



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
“ZARAGOZA”

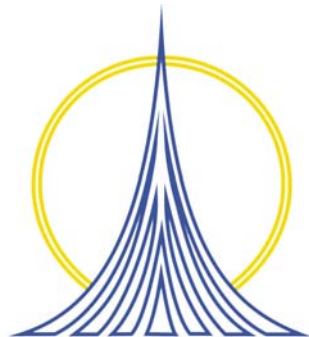
“EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL
ORTOSILICATO DE LITIO (Li_4SiO_4)
EN EL PROCESO DE SORCIÓN QUÍMICA
DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :

MIRIAM JULIA VENEGAS OROZCO

ASESOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA



MÉXICO, D. F.

NOVIEMBRE 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Proyecto CONACYT-SEP-C01-46522). Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

DEDICATORIAS

A Dios, gracias por permitir que logre mis sueños.

A mi Madre. Gracias por darme la vida y apoyarme, tus enseñanzas no han sido en vano. Te amo.

A mi Abuela. Gracias por cuidarme y enseñarme a crecer. Eres mi inspiración para luchar por mis sueños. Te amo.

A mi Hermana Diana. Gracias por crecer conmigo, por tu apoyo y cariño. Significas mucho para mí. Te amo.

A mis Tíos. Luís Fernando, Martha, Julia, David, Héctor, Benito y Marco Gomezperalta. Gracias por ayudarme a crecer y ser parte esencial en mi vida.

A mis Primos y a Víctor Sánchez. Gracias por quererme y ayudarme a salir adelante.

A la Sr. Nora y al Sr. Federico. Gracias por su apoyo, confianza y comprensión. Los quiero mucho.

A mis amigos Daysi, Beatriz, José Luís, Francisco, Ernesto y Héctor. Gracias por su amistad y por todos los buenos momentos compartidos.

A esa importante persona que se esconde detrás de cada pensamiento que viene a mi vida día tras día; mi gratitud infinita por su paciencia, comprensión y amor. Es un sueño indescriptible compartir mi pedazo de eternidad contigo. *Te amo Aarón.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por su colaboración y apoyo en la realización de este trabajo. Gracias por confiar en mí.

Agradezco a la Dra. Silvia Bulbulian del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por su colaboración en los estudios de área superficial.

Agradezco a la I. Q. Leticia Baños por la ayuda técnica otorgada en los equipos de difracción de rayos X, al Dr. José Guzmán por su ayuda en microscopia electrónica de barrido, al I.Q. Esteban Fregoso por su ayuda técnica en los análisis térmicos realizados y al Dr. Raúl Escamilla por su colaboración en la síntesis con microondas.

Agradezco al Dr. Esteban Minor, la Q.F.I Ma. Del Carmen Niño de Rivera, al Dr. Néstor Noé López y a la Q. Martha Ortiz por haber formado parte en este trabajo como sinodales y por haber enriquecido al mismo con sus comentarios y sugerencias.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
FORMULAS Y ABREVIATURAS QUÍMICAS	VI
RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Contaminación ambiental	2
1.2 Clasificación de la contaminación	3
1.3 Contaminación del aire	4
1.3.1 Componentes del aire	4
1.3.2 ¿Qué es la contaminación del aire?	4
1.3.3 Principales contaminantes del aire	5
1.4 Contaminación por dióxido de carbono	7
1.4.1 Efecto invernadero	8
1.4.2 Protocolo de Kyoto	9
1.5 Procesos para la eliminación de gases contaminantes	10
1.6 Materiales para la captura de CO ₂	12
1.6.1 Requerimientos de los nuevos materiales para la captura de CO ₂	13
1.6.2 Cerámicos de elementos alcalinos para la sorción de CO ₂	13
1.7 Hipótesis	16
1.8 Objetivos	16
1.8.1 Objetivo general	16
1.8.2 Objetivos particulares	17

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	18
2.1 Síntesis de Li_4SiO_4	18
2.1.1 Síntesis por química del estado sólido	18
2.1.2 Síntesis por coprecipitación	19
2.1.3 Síntesis por sol-gel	21
2.2 Caracterización	28
2.2.1 Difracción de rayos X	28
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido	30
2.2.3 Análisis termogravimétrico	32
2.2.4 Análisis de área superficial (BET)	34
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Síntesis	35
3.2 Difracción de rayos X	35
3.2.1 Síntesis por química del estado sólido	35
3.2.2 Síntesis por coprecipitación	36
3.2.3 Síntesis sol-gel	39
3.3 Microscopia electrónica de barrido	48
3.3.1 Método de química del estado sólido	48
3.3.2 Método de coprecipitación	48
3.3.3 Método de sol-gel	50
3.4 Sorción de CO_2	53
3.4.1 Análisis termogravimétrico (dinámico)	54
3.4.2 Análisis termogravimétrico (isotérmico)	60
3.5 Análisis de área superficial por el método BET	67
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	69
BIBLIOGRAFÍA	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación grafica de la sorción de CO ₂ en el Li ₄ SiO ₄ , para la formación de Li ₂ CO ₃ y Li ₂ SiO ₃ .	15
Figura 2.1. Diagrama de la síntesis por química del estado sólido.	19
Figura 2.2. Síntesis por coprecipitación, método A.	20
Figura 2.3. Síntesis por coprecipitación, método B.	21
Figura 2.4. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis ácida.	23
Figura 2.5. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis básica.	23
Figura 2.6. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis básica más ultrasonido.	24
Figura 2.7. Síntesis por Sol-Gel, método de J. Shi con etanol.	25
Figura 2.8. Síntesis por Sol-Gel, método de J. Shi con isopropanol.	26
Figura 2.9. Fotografías del horno de microondas CEM Modelo MAS 700 Microwave Furnace.	27
Figura 2.10. La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación difractada por cada átomo (círculos azules) interfiere con la radiación difractada por los átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.	28
Figura 2.11. Cuando el ángulo de desviación es 2θ, el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).	29
Figura 2.12. Difractómetro Bruker axs, Advance D8 y esquemas representativos del funcionamiento.	30
Figura 2.13. Microscopio Electrónico de Barrido Cambridge Stereoscan 440.	32
Figura 2.14. Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950.	33
Figura 2.15. Analizador BET Micromeritics Gemini 2360.	34
Figura 3.1. Difractograma de la muestra de Li ₄ SiO ₄ preparada por química del estado sólido a 800 °C por 4 hrs.	36

Figura 3.2. Difractogramas de las muestras: calcinada 2 horas a 200°C (1), Calcinada 2 horas a 400 °C (2) y calcinada 2 horas a 700 °C (4).	37
Figura 3.3. Difractogramas de las muestras: calcinada 1 hora a 800 °C (5), calcinada 2 horas a 800 °C (6) y calcinada 3 horas a 800 °C (7).	38
Figura 3.4. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis por coprecipitación con ultrasonido.	39
Figura 3.5. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis sol-gel con hidrólisis ácida.	40
Figura 3.6. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis sol-gel con hidrólisis básica.	41
Figura 3.7. Difractograma de las muestras del método de hidrólisis básica con ultrasonido, calcinada por 4 horas a 400 °C (A) y calcinada 8 horas a 800 °C (B).	42
Figura 3.8. Grafica de los resultados obtenidos por el método desarrollado por J. Shi, utilizando etanol como disolvente y calcinado por 5 minutos.	44
Figura 3.9. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de química del estado sólido.	48
Figura 3.10. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de coprecipitación.	49
Figura 3.11. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de coprecipitación con ultrasonido.	49
Figura 3.12. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis ácida.	50
Figura 3.13. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis básica.	51

Figura 3.14. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis básica y ultrasonido.	51
Figura 3.15. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el Método de Sol-Gel, método desarrollado por J. Shi.	52
Figura 3.16. Termograma de la sorción de CO_2 en Li_4SiO_4 sintetizado por química del estado sólido.	55
Figura 3.17. Termograma de la sorción de CO_2 en Li_4SiO_4 sintetizado por coprecipitación con ultrasonido.	56
Figura 3.18. Termograma de la sorción de CO_2 de la muestra sintetizada por sol-gel con hidrólisis acida.	57
Figura 3.19. Termograma de la sorción de CO_2 de la muestra sintetizada por sol-gel con el método desarrollado por J. Shi.	58
Figura 3.20. Grafico comparativo de los diferentes termogramas obtenidos.	59
Figura 3.21. Datos experimentales de las isothermas de la muestra sintetizada por química del estado sólido.	60
Figura 3.22. Ajuste matemático de las isothermas de la muestra sintetizada por química del estado sólido.	62
Figura 3.23. Ajuste lineal del $\ln k$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para cada uno de los procesos de quimisorción y difusión.	63
Figura 3.24. Datos experimentales de las isothermas de la muestra sintetizada por coprecipitación con ultrasonido.	64
Figura 3.25. Isothermas de sorción de CO_2 tanto de las partículas pequeñas Como de las partículas grandes a $600\text{ }^\circ\text{C}$.	65
Figura 3.26. Ajuste lineal del $\ln k$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para cada uno de los procesos de quimisorción y difusión.	66

FORMULAS Y ABREVIATURAS QUÍMICAS

BET	Brunauer Emmett y Teller (técnica de sorción de nitrógeno)
CFC	Compuestos fluorocarbonados
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
COV	Compuesto orgánico volátil
CO ₂	Dióxido de carbono
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O	Agua
LiNO ₃	Nitrato de litio
LiOH	Hidróxido de litio
LiO ₂ C ₂ H ₅	Acetato de litio
Li ₂ CO ₃	Carbonato de litio
Li ₂ O	Óxido de litio
Li ₂ SiO ₃	Metasilicato de litio
Li ₂ Si ₂ O ₅	Alfasilicato de litio
Li ₂ ZrO ₃	Metazirconato de litio
Li ₄ SiO ₄	Ortosilicato de litio
Li ₆ Zr ₂ O ₇	Zirconato de seis litios
Na ₂ ZrO ₃	Metazirconato de sodio
NO _x	Óxidos nitrosos
O ₂	Oxígeno
O ₃	Ozono
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SiO ₂	Óxido de silicio
Si(OC ₂ H ₅) ₄	Tetraetil ortosilicato
SO _x	Óxidos de azufre
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
XRD	Difracción de rayos X

RESUMEN

El dióxido de carbono (CO_2) contribuye a que la tierra tenga una temperatura habitable, siempre y cuando se mantenga en unas cantidades determinadas. Sin dióxido de carbono, la tierra sería un bloque de hielo. Por el contrario, el exceso de CO_2 impide la salida de calor al espacio y provoca un calentamiento excesivo del planeta, fenómeno conocido como efecto invernadero. En los últimos años, la cantidad de dióxido de carbono ha aumentado mucho debido a un uso excesivo de combustibles orgánicos, lo que contribuye al calentamiento global del planeta. Por tal motivo, es de gran importancia desarrollar nuevos métodos para la captura directa y rápida del CO_2 .

En las últimas dos décadas, se han usado diferentes materiales para eliminar el CO_2 . Entre estos materiales están algunos cerámicos de elementos alcalinos como son, los zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), el óxido de litio (Li_2O), el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) como absorbentes de CO_2 . Entre todos estos materiales estudiados, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) fue encontrado como el mejor, por presentar una capacidad más alta de captura de CO_2 , el Li_4SiO_4 puede retener hasta 50% más CO_2 que los otros materiales.

El objetivo de este proyecto de tesis es sintetizar el Li_4SiO_4 con diferentes tamaños de partícula y analizar el efecto del tamaño de partícula del Li_4SiO_4 en el proceso de sorción de CO_2 . Este trabajo se divide en cuatro capítulos.

En el primer capítulo se presenta una introducción y generalidades del proyecto. En el segundo capítulo se presenta la metodología seguida para la síntesis del Li_4SiO_4 , las técnicas utilizadas (química del estado sólido, coprecipitación y sol-gel) y las técnicas de caracterización, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y área superficial. Posteriormente, en el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos y se hace un análisis de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En esta sección se muestra un panorama general acerca de la contaminación ambiental, profundizando en la problemática del CO₂. Además, se presentan las diferentes alternativas para la eliminación de CO₂. Específicamente, se describen ciertos materiales cerámicos que se utilizan para la captura del CO₂. Finalmente, basado en estos estudios se propone una hipótesis y objetivos a cubrir en el presente trabajo de tesis.

1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Se denomina contaminación ambiental a la presencia, en el medio ambiente, de cualquier agente, físico, químico o biológico, o una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la vida. También se considera contaminación ambiental a la incorporación de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, o mezclas de ellas a los cuerpos receptores, siempre que alteren desfavorablemente las condiciones naturales del mismo, y/o que puedan afectar la salud, la higiene o el bienestar del planeta.

A medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el medio ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más. El comportamiento social del hombre, que lo condujo a comunicarse por medio del lenguaje, y que posteriormente formó la cultura humana, le permitió diferenciarse de los demás seres vivos, ya que mientras ellos se adaptan al medio ambiente para sobrevivir, el hombre adapta y modifica ese mismo medio según sus necesidades.

El progreso tecnológico, por una parte, y el acelerado crecimiento demográfico, por la otra, producen la alteración del medio, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio natural de la tierra. No es que exista una incompatibilidad absoluta entre el desarrollo tecnológico, el avance de la civilización y el mantenimiento del equilibrio ecológico, pero es importante que el hombre sepa armonizarlos. Para ello, es necesario que proteja los recursos renovables y no renovables y que tome conciencia de que el saneamiento y conservación del ambiente son fundamentales para la vida sobre el planeta.

La contaminación puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales) o bien debido a diferentes procesos generados por el hombre (fuentes antropogénicas) que conforman las actividades de la vida diaria.

Las fuentes que generan contaminación de origen antropogénico más importantes son: industriales (frigoríficos, mataderos y curtiembres, actividad minera y petrolera), comerciales (envolturas y empaques), agrícolas (agroquímicos), domiciliarias (envases, pañales, restos de jardinería) y fuentes móviles (gases de combustión de vehículos). Como fuente de emisión se entiende el origen físico o geográfico donde se produce una liberación contaminante al ambiente, ya sea al aire, al agua o al suelo [1,2].

1.2 CLASIFICACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

Tradicionalmente, el estudio de la contaminación ambiental se ha dividido, para su análisis y su interpretación, en tres componentes que son: aire, agua y suelo. Sin embargo, esta división es meramente teórica, ya que la mayoría de los contaminantes interactúan con más de uno de los elementos del ambiente.

Por otro lado, otra clasificación de la contaminación esta basada en función de la naturaleza del contaminante. Dentro de esta clasificación se pueden mencionar la

contaminación química, radioactiva, térmica, acústica, electromagnética, lumínica y visual, entre otras [3].

Específicamente, dentro de este proyecto de investigación nos enfocaremos en la contaminación ambiental del aire.

1.3 CONTAMINACIÓN DEL AIRE

1.3.1 COMPONENTES DEL AIRE

Como componente ambiental, se considera al aire como la capa de la atmósfera donde los organismos desarrollan sus procesos biológicos. Se denomina aire puro, a la atmósfera que presenta la siguiente composición química: 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno, 0.03% de dióxido de carbono, 0.07% de metano e hidrógeno y 0.90% de otros gases [4].

1.3.2 ¿QUÉ ES LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE?

Es la que se produce como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas al aire. Hasta antes de la Revolución Industrial, la pureza del aire prácticamente sólo era alterada por causas naturales, como las erupciones volcánicas. En la actualidad, la actividad del hombre es para la atmósfera como un enorme volcán que no cesa de introducir nuevas sustancias en el aire, las cuales, provocan grandes alteraciones que afectan seriamente la salud humana, la estabilidad del clima y el desarrollo de los ecosistemas.

Bajo determinadas circunstancias, algunas sustancias químicas que se hallan en el aire contaminado pueden producir cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales, trastornos del sistema nervioso, así como lesiones en las vías respiratorias e incluso pueden causar la muerte [4].

Según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación ambiental ocasiona más de 35,000 muertes prematuras cada año en Latinoamérica, en donde los grupos más afectados por la contaminación del aire son los niños y los ancianos [2].

En la siguiente sección se describen algunos de los contaminantes del aire de mayor abundancia.

1.3.3 PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AIRE

Clorofluorcarbonos (CFC): Son sustancias químicas que se utilizan en grandes cantidades en la industria, en sistemas de refrigeración, aire acondicionado y en la elaboración de bienes de consumo. Cuando son liberados a la atmósfera, ascienden hasta la estratósfera. Una vez allí, los CFC producen reacciones químicas que dan lugar a la reducción de la capa de ozono que protege la superficie de la Tierra de los rayos solares.

Plomo (Pb): Es un metal de alta toxicidad que ocasiona una diversidad de trastornos, especialmente en niños. El contenido de plomo en la gasolina se ha eliminado, lo que ha reducido considerablemente la contaminación del aire. Sin embargo, la inhalación e ingestión de plomo puede tener lugar a partir de otras fuentes, tales como la pintura para paredes y automóviles, los procesos de fundición, la fabricación de baterías de plomo y algunas tinturas para el cabello, entre otros.

Ozono (O₃): El ozono produce irritación del tracto respiratorio, dolor en el pecho, tos persistente, incapacidad de respirar profundamente y un aumento a la propensión de contraer infecciones pulmonares. El ozono que se halla a nivel del suelo proviene de la descomposición (oxidación) de los compuestos orgánicos volátiles, de las reacciones entre sustancias químicas resultantes de la combustión del carbón, gasolina y otros combustibles, y de las sustancias componentes de las pinturas y spray de uso personal.

Óxidos de nitrógeno (NO_x): Proviene de la combustión de la gasolina y otros combustibles como los aceites. Es uno de los principales causantes del smog y la lluvia ácida. El smog se produce por la reacción de los óxidos de nitrógeno con compuestos orgánicos volátiles. En altas concentraciones, el smog puede producir problemas respiratorios en las personas asmáticas, accesos de tos en los niños y trastornos en general del sistema respiratorio. Por otro lado, la lluvia ácida se genera mediante la reacción química entre los óxidos nitrosos y el agua, generando ácido nítrico principalmente.

Dióxido de azufre (SO_2): Es un gas inodoro cuando se halla en bajas concentraciones, pero en alta concentración despide un olor muy fuerte. Se produce por la combustión de azufre en presencia de oxígeno. También proviene de ciertos procesos industriales, tales como la fabricación de papel y la fundición de metales. Al igual que los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre es uno de los principales causantes de la lluvia ácida, en este caso, produciendo ácido sulfúrico.

Compuestos orgánicos volátiles (COV): Todos los compuestos orgánicos contienen carbono y constituyen los componentes básicos de la materia viviente y de todo derivado de la misma. Los COVs incluyen la gasolina, compuestos industriales como el benceno, disolventes como el tolueno, xileno y percloroetileno (el disolvente que más se utiliza para la limpieza en seco). Los COVs emanan de la combustión de gasolina, leña, carbón y gas natural, y de solventes, pinturas, colas y otros productos que se utilizan en el hogar o en la industria, así como también de desechos orgánicos como la basura y las heces fecales.

Monóxido de carbono (CO): Es un gas inodoro e incoloro. El monóxido de carbono se produce como consecuencia de la combustión incompleta de combustibles a base de carbono, tales como la gasolina, el petróleo y la leña, así como a partir de productos naturales y sintéticos, como por ejemplo, el humo de cigarrillos. Cuando se le inhala, sus moléculas ingresan al torrente sanguíneo, donde inhiben la distribución del oxígeno.

Dióxido de carbono (CO₂): Es el principal causante del efecto invernadero. Se origina a partir de la combustión de carbón, petróleo y gas natural. En estado líquido o sólido produce quemaduras, congelación de tejidos y ceguera. La inhalación es tóxica si se encuentra en altas concentraciones, pudiendo causar incremento del ritmo respiratorio, desvanecimiento e incluso la muerte [4].

1.4 CONTAMINACIÓN POR DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono, también denominado bióxido de carbono, óxido de carbono (IV) y anhídrido carbónico, es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Su fórmula química es CO₂. A temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), el dióxido de carbono es un gas inodoro e incoloro, ligeramente ácido y no inflamable.

A pesar de que el dióxido de carbono existe principalmente en su forma gaseosa, también se encuentra en forma sólida y líquida. Solo puede ser sólido a temperaturas por debajo de los -78°C. El dióxido de carbono líquido existe principalmente cuando este se disuelve en agua a presiones determinadas.

El dióxido de carbono contribuye a que la tierra tenga una temperatura habitable, siempre y cuando se mantenga en unas cantidades determinadas. Sin dióxido de carbono, la tierra sería un bloque de hielo. Por otro lado, un exceso de CO₂ impide la salida de calor al espacio y provoca un calentamiento excesivo del planeta, fenómeno conocido como efecto invernadero. En los últimos años la cantidad de dióxido de carbono ha aumentado mucho debido a un uso excesivo de combustibles orgánicos lo que contribuye al calentamiento global del planeta [3].

1.4.1 EFECTO INVERNADERO

Los gases que producen el efecto invernadero (ver tabla 1.1), provocan que la radiación generada en la superficie terrestre por la radiación solar se retenga en la atmósfera terrestre. Esto ocasiona que se caliente el planeta. A este fenómeno se le conoce como efecto invernadero, ya que el CO₂ actúa como el filtro o cristal de un invernadero que permite que la energía radiante pase a la tierra, pero no permite que salga. Basados en esto, teóricamente un incremento en la concentración de CO₂ implicaría un aumento en la temperatura del planeta.

Tabla 1.1. Gases generadores del efecto invernadero, sus orígenes y la contribución al calentamiento de la atmósfera [4,5].

GAS	FUENTES PRINCIPALES	CONTRIBUCIÓN AL CALENTAMIENTO (%)
Dióxido de carbono (CO ₂)	*Quema de combustible fósiles (77%) *Deforestación (23%)	55
Clorofluoros carbonos (CFC) y gases afines (HFC y HCFC)	*Diversos usos industriales: refrigeradoras, aerosoles de espuma, disolventes. *Agricultura intensiva	24
Metano (CH ₄)	*Minería de carbón. *Fugas de gas *Deforestación *Respiración del plantas y suelos por efectos del calentamiento global.	15
Óxidos nitrosos (NO _x)	*Agricultura y forestería intensiva *Quema de biomasa *Uso de fertilizantes *Quema de combustibles fósiles	6

Tal cual se muestra en la tabla 1.1, el dióxido de carbono (CO₂) es el gas más importante del efecto invernadero. Las actividades humanas comunes, fundamentalmente la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) para la generación de energía y la destrucción de los bosques, son las principales fuentes actuales de emisión de CO₂ a la atmósfera.

Si las tendencias continúan como hasta ahora, entre los años 2030 y 2050 la atmósfera contendrá el doble de gases de invernadero que los que tenía a mediados del siglo pasado. Estas proyecciones se basan en las observaciones de la tasa de acumulación de CO₂ y otros gases que atrapan el calor en la atmósfera, y suponiendo que el calentamiento global no afectará dicha tasa. El efecto de la acumulación de esa cantidad de gases de invernadero será, según climatólogos, el calentamiento de la tierra en un promedio de 1.5 °C a 4.5 °C [5].

1.4.2 PROTOCOLO DE KYOTO

Gran parte de los países industrializados firmaron un tratado llamado Protocolo de Kyoto en 1997. Dentro de los objetivos establecidos en este protocolo, se propone evitar y/o reducir la emisiones de gases que producen el efecto invernadero en un promedio de 5.2% entre los años 2008 y 2012, en relación con los niveles registrados en 1990. Este tratado propone el uso de nuevos tipos de energía renovable, cambio de combustibles y medidas de eficiencia energética entre otros. Además, se pretende generar nuevas tecnologías para la captura de los óxidos de carbono en sus diferentes formas, dióxido y monóxido de carbono (CO₂ y CO) [6].

1.5 PROCESOS PARA LA ELIMINACIÓN DE GASES CONTAMINANTES

Los métodos de control de la contaminación atmosférica incluyen la eliminación del producto peligroso antes de su uso, la eliminación del contaminante una vez formado, o la alteración del proceso para que no produzca el contaminante. Los contaminantes producidos por los automóviles pueden controlarse consiguiendo una combustión lo más completa posible de la gasolina. Las partículas emitidas por las industrias pueden eliminarse por medio de ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros. Los gases contaminantes pueden retenerse como líquidos o sólidos, o transformarlos químicamente para producir sustancias inocuas.

Los equipos de depuración para corrientes de gases contaminantes forman parte de procesos fisicoquímicos de: absorción o adsorción [7].

ADSORCIÓN

En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa. En el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible, y por ello se produce de forma espontánea. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora, y que normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio.

FISISORCIÓN

La fisisorción es la forma más simple de adsorción, y es debida a fuerzas débiles atractivas, generalmente fuerzas de van der Waals, donde la energía de enlace es tan solo de 10 kJ/mol aproximadamente. Dado que estas fuerzas son omnipresentes, resulta que rápidamente cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material fisisorbido.

ABSORCIÓN

La absorción en química es un proceso físico o químico en el cual átomos, moléculas o iones pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase. Esta segunda fase puede ser líquida, gaseosa o sólida. Así pues, a diferencia de la adsorción, no es un proceso de superficie, sino de volumen. En el caso de los procesos químicos se denomina generalmente como quimisorción.

QUIMISORCIÓN

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico se forma, definido en este caso como un intercambio de electrones, donde la energías de enlace son de cuando menos 100-200 kJ/mol. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, el reactante o los reactantes, en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactante por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias.

De tal forma, en aquellos sistemas en donde se presentan tanto procesos de fisisorción y quimisorción, o se desconoce cual es el proceso se le denomina simplemente sorción [3].

1.6 MATERIALES PARA LA CAPTURA DE CO₂

La separación del dióxido de carbono por procesos de sorción (química y/o física) es una operación comercial usada en todas partes el mundo. Se usan diversas técnicas, tales como, separación criogénica, procesos de separación y de adsorción por membranas (adsorción por oscilación de la presión, PSA, adsorción por oscilación del vacío, VSA y adsorción por oscilación de la temperatura, TSA).

Además, en los últimos 20 años, se han reportado investigaciones activas sobre la separación del dióxido carbono por procesos de sorción en diferentes tipos de materiales.

Se han preparado materiales de tipo mesoporoso, los cuales se utilizan para la sorción de N₂ y CO₂ a temperatura ambiente. Algunos de estos materiales son: carbones activados y zeolitas, ya que estos materiales presentan altas capacidades de adsorción a temperatura ambiente, al poseer grandes áreas superficiales y diámetros de poro adecuados. Por lo cual, estos materiales mesoporosos tienen un mayor volumen de captura en comparación con otros materiales [8].

También, en los últimos años, los compuestos de tipo hidrotalcita (que pertenecen a una gran clase de arcillas aniónicas) han recibido una atención considerable debido a su comportamiento como buenos captosres de bióxido de carbono a bajas temperaturas [9].

Por otra parte, se ha reportado la ventaja de utilizar un proceso reactivo a alta temperatura para separar el CO₂, basado en reacciones de carbonatación y de calcinación del óxido de calcio (CaO). Este tipo de proceso presenta una gran ventaja ya que su porcentaje de absorción de CO₂ es bueno a temperaturas mayores de 700 °C [10].

Algunos óxidos metálicos con estructura de tipo perovskita (ABO_3 , donde A es un metal de valencia +2 y B es un metal de valencia +4), también fueron investigados por sus capacidades de retención de CO_2 , demostrando ser útiles como materiales para la captura de CO_2 en un rango de temperaturas de 550 °C a 850 °C [11].

1.6.1 REQUERIMIENTOS DE LOS NUEVOS MATERIALES PARA LA CAPTURA DE CO_2

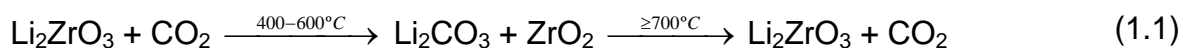
Como se mencionó anteriormente, las zeolitas y otros absorbentes químicos, tales como algunos óxidos y la cal sódica, se utilizan como captores de CO_2 . Sin embargo, la capacidad de captura de CO_2 en estos materiales no es lo suficientemente buena y los productos químicos son materiales no regenerables. Por lo tanto, es de gran interés encontrar materiales más eficaces para la separación y la captura de CO_2 . Donde, los nuevos materiales deben cubrir los siguientes puntos [12]:

- (1) Alta selectividad y capacidad de sorción de CO_2 a temperaturas elevadas.
- (2) Adecuadas cinéticas de sorción y desorción de CO_2 .
- (3) Buena ciclabilidad para los procesos de sorción y desorción.
- (4) Buenas propiedades de estabilidad; térmica, química y mecánica.

1.6.2 CERÁMICOS DE ELEMENTOS ALCALINOS PARA LA SORCIÓN DE CO_2

En 1998, Nakagawa y Ohashi, publicaron un artículo en el cual presentaron un nuevo método de captura de CO_2 [13]. Este nuevo método de captura de CO_2 , presenta como ventaja el hecho de que la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (por lo que el gas de combustión no necesita ser enfriado) y que es un método reciclable.

En este trabajo se demostró el empleo del metazirconato de litio (Li_2ZrO_3) como un material captor de CO_2 . También, se encontró que el Li_2ZrO_3 puede reaccionar reversiblemente con el CO_2 , tal y como se muestra en la reacción (1.1):



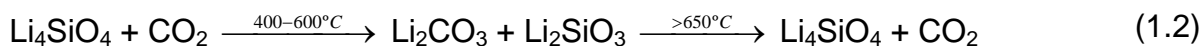
Primero, se presenta la sorción química del CO_2 en el cerámico mediante la producción de carbonato de litio (Li_2CO_3), en un rango de temperaturas entre 400 °C y 600 °C. Posteriormente, el CO_2 puede extraerse mediante un recalentamiento (a temperaturas más elevadas) o un proceso químico, con la subsecuente regeneración del cerámico de litio.

A partir de la publicación de este estudio, tan sólo se han publicado unos cuantos trabajos empleando diferentes zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), el óxido de litio (Li_2O), el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) como captadores de CO_2 [12, 14-16].

Por lo tanto, el empleo de diferentes cerámicos de elementos alcalinos puede presentar una nueva opción para el control de emisiones de CO_2 al ambiente. La principal ventaja de este tipo de sistemas radica en que la reacción entre el CO_2 y los materiales es selectiva, por lo cual, la presencia de otros gases no interfiere con la reacción. Además, como se especificó para el caso del Li_2ZrO_3 , la reacción de sorción del CO_2 se lleva a cabo a altas temperaturas, por lo cual, el proceso de enfriamiento del gas de combustión no es necesario.

Entre todos los materiales estudiados a la fecha, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) fue encontrado el mejor por presentar una capacidad de sorción de CO_2 más alta (0.42 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Li}_4\text{SiO}_4}$). La principal diferencia es que la sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 es mayor que la del Li_2ZrO_3 (0.28 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Li}_2\text{ZrO}_3}$). Además, se encontró que el

Li_4SiO_4 tiene 50 ciclos de sorción y de regeneración sin afectar su capacidad de sorción [17-19], de acuerdo a la siguiente reacción (1.2):



El mecanismo de sorción en esta reacción es diferente, ya que primero se presenta la sorción química del CO_2 en el Li_4SiO_4 formando carbonato de litio (Li_2CO_3) en la superficie de la partícula (figura 1.1-B); una vez saturada la superficie de la partícula con Li_2CO_3 , se lleva a cabo la difusión del ortosilicato de litio a la superficie de la partícula a través de la capa externa de Li_2CO_3 (figura 1.1-C). En este caso, el Li_4SiO_4 únicamente reacciona parcialmente con el CO_2 , ya que los productos finales son Li_2CO_3 y metasilicato de litio (Li_2SiO_3), el cual no es capaz de reaccionar con el CO_2 (figura 1.1-D).

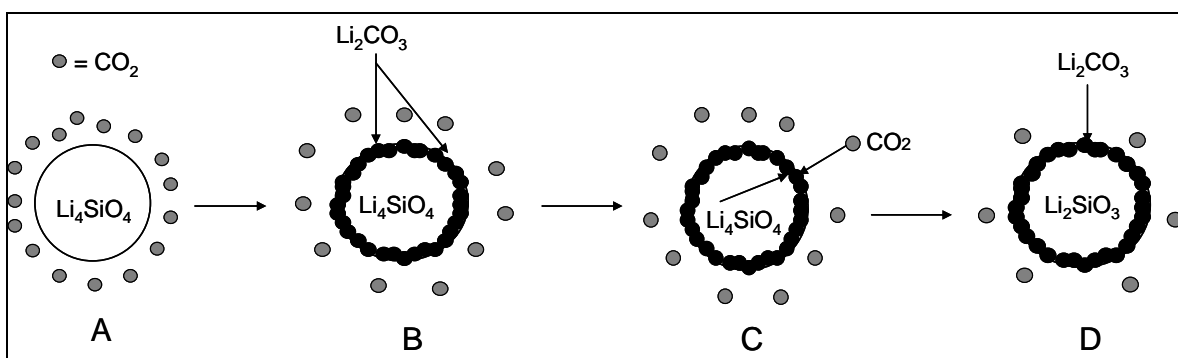


Figura 1.1. Representación grafica de la sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 , para la formación de Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 .

Un aspecto importante en la sorción de CO_2 , dentro de este tipo de cerámicos, es la difusión del elemento alcalino, por ejemplo el litio. Este aspecto se podría mejorar mediante el empleo de partículas con menor tamaño, en las cuales los procesos de difusión se ven reducidos al mínimo. Por lo tanto, el estudio y desarrollo de diferentes tamaños de partícula pueden incrementar la cinética de reacción, así como la eficiencia en la captura de CO_2 .

1.7 HIPÓTESIS

Existen diferentes materiales cerámicos, los cuales, retienen CO₂ como son: el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₆Zr₂O₇) y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃). Además, dentro de estos materiales, el Li₄SiO₄ es el que presenta uno de los mejores rendimientos de sorción de CO₂.

Por otro lado, se ha demostrado, para el Li₂ZrO₃, que el tamaño de partícula juega un rol muy importante en la cinética y eficiencia de sorción de CO₂ [20]. Por lo tanto, se podría esperar que el Li₄SiO₄ presente este mismo tipo de efecto, mejorando aun más sus capacidades de sorción de CO₂. Esta hipótesis se fundamenta en el hecho de que ambos materiales cerámicos (Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄) presentan mecanismos de captura de CO₂ muy similares, en donde la difusión de litio hacia la superficie de las partículas es el proceso limitante.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 OBJETIVO GENERAL

El presente proyecto plantea estudiar el efecto en el tamaño de partícula del Li₄SiO₄, para el proceso de sorción química de CO₂. Para ello, se plantea realizar la síntesis de Li₄SiO₄ con diferentes tamaños de partícula y comparar las cinéticas de sorción en cada caso.

1.8.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Preparación del Li_4SiO_4 por diferentes métodos de síntesis.
2. Caracterización de los diferentes materiales cerámicos obtenidos, mediante el empleo de distintas técnicas.
3. Determinación de tamaños de partícula de cada uno de los materiales obtenidos.
4. Evaluación de los diferentes cerámicos como materiales absorbentes de CO_2 en función del tamaño de partícula.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los diferentes métodos utilizados para la síntesis del ortosilicato de litio (Li_4SiO_4). Además, una vez sintetizado el Li_4SiO_4 , se llevó a cabo un estudio de caracterización de los materiales obtenidos por diferentes técnicas. Aquí mismo, se presentan los fundamentos de cada una de estas técnicas.

2.1 SÍNTESIS DE Li_4SiO_4

Las cantidades de reactivos utilizadas en este trabajo fueron calculadas estequiometricamente. Sin embargo, en cada reacción se agregó un 10% de exceso del reactivo de litio, debido a que el litio a altas temperaturas tiende a sublimarse y se debe compensar la pérdida de este [21].

2.1.1 SÍNTESIS POR QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

La química del estado sólido es el estudio de los materiales sólidos, sean de base molecular, metálica, cristalina o cerámica. Además, estudia tanto la síntesis química, así como la estructura y propiedades químicas de los sólidos. En general, la preparación de los materiales por química del estado sólido se lleva a cabo mediante una mezcla y calcinación de dos o más sustancias sólidas, hasta lograr su homogeneidad entre ellas obteniendo un nuevo producto [22].

En este trabajo, la síntesis de Li_4SiO_4 por química del estado sólido, se realizó mediante la mezcla mecánica, en un mortero de ágata, de sílice (SiO_2 , Aldrich 99% de pureza) y carbonato de litio (Li_2CO_3 , Aldrich 99% de pureza) hasta asegurar la mayor homogeneidad posible. Posteriormente, la mezcla se calcinó en

una mufla a 800 °C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura deseada, tal como se esquematiza en la figura 2.1.

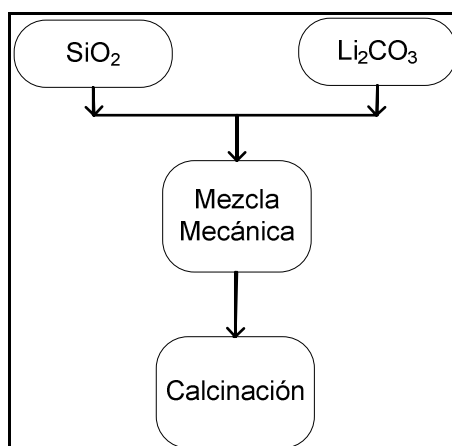
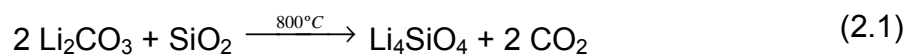


Figura 2.1. Diagrama de la síntesis por química del estado sólido.

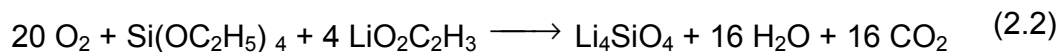
La reacción esperada es:



2.1.2 SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN

La coprecipitación es la precipitación simultánea de dos o más sustancias solubles. La coprecipitación puede ocurrir por medio de varios mecanismos como formación de soluciones sólidas o inclusión, adsorción superficial y oclusión. La preparación de materiales por este método se realiza solubilizando los reactivos en un medio acuoso u orgánico con agitación. Posteriormente, la solución se calienta para evaporar el disolvente y producir el precipitado [22].

En este trabajo, la síntesis por coprecipitación se realizó con acetato de litio ($\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$, Aldrich 99.99% de pureza) y tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich 98% de pureza) esperando obtener la siguiente reacción:



*Las moléculas de O_2 se toman del ambiente.

Esta síntesis se llevó a cabo de dos diferentes maneras:

Método A:

El $\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$ se disolvió completamente en agua destilada. Después, se agregó el TEOS por goteo, llevándose a cabo una agitación constante, con el fin de favorecer la adición de los iones de litio a las moléculas de TEOS y formar el Li_4SiO_4 . La mezcla se dejó en agitación durante una hora, con el fin de homogenizarla. Se calentó a una temperatura de 75°C , hasta que todo el líquido se evaporó y se obtuvo una mezcla seca (polvo), como se puede ver en la figura 2.2. Se escogió una temperatura de 75°C debido a que a temperaturas mayores, la mezcla se proyecta y se tienen pérdidas de masa.

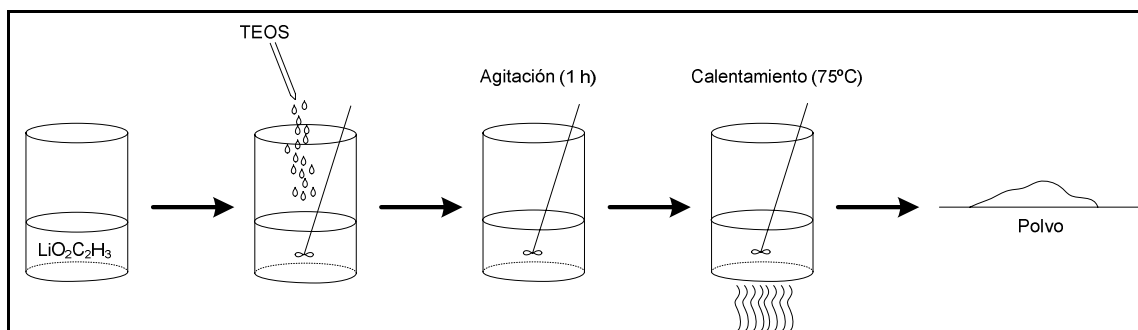


Figura 2.2. Síntesis por coprecipitación, método A.

Método B:

En este caso, se llevó a cabo el mismo procedimiento con la única diferencia que en el proceso de agitación y secado se utilizó un equipo de ultrasonido (Cole-Parmer Ultrasonic Cleaner). Este equipo consta de un baño maría en el cual se introduce la muestra, contenida en un vaso de precipitado, y se lleva a cabo la agitación de la muestra por medio de ultrasonido, al mismo tiempo que esta se calienta a 75 °C. La agitación y secado con ultrasonido, tiene la finalidad de reducir al mínimo la coalescencia entre las partículas y así poder producir partículas de Li_4SiO_4 más pequeñas (figura 2.3).

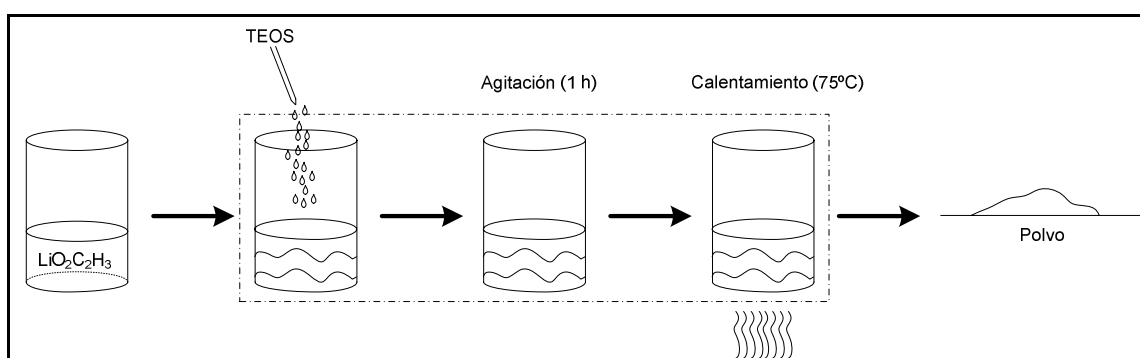


Figura 2.3. Síntesis por coprecipitación, método B. La línea punteada indica los procesos efectuados dentro de un equipo de ultrasonido.

2.1.3 SÍNTESIS POR SOL-GEL

El método sol-gel para la fabricación de materiales cerámicos no es ninguna novedad, ya que fue descubierto a finales del siglo XIX. Posteriormente, este método permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvos con un tamaño de partícula nanométrico controlado. El proceso de sol-gel, como su nombre lo indica, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y la

consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel) [23].

Para sintetizar sólidos se prepara en primer lugar un sol con los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para: (i) eliminar el disolvente, (ii) descomponer los iones precursores y (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización.

La preparación de Li_4SiO_4 por el método de sol-gel se realizó mediante dos tipos de hidrólisis; ácida y básica [23]. Además, de un nuevo método desarrollado por Shi J. y colaboradores [24], el cual permite sintetizar materiales con mayor rapidez y con tamaños de partícula muy pequeña.

Hidrólisis ácida:

El $\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$ se disolvió en agua destilada. Después, a esta solución se le agregó TEOS por goteo, en constante agitación. Una vez finalizada la adición del TEOS, se agregó una solución 1N de ácido nítrico (HNO_3 , Aldrich 70% de pureza) por goteo. El HNO_3 induce la hidrólisis de las partículas del sol, produciendo su ramificación y subsecuentemente la formación del gel. Después, se calentó a una temperatura de 75 °C, en una parrilla de calentamiento con agitación, hasta que una cantidad de líquido se evaporó y se formó un material de consistencia gelatinosa. Finalmente, se continuó el secado con las mismas condiciones hasta la formación de un polvo (figura 2.4).

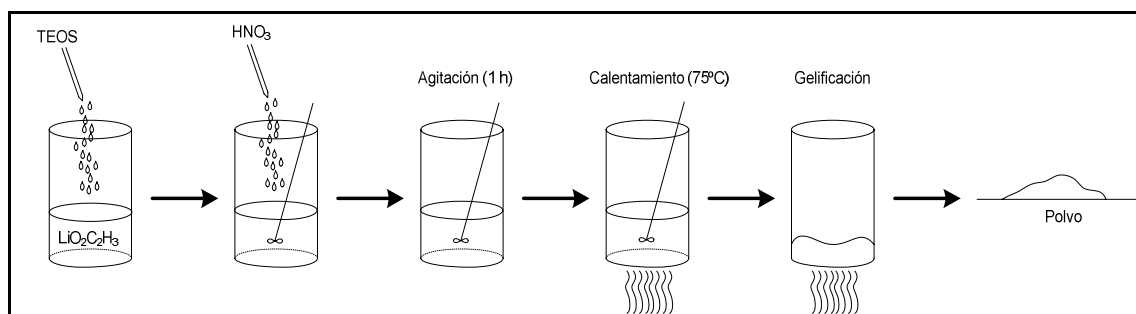
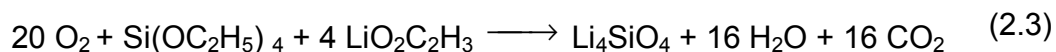


Figura 2.4. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis ácida.

La reacción esperada es:



*Las moléculas de O_2 se toman del ambiente.

Hidrólisis básica:

En este caso, hidróxido de litio (LiOH, Aldrich 98% de pureza) se disolvió en agua destilada y con agitación constante y se le agregó TEOS por goteo. La adición del LiOH, confirió a la solución un pH básico. La mezcla se dejó en agitación durante 1 hora, con el fin de homogenizar y producir el sol. Después, la solución se calentó a una temperatura de 75 °C, hasta la formación de un gel. Finalmente, se continuó con el calentamiento hasta la obtención de un polvo (figura 2.5).

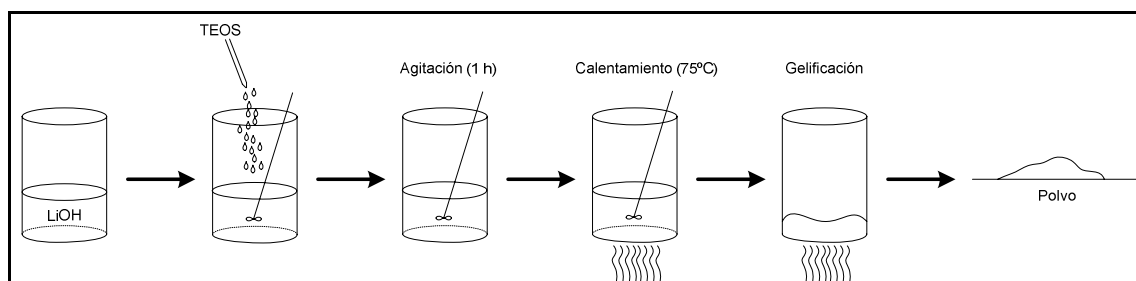


Figura 2.5. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis básica.

La reacción esperada es:



*Las moléculas de O_2 se toman del ambiente.

Después de los resultados obtenidos con estas técnicas se desarrolló otro método de preparación para el Li_4SiO_4 , combinando los dos métodos en los cuales se obtuvieron los mejores resultados que fueron la hidrólisis básica y coprecipitación con ultrasonido (ver capítulo III). Se desarrolló el mismo procedimiento realizado en la hidrólisis básica con la variante de que la agitación y el secado de la muestra se llevaron a cabo en ultrasonido (figura 2.6).

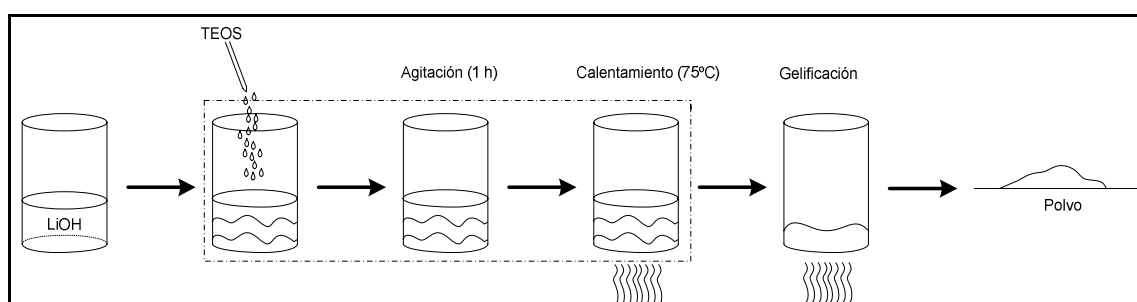


Figura 2.6. Síntesis por Sol-Gel, hidrólisis básica más ultrasonido. La línea punteada indica las etapas realizadas dentro de un equipo de ultrasonido.

Método desarrollado por J. Shi:

Este nuevo método desarrollado por J. Shi y colaboradores [24], se basa principalmente en que la síntesis se lleva a cabo en un horno de microondas. Este procedimiento se ha utilizado recientemente para la preparación de diversos materiales cerámicos. Inicialmente, se ha probado incluso con hornos de microondas domésticos, pero la técnica se ha perfeccionado utilizando hornos de

microondas especiales, en los cuales se alcanzan frecuencias y temperaturas elevadas.

El campo eléctrico alterno de las microondas puede actuar sobre un sólido o un líquido de la siguiente forma: mueve las partículas cargadas produciendo una corriente eléctrica oscilante; la resistencia a tal movimiento se traduce en la liberación de calor por conducción. La principal ventaja de este método es que las reacciones se completan en minutos en vez de horas o a veces días, como sucede con otros métodos. Además, los tamaños de partícula obtenidos, mediante el empleo de microondas, son más pequeños.

En primer lugar, se disolvió TEOS en etanol y se le agregó una solución acuosa de nitrato de litio (LiNO_3 , Aldrich) por goteo, en agitación constante. Después, se le agregó una solución acuosa 1N de HNO_3 por goteo y se dejó agitar por 12 horas para que la mezcla se homogenizara. Finalmente, como en los casos anteriores, la muestra se seca a $75\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 2.7) y se calcinó utilizando un horno de microondas.

Una parte de la solución se dejó a temperatura ambiente sin calentar hasta obtener el gel. Este proceso tardó 19 días. Una vez obtenido el gel, se secó y se calcinó de igual forma que la primera parte de la solución.

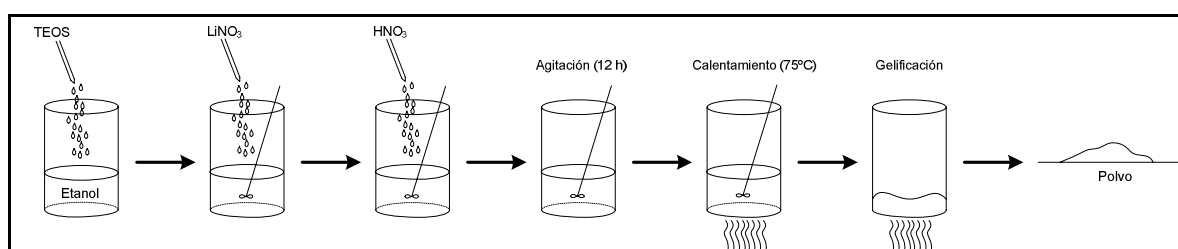


Figura 2.7. Síntesis por Sol-Gel, método de J. Shi con etanol.

También, se llevó a cabo otra síntesis con el mismo procedimiento y utilizando los mismos reactivos, pero en este caso, la variante fue que se utilizó isopropanol en lugar de etanol. El isopropanol al ser una molécula más grande y ramificada, en comparación con el etanol, genera impedimentos estéricos, que se pueden ver reflejados en el tamaño de partícula (figura 2.8).

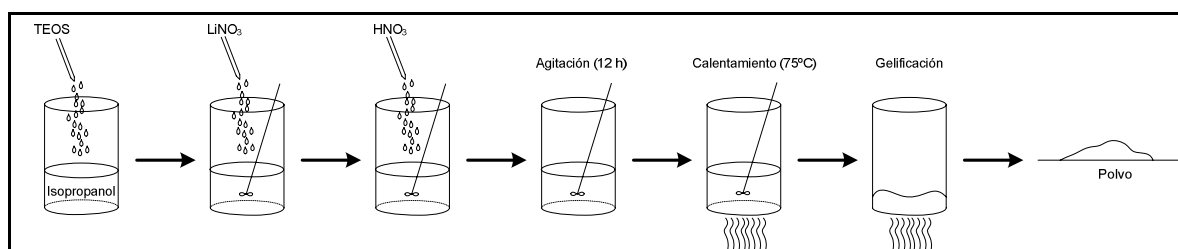


Figura 2.8. Síntesis por Sol-Gel, método de J. Shi con isopropanol.

La reacción esperada es:



Después de obtener los polvos secos, en todos los métodos de síntesis, se tomó una pequeña cantidad de cada una de las muestras y se calcinaron a diferentes tiempos y temperaturas, en una mufla convencional marca Thermoline o en un horno de microondas marca CEM.

El horno de microondas utilizado para esta síntesis tiene una frecuencia de 2455 MHz, marca CEM modelo MAS 700 Microwave Furnace y se muestra en la figura 2.9.



Figura 2.9. Fotografías del horno de microondas CEM
Modelo MAS 700 Microwave Furnace.

Para poder tener un mejor manejo de las muestras y para poder citarlas en el siguiente capítulo de este trabajo, en la tabla 2.1, se muestra la identificación de estas muestras de acuerdo a la técnica utilizada.

Tabla 2.1. Identificación de las muestras obtenidas
de acuerdo al método de síntesis.

IDENTIFICACIÓN	MÉTODO DE SÍNTESIS
QES	Química del Estado Sólido
C	Coprecipitación
CU	Coprecipitación con Ultrasonido
HA	Sol-gel Hidrólisis Ácida
HB	Sol-gel Hidrólisis Básica
HBU	Sol-gel Hidrólisis Básica con Ultrasonido
MW	Sol-gel con Microondas

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través del compuesto sujeto a estudio. El haz de rayos X se difracta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse, aplicando la ley de Bragg.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Los rayos X reemitidos desde átomos vecinos interfieren entre sí, constructiva o destructivamente.

En el diagrama de la figura 2.10 se esquematizan los rayos X que inciden sobre los planos de un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por esta. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45° [25].

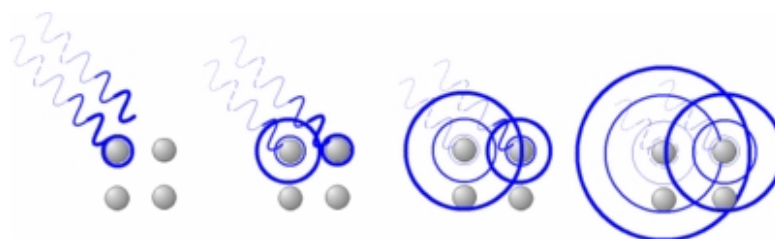


Figura 2.10. La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación difractada por cada átomo (círculos azules) interfiere con la radiación difractada por los átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

Ley de Bragg

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg [25]:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} (\theta) \quad (2.6)$$

Donde

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ver Figura 2.11).

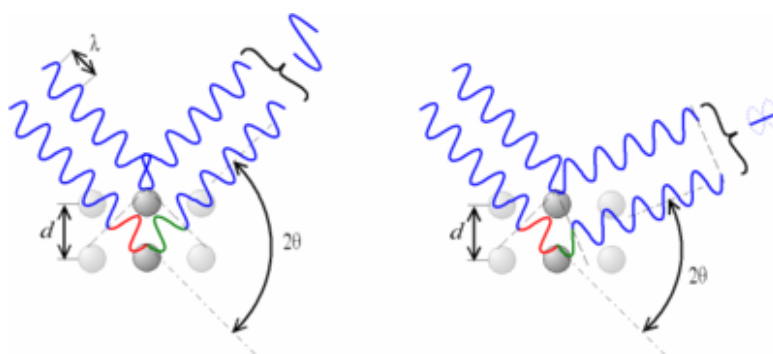


Figura 2.11. Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

La difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo, para analizar materiales variados, como: polvos, metales, productos de corrosión, cristales, cerámicos, etc.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa, y en muchos casos cuantitativa, de la composición de una muestra

crystalina. La representación gráfica de la composición de las muestras se denomina difractograma.

En este trabajo, la difracción de rayos X se utilizó para determinar la composición química de cada una de las muestras preparadas por los diferentes métodos de síntesis. El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca Bruker axs, modelo Advance D8, el cual se muestra en la figura 2.12.

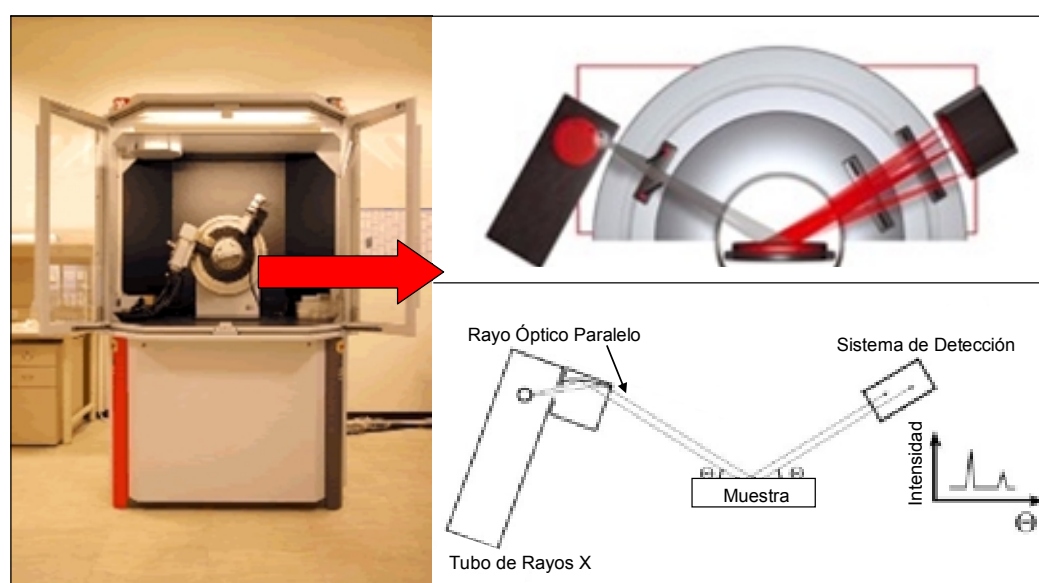


Figura 2.12. Difractómetro Bruker axs, Advance D8 y esquemas representativos del funcionamiento.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En muchos campos de la química, de la física, de la ciencia de materiales, de la geología y de la biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información es la microscopía óptica, que hoy en día sigue siendo una técnica muy importante para la caracterización de las superficies.

Sin embargo, la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como a presión variable. Obteniendo ampliaciones mucho mayores a las observadas en un microscopio óptico.

Para obtener una imagen de la superficie de una muestra sólida, la muestra se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones muy finamente focalizado. En este rastreo, el haz de electrones barre la superficie en línea recta y vuelve a la posición inicial. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales, una de estas señales generadas son los electrones secundarios, los cuales, sólo llegan a chocar con la muestra hasta con una profundidad aproximada de 2 nanómetros. Los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra son detectados, y esta información se almacena en un sistema computarizado donde se convierte en una imagen [26]. Obviamente, en este tipo de microscopios se analizan materiales que sean conductores.

Para el estudio de SEM, en este trabajo se empleó un microscopio de la marca Cambridge Stereoscan 440 (figura 2.13), donde nuestro objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas con los diferentes tipos de síntesis. Para esto, como nuestro material no es conductor, las muestras tuvieron que ser recubiertas con oro para hacerlas conductoras.



Figura 2.13. Microscopio Electrónico de Barrido
Cambridge Stereoscan 440.

2.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto, en función de la temperatura y/o el tiempo. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra. Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la oxidación, la desorción, la absorción, la adsorción y la vaporización. Todos estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico [26].

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la cantidad de masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [26].

Con el fin de analizar la cantidad de CO_2 que pueden absorber las muestras de Li_4SiO_4 y poder llevar a cabo la cinética de reacción, se usó un equipo TA Instruments modelo 2950 Thermogravimetric Analyzer (figura 2.14). Inicialmente, las muestras se analizaron bajo una atmósfera de CO_2 , con un aumento de temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Después, se realizaron estudios cinéticos en algunas de las muestras de Li_4SiO_4 a las siguientes temperaturas, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$, $575\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.



Figura 2.14. Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950.

2.2.4 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (BET).

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 para la determinación de superficies, se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno, mientras que para materiales con superficies específicas inferiores a $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas utilizado es el criptón [27].

La técnica BET permite evaluar el área total expuesta de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente.

En esta técnica la muestra se coloca en un equipo a vacío y se le inyecta nitrógeno. El nitrógeno es adsorbido por la superficie de la muestra hasta saturarse. Entonces la presión del equipo comienza a subir y este efecto relaciona la cantidad que entro de nitrógeno al equipo antes de cambiar la presión y cuantifica el área superficial de la muestra de acuerdo al gas inyectado. Para el cálculo de área superficial por el método BET, en este trabajo, se utilizó un aparato Micromeritics Gemini 2360 (figura 2.15).



Figura 2.15. Analizador BET Micromeritics Gemini 2360.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis realizado de los diferentes métodos de síntesis para obtener el Li_4SiO_4 , así como su caracterización y su evaluación de sorción de CO_2 .

3.1 SÍNTESIS

En este apartado se presenta el resultado de los diferentes tipos de síntesis mostrando la caracterización de cada una de las muestras analizadas.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.2.1 SÍNTESIS POR QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

En la muestra preparada por el método de química del estado sólido, el resultado indicó que la muestra debe calentarse desde temperatura ambiente (25°C) hasta 800°C por 4 horas. Bajo estas condiciones de síntesis, el Li_4SiO_4 se obtuvo puro como se puede ver en el difractograma de la figura 3.1.

El patrón de difracción obtenido, concordó con la tarjeta 37-1472 de la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standards), el cual corresponde al Li_4SiO_4 .

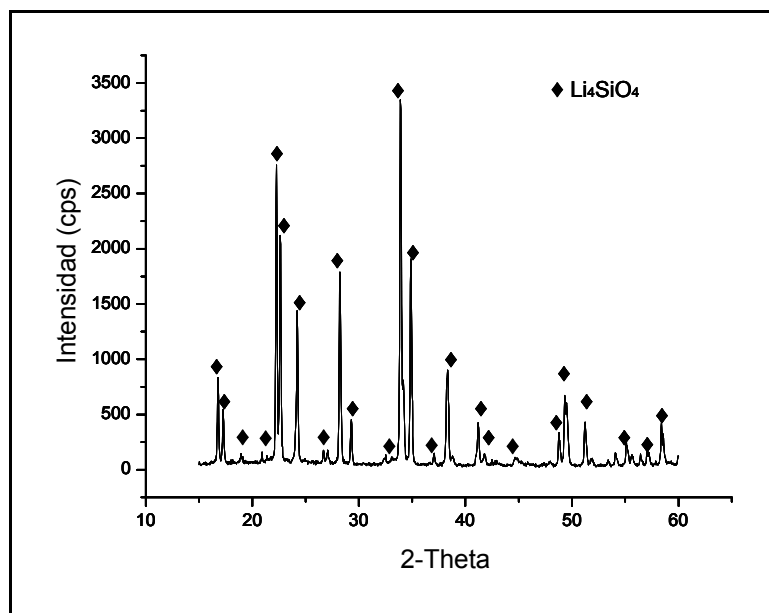


Figura 3.1. Difractograma de la muestra de Li_4SiO_4 preparada por química del estado sólido a 800 °C por 4 hrs.

Por lo tanto, este método de síntesis fue adecuado para la obtención del Li_4SiO_4 . Sin embargo, las altas temperaturas y tiempos de calcinación, producen tamaños de partícula muy grande, debido a un efecto de sinterización (ver sección 3.3). En base a esto, se inició con la síntesis del ortosilicato de litio por métodos alternativos para tratar de obtener el Li_4SiO_4 con tamaños de partícula menores.

3.2.2 SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN

En la síntesis por coprecipitación se obtuvieron los siguientes resultados:

Método A:

Por este método se obtuvieron diversas muestras, las cuales se calcinaron a diferentes tiempos y temperaturas, donde a cada una de ellas se le realizó el análisis de XRD. Primeramente, la mezcla de $\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$ y TEOS se calcinó por dos horas a 200 °C, como resultado se obtuvo una mezcla de reactivos, que tan sólo

comenzaban a descomponerse (figura 3.2-1). Por lo tanto, se incrementó la temperatura calcinando dos horas a 400 °C (figura 3.2-2). En este caso, solamente se observó Li_2CO_3 , ya que la reacción a esta temperatura todavía no se llevaba a cabo y solamente se formaba el Li_2CO_3 por la descomposición del $\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$. Entonces, se elevó aun más la temperatura, calcinando una tercera muestra a 700 °C. Primeramente, se calcinó solamente media hora, pero los resultados fueron los mismos que en el caso anterior, todavía se seguía formando el Li_2CO_3 . Por lo tanto, se decidió calcinar a esta misma temperatura pero ahora por más tiempo, (figura 3.2-4). Se calcinó por dos horas a 700 °C y fue a esta temperatura donde se observó un pequeño cambio, se comenzó a formar el Li_4SiO_4 pero en muy poca proporción, por lo cual se decidió utilizar una temperatura aun mayor.

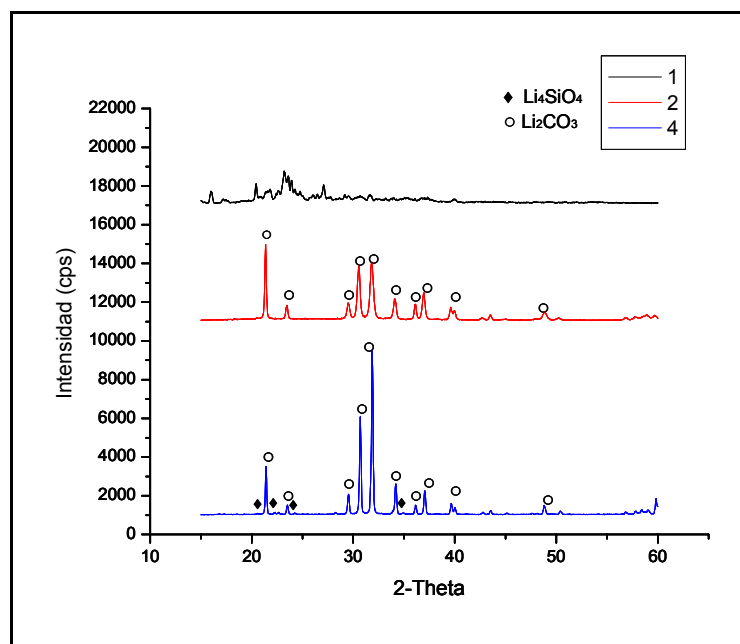


Figura 3.2. Difractogramas de las muestras: calcinada 2 horas a 200 °C (1),
Calcinada 2 horas a 400 °C (2) y calcinada 2 horas a 700 °C (4).

Entonces, se continuó calcinando de una manera gradual. Se calcinó por una hora a 800 °C y esta vez se encontró un cambio significativo en la muestra porque fue a esta temperatura a la que se formó el Li_4SiO_4 y se pudo ver que es bajo estas condiciones de síntesis en donde se lleva a cabo la reacción (figura 3.3-5). Sin embargo, la reacción no se efectuó completamente ya que se obtuvo un 50% de Li_4SiO_4 y un 50% de Li_2CO_3 . Debido a este resultado, se siguió calcinando a esta temperatura pero variando el tiempo. Se calcinó por dos horas a 800 °C, y en este caso, lo que se logró fue reducir la cantidad de Li_2CO_3 en la muestra y por consiguiente elevar la cantidad de Li_4SiO_4 en una relación de 18% de Li_2CO_3 y 82% de Li_4SiO_4 (figura 3.3-6). Por último se calcinó por tres horas a 800 °C y los resultados fueron completamente satisfactorios ya que se obtuvo el Li_4SiO_4 puro (figura 3.3-7).

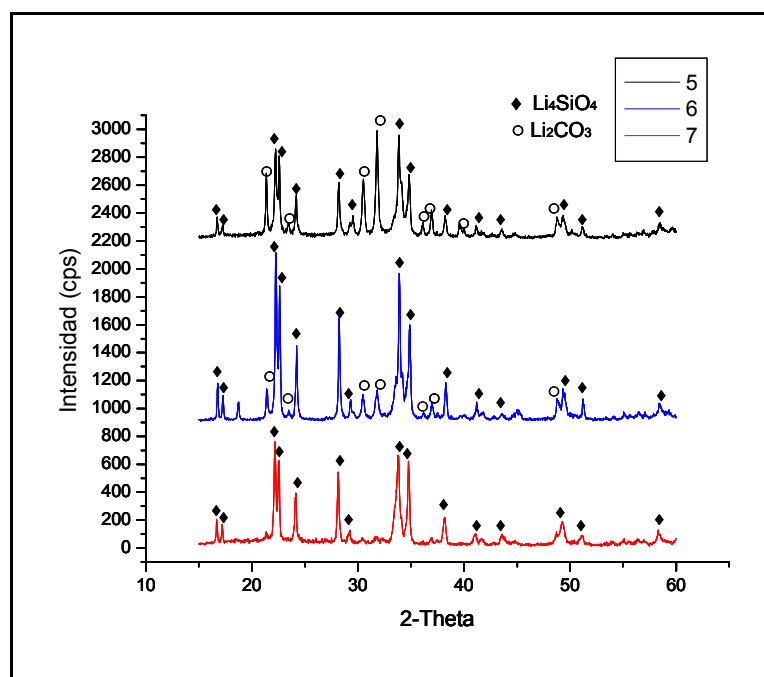


Figura 3.3. Difractogramas de las muestras: calcinada 1 hora a 800 °C (5), calcinada 2 horas a 800 °C (6) y calcinada 3 horas a 800 °C (7).

Método B:

Debido a los resultados anteriores, para este método, una muestra se calcinó a 800 °C por tres horas. Y los resultados fueron satisfactorios ya que como se muestra en el difractograma el Li_4SiO_4 obtenido fue puro (Figura 3.4).

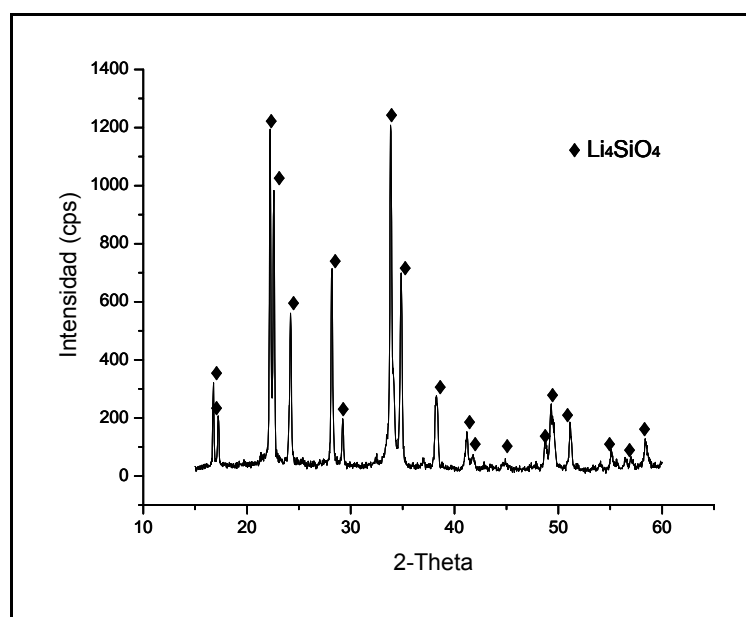


Figura 3.4. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis por coprecipitación con ultrasonido.

Por lo tanto, al igual que en método A, estas condiciones de síntesis permitieron la obtención del Li_4SiO_4 de una manera pura.

3.2.3 SÍNTESIS SOL-GEL

Hidrólisis ácida:

Al igual que en el método de coprecipitación, una pequeña cantidad de muestra obtenida por sol-gel se calcinó a 800 °C por 3 horas. Pero en este caso, además de formarse 66.2% de Li_4SiO_4 , también se formó óxido de litio (Li_2O 30.8%) y

carbonato de litio (Li_2CO_3 3%) como se puede ver en el siguiente difractograma (Figura 3.5):

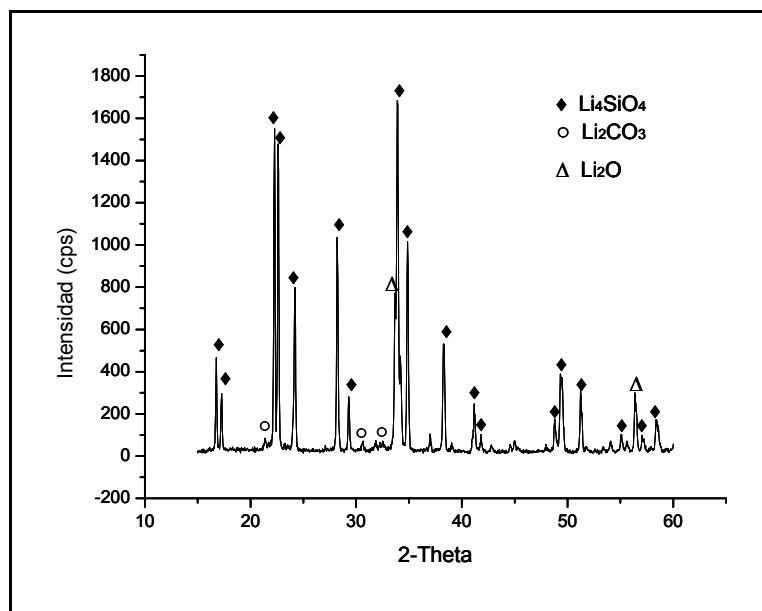


Figura 3.5. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis sol-gel con hidrólisis ácida.

Al parecer, la adición de ácido a la solución, induce la precipitación de fases de litio, tal como el Li_2O . Además, la presencia de Li_2CO_3 , se puede atribuir a un proceso de carbonatación del Li_2O , el cual es altamente reactivo con el ambiente y produce Li_2CO_3 [16].

Hidrólisis básica:

De igual manera, una pequeña cantidad de muestra fue calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Aquí, se encontró que se formó 80.6 % de Li_4SiO_4 , además, se formó otra fase de silicato de litio, el metasilicato de litio (Li_2SiO_3 19.4 %) como se muestra en el difractograma de la figura 3.6.

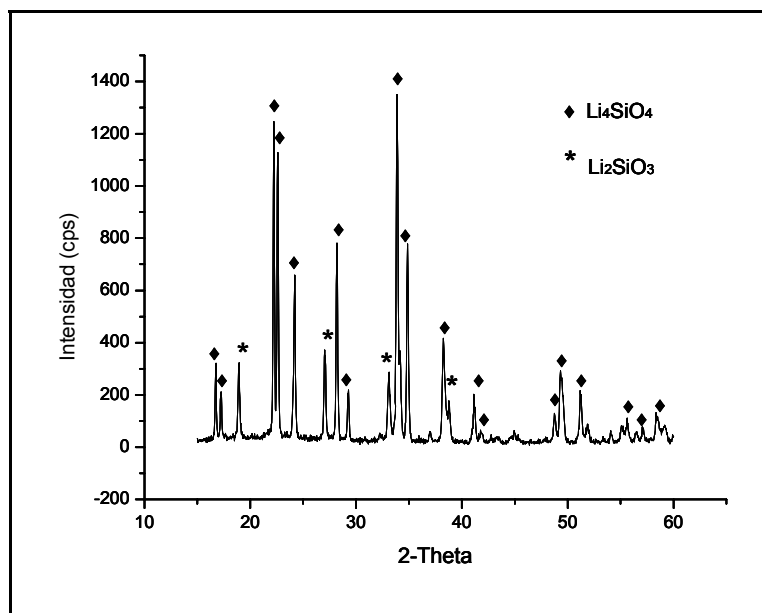


Figura 3.6. Difractograma de la muestra preparada por el método de síntesis sol-gel con hidrólisis básica.

Al contrario de la hidrólisis ácida, la hidrólisis básica indujo la formación de una fase más pobre en litio, Li_2SiO_3 ($\text{Li}/\text{Si} = 2$), en comparación con el Li_4SiO_4 ($\text{Li}/\text{Si} = 4$). Muy probablemente, el uso de un medio básico, favorece la polimerización del TEOS, inhibiendo una total saturación de las moléculas de SiO_4^{4-} con litio. Por lo tanto, se forman cadenas de SiO_3^{2-} , el cual produce finalmente Li_2SiO_3 .

Hidrólisis básica con ultrasonido:

Para este método, una pequeña cantidad de muestra se calcinó a menor temperatura y por más tiempo, para poder ver el comportamiento con diferentes condiciones. Primeramente, se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, el resultado fue que se formaron diferentes compuestos, 46.8% de Li_4SiO_4 , 8.1% de Li_2SiO_3 , 19% de Li_2CO_3 y 26.1% de LiOH (figura 3.7-A). Entonces, se calcinó otra muestra por 4

horas a la misma temperatura, 800 °C. Con estas condiciones se formó 70% de Li_4SiO_4 y 30% de Li_2CO_3 como se muestra en la figura 3.7-B.

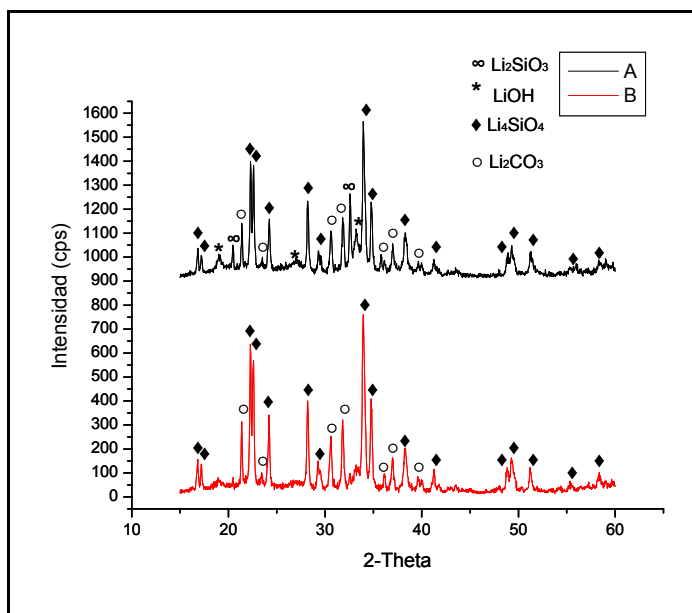


Figura 3.7. Difractograma de las muestras del método de hidrólisis básica con ultrasonido, calcinada por 4 horas a 400 °C (A) y calcinada 8 horas a 800 °C (B).

Método desarrollado por J. Shi:

En este método, la muestra preparada con etanol se separó en dos partes. En la primera, se tomaron fracciones de un gramo y fueron calcinadas a diferentes temperaturas por dos tiempos, (5 min y 10 min). Estos resultados se muestran en la tabla 3.1 y un análisis gráfico de los resultados obtenidos a 5 minutos de calcinación se presentan en la figura 3.8, ya que a este tiempo los resultados fueron mejores.

Tabla 3.1. Resultados obtenidos por el método desarrollado por J. Shi, utilizando etanol.

Muestra	Temp. (°C)	tiempo (min)	LiNO ₃ (%)	Li ₂ SiO ₃ (%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (%)	Li ₄ SiO ₄ (%)	SiO ₂ (%)
MW-1	400	5	100	-	-	-	-
MW-2	400	10	100	-	-	-	-
MW-3	600	5	73.8	26.2	-	-	-
MW-4	600	10	45	55	-	-	-
MW-5	700	5	-	20.5	13.7	65.7	-
MW-6	700	10	-	17.4	15.2	67.4	-
MW-7	750	5	-	21.8	15.1	63.1	-
MW-8	750	10	-	24.1	16.0	59.9	-
MW-9	800	5	-	14.3	16.2	69.5	-
MW-10	800	10	-	17.2	13.5	69.3	-
MW-11	850	5	-	31.0	18.8	50.2	-
MW-12	850	10	-	41.1	10.9	47.5	-
MW-13	900	5	-	39.9	13.7	46.5	-
MW-14	900	10	-	46.6	8.5	44.9	-
MW-15	1000	5	-	43.2	-	49.1	7.7
MW-16	1000	10	-	38.8	-	50	11.1

Utilizando este método podemos ver que en ningún caso se pudo obtener el Li₄SiO₄ puro. En la figura 3.8 se muestra el comportamiento que tuvo la muestra al ir aumentando la temperatura. Primeramente, a 400 °C, sólo se observó la presencia de LiNO₃. Este compuesto va disminuyendo con el aumento de temperatura. A 600 °C, el LiNO₃ comienza a desaparecer, lo cual se puede asociar con la formación de otra fase, el metasilicato de litio (Li₂SiO₃), el cual se forma en un 26.2%. Posteriormente a 700 °C, el Li₂SiO₃, permanece relativamente

constante, pero el LiNO_3 desaparece totalmente. Además, se inicia la formación del Li_4SiO_4 y del $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, obteniéndose rendimientos del 65.7% y del 13.7%, respectivamente. Entre 700 °C y 800 °C, la composición química se mantiene constante, obteniéndose en todos los casos una mezcla de silicatos de litio (Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y Li_4SiO_4). A 850 °C, el porcentaje de Li_4SiO_4 comienza a disminuir significativamente, y al mismo tiempo, el contenido de Li_2SiO_3 aumenta. Este fenómeno se puede atribuir a la descomposición química del Li_4SiO_4 mediante la sublimación parcial de litio, de acuerdo a la siguiente reacción:

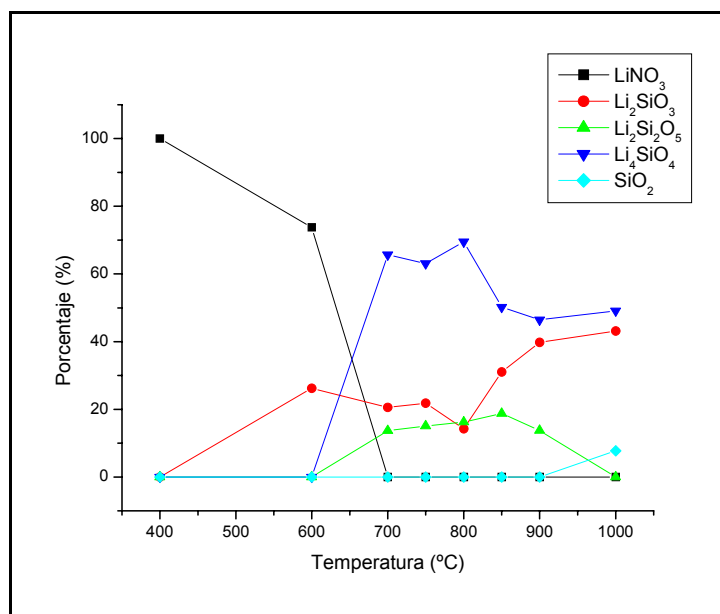
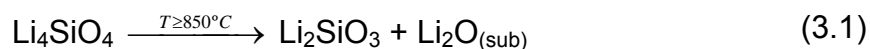
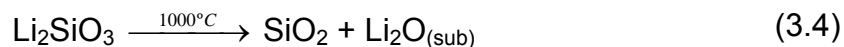
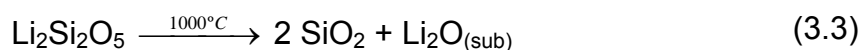
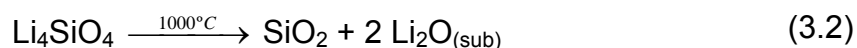


Figura 3.8. Gráfica de los resultados obtenidos por el método desarrollado por J. Shi, utilizando etanol como disolvente y calcinado por 5 minutos.

Este mismo comportamiento se observa a 900 °C y 1000 °C. Sin embargo, a 1000 °C, la descomposición de los silicatos es total, ya que se pudo detectar la presencia del óxido de silicio. Este proceso de descomposición se puede llevar a cabo por la descomposición del Li_4SiO_4 y/o del resto de los silicatos de litio, tal cual se presenta en las reacciones 3.2 a 3.4.



La segunda parte de la muestra se mantuvo en reposo por 19 días para la formación del gel, y después se realizó el secado. De esta muestra se tomaron pequeñas cantidades que fueron calcinadas a tres diferentes temperaturas y a tres diferentes tiempos como se puede ver en la tabla 3.2. Las temperaturas de calcinación se escogieron con base a los resultados obtenidos para las muestras anteriores.

Tabla 3.2. Resultados obtenidos por el método desarrollado por J. Shi, muestra con 19 días de reposo.

Muestra	Temperatura (°C)	tiempo (min)	LiNO ₃ (%)	Li ₂ SiO ₃ (%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (%)	Li ₄ SiO ₄ (%)
MW-17	700	2	25.5	74.5	-	-
MW-18	700	5	-	39.5	11.8	48.6
MW-19	700	10	-	15.8	8.5	75.6
MW-20	750	2	59.5	40.5	-	-
MW-21	750	5	-	1.4	8.7	82
MW-22	750	10	-	20.7	9.5	69.8
MW-23	800	2	63.2	36.8	-	-
MW-24	800	5	-	16.5	12.6	70.9
MW-25	800	10	-	15.1	8.2	76.7

En este caso, los mejores resultados se dieron calcinando a una temperatura de 750 °C por 5 minutos, pero de igual forma que en el caso anterior la muestra no fue pura.

En la muestra preparada con isopropanol solo se analizó la sección que fue secada inmediatamente después de prepararla. En este caso, la muestra fue calcinada a tres diferentes temperaturas y a cuatro diferentes tiempos (tabla 3.3).

Los resultados obtenidos de esta muestra fueron muy similares a la muestra anterior ya que el mejor resultado se dio a 750 °C por 5 minutos, pero no presenta ninguna mejoría en cuanto a la pureza o cantidad obtenida de Li₄SiO₄.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos por el método desarrollado por J. Shi, muestra utilizando isopropanol.

Muestra	Temperatura (°C)	tiempo (min)	LiNO ₃ (%)	Li ₂ SiO ₃ (%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ (%)	Li ₄ SiO ₄ (%)
MW-26	700	2	62.5	37.5	-	-
MW-27	700	5	21.8	33.3	-	-
MW-28	700	10	-	21.3	10.1	68.5
MW-29	700	15	-	25.6	13.5	60.8
MW-30	750	2	53.3	46.7	-	-
MW-31	750	5	-	15.0	10.9	73.9
MW-32	750	10	-	18.4	11.5	70.1
MW-33	750	15	-	19.1	13.9	67.0
MW-34	800	2	39.6	25.5	-	34.9
MW-35	800	5	-	20.1	15.6	64.3
MW-36	800	10	-	19.5	12.4	68.0
MW-37	800	15	-	30.3	15.4	54.3

En resumen, con los métodos de síntesis que se utilizaron, se pudo ver que se obtuvo el Li₄SiO₄ puro con dos métodos, química del estado sólido y coprecipitación con ultrasonido, y con los otros métodos se observó la formación de otros compuestos además del Li₄SiO₄. A pesar de esto, para poder determinar si los métodos alternativos utilizados efectivamente nos ayudaban a obtener una reducción en el tamaño de partícula se llevó a cabo un análisis de microscopía electrónica de barrido.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio de microscopia electrónica de barrido se realizó sólo a las muestras en las cuales se obtuvieron los mejores resultados, en cuanto a la composición química, en cada uno de los métodos de síntesis.

3.3.1 MÉTODO DE QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO

La figura 3.9 muestra micrografías del Li_4SiO_4 sintetizado por química del estado sólido (4 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$). Las partículas son poligonales con un tamaño promedio de partícula igual a $36\text{ }\mu\text{m}$. Las partículas son altamente densas y presentan superficies muy lisas. Este tipo de morfología concuerda con el método de síntesis empleado, en el cual se favorece la sinterización de las partículas.

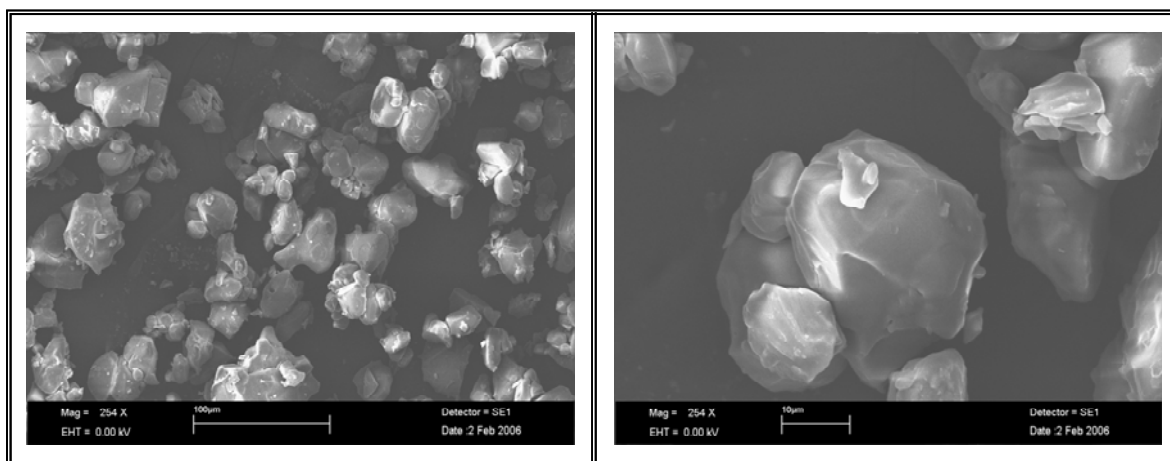


Figura 3.9. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de química del estado sólido.

3.3.2 MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

La figura 3.10 muestra micrografías del Li_4SiO_4 sintetizado por coprecipitación, calcinado por 3 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. En este caso la morfología y tamaño de partícula varió, en comparación con los resultados obtenidos por química del estado sólido. Las partículas son poligonales con un tamaño promedio igual a $10\text{ }\mu\text{m}$. Las

partículas son densas y presentan superficies demasiado rugosas, formando aglomerados de partículas.

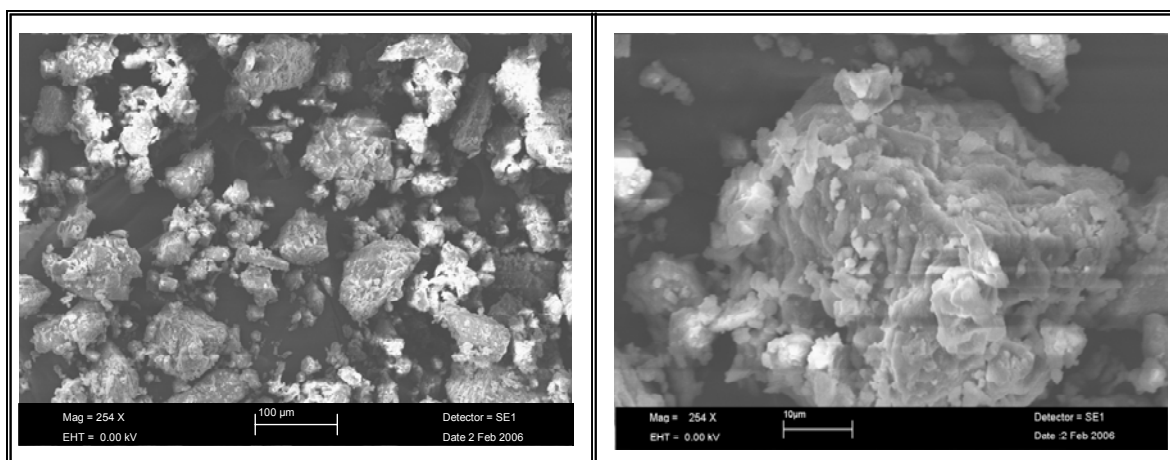


Figura 3.10. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de coprecipitación.

En el caso del método de coprecipitación con ultrasonido (calcinado por 3 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$), las partículas presentan una morfología poliédrica con un tamaño promedio igual a $3\text{ }\mu\text{m}$. Las partículas son densas con superficies rugosas y forman aglomerados de partículas, como se puede ver en la figura 3.11. El efecto del ultrasonido permitió reducir el tamaño de partícula en un 70%, en comparación con las partículas obtenidas por el mismo método de coprecipitación, pero sin el uso de ultrasonido.

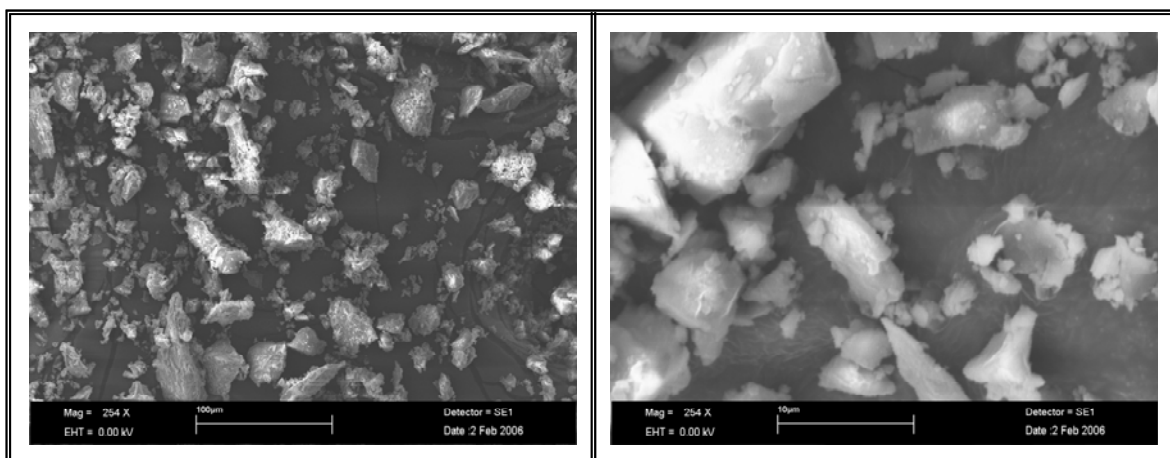


Figura 3.11. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de coprecipitación con ultrasonido.

3.3.3 MÉTODO DE SOL-GEL

En la figura 3.12 se pueden ver las micrográficas obtenidas por el método de sol-gel con hidrólisis ácida, calcinada por 3 horas a 800 °C. En este caso, se puede observar que las partículas presentan una morfología poligonal con un tamaño de partícula promedio de 8 μm , y también se observa la formación de aglomerados de partículas. Las partículas son densas y presentan superficies lisas. A pesar de que la muestra no es pura, ya que contiene Li_4SiO_4 , Li_2O y Li_2CO_3 , no se observan diferentes morfologías, por lo tanto, la mezcla de los compuestos debe de ser homogénea.

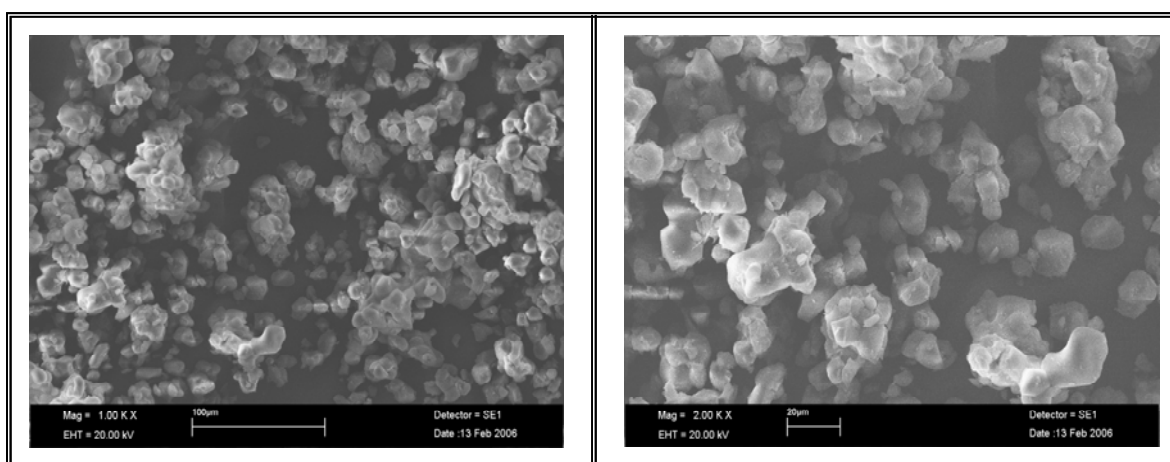


Figura 3.12. Micrográficas de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis ácida.

Para el método de sol-gel con hidrólisis básica se muestran las micrográficas en la figura 3.13. Como se puede observar, las partículas son muy densas y presentan superficies lisas, así como también se puede observar que se forman aglomerados de partículas. El tamaño promedio de las partículas en este caso fue de 6 μm y presentan una morfología poligonal. En esta muestra que contiene una mezcla de Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 , no se observan diferencias de morfología. Por lo tanto, la mezcla de Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 es homogénea.

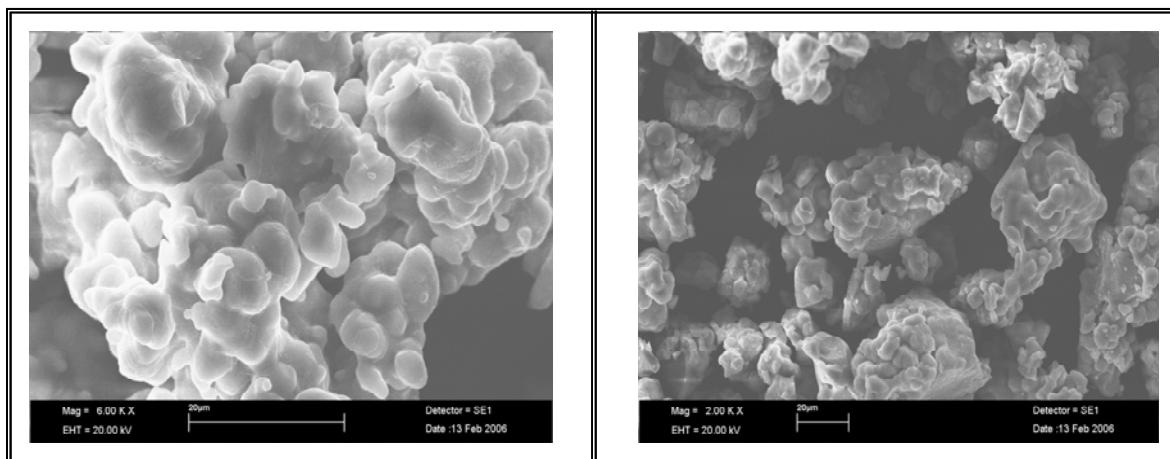


Figura 3.13. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis básica.

En el caso del método de sol-gel con hidrólisis básica y ultrasonido, calcinado por 4 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se pueden observar las micrografías en la figura 3.14. Las partículas presentan un aspecto esférico con un tamaño de partícula promedio igual a $2\text{ }\mu\text{m}$. Las partículas son densas y tienen superficies lisas, también se forman aglomerados de partículas. En este caso, la muestra tampoco es pura, ya que tiene una mezcla de Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 . Pero de acuerdo con las micrografías, no existe una diferencia en su morfología, entonces como en los casos anteriores, se tiene una mezcla homogénea de Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 .

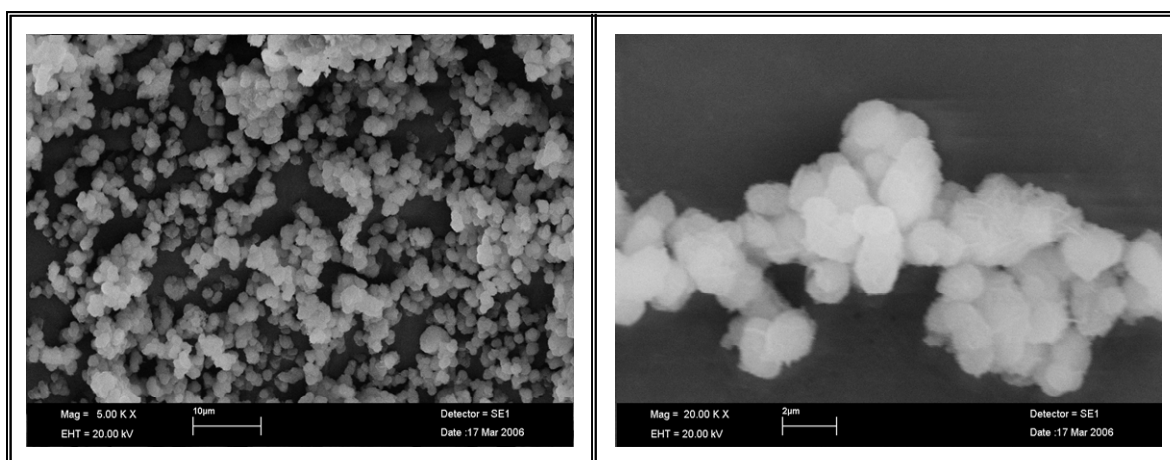


Figura 3.14. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel con hidrólisis básica y ultrasonido.

Como se mencionó en el capítulo anterior, este método fue una combinación del método de sol-gel con hidrólisis básica y el método de coprecipitación con ultrasonido. Ya que como se pudo ver, estos métodos arrojaron mejores resultados. Con estas micrografías podemos observar que los resultados obtenidos con esta combinación son mejores en cuanto al tamaño de partícula y morfología.

Finalmente, en la figura 3.15 se pueden observar las micrografías obtenidas por el método desarrollado por J. Shi (MW-9 calcinada por 5 minutos a 800 °C). En este caso las partículas presentan nuevamente una morfología poligonal. La muestra presenta diferentes tamaños de partícula, de los cuales el tamaño promedio es igual a 2 μm . Esto pudo ser debido a que se tiene una mezcla de Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Las partículas son altamente densas y presentan superficies muy lisas. Como se mencionó en el capítulo anterior, este método fue realizado con la finalidad de obtener partículas más pequeñas y efectivamente con este método, se obtuvieron las partículas más pequeñas que con los otros métodos utilizados, pero la ninguna de las muestras obtenidas fue pura.

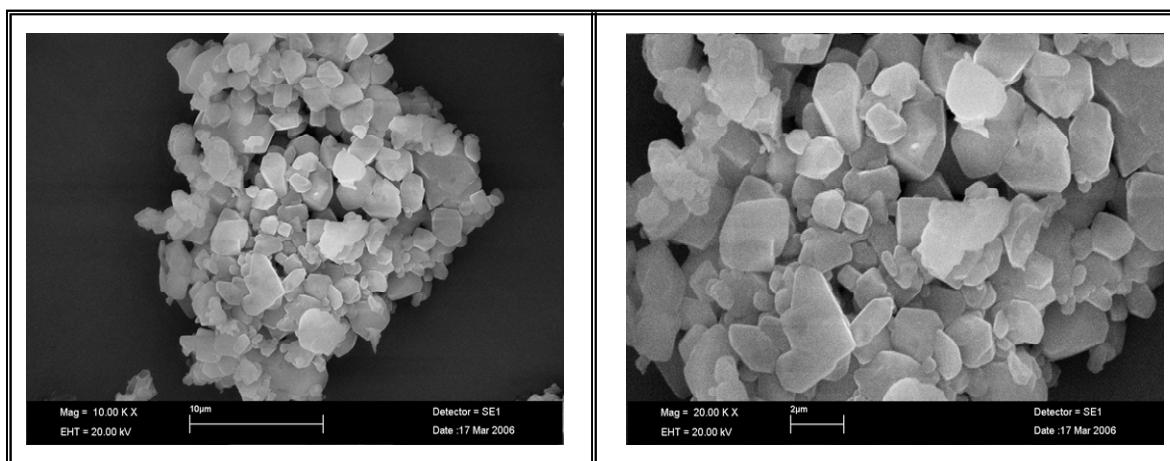


Figura 3.15. Micrografías de las partículas de Li_4SiO_4 obtenidas por el método de Sol-Gel, método desarrollado por J. Shi.

Resumiendo, se obtuvieron diferentes tamaños de partícula del Li_4SiO_4 dependiendo del método de síntesis, siendo las partículas más grandes de $36 \mu\text{m}$ y las pequeñas de $2 \mu\text{m}$. Estos resultados se resumen en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tamaño de partícula obtenido en función del método de síntesis empleado.

MÉTODO DE SÍNTESIS	TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA
QES	$36 \mu\text{m}$
C	$10 \mu\text{m}$
HA	$8 \mu\text{m}$
HB	$6 \mu\text{m}$
CU	$3 \mu\text{m}$
HBU	$2 \mu\text{m}$
MW	$2 \mu\text{m}$

3.4 SORCIÓN DE CO_2

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los análisis de sorción de CO_2 en Li_4SiO_4 , realizados a las muestras preparadas por los diferentes métodos de síntesis. Se realizaron dos tipos de análisis; dinámico e isotérmico.

La capacidad teórica máxima de sorción del CO_2 en el Li_4SiO_4 se calculó siguiendo la reacción teórica 3.5, tomando en cuenta que debe reaccionar un mol de CO_2 por cada mol de Li_4SiO_4 , para producir Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 . Vale la pena mencionar que trabajos anteriores han demostrado que el Li_2SiO_3 no reacciona con el CO_2 , por lo cual este subproducto no interfiere en la cantidad de CO_2 quimisorbida.



Entonces, la capacidad teórica máxima de sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 es de 36.7% en peso.

3.4.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (DINÁMICO)

El análisis termogravimétrico se realizó en las muestras que de acuerdo a los resultados de XRD y SEM fueron los mejores, tomando en cuenta como parámetros determinantes la composición química y el tamaño de partícula. La rampa de calentamiento utilizada para este análisis fue de 5 °C/min.

La figura 3.16 muestra el termograma de la sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 sintetizado por química del estado sólido. Primeramente, se observa una pérdida de peso de aproximadamente 2%, entre 80 °C y 200 °C. Esto es debido a un proceso de deshidratación superficial de la muestra. Después, a 450 °C podemos ver que el material comienza a ganar peso debido a la quimisorción de CO_2 . El proceso continúa hasta llegar a los 680 °C, en donde ya no se observa incremento de peso. Este proceso se asoció a la captura de CO_2 . Finalmente, a temperaturas mayores de 680 °C, la muestra empieza a desorber el CO_2 , hasta desorberlo totalmente.

El porcentaje de sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 sintetizado por química del estado sólido es de 21%, esto es 57.22% de eficiencia.

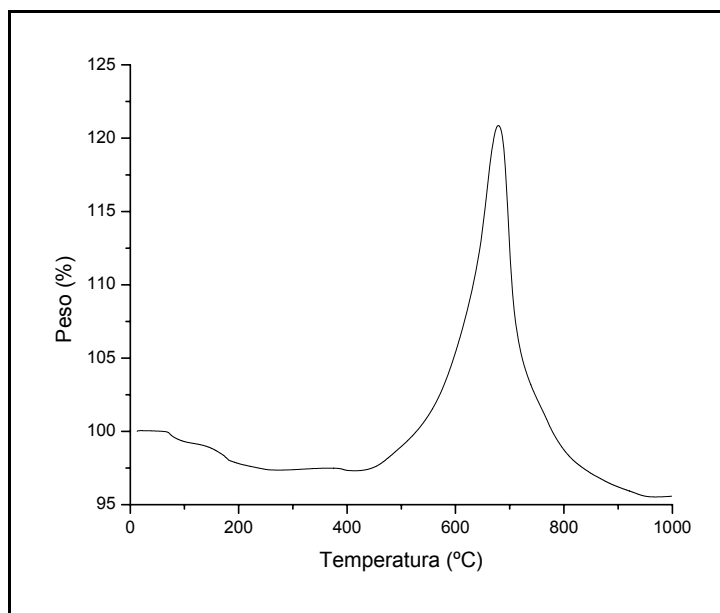


Figura 3.16. Termograma de la sorción de CO₂ en Li₄SiO₄ sintetizado por química del estado sólido.

De las muestras preparadas por el método de coprecipitación, se tomó la muestra realizada con ultrasonido para el análisis TGA. Esta muestra tiene un tamaño de partícula de 3 μm y es Li₄SiO₄ puro. En este caso, como podemos observar en la figura 3.17, no se observa una pérdida de peso a bajas temperaturas, esto debido a que esta muestra no contenía agua, a comparación de la muestra de síntesis por química del estado sólido. También se observa que la sorción se empieza a llevar a cabo a 350 °C. Esto es, 100 °C menos que la muestra preparada por química del estado sólido. La temperatura máxima de sorción es a 680 °C. Después de la saturación, el material empieza a desorber CO₂, pero en este caso la desorción no fue total, ya que a 720 °C se observa un nuevo proceso de sorción entre 720 °C y 815 °C, con la subsecuente desorción a temperaturas más altas. Este comportamiento ha sido observado durante la descomposición de algunos cerámicos de litio en presencia de CO₂ [12]. Por lo tanto, este resultado indica que el Li₄SiO₄ al parecer se está descomponiendo. Este efecto se puede explicar por la diferencia en el tamaño de partícula, ya que esta muestra tiene un tamaño promedio de partícula 10 veces más pequeña, lo cual puede propiciar una

descomposición más rápida, en comparación con la muestra preparada por química del estado sólido.

El porcentaje de sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 sintetizado por coprecipitación con ultrasonido fue de 23%, lo que corresponde a una eficiencia del 62.67%. Esto es un rendimiento 5% mayor al observado por el método anterior. Esto indica que al reducir el tamaño de partícula si existe una mejoría en el rendimiento de sorción y en la cinética de la misma, tal cual se demuestra en la siguiente sección (3.4.2).

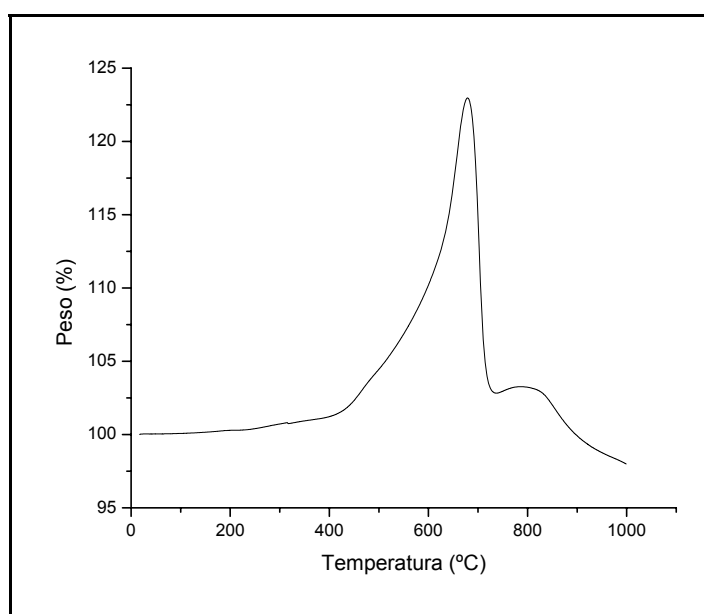


Figura 3.17. Termograma de la sorción de CO_2 en Li_4SiO_4 sintetizado por coprecipitación con ultrasonido.

Para el caso del método de sol-gel con hidrólisis ácida, se tiene la figura 3.18 en la cual podemos observar que este método presenta un comportamiento inicial similar al método de química del estado sólido. En este caso, se tiene una deshidratación del material entre 80 °C y 200 °C. Sin embargo, la sorción de CO_2 se presenta mediante dos diferentes procesos. El primer proceso de sorción (350 °C y 420 °C) se puede atribuir a la reacción de sorción entre el CO_2 y el Li_2O . Posteriormente, a temperaturas igual o mayores a 420 °C, se lleva a cabo la sorción química del CO_2 en el Li_4SiO_4 . La temperatura máxima de sorción fue igual

a 660 °C. Finalmente, durante el proceso de desorción se observa nuevamente la descomposición parcial del Li_4SiO_4 .

El porcentaje de sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 sintetizado por el método de sol-gel con hidrólisis ácida es del 20%, lo que corresponde a una eficiencia del 54.5%. Es de gran importancia recordar que el material no es puro ya que se tiene una mezcla de Li_4SiO_4 , Li_2O y Li_2CO_3 , entonces si se escala con el porcentaje de sorción que hay en un 100% de Li_4SiO_4 , con el porcentaje de sorción que hay en la muestra que contiene 66.2% de Li_4SiO_4 , tendremos que el porcentaje de sorción con este método sería de 30.2%, es decir, correspondería a una eficiencia del 82.3%.

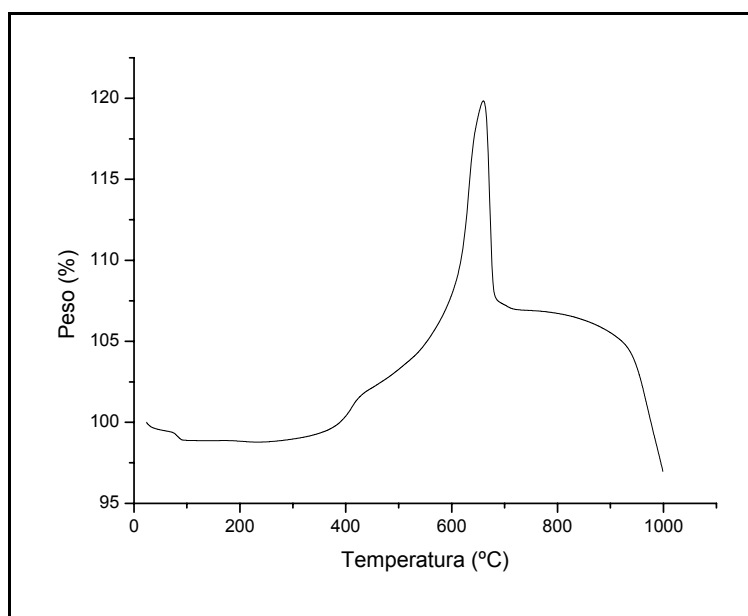


Figura 3.18. Termograma de la sorción de CO_2 de la muestra sintetizada por sol-gel con hidrólisis ácida.

Para el análisis del método desarrollado por J. Shi se tomó, la muestra en la cual se obtuvo un mayor porcentaje de Li_4SiO_4 (69.48%). En la figura 3.19 se puede ver un aumento de peso asociado nuevamente a la reacción superficial entre 250 °C y 400 °C. Posteriormente, se presenta la sorción de CO_2 entre 450 °C y 660 °C que es, esta última, la temperatura máxima de sorción, igual que en la muestra

anterior. Al igual que en casos anteriores, después se presentó una desorción total continua, con una descomposición de aproximadamente el 3%. El porcentaje de sorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 sintetizado por el método de sol-gel con el método desarrollado por J. Shi es del 21%, lo que corresponde a una eficiencia del 57.2%. Cabe mencionar que esta muestra tampoco es pura, contiene Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, entonces si se escala con el porcentaje de sorción que hay en un 100% de Li_4SiO_4 , con el porcentaje de sorción que hay en la muestra que contiene 69.5% de Li_4SiO_4 , tendremos que el porcentaje de sorción con este método sería de 30.22%, es decir, correspondería a una eficiencia del 82.33%.

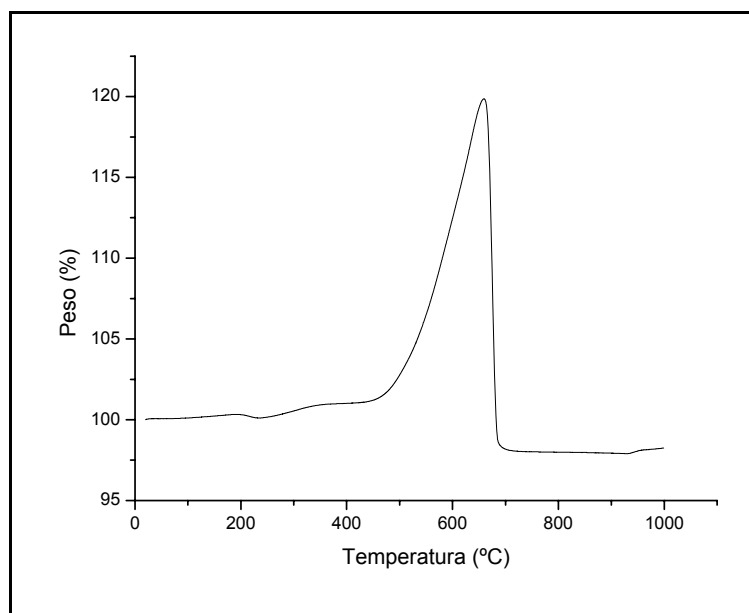


Figura 3.19. Termograma de la sorción de CO_2 de la muestra sintetizada por sol-gel con el método desarrollado por J. Shi.

En la figura 3.20 se muestra la comparación de los diferentes termogramas obtenidos. Se puede ver que las temperaturas máximas de sorción en los casos en donde se obtuvo el Li_4SiO_4 puro son iguales (680 °C). Mientras que en los casos en donde se obtuvieron otros materiales, además del Li_4SiO_4 , también presentaron temperaturas máximas de sorción iguales entre ellos (660 °C), pero menores a los casos de Li_4SiO_4 puro. Probablemente, la saturación se lleva a cabo a menor temperatura, al existir menor cantidad de material disponible para

reaccionar con el CO₂. Finalmente, en las muestras donde el tamaño de partícula es mayor, hay una deshidratación en el material.

En estas curvas se puede observar que las pendientes, correspondientes a la sorción de CO₂, son diferentes, y como se mencionó anteriormente, la temperatura máxima de sorción también varía. Podemos ver que la pendiente cambia según el tamaño de partícula, ya que la pendiente de la muestra preparada con el método CU (0.0420) es muy similar a la pendiente de la muestra preparada por el método MW (0.0530), que son los métodos en los cuales obtuvimos un tamaño de partícula más pequeño 3 μm y 2 μm respectivamente. Por otro lado, las pendientes obtenidas para los tamaños de partículas mayores, QES y HA, fueron 0.0340 y 0.0271, respectivamente. Las pendientes obtenidas para tamaños de partícula grande son menores a las pendientes calculadas para las partículas de tamaño pequeño. Por lo que, al parecer la cinética de reacción varía en función del tamaño de partícula. Con base a estos resultados se decidió hacer un análisis cinético con los dos tamaños de partícula más opuestos y materiales puros.

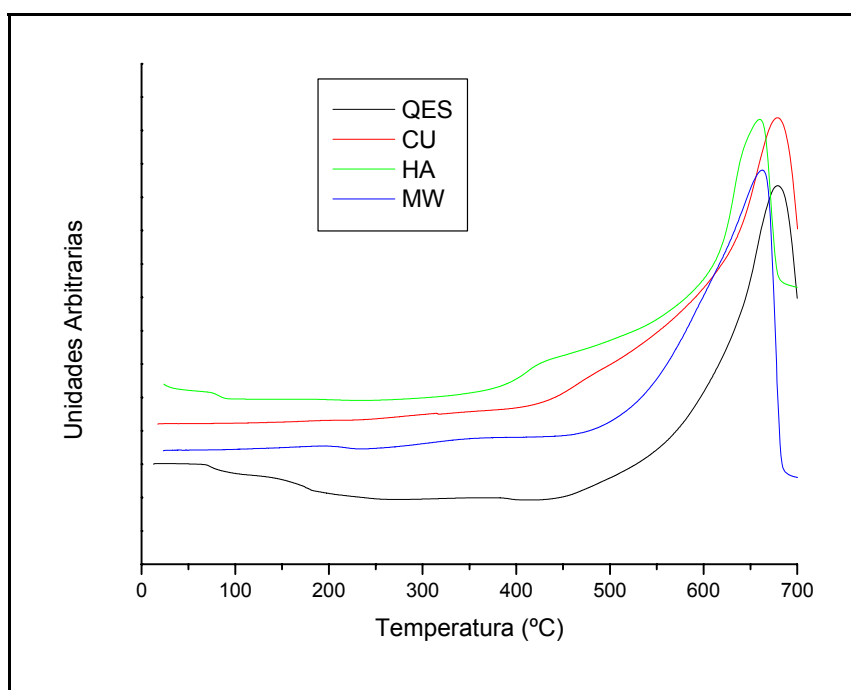


Figura 3.20. Gráfica comparativa de los diferentes termogramas obtenidos.

3.4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ISOTÉRMICO)

Para el estudio del análisis termogravimétrico isotérmico, se realizaron isotermas de sorción a diferentes temperaturas. En la figura 3.21 se muestran los resultados obtenidos del análisis realizado a la muestra sintetizada por química del estado sólido (tamaño de partícula = 36 μm). Las temperaturas que se escogieron para hacer este análisis fueron 500 °C, 550 °C, 575 °C y 600 °C. Todos los experimentos se realizaron con un flujo de CO_2 de 2 lb/in^2 . Se escogieron estas temperaturas debido a que en el termograma inicial, es donde se presenta la sorción de CO_2 más estable (ver figura 3.16).

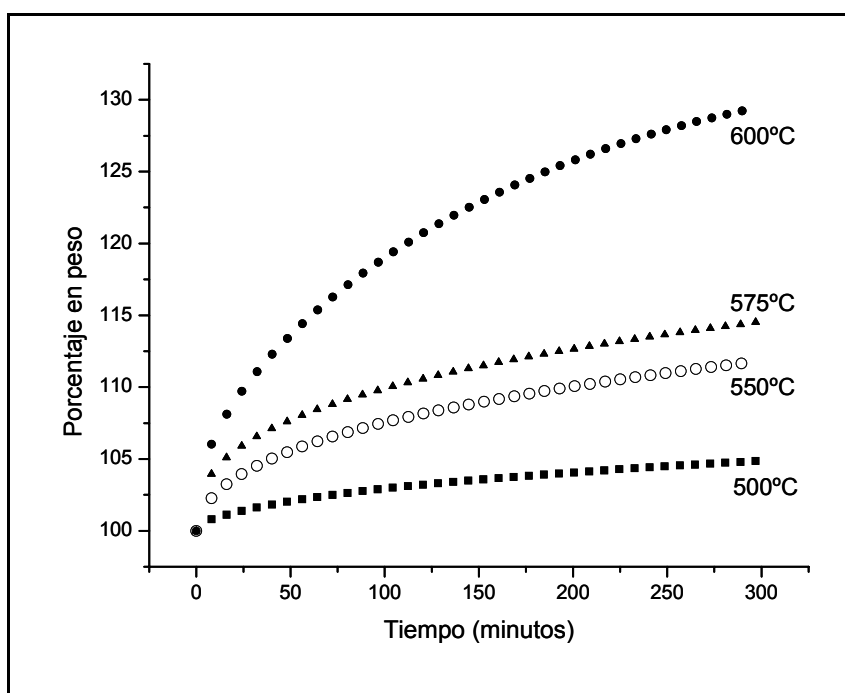


Figura 3.21. Datos experimentales de las Isotermas de la muestra sintetizada por química del estado sólido.

Como se puede observar en la figura 3.21, la pendiente de las curvas aumenta conforme se aumenta la temperatura, con esto podemos ver que la cinética de la reacción se favorece con el incremento de la temperatura. Mientras que a 500 °C tan sólo se obtuvo una ganancia en peso del 5%, a 600 °C, el incremento fue de 30%.

Se realizaron cálculos matemáticos de las curvas obtenidas, las cuales, se ajustaron a un modelo de doble exponencial (ecuación 3.6):

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (3.6)$$

Donde y es el porcentaje de ganancia de peso, x es el tiempo, A , B y C son factores pre-exponenciales y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas para cada proceso.

Este ajuste a un modelo de doble exponencial indica que la cinética se está llevando a cabo mediante un doble proceso. Este resultado concuerda con el modelo propuesto en anteriores trabajos [15, 16], en donde se propone, inicialmente, un proceso de quimisorción de CO_2 en la superficie de las partículas del cerámico, con la consecuente formación del carbonato de litio, en este caso. Posteriormente, el segundo proceso consiste en la difusión del elemento alcalino (litio) a través de la capa externa de carbonato, para poder continuar reaccionando con el CO_2 . Todo este modelo fue previamente explicado en la sección 1.6.2.

La figura 3.22 muestra el ajuste matemático, con un modelo de doble exponencial, a los datos experimentales, a cada una de las temperaturas de análisis.

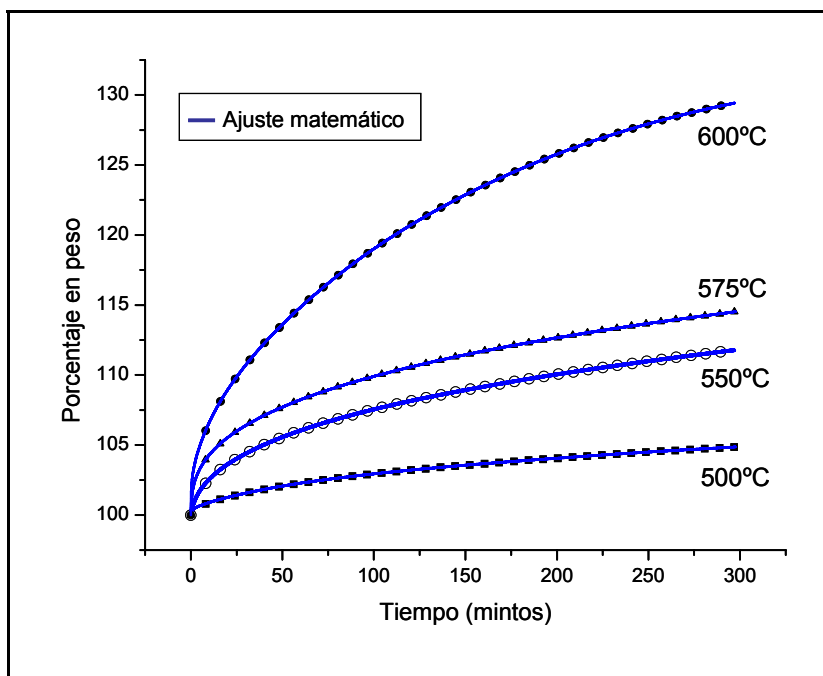


Figura 3.22. Ajuste matemático de las isotermas de la muestra sintetizada por química del estado sólido.

La tabla 3.5 muestra los valores de k_1 y k_2 obtenidos para las diferentes temperaturas de análisis, así como los coeficientes de correlación. Como se puede observar, el ajuste en todos los casos fue muy bueno.

Tabla 3.5. Valores de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación.

Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	k_1	ln (k_1)	k_2	ln (k_2)	R
773	0.00129	2.0622	0.7238	0.1884	-1.6692	0.99977
823	0.00121	3.5568	1.2689	0.2532	-1.3736	0.99968
848	0.00118	4.8030	1.5692	0.2946	-1.2221	0.99939
873	0.00115	6.1698	1.8197	0.3690	-0.9970	0.99988

Es evidente que determinando los valores de k_1 y k_2 a diferentes temperaturas, la representación gráfica de ln k , en función de 1/T, dará como resultado la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente de la curva, todo esto si y solo si los

datos son linealmente dependientes de la temperatura, siguiendo la teoría de Arrhenius (ecuación 3.7):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Donde, k y k_0 son las constantes pre-exponenciales, Ea es la energía de activación, T es la temperatura en grados Kelvin y R es la constante de los gases (8.314 J/mol°K).

La figura 3.23 muestra que efectivamente existe una linealidad en ambos procesos, quimisorción y difusión. Por lo tanto, la energía de activación se puede calcular a partir del valor de la pendiente (m), ya que $Ea=m \cdot R$. De tal forma, los valores de Ea para los procesos de quimisorción y difusión son 36472.02 J/mol y 61444.63 J/mol, respectivamente. Tal cual se puede observar, el proceso de difusión es más energético, por lo cual este es el proceso que limita.

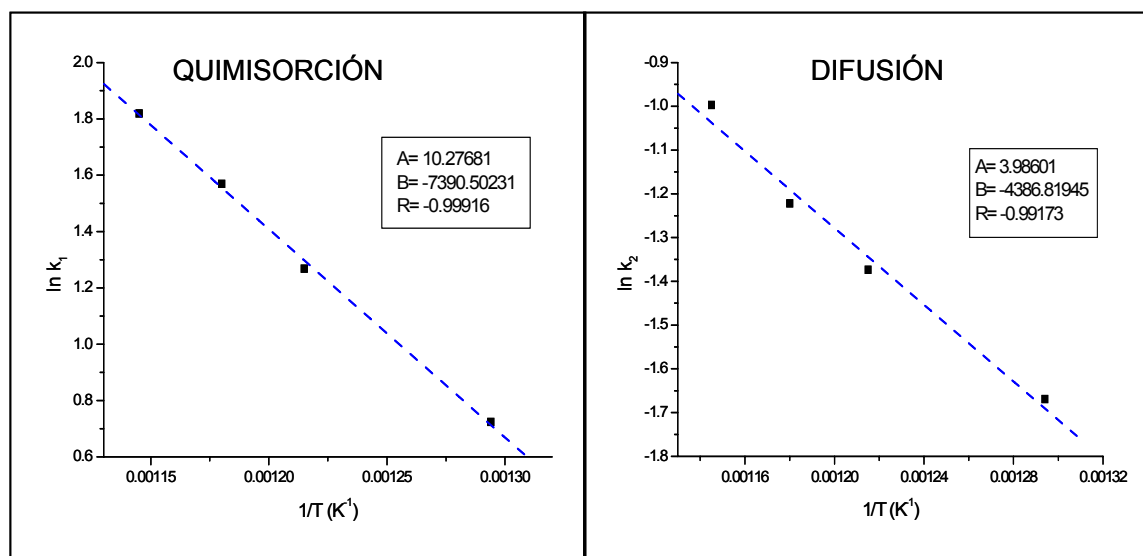


Figura 3.23. Ajuste lineal del $\ln k$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para cada uno de los procesos de quimisorción y difusión.

Con el objetivo de analizar si existe algún efecto cinético, causado por el tamaño de partícula, se realizó este mismo estudio a la muestra de Li_4SiO_4 puro con un tamaño de partícula de $3 \mu\text{m}$ (muestra CU). La figura 3.24 muestra las isotermas realizadas a las diferentes temperaturas.

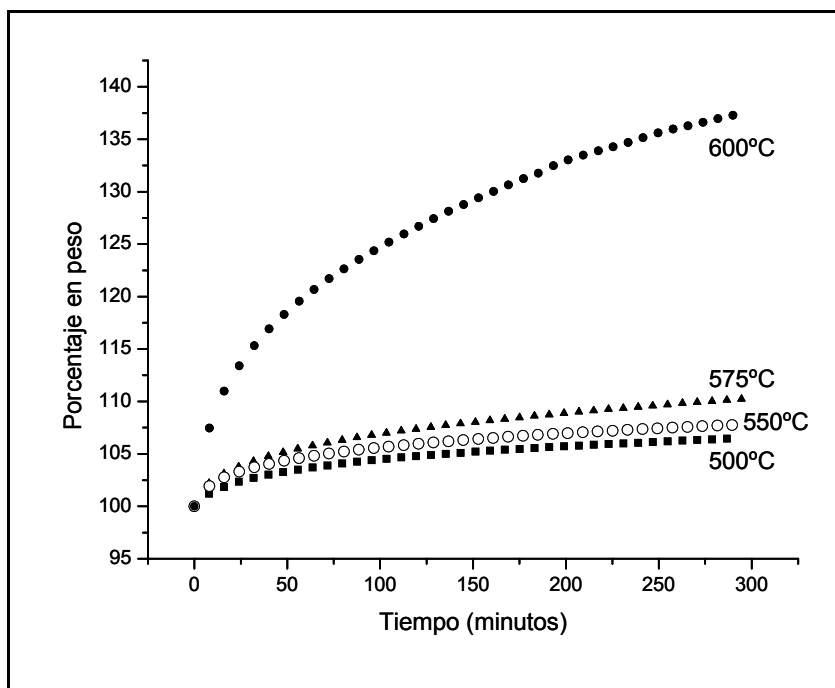


Figura 3.24. Datos experimentales de las isotermas de la muestra sintetizada por coprecipitación con ultrasonido.

El comportamiento, de manera general, fue muy parecido al observado con las partículas grandes. Sin embargo, en esta muestra, la absorción total a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ después de 5 horas fue de 37.4% en peso. Esto es 0.7% más que la capacidad teórica máxima, 36.7%. Para analizar mejor este comportamiento, los datos experimentales, de ambas muestras tratadas térmicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, se ajustaron al mismo modelo de doble exponencial, y la curva fue simulada para tiempos más largos (Figura 3.25). Mientras que las partículas grandes presentaron una eficiencia final de 91.2%, las partículas pequeñas tuvieron una eficiencia del 122%. Obviamente, este resultado claramente indica que las partículas pequeñas están presentando un proceso diferente a las partículas grandes. Posiblemente, el Li_2SiO_3 formado (reacción 3.5), captura CO_2 química o físicamente. Otra opción,

es un proceso de fisiorción de CO_2 sobre el Li_2CO_3 formado. Cualquiera que sea el caso, se debió ver favorecido por las variaciones de presión de vapor generadas en las fronteras de grano y/o puntos triples de las partículas pequeñas.

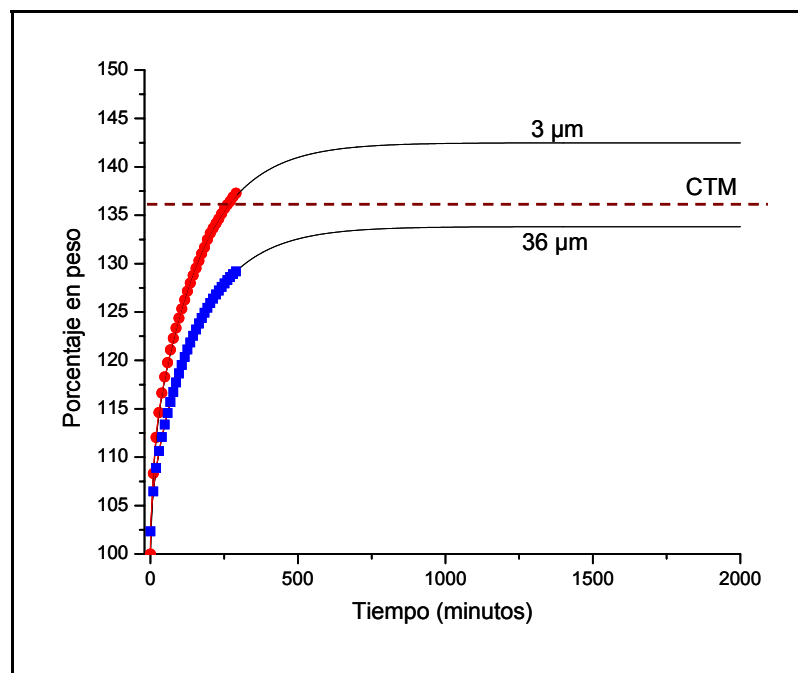


Figura 3.25. Isotermas de sorción de CO_2 tanto de las partículas pequeñas y como de las partículas grandes a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas continuas a tiempos largos fueron simuladas teóricamente y la línea punteada (CTM) corresponde a la capacidad teórica máxima del Li_4SiO_4 , de acuerdo a la reacción 3.5.

En un principio, al existir más de dos procesos, los datos experimentales se trataron de ajustar a una triple exponencial. Sin embargo, los resultados indicaron que los datos se ajustan a una doble exponencial, debido a que dos de las tres constantes exponenciales resultaron idénticas (datos no mostrados).

Por lo tanto, asumiendo un modelo de doble exponencial, las constantes k_1 y k_2 obtenidas, así como los coeficientes de correlación se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de las constantes cinéticas y coeficientes de correlación.

Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	k ₁	ln (k ₁)	k ₂	ln (k ₂)	R
773	0.00129	3.3930	1.22171	0.2616	-1.34094	0.99961
823	0.00121	3.4002	1.22383	0.3294	-1.11048	0.99976
848	0.00118	4.5744	1.52048	0.3582	-1.02666	0.99950
873	0.00115	4.8126	1.57124	0.3084	-1.17636	0.99986

Finalmente, la figura 3.26 muestra los ajustes lineales de acuerdo a la teoría de Arrhenius, calculados para esta segunda muestra.

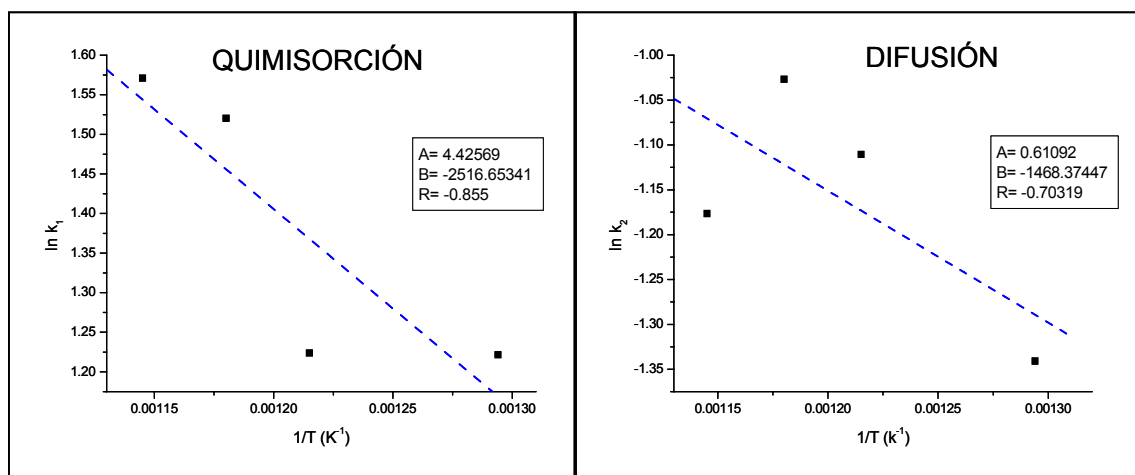


Figura 3.25. Ajuste lineal del $\ln k$ en función del inverso de la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius, para cada uno de los procesos de quimisorción y difusión.

En este caso, las energías de activación para los dos procesos de difusión y quimisorción fueron 20923.46 J/mol y 12208.06 J/mol, respectivamente. Podemos observar, al igual que en el caso anterior, el proceso de difusión es más energético, por lo cual este es el proceso limitante.

Al comparar los valores de energías de activación en los diferentes tamaños de partícula, se puede observar claramente que las energías requeridas para las partículas de menor tamaño (3 μm) son tres veces menores a las energías

requeridas para las partículas de mayor tamaño (36 μm). Por lo tanto, el proceso de quimisorción y el proceso difusivo se ven altamente favorecidos con el empleo de partículas de menor tamaño.

Como sería de esperarse, la energía de activación del proceso de difusión disminuye, únicamente debido a efectos geométricos. En partículas grandes, la distancia de difusión es igualmente grande. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula disminuye considerablemente, el proceso difusivo se ve también disminuido.

Por otra parte, la energía de activación del proceso de quimisorción también disminuyó en función del tamaño de partícula. En este caso, la explicación se puede dar debido a fenómenos de reactividad. En general, la reactividad de los materiales aumenta al disminuir el tamaño de partícula, ya que esto está directamente relacionado con el área superficial expuesta. En otras palabras, al aumentar el área superficial, normalmente, esto involucra la creación de superficies más reactivas por la generación de poros, fronteras de grano y/o intersticios en donde las presiones de vapor aumentan considerablemente.

Con base a estos resultados se realizó una prueba de área superficial para comprobar este comportamiento del Li_4SiO_4 con diferentes tamaños de partícula.

3.5 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO BET

En este trabajo se realizó el análisis de área superficial para corroborar que el tamaño de partícula está asociado a un aumento del área expuesta en la partícula. Para ello, se analizaron únicamente las muestras que presentaron mayor diferencia en el tamaño de partícula. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Valores de área superficial obtenidos por el método BET, para las muestras de Li_4SiO_4 con diferente tamaño de partícula.

MÉTODO	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)	VOLUMEN DE POROS (cm^3/g)
QES	36	0.3421	0.0019
MW	2	1.6683	0.0078

Tal cual se podría esperar, las partículas de menor tamaño presentaron una mayor área superficial y volumen total de poros. En este caso, al disminuir el tamaño de partícula de 36 μm a 2 μm , el área superficial aumentó hasta en casi cinco veces mientras que el volumen total de poros aumentó cuatro veces. Estos resultados concuerdan con la teoría de reactividad expuesta en el punto anterior.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se logró preparar Li_4SiO_4 por diferentes métodos de síntesis, los cuales fueron; química del estado sólido, coprecipitación y sol-gel, así como también algunas variantes de estos métodos. Tanto en la síntesis realizada por estado sólido como por coprecipitación con ultrasonido, se logró producir Li_4SiO_4 puro.

La síntesis del Li_4SiO_4 por otros métodos produjo mezclas de compuestos entre los cuales se pueden mencionar diferentes silicatos de litio (Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), carbonato de litio, y óxidos de litio y silicio. A pesar de esto, se determinó el tamaño de partícula para los diferentes productos obtenidos.

En el caso de los materiales puros, para el estado sólido y la coprecipitación con ultrasonido, el tamaño de partícula se redujo, desde 36 μm hasta 3 μm . Para el resto de los materiales, el tamaño de partícula se pudo reducir hasta 2 μm .

Mediante los estudios de sorción de CO_2 se pudo ver que, en efecto, como se propuso en la hipótesis, el tamaño de partícula juega un rol muy importante en la cinética y eficiencia de sorción de CO_2 , ya que los mejores resultados de sorción se obtuvieron en las muestras con un tamaño de partícula menor. Sin embargo, al reducir el tamaño de partícula, se induce la descomposición del Li_4SiO_4 a temperaturas mayores de 700 °C, mediante la sublimación del litio en forma de Li_2O , efecto no observable en este mismo material con tamaño de partícula grande.

Finalmente, el estudio isotérmico, realizado al Li_4SiO_4 (puro y con tamaños de partícula de 36 μm y 3 μm), generó las siguientes conclusiones particulares:

- 1) La sorción de CO_2 se ajusta al modelo de quimisorción y difusión propuesto en anteriores trabajos.
- 2) De los dos procesos, el proceso de difusión de litio, a través de la capa externa de carbonato de litio, es el proceso limitante.
- 3) A consecuencia de la reducción en el tamaño de partícula, la energía de activación del proceso de difusión disminuyó de 61444.63 J/mol a 20923.46 J/mol, al disminuir el tamaño de partícula.
- 4) Así mismo, la energía de activación de la quimisorción disminuyó en el mismo sentido, de 36472.02 J/mol a 12208.06 J/mol. Esta disminución fue fundamentada en procesos de reactividad en función del tamaño de partícula. Esta idea fue corroborada con un análisis de área superficial.

En general, los objetivos del presente trabajo se cumplieron, ya que se logró estudiar los efectos del tamaño de partícula del Li_4SiO_4 en el proceso de sorción de un gas contaminante, específicamente el CO_2 . Sin embargo, hay diferentes aspectos que se pueden estudiar para comprender mejor los mecanismos presentes durante la sorción del CO_2 en el Li_4SiO_4 .

Un punto importante, para un análisis más profundo, es el determinar si la sorción observada en las partículas pequeñas es debida a un proceso de fisorción o quimisorción. Para ello, se podrían hacer los siguientes estudios: 1) Continuar con el análisis termogravimétrico durante el proceso de enfriamiento para determinar si existe o no pérdida de peso y 2) realizar estudios de caracterización (XRD) de la muestra, después del proceso de sorción.

Por otra parte, este estudio puede servir como base para la generación de nuevos trabajos. Por ejemplo, la generación de Li_4SiO_4 con tamaño de partícula aun menores perfeccionando las técnicas aquí empleadas o usando nuevos métodos

de síntesis. Además, se pueden realizar estudios de estabilización del Li_4SiO_4 , el cual al ver reducido su tamaño de partícula se vuelve inestable a temperaturas. Finalmente, otro aspecto importante a estudiar, es la presencia de otros compuestos en el gas de combustión (por ejemplo vapor de agua), para analizar efectos secundarios.

El estudio de este material podría ser utilizado para desarrollar, en el futuro, un prototipo industrial de algún sistema de extracción de CO_2 , tomando en cuenta los diferentes estudios químicos, cinéticos y termodinámicos realizados en este trabajo de tesis y en otras investigaciones a nivel internacional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. C. Enkerlin, G. Cano, R. A. Garz. *Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible*. Internacional Thomson Editores. México. 1997.
- [2] Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
<http://www.semarnat.gob.mx>
- [3] Enciclopedia Libre Wikipedia. <http://es.wikipedia.org>
- [4] Secretaria del Medio Ambiente. <http://www.sma.df.gob.mx>
- [5] R. Berneri, <http://www.monografias.com>
- [6] Instituto Nacional de Ecología. <http://www.ine.gob.mx>
- [7] E. N. Martín, V. M. Melón, A. P. Sánchez. *Depuración de Emisiones Atmosféricas Industriales*. Ingeniera Química, España 2000.
- [8] A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Lucolano, D. Caputo. *Synthesis of Mesoporous Materials for Carbon Dioxide Sequestration*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 81 (2005) 139–147.
- [9] Z. Yong, A. E. Rodrigues. *Hydrotalcite-like Compounds as Adsorbents for Carbon Dioxide*. *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 1865-1876.
- [10] M. V. Iyer, H. Gupta, B. B. Sakadjian, L. S. Fan. *Multicyclic Study on the Simultaneous Carbonation and Sulfation of High-Reactivity CaO*. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 43 (2004) 3939-3947.

- [11] K. Nomura, K. Tokumitsu, T. Hayakawa, Z. Homonnay. *The Influence of Mechanical Treatment on the Absorption of CO₂ by Perovskite Oxides*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 246 (2000) 69-77.
- [12] H. Pfeiffer, P. Bosch. *Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)*. Chemistry of Materials, 17 (2005) 1704-1710.
- [13] K. Nakagawa, T. Ohashi. *A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases*. Journal of Electrochemical Society, 145 (1998) 1344-1346.
- [14] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, D. Chen. *Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High-Temperature CO₂ Capture*. Chemistry of Materials, 18 (2006) 1383-1385.
- [15] J. I. Ida, R. Xiong, Y. S. Lin. *Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate*. Separation and Purification Technology, 36 (2004) 41-51.
- [16] H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer. *Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)*. Chemistry of Materials, 18 (2006) 2307-2310.
- [17] M. Escobedo-Bretado, V. Guzmán-Velderrain, D. Lardizábal-Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. López-Ortiz. *A New Synthesis Route of Li₄SiO₄ as CO₂ Catalytic/Sorbent*. Catalysis Today, 107–108 (2005) 863–867.

- [18] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa. *Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations*. Journal of Materials Science Letters, 21 (2002) 485–487.
- [19] M. Kato. *CO₂ Separation Techniques Using Lithium Containing Oxide*. In: Proceedings of the Sixth Workshop on the International Test Network for CO₂ Capture, Trondheim, 2004.
- [20] K. H. Choi, Y. Kordi, I. Mochida. *Preparation of CO₂ Absorbent by Spray Pyrolysis*. Chemistry Letters, 32 (2003) 924-925.
- [21] H. Pfeiffer, K. M. Knowles. *Reaction Mechanisms and Kinetics of the Synthesis and Decomposition of Lithium Metazirconate Through Solid-State Reaction*. Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 2433-2443.
- [22] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, J. Wiley Sons, Chichester, UK, 1988.
- [23] J. C. Brinker, W. G. Scherrer. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc. United States of America 1990.
- [24] J. Shi, H. Yang, M. Gong, K. W. Cheah. *Synthesis and Photoluminescence of Eu³⁺ or Tb³⁺ Doped Mg₂SiO₄ Nanoparticles Prepared by a Combined Novel Approach*. Journal of Luminescence, 118 (2006) 257-264.
- [25] Enciclopedia Libre Wikipedia. <http://es.wikipedia.org>
- [26] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc. Graw Hill, España 1992.
- [27] E. M. Mc Cash. *Surface Chemistry*. Oxford University Press, New York 2001.