



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DEL ZIRCONATO DE LITIO
MODIFICADO CON DIFERENTES SALES DE
SODIO PARA LA CAPTURA EFICIENTE DEL
DIÓXIDO DE CARBONO**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

MARIA BEATRIZ MAR BETANCOURT



Ciudad de México

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Yamileth Yazmín Martínez Vega

VOCAL: Profesor: Alberto Sandoval García

SECRETARIO: Profesor: Juan Arturo Mendoza Nieto

1° SUPLENTE: Profesor: José Esteban López Aguilar

2° SUPLENTE: Profesora: Amparo Maya Romero

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio 111,
posgrado del edificio B, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA

DR. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

SUSTENTANTE

MARIA BEATRIZ MAR BETANCOURT

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto, mi tutor, por darme su apoyo a lo largo del proyecto. Este trabajo no sería posible sin el esfuerzo y dedicación de ambas partes. Gracias por guiarme en cada paso de este camino y por brindarme su amistad a través de consejos y orientación para alcanzar mi máximo potencial. Pero sobre todo gracias por mostrarme una de las razones por la que elegí estudiar Ingeniería Química en la Facultad de Química, UNAM.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM), por el apoyo brindado para la realización de los análisis de Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Fisisorción de nitrógeno y Termogravimetría.

Doy gracias a los técnicos que apoyaron al proyecto, realizando diversas pruebas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), sin su apoyo esto tampoco sería posible. En específico se agradece a: QI Ma. Cecilia Salcedo Luna por su apoyo en Difracción de Rayos X de polvos (DRX), Dra. Lorena Martínez de la Cruz por su apoyo en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y IQ Rafael Iván Puente Lee por su apoyo en Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

Finalmente, el presente trabajo se realizó gracias a los programas de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) IA-103223 y Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) 5000-9177.

DEDICATORIA

A mi papá y mamá

Carlos y Silvia, esta tesis y mi carrera se las dedico, esto no sería posible sin el apoyo que me han dado a lo largo de mi vida. Gracias por siempre creer en mí, por motivarme y por ayudarme a cumplir cada uno de mis sueños por más locos que parezcan. Todo lo que soy hoy es en gran parte por ustedes. Los amo.

A mis hermanas

A mi hermana Silvia, por guiarme desde pequeña y creer en mí y a mi hermana Carla, por motivarme a creer en mi e impulsarme a luchar por mis sueños. Este trabajo se los dedico porque me han enseñado de lo que puedo ser capaz de lograr. Las amo.

A mi perrita Paloma,

Que fue mi compañera en este camino incluso desde antes de que empezara, porque me acompañaba en las madrugadas de estudio y me esperaba después de un largo día, fuiste mi soporte durante este proceso y sin ti este camino hubiera sido muy difícil, tú lo cambiaste todo.

A mis amigos

Terminar la carrera no hubiera sido posible sin su apoyo, sin las risas, los días de estudio y proyectos hasta la madrugada, esta experiencia no hubiera sido igual sin ustedes.

ÍNDICE GENERAL

GLOSARIO	2
RESUMEN	4
ANTECEDENTES	5
a) Cambio climático	5
b) Producción de H ₂	12
c) Emisiones de dióxido de carbono	16
d) Captura de CO ₂	20
e) Zirconato de litio (Li ₂ ZrO ₃).....	22
f) Aplicaciones.....	26
PLANTEAMIENTO DE LA TESIS	29
a) Hipótesis.....	29
b) Objetivos.....	29
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
a) Sintetizar zirconato de litio (Li ₂ ZrO ₃) puro	31
b) Preparación de las muestras de Li ₂ ZrO ₃ modificadas.....	33
c) Técnicas de caracterización	33
d) Condiciones de análisis en las técnicas de caracterización.....	44
e) Pruebas de captura de CO ₂	46
f) Pruebas isotérmicas con el material con mejor captura de CO ₂	47
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
a) Caracterización de los materiales.....	49
b) Captura de CO ₂	59
c) Análisis cinético para el cálculo de las isothermas con O _x Na-Li ₂ ZrO ₃	80
CONCLUSIONES	86
ANEXO A	88
ANEXO B	90
ANEXO C	92
ANEXO D	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Espectros de IR del cerámico alcalino puro y sus modificaciones con sales de sodio.	50
Gráfica 2. DRX del zirconato de litio puro.....	51
Gráfica 3. Difractogramas de rayos X del material puro y sus cuatro modificaciones.	52
Gráfica 4. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	53
Gráfica 5. DSC del material puro y de los materiales modificados con sales de sodio.....	57
Gráfica 6. Análisis dinámico para el Li ₂ ZrO ₃ puro y sus modificaciones con sales de sodio.	60
Gráfica 7. Análisis isotérmico para el oxalato de sodio.	65
Gráfica 8. Análisis isotérmico para el zirconato de litio.....	68
Gráfica 9. Eficiencia vs. Temperatura del material puro y modificado.	69
Gráfica 10. Espectro de infrarrojo de diferentes isotermas para el oxalato de sodio.	72
GRÁFICA 11. Difracción de rayos X para las isotermas de OxNa- Li ₂ ZrO ₃	75
Gráfica 12. Isotherma de 450°C con modelo consecutivo de absorción.	81
Gráfica 13. Gráfica de Eyring para la constante de rapidez para la adsorción superficial de CO ₂	83
Gráfica 14. Gráfica de Eyring para la constante de rapidez para la absorción volumétrica de CO ₂	84
Gráfica 15. Ajuste lineal a partir del modelo de BET.	88
Gráfica 16. Isotherma de 400 °C ajustada con modelo consecutivo de absorción.	93
Gráfica 17. Isotherma de 425 °C ajustada con modelo consecutivo de absorción	93
Gráfica 18. Isotherma de 500 °C ajustada con modelo consecutivo de absorción	94
Gráfica 19. Isotherma de 550 °C ajustada con modelo consecutivo de absorción	94
Gráfica 20. Isotherma de 600 °C ajustada con modelo consecutivo de absorción.	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cambio de la temperatura global.	5
Figura 2. Aumento de temperatura por cambio climático.	7
Figura 3. Uso mundial de H ₂ y combustibles basados en H ₂ . escenario de cero emisiones netas.	13
Figura 4. Concentración de CO ₂ presente en la atmósfera el 2005-2022.....	16
Figura 5. Emisiones de CO ₂ en economías emergentes y avanzadas seleccionadas, 2000-2021.....	19
Figura 6. Mecanismo de doble capa.....	25
Figura 7. Representación gráfica del proceso SE-SR.....	28
Figura 8. Espectro IR del oxalato de sodio.....	35
Figura 9. Tipos de isotermas según la iupac.....	38
Figura 10. Ejemplo de un difractograma.	40
Figura 11. Termograma obtenido a través de dsc.....	43
Figura 12. Absorción de CO ₂ para el Li ₂ ZrO ₃ dopado con sodio.	70
Figura 13. Imagen de microscopía electrónica (SEM) para el OxNa-Li ₂ ZrO ₃ antes de la etapa de captura.....	78

Figura 14. Imagen de microscopía electrónica (SEM) Para el OxNa-Li ₂ ZrO ₃ isoterma de 500°C.....	79
Figura 15. Imagen de microscopía electrónica (SEM) Para el OxNa-Li ₂ ZrO ₃ isoterma de 550°C.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Volumen de monocapa, diámetro promedio del poro y área superficial específica para el Li ₂ ZrO ₃ y sus materiales modificados con sales de sodio.	56
Tabla 2. Porcentajes en el aumento del %masa de la muestra OxNa-Li ₂ ZrO ₃	66
Tabla 3. Eficiencias a diferentes temperaturas para Li ₂ ZrO ₃	69
Tabla 4. Eficiencias a diferentes temperaturas para OxNa-Li ₂ ZrO ₃	69
Tabla 5. Corrección de isoterma con modelo cinético de reacciones consecutivas.....	82
Tabla 6. Resultados obtenidos con la ecuación de Eyring para ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger	84
Tabla 7. Masas moleculares de compuestos de la reacción 3.....	90

GLOSARIO

%A	Absorbancia
%T	Transmitancia
b	Ordenada al origen en modelo lineal
C	Constante de BET
CCPI	Siglas en inglés de Índice de desempeño del cambio climático
C _p	Capacidad calorífica
d	Distancia interplanar
D _p	Diámetro promedio de poro
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
GEI	Gases de efecto invernadero
Gt	Gigatonelada
h	Constante de Planck
H(T)	Entalpía como función de la temperatura
IR	Espectroscopía de infrarrojo
IUPAC	Siglas de International Union of Pure and Applied Chemistry
JRC	Siglas en inglés de Centro Común de Investigación europeo
k ₁	Constante de rapidez para la adsorción superficial
k ₂	Constante de rapidez para la absorción volumétrica
k _B	Constante de Boltzmann
m	Pendiente del modelo lineal
MM	Masa molecular
Mt	Tonelada métrica
n	Orden de reflexión
N _A	Número de Avogadro
NASA	Siglas en inglés de Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio
P	Presión del gas en equilibrio
P/P ₀	Presión relativa
P ₀	Presión de saturación
ppm	Partes por millón
q	Flujo de calor
R	Constante universal de los gases ideales
r ²	Factor de correlación

S_{BET}	Área superficial específica
SEM	Siglas en inglés de Microscopía electrónica de barrido
SE-SMR	Siglas en inglés de Reformado de Metano con Vapor para mejorar la sorción
SE-SR	Siglas en inglés de Reformado con vapor para mejorar la sorción
T	Temperatura final
T_0	Temperatura a condiciones estándar
tCO_2/tH_2	Tonelada de CO_2 por cada tonelada de H_2
TG	Análisis termogravimétrico
T_g	Temperatura de transición vítrea
V	Volumen
V_m	Volumen de monocapa
ΔH^\ddagger	Cambio de entalpía del estado de transición
ΔS^\ddagger	Cambio de entropía del estado de transición
ΔT	Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia
θ	Ángulo de incidencia entre los planos cristalinos y el haz incidente.
λ	Longitud de onda de los rayos X
σ	Radio de una molécula de nitrógeno
ε	Eficiencia de captura de CO_2

RESUMEN

El cambio climático es uno de los problemas actuales que afectan mundialmente a todo ser vivo. El punto de no retorno se alcanzará con un aumento de 2°C en la temperatura promedio del planeta, trayendo consigo consecuencias ambientales catastróficas a nuestra sociedad. Por esta razón es que se busca constantemente soluciones para evitar y disminuir el cambio climático. En el presente trabajo se enfoca en remover el gas de efecto invernadero con mayor presencia en la atmósfera: el dióxido de carbono (CO₂).

El zirconato de litio, Li₂ZrO₃, es un material cerámico estable a temperaturas altas, pero con eficiencias bajas para la captura de CO₂. Por ello, se modificó mecánicamente, mejorando sus propiedades de captura con cuatro diferentes sales: borato, oxalato, acetato y nitrato de sodio. Se realizaron pruebas de caracterización antes y después de capturar al CO₂ a través de DRX, espectroscopia IR, fisisorción de N₂, DSC, SEM. Para evaluar a la captura se realizaron análisis termogravimétricos (a) dinámicos para todas las muestras y (b) análisis isotérmicos para la sal con mayor eficiencia de captura.

Se comprobó que la modificación mecánica con sales de sodio no modificó las características primarias del Li₂ZrO₃, pero si aumentó su capacidad de captura de CO₂. Las sales con el mejor desempeño fueron el oxalato y borato de sodio; sin embargo, en este trabajo sólo se analizó el comportamiento de la modificación con oxalato de sodio. Se determinó experimental y cinéticamente que las mejores condiciones para capturar al CO₂ se alcanzó entre 450-550 °C, logrando mejorar la capacidad de captura en al menos 20 veces con respecto al material sin modificar.

ANTECEDENTES

a) Cambio climático

En el planeta Tierra existe una interdependencia entre las sociedades humanas, el clima, los ecosistemas y la biodiversidad.¹ Sin embargo, el exceso de actividades humanas ha generado desde la segunda mitad del siglo XX y a lo largo de las décadas actuales un problema ambiental: el calentamiento global. Este fenómeno es una causa directa del cambio climático. Así, el cambio climático es una modificación a largo plazo en el clima de todo el planeta Tierra.² Actualmente existe evidencia científica, que explica las causas y las consecuencias actuales y futuras del cambio climático.

La Figura 1 presenta el cambio de la temperatura global en la superficie. El cambio es observado y simulado por factores naturales y humanos, entre los años 1850 y 2020, tomando mayor relevancia los factores humanos después del periodo de 1970 a 1980.³

Los gases de efecto invernadero (GEI) son uno de los factores más importantes que provocan el cambio climático. Son múltiples gases que se concentran en la atmósfera de la tierra, y como consecuencia el calor queda atrapado en las capas superiores de la

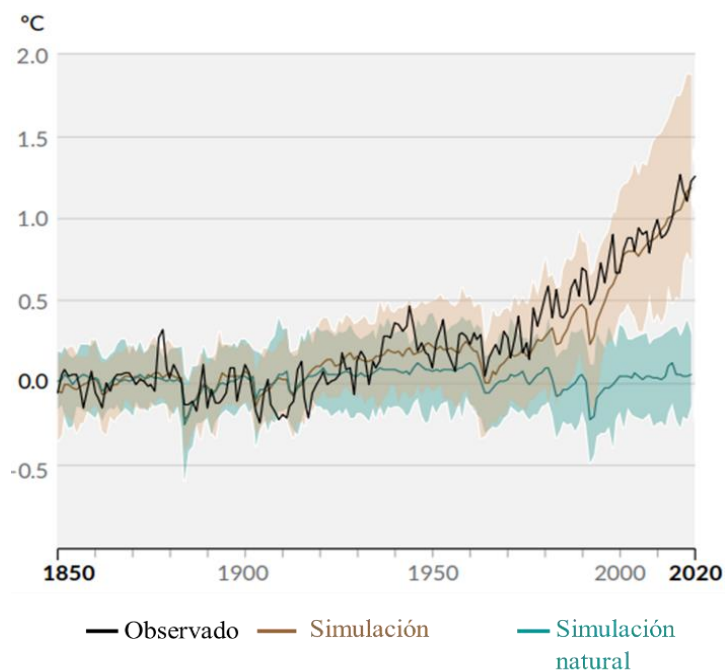


FIGURA 1. CAMBIO DE LA TEMPERATURA GLOBAL.

Figura adaptada de: PCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 3–32.

atmósfera, provocando un aumento en la temperatura del planeta. Comparando la temperatura entre 1850-1900 y la de 2010-2019, se estima que actualmente, el incremento es de aproximadamente 1 °C en la temperatura promedio del planeta; se espera que en el periodo entre 2030 y 2052, exista un aumento de hasta 1.5 °C.⁴ Los principales gases presentes en la atmósfera son el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y el ozono (O₃).⁵ A pesar de que estos gases se pueden eliminar de forma natural, las grandes cantidades presentes, dificultan esta labor, sobre todo si las producciones de estos siguen aumentando, haciendo que la concentración en la atmósfera de los llamados gases de efecto invernadero sea alta.

Las emisiones de gases de efecto invernadero entre los años 2007-2016, generadas por el uso de suelos, la agricultura y la silvicultura, son del 13% para el dióxido de carbono, 44% para el metano, 81% de óxido nitroso y 23% del total de las emisiones son de origen antropogénico (debido a actividades humanas).⁶ Además, el uso excesivo del suelo está impactando negativamente en el cambio climático. En particular, la desertificación aumenta la presencia de CO₂ en la atmósfera, debido a que no existe la vegetación necesaria para reducir la presencia de este gas. Por otro lado, el aumento en la urbanización ha incrementado el calor disipado hacia la atmósfera y, por ende, hay un aumento en las precipitaciones extremas en las ciudades.⁶

Las consecuencias de alcanzar un incremento del 1.5 °C en la temperatura promedio son diversas;⁴ sin embargo, alcanzar un aumento de 2.0 °C sería catastrófico y totalmente irreversible, considerando que aun las secuelas, presentadas a continuación, para

1.5 °C son severas. Se prevé que para el año 2100, el nivel del mar aumente aproximadamente 0.1m, poniendo en peligro a millones de personas, ya que esto provoca un riesgo importante en exposición de las zonas costeras, a consecuencia de inundaciones y, por lo tanto, daños a la infraestructura. Por otro lado, los ecosistemas y la biodiversidad se encuentran igualmente en riesgo. Por ejemplo, los insectos, plantas y vertebrados se verán afectados en un 6.8% y 4.0%, respectivamente; sin embargo, con un aumento de 2.0 °C, estos se verán afectados 18.16% y 8.0%, respectivamente.

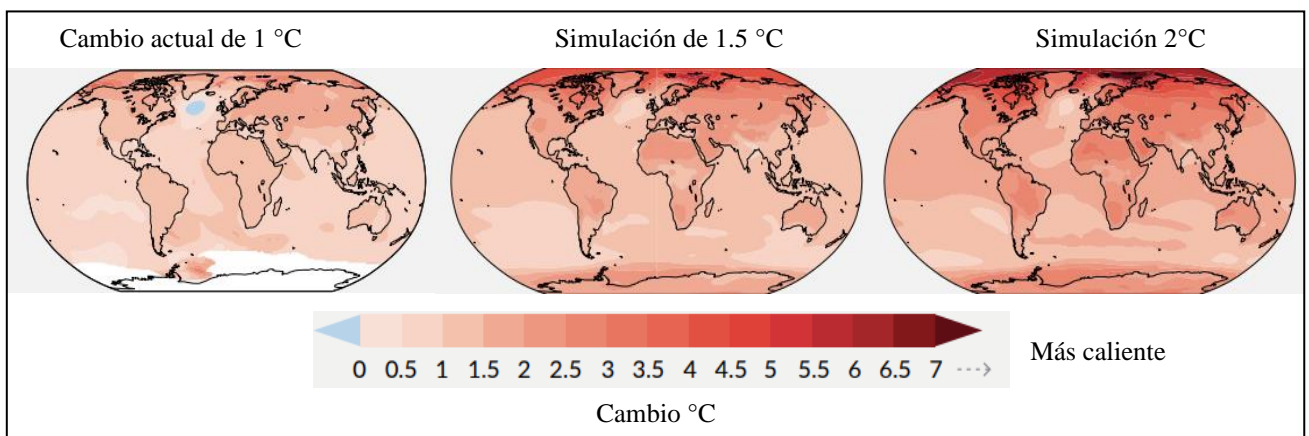


FIGURA 2.AUMENTO DE TEMPERATURA POR CAMBIO CLIMÁTICO.

Figura adaptada de: PCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 3-32.

En la Figura 2, se presenta una ilustración de cómo se encuentra actualmente el planeta Tierra y su comparación con una simulación, si la temperatura promedio aumenta hasta 2 °C. Se observa que diversas regiones del planeta se verían afectadas debido al incremento temperatura a consecuencia del cambio climático.

Por otro lado, entre los años 2006-2015, se espera que la capa de hielo presente en:

(1) Groenlandia haya perdido un promedio de masa de 278 Gt/año.

(2) la Antártida 155Gt/año; mientras que, 3) los glaciares fuera de estas regiones hayan perdido 220 Gt/año.⁷ Esto generaría como consecuencia directa, el aumento en el nivel de mar, lo que conlleva a diferentes problemas y riesgos tanto en los ecosistemas, como para las sociedades humanas.

Otro punto de afectación son los océanos; la distribución de especies marinas se verá severamente afectada. En particular, se espera que los arrecifes de corales se reduzcan entre un 70-90%, las actividades de pesca se verán notablemente reducidas, aunado con una disminución del nivel de oxígeno. Por otra parte, debido al aumento de la cantidad de CO₂ presente en el ambiente, los océanos absorberán más este gas, provocando un aumento en la acidificación de la superficie. Este fenómeno ha incrementado entre un 20-30% desde los años 80s y como consecuencia, se ha observado una disminución del pH de la superficie oceánica de entre 0.017-0.027 en unidades en la escala de pH. De forma paralela, se ha observado un aumento de corrientes de calor marinas entre un 84-90%.⁷

También, los riesgos relacionados con el agua no están excluidos; así, la masa de glaciares disminuirá un 18% y por lo tanto, la disponibilidad de agua para la agricultura, energía hidráulica y uso humano. Esto tiene como consecuencia directa la reducción en la producción y acceso de comida, provocando desnutrición principalmente en las zonas vulnerables como África, el sur de Asia, centro y Sudamérica. Por lo anterior, se espera que la salud física y mental de estas personas, se vea severamente comprometida,

provocando un aumento en casos de ansiedad y estrés en niños. Además, las ondas de calor aumentarán, hecho que hoy en día se puede ver más frecuente en los veranos.¹

Con un aumento de 1.5 °C, los riesgos del calentamiento global seguirán incrementando: por ejemplo, la crisis económica, la escasez de agua en regiones secas, la erosión del suelo será más frecuente, la vegetación comenzará a desaparecer, el descongelamiento del permafrost (capa de suelo por debajo de la superficie que se encuentra congelada) ocurrirá. Además, esto solo contribuirá a la escasez de alimentos antes mencionada, la cadena de suministro de este sector se verá afectada, los precios se elevarán en un 7.6% para los cereales.⁶

Por otro lado, debido a los cambios extremos en el clima, el hogar de miles de personas se verá amenazado, el acceso a comida será más difícil y los conflictos sociales serán más recurrentes, esta crisis ambiental sólo incitará a las personas más afectadas a migrar a otras regiones, países o de zona rural a urbana y viceversa.⁶ En específico, la migración es un fenómeno social que sucede como una forma de adaptación, ya sea de forma voluntaria, buscando reducir el riesgo de forma temporal u obligatoria, debido a la destrucción de hogares por ciclones, sismos etc. Todos estos fenómenos naturales se encuentran directamente vinculados con el cambio climático.¹

Específicamente, la participación de México en temas de cambio climático no ha sido el óptimo. De acuerdo con el reporte del 2022, emitido por el índice de desempeño del cambio climático (CCPI), nuestro país se encuentra en la posición 26 de 64 (ningún país está dentro de los 3 primeros lugares, ya que ninguno hace lo suficiente por mitigar el cambio climático) por su participación en temas de

emisiones de gases de efecto invernadero, energías renovables y uso de energía. Sin embargo, esta contribución no es para nada positiva, ya que se está en el lugar 6 por emisiones de CO₂, lugar 61 por uso de energías renovables (casi no hay en el país). Finalmente, se está en el lugar 7 en uso de energía y en el lugar 55 en materia de creación de políticas climáticas.⁸ Esto significa, que en nuestro país se consume mucha energía, de la cual casi ninguna proviene de energías renovables y por lo tanto, las emisiones generadas de CO₂ son altas. Lo anterior es consecuencia de la falta de creación de políticas climáticas que ayuden a mitigar los problemas ambientales.

A pesar de que México no tiene una participación primordial en estos temas, internacionalmente se está buscando implementar medidas para reducir el cambio climático. Estas medidas están relacionadas con el modo de vida, la cultura, la economía de las diferentes regiones; sin embargo, se busca reducir los gases de efecto invernadero y llegar a cero emisiones de CO₂. Para ello, se han creado diversas políticas, que por mencionar algunos ejemplos se tiene:

1. *El Acuerdo de París*: Es uno de los más importantes, del cual muchos países forman parte. Varias de las soluciones propuestas están relacionadas con alcanzar los objetivos de este acuerdo.

Se realizó en diciembre del 2015. Actualmente, 196 países han firmado este acuerdo. Los objetivos principales son: reducir las emisiones de gases de efecto invernadero para disminuir el riesgo de alcanzar los 2 °C y sólo llegar a un aumento máximo de 1.5 °C. También, se estableció que cada cinco años se revisaran los compromisos de cada país. Finalmente, se realiza financiación, capacitación y transferencia tecnología a países en

desarrollo para que se ayuden a combatir los efectos adversos del cambio climático.⁹

2. *Los Objetivos de Desarrollo Sostenible*: Se emitieron en septiembre de 2015, promulgando 17 objetivos que buscan erradicar la pobreza, proteger al planeta Tierra y asegurar de forma paralela, la prosperidad para el año 2030.¹⁰ Específicamente, el objetivo 13 habla sobre el cambio climático, este tiene varios objetivos particulares:

- Crear capacidad de adaptación a los riesgos clima y los desastres naturales.
- Crear medidas para al cambio climático en las políticas de cada país que se comprometa con los objetivos, especialmente para países en desarrollo o comunidades vulnerables.
- Mejorar la educación y concientizar sobre el cambio climático.

3. *Marco de Sendai para la Reducción del Riesgo de Desastres*: Fue aprobado en marzo de 2015, esperando lograr los objetivos para el año 2030. Este acuerdo busca reducir el riesgo de desastres y las consecuencias por los mismos. Esto lo logra a través de comprender el riesgo, mejorar la gobernanza para gestionar el riesgo, invertir en la reducción del riesgo y mejorar la preparación en caso de que ocurra el desastre. Este documento va de la mano con los dos acuerdos mencionados anteriormente.¹¹

4. *Mecanismo Internacional de Varsovia para las Pérdidas y los Daños*: Este documento fue establecido en el año 2013. Su objetivo medular es mejorar la gestión del riesgo de pérdidas y dañosos asociados directamente al cambio climático y por tanto, mejorar la acción y apoyo entre los países.¹²

b) Producción de H₂

La disminución e incluso la eliminación de combustibles fósiles es una solución excelente para la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Algunas de las políticas implementadas para lograr dicho objetivo, debería ser una de las alternativas más viables a esta propuesta: la producción de hidrógeno (H₂).

El desarrollo de esta tecnología, además de tener efectos positivos para el medio ambiente también, ayudará en la economía de los países, ya que se encuentra en desarrollo y con un gran potencial por tratarse de una energía renovable que podría diversificar las fuentes de energía de varios procesos para uso industrial, refinerías y plantas de energía.¹³ Actualmente, el hidrógeno se usa principalmente como materia prima para la refinación del petróleo y la producción de amoníaco, pero tiene un gran potencial como combustible de vehículos, para ser transformado en electricidad o ser mezclado con gas natural para distribuirlo en la red de los hogares.¹⁴ Asimismo, se espera que tenga una repercusión positiva en mitigar los GEI, ya que se espera disminuir específicamente en un 6% las emisiones de CO₂.

Se proyecta que para el año 2030, el consumo de hidrógeno y combustibles a base de este comiencen a dominar el sector energético, por lo que para el año 2050, el 2% del total de electricidad sea producida con base en esta tecnología y un tercio de los camiones utilizaran hidrógeno como combustible.¹³

Sin embargo, este compuesto no se encuentra presente de forma natural en nuestro planeta, por lo que se necesita producir a partir de diferentes procesos industriales. Por lo anterior, se espera que la producción de H₂ aumente en la siguiente década. Actualmente, en el

año 2020 se produjeron 90 Mt (tonelada métrica) y se espera que en el año 2030 éstas sean 200 Mt. En la Figura 3 se muestra una proyección para el aumento en el uso de hidrógeno durante las siguientes décadas, a partir del año 2020.

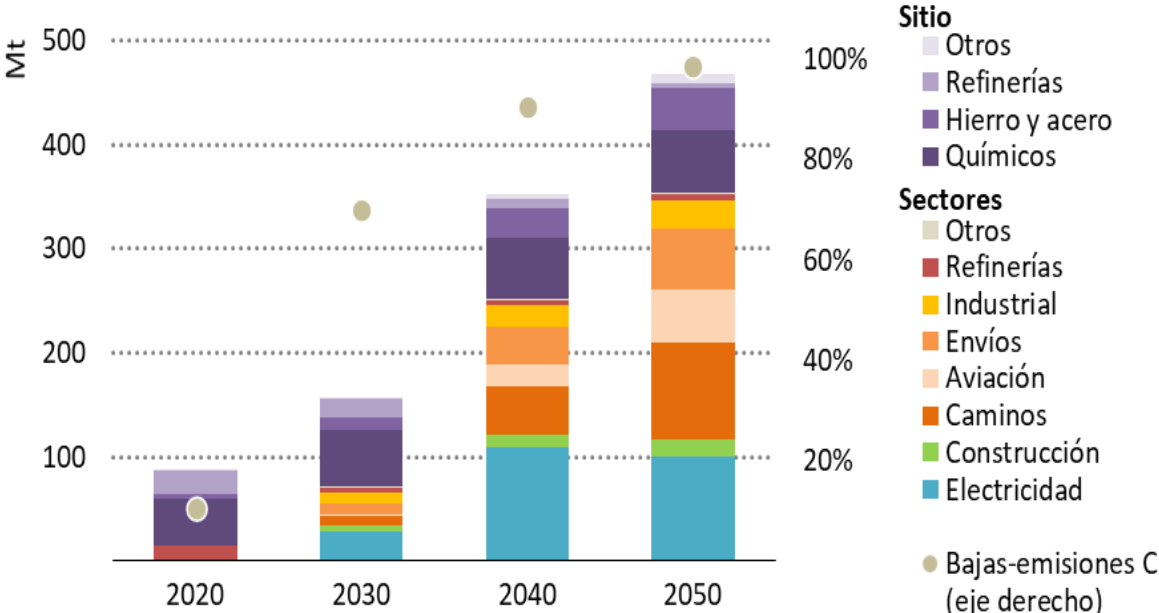


FIGURA 3. USO MUNDIAL DE H₂ Y COMBUSTIBLES BASADOS EN H₂. ESCENARIO DE CERO EMISIONES NETAS.

Figura adaptada de: IEA. Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector; 2021.

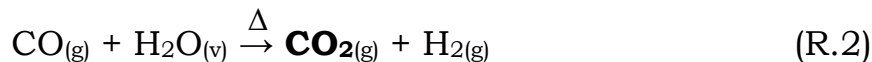
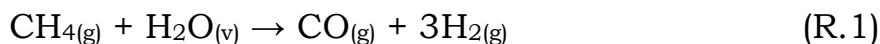
Existen diversos procesos para producir H₂, destacando aquellos donde se obtiene a partir de combustibles fósiles, biomasa, agua o una mezcla de ellos. Actualmente, la fuente principal para obtener este gas es por medio del gas natural, a este tipo de hidrógeno se le conoce como “hidrógeno gris”; mientras que, al que se produce por medio de carbón, se le denomina “hidrógeno negro”. Por otro lado, al obtenido a través del proceso de la electrólisis se le identifica como “hidrógeno verde” y finalmente, el hidrógeno obtenido de productos del petróleo,

pero que se utilizan tecnologías para la captura de las emisiones de CO₂, se le conoce como el “hidrógeno azul”.¹⁴

Para que el hidrógeno sea una energía renovable y más limpia (en comparación con los combustibles fósiles) es necesario producirlo de forma sostenible y consciente, por lo tanto, se busca producir hidrógeno azul o verde. Esto no es tan fácil como se piensa, ya que en el caso del hidrógeno verde, la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso conlleva a un mayor costo o mayores emisiones de CO₂ debido a la producción de la electricidad. Por otro lado, para que el hidrógeno azul sea factible, el desarrollo de tecnologías para mejorar la captura y almacenamiento de CO₂ es indispensable para cumplir el objetivo inicial: ayudar a combatir el cambio climático.¹⁴

Como se mencionó con anterioridad, la producción actual de hidrógeno genera grandes cantidades de CO₂ como subproducto. El proceso comienza a partir de metano con agua; hoy en día se usan aproximadamente 205 mil millones de metro cúbicos de metano para este fin.¹⁵ Dicho proceso comúnmente se lleva a cabo a temperaturas altas, entre 700-1000 °C y presiones entre 3-25 bar, donde reacciona el metano con vapor de agua en presencia de un catalizador heterogéneo, que normalmente es un compuesto de níquel, cobalto o hierro, Bajo estas condiciones de operación se tiene como resultado H₂ puro y monóxido de carbono (CO), mezcla conocida como “syngas”. En esta parte del proceso se genera la desactivación del catalizador (reacción 1). Posteriormente, hay dos tipos de procesos para regenerar el catalizador y seguir con la producción de H₂. Por ejemplo, por regeneración de aire o vapor de agua;¹⁶ sin embargo, en la regeneración con vapor de agua, el CO reacciona con este produciendo más hidrógeno contaminado con grandes cantidades de dióxido de

carbono (reacción 2);¹⁷ tal y como se muestra en las siguientes reacciones químicas:



Las emisiones de CO₂ generadas por este proceso son de 10 toneladas de CO₂ por tonelada de H₂ (tCO₂/tH₂) por gas natural; sin embargo, 12 y 19 tCO₂/tH₂ se emiten por la producción por medio de carbón y productos del petróleo, respectivamente, por lo que anualmente se generan 830 Mt de CO₂, que en su mayoría se van a la atmósfera.¹⁵

El uso de hidrógeno tiene diferentes ventajas sobre los combustibles fósiles, debido a que es el combustible menos tóxico, con mayor eficiencia ante las diferentes aplicaciones (39%) en comparación con los combustibles fósiles; además de ser procesado para obtener energía en diferentes formas, no sólo por combustión, como si es el caso de los combustibles convencionales.¹⁸

Por consiguiente, se persigue una producción exclusiva de hidrógeno azul o verde. Esta es una de las posibles soluciones a seguir por los diferentes gobiernos, instituciones u organizaciones que se han comprometido con los múltiples tratados, acuerdos, leyes etc., vigentes actualmente para mitigar el cambio climático. Con lo anterior, se espera reducir las múltiples consecuencias negativas que el cambio climático conlleva. Está puede ser una alternativa adecuada para el reemplazo a mediano plazo de los combustibles fósiles. No obstante, es necesario crear una nueva economía a base del hidrógeno, por lo que se necesita encontrar el balance entre un interés común entre mitigar el cambio climático y asegurar una estabilidad geopolítica.¹⁴

Por esta razón, es importante enfocarse en crear tecnologías más eficientes en la captura de las emisiones de CO₂, ya que al hacer esto se aportará para la solución de un gran problema y por tanto, ayudar a nuestro planeta Tierra.

c) Emisiones de dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO₂) es el gas con mayor presencia en la atmósfera, aproximadamente 76%. Las emisiones de este gas surgen de diferentes actividades e industrias. En el año 2015, se estimó que el 3.8% de las emisiones de CO₂ fueron únicamente ocasionadas por la producción de plásticos. Se espera que para el año 2050, sus emisiones aumenten hasta 15%.⁷ Por otro lado, se detectó que el sector de energía produce alrededor del 50% del total de emisiones de CO₂; mientras que, el 40% proviene de plantas industriales que utilizan carbón como fuente de energía.¹³

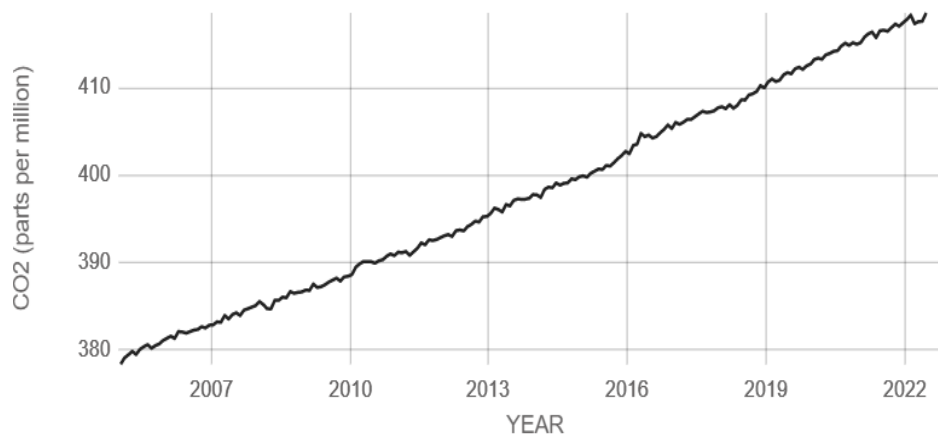


FIGURA 4. CONCENTRACIÓN DE CO₂ PRESENTE EN LA ATMÓSFERA EL 2005-2022.

Figura adaptada de: NASA. Carbon Dioxide <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide>.

De acuerdo con la Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio (NASA por sus siglas en inglés), hoy en día se tiene una concentración de 419 partes por millón (ppm) de CO₂, a diferencia del

año 2005, cuando se registraron 378 ppm. Esta medida de concentración se toma de la troposfera media, la cual se encuentra aproximadamente entre 8 a 12 km desde la superficie terrestre.¹⁹ Este aumento se aprecia en los registros de la Figura 4; donde es claro que la concentración de este gas ha estado constante aumento desde inicios del siglo XXI.

Por otro lado, en el reporte “Los gases de efectos invernadero de todos los países del mundo” emitido por Centro Común de Investigación europeo (JRC por sus siglas en inglés) en el año 2021, se estableció que para el año 2020, únicamente los 27 países pertenecientes a la Unión Europea (UE) y 5 países adicionales serían lo que contribuyeran en mayor proporción a las emisiones de CO₂. Es importante mencionar, que sólo uno de esos países aumentó sus emisiones de este GEI: China con 1.5%; sin embargo, el resto de los países redujeron sus emisiones. Particularmente, la Unión Europea las redujo en un 10.6%, Estados Unidos de América (EUA) un 9.9%, Japón un 6.8%, India un 5.9% y Rusia un 5.8%. En el caso particular de México, tuvo una reducción del 16.4% en sus emisiones.²⁰

Esta reducción de emisiones de CO₂ estuvieron estrechamente relacionadas con la evolución de pandemia de COVID-19, acaecida a inicios de 2020. Este suceso mundial hizo que le planeta entero se inmovilizara; sin embargo, con esto, la disminución de emisiones de CO₂ fue de hasta un 5.1%.²⁰ No obstante, estos números serán difíciles de mantener, debido a que las circunstancias en que se logró fueron únicas, aunque de acuerdo con el Índice de Desempeño de Cambio Climático (CCPI por sus siglas en inglés), si el objetivo mundial es sólo

tener un aumento en la temperatura global en 1.5 °C, la reducción de emisiones debe ser similar a la producida en el año 2020.⁸

A pesar de este acontecimiento especial, en la Figura 5 se presentan las emisiones de CO₂ provenientes de China, India, EUA, UE y Japón. En general, se observa un declive durante el año 2020; sin embargo, para el año 2021, las emisiones tuvieron un pequeño aumento a comparación del año anterior. A pesar de ello, las emisiones de EUA y la UE fueron menores al año 2019 (pre-pandemia) con un 4.0% y 2.4%, respectivamente. Mientras que, las emisiones de Japón aumentaron alrededor del 1%, valor que sigue siendo considerado como un factor positivo. Por otro lado, China presenta la tendencia opuesta, es decir, creciente; al igual que India quien aumentó sus emisiones de CO₂ a 80 Mt, valor superior al registrado en el año 2019.²¹

Es claro que los países con las economías más fuertes están trabajando para reducir sus emisiones; al parecer en las últimas están más cerca de cumplir dicho objetivo. Sin embargo, si estos países líderes no apoyan al resto de los países a disminuir sus emisiones de dióxido de carbono, el objetivo de alcanzar una reducción mundial no será plausible, ya que la tendencia de crecimiento del CO₂ presente en la atmósfera, se estima que para el año 2100 ocasionará un aumento de temperatura de hasta 2.7 °C.

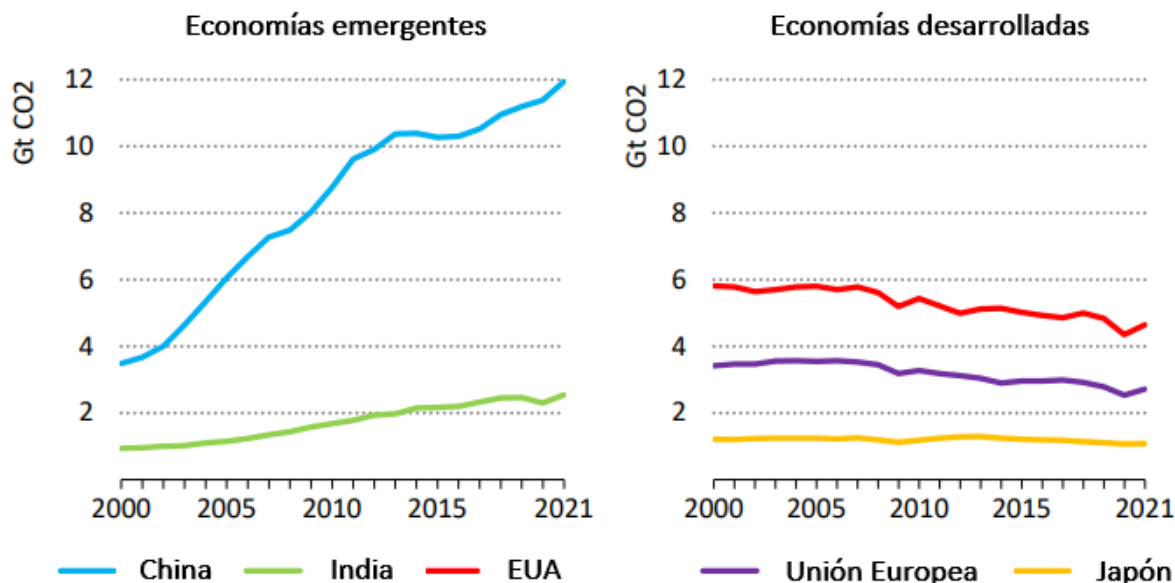


FIGURA 5. EMISIONES DE CO₂ EN ECONOMÍAS EMERGENTES Y AVANZADAS SELECCIONADAS, 2000-2021.

Figura adaptada de: International Energy Agency. Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021 Global Emissions Rebound Sharply to Highest Ever Level. Iea 2022, 1-14.

Para evitar esto, actualmente se tiene como objetivo alcanzar para el año 2050, cero emisiones de CO₂. La Unión Europea junto con 44 países han implementado políticas y medidas para este fin. Por ejemplo, una de las más prometedoras es por medio de la creación de nuevas tecnologías para usar combustibles más limpios (H₂ por ejemplo), la cual es la mayor promesa para contribuir con el objetivo de cero emisiones de CO₂.¹³

Para mantener una temperatura por debajo de los 2 °C en el año 2100, se tiene que mantener una concentración de CO₂ en la atmósfera igual o menor a las 450 ppm, por lo que, será necesario reducir entre un 40-70% las emisiones antropogénicas de gases de GEI y alcanzar cero emisiones de CO₂.¹⁹ Debido a esto, actualmente la comunidad científica está desarrollando diversas tecnologías para la captura de CO₂ con el único fin de removerlo de la atmósfera y evitar consecuencias catastróficas. Asimismo, en caso de no lograr

implementar las medidas adecuadas para que los procesos actuales generen menor o cero emisiones y se alcance una concentración de 500 ppm de CO₂, la única solución viable serán dichas tecnologías.

Como ya se ha presentado, una de las soluciones es capturar el CO₂, ya sea para tener procesos más limpios, disminuyendo su contribución al aumento de las emisiones de este gas o para retirar el CO₂ de la atmósfera, con el fin de mitigar los daños en el planeta Tierra, derivados del efecto invernadero.

d) Captura de CO₂

La captura y almacenamiento de CO₂ es una de las soluciones más importantes y con mayor auge en el ámbito científico en los últimos años. Se estima que la capacidad geológica de almacenamiento de dióxido de carbono es de 1000 Gt de CO₂ (gigatoneladas de dióxido de carbono equivalente),¹ lo cual significa que el desarrollo de esta tecnología ayudaría potencialmente a remover este gas de la atmósfera, reduciendo o eliminando las emisiones de CO₂ para mitigar los efectos por el cambio climático.

No obstante, las metas de reducción de emisiones dióxido de carbono son comprometedoras. Se espera que para el año 2030, el sector de energía disminuya sus emisiones en un 60%; mientras que, los sectores de construcción y transporte lo hagan en un 40% y 20%, respectivamente. En caso de tomar las medidas necesarias se puede lograr disminuir de 34 Gt de CO₂, que se producen actualmente, a 21 Gt CO₂ para el año 2030 y alcanzar cero emisiones para el año 2050. Por lo tanto, se intenta que para el año 2030, se pueda capturar mundialmente entre 1.6 y 7.6 Gt CO₂ en el año 2050. En específico,

se tiene como objetivo que 95% del CO₂ sea almacenado geológicamente; mientras que, el 5% restante se utilice para la elaboración de combustibles sintéticos. Así, se pretende capturar 2.4 Gt de CO₂ presente en la atmósfera, ya sea producido de manera natural o por actividad humana.¹³

Como se mencionó anteriormente la producción de H₂ y biocombustibles es de gran ayuda para disminuir la emisión de los GEI, y su vez, el cambio climático; sin embargo, para que esto sea posible capturar el CO₂ es indispensable para alcanzar el objetivo de cero emisiones. Además, si este tipo de tecnologías se continúan desarrollando, las aplicaciones son muchas, tan solo ayudaría a descarbonizar las industrias del cemento, hierro y acero,²² ayudando así, a mejorar en temas ambientales los procesos actuales.

Particularmente, para capturar al dióxido de carbono se puede hacer el proceso de oxidación, antes o después de que ocurra una combustión. Cuando ocurre antes de la combustión, se separa el CO₂ del H₂; mientras que, si ocurre después de la combustión, se separa el CO₂ del gas de combustión. En específico, la oxidación es un proceso que se da en un ambiente saturado con oxígeno. Dependiendo de lo anterior existen varias formas para capturar el CO₂. Por ejemplo: por absorción (monoetanolamina, dietanolamina o carbonato de potasio), adsorción (fisisorción o quimisorción), por membranas (poliméricas/orgánicas, cerámicas/inorgánicas, metálicas), etc.²³

En el caso de captura con membranas, estas son permeables, lo que permite que el gas pueda pasar a través de ellas. También es común utilizar este método a presiones altas.²⁴ Asimismo, para que el proceso se lleve a cabo, estas membranas tienen que tener ciertas

características, tales como: resistencia al calor y sustancias químicas, tener selectividades altas al CO₂, el tamaño de poro adecuado, ya que influye directamente a la permeabilidad del material, la cual se desea sea alta.²² En particular, las características de las membranas colocan a este proceso por encima de los métodos más tradicionales como la absorción. Sus principales ventajas son las siguientes: menor costo, no se necesitan solventes, más amigable con el ambiente y sobre todo eficiencias altas, dependiendo del material empleado.

Actualmente, existen muchos métodos con membranas, por ejemplo: la más usada son las poliamidas debido a que tienen buena resistencia química y térmica. En particular, la poliamidoamina es una membrana líquida que tiene selectividad alta para el CO₂ y N₂ a presión atmosférica. También, existen las membranas de matriz mixta (MMM), donde se mezclan dos materiales con diferentes propiedades para mejorar el transporte de gases.²³ Por otro lado, en el mismo rubro de las membranas, se tiene en desarrollo la síntesis a base de cerámicas. En los últimos años, se han propuesto diversos materiales cerámicos alcalinos altamente eficientes en la captura de CO₂, como, por ejemplo: los óxidos metálicos (CaO y MgO), silicatos (Li₄SiO₄ y Li₈SiO₆) y zirconatos (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O₇ y Na₂ZrO₃), por mencionar algunos tipos.²² Así, el presente trabajo se enfoca específicamente en el desarrollo y aplicación del zirconato de litio (Li₂ZrO₃) para su potencial uso durante la captura del CO₂.

e) Zirconato de litio (Li₂ZrO₃)

La primera vez que se propuso este material fue en el año 1998 por Nakagawat & Ohashi.²⁵ En este estudio se demostró que este cerámico

logra capturar el dióxido de carbono (CO₂) en un intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C; ya que por debajo de estas temperaturas el material no presenta capacidad de captura. Además, el zirconato de litio no reacciona con el vapor de agua a temperaturas altas, lo cual, ayuda a que su eficiencia de captura de CO₂ sea mayor en comparación con otros materiales, como el óxido de magnesio (MgO).

En específico, el zirconato de litio reacciona con el dióxido de carbono, formando como productos carbonato de litio (Li₂CO₃) y dióxido de zirconio (ZrO₂). La reacción que se lleva a cabo en el proceso de absorción de CO₂ es la siguiente:



De acuerdo con la reacción anterior, el Li₂ZrO₃ al entrar en contacto con una corriente de CO₂ aumenta su masa, debido a la captación del CO₂ en forma de carbonato de litio. Dicho aumento es consecuencia del gas absorbido en un tiempo determinado. Entre mayor sea la masa de la muestra, después de la reacción anterior, significa mayor eficiencia durante el proceso de captura. En el experimento llevado a cabo por Fauth, D. Frommell, E. et al.,²⁶ el Li₂ZrO₃ puro únicamente presentó un aumento de masa al 11.6%; mientras que, los cálculos teóricos establecen que el zirconato de litio tiene una captura máxima del 28.74% en masa, cuando todo el zirconato de litio ha reaccionado con el dióxido de carbono. Sin embargo, la eficiencia es función de las condiciones de síntesis del cerámico (temperatura de calcinación, tipo de precursores, relación entre reactivos y tiempo de reacción) o por las condiciones durante el

proceso de absorción química (temperatura, tiempo y concentración de CO₂). Dependiendo de dichas condiciones, la morfología y composición del material cambia, generando fases secundarias que no promueven la captura del CO₂. Por ejemplo, a temperaturas altas se forma óxido de zirconio, fase que no reacciona con el dióxido de carbono.

La capacidad de captura de CO₂, la estabilidad y la rapidez de reacción del material son dependientes del tamaño de partícula del material sintetizado, por esta razón existen variaciones en el desempeño del cerámico durante el proceso de captura. Se ha reportado que entre menor sea el tamaño de partícula mejor será la capacidad de absorción del cerámico; estimando que el tamaño ideal de partícula debe estar entre 70 y 3 μm .²⁷

A pesar de que este material cerámico a base de litio es una excelente opción para la captura de CO₂, se ha buscado mejorar su desempeño con el fin de obtener mayores eficiencias.²⁸ En particular, los principales problemas de usar el zirconato de litio, son que el material puro es lento para la sorción y desorción, trayendo como consecuencia la captura de CO₂ poco óptima, además de tener poca estabilidad durante ciclos consecutivos de sorción/desorción.²⁷

Así, la adición de diversas sales de sodio, potasio, entre otras, ha sido una solución plausible para dicho problema. A la fecha, se ha probado la adición de diferentes sales al cerámico, obteniéndose resultados favorables. Por ejemplo, se modificó la capacidad de captura del zirconato de litio con nanopartículas de carbonato de sodio (Na₂CO₃). Por lo tanto, además de agregar otro metal, se cambió el tamaño de partícula del material y logró aumentar su capacidad de

absorción efectiva de CO_2 a temperaturas altas, lo que hizo más rápido el proceso a comparación del cerámico puro.²⁹ Asimismo, Peltzer, Mùnera et al,³⁰ hicieron pruebas de estabilidad al zirconato de litio modificado con carbonato de potasio (K_2CO_3); corriendo 30 ciclos de absorción/desorción de CO_2 con una excelente estabilidad por parte del material, ya que se obtuvo una eficiencia mayor al 97% con respecto al primer ciclo. También se han hecho pruebas modificando al zirconato de litio con dos tipos de carbonatos de forma simultánea, por ejemplo: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ con Li_2ZrO_3 y $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ con Li_2ZrO_3 donde la captura a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ fue 26 y 29 veces más rápida, respectivamente.²⁶

La razón por la que el zirconato de litio mejora su capacidad de captura se explica con base en el mecanismo de doble capa que se muestra en la Figura 6.³¹ Ida & Lin propusieron dicho mecanismo, proponiendo que al modificar el zirconato de litio (en ese caso con carbonato de potasio) se crea una capa de la sal que recubre al Li_2ZrO_3 , debido

a que la sal tiene un punto de fusión menor al del cerámico, lo que produce que el CO_2 pueda difundirse a través de la sal fundida, reaccionando con mayor facilidad con el “bulk” del cerámico e incrementando, por ende, la cantidad de CO_2 capturada en el

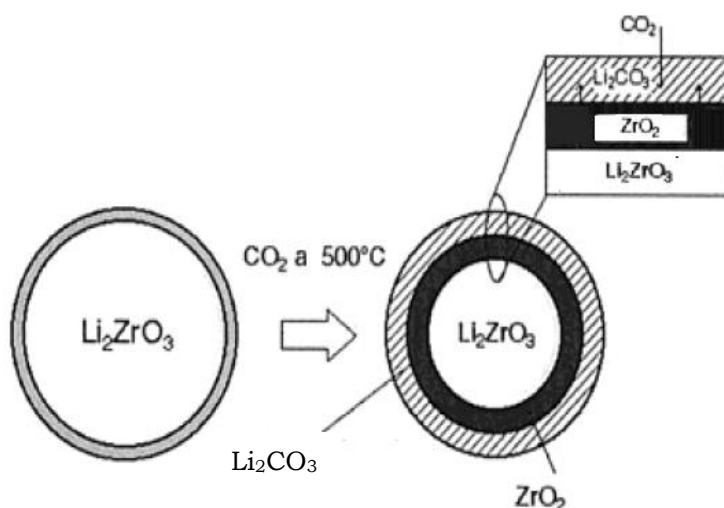


FIGURA 6. MECANISMO DE DOBLE CAPA.

Figura adaptada de: Ida, J.; Lin, Y. S. Mechanism of High-Temperature CO_2 Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (9), 1999–2004.

cerámico. El resultado de este proceso es la formación de una capa compuesta por Li_2CO_3 y ZrO_2 (tal como se muestra en la Figura 6). Sin embargo, Nair & Raghavan,²⁸ propusieron un nuevo mecanismo, donde el Li_2CO_3 y el ZrO_2 se encuentran mezclados, formando una sola capa que recubre al zirconato de litio. De acuerdo con el modelo, dicha capa es la que mejora la difusión del CO_2 en el Li_2ZrO_3 .

Otra razón por la que el zirconato de litio ha capturado la atención de científicos alrededor del mundo es debido a que la reacción es reversible, lo que implica que, así como existe un proceso de absorción, donde se captura el CO_2 , también puede existir un proceso de desorción. Se ha reportado que a temperaturas mayores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ es predominante el proceso de desorción. Así, los productos de la reacción directa reaccionan entre sí para dar pie a la formación nuevamente del zirconato de litio y la liberación del dióxido de carbono.²⁸

Ante la variedad de posibles soluciones, en el presente trabajo se propuso modificaciones al zirconato de litio con sales de sodio de diferente naturaleza química para optimizar su eficiencia y buscar cuál de estas sales tiene un mejor desempeño cuando se trata de absorber al CO_2 .

f) Aplicaciones

La captura de CO_2 es vital para la ayudar a mitigar el cambio climático, por esa razón a continuación se presentan algunos ejemplos de procesos donde se podrían utilizar el dióxido de carbono capturado con el zirconato de litio y alternativas para mejorar los procesos industriales actuales.

El CO₂ capturado puede ser almacenado como se ha mencionado anteriormente, o puede ser utilizado. Una forma de usar el CO₂ obtenido, es para producir ácido fórmico (CH₂O₂) También, una vez capturado, el gas puede ser alimentado en un proceso de electrólisis de CO₂, con una corriente de recirculación de CO₂ para asegurarse de usar todo el gas alimentado, obteniéndose como subproductos hidrógeno y oxígeno molecular, los cuales también pueden ser vendidos como productos de valor agregado.³² Otros ejemplos donde se puede usar el CO₂ como materia prima son la producción de metanol (CH₃OH) por hidrogenación de CO₂/CO y la producción de “syngas” o gas de síntesis mediante el proceso de reformado de metano en seco con CO₂.³³

Como se mencionó previamente, la producción de hidrógeno para reducir el uso de combustibles fósiles ha ido en constante crecimiento en las últimas décadas; sin embargo, existe el problema que en la producción de dicho gas se generan grandes cantidades de dióxido de carbono. A dicho proceso se le conoce como Reformado de Metano con Vapor para mejorar la sorción (SE-SMR por sus siglas en inglés). Por ello, se ha buscado mejorarlo por medio de la captura de CO₂. En este sentido, diversos autores han hecho pruebas con diferentes materiales absorbentes. Específicamente Ochoa-Fernández et al. mostraron que el mejor material fue el carbonato de calcio; sin embargo, por su estabilidad baja, el Li₂ZrO₃ modificado con potasio podría ser una alternativa debido a su capacidad de captura mayor al del material puro y estabilidad alta.³⁴

Por otro lado, también se ha propuesto mejorar el proceso de producción de H₂ mediante un Reformado con vapor para mejorar la sorción (SE-SR por sus siglas en inglés), el cual es posible gracias al

uso de materiales absorbentes de CO_2 , en específico materiales cerámicos y materiales de óxido de calcio (ver Figura 7).²² En este proceso, el material absorbente es introducido al reactor de reformado, lo que provocará que aumente la conversión de reactivos y por principio de Le Chatelier se obtendrá más hidrógeno puro.

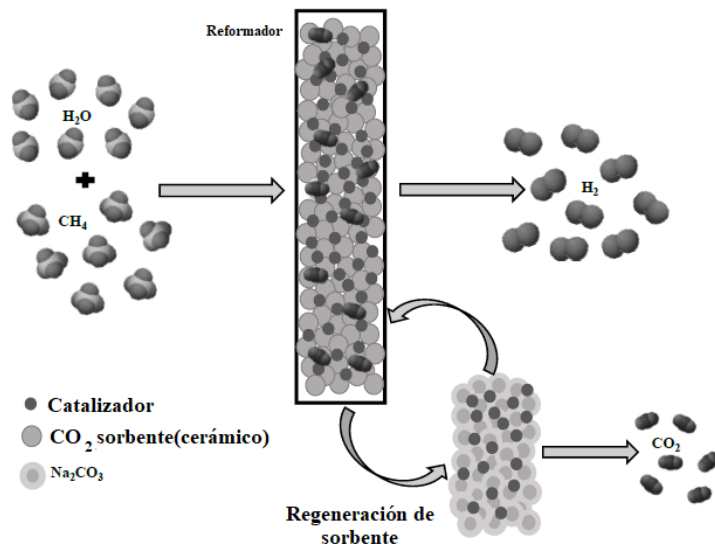


FIGURA 7. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL PROCESO SE-SR.

Figura adaptada de: Sánchez, J. A. *Carbon Dioxide Capture Processes, Technology and Environmental Implications*; Nova Science Publishers, 2016.

Además, al capturar el CO_2 , éste se puede almacenar para después utilizarlo para la producción de algunos químicos, combustibles, etc.

Finalmente, existen otros procesos que se ha buscado mejorar la sorción de CO_2 aumentando la eficiencia de las reacciones que se llevan a cabo como es el caso con Reformado con Vapor (SR por sus siglas en inglés) para producir hidrógeno. Las reacciones de SR normalmente ocurren a temperaturas mayores a los $500\text{ }^\circ\text{C}$, por esta razón es que se ha presentado a algunos cerámicos como los posibles absorbentes de dióxido de carbono. Por ejemplo, para limpiar los gases de combustión en las centrales eléctricas donde todavía se usa carbón, se ha intentado mejorar la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGSR por sus siglas en inglés) para obtener un hidrógeno con mayor pureza, se ha mejorado la oxidación preferencial del CO en H_2 .³³

PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

a) Hipótesis

Diversas modificaciones mecánicas al zirconato de litio (Li_2ZrO_3) se han propuesto para mejorar su capacidad para capturar al CO_2 . La adición mecánica de carbonatos alcalinos, *e.g.* carbonato de potasio y sodio, son una excelente alternativa. Con base en lo anterior, se espera que la adición de sales de sodio con diferentes características fisicoquímicas mejorará el rendimiento del Li_2ZrO_3 puro durante la captura de CO_2 . Finalmente, se espera que la modificación mecánica con nitrato de sodio (NaNO_3) sea la que promueva la mayor eficiencia de captura.

b) Objetivos

Objetivo General

Analizar al zirconato de litio y su mezcla mecánica con diferentes sales de sodio (borato de sodio, nitrato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y acetato de sodio) para modificar las características primarias del cerámico de partida y optimizar su captura del dióxido de carbono.

Objetivos Particulares

- Actualizar el estado del arte sobre la captura del dióxido de carbono (CO_2) con cerámicos alcalinos con base en litio y modificados mecánicamente con sales de sodio para proponer un proceso alternativo para capturar el CO_2 a temperaturas altas.

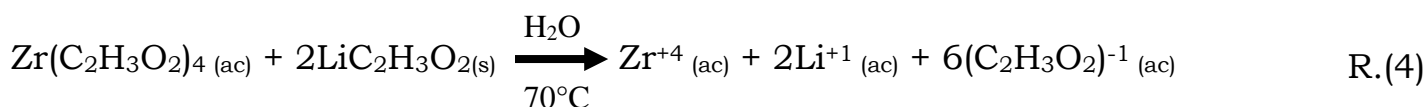
- Sintetizar al zirconato de litio (Li_2ZrO_3) a través del método de estado sólido a partir de la descomposición de acetatos.
- Analizar diferentes mezclas de sales de sodio con zirconato de litio para identificar las condiciones experimentales óptimas para actuar como absorbentes de CO_2 .
- Identificar la mezcla mecánica con la mayor eficiencia de captura de dióxido de carbono.
- Analizar los productos de las pruebas isotérmicas a través de técnicas de caracterización de sólidos para conocer los cambios estructurales y morfológicos de las muestras después de la captura de CO_2 .

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

a) Sintetizar zirconato de litio (Li_2ZrO_3) puro

La síntesis se llevó a cabo por el método convencional de estado sólido, es decir, los reactivos se encontraban en estado sólido y se sintetizó a partir de tres etapas:

1. Las sales de litio y zirconio se disociaron en agua con agitación constante a una temperatura entre 60-70 °C:



2. Posteriormente, a una temperatura de 400 °C y una atmósfera de O_2 se realizó la descomposición de ambos acetatos:



Finalmente, se llevó a cabo la reacción de estado sólido a 900 °C: (5)



Obteniéndose la siguiente reacción global:



Para preparar el cerámico se utilizó el siguiente procedimiento experimental: primero en una balanza analítica, marca OHAUS Galaxy 160, se pesaron las cantidades estequiométricas requeridas del acetato de litio dihidratado ($\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma) y del acetato de zirconio diluido en ácido acético ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, Aldrich, 16.1% de Zr). Para que la reacción 5 se llevará a cabo, se mezclaron ambos acetatos en 15 mL de agua destilada. Después, se calentó y agitó la mezcla en una parrilla, marca IKA C-MAG HS7, a una temperatura entre 60-70

°C. La mezcla se mantuvo con agitación constante hasta formar una pasta de color blanco, debido a la evaporación del solvente. Posteriormente, se introdujo la mezcla en dos crisoles a una mufla marca NOVUS 1200. El proceso de calentamiento se realizó en dos pasos que a continuación se describen:

1. El primer paso (reacción 5) se llevó a cabo en aproximadamente 8 h. Primero, en 180 min se llevó la muestra de 40 a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Después, se mantuvo constante la temperatura a 400 °C por 240 min. Una vez completado este tiempo, la muestra se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (entre 25-30 °C). Al salir de la mufla, la muestra tenía un color grisáceo, por lo que fue necesario pulverizarla con ayuda de un mortero de ágata, para que el siguiente paso (reacción en estado sólido) pudiera realizarse con éxito.
2. El segundo paso (reacción 6) de igual forma duró aproximadamente 8 h. Éste consistió en introducir nuevamente la muestra a la mufla, pero ahora con otro proceso de calentamiento. En esta segunda etapa, primero se calentó de 50 a 900 °C en 85 min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, para después mantener constante la temperatura de 900 °C por 360 min. Finalmente, la muestra se enfrió a temperatura ambiente.
3. Al terminar estos dos pasos, la muestra fue nuevamente pulverizada con el mortero, obteniendo así un polvo blanco correspondiente al cerámico zirconato de litio. Para la realización de este trabajo de investigación, se realizaron dos lotes de zirconato de litio puro, los cuales fueron mezclados después de la etapa de caracterización para generar un único lote.

b) Preparación de las muestras de Li_2ZrO_3 modificadas

Posterior a la síntesis del material cerámico, se prepararon los materiales modificados mezclando mecánicamente el zirconato de litio con las diferentes sales de sodio propuestas: (1) borato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Baker Analyzed), (2) oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Monterrey; 99.8% pureza), (3) nitrato de sodio (NaNO_3 , Química Meyer) y (4) acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Merck; pureza 99.5%). Para realizar las mezclas, se mantuvo en todos los casos constante el 10% en peso de cada sal adicionada, por lo tanto, el 90% restante corresponde al zirconato de litio sintetizado. Cada una de las sales fueron previamente pulverizadas con el mortero para después agregar el cerámico. Ambos polvos fueron mezclados y pulverizados en el mortero de ágata por aproximadamente 20 min. De esta forma, se obtuvieron las cuatro modificaciones del Li_2ZrO_3 , las cuales se denotarán de aquí en adelante con base en la siguiente nomenclatura:

- Borato de sodio: BorNa- Li_2ZrO_3
- Oxalato de sodio: OxNa- Li_2ZrO_3
- Nitrato de sodio: NitNa- Li_2ZrO_3
- Acetato de sodio: AcNa- Li_2ZrO_3

c) Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las condiciones de análisis utilizadas para cada técnica de caracterización de sólidos:

- *Espectroscopía de infrarrojo (IR)*

Es una técnica no destructiva de espectroscopía molecular, a partir de la cual se determinan las bandas de vibración presentes en la estructura de la materia. Experimentalmente, se incide luz infrarroja sobre el material, provocando vibraciones en los átomos de la materia.

Dichas vibraciones cuentan con una frecuencia específica que se miden a través de longitudes de onda, por lo general entre 4500-400 cm^{-1} . Las vibraciones pueden ser de dos tipos: tensión (se obtienen frecuencias superiores) o torsión/flexión, esto lo establecerá la naturaleza de los grupos funcionales que conforman el material. Entre más fuertes sean los enlaces químicos, más grande será la frecuencia; sin embargo, para que exista una señal, es necesario que haya un cambio neto en el momento dipolar del compuesto, de lo contrario no se genera una vibración suficientemente alta para que se vea reflejada.³⁵

Los espectros pueden ser representados con la longitud de onda en el eje de las abscisas; mientras que, en el eje de las ordenadas se representa a la transmitancia (%T) o la absorbancia (%A). En específico, la transmitancia es la relación que existe entre la radiación transmitida y la radiación incidente de la muestra. Mientras que, la absorbancia es la radiación absorbida por la muestra, expresada como el inverso de la transmitancia.

El espectrofotómetro es el instrumento de medición a partir del cual se obtienen los espectros de muestras sólidas o líquidas. Estos equipos de medición tienen tres componentes principales: fuente de radiación, interferómetro de Michelson y detector. A su vez, el interferómetro se compone de un espejo móvil, ubicado perpendicularmente a un espejo fijo, y un divisor de haz. El proceso comienza cuando la radiación se dirige al interferómetro, donde éste envía la mitad de haz a un espejo y la otra mitad al otro; ambos regresaran al divisor para generar un patrón de interferencia que atraviesa la muestra para finalmente llegar al detector. En este punto se genera un interferograma correspondiente a la intensidad

dependiente del tiempo. Esta señal es convertida por medio de la transformada de Fourier en un espectro de IR, donde se muestra la intensidad en función de la frecuencia.³⁶

A continuación, se presenta aun ejemplo de un espectro IR para el oxalato de sodio. Donde la banda que se presenta con una longitud de onda de 1600 cm^{-1} corresponde al enlace C=O; mientras que, las bandas en 1300 y 800 cm^{-1} corresponden al enlace C-O. Por último la banda localizada en 50 cm^{-1} se encuentra relacionada al enlace metal-oxígeno (M-O).

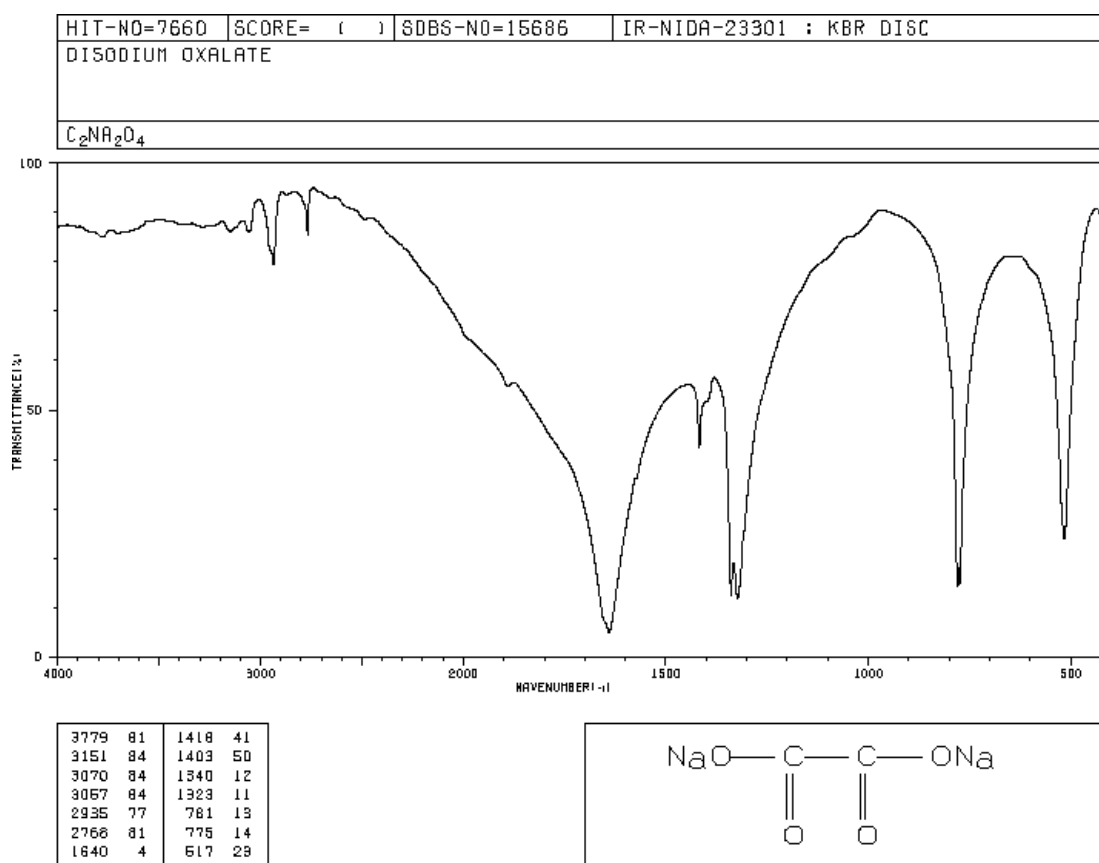


FIGURA 8. ESPECTRO IR DEL OXALATO DE SODIO.

Figura adaptada de: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=15686> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

- Fisisorción de nitrógeno (N_2)

De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la adsorción es el proceso de enriquecimiento o vaciamiento de uno o más componente en la interfase,³⁷ es decir, la acumulación del adsorbato en la superficie de un sólido (adsorbente). La fisisorción es un término utilizado para establecer cuando una especie adsorbida conserva su naturaleza química; mientras que, su interacción con el adsorbato se da principalmente por fuerzas tipo Van der Waals. En específico, la fisisorción con N_2 se trabaja a la temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) con el fin de conocer el área superficial específica del material. En esta técnica, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante mientras se varía la presión relativa (P/P_0), obteniendo una isoterma de adsorción-desorción. Existen 6 tipos de isotermas de adsorción de acuerdo con la IUPAC como se observa en la Figura 9. A continuación, se describen las características principales de cada uno de los tipos de isotermas:

- **Tipo I:** Se puede tratar tanto de un proceso de quimisorción o fisisorción. En este tipo se estudian materiales microporosos sobre los cuales sólo se forma la monocapa.^{37,38}
- **Tipo II:** En estos casos, se caracterizan materiales no porosos o macroporosos con energía de adsorción alta.³⁸ A diferencia del tipo I, en este tipo se forma la monocapa, acompañada de la formación de la multicapa.

- **Tipo III:** En este tipo de isoterma, sólo ocurre la formación de multicapas. En específico, en este caso se estudian materiales no porosos.
- **Tipo IV:** Al igual que en las isotermas tipo II, en este caso es posible la formación de la monocapa, seguida por la multicapa. Los materiales mesoporosos son los caracterizados en este tipo de casos. Además, es común observar en las isotermas, la formación de un ciclo de histéresis.³⁷ Este fenómeno toma lugar cuando existe una diferencia entre la presión a la que se realiza el proceso de absorción en comparación con la desorción del gas.
- **Tipo V:** Este tipo de isoterma se da cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil, acompañada por la presencia del ciclo de histéresis a presiones menores en comparación con la isoterma tipo IV.³⁷ No es muy común encontrar materiales con este tipo de isoterma de adsorción.
- **Tipo VI:** Por último, este caso se trata de un proceso de multiadsorción, es decir, que se adsorbe al adsorbato en capas. La forma del escalón depende de la temperatura de trabajo.³⁷

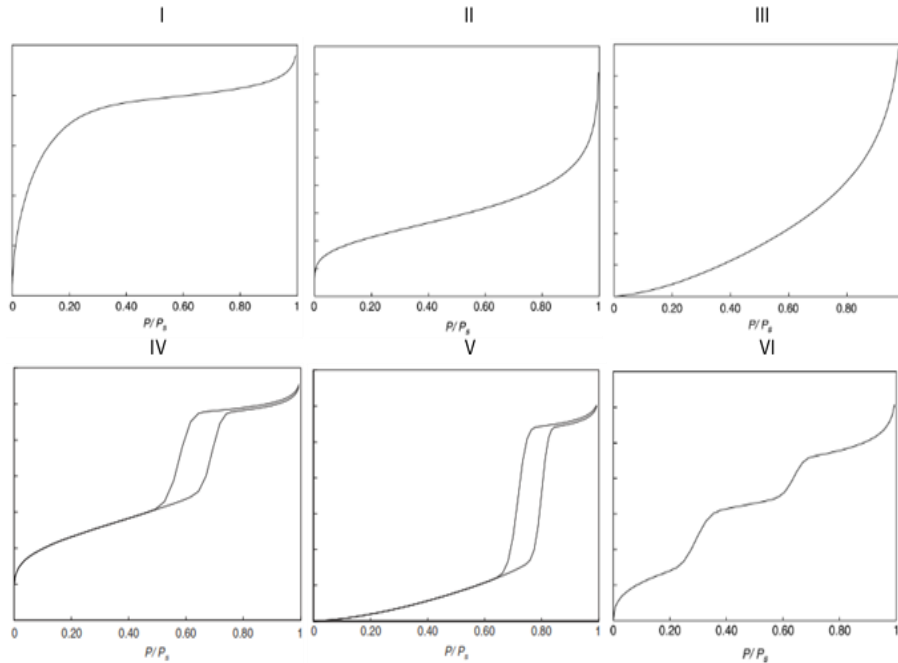


FIGURA 9. TIPOS DE ISOTERMAS SEGÚN LA IUPAC.

Figura adaptada de: Condon, J. B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurement, Classical Theories and Quantum Theory; Elsevier, 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>.

Para analizar la adsorción de las multicapas se utiliza el modelo de BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller. Para este tipo de adsorción se realizan tres suposiciones principales:

1. Toda la superficie es homogénea.
2. Las interacciones colaterales están prohibidas, existiendo sólo las interacciones gas-sólido.
3. El grado máximo de adsorción es la monocapa a presiones relativas (P/P_0) menores a 0.25.

Además, esta isoterma funciona normalmente en presiones relativas (P/P_0) desde 0.05 hasta 0.35; sin embargo, este intervalo varía dependiendo de las características superficiales del

adsorbente.³⁹ La ecuación del modelo BET es la siguiente:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0} \right]}$$

Donde:

(Ec.1)

V = Volumen [=] mL/mol

V_m = Volumen de la monocapa [=] cm³/g

P = Presión del gas en equilibrio [=] mmHg

P₀ = Presión de saturación [=] mmHg

C = Constante de BET (depende de la temperatura) [=] adimensional

- Difracción de rayos X (DRX) de polvos

Es una técnica de caracterización no destructiva para materiales cristalinos, ya que se genera una difracción (dispersión de rayos X) debido al arreglo de los átomos de un material. Experimentalmente, los rayos X (radiaciones electromagnéticas) se inciden sobre un plano y los cuales se dispersan a través de una rendija, generando interferencias constructivas o destructivas.⁴⁰ La interferencia constructiva cumple la ley de Bragg (ecuación 2), donde los planos cristalinos reflejan una longitud de onda (λ) a un determinado ángulo (θ), generando las reflexiones características a cada fase cristalina en el difractograma.⁴¹

Un difractograma es la representación gráfica donde se aprecian las reflexiones correspondientes a los planos cristalinos que conforman a una muestra cristalina. También, se observa la posición angular, donde el haz de luz tuvo incidencia con alguno de los planos

del arreglo cristalino del material. La intensidad de estas señales es proporcional al número de veces que se repite el plano cristalino en cuestión, tal como se muestra en la Figura 10.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

n = Orden de reflexión (número entero)

d = Distancia interplanar [=] nm

λ = Longitud de onda de los rayos X [=] nm

θ = Ángulo de incidencia entre los planos cristalinos y el haz incidente.

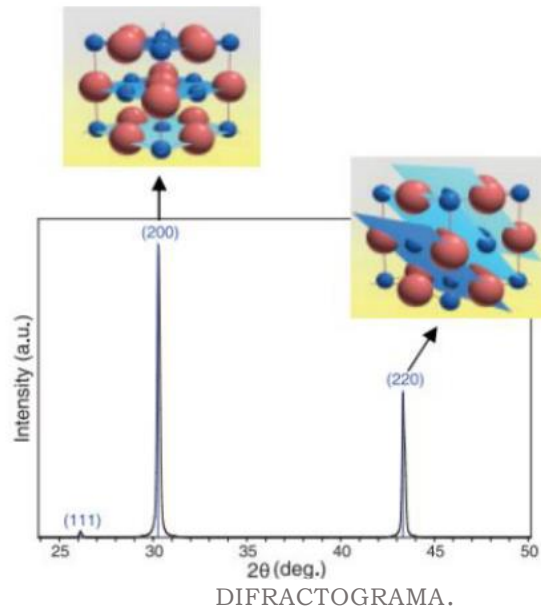


Figura adaptada de: Novoa, D. Técnica Analítica Difracción de Rayos X. No. Figura 2, 2-5.

- Análisis termogravimétrico (TG)

Es un análisis térmico, que mide las variaciones de la masa de una muestra a través del tiempo por variaciones controladas de temperatura, obteniendo un termograma. Para que exista un cambio en la masa de la muestra, esta técnica se base en emplear calor para inducir reacciones (descomposición, oxidación, reducción, etc.) o procesos de vaporización, sublimación, desorción y adsorción. Y como consecuencia se estudia la transición o degradación térmica de un material. En el caso de analizarse un proceso de desorción y adsorción ante la presencia de un gas inerte u oxígeno,^{42,43} hay dos formas de realizar un análisis termogravimétrico (TG):

- I. **Análisis dinámico:** En este tipo de experimentos, se registra la variación de la masa de la muestra debido a cambios de temperatura, bajo una rampa de calentamiento constante, por ejemplo 5 o 10 °C/min. En general, esta prueba se realiza para analizar térmicamente las diferentes modificaciones de la masa del cerámico en cuestión. En el presente proyecto se evalúan los cambios de masa del zirconato de litio a consecuencia de la interacción con una corriente gaseosa, por ejemplo: nitrógeno (N₂) o dióxido de carbono (CO₂).
- II. **Análisis isotérmico:** En este caso, se mantiene constante a la temperatura del sistema durante un periodo de tiempo fijo, como por ejemplo 3 h en este trabajo de investigación. Este tipo de TG muestra los cambios de orden y mecanismo de reacción, ya que evita gradientes de temperatura. Sin embargo, es necesario realizar pruebas en diferentes condiciones térmicas, lo que significa la utilización de mayor número de recursos. En específico, estos análisis ayudan a identificar el intervalo óptimo de temperatura para el proceso de estudio, en este caso, la absorción del CO₂.⁴⁴

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se trata de un análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) que es se utiliza para conocer el comportamiento de un polímero, y por lo tanto, sus transiciones térmicas cuando gana o pierde energía. Por su parte, la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) mide la diferencia de energía que existe

entre la muestra del material y una referencia bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo.⁴³

Esto genera diferentes flujos de calor, a partir de los cuales se conoce la variación de entalpía, ya que la relación entre el flujo de calor y la diferencia de temperatura es igual a la capacidad calorífica (C_p). Por consiguiente, al integrar la C_p a presión constante se obtiene la función de la entalpía:⁴⁵

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} \quad (\text{Ec.3})$$

$$H(T) = \int_{T_0}^T C_p dt + H(T_0) \quad (\text{Ec.4})$$

ΔT = Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia [=] K

q = Flujo de calor [=] J

$H(T)$ = Entalpía a la temperatura T [=] J/mol

T_0 = Temperatura estándar (298 K) [=] K

T = Temperatura final [=] K

C_p = Capacidad calorífica [=] J/K

El registro de la cantidad de calor que requiere la muestra se presenta en la Figura 11.

Cuando existe un cambio en la línea base es igual al cambio de entalpía de la muestra debido a un cambio en su C_p . Además, cuando los picos se generan hacia arriba se trata de un comportamiento exotérmico; mientras que, si las señales resultan hacia abajo, se trata de un proceso endotérmico. Por otro lado, existen dos tipos de transiciones: primer y segundo grado. Al haber un aumento en la capacidad calorífica significa que hay mayor flujo de calor, por lo

tanto, se presenta la temperatura de transición vítrea (T_g), correspondiente a un cambio de segundo orden, al igual que la oxidación, curado y entrecruzamiento. Por otro lado, las transiciones de primer grado son picos angostos que corresponden al proceso de cristalización (libera calor, por lo tanto es exotérmico), fusión (requiere calor, por lo tanto es endotérmico) y vaporización.^{43,45}

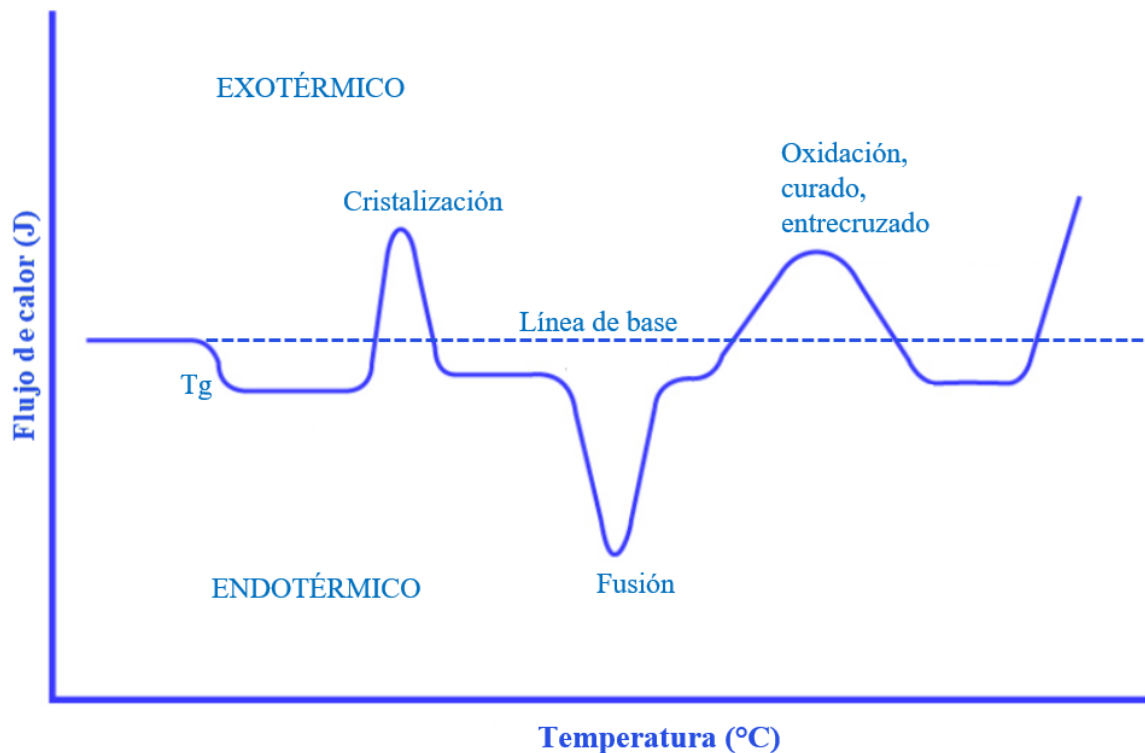


FIGURA 11. TERMOGRAMA OBTENIDO A TRAVÉS DE DSC.

Figura adaptada de: Micromeritics. El análisis termogravimétrico <https://www.micromeritics.com/evaluacion-de-particulas/pruebas-analiticas/analisis-termico/?lang=es> (accessed Oct 9, 2022).& Meira, G. R.; Gugliotta, L. M. Polímeros : Introducción a Su Caracterización y a La Ingeniería de Polimerización; Ediciones UNL, Ed.; 2022.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización consiste en la toma de imágenes de la muestra para conocer la morfología de la superficie, la estructura,

grado de cristalinidad, defectos, degradación y textura de materiales orgánicos e inorgánicos.⁴⁶

Las imágenes son tomadas por medio de la emisión de un haz de electrones de energía alta sobre la muestra. Los electrones interactúan con una superficie determinada en la muestra, produciendo que los electrones salgan de la superficie y sean interpretados como señales que serán capturadas y procesadas como imágenes en 2D. Las imágenes pueden tener una dimensión de entre 1 cm y 5 micras de anchas con aumentos de 20X a 30,000X, con una resolución entre 50 y 100 nm.⁴⁷

Los electrones que salen de la superficie pueden ser principalmente de dos tipos:⁴⁸

Electrones secundarios: son aquellos que tienen energía baja y salen de la superficie con mayor facilidad, dando información topográfica de la muestra, generando imágenes con buena resolución.

Electrones retrodifundidos: estos electrones se originan en zonas más profundas, por lo que la resolución no es la óptima; sin embargo, puede detectar con facilidad las variaciones en el número atómico de los elementos, es decir, puede detectar variaciones en la composición.

d) Condiciones de análisis en las técnicas de caracterización

El siguiente paso en la metodología consistió en caracterizar al material puro junto con las cuatro modificaciones realizadas con sales de sodio. A continuación, se describen las condiciones de análisis utilizadas en cada prueba de caracterización:

- Espectroscopía de IR: Esta prueba se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM. Para la medición

se utilizaron aproximadamente 15 mg de muestra. El equipo empleado para el análisis fue un espectrofotómetro Nicolet Magna 560 FTIR. Se trata de una prueba de transmitancia con un intervalo de longitud de onda de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 con 32 scans.

- Fisisorción de N_2 : Esta prueba de adsorción se realizó en el IIM-UNAM. La prueba se realizó en el equipo Belsorp II Mini (Bel-Japan-Minisorp). El análisis consistió en dos pasos:
 1. En el primer paso se desgasificó la muestra. Para ello, se pesó aproximadamente entre 20-30 mg de muestra en una celda de cuarzo. Después, la muestra fue desgasificada al vacío por aproximadamente 12 h a temperatura ambiente en el Belprepvacil de BEL Japan, Inc.
 2. El siguiente paso consistió en colocar la celda con la muestra desgasificada en el Belsorp II Mini por 6 h a 77 K. Durante el proceso el equipo varía la presión relativa (P/P_0) para determinar la cantidad de nitrógeno fisisorbido a cada condición de presión. Al terminar el proceso se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción a 77 K. Posteriormente, a partir de la isoterma de adsorción a presiones relativas menores a 0.25, se determinó el valor del área superficial específica (S_{BET}) de cada muestra.
- Difracción de rayos X de polvos: Para esta prueba se mandaron 20-50 mg aproximadamente de muestra a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), obteniendo como resultado los difractogramas de cada material. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X marca Siemens D5000 con un intervalo de análisis de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, usando una lámpara de $\text{CuK}\alpha$ con una λ de radiación de 1.5406 nm.

- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*: Para este ensayo, se utilizó entre 3.0-3.5 mg de muestra. Esta prueba se realizó con el objetivo de determinar los cambios de entalpía para los procesos que ocurren en la muestra en el intervalo de 30 a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, para todos los materiales excepto para la muestra con acetato de sodio, donde se aplicó una rampa de calentamiento de 20°/C , en una atmósfera de N₂. El equipo usado fue un calorímetro diferencial de barrido DSC1/700 (Mettler-Toledo).

e) Pruebas de captura de CO₂

Posterior a la caracterización fisicoquímica de los materiales, el siguiente paso fue realizar las pruebas de captura de dióxido de carbono (CO₂) en presencia del cerámico alcalino puro y de los materiales modificados con las diferentes sales de sodio. Lo anterior se realizó con el objetivo de determinar el intervalo de temperatura donde se obtiene el mejor desempeño de absorción para cada muestra analizada. La prueba realizada fue una termogravimetría con análisis dinámico, es decir, cada una de las muestras (aproximadamente 20-30 mg) se colocó en un crisol y se calentó de 30-900 °C con una rampa de 4 °C/min, bajo un flujo saturado de CO₂ de 60 mL/min. El proceso duró aproximadamente 4 h. Al terminar esta sección experimental, se determinó el efecto de la adición de sales de sodio sobre la captura de CO₂. El equipo utilizado fue una termobalanza, en este caso, de TA Instruments serie Q500.

f) Pruebas isotérmicas con el material con mejor captura de CO₂

Una vez conocido el efecto de la modificación de los materiales con sales de sodio sobre su desempeño en la captura de CO₂, se continuo con la siguiente serie de experimentos termogravimétricos:

Termogravimetría análisis isotérmico: Únicamente con el material modificado con oxalato de sodio se realizaron seis isoterma a diferentes condiciones térmicas: 350, 400, 425, 500, 550 y 600 °C. Para ello, se colocaron aproximadamente 20-30 mg de muestra en un crisol, calentándolo rápidamente a la temperatura de la isoterma correspondiente, bajo un flujo de N₂ de 60 mL/min. Este paso se realiza en una atmósfera inerte para asegurar que la muestra llegué limpia a la condición térmica de análisis. Una vez alcanzada la temperatura deseada, el gas se cambió, estableciéndose un flujo de CO₂ de 60 mL/min durante 3 h.

Finalmente, se establecieron las isoterma donde el material tuvo las eficiencias mayores para la captura de CO₂. De forma comparativa, se realizó el mismo procedimiento con el zirconato de litio puro. Para esta serie de experimentos, se utilizó también la termobalanza TA Instruments serie Q500.

g) Pruebas de re-caracterización

Con el objetivo de determinar cambios estructurales y morfológicos en las muestras tratadas térmicamente en las isoterma de absorción de CO₂, se realizó la re-caracterización de las muestras a través de las siguientes técnicas:

- Espectroscopía de IR y difracción rayos X de polvos: Estas dos técnicas de caracterización se realizaron bajo el mismo

procedimiento experimental y equipos mencionados anteriormente en la sección “d) *Condiciones de análisis en las técnicas de caracterización*”.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*: Para esta técnica se mandaron muestras del material modificado con sal de sodio sin capturar CO₂, junto con los productos obtenidos en las dos mejores isothermas de absorción, 500 y 550 °C. El equipo usado, en este caso, fue un microscopio de barrido tipo FE-SEM JEOL JSM 5900.

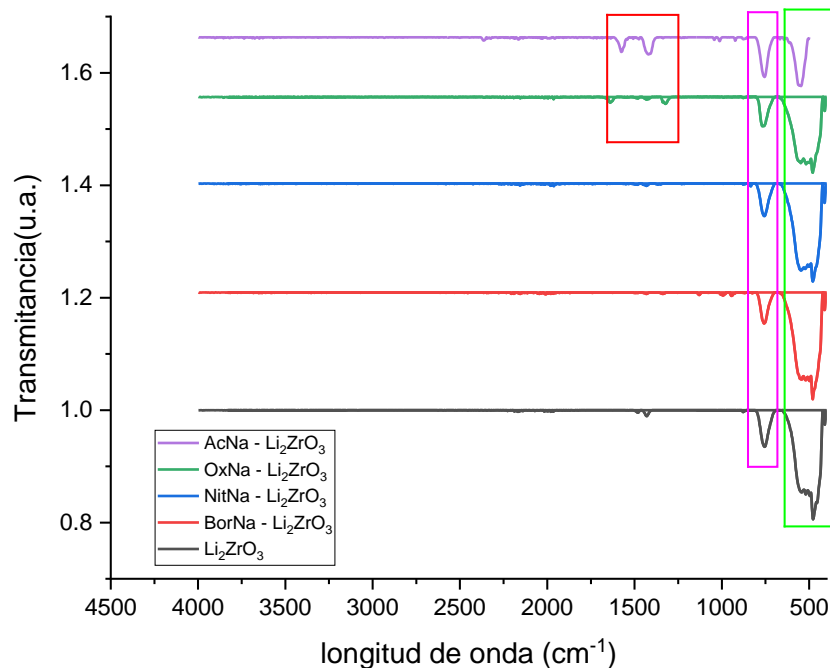
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados de las técnicas de caracterización para sólidos que se realizaron al material puro y a los modificados con las diferentes sales de sodio.

a) Caracterización de los materiales

La Gráfica 1 corresponde a los resultados de **espectroscopía de infrarrojo**, útiles para determinar las bandas de vibración de los enlaces presentes en el material puro y aquellos modificados mecánicamente con las diferentes sales alcalinas. En primera instancia, el espectro del material puro mostró bandas en el intervalo de 1000 a 500 cm^{-1} . Tras la modificación mecánica del zirconato de litio con las diferentes sales, se detectaron las mismas señales del zirconato de litio. En específico alrededor de 500 cm^{-1} , todos los espectros mostraron la banda asociada al enlace oxígeno-metal (zona cuadro verde), perteneciente al enlace Zr-O de la estructura cristalina del zirconato de litio.

Por otro lado, se atribuye que a una longitud de onda de aproximadamente 750 cm^{-1} se encuentran otras bandas asociadas a la estructura del zirconato de litio, debido a que es la única banda que es similar para cada espectro (zona cuadro rosa). Además de acuerdo con la literatura,⁴⁹ los doble enlaces tienen bandas características en la región de 2000-1500 cm^{-1} , de tal modo que, en el intervalo entre 1600-1500 cm^{-1} está relacionado con la vibración del enlace C=O presente únicamente en las muestras modificadas con el acetato y oxalato de sodio (zona cuadro rojo).



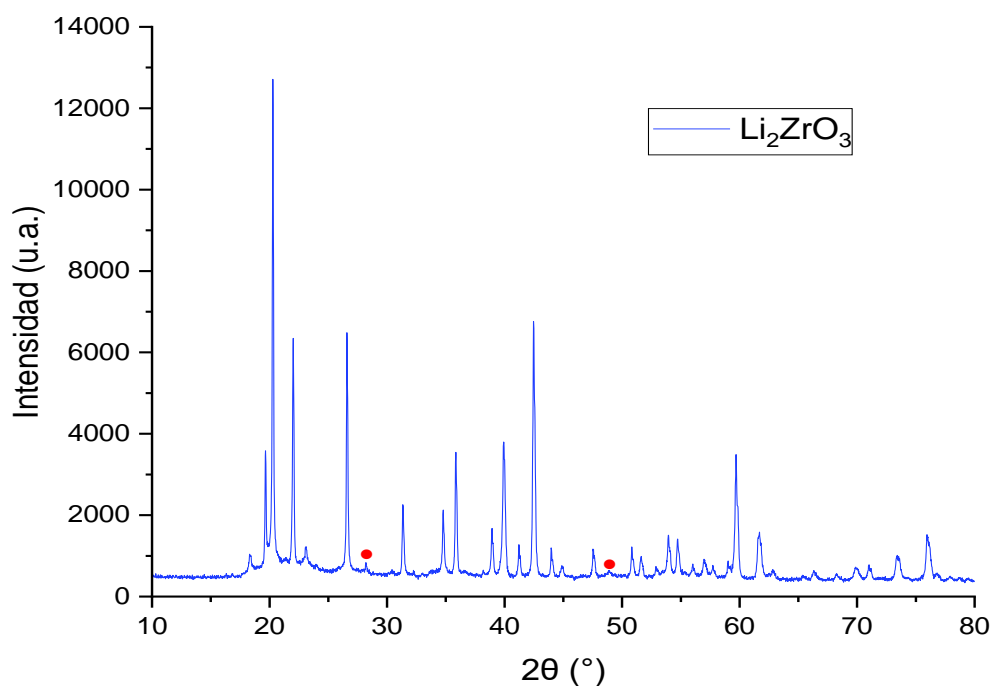
GRÁFICA 1. ESPECTROS DE IR DEL CERÁMICO ALCALINO PURO Y SUS MODIFICACIONES CON SALES DE SODIO.

En general, la adición mecánica de sales de sodio no modificó las bandas observadas en el material puro, excepto en los espectros de las muestras con acetato y oxalato de sodio, que presentaron nuevas bandas de vibración.

A continuación, se presentan los resultados de caracterización a través de la técnica de **difracción de rayos X (DRX) de polvos**. Técnica empleada para determinar el número y tipo de fases cristalinas presentes en cada uno de los materiales sintetizados.

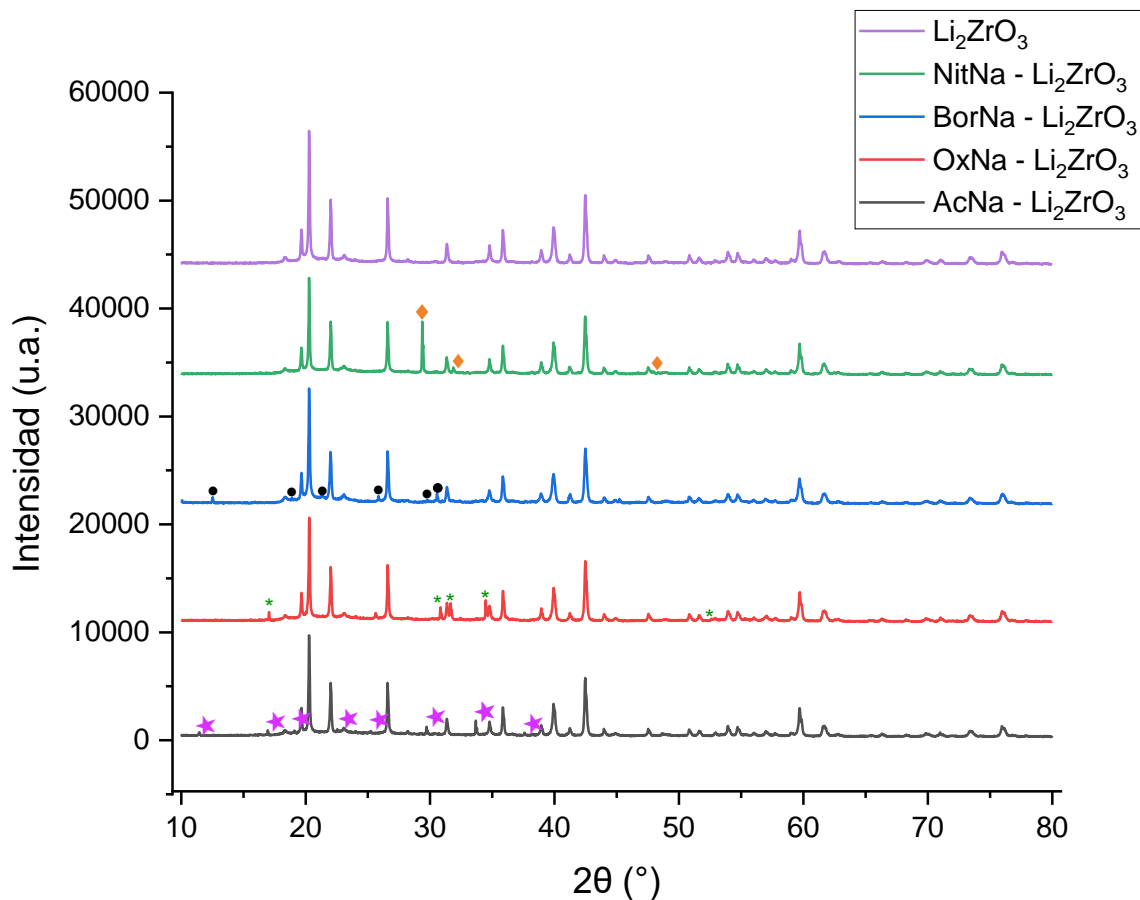
En la Gráfica 2 se muestra el difractograma para el material puro sintetizado. El resultado se comparó con la base de datos del software “Match!”. encontrándose que la tarjeta de la fase monoclinica para zirconato de litio (Li_2ZrO_3) puro, tarjeta de identificación JCPDS 00-075-2157, coincidía con la mayor parte de las reflexiones del

difractograma de la Gráfica 2. De forma adicional, se indica en el difractograma con círculos en rojo, las dos señales que no coincidieron con la tarjeta del zirconato de litio. De acuerdo con la tarjeta JCPDS 96-810-4265, estas señales de intensidad baja se pueden atribuir a residuos de uno de los reactivos empleados para la reacción en estado sólido: el dióxido de zirconio (ZrO_2). Por tanto, se establece que se logró satisfactoriamente la síntesis del Li_2ZrO_3 puro.



GRÁFICA 2. DRX DEL ZIRCONATO DE LITIO PURO.

Posteriormente, en la Gráfica 3, se realizó una comparación entre los difractogramas del material puro y aquellos obtenidos para las cuatro modificaciones mecánicas realizadas con sales de sodio. En cada caso, se indican con un símbolo distinto, las señales que no corresponden a la estructura cristalina del zirconato de litio. Como se observa, para cada modificación con una sal de sodio, las señales adicionales son diferentes, esto es debido a la estructura cristalina propia de cada sal de sodio agregada en cada caso.

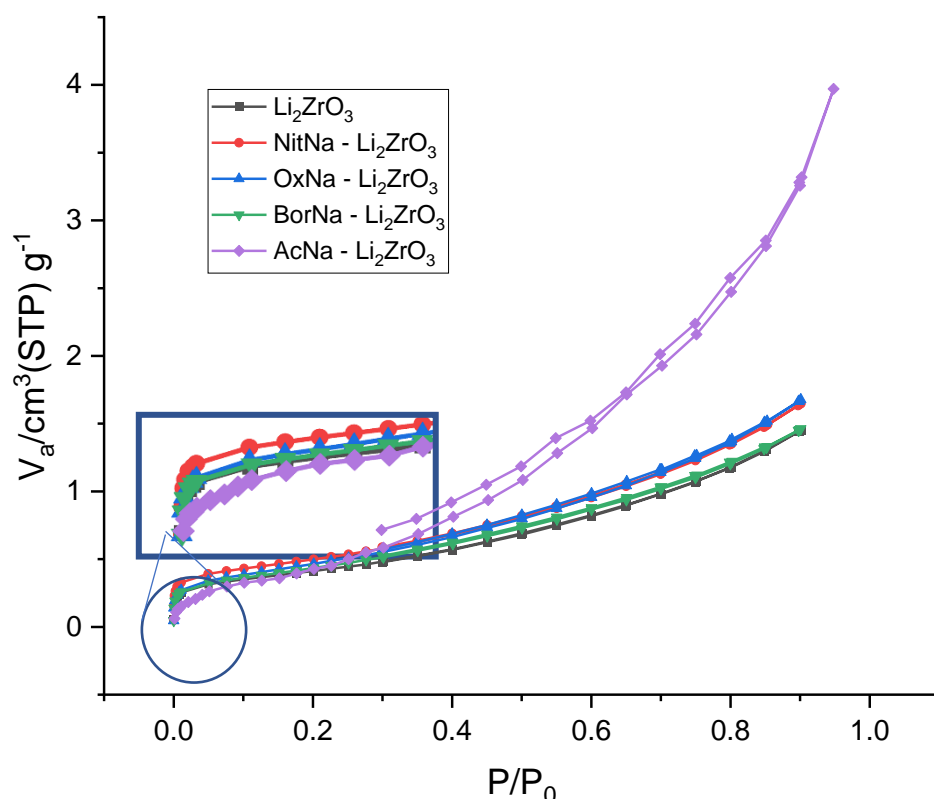


GRÁFICA 3. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DEL MATERIAL PURO Y SUS CUATRO MODIFICACIONES.

Por ejemplo, para el caso del material modificado con nitrato de sodio (NitNa-Li₂ZrO₃) se observaron tres señales nuevas en 29.3°, 31.9° y 47.85°. Estas señales están asociadas con la presencia de la fase cristalina del nitrato de sodio cuyo número de tarjeta de identificación JCPDS es 96-810-3691. Por otro lado, para el caso del material BorNa-Li₂ZrO₃, modificado con borato de sodio, se detectaron reflexiones adicionales en 12.53°, 18.89°, 21.36°, 25.85°, 29.74° y 30.55°. Todas ellas hacen referencia a la fase cristalina del borato de sodio con número de tarjeta de identificación JCPDS 00-035-0442. De mismo modo para el material con oxalato de sodio, Ox-Li₂ZrO₃, se encontraron señales adicionales a las del zirconato de litio en 17.07°,

25.63°, 30.83°, 31.64°, 34.49° y 52.61°. Para este caso, dichas señales coincidieron con los datos de la tarjeta de difracción número 96-810-3691, correspondiente a la presencia de la fase cristalina del oxalato de sodio. Finalmente, para el caso del $\text{AcNa-Li}_2\text{ZrO}_3$, modificado con acetato de sodio, las señales presentes a 11.46°, 16.95°, 19.09°, 22.55°, 25.21°, 29.72°, 33.67° y 37.5°, fueron asignados con base a la tarjeta de identificación número 00-029-1160, correspondiente a la estructura cristalina del acetato de sodio.

Como era de esperarse, la adición mecánica de las diferentes sales de sodio no modificó la estructura cristalina del material puro, sino que está técnica evidenció que las modificaciones mecánicas al zirconato de litio se realizaron con éxito.



GRÁFICA 4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 .

El siguiente método de caracterización fue la **fisisorción de N_2** . En esta etapa se determinó la capacidad de los materiales sintetizados

para fisisorber superficialmente al nitrógeno a una temperatura de 77 K. Los resultados para las isothermas de adsorción-desorción para el zirconato de litio y los materiales modificados con las diferentes sales de sodio, se muestran en se muestran en la Gráfica 4.

En primer lugar, se observa que, tanto el material puro, como los materiales modificados mecánicamente con sales de sodio tienen un comportamiento del Tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Como se ha mencionado con anterioridad, los materiales no porosos cuentan con este tipo de isoterma. Siendo característico que el proceso de desorción no sea muy diferente a la adsorción. Por esta razón no se puede diferenciar completamente cada proceso, ya que están casi traslapados, es decir, en esta curva no se observa el fenómeno de histéresis, otro requisito que si cumple para la isoterma Tipo II. Por otro lado, se aprecia que a presiones bajas, la curva es cóncava, lo que significa que la monocapa se ha formado en este intervalo de presiones relativas (P/P_0) bajas, para después comenzar la formación de la multicapa a presiones relativas mayores a 0.3.

A pesar de que todas las isothermas son del mismo tipo, se observa que la del acetato de sodio, a presiones bajas, es el material modificado que tiene menor cantidad de volumen adsorbido, lo cual cambia a presiones relativas mayores a 0.3, en este caso el proceso de adsorción es mayor al del material puro y el resto de los materiales modificados.

En cuanto al resto materiales, se observa que las isothermas de los materiales modificados con oxalato y borato de sodio, junto con el zirconato de litio puro, presentan a presiones relativas bajas (donde se encuentra la formación de la monocapa), volúmenes de adsorción

similares. Lo anterior se observa mejor en el acercamiento insertado en la gráfica. Sin embargo, en la formación de la multicapa, a presiones relativas mayores, el zirconato de litio presenta la menor cantidad de volumen adsorbido de entre todas las muestras, seguido del material con borato de sodio; mientras que, el material modificado con oxalato de sodio tiene mayor volumen, al igual que el acetato de sodio, quien presentó un comportamiento diferente al resto a presiones relativas altas, logrando el mayor volumen de nitrógeno adsorbido, aproximadamente $4.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $P/P_0 = 0.95$.

A partir de la isoterma de adsorción se determinaron los valores de las propiedades texturales, que se enlistan en la Tabla 1. Las propiedades evaluadas en este caso son: el volumen de monocapa (V_m), el diámetro promedio de poro (D_p) y área superficial específica (S_{BET}). En específico el V_m y el S_{BET} fueron calculados a partir de las ecuaciones 6 y 7 del Anexo A. En la Tabla 1, se observa que el área superficial específica no se modificó considerablemente tras la adición de las sales de sodio, ya que todos los valores permanecen entre 1.4 - $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$; sin embargo, se observa que con la adición mecánica ocasionó un ligero aumento en el valor del área superficial, lo cual podría ser un factor benéfico para el proceso que se desea evaluar: la absorción de CO_2 , donde se requiere que el sólido posea la mayor área superficial posible para que se incremente el contacto entre el material sólido y el gas.

Además, se observa que los valores para el volumen de monocapa y área superficial del material puro son los más bajos, lo cual se puede relacionar con la baja eficiencia de absorción de CO_2 sobre el Li_2ZrO_3 , reportado previamente en la literatura.²⁶ Por esta razón, se busca mejorar las propiedades fisicoquímicas del cerámico.

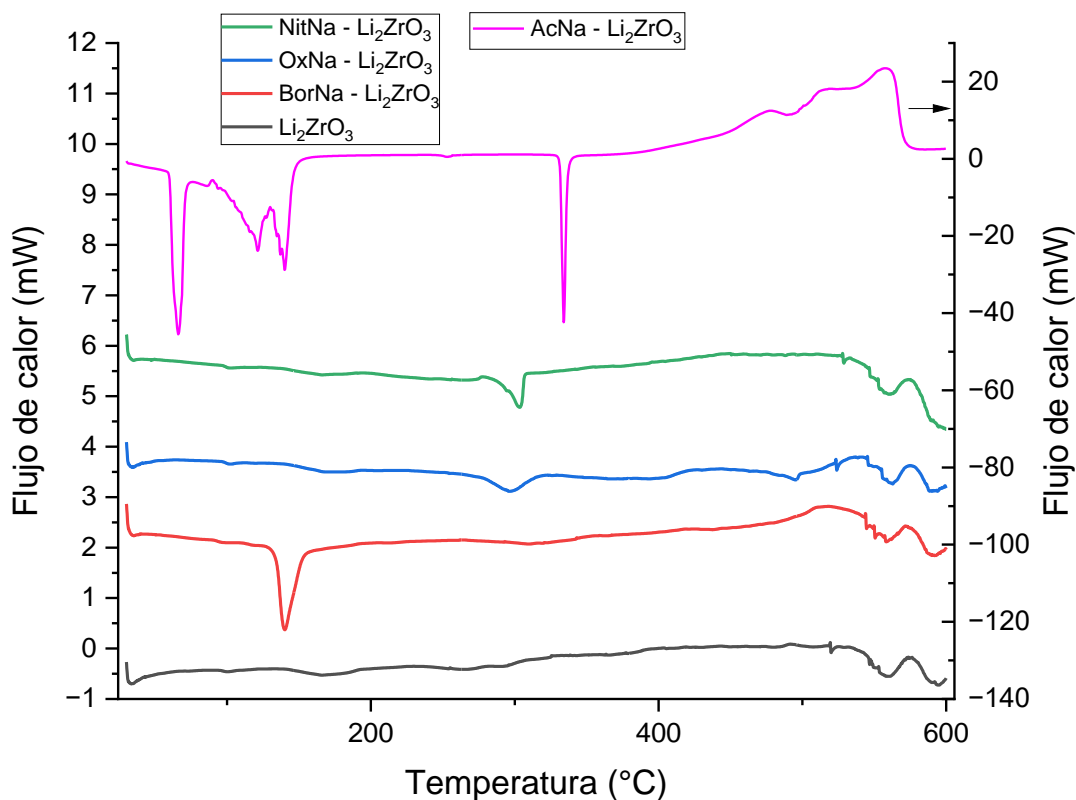
TABLA 1. VOLUMEN DE MONOCAPA, DIÁMETRO PROMEDIO DEL PORO Y ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PARA EL Li_2ZrO_3 Y SUS MATERIALES MODIFICADOS CON SALES DE SODIO.

	$V_{\text{monocápa}} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{g}^{-1})$	Diámetro promedio de poro (nm)	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Li_2ZrO_3	0.3333	6.1982	1.4505
BorNa - Li_2ZrO_3	0.3533	5.8857	1.5378
AcNa - Li_2ZrO_3	0.3545	15.926	1.5428
OxNa - Li_2ZrO_3	0.3775	6.3136	1.6432
NitNa - Li_2ZrO_3	0.4011	5.8403	1.7458

Por otra parte, el cerámico NitNa- Li_2ZrO_3 es el que tiene el tamaño de poro más pequeño de entre todas las muestras; sin embargo, tiene el mayor volumen absorbido para generar la monocapa, y por tanto, presenta el mayor valor en el área superficial. En cuanto a los materiales OxNa- Li_2ZrO_3 y BorNa- Li_2ZrO_3 , ambos tienen valores similares para las tres propiedades texturales, lo que significa que es probable que desde el punto de vista de la disponibilidad en la superficie, ambos presenten un comportamiento similar durante la absorción de CO_2 . Finalmente, la muestra AcNa- Li_2ZrO_3 tiene un tamaño de poro de casi el triple con respecto al resto de los materiales. Este resultado se encuentra en línea con lo observado en la Gráfica 4, donde se observó que el proceso de adsorción-desorción no fue totalmente reversible, como si ocurrió para el resto de las isothermas. Lo anterior significa que esta muestra posee un mayor grado de porosidad, y por lo tanto, se puede esperar que este factor sea favorable durante el proceso de captura de CO_2 , mejorando su eficiencia de absorción en comparación al material puro.

En general, se determinó que la adición de las sales de sodio, en todos los casos, mejoró las propiedades texturales del material de

partida: el zirconato de litio. Estos resultados indican que el proceso de captura de CO₂ puede verse beneficiado tras la adición de las sales; sin embargo, es importante mencionar que el rol de las sales no sólo depende de un factor superficial, sino también es dependiente de si estas pueden fundirse a la temperatura de trabajo, dando pie a la formación de una fase semilíquida que a priori pueda mejorar la difusión del CO₂ hacia el “bulk” del cerámico. Por ello, la siguiente técnica de DSC permitirá determinar esta característica térmica y complementar los resultados de fisisorción, discutidos a partir del Gráfico 4 y Tabla 1.



GRÁFICA 5. DSC DEL MATERIAL PURO Y DE LOS MATERIALES MODIFICADOS CON SALES DE SODIO.

En la Gráfica 5, se presentan los resultados de la **calorimetría diferencial de barrido (DSC)**. Para el zirconato de litio puro, se

observa una señal endotérmica a $T < 50$ °C, relacionada con la evaporación del agua fisisorbida en la superficie del material. Posteriormente a 550 °C, se presenta otro proceso endotérmico relacionado con una fusión parcial del Li_2ZrO_3 , ya que no es una señal completamente definida. Como era de esperarse, estos dos procesos endotérmicos se encuentran en los termogramas de todas las muestras modificadas con las diferentes sales de sodio.

Por su parte, el material de $\text{BorNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ cuenta con un pico endotérmico adicional en 140 °C. De acuerdo con la literatura, esta señal bien definida está relacionada con el proceso de vaporización de moléculas de agua presente en el borato de sodio.⁵⁰ Debido a que el punto de fusión reportado en la literatura para esta sal se encuentra aproximadamente en los 743 °C, no pudo ser identificado en el presente análisis. También, el material de $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ presentó un pico endotérmico a los 297 °C, relacionado con la descomposición del oxalato de sodio, que de acuerdo con la literatura ocurre a temperaturas mayores de los 290 °C.⁵¹ Por otro lado, el material de $\text{NitNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ presentó una curva endotérmica aproximadamente a 303 °C. Se ha reportado que dicha señal corresponde al punto de fusión del nitrato de sodio: 307 °C.⁵²

Finalmente, el cerámico $\text{AcNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ es el único material con más de tres procesos endotérmicos. El primer pico endotérmico a 66 °C corresponde a su punto de fusión. Después, se observa un proceso endotérmico entre 121 y 140 °C, asociado con el punto de ebullición del acetato hidratado.⁵³ Además, se detectó otro punto endotérmico a 334 °C para la temperatura de fusión del acetato de sodio anhidro, ya que la temperatura teórica es de 324 °C. Por último, este cerámico es el único que presentó un pico exotérmico a 558 °C. Esta señal se

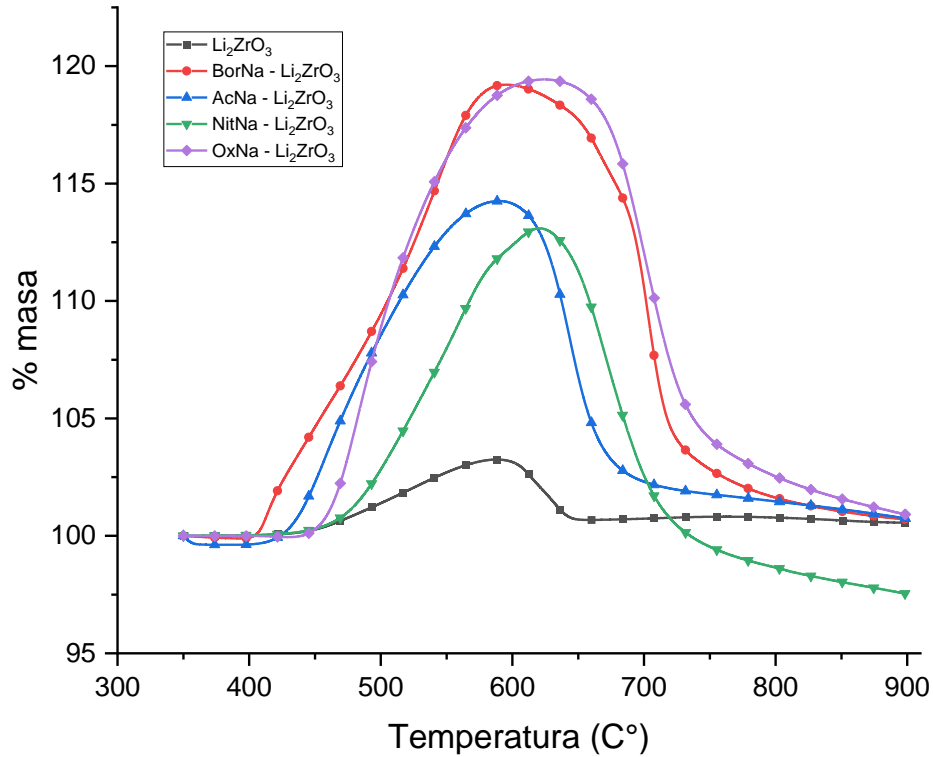
asocia con el punto de autoignición del Ac-Na, que de acuerdo con la literatura ocurre aproximadamente a 607 °C.⁵⁴

Los resultados de esta técnica resultaron favorables, ya que se mostró que la presencia de las sales modifica el comportamiento térmico de la muestra analizada. En específico, las muestras modificadas con oxalato, nitrato y acetato de sodio presentaron un proceso endotérmico, en un intervalo de temperatura moderado, posicionándolas como sales potenciales para formar una capa semilíquida sobre la superficie del cerámico de litio, aumentando la difusión y captura del CO₂.

b) Captura de CO₂

• Experimentos dinámicos

Una vez terminada la caracterización, en la siguiente etapa se realizaron las pruebas dinámicas para la absorción de CO₂. Se emplearon las mismas condiciones de operación, tanto para el material puro, como para las cuatro modificaciones mecánicas con las sales de sodio. Así, se realizaron análisis termogravimétricos para determinar el cambio del porcentaje en masa de la muestra como función de la temperatura. Específicamente, en el experimento se utilizaron muestras de aproximadamente 30 mg y sin tratamiento térmico previo, para calentarlas de 30-900 °C, con una rampa de 4 °C/min, bajo un flujo continuo de CO₂ saturado de 60 mL/min.



GRÁFICA 6. ANÁLISIS DINÁMICO PARA EL Li_2ZrO_3 PURO Y SUS MODIFICACIONES CON SALES DE SODIO.

En la Gráfica 6, se observan los termogramas para cada material tipo zirconato de litio. Todos los termogramas parten de 100% en el eje de las ordenadas con el objetivo de identificar los cambios que presentará la muestra durante la prueba de captura. En primera instancia, el material con la menor ganancia en masa, de entre todas las muestras analizadas, fue el zirconato de litio puro. Esta observación confirma, que por sí mismo, el zirconato de litio no es buen absorbente del dióxido de carbono, a pesar de tener excelentes propiedades que lo hacen estable. En específico, el material puro inicio el proceso de capturar CO_2 aproximadamente a 450 °C, aumentando su masa únicamente hasta un 3.25% a 588 °C.

Por otra parte, todas las muestras modificadas con las sales de sodio mostraron un mejor desempeño durante la captura de CO_2 en el

intervalo de 400 a 700 °C. A simple vista, se aprecia que las mezclas del cerámico con sales de sodio resultaron ser una excelente opción para aumentar, al menos, el doble de la cantidad de CO₂ capturada por el Li₂ZrO₃ puro. Este resultado es conveniente, ya que el cerámico al ser estable *per se*, aunado al beneficio de la modificación con las sales de sodio, posiciona a todos los materiales, sintetizados en este trabajo, como buenos absorbentes en la captura del CO₂.

Por ejemplo, el cerámico adicionado con nitrato de sodio comenzó a capturar desde 460 °C, temperatura similar a la observada en el termograma del Li₂ZrO₃ puro. Sin embargo, el material modificado aumentó su masa hasta un 13.09% a 620 °C. Es decir, la adición del nitrato fomentó un aumento de 10%, en la capacidad del zirconato de litio, para capturar al CO₂, en el mismo intervalo de temperatura. A pesar de ser un incremento significativo, éste fue la menor mejora observada entre todas las sales de sodio analizadas. Por su parte, el acetato de sodio obtuvo un máximo de captura del 14.25%, es decir, incrementó en al menos 4 veces, la capacidad de captura registrada para el material puro (3.25%). Asimismo, se observa que el proceso comenzó a una temperatura de 420 °C, temperatura menor a la registrada en los termogramas del material puro y el modificado con nitrato de sodio, alcanzando su máxima captura a 590 °C.

Por otro lado, la modificación con borato de sodio y oxalato de sodio conllevo a los mejores resultados de entre las cuatro modificaciones realizadas. Ambas sales mostraron un comportamiento térmico similar, ya que lograron aumentos de hasta seis veces, la absorción de CO₂ registrada sobre el Li₂ZrO₃ puro. Particularmente, el borato de sodio comenzó el proceso de captura a

400 °C, es decir 50 °C menos en comparación con el cerámico puro, alcanzado el máximo de captura a 595 °C con un aumento del 19.21%. Por último, la modificación con oxalato de sodio comenzó el proceso de captura a 440 °C, 10 °C menos que el Li_2ZrO_3 puro, logrando su captura máxima a 625 °C con un aumento del 19.43% en masa.

En todos los termogramas, el punto máximo indica la mayor cantidad de CO_2 capturado a una determinada temperatura. Además, en este punto se establece que el proceso de absorción concluyó, iniciando el proceso opuesto: la desorción del CO_2 . Para que el dióxido de carbono sea desorbido, el carbonato de litio (Li_2CO_3) que se generó con la captura de CO_2 en la etapa de absorción, debe descomponerse en óxido de litio (Li_2O) y CO_2 . Este fenómeno ocurrió en el Li_2ZrO_3 puro y el material modificado con acetato de sodio a partir de 590 °C. En contraste, el resto de las sales de sodio (borato, nitrato y oxalato de sodio) comenzaron la desorción a temperaturas mayores entre 600 y 650 °C, logrando tener un proceso casi completo de desorción, ya que lograron alcanzar nuevamente un %masa de aproximadamente 101%, quedando 1% de CO_2 en el material. Por otro lado, de acuerdo con la Gráfica 6, sólo el termograma del material con nitrato de sodio terminó el proceso de desorción por debajo del 100%, en el eje de las ordenadas. Lo anterior significa que el material $\text{NitNa-Li}_2\text{ZrO}_3$, después de la desorción de CO_2 , entró en un proceso de descomposición.

Como se aprecia, las modificaciones con sales de sodio, en especial con oxalato y borato de sodio, mejoraron significativamente las habilidades del zirconato de litio, no sólo para capturar más CO_2 , sino también aumentaron el intervalo de temperatura donde ocurre el

proceso de absorción. Sin duda estos dos factores son benéficos para la optimización del desempeño de absorción del Li_2ZrO_3 puro, generando una familia de materiales más eficientes y atractivos para fines industriales donde se desea eliminar al CO_2 de una corriente gaseosa.

Después de los análisis dinámicos, en el presente trabajo, se eligió analizar más detalladamente el comportamiento térmico de las muestras de sodio, específicamente se seleccionó al cerámico con oxalato de sodio ($\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$); sin embargo, el material modificado con borato de sodio ($\text{BorNa-Li}_2\text{ZrO}_3$) no se descarta, ya que también es una de las mejores modificaciones mecánicas hechas al zirconato de litio, por lo que se espera analizar a mayor profundidad el comportamiento de absorción de este material en trabajos futuros.

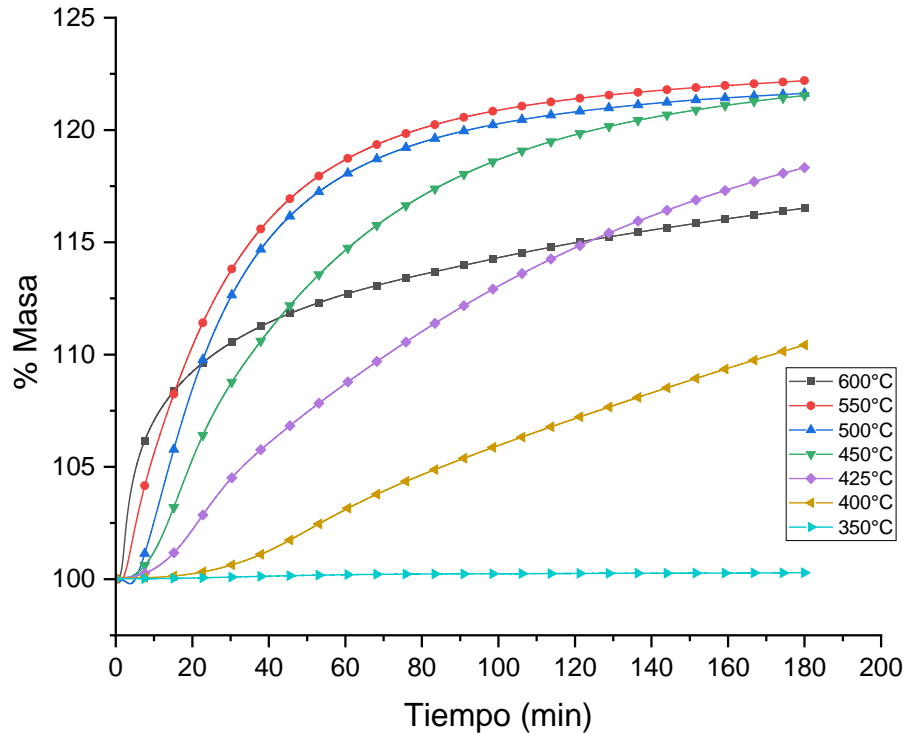
- **Análisis isotérmicos para el material $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$**

En primera instancia, se realizaron **pruebas termogravimétricas isotérmicas al material con oxalato de sodio**. El objetivo de realizar esta serie de experimentos, variando la temperatura, fue para determinar en cuál condición o intervalo térmico la absorción del CO_2 es la óptima.

Los resultados de las isothermas de absorción en el intervalo de 350 y 600 °C, se presentan en la Gráfica 7. Al igual que los experimentos dinámicos, todas las isothermas comienzan en 100% en la escala del eje de las ordenadas para determinar los cambios en la masa que experimenta la muestra a consecuencia del proceso evaluado.

Primero, la isoterma de 350 °C que se encuentra sin aumento de masa significativo (no tiene pendiente) indica que el material modificado se comporta como el material puro. A pesar de la formación de la capa semilíquida de oxalato de sodio sobre la superficie del cerámico desde 290 °C,⁵¹ el zirconato de litio a esta temperatura baja no logra fragmentarse para permitir la absorción volumétrica del CO₂. Por lo anterior, no se promueve la difusión del gas hacia el “bulk” del material cerámico. Por ejemplo, Fauth, D., Frommell E., et al. modificaron el Li₂ZrO₃ con diferentes sales eutécticas binarias y terciarias (mezclas homogéneas de 2 o 3 sales) con el objetivo de mejorar la captación de CO₂. Los resultados mostraron que las sales binaria K₂CO₃/MgCO₃ y terciaria K₂CO₃/NaF/Na₂CO₃ promovieron una mayor captación de CO₂ en comparación con el material puro a 500 °C y 600-700 °C, respectivamente.²⁶ También, Peltzer, D., Mùnera, J., et al. realizaron pruebas con el Li₂ZrO₃ puro, modificándolo con carbonato de potasio (K₂CO₃). Encontraron que el material que contenía K₂CO₃ mostró una mejor capacidad en la captura de CO₂; además de presentar mejores propiedades después de la regeneración del material (absorción-desorción), ya que en el ciclo número 30 aún se mantuvo una eficiencia del 97% con respecto al primer ciclo.³⁰

Más adelante, se observó que este material modificado presentó una isoterma con pendiente positiva a 400 °C. Lo anterior indica que en esta condición, el material es capaz de realizar la absorción del CO₂. Después de esta temperatura, la captura de dióxido de carbono aumentó al incrementar la temperatura, entre 425 y 550 °C.



GRÁFICA 7. ANÁLISIS ISOTÉRMICO PARA EL OXALATO DE SODIO.

Particularmente, todas estas isoterma presentaron un comportamiento exponencial creciente de ganancia en masa a consecuencia de la formación del carbonato de litio en la muestra, donde: (1) el inicio de la captura se recorrió a menores valores de tiempo; mientras que la temperatura aumentó en la prueba, (2) la captura máxima se alcanzó en la parte final del experimento, donde únicamente las isoterma a 500 y 550 °C alcanzaron el equilibrio químico, región donde el cambio en la masa de la muestra no cambió significativamente como función del tiempo y (3) la fundición del oxalato de sodio, en conjunto con la fundición del carbonato de litio formado durante la captura, promueven la formación de la capa semilíquida que aumenta en tamaño a medida que la captura aumenta, beneficiando de esta forma, la difusión del CO_2 desde la fase gas hacia el “bulk” del material cerámico y aumentando por tanto, la cantidad de CO_2 absorbido.

Finalmente, la isoterma a 600 °C fue la que comenzó a absorber en el menor tiempo ($t < 3$ min), entre todas las condiciones probadas; sin embargo, durante el experimento la ganancia en masa no fue mayor en comparación al resto de las isotermas, ya que a partir de los 20 min, el porcentaje en masa se redujo, obteniendo un perfil con valores menores de captura de CO₂ en comparación al grupo de isotermas realizadas entre 425 y 600 °C.

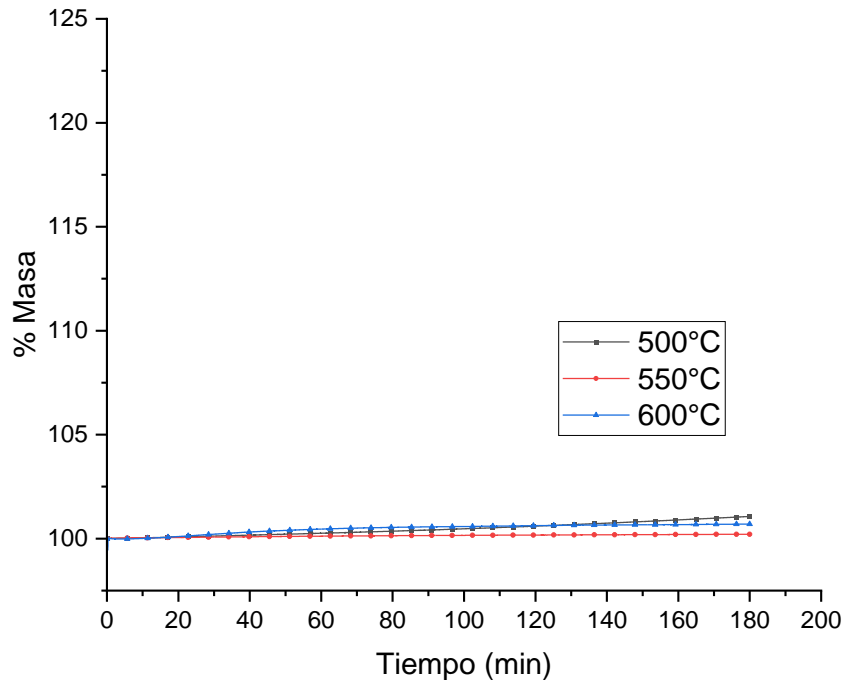
A continuación en la Tabla 2, se muestra el porcentaje en masa máximo logrado por la mezcla OxNa-Li₂ZrO₃, durante la captura de CO₂ a las diferentes temperaturas probadas de la Gráfica 7. Se observa que en el intervalo de 350 a 450 °C, el aumento en la muestra es creciente como función de la temperatura, pasando de 0.28% de captura a 350 °C hasta 23.53% en masa a 450 °C, logrando así un aumento de 84 veces entre estas temperaturas. Posteriormente, a partir de 500 °C, el aumento de masa se estabiliza hasta alcanzar una captura máxima de 22.20% a 550 °C. Después de esta temperatura, la capacidad de captura disminuyó considerablemente, ya que de 22.20% a 550°C, registró un decremento hasta 16.52% en masa a 600 °C, lo que implica una disminución en la capacidad de captura del gas. Finalmente, de acuerdo con los datos obtenidos en la Gráfica 7, se demostró que al aumentar la temperatura del sistema, también aumenta la capacidad de absorción del Li₂ZrO₃, hasta alcanzar un intervalo estable de captura entre 450 y 550 °C.

TABLA 2. PORCENTAJES EN EL AUMENTO DEL %MASA DE LA MUESTRA OxNa-Li₂ZrO₃.

T(°C)	350	400	425	450	500	550	600
% masa	0.28%	10.43%	18.31%	21.53%	21.54%	22.20%	16.52%

Para tener un punto de comparación claro entre el desempeño del zirconato de litio y la modificación con oxalato de sodio, se realizaron análisis termogravimétricos isotérmicos del material puro, los cuales se muestran en la Gráfica 8. Se decidió realizar la prueba en las tres temperaturas que se encuentran dentro del intervalo teórico óptimo de captura para el zirconato de litio. Por lo tanto, se eligió hacer experimentos a 500, 550 y 600 °C. La representación de la Gráfica 8, se encuentra con la misma escala que la Gráfica 7, de este modo se observa que todas las curvas correspondientes a las isothermas son casi planas, lo que indica bajos niveles de captura. En específico, la isoterma a 500 °C, sólo alcanzó un máximo de captura del 0.21% en masa; mientras que a 550 °C, el material puro logró captura 1.06 %; para finalmente a 600 °C aumentar su masa en tan sólo 0.70 %. Es decir, en todos los casos la captura fue menor o igual al 1% en masa a 180 min de reacción. Esto rectifica que el zirconato de litio, por sí mismo, no tiene la capacidad suficiente para absorber al CO₂.

Después de analizar los termogramas, se calcularon las eficiencias (ϵ) de captura correspondientes a cada isoterma realizada, tanto para el oxalato de sodio, como para el zirconato de litio puro. Es importante mencionar que la eficiencia calculada indica la capacidad para capturar al CO₂ con respecto al valor teórico máximo calculado para el Li₂ZrO₃ puro que corresponde al 28.74%, de acuerdo con la reacción 3. En la Tabla 3 se muestran las eficiencias para el cerámico puro. Todas ellas resultaron ser inferiores al 4%. En particular a 550 °C, se registró una captura casi nula cercano a cero (0.73%). Un ejemplo de cálculo de la eficiencia para el material puro y el modificado se muestra en el Anexo B.



GRÁFICA 8. ANÁLISIS ISOTÉRMICO PARA EL ZIRCONATO DE LITIO.

Por otro lado, la modificación del 90% zirconato de litio y 10% de oxalato de sodio benefició su proceso de captura en todo el intervalo de temperatura evaluado. La Tabla 4 muestra que a 350 °C aunque pareciera que no se captura nada porque la isoterma es casi plana, se logró una eficiencia de 1.11%, valor mayor al obtenido con el material puro a 550 °C. Posteriormente, a 400 °C se observó un aumento significativo en la eficiencia, alcanzando 40.26%. Este valor porcentual significa que en comparación al valor teórico máximo calculado para el zirconato de litio (28.74% masa), a esta temperatura se logró capturar el 40% de dicha cantidad teórica. Mientras que entre 450 y 550 °C, se alcanzaron eficiencias entre el 80 y 85%. En específico a 500 °C, la modificación con OxNa fue 22 veces superior; mientras que a 550 °C, se mejoró la captura 117 veces, ambas con respecto a la eficiencia lograda con el material puro a cada condición térmica.

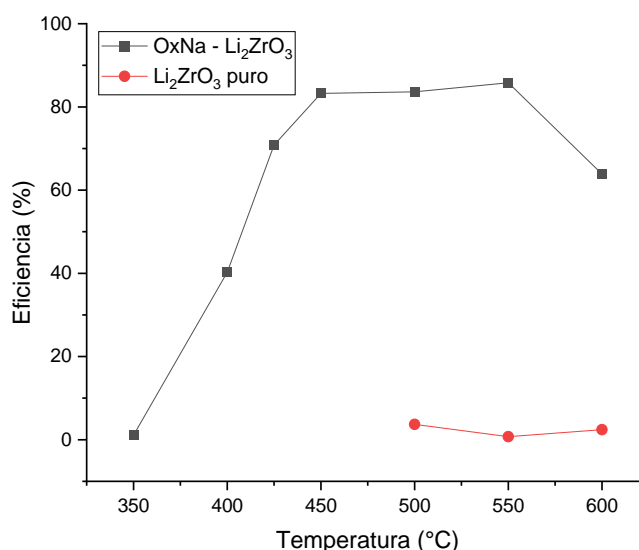
TABLA 3. EFICIENCIAS A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA Li_2ZrO_3 .

Eficiencia del zirconato de litio			
T(°C)	500	550	600
ϵ	3.71%	0.73%	2.43%

TABLA 4. EFICIENCIAS A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$.

T(°C)	350	400	425	450	500	550	600
ϵ	1.11%	40.26%	70.82%	83.25%	83.62%	85.82%	63.86%

Los valores de las Tablas 3 y 4 fueron graficados y presentados en la Gráfica 9. Es claro como el zirconato de litio puro absorbe pequeñas cantidades de CO_2 en el mismo intervalo de temperatura que el $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$, el cual tiene mayor capacidad de absorción. Además, se ve como el material modificado aumenta su eficiencia durante la captura, a medida que la temperatura se incrementa. Este aumento de temperatura beneficia la fundición del oxalato de sodio y carbonato de litio, que en conjunto pueden formar una capa semilíquida, permitiendo que se promueva la difusión del CO_2 .



GRÁFICA 9. EFICIENCIA VS. TEMPERATURA DEL MATERIAL PURO Y MODIFICADO.

Se observa que el material modificado presenta eficiencias similares entre 450 y 550 °C, lo que posiciona a este material como una opción viable y estable para mantener la captura en este intervalo de temperatura moderado. Lo anterior no sólo asegura la máxima absorción, sino también el intervalo de temperatura para la captura es menor con respecto a otros cerámicos de litio. Por ejemplo: Kenji et al. realizaron una modificación con carbonato de potasio al zirconato de litio, donde el %masa de captura de CO₂, a 450 y 500 °C, fue menor al 15 y 20%, respectivamente. Es decir, la eficiencia obtenida no fue mayor al 70%.⁵⁵ También Khokhani et al. mostraron resultados para una mezcla de zirconato de litio con carbonato de sodio (ver figura 12). Se muestra que para la temperatura de 650 °C, donde el proceso tiene su mayor capacidad de captura, no se logra alcanzar ni el 20% de captura en masa.²⁹

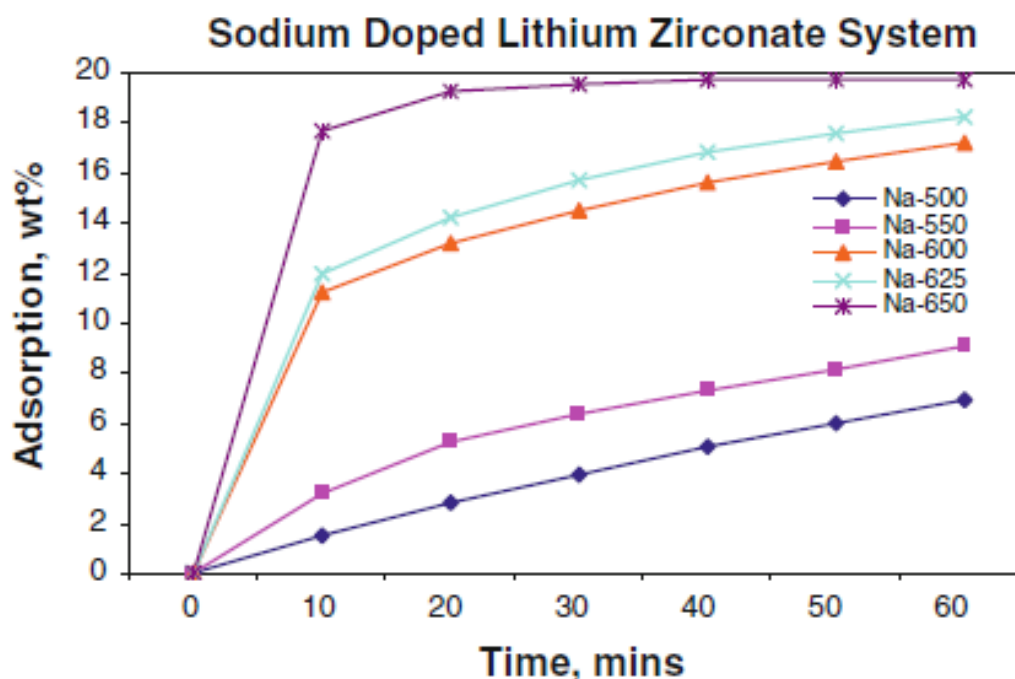


FIGURA 12. ABSORCIÓN DE CO₂ PARA EL Li₂ZrO₃ DOPADO CON SODIO.

Figura adaptada de: Sodium-Doped Lithium Zirconate Nano Squares: Synthesis, Characterization and Applications for CO₂ Sequestration. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61 (2), 316–320. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2629-y>.

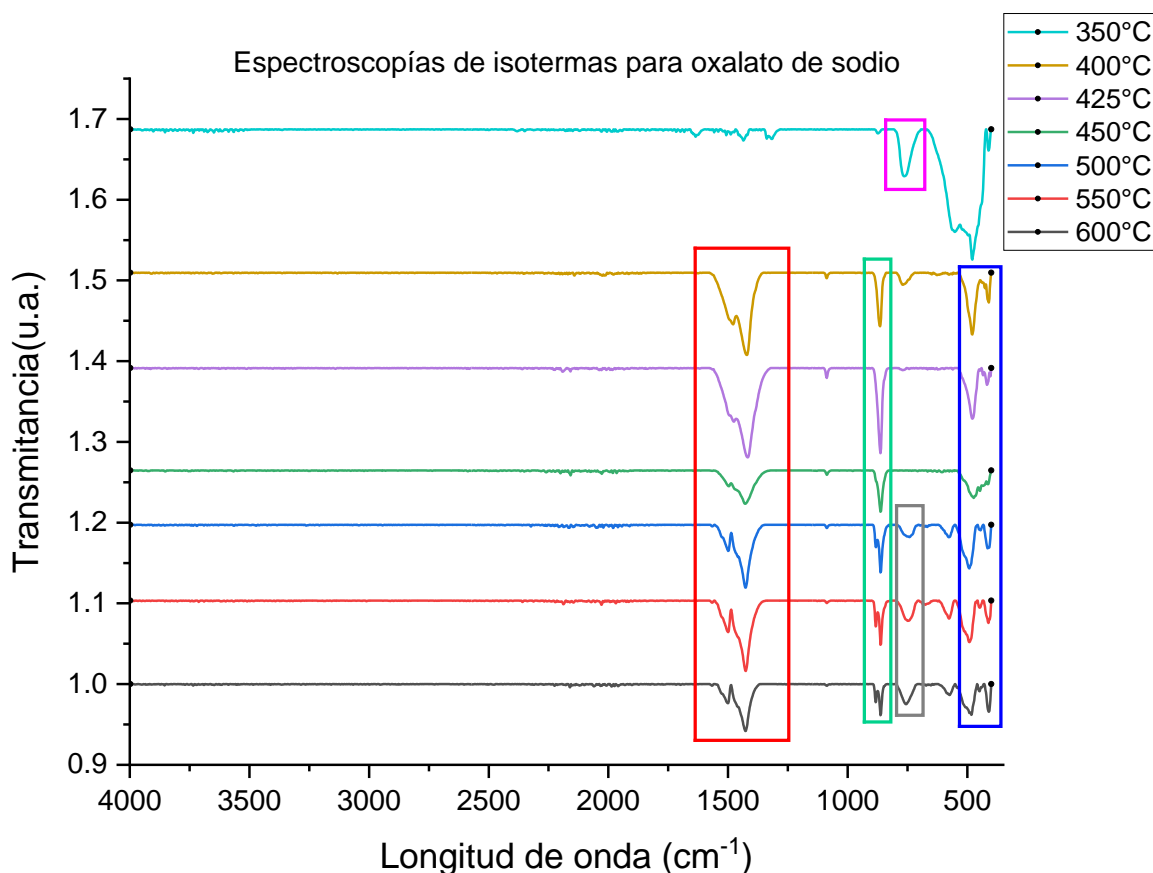
En resumen, debido al buen desempeño de absorción y buena estabilidad térmica entre 450-550 °C, se puede establecer que el material modificado mecánicamente con oxalato de sodio es un material atractivo para diversas aplicaciones industriales, donde se desea absorber CO₂ a temperaturas moderadas.

Después de realizar los análisis termogravimétricos, se realizaron otras pruebas de espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos X para los productos obtenidos de las isoterma con el CO₂ absorbido. Estos experimentos se realizaron con el objetivo de determinar cambios en la estructura y morfología del material después del proceso de captura. Primero, en la Gráfica 10, se presentan los **espectros de infrarrojo** para los productos obtenidos de las diferentes isoterma realizadas para el material modificado con oxalato de sodio.

Como se observa, la mayoría de las bandas de los espectros coinciden en todos los productos de las isoterma. Por ejemplo, la señal que indica que hubo una captura de CO₂ es la correspondiente al carbonato de litio (Li₂CO₃), que se hace presente a una longitud de onda de aproximadamente 1400 cm⁻¹, zona señalada en cuadro rojo en la Gráfica 10.⁵⁶ La siguiente señal a 850 cm⁻¹ está presente en todos los espectros, con excepción a la isoterma de 350°C. Esta señal corresponde a la vibración del enlace Zr-O presente en el dióxido de zirconio (ZrO₂), señalada en el cuadro verde.⁵⁷ La ausencia de esta señal en la isoterma a 350 °C es debida a la casi nula captura de CO₂, lo que evitó la formación del óxido de zirconio a esta condición térmica. Por otro lado, la isoterma de 350 °C tiene una banda en 750 cm⁻¹ que indica la presencia del zirconato de litio. Esta banda por el contrario, disminuye su intensidad a medida que la temperatura de la isoterma

aumenta, ya que la formación del ZrO_2 y disminución del Li_2ZrO_3 se ven favorecidas a medida que la captura aumenta.

Asimismo, en 600 cm^{-1} está otra señal que muestra la formación del carbonato de litio, indicando el CO_2 que se ha capturado en el material.⁵⁸ Esta señal se hace más notable en las isoterma de 500, 550 y 600 °C (señales en cuadro azul); esto indica que el material se encuentra en el intervalo de temperaturas con la eficiencia más alta para absorber el gas, lo cual coincide con los resultados previamente presentados en el análisis isotérmico (Gráfica 8) y en el cálculo de la eficiencia de cada isoterma (Tabla 4).



GRÁFICA 10. ESPECTRO DE INFRARROJO DE DIFERENTES ISOTERMAS PARA EL OXALATO DE SODIO.

Finalmente, alrededor de 500 cm^{-1} , en todas las isoterma se presenta una señal (cuadro azul), esta corresponde al enlace oxígeno-

metal que pertenece en este caso a la sal agregada mecánicamente: el oxalato de sodio.⁵⁹ En resumen, los espectros de IR evidenciaron el proceso de captura, ya que se observó el aumento de bandas asociadas a la formación de los productos de la reacción 3, Li_2CO_3 y ZrO_2 , a la par de la disminución de bandas relacionadas con la presencia del zirconato de litio inicial (Li_2ZrO_3).

La siguiente técnica de caracterización en la Gráfica 11, corresponde a la **difracción de rayos X** de polvos realizada para cada uno de los productos de las isotermas del material modificado con oxalato de sodio. Con esta técnica se comparan a las fases cristalinas presentes en el material antes y después de la captura de CO_2 .

Al comparar los difractogramas de los productos de las isotermas con los difractogramas del Li_2ZrO_3 puro y del modificado con OxNa (Gráfica 3), se marcaron las señales correspondientes a cada caso. Primero, en el difractograma del OxNa- Li_2ZrO_3 (color negro) en diferentes puntos, por ejemplo a 17° y 34.2° , se marcaron con un asterisco verde las señales que corresponden al oxalato de sodio, y a su vez, se indicaron en cada isoterma donde se hacían presentes estas señales. Esta señal debe preservarse, ya que el oxalato de sodio no reacciona con alguna especie química presente.

Por otro lado, con un punto negro se marcaron las reflexiones relacionadas con el zirconato de litio. Estas señales de igual forma aparecen en todas las isotermas en aproximadamente 26.6° y 42.5° . Sin embargo, su intensidad cambia como función de la temperatura de trabajo. Estas señales están presentes, ya que siempre existe una parte del material que no reacciona, de lo contrario se hubiera alcanzado el máximo de captura teórico. También para el Li_2ZrO_3 entre

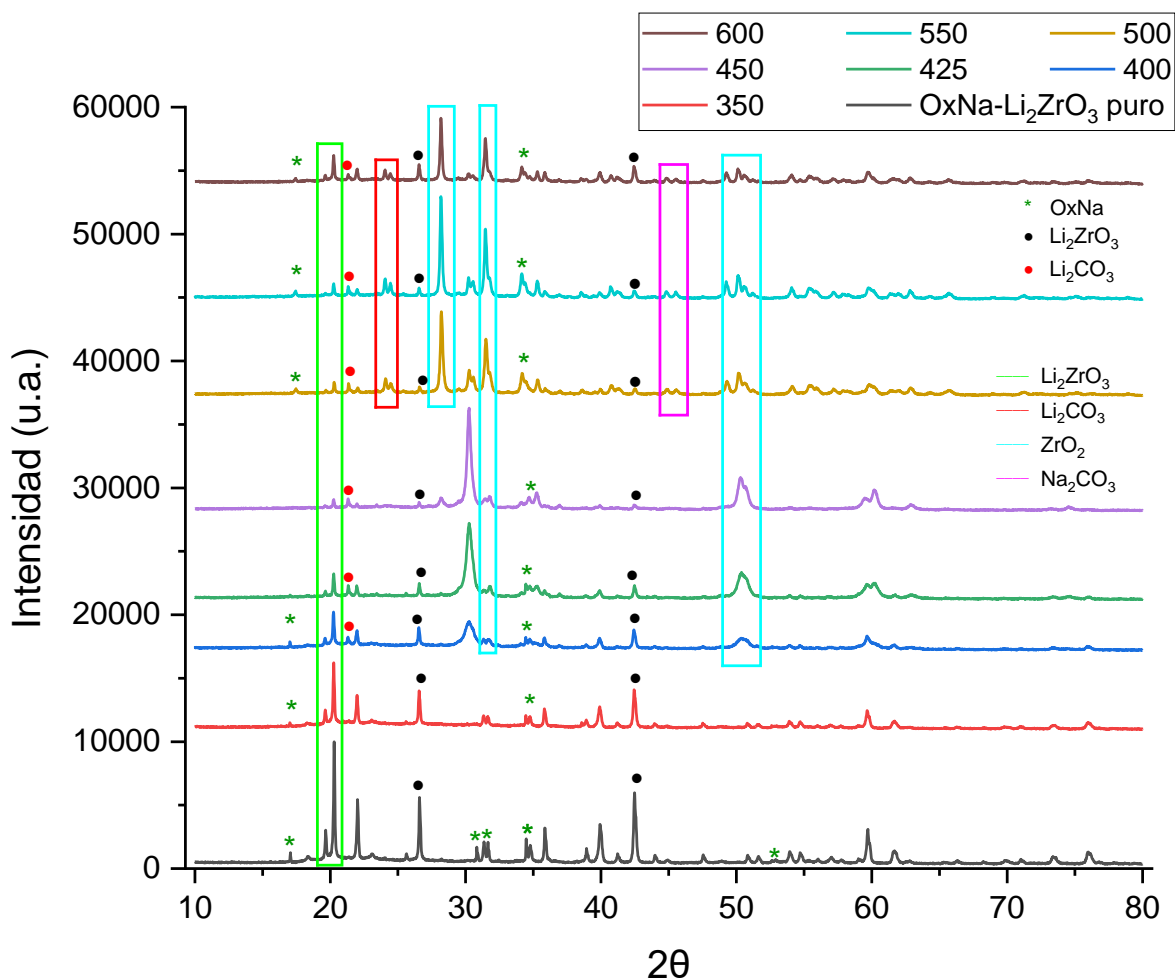
10° y 22° aproximadamente se marcó con un cuadro verde, las señales para este cerámico. Estas señales son más intensas para el material sin capturar, debido a que aún no ocurre ninguna reacción, y por lo tanto, sólo se tiene la mezcla del OxNa-Li₂ZrO₃; sin embargo, entre 350-425 °C todavía se observan bien definidas sus reflexiones, debido a que la eficiencia de captura fue baja en esos casos. Lo anterior cambia al aumentar la temperatura, ya que estas señales se hacen cada vez más débiles y menos definidas, evidenciándose la razón de porque entre 450-600 °C, donde ocurre la máxima captura, esta señal es casi inexistente debido a que el material ha reaccionado casi por completo, y por tanto, ya no está presente el Li₂ZrO₃. Estos datos se compararon con las tarjetas de identificación JCPDS 00-075-2157 y 96-810-3691, relacionadas con las fases cristalinas del Li₂ZrO₃ y OxNa, respectivamente.

Esto cambia en el resto de los difractogramas, como consecuencia de la reacción del Li₂ZrO₃ con el CO₂, se espera que existan señales de ZrO₂ y Li₂CO₃, de acuerdo con la reacción 3. En la Gráfica 11 se observa que a partir de 350 °C, las señales marcadas con un círculo rojo a los 21.3° se pueden asociar a la formación Li₂CO₃, aunque el proceso de captura fue bajo, si se lleva a cabo la reacción esperada. Por otra parte, cuando la captura es mayor se forma una nueva señal a los 30.2° (cuadro rojo). Esta señal se comparó con la tarjeta de identificación JCPDS 96-153-9644 del carbonato de litio.

Asimismo, con la tarjeta de identificación JCPDS 96-152-8985, se asignaron las señales que están dentro de los cuadros azules, las cuales corresponden a la fase cristalina del ZrO₂. Estas señales se encuentran a 28.2°, 31.5°, 49.3° y 50.3°, donde es claro que su

intensidad es mayor en aquellas muestras con la mayor eficiencia de captura (450-550 °C).

Por otra parte, se encontraron algunas señales posiblemente atribuibles al carbonato de sodio (Na_2CO_3). Este compuesto se puede generar por la descomposición parcial del oxalato de sodio que toma lugar a temperaturas mayores a 290 °C y la posterior reacción con el CO_2 de la fase gaseosa.⁵¹ De acuerdo con la tarjeta de identificación JCPDS 96-901-1306, la señal de intensidad baja que se encuentra en aproximadamente 45° (cuadro rosa) en los patrones de difracción de las isotermas a 500-600 °C, puede ser atribuida a esta fase de sodio.



GRÁFICA 11. DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS ISOTERMAS de OxNa- Li₂ZrO₃.

Finalmente, conociendo las señales que corresponde a cada uno de los compuestos descritos anteriormente, las muestras pueden ser divididas en dos grupos. En el primer grupo se tienen señales similares para el material sin capturar y las isoterma de 350, 400 y 425 °C, donde hay captura de CO₂ baja y por tanto, las reflexiones del zirconato de litio y el oxalato de sodio predominan sobre las señales de los productos: Li₂CO₃ y ZrO₂. En contraparte, las isoterma de 450, 500, 550 y 600 °C, muestran prioritariamente las señales de los productos (ZrO₂ y Li₂CO₃) más intensas; mientras que las reflexiones del zirconato de litio tienden a disminuir como función de la temperatura. Estos resultados apoyan que el intervalo óptimo para que ocurra la captura de dióxido de carbono, y por lo tanto la reacción 3₂ está localizado entre 450 y 600 °C, donde el cerámico de litio ha disminuido significativamente; sin embargo, hay que recalcar que la máxima capacidad de captura de CO₂ se tiene 500 y 550 °C.

Después de analizar a los productos de las isoterma a través de las técnicas de DRX y espectroscopía IR, se decidió continuar el análisis de las muestras de OxNa-Li₂ZrO₃ sin capturar y de sus dos isoterma, donde se encontraron las máximas eficiencias de captura: 500 y 550 °C. En este caso, se hizo un **análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)**. En la Figura 12, se muestran las micrografías del cerámico modificado con oxalato de sodio antes del proceso de captura; mientras que, en las Figuras 13 y 14 se muestran las micrografías de los productos evaluados en las temperaturas de 500 y 550 °C, respectivamente.

Primero en la Figura 13 A, se presenta el SEM del Li₂ZrO₃ donde se observa un tamaño de partícula entre los 0.6 y 1.7 μm. Además, al comparar este resultado con los obtenidos para el zirconato de sodio

puro sintetizado por el método de estado sólido de Mendoza, Martínez, Pfeiffer & Gómez,⁶⁰ en general se observa una morfología similar, por lo que se establece que el cerámico fue sintetizado correctamente. También, se observa que el material no es poroso, lo cual rectifica los resultados obtenidos en la fisisorción de N₂ (Gráfica 4 y Tabla1). Por otro lado, en la figura 13 B, se observa el SEM de la mezcla mecánica OxNa-Li₂ZrO₃ antes de la captura de dióxido de carbono. Comparando estas dos figuras, se observa que sus morfologías son similares debido a que a la composición es de 90% zirconato de litio y solo 10% de oxalato de sodio.

Comparando la Figura 13 B con las Figuras 14 y 15 (a 500 y 550 °C, respectivamente) se observa el cambio en la morfología del material, después de las pruebas de captura, ya que se forman una especie de agujas. Este es un cambio estructural en el material, obteniendo una nueva morfología, correspondiente al carbonato de sodio, detectado por DRX en las muestras debido a la descomposición del oxalato de sodio y su posterior reacción con el CO₂.⁶¹ Como se mencionó con anterioridad, el OxNa se descompone a temperaturas mayores a los 290 °C, sin embargo, entre mayor es la temperatura mayor será la descomposición.⁵¹ Por esta razón en la Figura 15 se observa una mayor presencia de estos filamentos, caso donde en la Figura 14 apenas son visibles; mientras que en la Figura 13 son inexistentes.

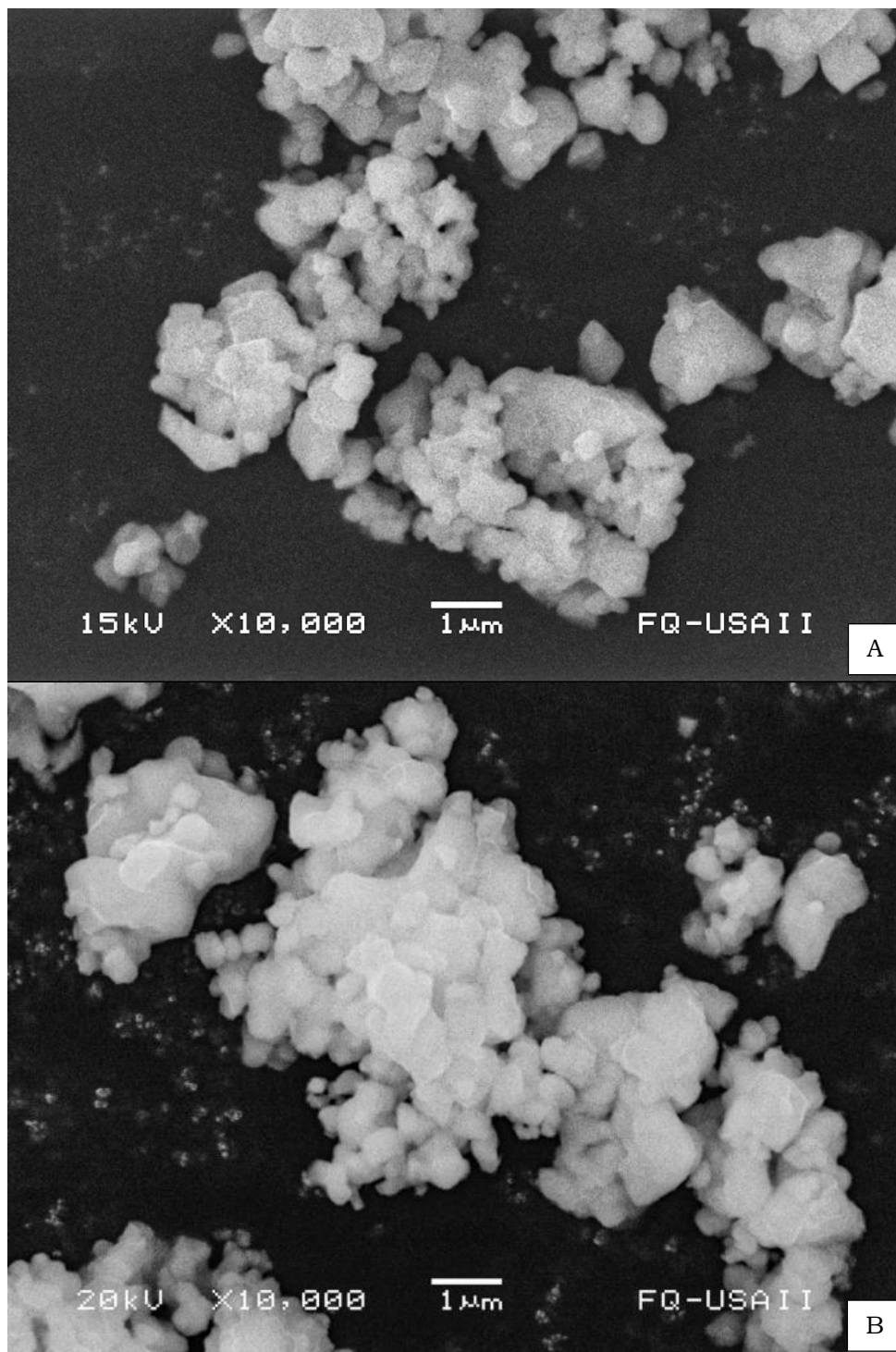


FIGURA 13. IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM) PARA EL Li_2ZrO_3 PURO (A) Y EL $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ (B) ANTES DE LA ETAPA DE CAPTURA.

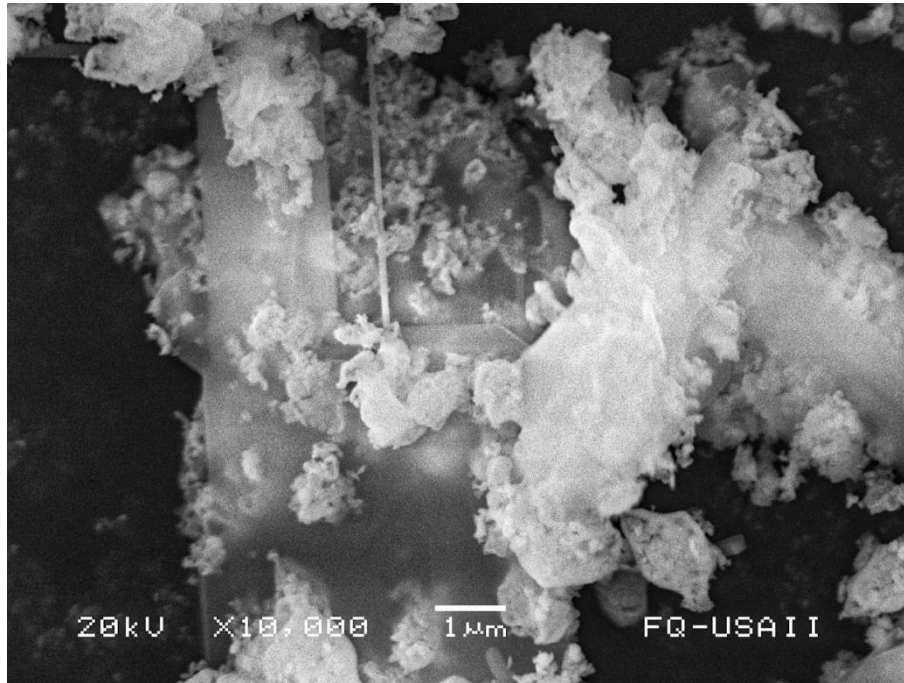


FIGURA 14. IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM) PARA EL OxNa-Li₂ZrO₃ ISOTERMA DE 500°C.

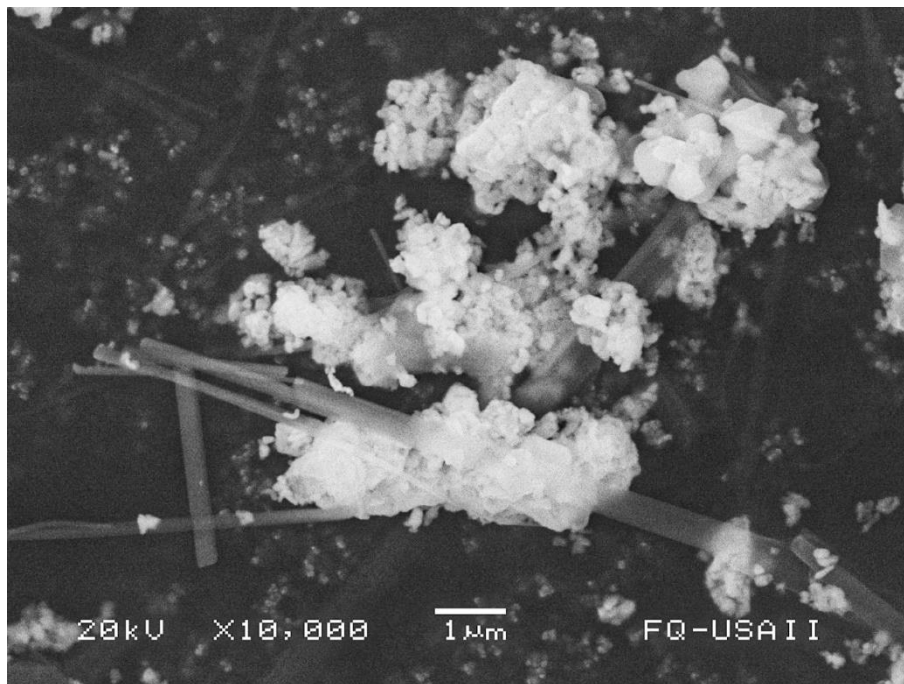
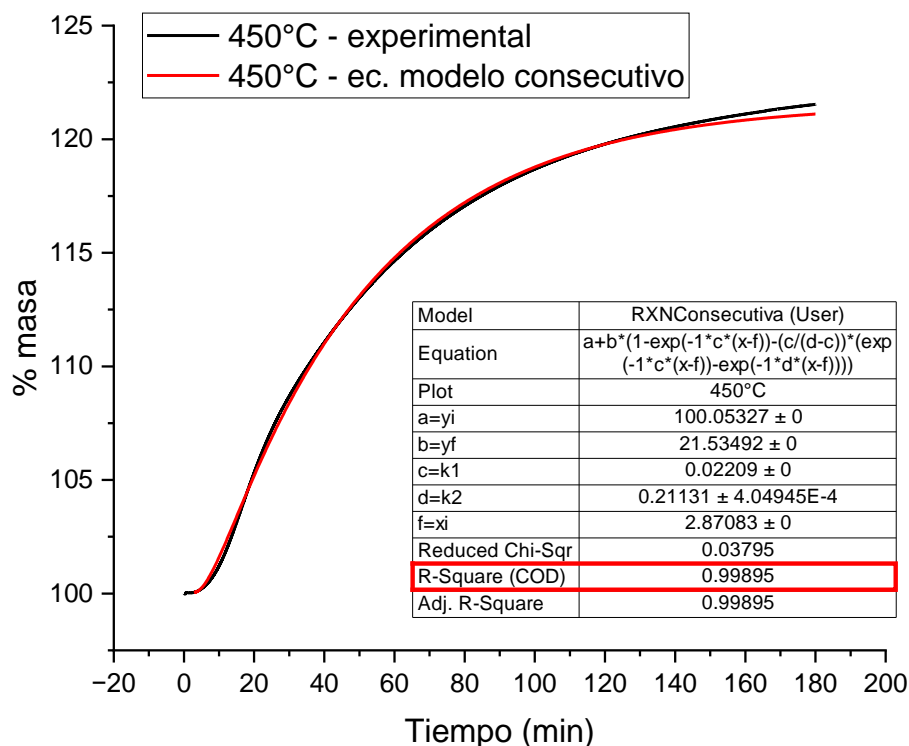


FIGURA 15. IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (SEM) PARA EL OxNa-Li₂ZrO₃ ISOTERMA DE 550°C.

c) Análisis cinético para el cálculo de las isothermas con OxNa-Li₂ZrO₃

Para el análisis cinético de las muestras de OxNa-Li₂ZrO₃ tratadas a las diferentes temperaturas (400-600 °C), se utilizó como base el modelo propuesto por Mendoza, Martínez, Pfeiffer & Gómez,⁶⁰ donde en vez de proponer una ecuación con dos exponenciales, asumiendo dos reacciones en paralelo, en este nuevo modelo se propone una reacción consecutiva conformada por dos procesos: captura superficial seguido de la captura volumétrica. En este caso, se busca ajustar las isothermas al modelo consecutivo, con el fin de encontrar los valores correspondientes para las constantes de rapidez de reacción, k_1 y k_2 , de las diferentes isothermas de la Gráfica 7. Recordando que en dicha gráfica se evaluó el desempeño de absorción de CO₂ en presencia del material modificado de OxNa-Li₂ZrO₃, variando la temperatura del sistema entre 350 y 600 °C.

A continuación, se muestra el mejor resultado obtenido a través del ajuste con el modelo consecutivo de absorción. La isoterma que tuvo el mejor ajuste fue la realizada a 450°C, teniendo un factor de correlación (r^2) de 0.9990, como se observa en la Gráfica 12.



GRÁFICA 12. ISOTERMA DE 450°C CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN.

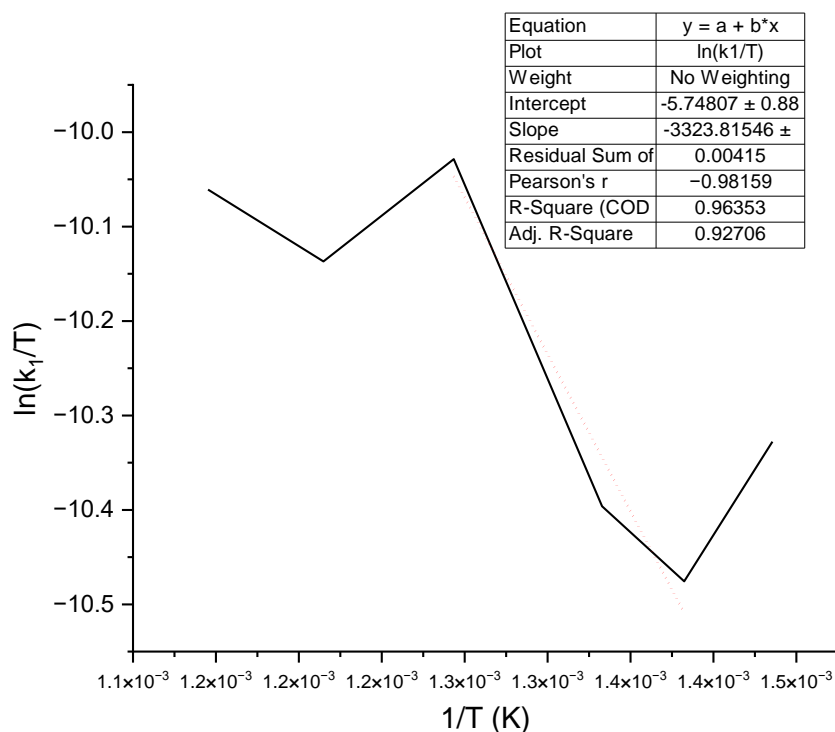
Como se aprecia en la Gráfica 12, el modelo se ajusta muy bien para esta temperatura. En el Anexo C, se muestra el ajuste cinético de todas las isotermas, dando una explicación detallada de la metodología de cálculo realizada. En la Tabla 5, se encuentra un resumen de los resultados obtenidos para las seis isotermas analizadas con la ecuación 12 (ver Anexo C), donde el parámetro “a” corresponde al porcentaje en masa inicial de la captura de CO₂ con la modificación OxNa-LiZrO₃; mientras que, el parámetro “b” corresponde al porcentaje en masa final de la captura; “c y d” son las constantes de rapidez para la captura superficial y volumétrica de CO₂ (k₁ y k₂); finalmente, el valor de “f” corresponde al tiempo en el que inicio la captura de CO₂.

TABLA 5. CORRECCIÓN DE ISOTERMA CON MODELO CINÉTICO DE REACCIONES CONSECUTIVAS.

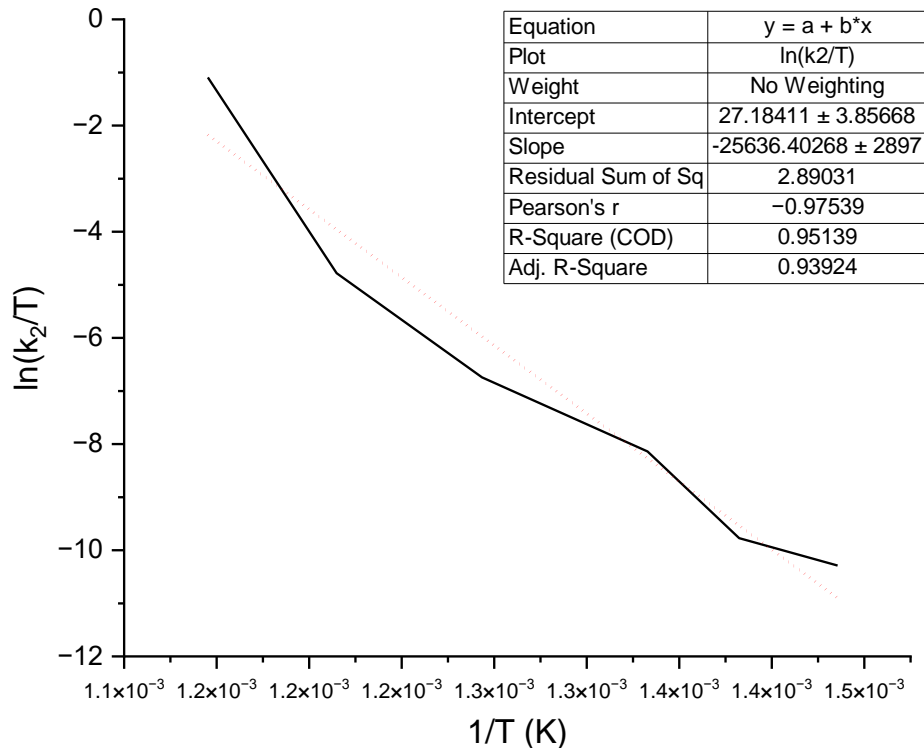
°C	600	550	500	450	425	400
a = y_{inicial}	100	99.910	99.824	100.053	99.987	100.101
b = y_{final}	15.282	22.197	21.632	21.535	18.327	10.427
c = k₁	0.037	0.033	0.034	0.022	0.020	0.022
d = k₂	293.059	6.915	0.910	0.211	0.040	0.023
f = x_{inicio}	0.004	1.188	4.217	2.871	0.404	12.198
r²	0.9018	0.9979	0.9979	0.9990	0.9925	0.9900

En la tabla anterior, se aprecia que el modelo se ajusta muy bien al proceso real, ya que se obtuvieron factores de correlación (r^2) mayores a 0.99, a excepción de la isoterma de 600 °C, donde se obtuvo una r^2 de 0.9018. Lo anterior indica que el modelo si predice correctamente el comportamiento de las isotermas, asumiendo que el proceso de captura ocurre de forma consecutiva, obteniendo así r^2 muy cercanas a la unidad para el intervalo de temperatura de 400 a 550 °C. Además en este intervalo de temperatura moderada, se observa una tendencia proporcional, ya que a mayor temperatura, mayor será el valor de las constantes de rapidez, es decir las reacciones ocurren a mayor rapidez. Por lo que se puede decir que la mejor temperatura de captura de CO₂ con la modificación con oxalato de sodio se encuentra entre los 450 y 500 °C; sin embargo, en la isoterma de 600 °C es donde se tiene el peor factor de correlación, ya que en esta isoterma rompe con la tendencia de que a mayor temperatura mayor captura. Recordando que a esta temperatura, la eficiencia (ϵ) del material disminuyó 22% (ver Gráfica 9). También en la Tabla 5 se corrobora que las constantes de rapidez para la absorción volumétrica y adsorción superficial de CO₂ se ven beneficiadas a temperaturas más altas, ya que a los 600 °C se obtuvo valores para k_1 y k_2 de 0.037 y 293 min⁻¹, respectivamente.

Posterior al ajuste cinético, se tomaron los valores de las constantes de rapidez k_1 y k_2 para ajustar su comportamiento con base a lo establecido en el modelo de la ecuación de Eyring de la ecuación 13. Los resultados de dicho ajuste se muestran en las Gráfica 13 (donde se realizó el ajuste lineal en el intervalo donde existe linealidad) y Gráfica 14 (donde se ajustó el modelo lineal sobre toda la recta). A partir del ajuste lineal se determinan los valores del cambio de la entalpía (ΔH^\ddagger) y entropía (ΔS^\ddagger) de formación del complejo activado, para los dos procesos involucrados en la captura global del CO_2 : (1) la adsorción superficial y (2) la absorción volumétrica.



GRÁFICA 13. GRÁFICA DE EYRING PARA LA CONSTANTE DE RAPIDEZ PARA LA ADSORCIÓN SUPERFICIAL DE CO_2 .



GRÁFICA 14. GRÁFICA DE EYRING PARA LA CONSTANTE DE RAPIDEZ PARA LA ABSORCIÓN VOLUMÉTRICA DE CO₂.

A partir de las pendientes y ordenadas al origen de las ecuaciones de la línea recta de las gráficas anteriores, se determinó el valor de las entalpías y entropías de activación para cada proceso. Los resultados de ambos potenciales termodinámicos se muestran en la Tabla 6. La explicación detallada del cálculo de ambos parámetros a partir de la forma lineal de la ecuación de Eyring se muestra en el Anexo C.

TABLA 6. RESULTADOS OBTENIDOS CON LA ECUACIÓN DE EYRING PARA ΔH^\ddagger Y ΔS^\ddagger .

	k₁	k₂	Unidades
m	-3,323.815	-25,636.403	K
b	-5.748	27.184	Adimensional
ΔH^\ddagger	27.634	213.141	J·mol ⁻¹
ΔS^\ddagger	-0.245	0.0285	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

De acuerdo con los datos obtenidos en las Gráficas 13 y 14 , el proceso superficial (k_1) comienza a tener un comportamiento lineal a los 500 °C, mientras que, k_2 desde 550 °C. Las pendientes están relacionadas con los cambios en la entalpía para la formación de los complejos activados. En ambos casos, los valores son positivos, es decir, son procesos endotérmicos donde el sistema necesita energía para que se lleve a cabo la formación del complejo. Sin embargo, se puede observar que para el proceso de absorción volumétrica se requiere 10 veces más energía que para el proceso de adsorción superficial, esto porque se debe primero fundir la sal (oxalato de sodio), para que el proceso pueda iniciar.

Por otra parte, se puede observar un cambio en los valores para la entropía. Primero, para el proceso superficial, la entropía toma un valor negativo asociado a que el proceso de formación del complejo activado es no espontáneo; mientras que, para el proceso volumétrico, la entropía al ser positiva favorece al proceso en aspectos de espontaneidad y entrópicos.

Asimismo, de acuerdo con los criterios de espontaneidad termodinámicos, para el primer proceso (ΔH^\ddagger positiva y ΔS^\ddagger negativa) para k_1 , el proceso siempre será no espontáneo independientemente de la temperatura de reacción, ya que el proceso superficial no está favorecido ni entálpica, ni entrópicamente. Por su parte el proceso volumétrico (asociado con k_2), es el más favorecido para la captura de CO_2 , ya que se encuentra en el caso donde no es favorecido entálpicamente, pero si entrópicamente (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son positivas). Así, el proceso absorción volumétrica será espontáneo, si se lleva a cabo a condiciones de temperaturas altas.

CONCLUSIONES

El cerámico zirconato de litio en su fase monoclinica se sintetizó correctamente por medio de una reacción en estado sólido modificado. Posteriormente, por medio de SEM se demostró que el material puro es no poroso y denso. En general, las modificaciones mecánicas con diferentes sales: borato, oxalato, acetato y nitrato de sodio no causaron cambios en las características primarias del cerámico puro. A excepción que, todos los materiales modificados presentaron mayores volúmenes absorbidos de N₂ y áreas superficiales específicas.

Posteriormente, las pruebas de captura de CO₂ mostraron que el zirconato de litio puro es un material cerámico estable térmicamente y capaz de captar CO₂ a temperaturas altas; sin embargo, tiene una eficiencia no mayor al 4%, lo que lo vuelve un material no funcional para la captura del gas contaminante. Por el contrario, la modificación con todas las sales de sodio aumentó entre 22 y 117 veces la capacidad del cerámico para captar CO₂, cumpliéndose así, la hipótesis de que la adición de sales de sodio superaría o mejoraría el rendimiento del cerámico original. Específicamente, los materiales con oxalato y borato de sodio presentaron el mejor desempeño para capturar CO₂ en las pruebas dinámicas.

Posteriormente, se analizó el comportamiento del material con oxalato de sodio por su buen desempeño de absorción. De acuerdo con los experimentos isotérmicos, a 350 °C se comporta similar al material puro, es decir, captura bajas cantidades de CO₂. Por el contrario, a temperaturas mayores a 600 °C, la eficiencia decae, debido a la activación del proceso de desorción del gas. Por lo que las condiciones óptimas de captura de CO₂ para este material están en el intervalo de 450 a 550 °C. La última temperatura fue la condición óptima para

obtener la mayor eficiencia de captura (85.8%). Por lo tanto, el funcionamiento del material se vio favorecido a temperaturas altas, ya que por debajo de 400 °C, la modificación con esta sal no fue eficiente.

Se obtuvieron tamaños de partícula de entre 0.6 y 1.7 μm para el zirconato de litio. Por otro lado, posterior al proceso de captura, se observaron cambios en la composición (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 y ZrO_2) y morfología del material.

Las isothermas fueron ajustadas adecuadamente con el modelo de captura de CO_2 consecutivo. Este modelo ajustó bien para las temperaturas en el intervalo óptimo; mientras que para 600 °C, el modelo no fue tan efectivo, debido a que el proceso de desorción no está considerado en la ecuación del modelo cinético. Por lo tanto, este modelo puede predecir el comportamiento del material modificado con oxalato de sodio durante la captura superficial y volumétrica de CO_2 . Asimismo, el ajuste con el modelo de Eyring mostró que el proceso superficial es no espontáneo; mientras que, el volumétrico es un proceso que se favorece a temperaturas altas.

Se cumplió con el objetivo principal, ya que se analizó, sintetizó y caracterizó al zirconato de litio puro y modificado mecánicamente con sales de sodio. Se establecieron que las sales más eficientes para la captura fueron el oxalato y borato de sodio, optimizando su capacidad de captura hasta en un 80%. Finalmente, se demostró que una mezcla 10% oxalato de sodio y 90% zirconato de litio, aumenta la capacidad del cerámico para absorber CO_2 a temperaturas altas, beneficiando el uso de este material para fines industriales. También, se dejar una posible rama de investigación para la mezcla con borato de sodio, que mostró características similares al oxalato de sodio.

ANEXO A

Cálculos a partir de la técnica de fisisorción de N₂

Para estimar el volumen en la monocapa (V_m); así como, el área superficial específica (S_{BET}) se utilizó la ecuación de BET en forma lineal:

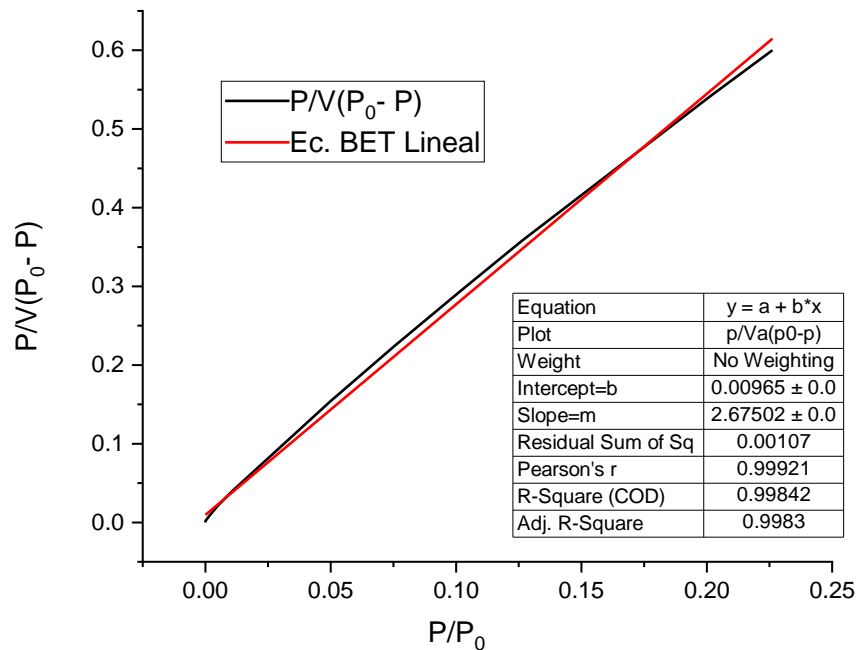
A partir de la ecuación 1, se muestra el desarrollo para obtener la forma lineal de la ecuación de BET:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0} \right]} \rightarrow \frac{V(P_0 - P)}{P} = \frac{V_m \cdot C}{1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0}}$$

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0}}{V_m \cdot C} \rightarrow \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 5})$$

y = b + m x

De esta forma, se tomaron los puntos obtenidos desde los valores 0 hasta 0.25, obteniendo la siguiente línea recta:



GRÁFICA 15. AJUSTE LINEAL A PARTIR DEL MODELO DE BET.

Para determinar los valores para el volumen de monocapa, fue necesario relacionar los valores de la pendiente (m) y la ordenada al origen (b) de la línea recta de la Gráfica 15:

$$\frac{m}{b} = \frac{\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}}{\frac{1}{V_m \cdot C}} \rightarrow C = \frac{m}{b} + 1 = 181.45$$

$$b = \frac{1}{V_m \cdot C} \rightarrow V_m = \frac{1}{b \cdot C} = 0.38 \frac{cm^3}{g} \quad (\text{Ec. 6})$$

Mientras que, para el cálculo del área superficial específica se utilizó la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

S_{BET} = Área superficial específica [=] m^2/g

V_m = Volumen de monocapa [=] mol/g

V = Volumen de un gas ideal [=] $22,400 \text{ mL/mol}$

N_A = Número de Avogadro [=] $6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$

σ = Radio de una molécula de nitrógeno [=] $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{moléculas de } N_2$

Sustituyendo las constantes en la ecuación, se obtiene:

$$S_{BET} = \frac{0.3762 \text{ cm}^3/\text{mol}}{22,400 \text{ mL/mol}} \cdot 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \cdot 16.2 \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{moléculas de } N_2}$$

Por lo tanto, se obtuvieron el siguiente resultado:

$$S_{BET} = 1.64 \frac{m^2}{g}$$

Los resultados de V_m y S_{BET} , para todos los materiales, se reportaron en la Tabla 1.

ANEXO B

Cálculo de la eficiencia

Se calcula la eficiencia (ϵ) de captura de CO₂ teórica, de acuerdo con la reacción 3. Tomando en cuenta las masas moleculares (MM). La captura teórica se calcula de la siguiente forma:

TABLA 7. MASAS MOLECULARES DE COMPUESTOS DE LA REACCIÓN 3.

Reactivos	Masa molecular (g/mol)
Li ₂ ZrO ₃	153.11
CO ₂	44.01
Productos	Masa molecular (g/mol)
Li ₂ CO ₃	73.89
ZrO ₂	123.22
∑ PM productos	197.109

$$\% \text{ captura teórica} = \frac{\sum MM \text{ productos}}{MM \text{ Li}_2\text{ZrO}_3} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\% \text{ captura teórica} = \frac{197.109 \text{ g/mol}}{153.11 \text{ g/mol}} \cdot 100 = 28.74\%$$

En este caso, se hará la memoria de cálculo para la temperatura de 550 °C.

- 1) El cálculo se realiza con el punto de captura máxima de la isoterma en cuestión, en este caso fue de 22.20%.
- 2) Tomando en cuenta que la composición del material OxNa-Li₂ZrO₃ es 10%-90%, respectivamente. Para esto se hace la normalización por masa:

$$90\% - 22.20\%$$

$$100\% - X$$

$$X = \% \text{ captura real} = \frac{100\% \cdot 22.1973\%}{90\%} = 24.6637\% \quad (\text{Ec. 9})$$

3) Se calcula la eficiencia obteniendo el resultado de la captura real de material (ecuación 9) y se relaciona con la captura teórica:

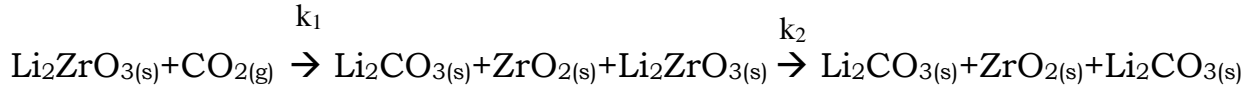
$$\text{Eficiencia } (\epsilon) = \frac{\% \text{ Captura real}}{\% \text{ Captura teórica}} = \frac{24.6637\%}{28.7402\%} = 85.82\% \quad (\text{Ec.10})$$

4) Este proceso se repite para cada una de las isotermas realizadas.

ANEXO C

Análisis cinético de las isotermas de absorción de CO₂

Para realizar estas gráficas basadas en el modelo cinético de pseudo primer orden, se propuso el siguiente sistema de reacción consecutivo:



De acuerdo con el modelo cinético para ecuaciones consecutivas, donde se considera que las reacciones no son reversibles y a $t = 0$, la concentración de los productos es cero, obteniéndose la siguiente ecuación:⁶⁰

$$\text{Difusión en \%masa} = \%masa_{inicial} + \%masa_{final} \left[1 - e^{-k_1 t} - \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] \quad (\text{Ec. 11})$$

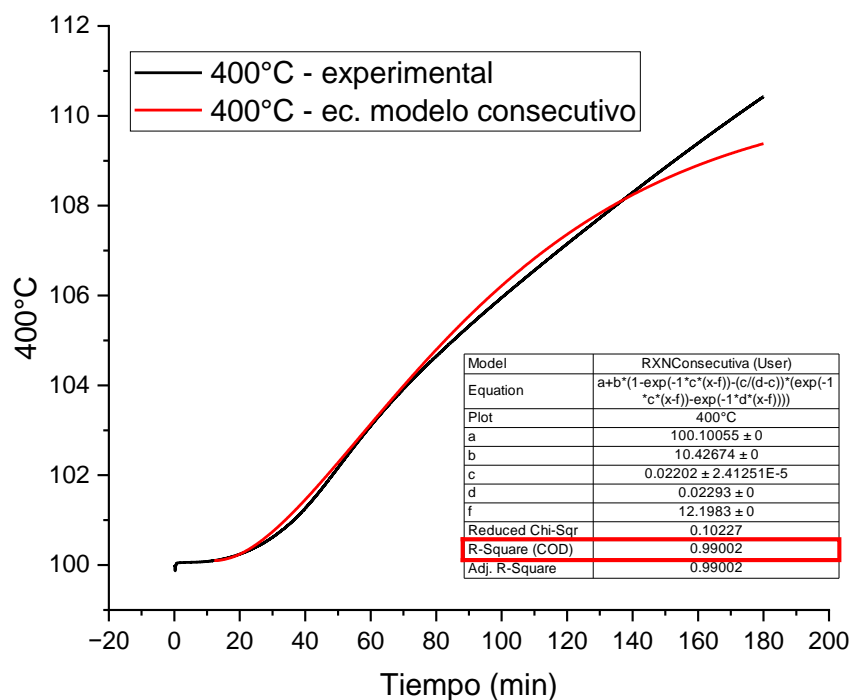
Al sustituir los parámetros utilizados en el programa OriginPro, la ecuación cinética queda expresada de la siguiente forma:

$$y = a + b \left[1 - e^{-c(x-f)} - \left(\frac{c}{d-c} \right) (e^{-c(x-f)} - e^{-d(x-f)}) \right] \quad (\text{Ec. 12})$$

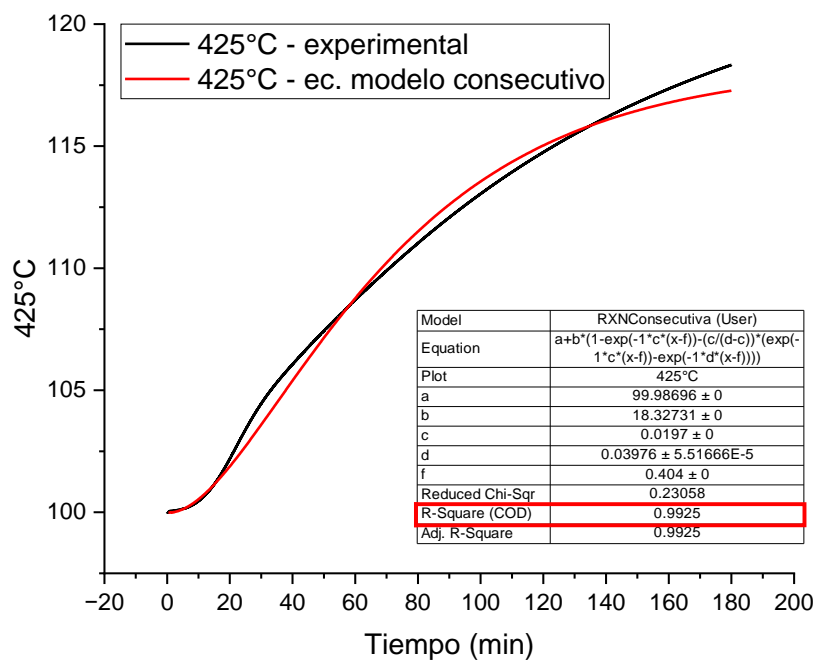
Para realizar los ajustes, fue necesario establecer el intervalo donde se calcularía la isoterma con el modelo no lineal; por lo tanto, se eligió un punto inicial y uno final sobre la isoterma experimental. Después se fijaron ciertos valores, por ejemplo a, b, f, y ya sea, c o d, dejando sólo un valor como variable en la ecuación.

Para alcanzar el coeficiente de correlación (r^2) más cercana a uno, se fijó k_1 y luego k_2 o viceversa hasta obtener un buen ajuste con el modelo. También, hay que mencionar que las k_1 debió ser siempre menor a k_2 , para todos los casos, ya que en la primera reacción el proceso es más lento; mientras que, la segunda reacción es más rápida. A continuación, se presentan los ajustes matemáticos

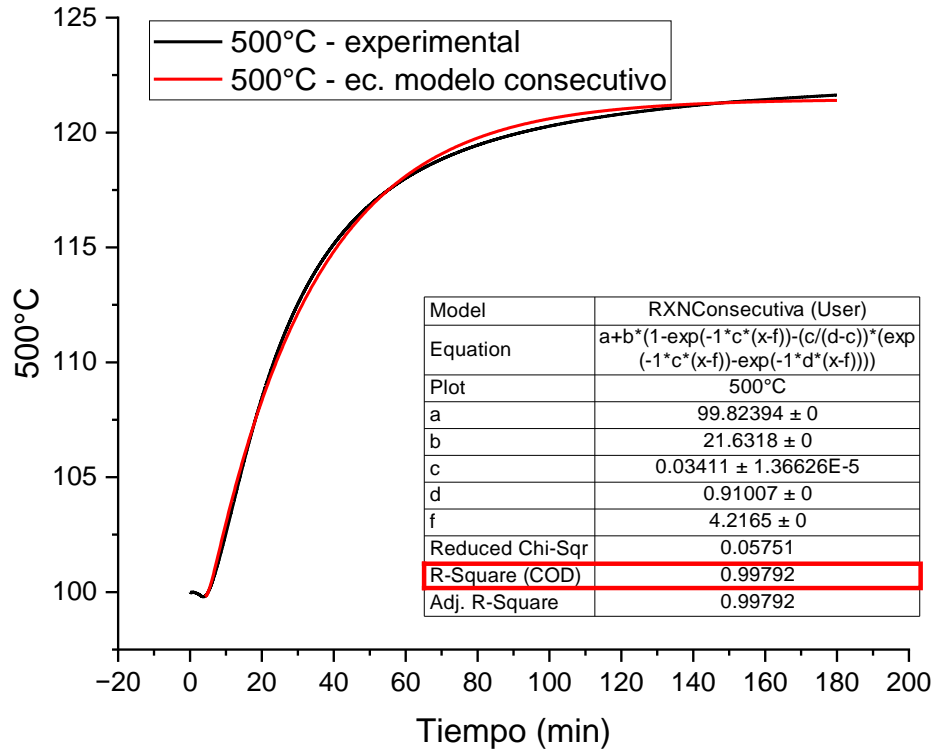
realizados (Gráficas 16-20) a las isotermas del material $\text{OxNa-Li}_2\text{ZrO}_3$ (Gráfica 7), evaluadas entre 400 y 550 °C.



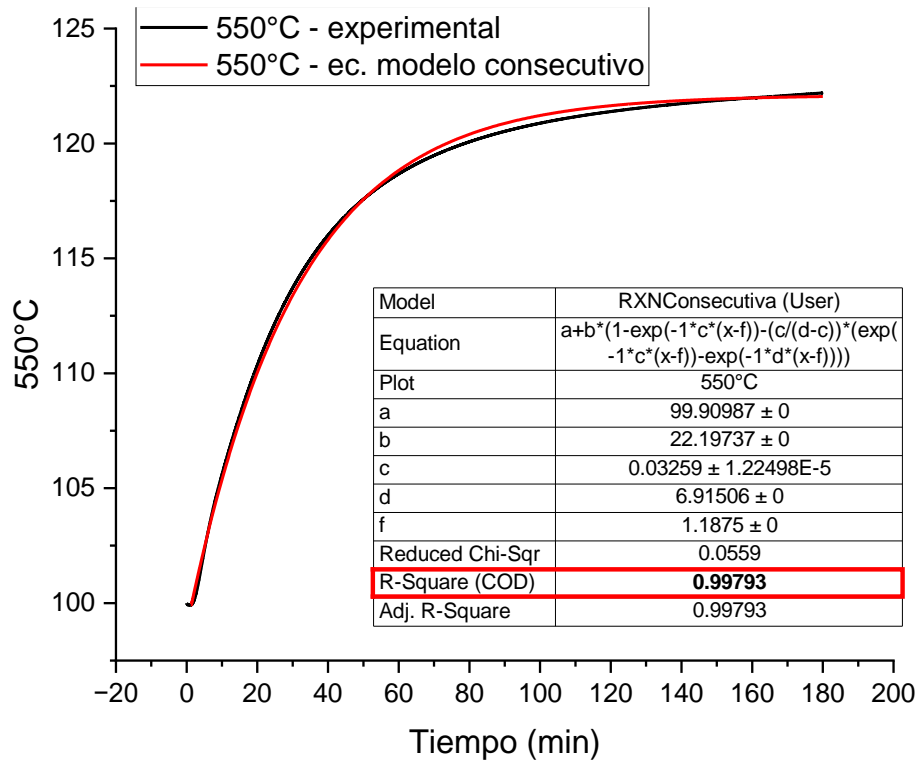
GRÁFICA 16. ISOTERMA DE 400 °C AJUSTADA CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN.



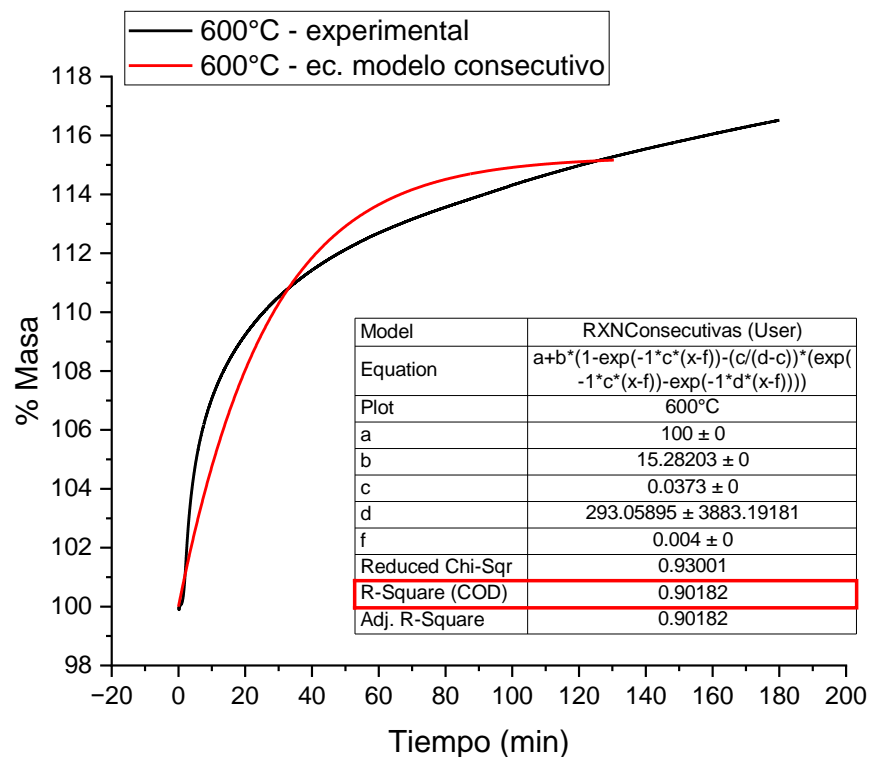
GRÁFICA 17. ISOTERMA DE 425 °C AJUSTADA CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN



GRÁFICA 18. ISOTERMA DE 500 °C AJUSTADA CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN



GRÁFICA 19. ISOTERMA DE 550 °C AJUSTADA CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN



GRÁFICA 20. ISOTERMA DE 600 °C AJUSTADA CON MODELO CONSECUTIVO DE ABSORCIÓN.

En todos los casos anteriores, se muestra un cuadro insertado en los gráficos con los resultados del ajuste matemático, resaltando los valores obtenidos para el factor de correlación (r^2). Posteriormente, los parámetros (a, b, c, d y f) provenientes del ajuste se reportaron en la Tabla 5.

ANEXO D

Ajuste lineal a través de la ecuación de Eyring

El modelo de Eyring relaciona a la constante de rapidez de reacción como función del inverso de la temperatura. En este trabajo, se utilizaron los valores de dos constantes de rapidez: k_1 y k_2 , para los procesos de captura superficial y volumétrica, respectivamente.

Los valores de las dos constantes de rapidez fueron obtenidos a partir de los ajustes de las isotermas de absorción (Tabla 5), mediante el modelo de captura consecutiva mostrado el Anexo C.

Posteriormente, se utilizó la forma lineal de la ecuación de Eyring, para determinar los valores de la entalpía y entropía de formación del complejo activado:

$$\ln\left(\frac{k_i}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{Ec.13})$$

$$y = m x + b$$

Donde:

k_i = Constante de rapidez de reacción de primer orden = k_1 o k_2 [=] min^{-1}

k_B = Constante de Boltzmann [=] $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ΔH^\ddagger = Entalpía de activación [=] J mol^{-1}

ΔS^\ddagger = Entropía de activación [=] $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

h = Constante de Planck [=] $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

T = Temperatura [=] K

R = Constante universal de los gases [=] $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

El ajuste lineal con el modelo de Eyring para las constantes k_1 y k_2 se muestran en las Gráficas 13 y 14, respectivamente. Asimismo, los resultados de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger para los dos procesos analizados se reportaron en la Tabla 6.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.). *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge, UK and New York, NY, USA., 2022.
<https://doi.org/10.1017/9781009157926>.
- (2) NASA. Global Warming vs. Climate Change <https://climate.nasa.gov/global-warming-vs-climate-change/> (accessed Aug 28, 2022).
- (3) Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L.; Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K.; Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Z. (eds. . Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press, 2021.
<https://doi.org/10.1017/9781009157896.001>.
- (4) Masson-Delmotte V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. S.; P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Z.; M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. T. y T. W. (eds. . *Calentamiento Global de 1,5 °C, Informe Especial Del IPCC Sobre Los Impactos Del Calentamiento Global de 1,5 °C Con Respecto a Los Niveles Preindustriales y Las Trayectorias Correspondientes Que Deberían Seguir Las Emisiones Mundiales de Gases de Efecto I*; 2018.
- (5) Kuang, C. Analysis of Green House Gases and Positive Impact of Replacing Traditional Energy with Clean Energy. *E3S Web Conf.* **2021**, 241, 02005.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124102005>.
- (6) [P.R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.- O. Pörtner, D. C. Roberts, P. Z.; R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P.; Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, J. Malley, (eds. *Climate Change and Land: An IPCC Special Report on Climate Change, Desertification, Land Degradation, Sustainable Land Management, Food Security, and Greenhouse Gas Fluxes in Terrestrial Ecosystems*; 2019.
- (7) IPCC. *The Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*; Cambridge University Press, 2022. <https://doi.org/10.1017/9781009157964>.

- (8) Burck, J.; Nascimento, L.; Höhne, N.; Uhlich, T.; Bals, C. *RESULTS, Onitoring Climate Mitigation Efforts of 60 Countries plus the EU – Covering 92% of the Global Greenhouse Gas Emissions; 2022.*
- (9) UNFCCC Sites and platforms. El Acuerdo de París <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-paris-agreement/el-acuerdo-de-paris> (accessed Aug 9, 2022).
- (10) Naciones Unidas. Objetivos de Desarrollo Sostenible <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/#> (accessed Aug 9, 2022).
- (11) UNISDR. Marco de Sendai Para La Reducción Del Riesgo de Desastres 2015-2030. **2015.**
- (12) United Nations. Warsaw International Mechanism for Loss and Damage associated with Climate Change Impacts (WIM) <https://unfccc.int/topics/adaptation-and-resilience/workstreams/loss-and-damage/warsaw-international-mechanism#eq-3> (accessed Aug 9, 2022).
- (13) IEA. *Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector; 2021.*
- (14) Van de Graaf, T.; Overland, I.; Scholten, D.; Westphal, K. The New Oil? The Geopolitics and International Governance of Hydrogen. *Energy Res. Soc. Sci.* **2020**, *70* (April), 101667. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101667>.
- (15) IEA. The Future of Hydrogen. Seizing Today's Opportunities. **2019.**
- (16) Amin, A. M.; Croiset, E.; Epling, W. Review of Methane Catalytic Cracking for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (4), 2904–2935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>.
- (17) Office Energy, E. E. & R. *HYDROGEN STRATEGY Enabling A Low-Carbon Economy; 2020.*
- (18) Dincer, I.; Zamfirescu, C. Hydrogen and Its Production. In *Sustainable Hydrogen Production; Elsevier, 2016; pp 65–97.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801563-6.00002-9>.
- (19) NASA. Carbon Dioxide <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/> (accessed Jul 28, 2022).
- (20) Crippa, M.; Guizzardi, D.; Solazzo, E.; Muntean, M.; Schaaf, E.; Monforti-Ferrario, F.; Banja, M.; Olivier, J. G. J.; Grassi, G.; Rossi, S.; Vignati, E. *GHG Emissions of All World Countries; 2019.* <https://doi.org/10.2760/173513>.

- (21) International Energy Agency. Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021 Global Emissions Rebound Sharply to Highest Ever Level. *Iea* **2022**, 1–14.
- (22) Sánchez, J. A. *Carbon Dioxide Capture Processes, Technology and Environmental Implications*; Nova Science Publishers, 2016.
- (23) Pant, D.; Kumar, A.; Kamal, N.; Pant, K.; Kumar, A.; Editors, A. *Advances in Carbon Capture and Utilization*; Pant, D., Kumar Nadda, A., Pant, K. K., Agarwal, A. K., Eds.; Energy, Environment, and Sustainability; Springer Singapore: Singapore, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-0638-0>.
- (24) Wang, X.; Zhang, F.; Li, L.; Zhang, H.; Deng, S. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. In *Advances in Chemical Engineering*; 2005; pp 297–348.
- (25) Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (4), 1344–1346. <https://doi.org/10.1149/1.1838462>.
- (26) Fauth, D. J.; Frommell, E. A.; Hoffman, J. S.; Reasbeck, R. P.; Pennline, H. W. Eutectic Salt Promoted Lithium Zirconate: Novel High Temperature Sorbent for CO₂ Capture. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86* (14–15), 1503–1521. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.012>.
- (27) Zhang, Y.; Gao, Y.; Pfeiffer, H.; Louis, B.; Sun, L.; O'Hare, D.; Wang, Q. Recent Advances in Lithium Containing Ceramic Based Sorbents for High-Temperature CO₂ Capture. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (14), 7962–8005. <https://doi.org/10.1039/C8TA08932A>.
- (28) Nair, S.; Raghavan, R. Synthesis and CO₂ Sorption Kinetics of Lithium Zirconate. *Thermochim. Acta* **2021**, *706* (July), 179074. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179074>.
- (29) Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. Sodium-Doped Lithium Zirconate Nano Squares: Synthesis, Characterization and Applications for CO₂ Sequestration. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61* (2), 316–320. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2629-y>.
- (30) Peltzer, D.; Mùnera, J.; Cornaglia, L.; Strumendo, M. Characterization of Potassium Doped Li₂ZrO₃ Based CO₂ Sorbents: Stability Properties and CO₂ Desorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2018**, *336*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.177>.

- (31) Ida, J.; Lin, Y. S. Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (9), 1999–2004.
<https://doi.org/10.1021/es0259032>.
- (32) Haider, M.; Khan, A.; Daiyan, R.; Neal, P.; Haque, N.; Macgill, I.; Amal, R. A Framework for Assessing Economics of Blue Hydrogen Production from Steam Methane Reforming Using Carbon Capture Storage & Utilisation. **2021**, 6.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.104>.
- (33) Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 4 (1), 42–55. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>.
- (34) Ochoa-ferna, E.; Haugen, G.; Zhao, T.; Rønning, M.; Aartun, I.; Børresen, B. Process Design Simulation of H₂ Production by Sorption Enhanced Steam Methane Reforming: Evaluation of Potential CO₂ Acceptors { **2007**, 654–662.
<https://doi.org/10.1039/b614270b>.
- (35) Cabra, J. R. V. Identificación de Polímeros Por Espectroscopía Infrarroja. **2017**, 5.
<https://doi.org/0.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>.
- (36) Settle, Frank A., S. H. Infrared Spectroscopy. In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; 1997; pp 247–284.
- (37) López, R. Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. **2004**, 19–51.
- (38) Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurement, Classical Theories and Quantum Theory*; Elsevier, 2006.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>.
- (39) Martín, J. M. *ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES*; Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, Ed.; 1990.
- (40) Betancourth, D.; Gómez, J. F.; Mosquera, J. C. X-Ray Diffraction Analysis on Rocks from Emerald Mining Region. *Sci. Tech.* **2010**, No. 44, 257–260.
- (41) Novoa, D. Técnica Analítica Difracción de Rayos X. No. Figura 2, 2–5.
- (42) Villegas, E.; Rodríguez, E. Caracterización de Polímeros Aplicando El Método Termogravimétrico. **2012**, 25–32.
- (43) Meira, G. R.; Gugliotta, L. M. *Polímeros: Introducción a Su Caracterización y a La Ingeniería de Polimerización*; Ediciones UNL, Ed.; 2022.

- (44) María, L.; Ríos, A.; Victoria, P.; Muñoz, C.; Manuel, J.; Giraldo, C.; Gaviria, G. H.; Felipe, A.; González, R. KINETIC MODELS OF POLYMER THERMAL DECOMPOSITION. **2013**, *12* (23), 113–129.
- (45) Vásconez, D. V. Calorimetria Diferencial de Barrido. *Work. Pap.* **2017**, No. May, 1–6. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12849.79204>.
- (46) USAIL. Microscopía Electrónica <https://quimica.unam.mx/investigacion/servicios-para-la-investigacion/usail/microscopia-electronica/> (accessed Sep 29, 2022).
- (47) Swapp, S. Scanning Electron Microscopy (SEM) https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html (accessed Sep 29, 2022).
- (48) Ipohorski, M. & P. B. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. 2013, pp 43–53.
- (49) Larkin, P.-. Infrared and Raman Spectroscopy: Principle and Spectral Interpretation. *ELSEVIER* **2011**.
- (50) STAROSZCZYK, H. Microwave-Assisted Boration of Potato Starch. *Polimery* **2009**, *54* (01), 031–041. <https://doi.org/10.14314/polimery.2009.031>.
- (51) Yoshimori, T.; Asano, Y.; Toriumi, Y.; Shiota, T. Investigation on the Drying and Decomposition of Sodium Oxalate. *Talanta* **1978**, *25* (10), 603–605. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80158-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80158-1).
- (52) Berg, R. W.; Kerridge, D. H.; Larsen, P. H. NaNO₂ + NaNO₃ Phase Diagram: New Data from DSC and Raman Spectroscopy. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (1), 34–39. <https://doi.org/10.1021/je050105n>.
- (53) Fisher Scientific. Sodium Acetate Trihydrate, MP Biomedicals <https://www.fishersci.com/shop/products/sodium-acetate-trihydrate-mp-biomedicals-3/MP023001845> (accessed Dec 4, 2022).
- (54) Carl Roth. Información de Seguridad Voluntaria Apoyándose En El Formato de Ficha de Datos de Seguridad Conforme Al Reglamento (CE) n . ° 1907 / 2006 (REACH) SECCIÓN 1 : Identificación de La Sustancia o La Mezcla y de La Sociedad o La Empresa Información de Segur. **2022**, 1–14.
- (55) Kenji E., K. N. & M. K. Acceleration Effect of Ternary Carbonate on CO₂ Absorption Rate in Lithium Zirconate Powder. *Ceram. Soc. Japan* **2001**, 829–833.
- (56) Spectral Database SDBS, O. C. Lithium carbonate, IR Spectrum https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed May 14,

2022).

- (57) Spectral Database SDBS, O. C. Zirconium (IV) oxide
https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed May 24, 2022).
- (58) NIST Mass Spectrometry Data Center. Carbon dioxide, IR Spectrum
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>
(accessed May 24, 2022).
- (59) Spectral Database SDBS, O. C. Sodium oxalate, IR Spectrum
https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed May 24, 2022).
- (60) Mendoza-Nieto, J. A.; Martínez-Hernández, H.; Pfeiffer, H.; Gómez-García, J. F. A New Kinetic Model for CO₂ Capture on Sodium Zirconate (Na₂ZrO₃): An Analysis under Different Flow Rates. *J. CO₂ Util.* **2022**, *56* (December 2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101862>.
- (61) Garcia-Guinea, J.; Correcher, V.; Lozano-Diz, E.; Bañares, M. A.; Lopez-Arce, P.; García, A. M.; Moreno, D. A. Effect of Thermal Annealing on Synthetic Sodium Oxalate Crystals. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91*, 332–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.011>.