



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

"ZIRCONATO DE SODIO DOPADO CON POTASIO
($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$): SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN DE SUS SORCIONES QUÍMICAS DE (CO_2)"

T E S I S

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

ALEJANDRA SANDOVAL DÍAZ

ASESOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA



MÉXICO, D. F.

Mayo 2007



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.

AGRADECIMIENTOS

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 y a la I. Q. Carmen Vázquez por su ayuda técnica en los análisis térmicos.

Agradezco en especial al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por todo su apoyo y comprensión para realizar este trabajo. Gracias por su confianza.

Agradezco a la Quím. Ana Patricia Sánchez García Figueroa, al Fís. Carlos Javier Martínez Gómez, Mtra. María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal y la Mtra. Balbina Patricia García Aguilar, por sus valiosas sugerencias, las cuales enriquecieron este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Por brindarme una formación profesional de calidad. Por ser mucho más que la máxima casa de estudios del país.

DEDICATORIAS.

A Dios, por permitirme lograr este primer paso...

A mis padres Amelia Díaz y Claudio Sandoval que siempre me han brindado su cariño y comprensión, son parte importante en mi vida y son mi mayor ejemplo a seguir. Los Amo.

A mis hermanas Claudia y Diana, que siempre están conmigo y siempre me brindan su ayuda. Las quiero mucho.

A mis amigos Mauro y Omar. Gracias por su amistad, compañía y por todos los buenos momentos que pasamos juntos.

A mis compañeros de laboratorio del Instituto de Investigación de Materiales, por su apoyo y confianza.

En especial a ti Juan Carlos, que eres parte importante en mi vida, tengo que agradecer a Dios por ponerte en mi camino y coincidir. Te amo.

Indice

Indice de Figuras	III
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I. Antecedentes	3
1.1 Contaminación	3
1.2 Contaminación del aire	5
1.2.1 Principales contaminantes del aire	5
1.3 Contaminación producida por CO ₂	8
1.3.1 Efecto invernadero	9
1.4 Materiales para la captura de CO ₂	11
1.5 Cerámicos alcalinos	12
1.6 Hipótesis	14
1.7 Objetivos	14
Capítulo II. Procedimiento Experimental	15
2.1 Síntesis	15
2.1.1 Síntesis por química del estado sólido	15
2.1.2 Síntesis por coprecipitación	16
2.2 Caracterización	18
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	18
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	25
2.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)	27
Capítulo III. Resultados y discusión	29
3.1 Difracción de rayos X (DRX)	29

3.1.1 Química del estado sólido	29
3.1.2 Coprecipitación	30
3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	36
3.3 Sorción de CO ₂	41
3.3.1 Análisis termogravimétrico (dinámico)	41
3.3.2 Análisis isotérmico	49
Capítulo IV. Conclusiones y Perspectivas	53
Definiciones	56
Bibliografía	59

Índice de Figuras

Figura. 1.1	Foto del Ángel de la Independencia	2
Figura. 1.2	Efecto invernadero (natural y artificial)	9
Figura. 2.1	Diagrama de Flujo de síntesis por estado sólido.	16
Figura. 2.2.	Diagrama de la síntesis por coprecipitación.	17
Figura. 2.3	La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con la radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.	19
Figura. 2.4	Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).	20
Figura.2.5	Difractómetro BRUKER axs, Advance D8.	21
Figura 2.6	Microscopio electrónico de barrido. Cambridge Stereoscan 440	27
Figura. 2.7	Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950.	28
Figura 3.1.	Difractograma de la muestra de Na_2ZrO_3 sintetizada por química del estado sólido.	29
Figura 3.2	Difractograma de la muestra de Na_2ZrO_3 sintetizada por coprecipitación.	30
Figura. 3.3	Difractogramas de diferentes soluciones sólidas, $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, con $x= 0$ (A), 0.2 (B), 0.4 (C) y 0.6 (D)	31
Figura. 3.4	Difractograma de diferentes soluciones sólidas, $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, con $x=0$ (A), 0.8 (E), 1.0 (F), 1.2 (G).	32
Figura.3.5	Crecimiento y corrimiento del plano cristalino (2 0 0).	33
Figura. 3.6	Movimiento sobre el eje c, en una celda unitaria monoclinica.	34

Figura. 3.7 Movimiento de los planos h, k y l en función de las cantidades de potasio.	35
Figura.3.8 Micrografías de las partículas de Na_2ZrO_3 sintetizado por coprecipitación.	36
Figura. 3.9 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{ZrO}_3$, a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersos.	37
Figura. 3.10 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$, a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersos.	37
Figura. 3.11 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$.	38
Figura. 3.12 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.6}\text{ZrO}_3$.	39
Figura. 3.13 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{0.8}\text{ZrO}_3$.	39
Figura. 3.14 Micrografías de la muestra $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{ZrO}_3$.	40
Figura. 3.15 Termograma de sorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 .	42
Figura.3.16 Esquema de la interacción del CO_2 con el Na_2ZrO_3 .	42
Figura. 3.17 Grafico comparativo de los termogramas de las muestras Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$.	43
Figura. 3.18 Termograma de la sorción de CO_2 en el $\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.6}\text{ZrO}_3$.	44
Figura. 3.19 Termograma de la sorción de CO_2 en el $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{0.8}\text{ZrO}_3$.	45
Figura. 3.20 Termograma de la sorción de CO_2 en el $\text{Na}_{1.0}\text{K}_{1.0}\text{ZrO}_3$.	46
Figura. 3.21 Termograma de la sorción de CO_2 en el $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{ZrO}_3$.	47
Figura. 3.22 Termograma de sorción de todas las muestras $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.	47
Figura. 3.23 Porcentajes experimentales de captura de CO_2 en las diferentes soluciones sólidas $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.	48
Figura. 3.24 Porcentaje de fases en los diferentes zirconatos.	48
Figura. 3.25 Porcentajes normalizados de captura de CO_2 en las diferentes soluciones sólidas $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.	49
Figura. 3.26 Isotermas de sorción de CO_2 .	50
Figura. 3.27 Ajustes obtenidos para cada muestra.	51

Resumen

En el presente trabajo se realizaron estudios de síntesis y caracterización del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y de sus diferentes soluciones sólidas de potasio ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$), para determinar su posible aplicación en la captura de dióxido de carbono (CO_2). Este trabajo está dividido en cuatro capítulos los cuales se describen a continuación.

En el primer capítulo se hace hincapié en la problemática ambiental debida a la contaminación. En particular, se describe el efecto invernadero, generado por el CO_2 . Además, se presentan las diversas alternativas para su eliminación, así como los distintos materiales captadores de CO_2 . Posteriormente, se plantea la hipótesis del trabajo con la idea de que al adicionar potasio al zirconato de sodio se mejore la captura de CO_2 de este material. Finalmente, se plantean los objetivos específicos de este trabajo.

En el segundo capítulo se describe la metodología para la síntesis de las diferentes soluciones sólidas, así como también las diferentes técnicas usadas para la caracterización de los cerámicos.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y discusión, de la síntesis y caracterización de las diferentes soluciones sólidas. Los resultados obtenidos en Difracción de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido indican, que el potasio sí entro en la estructura del Na_2ZrO_3 , haciéndolo de forma preferencial dentro de la familia de planos (200), lo cual provocó cambios en la morfología y tamaño de las partículas. El estudio realizado por termogravimetría muestra que al dopar al Na_2ZrO_3 con potasio se mejora la eficiencia de captura de CO_2 del material.

Estos análisis (isotérmicos) también indicaron que la captura de CO_2 se lleva a cabo a través de dos procesos: uno debido a una quimisorción superficial, y otro a un proceso de difusión.

Finalmente se presenta el capítulo de conclusiones y perspectivas en el cuál se resumen los resultados del trabajo.

INTRODUCCIÓN

La explotación intensiva de los recursos naturales y el desarrollo de grandes concentraciones industriales y urbanas en determinadas zonas, son factores que han dado lugar a los diferentes tipos de contaminación, siendo los más importantes los que afectan a los recursos naturales básicos: el aire, los suelos y el agua. Estos diferentes tipos de contaminación pueden generar cambios drásticos del equilibrio ecológico.

En base a esto, y a la gran preocupación que estos problemas representan, en este trabajo de tesis se presenta el estudio del zirconato de sodio ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$) dopado con potasio para su posible uso como material captor de dióxido de carbono (CO_2) (Figura 1.1).



A) Sin contaminación



B) Con contaminación

Fig. 1.1 Fotos del Ángel de la Independencia.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Contaminación

La contaminación es la presencia o incorporación al ambiente de cualquier agente, físico, químico o biológico o una combinación de estos, que provoquen cualquier modificación indeseable de la composición natural de un medio y sean perjudiciales para el hombre o los ecosistemas.

Se consideran como daños al ambiente a todas las consecuencias de la actividad humana que no han podido ser asimiladas por los ciclos biológicos y que tienen efectos nocivos.

Aunque la contaminación ha estado presente desde que se generó la vida en la Tierra, la naturaleza se encargaba de transformarla y reciclarla, pero a medida que creció la población humana, mediante sus actividades generó más y nuevos productos contaminantes que la naturaleza ya no ha sido capaz de asimilar a la velocidad con que los generamos, por lo que los problemas de la contaminación se agudizaron en algunos sitios.

El desarrollo acelerado, generado a partir de los años veintes, ha inducido simultáneamente a un incremento de la demanda de servicios y la población, lo que ha producido el deterioro ambiental y el que se ponga en riesgo la vida en muchos sitios de la Tierra.

En muchas ciudades es muy grave la contaminación atmosférica y prácticamente no hay un solo río o lago que no esté contaminado por aguas negras domésticas, pesticidas, aceites, detergentes y una gran diversidad de desechos que tira el hombre y que afectan la pureza de las aguas, y en consecuencia a la flora y fauna acuáticas y a las cadenas alimenticias.

En los países en vías de desarrollo esta situación se agrava por el alto nivel de contaminación de las actividades humanas diarias (1-4).

La mayoría de los contaminantes son sustancias químicas en diferentes estados de agregación producidas como subproductos o desechos cuando un recurso es procesado y utilizado. También la contaminación puede producirse por las emisiones de energía en forma de calor, ruido o radiación, además de la contaminación por sustancias radiactivas.

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.

Contaminación natural

Los incendios forestales, huracanes, ciclones, monzones y tornados ocasionan muchos daños, pues matan muchas especies de animales, levantan enormes cantidades de polvo y destruyen grandes extensiones de plantas y cultivos.

Contaminación de origen antropogénico

Las fuentes que generan contaminación de origen antropogénico más importantes son: industriales (frigoríficos, mataderos, actividad minera y petrolera), agrícolas (agroquímicos), comerciales (envolturas y empaques), domiciliarias (envases, pañales, restos de jardinería) y fuentes móviles (gases de combustión de vehículos). (5,6). Específicamente, México con sus más de 30 millones 733 mil toneladas de basura al año (84 mil 200 toneladas diarias) ocupó en el año 2000, el décimo lugar entre los países que más basura generan en el mundo (7)

1.2 Contaminación del aire

La atmósfera es esencial para la vida por lo que sus alteraciones tienen una gran repercusión en el hombre y otros seres vivos y, en general, en todo el planeta.

Una atmósfera contaminada puede dañar la salud de las personas y afectar a la vida de las plantas y los animales. Pero, además, los cambios que se producen en la composición química de la atmósfera pueden cambiar el clima, producir lluvia ácida o destruir el ozono, fenómenos todos ellos de una gran importancia global. Se entiende la urgencia de conocer bien estos procesos y de tomar las medidas necesarias para que no se produzcan situaciones graves para la vida.

La contaminación del aire consiste en la presencia en el aire de sustancias o formas de energía que alteran la calidad del mismo e implica riesgo, daño o molestia grave a los seres vivientes y bienes en general.

Las personas deben hacer conciencia acerca de la gran importancia que tiene este problema en nuestra vida, especialmente en la salud (8)

1.2.1 Principales contaminantes del aire

Resulta muy útil diferenciar los contaminantes en dos grandes grupos con el criterio de si han sido emitidos desde fuentes conocidas o se han formado en la atmósfera. Así tenemos:

Contaminantes primarios.- Aquellos procedentes directamente de las fuentes de emisión, como aerosoles, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y otros menos frecuentes como halógenos y sus derivados (Cl_2 , HF, HCl, haluros,...), arsénico y sus derivados, ciertos componentes orgánicos, metales pesados como plomo (Pb), mercurio (Hg), cobre (Cu), zinc (Zn), etc y partículas minerales (asbesto y amianto).

Contaminantes secundarios:- Aquellos originados en el aire por interacción entre dos o más contaminantes primarios, o por sus reacciones con

los constituyentes normales de la atmósfera existiendo una gran familia de sustancias producidas por reacciones fotoquímicas. Comprende al ozono, aldehídos, cetonas, ácidos, peróxido de hidrógeno, nitrato de peroxiacetilo, radicales libres y otras de diverso origen como sulfatos (del SO_x) y nitratos (del NO_x).

Monóxido de carbono (CO)

Gas incoloro, inodoro, de menor densidad que el aire, inflamable, tóxico y muy estable. No afecta a los materiales aunque sí a las plantas si su concentración supera las 100 ppm. En el hombre puede provocar la muerte cuando la concentración supera las 750 ppm, al competir con el O_2 por la hemoglobina en la respiración debido a que es 210 veces más afín que éste.

El CO es un producto intermedio de una combustión incompleta, siendo máxima su emisión cuando se utilizan mezclas pobres de O_2 . Se ha identificado también como resultado de la descomposición a elevada temperatura del CO_2 resultante. Su tratamiento adecuado requiere una buena aireación en los procesos de combustión y un control adecuado de la temperatura.

Hidrocarburos

Las emisiones de hidrocarburos, HC, están asociadas a una mala combustión de derivados del petróleo, fundamentalmente. No se describen sus efectos sobre los seres vivos, salvo para el etileno (detiene el crecimiento de las plantas) y los hidrocarburos aromáticos (resultan cancerígenos). Los hidrocarburos contribuyen junto a los NO_x y la luz UV a la contaminación fotoquímica y al efecto invernadero.

Óxidos de azufre (SO_x)

El bióxido de azufre SO_2 es un gas que pertenece a la familia de los óxidos de azufre (SO_x), el cual se produce principalmente de la combustión de compuestos orgánicos por ejemplo los aceites, que contienen azufre.

El SO_2 es un gas incoloro que resulta irritante si su concentración es superior a 3 ppm. El SO_2 puede formar SO_3 en la atmósfera por la acción fotoquímica, así como por catálisis de las partículas en suspensión. Los SO_x forman con la humedad ambiente entre el 5 y el 20% de los aerosoles, incrementando el poder corrosivo de la atmósfera, disminuyendo la visibilidad y provocando la lluvia ácida; si, además, la presencia de partículas en el medio ambiente es significativa, la salud de los seres vivos se ve seriamente amenazada.

Óxidos de nitrógeno (NO_x)

De los más de ocho óxidos distintos que forman esta familia, tres son los que están en el aire en cantidades apreciables, N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO_2 (dióxido de nitrógeno). El N_2O es un gas inerte de carácter anestésico que contribuye al efecto invernadero (absorbe 200 veces más radiación infrarroja que el CO_2) y afecta a la destrucción de la capa de ozono, incrementándose la presencia del mismo en la atmósfera como consecuencia de las emisiones procedentes de la descomposición de materia orgánica nitrogenada (nitrificación/desnitrificación), alcanzando unos niveles en el aire de 0,50 ppm. El NO es un gas incoloro e inodoro, tóxico a altas concentraciones y presente en el aire en menos de 0,50 ppm. Aunque a baja concentración su tolerancia por los seres vivos es aceptada, sin embargo es un precursor del NO_2 y por tanto responsable en parte de la contaminación fotoquímica. Su tolerancia biológica es similar al NO aunque se desconocen sus efectos sobre la salud humana, y al igual que los óxidos de azufre es generador de la lluvia ácida.

Dióxido de carbono (CO_2)

Es el principal causante del efecto invernadero. Se origina a partir de la combustión de carbón, petróleo y gas natural. Desafortunadamente, mientras el

hombre no desarrolle un nuevo método de producción de energía o genere la conciencia suficiente, difícilmente se detendrá el consumo de estos combustibles y por lo tanto la producción de CO₂.

El CO₂ 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.

1.3 Contaminación producida por CO₂

El calentamiento global ocurre cuando aumenta la concentración atmosférica de ciertos gases, conocidos como gases que producen el efecto invernadero, a causa de las actividades humanas e industriales. El más dañino de estos gases es el dióxido de carbono (CO₂), liberado en la atmósfera como un producto derivado del uso del carbón, el petróleo y el gas; su concentración en la atmósfera también aumenta a causa de los incendios forestales y la deforestación.

Desde los inicios de la revolución industrial, las concentraciones atmosféricas de bióxido de carbono se han incrementado casi un 30%, las de metano han aumentado más del doble y las de óxido nitroso han aumentado alrededor de un 15%. Estos incrementos han acrecentado la capacidad de la

atmósfera terrestre para captar calor. Aunque los océanos y las plantas capturan grandes cantidades de bióxido de carbono, su capacidad se ha visto rebasada por las emisiones. Esto quiere decir que, cada año, se incrementa la cantidad atmosférica acumulada de gases que producen el efecto invernadero, acelerándose así el calentamiento global.

En los últimos cien años, el consumo mundial de energía se ha incrementado notablemente. Por lo menos el 70% de la energía es consumida por los países desarrollados, y el 78% de esa energía proviene de combustibles fósiles.

	destrucción de suelos		
Metano (CH ₄)	Ganado, biomasa, arrozales, escapes de gasolina, minería	7 - 10	12
Oxido Nitroso (N ₂ O)	Combustibles fósiles, cultivos, deforestación	140 - 190	6
Clorofluorocarbonos (CFC 11,12)	Refrigeración, aire acondicionado, aerosoles, espumas plásticas	65 - 110 a	21
Ozono (O ₃) y otros	Fotoquímicos, automóviles, etc.	horas-días	7

Según esta información el principal causante del efecto invernadero es el dióxido de carbono y su impacto aumenta en la medida que consumimos combustibles fósiles, permitimos la tala de bosques en toda la superficie terrestre y continuamos contaminando el mar con desechos y derrames de productos químicos. Otros contaminantes que contribuyen al efecto invernadero son el metano y los clorofluorocarbonos (CFC's, utilizados históricamente, como propelentes de aerosoles y en sistemas de refrigeración).

Indudablemente el efecto invernadero trae graves consecuencias a nivel mundial, con el calentamiento del planeta, el cual es claramente reflejado en los cambios de temperaturas a nivel mundial. En la última cumbre, celebrada El 11 de Diciembre de 1997 en Kyoto (Japón), con el fin de acordar medidas y compromisos para reducir en 5.2% los gases invernaderos producidos por acciones humanas en todo el mundo se tomaron medidas para controlar las emisiones de gases causantes del efecto invernadero (principalmente CO₂). 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).

1.4 Materiales para la captura de CO₂

Conforme ha sido más evidente la contaminación por CO₂ se comenzaron a realizar los trabajos para la captura de CO₂ por medio de una sorción química con diferentes materiales tales como:

- Zeolitas.
- Membranas poliméricas.
- Cal sódica.
- Perovskitas/ Espínelas.

Sin embargo, todos estos materiales presentan algún tipo de desventajas para su uso industrial, tales como:

Zeolitas: Tienen muy poca eficiencia ya que tienen una muy baja capacidad de adsorción de CO₂. Por otro lado no son recuperables estos materiales

Cal sódica: Es muy eficiente en la captura de CO₂ pero no es reciclable.

Perovskitas y espínelas: Tienen bajos rendimientos de captura y además no son recuperables.

Membranas poliméricas: Los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de usar las membranas poliméricas. Además, su captura no es selectiva, por lo que se saturan muy rápidamente.

Por lo tanto, los nuevos materiales deben tener propiedades muy específicas, tales como:

- ❖ Alta capacidad de captura de CO₂.
- ❖ Alta selectividad.
- ❖ Ser estables térmica y químicamente.
- ❖ Ser reciclables.

1.5 Cerámicos alcalinos

En 1998 Ohashi Toshiba (10) desarrollo una serie de compuestos de litio como absorbentes del CO₂ para la separación del CO₂ a altas temperaturas. Ellos proponen que para reducir el CO₂ debe eliminarse de los flujos de gases residuales de plantas generadoras de energía utilizando zirconato de litio (Li₂ZrO₃). La ecuación (1) representa la reacción química reversible para la absorción de CO₂ utilizando zirconato de litio en un intervalo de temperatura de 450 –650°C.



Primeramente, se presenta la quimisorción del CO₂ en el zirconato de litio, mediante la producción de carbonato de litio (Li₂CO₃) y óxido de zirconio. Esta reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 400°C y 600°C. Posteriormente, el CO₂ puede extraerse mediante un segundo proceso de calentamiento (a temperaturas mayores) y/o un proceso químico, con la subsecuente regeneración del cerámico de litio.

Después de este estudio, se ha hecho investigación con diferentes materiales cerámicos como son los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₆Zr₂O₇), el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) y el óxido de litio (Li₂O), además del zirconato de sodio (Na₂ZrO₃), el cual presenta aún mejores propiedades que las del Li₂ZrO₃ (11-16).

Por otro lado Jun-Ichi Ida desarrollo el zirconato de litio dopado con carbonato de potasio el cual ofrece una velocidad de sorción de CO₂ más rápida que el zirconato de litio puro (12). El proceso de la absorción del CO₂ indica que al dopar con carbonato de potasio el zirconato de litio, este desempeña un papel importante en mejorar la capacidad de captura del CO₂.

López-Ortiz (15) experimento con un material diferente para la captura de CO₂, se prepararon tres distintos materiales: el titanato de sodio (Na₂TiO₃), el antimoniato de sodio (Na₂SbO₃) y el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃), siendo este último el que presentó mayor capacidad de capturar CO₂. Otro de los resultados obtenidos por López Ortiz fue el que el al zirconato de sodio, presentaba una alta razón de absorción a 600°C comparada con el Li₄SiO₄ y el Li₂ZrO₃, mientras que la regeneración no fue tan buena comparada con estos materiales. Demostrando que el zirconato de sodio Na₂ZrO₃ podía competir con los silicatos y zirconatos de litio ya conocidos.

Por lo tanto, el empleo de diferentes cerámicos de elementos alcalinos, como materiales absorbentes de CO₂, puede presentar una nueva y mejor opción. Las ventajas que en principio presenta este tipo de sistemas se basa en el hecho de que la reacción entre el CO₂ y el elemento alcalino es selectiva, por lo cual la presencia de N₂, o algún otro gas de combustión, no interfiere con la reacción. Además, la reacción de sorción del CO₂ se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas, por lo cual, el proceso de enfriamiento no es necesario, o se reduce significativamente. Finalmente, como la extracción de CO₂ se lleva a cabo a más altas temperaturas, se podría aprovechar el mismo calor generado durante la combustión para la parte final del proceso de separación y regeneración de los cerámicos.

1.7 Objetivos generales

El presente proyecto plantea el estudio de nuevos cerámicos de sodio y potasio, los cuales no han sido probados como posibles materiales absorbentes de CO_2 . Específicamente, se plantea el estudio del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) puro, así como las soluciones sólidas del zirconato de sodio con potasio, $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

A continuación se enlistan los objetivos particulares:

- 1- Síntesis del Na_2ZrO_3 .
- 2- Síntesis del zirconato de sodio dopado con potasio ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$).
- 3- Caracterización de los diferentes materiales.
- 4- Establecer el límite de solubilidad de potasio en el $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.
- 5- Evaluación de las propiedades de cada uno de los cerámicos como materiales absorbentes de CO_2 .

1.6 Hipótesis

Estudios previos han mostrado que al dopar con potasio el zirconato de litio, este último mejora sus propiedades como cerámico captor de CO₂. Por otro lado, se ha demostrado que el zirconato de sodio es capaz de captar el dióxido de carbono en mayores cantidades que el zirconato de litio. Por lo tanto, sería de esperarse que al dopar el zirconato de sodio con potasio se aumente, la eficiencia de captura de CO₂.

1.7 Objetivos generales

El presente proyecto plantea el estudio de nuevos cerámicos de sodio y potasio, los cuales no han sido probados como posibles materiales absorbentes de CO₂. Específicamente, se plantea el estudio del zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) puro, así como las soluciones sólidas del zirconato de sodio con potasio, Na_{2-x}K_xZrO₃.

A continuación se enlistan los objetivos particulares:

- 1- Síntesis del Na₂ZrO₃.
- 2- Síntesis del zirconato de sodio dopado con potasio (Na_{2-x}K_xZrO₃).
- 3- Caracterización de los diferentes materiales.
- 4- Establecer el límite de solubilidad de potasio en el Na_{2-x}K_xZrO₃.
- 5- Evaluación de las propiedades de cada uno de los cerámicos como materiales absorbentes de CO₂.

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los diferentes métodos para la síntesis del zirconato de sodio Na_2ZrO_3 y zirconato de sodio dopado con potasio $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$. Además, se presentan los fundamentos de las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis por química de estado sólido

La química del estado sólido es el estudio de los materiales sólidos, sean de base molecular, metálica, cristalina o cerámica. La química del estado sólido estudia tanto la síntesis química como la estructura y las propiedades físicas (eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y mecánicas) de los sólidos. De esta forma, tiene una interrelación con la física del estado sólido, la mineralogía, la cristalografía, la cerámica, la metalurgia, la termodinámica, la ciencia de materiales y la electrónica (17).

En general en la síntesis por estado sólido, los reactivos son mezclados mecánicamente y la velocidad de reacción depende del tamaño de la partícula de los reactivos, de la homogeneización de la mezcla y del contacto íntimo entre los granos así como de los efectos de la temperatura. Estas reacciones se llevan a cabo a tiempos largos y entre 1000 y 1500 ° C, debido a las características de los reactivos sólidos (puntos de fusión) (18).

Síntesis del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) por estado sólido

La síntesis de Na_2ZrO_3 se realizó primeramente por química del estado sólido, mediante una mezcla mecánica de cantidades estequiométricas de óxido de zirconio (ZrO_2 , Aldrich) y carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich), todos con una pureza de grado reactivo, seguido de una calcinación por 4hr a 950° C. La muestra fue colocada en el horno directamente después de haber

alcanzado la temperatura de 950° C. Después del tratamiento de calor, las muestras fueron extraídas del horno y enfriadas a temperatura ambiente, como se muestra en la Fig2.1.

La reacción química es la siguiente:

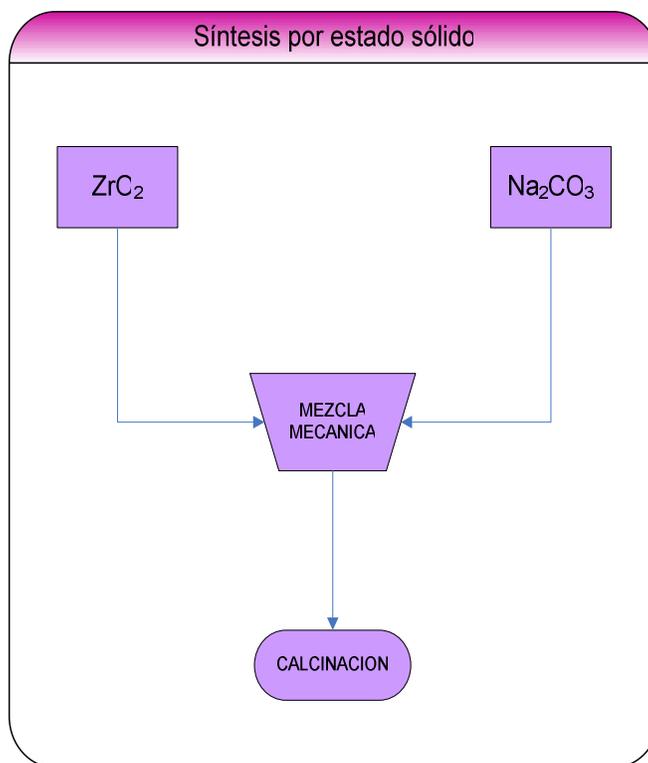


Fig. 2.1 Diagrama de Flujo de síntesis por estado sólido.

2.1.2 Síntesis por coprecipitación

Consiste en la disolución de los reactivos en agua, o en otro disolvente, seguido de la evaporación del disolvente dando como precipitado un polvo fino. En un concepto amplio, la coprecipitación es la precipitación simultánea de dos o más sustancias. La coprecipitación puede ocurrir por medio de varios mecanismos como formación de soluciones sólidas o inclusión, adsorción superficial y oclusión (18).

Síntesis del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) por coprecipitación

En la síntesis por coprecipitación de Na_2ZrO_3 cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), 16.4% en peso de zirconio) se mezclaron. Se disolvió el carbonato de sodio (Na_2CO_3) en agua y el acetato de zirconio fue agregado por goteo, manteniendo la disolución en agitación durante 1h. Después, se seco la muestra a 70-80°C, y estos polvos fueron calcinados a 950° C por 4hr. Un diagrama de la síntesis se muestra en la Fig. 2.2

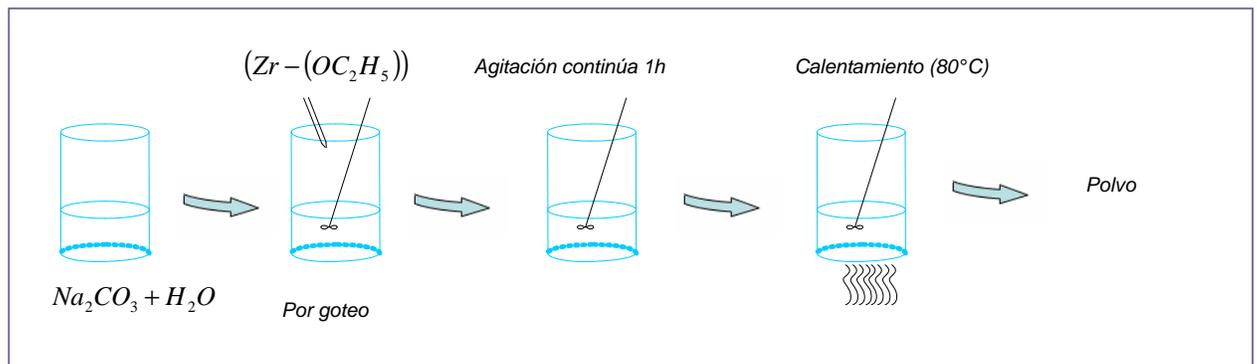


Fig. 2.2. Diagrama de la síntesis por coprecipitación.

Síntesis del zirconato de sodio dopado con potasio ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$) por coprecipitación

La síntesis de $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ se realizó mediante el método de coprecipitación, al igual que en el punto anterior. En este caso como reactivo de potasio se utilizó el carbonato de potasio (K_2CO_3 , Aldrich). Las relaciones molares de sodio:potasio (x) fueron 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 y 1.4.

2.2 Caracterización

Una vez obtenidos los zirconatos de sodio dopados y sin dopar, las muestras se caracterizaron por diferentes técnicas. Las técnicas utilizadas en este trabajo fueron: Difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción, por ser su longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación de la composición química y estructura cristalina de una muestra. La difracción está basada en las interferencias que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X (19).

Interferencia y difracción

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos electrones reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este

fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre ellos. Este es el fenómeno de la difracción (20).

En el diagrama de la figura 2.3 se esquematizan los rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. 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° .

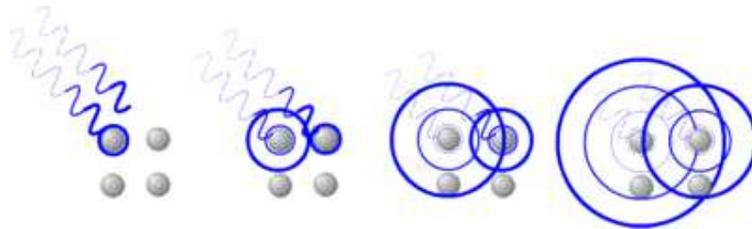


Fig. 2.3 La radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con la radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X.

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:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.2)$$

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 y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ver Fig. 2.4).

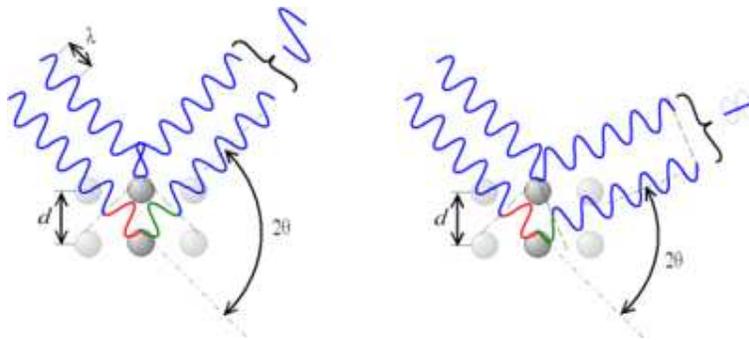


Fig. 2.4 Cuando el ángulo de desviación es 2θ , el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

El difractómetro de rayos X utilizado en este trabajo es de la marca BRUKER axs, modelo D8 ADVANCE, con un paso de 0.03° , un voltaje de 30KVolts y 35 miliamperes el cual se muestra en la Fig. 2.5.



Fig.2.5 Difractómetro BRUCKER axs, Advance D8.

Estructuras cristalinas

En cristalografía las Redes de Bravais son una disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo traslaciones. En la mayoría de casos, también se da una invariancia bajo rotaciones o simetría rotacional. Estas propiedades hacen que desde todos los nodos de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

Mediante teoría de grupos se ha demostrado que solo existe una única red de bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales.

La red unidimensional es elemental siendo ésta una simple secuencia de nodos equidistantes entre sí. En dos o tres dimensiones las cosas se complican más y la variabilidad de formas obliga a definir ciertas estructuras patrón para trabajar cómodamente con las redes.

Redes bidimensionales

Según los ángulos y la distancia entre los nodos se distinguen 5 redes distintas como se puede ver en la Fig. 2.6.

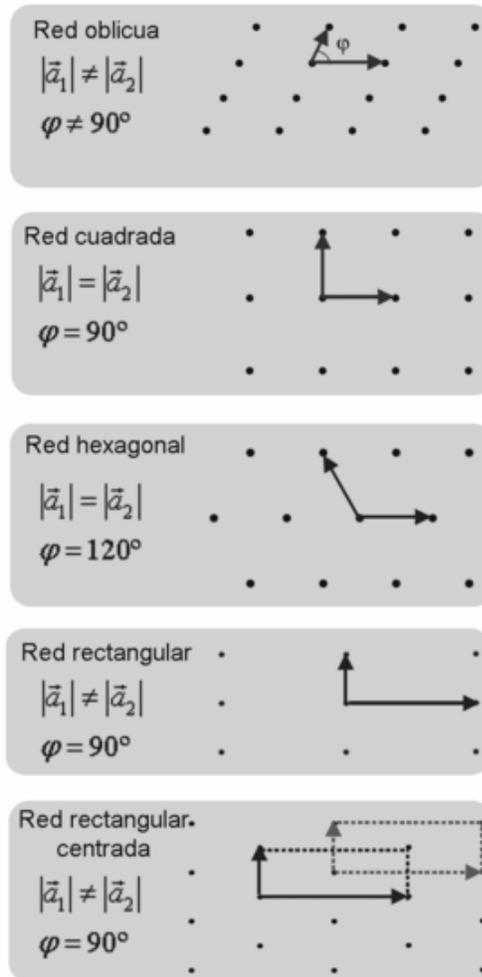


Fig. 2.6 Redes cristalinas bidimensionales

Redes Tridimensionales

En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados y ángulos que forman, se distinguen 7 sistemas cristalinos.

Para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denomina puntos reticulares. Las alternativas son las siguientes:

- P: Celda primitiva o simple en la que los puntos reticulares son sólo los vértices del paralelepípedo.
- F: Celda centrada en las caras, que tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices. Si sólo tienen puntos reticulares en las bases, se designan con las letras A, B o C según sean las caras que tienen los dos puntos reticulares.
- I: Celda centrada en el cuerpo que tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de los vértices.
- R: Primitiva con ejes iguales y ángulos iguales ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos de red mencionados, existen 14 configuraciones básicas (Fig.2.7). Estas estructuras se denominan redes de Bravais.

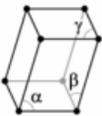
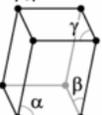
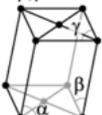
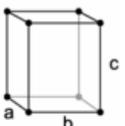
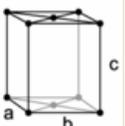
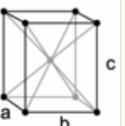
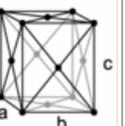
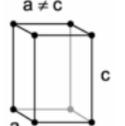
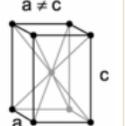
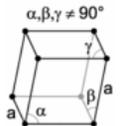
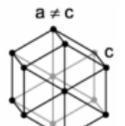
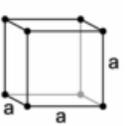
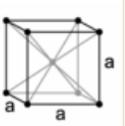
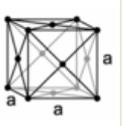
Sistema cristalino	Redes de Bravais			
triclínico	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
monoclínico	P	C		
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
ortorómbico	P	C	I	F
	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
	a b c	a b c	a b c	a b c
tetragonal	P	I		
	$a \neq c$	$a \neq c$		
				
	a a c	a a c		
romboédrico (trigonal)	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
hexagonal	P			
	$a \neq c$			
				
	a a c			
cúbico	P	I	F	
	a	a	a	
				
	a a a	a a a	a a a	

Fig. 2.7 Redes cristalinas tridimensionales.

Índices de Miller

Para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos se les asigna un juego de tres números que reciben el nombre de índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l).

Los índices de Miller son números enteros, que pueden ser negativos o positivos, y son primos entre sí. El signo negativo de un índice de Miller debe ser colocado sobre dicho número.

Obtención de los Índices de Miller:

- 1 - Se determinan las intersecciones del plano con los ejes cristalográficos. Para poder determinarlas se utiliza como unidad de medida la magnitud del parámetro de red sobre cada eje.
- 2 - Se realizan los recíprocos de las intersecciones.
- 3 - Se determinan los enteros primos entre sí que cumplan con las mismas relaciones.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es muy útil para estudiar la morfología, la porosidad y realizar análisis de tipo elemental llamado EDS.

El microscopio electrónico de barrido presenta, de manera general, un haz de electrones con una potencia entre 1 y 50 kV. Los electrones se hacen incidir sobre una muestra gruesa. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas, como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con la muestra, se produce una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar la emisión de electrones secundarios (SEI) con energía de decenas de electrón-voltios y la reflexión de

los electrones primarios (BSEI) que dan lugar a un haz de electrones retrodispersos de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos dos haces depende en gran medida del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. Mientras tanto la resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

Al analizar la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeño y de alta energía, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla. Si repetimos esta operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen en la pantalla del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación (19).

La microscopia electrónica de barrido presenta un sin fin de aplicaciones en el campo científico y tecnológico. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. El equipo es capaz de obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos no tener que realizar un pretratamiento de las muestras.

En este trabajo, para el estudio de MEB, se empleó un microscopio de la marca Cambridge Stereoscan 440 con un voltaje de 20 KVolts, el cual se observa en la Fig 2.8 donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras. Debido a que los zirconatos son materiales no conductores, las muestras tuvieron que ser recubiertas con oro (Au) para hacerlas conductoras.



Fig 2.8 Microscopio electrónico de barrido. Cambridge Stereoscan 440

2.2.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa controlado de temperatura.

Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, cerámicos, arcillas y minerales, metales, aleaciones, etc. (21).

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto, en función de la temperatura. 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 (22).

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.

Se utilizó el equipo TA Instruments modelo 2950 Thermogravimetric Analyzer (Fig. 2.9), con el fin de saber la cantidad de CO_2 que son capaces de absorber las muestras de Na_2ZrO_3 y las muestras dopadas $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$. Los análisis se realizaron en atmósferas de CO_2 , a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto de temperatura ambiente hasta 1000°C . Después, se realizaron estudios cinéticos isotérmicos en algunas de las muestras a las siguientes temperaturas: 500°C , 550°C , 600°C y 650°C por 5 horas.



Fig. 2.9 Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2950.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación de la sorción de CO₂ en el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) y sus soluciones sólidas con potasio (Na_{2-x}K_xZrO₃).

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

3.1.1 Química del estado sólido

El resultado de DRX de la muestra por química de estado sólido después del tratamiento térmico se muestra en la Fig. 3.1. El difractograma muestra que el Na₂ZrO₃ fue obtenido por este método de síntesis. El patrón de difracción se ajustó correctamente a la tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Crystalline Powders Diffraction Standards).

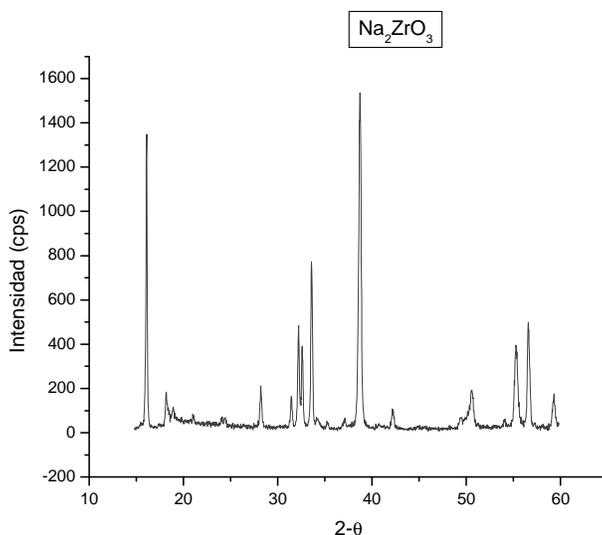


Figura 3.1. Difractograma de la muestra de Na₂ZrO₃ sintetizada por química del estado sólido.

3.1.2 Coprecipitación

Los resultados de DRX de Na_2ZrO_3 , sintetizado por el método de coprecipitación, se muestran a continuación en la Fig.3.2.

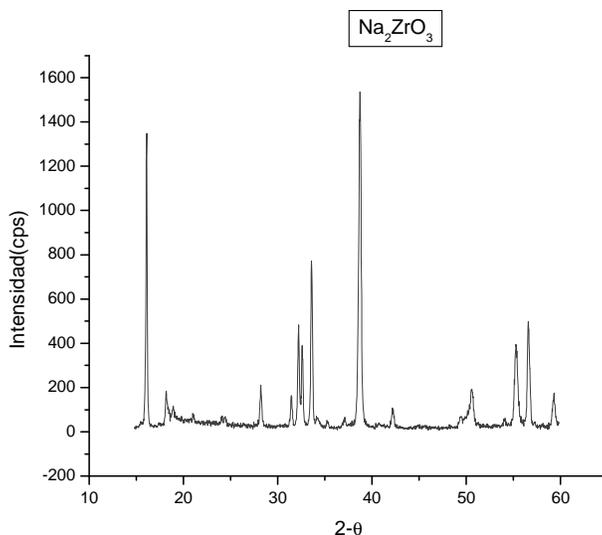


Figura 3.2. Difractograma de la muestra de Na_2ZrO_3 sintetizada por coprecipitación.

Se puede ver que el Na_2ZrO_3 sintetizado por coprecipitación también ajusta muy bien a la tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS. Además, de que el polvo del Na_2ZrO_3 es más cristalino, como era de esperarse, ya que al estar en el agua los componentes tienen un contacto a nivel atómico, lo que produce que al calentarse la reacción se lleve a cabo eficazmente.

Una vez obtenido el Na_2ZrO_3 , se continuó la investigación con la preparación de las soluciones sólidas de zirconato de sodio dopado con potasio ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$). Las relaciones molares de sodio:potasio (x) fueron 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 y 1.4.

Los difractogramas de las muestras con relaciones molares de 0.2, 0.4 y 0.6 ajustan, de igual forma, al patrón de difracción 35-0770. (Fig.3.3).

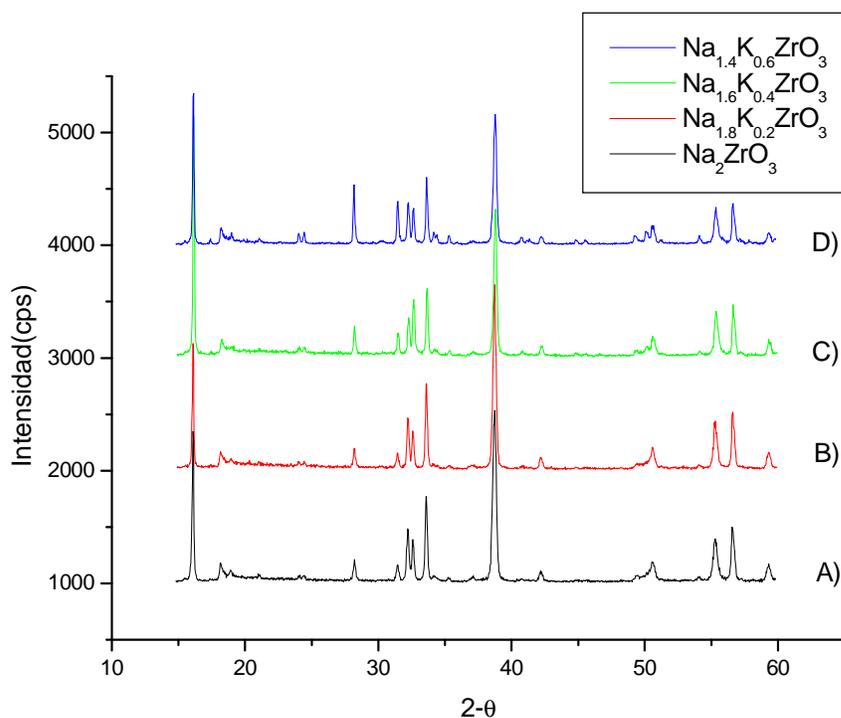


Fig. 3.3. Difractogramas de diferentes soluciones sólidas, $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, con $x=0$ (A), 0.2 (B), 0.4 (C) y 0.6 (D)

En la Fig. 3.3 se puede observar que los patrones de difracción para todas las muestras, son muy parecidos al patrón original del Na_2ZrO_3 (3.3-A). Debido a que se no observó la formación de otra fase, se incrementaron las relaciones molares sodio:potasio: 0.8, 1.0 y 1.2.

En la Fig. 3.4 se puede observar que los patrones de difracción para todas estas muestras, las cuales siguen siendo muy parecidas al patrón de difracción original del Na_2ZrO_3 .

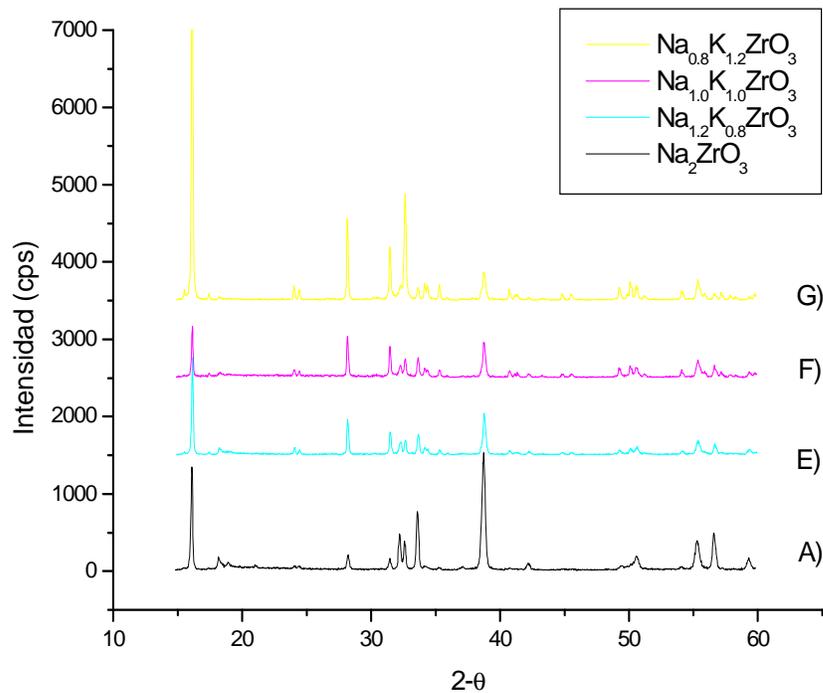


Fig. 3.4. Difractograma de diferentes soluciones s3lidas, $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, con $x=0$ (A), 0.8 (E), 1.0 (F), 1.2 (G).

A pesar de que estos difractogramas no muestran la presencia de ninguna otra fase cristalina, hay dos fen3f3menos a tomarse en cuenta. Primero, al adicionar potasio, los picos de difracci3n sufren peque3os corrimientos en 2θ . Esto indica variaciones en los par3metros de red, lo que era de esperarse ya que el potasio esta entrando en la estructura del Na_2ZrO_3 .

Un acercamiento de uno de los pico se muestra en la Fig. 3.5, en la cual se puede observar como al agregar potasio los picos de difracci3n presentan un ligero corrimiento, lo cual comprueba que el potasio si esta entrando a la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 .

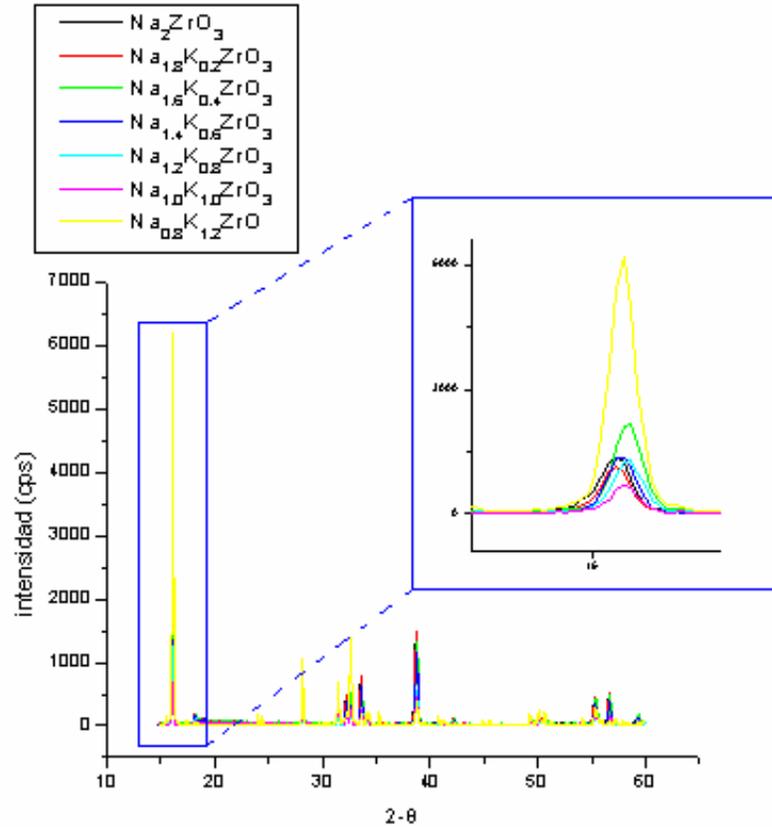


Fig.3.5 Crecimiento y corrimiento del plano cristalino (2 0 0).

Basados en esta información, se determinaron los cambios de los parámetros de red causados por la adición de potasio en la estructura cristalina. Para ello se usó la siguiente ecuación (3.1), tomando en cuenta que el Na_2ZrO_3 tiene una red cristalina de tipo monoclinica (23).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde d es la distancia interplanar, a , b , c y β son los parámetros de red y h , k y l son los índices de Miller.

En este caso, los planos seleccionados fueron (0 6 0), (2 0 0), (0 1 1) y (1 3 1), con los cuales haciendo los respectivos arreglos matemáticos se calculó el movimiento de los parámetros de red a , b , c y β . En general, los

valores no variaron mucho pero los parámetros que más cambiaron fueron el parámetro c y β (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Parámetros de red a , b , c y β , para las diferentes soluciones sólidas.

$\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$	a	b	c	β
$x=0$	11.127	9.7491	5.6233	99.983
$x=0.2$	11.0707	9.76147	5.62924	99.9076
$x=0.4$	11.12168	9.76146	5.57511	100.2061
$x=0.6$	11.10498	9.74257	5.58907	101.40393
$x=0.8$	11.1401	9.57674	5.56186	100.71955
$x=1.0$	11.0944	9.75674	5.59296	100.49907
$x=1.2$	11.11334	9.57674	5.57185	99.96457

Los resultados evidenciaron que la adición de potasio genera cambios en la celda unidad. Específicamente, el eje c se ve comprimido en un 1.19%, y el ángulo β crece hasta en un 1.47% (muestra $x=0.6$). La Fig. 3.6 esquematiza una celda unidad de tipo monoclinica (24), en la cual se indica la disminución observada sobre el eje c .

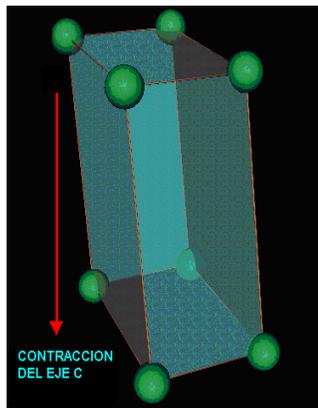


Fig. 3.6 Movimiento sobre el eje c , en una celda unitaria monoclinica.

Por otra parte, el segundo aspecto evidente, en los difractogramas de la Fig. 3.4, es la variación en las intensidades de los picos de difracción de Na_2ZrO_3 . La relación de los picos (2 0 0) y (3 3 1), localizados en 16.164° y 38.731° respectivamente, varían inversamente lo cual también indica que el

potasio esta entrando preferencialmente en ciertos planos cristalinos del Na_2ZrO_3 . La Fig. 3.7 muestra la variación de I_{hkl}/I_{331} en función de x .

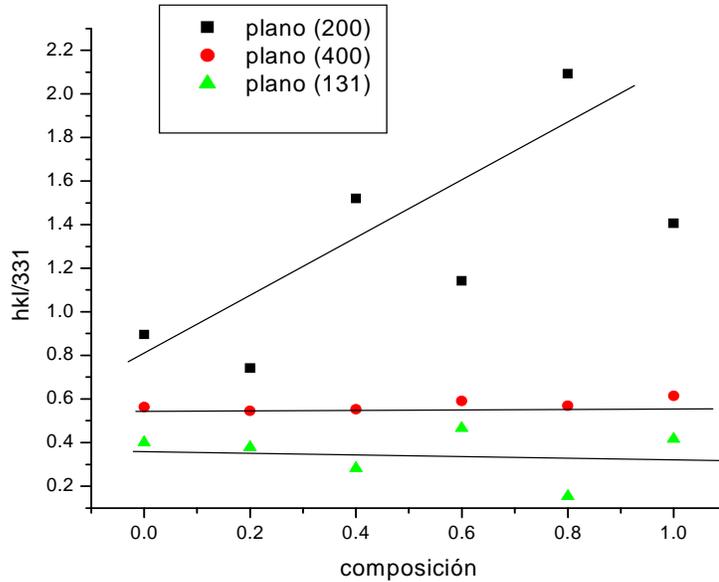


Fig. 3.7 movimiento de los planos h , k y l en función de las cantidades de potasio.

Estos resultados claramente indican la formación de orientaciones preferenciales sobre la familia de planos (200) del Na_2ZrO_3 .

Finalmente, los difractogramas muestran la formación de óxido de zirconio (ZrO_2), el cual aumenta proporcionalmente con la cantidad de potasio. Esto se atribuye a que parte del potasio se sublima por lo cual queda un exceso de zirconio que forma el óxido respectivo.

3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El estudio de MEB se realizó en las muestras de $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ preparadas por coprecipitación, donde x tomó el valor de 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2.

La Fig. 3.8 muestra las partículas del zirconato de sodio sin dopar, las cuales presentan una morfología poliédrica con tamaño promedio de partícula de $3\ \mu\text{m}$, las cuales forman aglomerados. Además, se observa que la superficie de las partículas es lisa y densa.

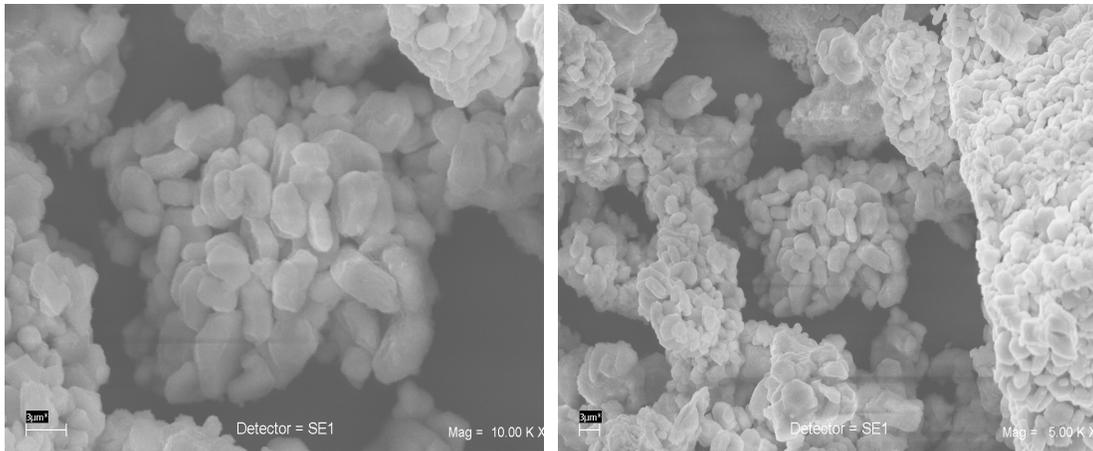
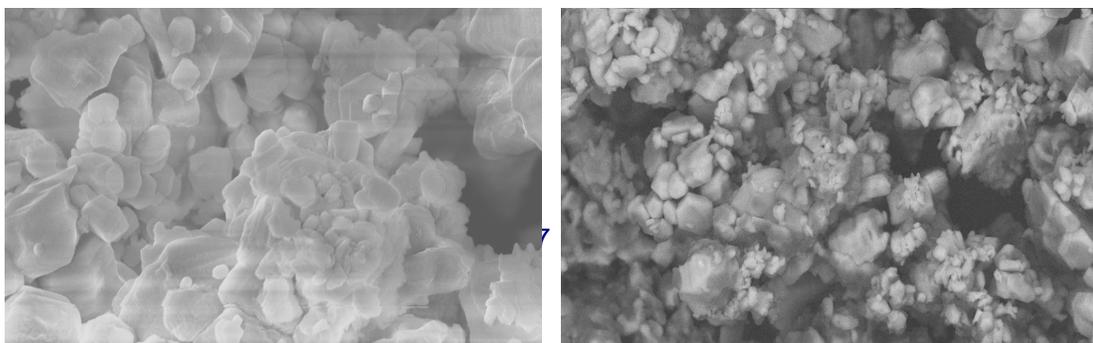


Fig.3.8 Micrografías de las partículas de Na_2ZrO_3 sintetizado por coprecipitación.

En la Fig. 3.9 se muestran las partículas del $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{ZrO}_3$, las cuales presentan un tamaño de partícula promedio de $4\ \mu\text{m}$, la superficie de las partículas sigue siendo densa aunque menos lisa. Además, la morfología comienza a deformarse en comparación con la muestra sin dopar.



a)

b)

Fig. 3.9. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{ZrO}_3$, a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersos.

La morfología de la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$ presenta dos tipos de partículas que se encuentran en toda la muestra. Primero en la Fig. 3.10. Se pueden ver partículas con una morfología poliédrica las cuales forman aglomerados de partículas, con un tamaño promedio de partícula de $8\mu\text{m}$. Esta morfología es parecida a las anteriores muestras. Además la imagen de electrones retrodispersos muestra claramente partículas con dos diferentes tonalidades (Fig.3.10b).

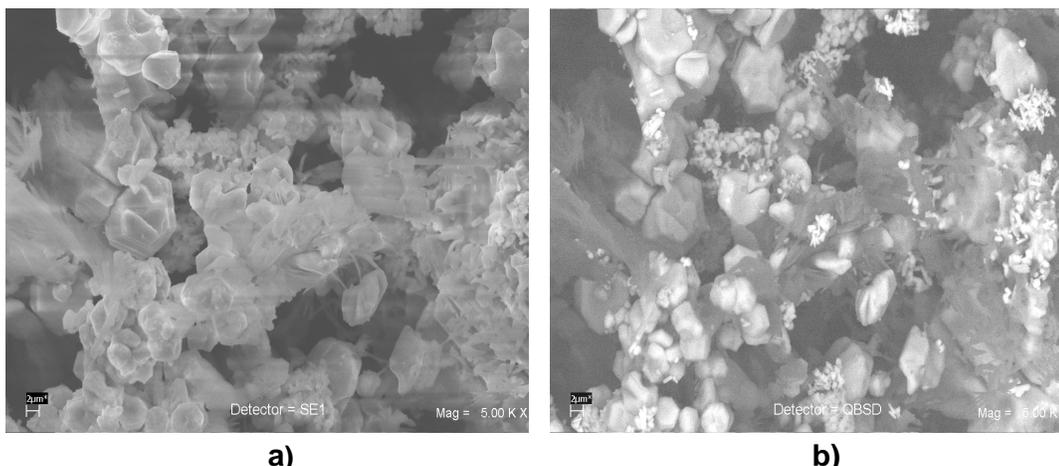


Fig. 3.10. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$, a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersos.

Sin embargo, en otras zonas de la muestra (Fig. 3.11) se observa otro tipo de partículas, las cuales tienen una morfología filamentosa, la cual también forma aglomerados de partículas.

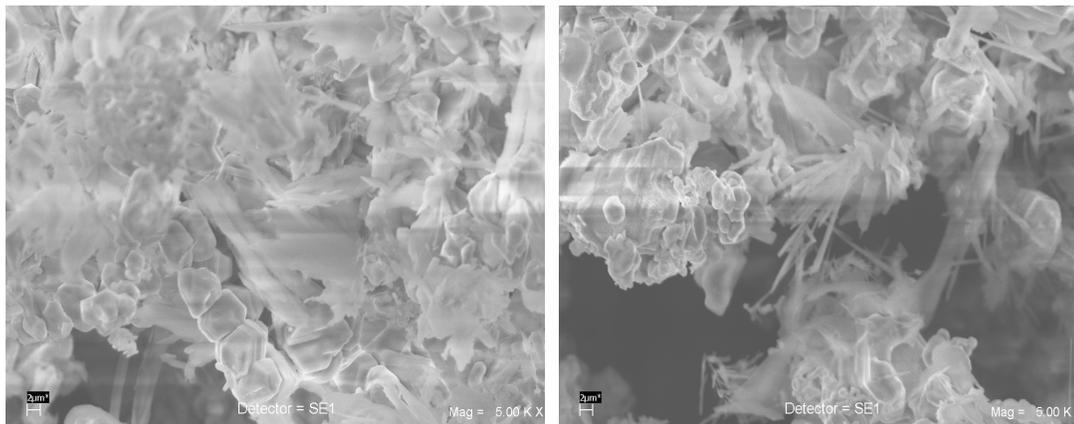


Fig. 3.11. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$.

Estos resultados indican un crecimiento preferencial (filamentos) y la presencia de dos compuestos (\bar{e} retrodispersos), lo cual está totalmente de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX en donde se observó un crecimiento preferencial y la formación de dos fases cristalinas, Na_2ZrO_3 y ZrO_2 .

En la Fig. 3.12, imágenes de la muestra $\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.6}\text{ZrO}_3$, se observa un cambio significativo en la morfología de las partículas en comparación con las muestras anteriores. Los aglomerados de estas partículas son mucho más grandes, y se sigue observando dos tipos de partículas; sin embargo los filamentos ya no son tan finos. Finalmente, el tamaño promedio de partícula es de $12\mu\text{m}$.

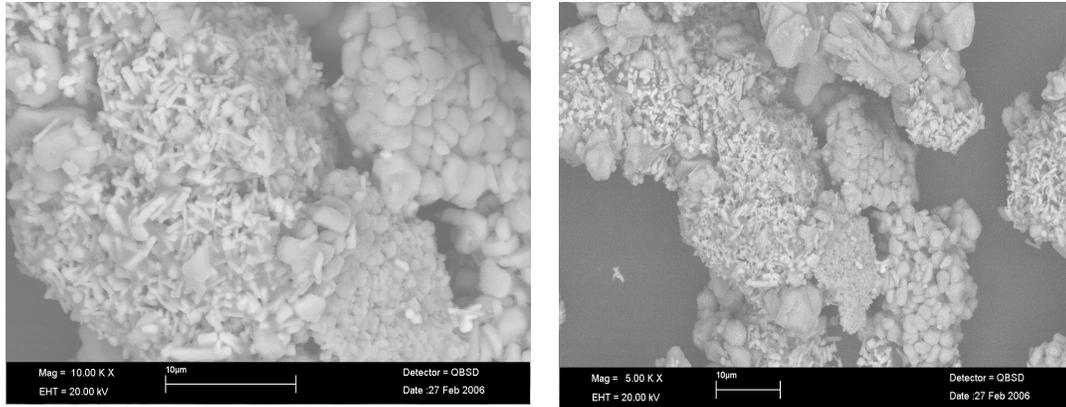


Fig. 3.12. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.6}\text{ZrO}_3$.

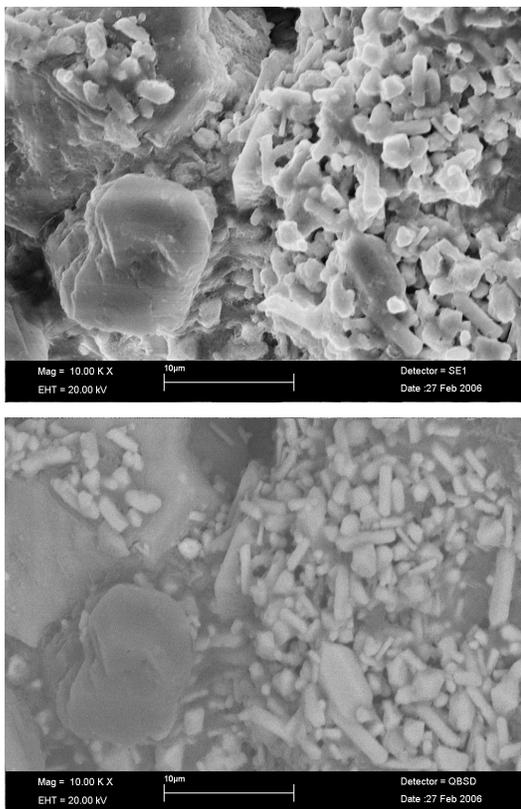


Fig. 3.13. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{0.8}\text{ZrO}_3$.

En las imágenes de la muestra $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{0.8}\text{ZrO}_3$ (Fig. 3.13.) se observa que la morfología de las partículas sigue cambiando al incrementar la relación sodio:potasio. Se siguen observando dos tipos de partículas (Na_2ZrO_3 y ZrO_2), y se observa la formación de partículas más grandes, de hasta $14\mu\text{m}$, con crecimientos preferenciales.

Las partículas obtenidas de la muestra $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{ZrO}_3$ (Fig. 3.14.) presentan dos tipos de partículas, al igual que en las demás muestras, con la particularidad de que en las partículas grandes se observa claramente la formación de láminas, lo que corrobora la información obtenida por DRX en donde se observa la orientación preferencial. Un acercamiento de la imagen muestra que la partícula tiene una forma hexagonal y que esta formada por laminas.

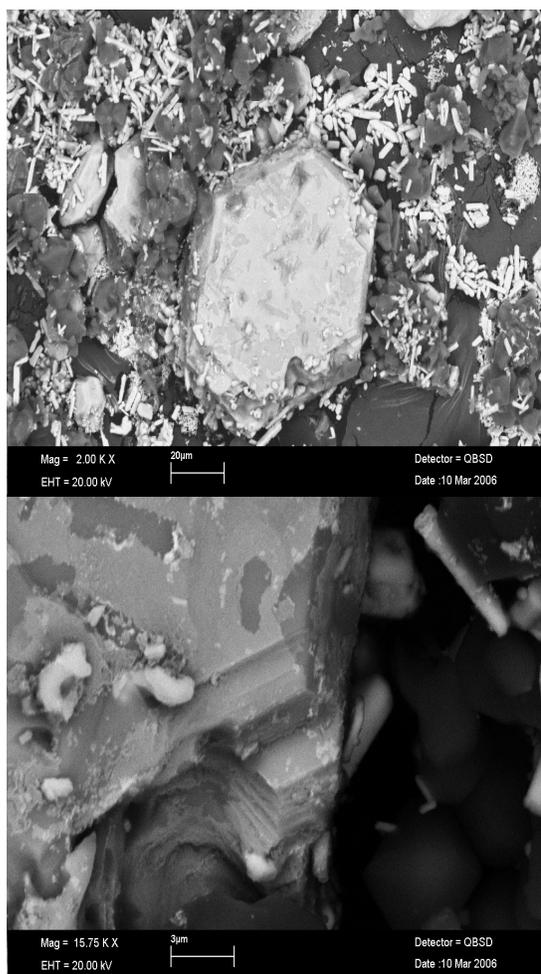


Fig. 3.14. Micrografías de la muestra $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{ZrO}_3$.

3.3 Sorción de CO₂

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los análisis de sorción de CO₂ en Na_{2-x}K_xZrO₃ realizados a las muestras preparadas por coprecipitación. Se realizaron dos tipos de análisis; dinámico e isotérmico.

En base a la siguiente reacción (3.2), debe reaccionar un mol de CO₂ por cada mol de Na₂ZrO₃ para producir igualmente un mol de Na₂CO₃ y de ZrO₂. Por lo tanto, la capacidad teórica máxima de sorción del CO₂ en el Na₂ZrO₃, es 23.76% en peso.



3.3.1 Análisis Termogravimétrico (Dinámico)

El análisis termogravimétrico se realizó en las muestras que de acuerdo a los resultados de DRX y MEB fueron los mejores. La rampa de calentamiento utilizada para este análisis fue de 5°C/min.

La figura 3.15 muestra el termograma de la sorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃ sintetizado por coprecipitación. Primeramente, se observa una sorción, a nivel superficial, de aproximadamente 3% en peso, entre 100°C y 350°C. Este primer proceso se lleva a cabo únicamente en la superficie de las partículas, generando una capa externa de Na₂CO₃ sobre las partículas de Na₂ZrO₃. Después, a 450°C podemos ver que el material comienza nuevamente a ganar peso debido a la reactivación de la quimisorción de CO₂, generada por la difusión del sodio. Al aumentar la temperatura, los átomos de sodio, son capaces de difundir a través de la capa externa de Na₂CO₃ para continuar capturando el CO₂ (Fig. 3.16). El proceso continúa hasta llegar a 890°C, en donde ya no se observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 890°C, la muestra empieza a desorber el CO₂.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃ sintetizado por coprecipitación es de 16.74%, esto es 70.4% de eficiencia.

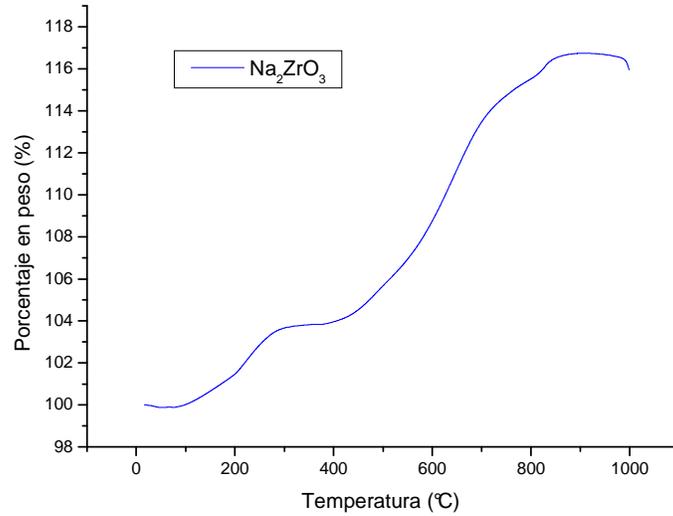


Fig. 3.15. Termograma de sorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃.

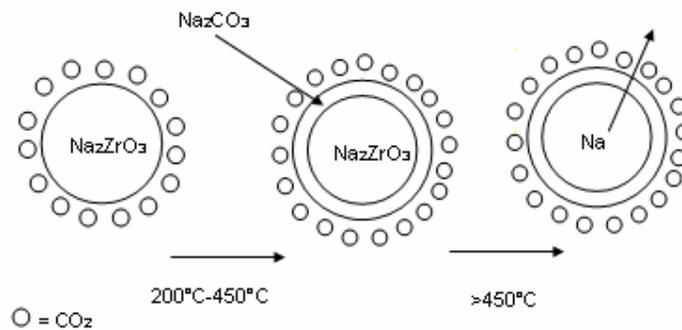


Fig.3.16. Esquema de la interacción del CO₂ con el Na₂ZrO₃.

De las soluciones sólidas preparadas por el método de coprecipitación, se tomó la muestra Na_{1.6}K_{0.4}ZrO₃, ya que esta muestra, mediante DRX y MEB, mostró tener una cierta orientación preferencial en el eje c, además de tener una morfología muy distinta a la muestra sin dopar.

En este caso, en la Fig. 3.17, se puede observar una comparación del termograma de la muestra de Na₂ZrO₃ contra el termograma de la muestra de Na_{1.6}K_{0.4}ZrO₃. Se observa una primer quimisorción de aproximadamente 1.8 % en peso, entre 200°C-350°C. En este caso, la sorción superficial es menor en comparación con la muestra de Na₂ZrO₃. Además, el rango de temperaturas de

este primer proceso disminuyó en 100°C. Después, a 450°C podemos ver que el material comienza a ganar peso debido a la sorción de CO₂ producida por la difusión de sodio y seguramente de potasio también. El proceso continúa hasta llegar a los 850°C, en donde ya no se observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 850°C, la muestra empieza a desorber el CO₂.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na_{1.6}K_{0.4}ZrO₃ es de 17.95%, esto es 75.5% de eficiencia. Por lo tanto, esto indica que al dopar al Na₂ZrO₃ con potasio (x = 0.4) se está incrementando la capacidad total de sorción de CO₂ en un 5%.

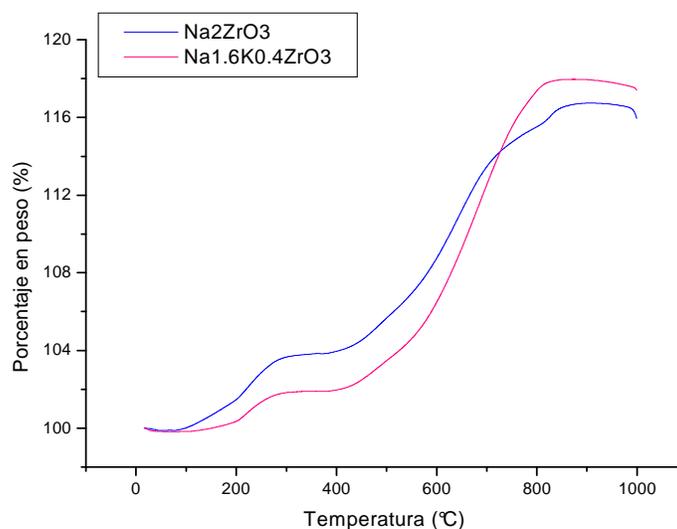


Fig. 3.17. Gráfico comparativo de los termogramas de las muestras Na₂ZrO₃ y Na_{1.6}K_{0.4}ZrO₃.

Otra de las muestras preparadas por el método de coprecipitación, a la que se le realizó ATG fue la muestra Na_{1.4}K_{0.6}ZrO₃. La Fig. 3.18 muestra el termograma de la sorción de CO₂ para el Na_{1.4}K_{0.6}ZrO₃. Inicialmente, se observa una pérdida de peso de aproximadamente 1%, entre 100°C y 180°C. Esto es debido a un proceso de deshidratación superficial de la muestra. Esto indica que el potasio está volviendo higroscópica al material, ya que en las muestras anteriores, la muestra pura o con poco potasio, este efecto no se había observado. Posteriormente, entre 200°C y 300°C se observa la quimisorción superficial. Sin embargo, en este caso, este proceso se ve

altamente disminuido en comparación con las muestras anteriores. Después, a 470°C podemos ver que el material comienza a ganar peso debido a la sorción de CO₂ por difusión de sodio y potasio. El proceso continúa hasta llegar a los 785°C, en donde ya no se observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 785°C, la muestra empieza a desorber el CO₂. Evidentemente, la máxima temperatura de sorción se ve reducida al incrementar la cantidad de potasio en las muestras.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na_{1.4}K_{0.6}ZrO₃ sintetizado por coprecipitación es de 13.72%, esto es 57.74% de eficiencia. Por lo tanto, esta muestra en comparación con la muestra sin dopar tiene menor capacidad de captura de CO₂. Sin embargo, habrá que tomar en cuenta la presencia de ZrO₂ en esta muestra.

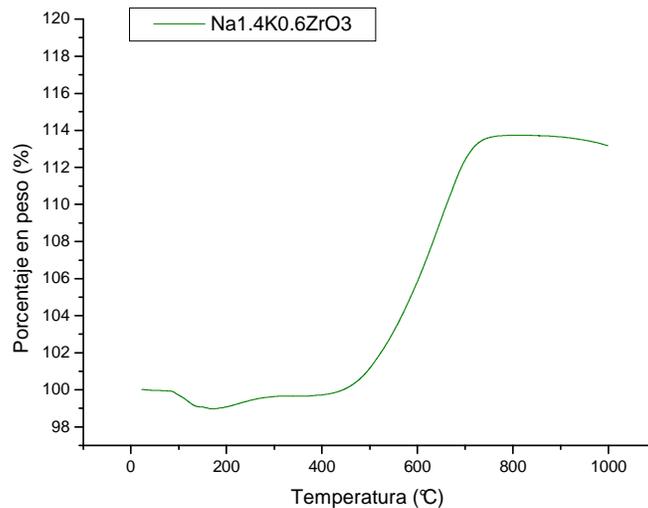


Fig. 3.18. Termograma de la sorción de CO₂ en el Na_{1.4}K_{0.6}ZrO₃.

En la Fig. 3.19 se observa la muestra Na_{1.2}K_{0.8}ZrO₃, la cual presenta inicialmente una pérdida de peso de aproximadamente 1%, entre 100°C y 180°C, debido a la deshidratación de la muestra. En este caso, la sorción superficial prácticamente desaparece, observándose tan sólo el proceso de quimisorción a altas temperaturas, el cual comienza a una temperatura de 500°C. El proceso continúa hasta llegar a los 810°C, en donde ya no se

observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 810°C, la muestra empieza a desorber el CO₂.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na_{1.2}K_{0.8}ZrO₃ sintetizado por coprecipitación es de 12.45%, esto es 52.4% de eficiencia. Nuevamente, hay que considerar la presencia de ZrO₂ en la muestra.

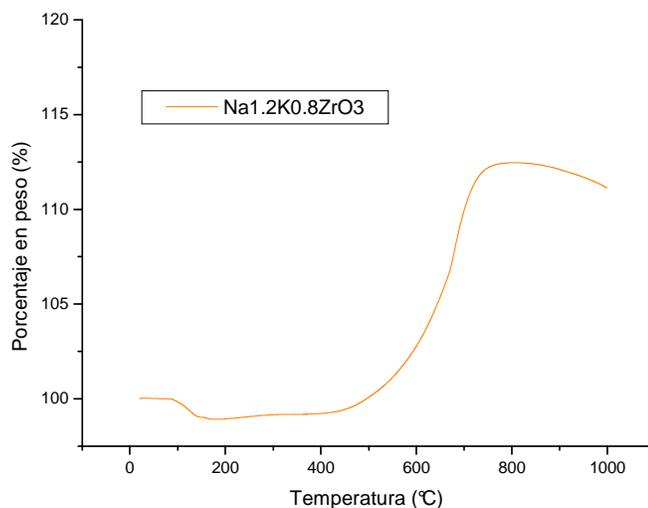


Fig. 3.19. Termograma de la sorción de CO₂ en el Na_{1.2}K_{0.8}ZrO₃.

En la muestra Na_{1.0}K_{1.0}ZrO₃ (Fig. 3.20), se observa inicialmente una pérdida de peso de aproximadamente 0.76%, entre 100°C y 180°C. Esto es debido a un proceso de deshidratación de la muestra. Al igual que en la muestra anterior, el proceso de quimisorción superficial es apenas perceptible, generándose toda la sorción a temperaturas mayores (480°C). El proceso continúa hasta llegar a los 800°C, en donde ya no se observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 800°C, la muestra empieza a desorber el CO₂.

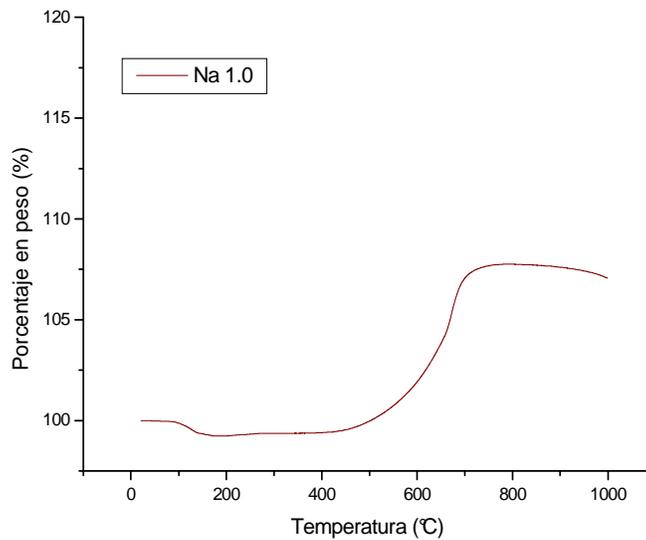


Fig. 3.20. Termograma de la sorción de CO₂ en el Na_{1.0}K_{1.0}ZrO₃.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na_{1.0}K_{1.0}ZrO₃ sintetizado por coprecipitación es de 7.75%, esto es 32.6% de eficiencia.

En la Fig. 3.21 se observa el termograma de la muestra Na_{0.8}K_{1.2}ZrO₃, que presenta inicialmente una pérdida de peso de aproximadamente 1%, entre 100°C y 450°C. Esto es debido al proceso de deshidratación. La sorción de CO₂ se genera en un sólo proceso, el cual inicia a una temperatura igual a 600°C. El proceso continúa hasta llegar a los 795°C, en donde ya no se observa incremento de peso. Finalmente, a temperaturas mayores de 795°C, la muestra empieza a desorber el CO₂.

El porcentaje de sorción de CO₂ en el Na_{0.8}K_{1.2}ZrO₃ sintetizado por coprecipitación es de 5.97%, esto es 25.12% de eficiencia.

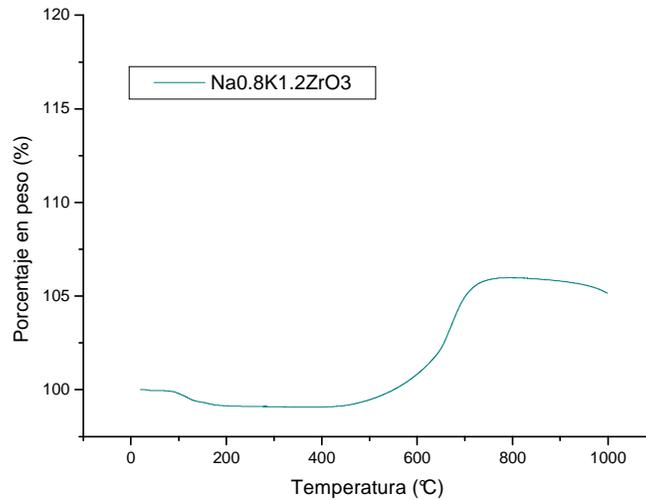


Fig. 3.21. Termograma de la sorción de CO_2 en el $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{1.2}\text{ZrO}_3$.

En la Fig. 3.22 Se pueden ver los termogramas de todas las muestras, y es evidente que la introducción del potasio en la estructura del zirconato de sodio esta generando cambios en la sorción del CO_2 .

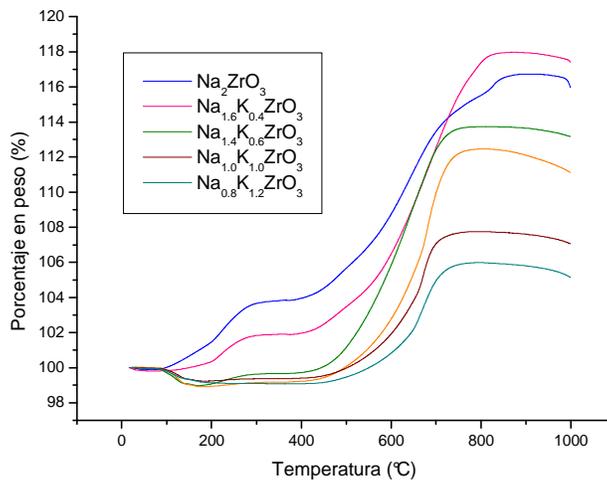


Fig. 3.22. Termograma de sorción de todas las muestras $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

En primer lugar se observa que la mejor sorción se lleva a cabo con la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$, dicha muestra sorbe 5% más que la muestra sin dopar. Otros aspectos importantes son que al incrementar la relación sodio:potasio el proceso de sorción a nivel superficial ya no fue perceptible, las muestras se vuelven higroscópicas, la temperatura máxima de sorción decrece y la sorción comienza a temperaturas más altas.

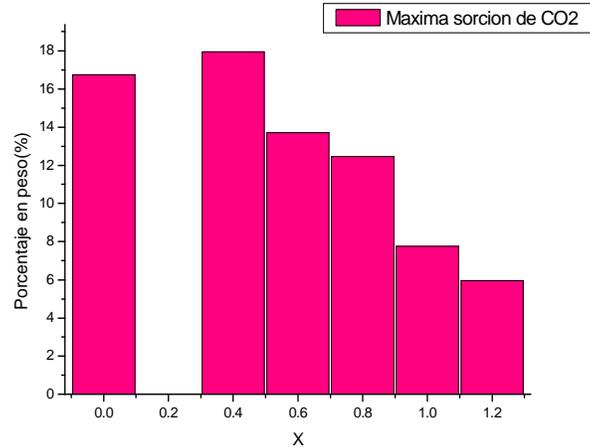


Fig. 3.23 Porcentajes experimentales de captura de CO₂ en las diferentes soluciones sólidas Na_{2-x}K_xZrO₃.

Sin embargo, basados en que las muestras no se encuentran totalmente puras, puesto que en ellas esta presente el ZrO₂, y en vista que este material no participa en la captura del CO₂. En la Fig. 3.24 se presenta el porcentaje de ZrO₂ presente en las muestras, como se observa conforme aumenta la relación (x) hay un incremento en la formación de ZrO₂, esto debido a que el potasio se esta sublimando.

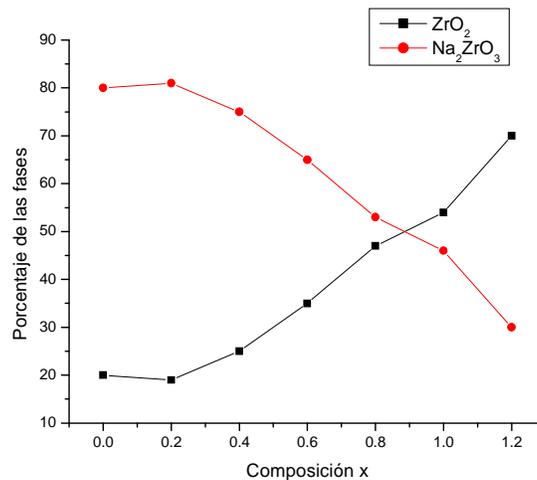


Fig. 3.24. Porcentaje de fases en los diferentes zirconatos.

Por lo tanto, en la Fig. 3.25 se observa el ajuste realizado a las muestras, hechas en base al porcentaje de ZrO₂ presente en cada uno de los materiales.

Realizando este ajuste se observa que en realidad la capacidad de sorción de las muestras es buena en general, logrando eficiencias de hasta el 100.0 %.

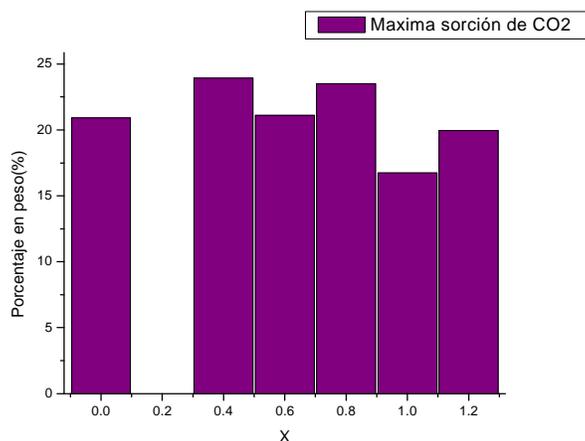


Fig. 3.25 Porcentajes normalizados de captura de CO₂ en las diferentes soluciones sólidas Na_{2-x}K_xZrO₃.

3.3.2 Análisis Isotérmico

Finalmente, se realizó un estudio isotérmico, a 550°C, en diferentes muestras para establecer una correlación cinética de la captura de CO₂ en cada una de ellas. La figura 3.26 muestra las isotermas de sorción obtenidas para cada material. En el caso del Na₂ZrO₃ se incremento el peso de la muestra en 13.3 % después de 300 min. Después la muestra Na_{1,6}K_{0,4}ZrO₃ absorbió 14.7 %, lo cual indica un incremento del 1.4 %, en comparación con la muestra de Na₂ZrO₃. Este resultado esta de acuerdo los resultados obtenidos mediante ATG dinámicos, en donde se encontró que el dopaje de potasio incrementaba la capacidad de captura de CO₂. Finalmente para las muestras Na_{1,4}K_{0,6}ZrO₃ y NaKZrO₃, la capacidad total de captura disminuyo. Nuevamente, esto se puede explicar debido a la presencia de ZrO₂, el cual no es activo para esta reacción.

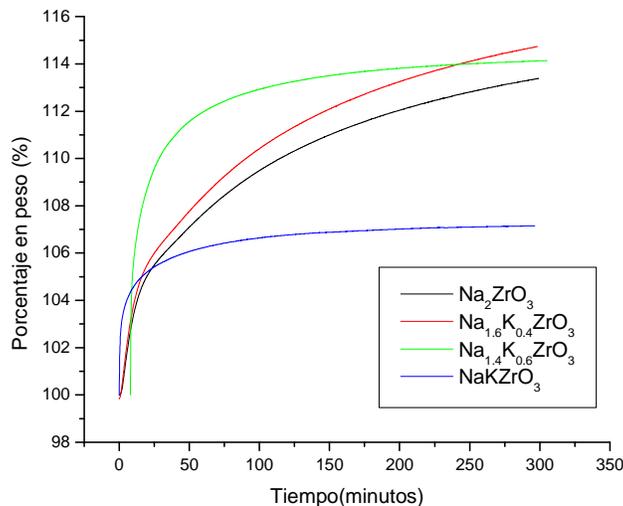


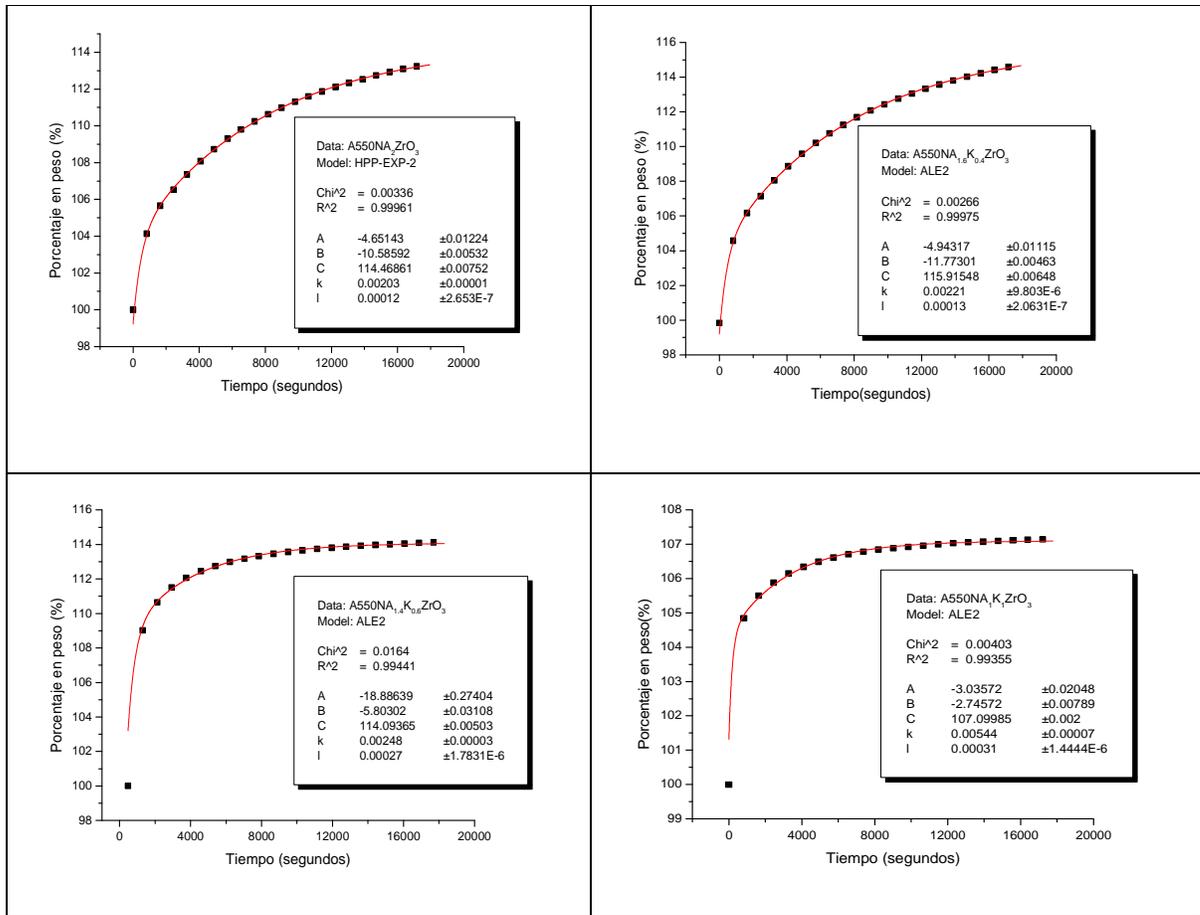
Fig. 3.26 Isothermas de sorción de CO₂.

Vale la pena destacar que la velocidad de captura de CO₂ se vio altamente favorecida, a tiempos cortos, con el aumento de la cantidad de potasio. Esto se evidencia, con el aumento en la pendiente de cada una de las curvas de sorción. Para determinar correctamente tanto el mecanismo como los valores de las constantes cinéticas implicadas se realizó el siguiente ajuste matemático. Cada una de las isothermas se ajusto a un modelo matemático de una doble exponencial (ecuación 3.3):

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \dots\dots\dots(3.3)$$

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

Se decidió usar este modelo, de acuerdo a la literatura (15) y los resultados previos de este trabajo, en donde se sugiere un mecanismo de dos pasos: quimisorción superficial y difusión de sodio/potasio. La figura 3.27 muestra los diferentes ajustes obtenidos para cada muestra.



La figura 3.27 Ajustes obtenidos para cada muestra.

Efectivamente, los ajustes matemáticos fueron adecuados y se logró obtener las diferentes constantes cinéticas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Constantes cinéticas de las soluciones sólidas.

Muestra	$k_1(\text{seg}^{-1})$	$k_2(\text{seg}^{-1})$
Na ₂ ZrO ₃	0.00203	0.00012
Na _{1.6} K _{0.4} ZrO ₃	0.00221	0.00013
Na _{1.4} K _{0.6} ZrO ₃	0.00248	0.00027
NaKZrO ₃	0.00544	0.00031

Primeramente, se puede observar que los valores de la constante de quimisorción (k_1) son cuando menos un orden de magnitud mas grandes que las constantes obtenidas para el proceso difusivo (k_2). Esto indica que la

quimisorción es mucho más rápida que la difusión. En otras palabras, el proceso limitante es la difusión.

Por otro lado, tanto los valores de k_1 y k_2 aumentan al incrementar la cantidad de potasio en las muestras. Esto ratifica lo ya antes mencionado, el potasio incrementa la velocidad de captura de CO_2 , tanto en el proceso de quimisorción superficial así como en el proceso difusivo. Termodinámicamente, las entalpías de formación (ΔH_f) del carbonato de sodio y potasio son muy parecidas, -1130.7 kJ/mol y -1151 kJ/mol, respectivamente (25). Por lo tanto termodinámicamente, ambos carbonatos se pueden producir bajo condiciones prácticamente similares. Por esta razón el incremento en la sorción de CO_2 , se debe atribuir únicamente a factores cinéticos.

El incremento en k_1 , se puede explicar gracias a las modificaciones en el tamaño y morfología de las partículas, las cuales cambiaron al adicionar potasio. Las partículas empezaron a generar orientaciones preferenciales (formación de filamentos) lo cual debió incrementar el área superficial expuesta, favoreciendo la reacción de quimisorción en la superficie de las partículas, como se puede observar en las figuras 3.11 y 3.14 del capítulo III. Por el contrario, el incremento, en los valores de k_2 , debió ser producido a nivel estructural, ya que el potasio (1.51 Å) es un átomo 33.6 % más grande que el sodio (1.13 Å) (26). Esto implica deformaciones estructurales a nivel puntual dentro de la estructura del zirconato. Entonces, al generarse estos defectos puntuales, la difusión se ve altamente favorecida.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se logró preparar zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) por química del estado sólido y por coprecipitación. Tanto en la síntesis realizada por química de estado sólido como por coprecipitación se logró obtener Na_2ZrO_3 puro.

Se obtuvieron las diferentes soluciones sólidas de ($\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$), por el método de coprecipitación, aunque no en estado puro, ya que al incrementar la cantidad de potasio, este comenzó a sublimarse, lo que causó que se formará el óxido de zirconio (ZrO_2) cada vez en mayor cantidad. Se logró determinar el límite de solubilidad de potasio en $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ con $x=0.2$.

En el caso de las soluciones sólidas se observó que el potasio tiene preferencia a entrar en la estructura del Na_2ZrO_3 por las familias de planos (2 0 0), así mismo esto provocó un gran cambio en la morfología de las partículas, el tamaño promedio en la muestra pura es de 3 μm y con la adición del potasio se obtuvieron partículas de hasta 14 μm con morfología hexagonal formadas por láminas del material.

El estudio de los termogramas de las muestras $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ reveló que efectivamente las muestras dopadas presentan en general una buena eficiencia en la captura de CO_2 .

En primer lugar se observa que la mejor sorción se lleva a cabo con la muestra $\text{Na}_{1.6}\text{K}_{0.4}\text{ZrO}_3$, dicha muestra sorbe 5% más que la muestra sin dopar, esto sin tomar en cuenta la presencia del ZrO_2 . Otros aspectos importantes son que al incrementar la relación sodio:potasio el proceso de sorción a nivel superficial ya no fue perceptible, las muestras se vuelven higróscopicas, se

incrementa la cantidad de ZrO_2 en las muestras, la temperatura máxima de sorción decrece y la sorción comienza a temperaturas más altas.

Tomando en cuenta la presencia de ZrO_2 y realizando el arreglo respectivo, la muestra $Na_{1.6}K_{0.4}ZrO_3$ tiene una eficiencia del 100% siendo esta la muestra con mayor capacidad de captura, lo cual demuestra que la adición de potasio incrementa la capacidad de captura de los $Na_{2-x}K_xZrO_3$.

Finalmente, se realizó un estudio isotérmico, a $550^\circ C$ para establecer una correlación cinética de la captura de CO_2 . En el caso del Na_2ZrO_3 se incrementó el peso de la muestra en 13.3 % después de 300 min. Después la muestra $Na_{1.6}K_{0.4}ZrO_3$ absorbió 14.7 %, lo cual indica un incremento del 1.4 %, en comparación con la muestra de Na_2ZrO_3 , corroborando que al adicionar potasio se mejora la capacidad de captura del CO_2 .

Así mismo, la velocidad de captura de CO_2 se vio altamente favorecida, a tiempos cortos, con el aumento de la cantidad de potasio. Esto se evidencia, con el aumento en la pendiente de cada una de las curvas de sorción cinéticas implicadas como se observó en la Fig. 3.27.

Los resultados de las isothermas indican que el proceso se llevó a cabo mediante dos procesos siendo el primero una quimisorción superficial y el segundo proceso el de difusión.

Primeramente, los valores de la constante de quimisorción (k_1) son cuando menos un orden de magnitud más grandes que las constantes obtenidas para el proceso difusivo (k_2). Esto indica que la quimisorción es mucho más rápida que la difusión. En otras palabras, el proceso limitante es la difusión.

Por otro lado, tanto los valores de k_1 y k_2 aumentan al incrementar la cantidad de potasio en las muestras. Esto ratifica lo mencionado en este trabajo, el

potasio incrementa la velocidad de captura de CO₂. Tanto en el proceso de quimisorción superficial así como en el proceso difusivo.

Por otra parte, este estudio puede servir como base para la generación de nuevos trabajos. Por ejemplo, mejorar el método de síntesis de Na_{2-x}K_xZrO₃ con el fin de obtener más puro el material, la generación de Na_{2-x}K_xZrO₃ con tamaño de partícula menor. 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.

Estudios futuros, a nivel de ingeniería, podrían realizarse para determinar la viabilidad de estos materiales para ser usados dentro de sistemas industriales como son los filtros prensa o lechos fluidizados, entre otros.

DEFINICIONES:

Absorción (química)

La absorción es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que este disuelva determinados componentes del gas, que queda libre de los mismos.

La absorción puede ser física o química, según el gas que se disuelva en el líquido absorbente o reaccione con él dando un nuevo compuesto químico

Si la absorción no está acompañada de ningún otro proceso físico o químico, generalmente se puede describir el proceso mediante la ley de partición de Nernst: "El cociente de las concentraciones de un determinado soluto en dos fases en contacto es constante, para un soluto y un par de fases dadas".

$$\frac{[x]_1}{[x]_2} = \text{constante} = K_{N(x,12)}$$

El valor de la constante K_N depende de la temperatura y es llamada constante de partición. Esta ecuación se vuelve inexacta cuando las concentraciones son muy altas, ya que aparecen efectos de interacción.

Los absorbedores centrífugos se basan en forzar el contacto gas-líquido dando energía cinética de rotación al líquido y haciendo circular gas a través suyo.

Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen.

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 o quimisorbido. 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. Para estos procesos, resultan interesantes materiales con una gran superficie interna, (y por lo tanto poco volumen) ya sea en polvo o granular, como el carbón activo, y llevan asociados otros fenómenos de transporte de material, como el macro transporte y micro transporte de los reactantes.

Fisisorción

La fisisorción es la forma más simple de adsorción, y es debida a débiles fuerzas atractivas, generalmente fuerzas de Van der Waals (véase fuerzas dispersivas). Dado que estas fuerzas son omnipresentes, resulta que rápidamente cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material fisisorbido.

Quimisorción

La quimisorción ocurre cuando un enlace químico, definido en este caso como un intercambio de electrones, se forma. El grado de intercambio y lo simétrico que sea dependen de los materiales involucrados. A menudo hay un paralelismo con las situaciones encontradas en coordinación química. 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. La corrosión es un ejemplo de ello.

Bibliografía

[1] www.conam.gob

[2] <http://www.sagan-gea.org>

[3] secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales.
<http://www.semarnat.gob.mx>

[4] E. C. Enkerlin, G Cano, R. A. Garz. Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible. Internacional Thomson Editores. México 1997.

[5] <http://www.es.wikipedia.org>

[6] Instituto Nacional de Ecología. [http:// www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx)

[7] Garral{on . J. L “Titulación de Comunicación Audiovisual” 2000

[8] M F. López Gómez [www/tecnun.com](http://www.tecnun.com)

[9] <http://usuarios.lycos.es/ambiental/>

[10] Nakagawa K. and Ohashi T., J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 13344.

[11] Nomura K., Tokumistu K., Hayakawa T. and Homonnay Z., J. Radioanal. Nucl. Chem., 246 (2000) 69.

[12] Ida J. I. and Lin Y. S., Environ. Sci. Tech., 37 (2003) 1999.

[13] Xiong R., Ida J. I. and Lin Y.S., Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 4377.

[14] Pfeiffer H. and Bosch P., Chem. Mater., 17 (2005) 1704.

[15] López-Ortiz A., Pérez-Rivera N. G., Reyes-Rojas A. and Lardizabal-Gutiérrez D., Sep. Sci. Tech., 39 (2004) 3559

- [16] Mosqueda H., Vazquez C., Bosch P. and Pfeiffer H., Chem. Mater., 18 (2006) 2307.
- [17] D Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", Editorial Cambridge University Press, printed in Great Britain at the University Press, Cambridge 1991, 23.
- [18] A. R. West, Basic Solid State Chemistry, J. Wiley Sons, Chichester UK, 1988.
- [19] J. F. Shackelford, "Ciencia de materiales para ingenieros", Tercera edición, Editorial, Prentice, México D. F., 1995, 114
- [20] www.es:2.us.es/IMM2/estructuras cristalinas.
- [21] C.M. Earnest, "Compositional análisis by Thermogravimetry", Editorial ASTM, USA, 1988.
- [22] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc. Graw Hill, España 1992.
- [23] Klug Harold P., Alexander Leroy E. "X-ray Diffraction Procedures". John Wiley & Sons, New York 1974.
- [24] Bastow, T. J.; Hobday, M. E.; Smith, M. E.; Whitfield H. J. "Solid State Nuclear Magnetic Resonance" 1994, 3, 49-57.
- [25] Lide. R. D. "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 73RD Edition 1992-1993 CRC Press, Inc.
- [26] Huheey J. E., "Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad" 2^{da} Edición, 1981, Harla.