



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

"Captura de dióxido de carbono (CO_2) en las
soluciones sólidas de ortosilicato de litio y
sodio ($\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$) "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

VICTORIA LILIANA MEJÍA TREJO



México D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO

Presidente: Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal: Trinidad Martínez Castillo

Secretario: Heriberto Pfeiffer Perea

1er. Suplente: José Guadalupe Pérez Ramírez

2do. Suplente: Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

Lugar de Realización de Tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales

Nombre y firma del asesor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Nombre y firma del sustentante: Victoria Liliana Mejía Trejo



Agradecimientos personales:

A mis padres, Victoria Trejo Duarte y José Luis Mejía Meza; por su amor, apoyo y enseñanzas. En todo momento los llevo conmigo.

Al Doc. Pfeiffer; por todo el apoyo, paciencia y enseñanza, porque además de ser asesor es amigo.

A mis hermanas, Nina y Kiki; por aguantarme, que vaya que es todo un reto.

Al amor por haber crecido en mí.

A mi escuela, Facultad de Química de la Ciudad Universitaria de la UNAM, por haberme transformado a lo largo de 5 años.

A mis profesores que sembraron en mí las ganas de aportar algo a mi país. En especial a Margarita Gutiérrez Ruíz, Fernando Colmenares Landín, Héctor Méndez Fregoso y Bokhimi.

A mis amigos, (Tania, Pily, Itzel, Memo, Omar, Daniel, Carlos, Augusto, Luis, Miguel, mis amigas de la prepa, del poli) porque estuvieron siempre, porque compartieron conmigo este reto, apoyándome, dándome grandes lecciones, ayudando a no caerme y a levantarme. Porque no fueron sólo compañeros de formación profesional, se convirtieron en compañeros y cómplices de vida. Pero debo mencionar especialmente a Julio porque realmente estuvo conmigo en todo este camino de la realización de la tesis en forma y fondo, también como compañía y apoyo, llevándome a los límites de mi pensamiento.

A Dios por darme la oportunidad de encontrar a todas estas personas que han sido mi compañía, apoyo y motivación.

*Ciencia es el arte de crear ilusiones convenientes, que el necio acepta o disputa, pero de cuyo ingenio goza el estudioso, sin cegarse ante el hecho de que tales ilusiones son otros tantos velos para ocultar las profundas tinieblas de lo insondable. **Karl Gustav Jung***

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado, un esfuerzo total es una victoria completa. **Mahatma Gandhi***



Agradecimientos:

El presente trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Además de contar con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CONACYT-SEP-C01-46522 agradeciendo su apoyo y facilidades.

A Esteban Fregoso Israel, M.en C. Manuel Aguilar Franco, Leticia Baños López Aurelia María, Miguel Ángel Canseco Martínez, por su apoyo técnico y sobre todo en conocimientos.



Resumen	1
CAPÍTULO I. Introducción	3
1.1 Problemática ambiental	3
1.2 Políticas de solución al cambio climático	6
1.3 Investigación tecnológica en la captura de CO ₂	11
1.3.1 Captura de CO ₂ en materiales cerámicos	12
1.3.2 Silicatos de litio	13
1.3.3 Soluciones sólidas	17
1.4 Hipótesis	18
1.5 Objetivos	19
CAPÍTULO II. Metodología	20
2.1 Síntesis de Li ₄ SiO ₄ y Li _{4-x} Na _x SiO ₄ .	20
2.2 Técnicas de Caracterización	22
2.2.1 Difracción de rayos X	22
2.2.2 Espectroscopía de absorción infrarroja	26
2.2.3 Espectroscopía de absorción atómica	29
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido	31
2.2.5 Análisis termogravimétrico	34
2.2.6 Adsorción de nitrógeno, BET	37
CAPÍTULO III. Resultados y Análisis	40
3.1 Difracción de rayos X	41
3.2 Espectroscopía de absorción infrarroja	45
3.3 Espectroscopía de absorción atómica	49



3.4	Microscopía electrónica de barrido	48
3.5	Adsorción de nitrógeno, BET	55
3.6	Análisis termogravimétrico	57
3.6.1	Análisis dinámico en atmósfera de aire	57
3.6.2	Análisis dinámico en atmósfera de CO ₂	58
3.6.3	Isotermas de absorción	61
3.6.4	Análisis cinético	70
 CAPÍTULO IV. Conclusiones y perspectivas		 75
4.1	Conclusiones	75
4.2	Perspectivas	77
 Bibliografía		 80



Resumen

En la atmósfera existe una presencia natural de gases de efecto invernadero, los cuales han permitido que la tierra tenga una temperatura donde pueda desarrollarse la vida. Sin embargo, su concentración ha aumentado vertiginosamente durante los últimos cien años debido, primordialmente, a las altas emisiones de dióxido de carbono (CO_2), provenientes de la combustión de cantidades cada vez mayores de combustibles fósiles, 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 .

Ante esta problemática, se desarrolló un pacto al que llegaron los gobiernos en la Conferencia de las Naciones Unidas celebrada en Kyoto, Japón, el 11 de diciembre de 1997, en la que se acuerda la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en al menos el 5% con respecto a los niveles de CO_2 durante el periodo comprendido entre 2008 y 2012.

Fue entonces que, en el año de 1998, Nakagawa y Ohashi presentaron un nuevo método de captura de CO_2 mediante el empleo de metazirconato de litio (Li_2ZrO_3). A partir de la publicación de este trabajo se han reportado artículos, para la misma aplicación, con otros cerámicos como el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2O , Na_2ZrO_3 y Li_4SiO_4 . Entre todos estos materiales estudiados, el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) fue encontrado como el mejor, por absorber hasta 50% más CO_2 que los otros materiales.

A partir de estos resultados, y sabiendo que el Li_4SiO_4 es uno de los mejores captores de CO_2 , este trabajo pretende estudiar el efecto resultante del dopaje de este mismo material con sodio, sobre la eficiencia y/o cinética de captura de CO_2 .



Por lo que en el capítulo 1, se maneja la problemática ambiental en relación al CO₂, las políticas adoptadas para su reducción, posibles materiales para lograr tal objetivo, poniendo especial atención en los cerámicos de litio, y la propuesta que representa este trabajo.

En el capítulo 2, se realiza el desarrollo del método de síntesis del material propuesto, las técnicas utilizadas para su caracterización y evaluación de su desempeño, haciendo énfasis en la importancia que representa cada una de ellas.

El contenido del tercer capítulo, se basa en la presentación de resultados y un análisis en el que se describe su comportamiento, explicando las posibles causas de tal; lo que finalmente llevó a su evaluación.

Finalmente el cuarto capítulo está dedicado a exponer las conclusiones que generó el análisis de la caracterización y desempeño de los cerámicos Li₄SiO₄ y Li_{4-x}Na_xSiO₄, siendo las muestras Li_{3.85}Na_{0.15}SiO₄ y Li_{3.8}Na_{0.2}SiO₄ las que mayor absorción tuvieron y cuya cinética se vio favorecida con respecto al ortosilicato de litio sin dopar. También se presentan las perspectivas sobre el trabajo y usos de los productos de reacción.



1. Introducción

A través de este trabajo de tesis se busca contribuir a la investigación científica enfocada a la problemática ambiental. Para ello se propone el uso de materiales cerámicos como una posible opción para lograr disminuir las emisiones descontroladas de CO₂ al ambiente; captándolo como sustancia pura y de esta manera pueda ser utilizado como reactivo en algún otro proceso. Para entender la importancia, el impacto y la evolución de ésta posibilidad se presenta enseguida la problemática ante la cual nos encontramos y la propuesta de éste trabajo.

1.1 Problemática ambiental

La existencia del fenómeno llamado efecto invernadero ha regido por millones de años el clima en nuestro planeta, permitiendo el desarrollo de la vida. Dicho fenómeno ocurre por la presencia atmosférica de una serie de gases, mismos que atrapan parte del calor emitido por la superficie terrestre.

Estos gases de efecto invernadero retienen parte de la radiación solar cerca de la superficie terrestre, lo que permite la evaporación del agua superficial para formar nubes, las cuales al regresar el agua a la tierra permiten mantener un ciclo vital que se mantenía en equilibrio. En la figura 1.1 se muestra en forma simplificada el fenómeno efecto invernadero natural.

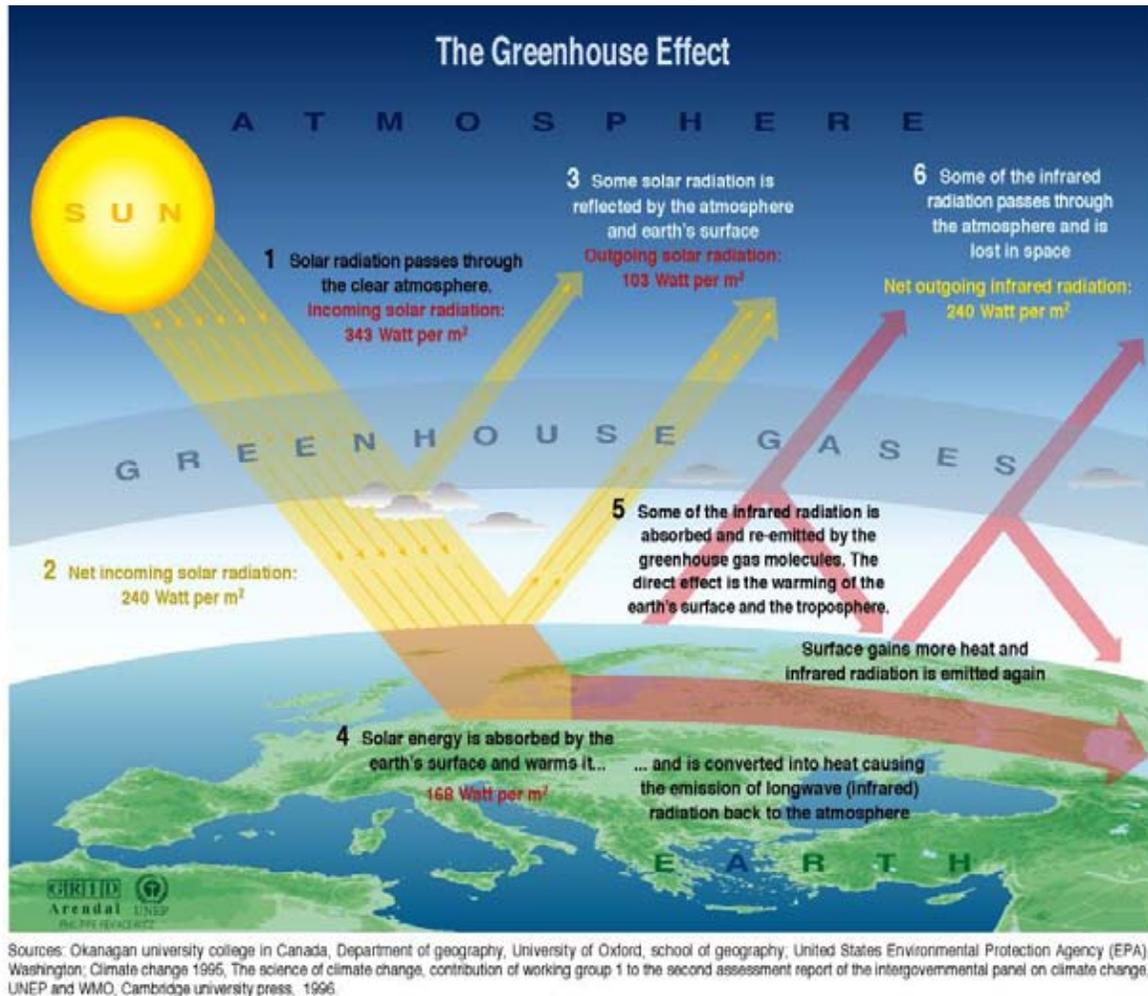


Figura 1.1. Esquema representativo del efecto invernadero.¹

Aunque existe una presencia natural de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO₂), óxido nitroso (N₂O) y metano (CH₄), entre otros, durante los últimos cien años, su concentración ha aumentado vertiginosamente debido, primordialmente, a las altas emisiones de dióxido de carbono resultantes de la combustión de cantidades exorbitantes de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) e incendios masivos. En la figura 1.2 se presentan los registros de Mauna Loa, Hawai, en partes por millón, de las variaciones en las emisiones de CO₂ desde que comenzaron a tenerse datos precisos.

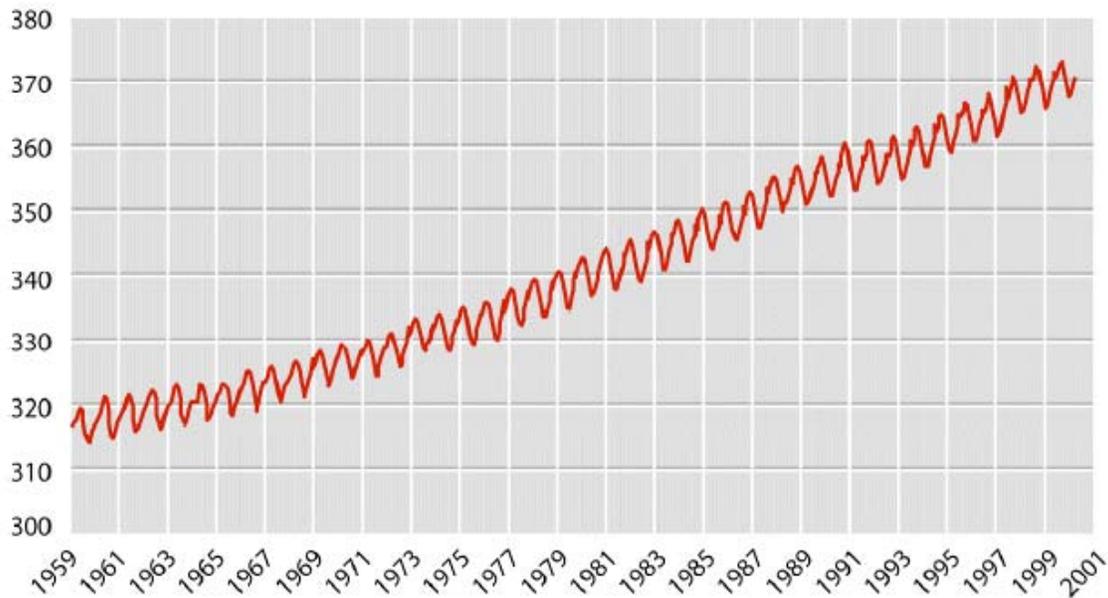


Figura 1.2. Incremento de la cantidad de CO₂ en la atmósfera durante los últimos cuarenta años.²

Lo anterior, aunado a la tala de bosques, ha impedido la adecuada absorción de dióxido de carbono en las plantas, lo que favorecería el equilibrio de la temperatura. Por lo que, aunado a un posible ciclo que está cumpliendo nuestro planeta como primer generador del incremento en la temperatura, la retención de la radiación solar por efecto invernadero producen en conjunto el cambio climático acelerado del que estamos siendo testigos en la actualidad.

Del fenómeno del cambio climático, que ha alcanzado su auge en la actualidad, ya se venía hablando desde 1863 por el científico británico Tyndall, el cual observó que las concentraciones de ciertos gases estaban incrementándose, además logró apreciar que tal hecho tenía una correlación con el incremento de la temperatura del planeta.

Ante la situación actual y de continuar el crecimiento demográfico, el consumo energético de combustibles fósiles y la deforestación; la comunidad científica internacional prevé que, antes del año 2050 las concentraciones de CO₂ se



habrán duplicado con respecto a las concentraciones existentes hasta antes de la Revolución Industrial; acarreando consecuencias funestas para la vida del planeta. En la figura 1.3 se presenta la diferencia entre el efecto invernadero natural del planeta y el impacto sobre este en la presencia excedida de gases de efecto invernadero, así como el comportamiento térmico de la tierra durante el último siglo.

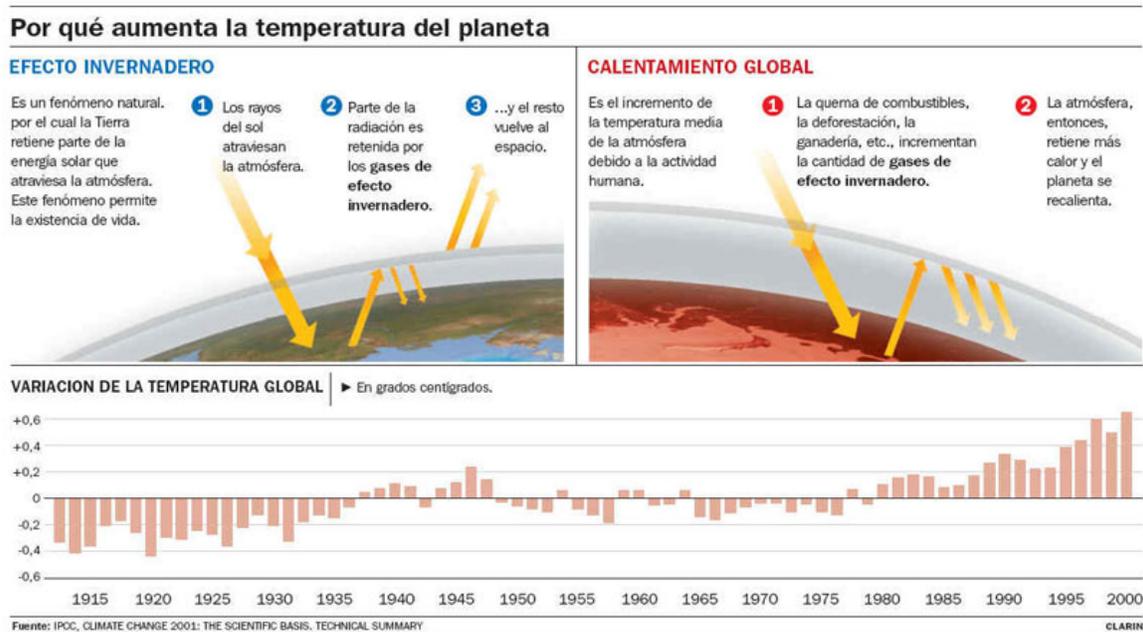


Figura 1.3. Efecto invernadero natural vs calentamiento global y comportamiento térmico en los últimos 100 años. ³

1.2 Políticas de solución al cambio climático

Buscando ocuparse del problema, la organización Meteorológica Mundial y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente crearon, en 1988, un nuevo organismo, el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio



Climático (IPCC); mismo que está compuesto por expertos de todo el mundo (cerca de tres mil personas de 150 países) teniendo como objetivo dar a conocer a los dirigentes de cada país, la información científica, técnica y económica disponible sobre el cambio climático, su impacto y las posibles soluciones.

El primer informe de evaluación del IPCC ⁴ fue publicado en 1990, en este se reconoce internacionalmente y de manera oficial que el cambio climático es una amenaza real. Dicho informe formó la base científica para la negociación del Convenio Marco de la ONU sobre Cambio Climático, que fue concluido en la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro en 1992, mismo que fuera el antecedente para la creación del protocolo de Kyoto.

El segundo informe de evaluación ³ fue publicado en 1995, y en su conclusión, asienta la influencia humana como modificador del clima global. Dicho informe fue decisivo en la negociación del “Protocolo de Kyoto” el 11 diciembre de 1997, el mayor instrumento internacional para enfrentar el calentamiento global.

El protocolo de Kyoto es el primer acuerdo global que establece compromisos jurídicamente vinculantes de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en por lo menos el 5%, con respecto a los niveles en 1990, durante el periodo comprendido entre 2008 y 2012. En la tabla 1.1, se presentan los porcentajes de las principales entidades emisoras de GEI durante 1990, año de referencia del protocolo de Kyoto.

Los “Gases de Efecto Invernadero” reconocidos por el protocolo de Kyoto son; dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), compuestos hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y hexafluoruro de azufre (SF_6). Se estima que los tres primeros gases contribuyen con el 50, 18 y el 6%,² respectivamente, del efecto global de calentamiento mundial derivado de actividades humanas.



Tabla 1.1. Principales entidades emisoras de gases de efecto invernadero (GEI) en 1990.³	
Entidad	Porcentaje de emisión
Estados Unidos	36.1
Unión Europea	24.2
Federación Rusa	17.4
Japón	8.5
Canadá	3.3
Australia	2.1

Para que el protocolo pudiera entrar en vigor, tenía que ser ratificado, por lo menos, por 55 partes de los firmantes, lo que significaría al menos un 55% de las emisiones de dióxido de carbono, para los países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE), más los Países con Economías en Transición (PET). En la tabla 1.2 se presentan los miembros de un primer grupo clasificado en el protocolo de Kyoto que asumirán responsabilidades más estrictas debidas a su condición económica.

Con la ratificación de la Federación de Rusia del 18 de noviembre de 2004, se puso en marcha la cuenta atrás, de 90 días, prevista en el protocolo; entrando en vigor el 16 de febrero del año 2005, vinculando de forma legal a los países que lo han ratificado. Para el 23 de octubre del año 2007, 75 naciones habían ratificado el protocolo lo que representa el 61.6% de las emisiones totales de CO₂ al ambiente,⁵ entre las cuales se encuentra México ratificando el protocolo desde el 7 de septiembre del 2000.



Tabla 1.2. Países que conforman la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) y Países con Economías en Transición (PET).³

Alemania	Islandia
Australia	Italia
Austria	Japón
Belarús*	Letonia*
Bélgica	Liechtenstein
Bulgaria*	Lituania*
Canadá	Luxemburgo
Comunidad Europea	Mónaco
Croacia*	Noruega
Dinamarca	Nueva Zelandia
Eslovaquia*	Países Bajos
Eslovenia*	Polonia
España	Portugal
Estados Unidos de América	Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte
Estonia*	República Checa*
Federación de Rusia*	Rumania*
Finlandia	Suecia
Francia	Suiza
Grecia	Turquía
Hungría*	Ucrania*
Irlanda	

*Países con economías en transición (PET)

Estados Unidos, el mayor contaminador mundial, continúa con la negativa a firmar el tratado de Kyoto, alegando que éste afecta su economía y dice no firmar el protocolo hasta que algunas naciones como China e India, con una creciente industrialización y emisión de gases contaminantes lo hayan hecho. Estados Unidos se sirve, además, de algunas dudas con base en argumentos científicos, acerca del papel del ser humano en el acelerado incremento del calentamiento global. En la figura 1.4, se presentan las emisiones globales de CO₂.

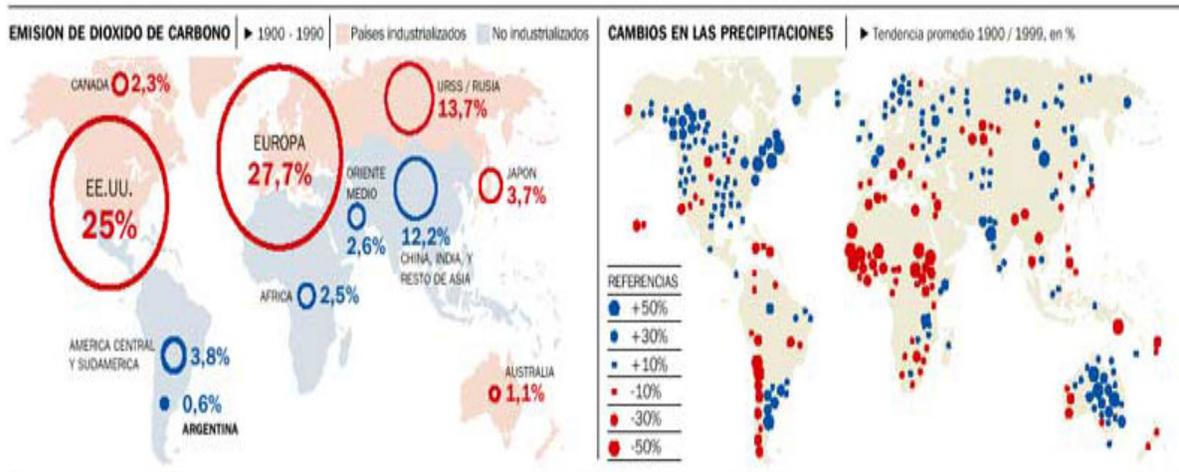


Figura 1.4. Porcentaje de emisiones en el período de 1900-1990.⁶

Los países no incluidos en el listado de la tabla 1.2 son, los llamados Países Menos Adelantados (PMA) por la convención, son en su mayoría, países en desarrollo o especialmente vulnerables a los efectos adversos del cambio climático como, países en zonas costeras bajas o expuestos a sequías y desertificación. Además incluye, países vulnerables a los efectos originados por las medidas tomadas en respuesta al cambio climático como lo son los países cuyas economías dependen de la producción y exportación de combustibles fósiles como es el caso de nuestro país.

De acuerdo a tal clasificación, México se compromete a adoptar ciertas medidas como país ratificador del protocolo y especialmente vulnerable como son; limitar las emisiones de gases de efecto invernadero y presentar informes, no obligándose a menos que reciba financiamientos para gastos en pro de la reducción de sus emisiones, cooperar con investigación y transferencia de tecnología además, desarrollar medidas de adaptación así como educar a la población para afrontar el cambio climático.



Posibles propuestas socialmente aplicables a la situación de nuestro país pueden ser; el control de fuegos silvestres a través de incendios confinados y bien dirigidos, evitando mayor pérdida de bosques y reduciendo las emisiones descontroladas, mayor uso de transporte público, reducción de las distancias, realizando un adecuada distribución de los centros efectivos de educación, empleos y centros de salud de acuerdo a la densidad poblacional.

De acuerdo al panorama presentado, la respuesta prudente al cambio climático, consiste en la realización de una serie de acciones que apunten a controlar las emisiones, adaptarse a los impactos, y alentar la investigación científica, tecnológica y socioeconómica.

Es en este punto que la investigación científica ha jugado parte importante en la reducción de emisiones de CO₂, buscando reducirlas al capturar el gas a través de diversos materiales. En la siguiente sección se presenta una descripción de algunos estudios realizados en este sentido.

1.3 Investigación tecnológica en la captura de CO₂

Para contrarrestar el efecto del CO₂ en el ambiente, se han estudiado diversos materiales que retengan este gas como son membranas poliméricas, zeolitas, espinelas, hidrocalcitas, así como diversos óxidos.^{7,8,9,10} Sin embargo todos ellos presentan algunas desventajas como baja capacidad de captura, cambios dramáticos en tamaño, alto costo comercial, reactividad con la humedad reduciendo su eficiencia y altas temperaturas para la desorción del gas para reutilizar el cerámico.



Por lo cual es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan eliminar estas desventajas buscando principalmente, que sean altamente selectivos al CO₂ y presenten alta capacidad de sorción (ya sean absorción o adsorción) a altas temperaturas para retener los gases directamente de chimeneas o centros de producción del gas, sin tener que enfriarlos o al menos poder reducir la diferencia de temperatura lo cual se verá reflejado en un ahorro energético. Se busca también una adecuada cinética de sorción-desorción así como una buena estabilidad térmica, química y mecánica.

1.3.1 Captura de CO₂ en materiales cerámicos

Es en 1998 cuando Nakagawa y Ohashi,¹¹ presentaron un estudio dirigido a la absorción de CO₂ en metazirconato de litio (Li₂ZrO₃), mismo que marca un parteaguas en el estudio de cerámicos captadores del gas. En esta investigación a través de la reacción reversible:



se presenta un material que puede ser usado para separar el CO₂ en un intervalo de temperatura entre 400-700 °C, temperatura a la que el gas es obtenido en el proceso de reformado de gasolina (400 a 600 °C), siendo este su primer objetivo, logrando absorber hasta un 76.3% del máximo teórico. Algunas de las ventajas que presenta este cerámico es que la presencia de humedad, no altera la absorción de CO₂ ya que la reacción Li₂ZrO₃ + H₂O, sólo ocurre a temperaturas por debajo de los 200°C, muy por debajo de la temperatura de absorción; además el cerámico es regenerado por arriba de los 700°C al desorber el dióxido de carbono. Este material puede ser bien usado en empaques, ya que el aumento en volumen es apenas de un 34%, lo cual es poco en comparación al que presenta el

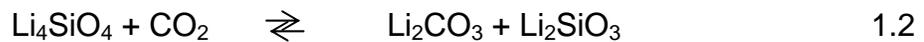


MgO, utilizado para el mismo fin, el cual exhibe un incremento de volumen de 149%.

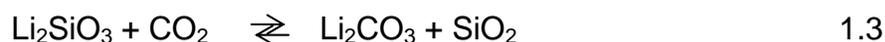
A partir de la publicación de Nakagawa y Ohashi, se inició el desarrollo de una nueva generación de captores de CO₂ capaces de cumplir las exigencias para nuevos materiales, teniendo bajos costos de inversión en su producción en relación a los materiales anteriores, debido a la reducción en su temperatura de síntesis, así como en la disminución del calor requerido para su regeneración, alta ciclabilidad y aumento en la eficiencia y cinética de absorción. Algunos ejemplos de este tipo de materiales son los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃,¹² Li₆Zr₂O₇,¹³), el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃),^{14,15,16} el cual resulta ser mejor captor que los zirconatos de litio, y diversos cerámicos de litio;¹⁷ LiFeO₂, LiNiO₂, Li₂TiO₃, Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄.

1.3.2 Silicatos de Litio

Dentro de todos estos compuestos, los silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃) parecen presentar mejores propiedades de captura de CO₂, tanto cinéticas como de eficiencia. Inicialmente se propuso la siguiente reacción 1.2 de captura:^{12,18,19, 20}



De acuerdo a esta reacción, el Li₂SiO₃ no absorbe CO₂. De hecho algunos autores como Kato y colaboradores²¹ probaron el Li₂SiO₃ para la captura de CO₂ sin éxito alguno, para partículas de tamaño micrométrico. Sin embargo, dos estudios recientes^{22, 23} han demostrado que dicho cerámico es capaz de absorber CO₂ mediante la reacción 1.3:





Tal resultado se obtuvo, en el caso del primer estudio²², al estudiar el efecto del tamaño de partícula del Li_4SiO_4 en la captura de CO_2 ; específicamente se encontró que en caso de partículas de menor tamaño, los productos finales tras la absorción de CO_2 fueron una mezcla de Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 y SiO_2 , lo cual implica, que en cierto grado, se llevó a cabo la reacción 1.3 al producirse SiO_2 . Al mismo tiempo, al ser disminuido el tamaño de partícula, se facilita la absorción de CO_2 reduciendo a la mitad la energía de activación en la reacción de quimisorción, por efectos de presión de vapor; sin embargo en las partículas pequeñas se tiene menor estabilidad térmica, por sublimación del litio, que se encuentra igualmente disponible para reaccionar que para sublimarse.

El mecanismo de absorción no está aún completamente definido sin embargo, existe una teoría generalizada para este tipo de materiales. Como se muestra en la figura 1.5, la primera etapa es una absorción superficial (entre 300 y 400°C), en la que el Li superficial, reacciona con el CO_2 y forma una capa externa de carbonato. Una vez formada ésta capa, es necesario se active el proceso difusivo del catión, en este caso el litio. El litio difunde a través de la capa de carbonato, teniendo de nuevo superficie de acción para la captura del gas; este fenómeno ocurre de los 400 hasta los 600°C aproximadamente, ya que después de ésta temperatura se lleva a cabo la desorción del gas y la reacción ocurre en sentido inverso. Debido a la absorción de CO_2 en el cerámico, se presenta un cambio de volumen; por lo que el cerámico, llega a presentar fracturas, generando superficie de reacción.²⁴

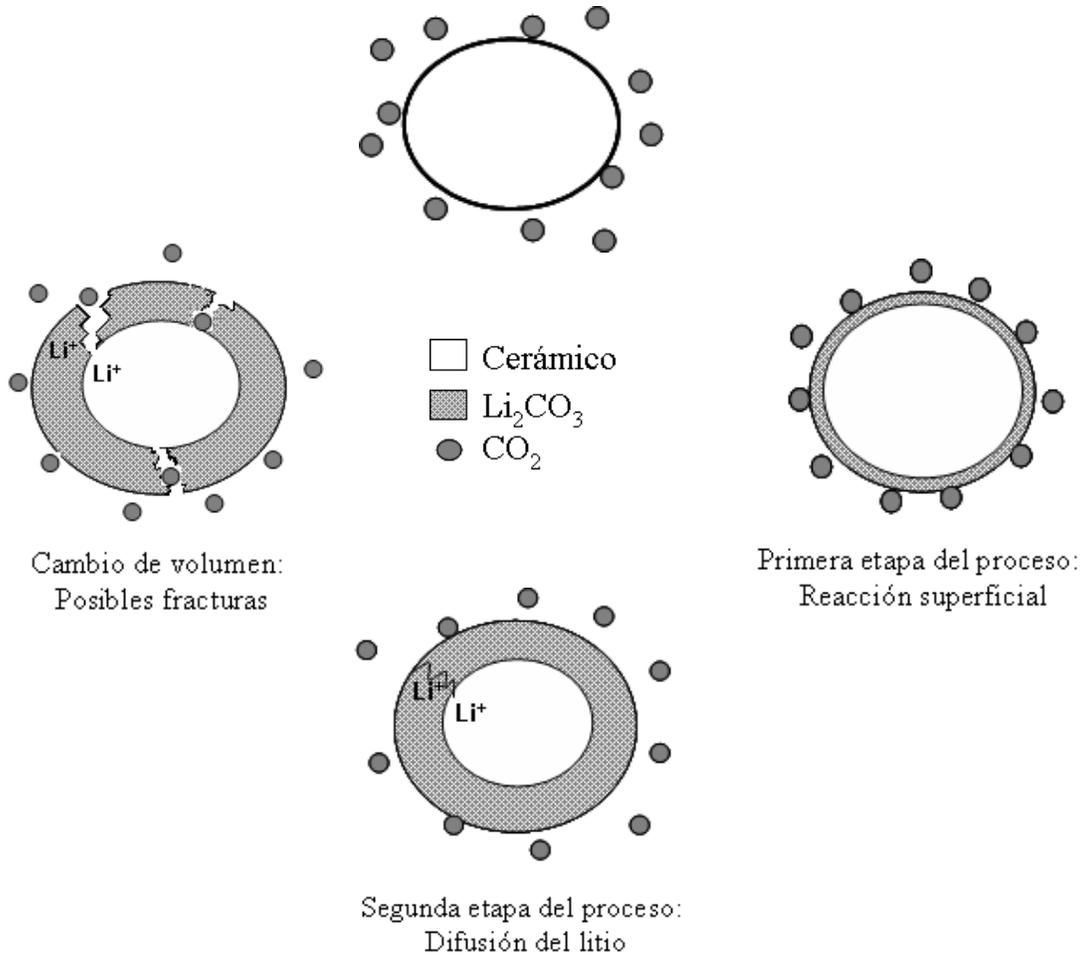


Figura 1.5. Mecanismo de absorción de CO_2 en cerámicos de litio.

Caso importante es el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), sobre el cual se han hecho diversos estudios, ya que resultó ser el cerámico con características especialmente importantes, como una mejor capacidad de absorción, con un incremento en peso 50% mayor que el Li_2ZrO_3 y 30 veces más rápido.¹⁸ Esta mayor captura de CO_2 por parte del Li_4SiO_4 va implícita a su capacidad de absorción teórica, la cual tiene un valor de 36.7%, que es por sí ya una ventaja frente al 28.7% que presenta el Li_2ZrO_3 .

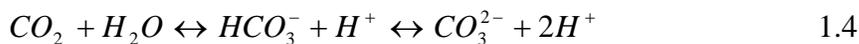


El ortosilicato de litio había sido sintetizado por estado sólido a una temperatura de sinterización entre 1000 y 1200°C;¹⁰ sin embargo el incursionar en una nueva ruta de síntesis,²⁵ coprecipitación, permitió la reducción hasta los 900°C con buenos resultados disminuyendo así los costos energéticos.

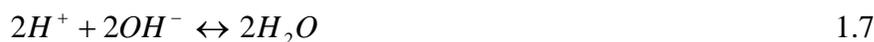
El método de coprecipitación consiste en la disolución de los reactivos, en un medio líquido (agua destilada) manteniendo agitación constante. Al incrementar la temperatura, hasta 70°C, el disolvente se evapora paulatinamente, generando un precipitado homogéneo. Posteriormente, el precipitado es calcinado en una mufla a 900°C. Dicho procedimiento permitió tener mayor control en la microestructura y morfología resultante.

Otros efectos estudiados son, la presencia de vapor de agua y la absorción a temperatura ambiente, donde Essaki y colaboradores²⁶ comprueban que el Li_4SiO_4 , puede absorber CO_2 hasta en un 42% del valor teórico sólo con temperatura ambiente; además visualizaron que la humedad, aunada al CO_2 , incrementaba su absorción al formar el ácido carbónico que facilita la reacción total con la siguiente explicación:

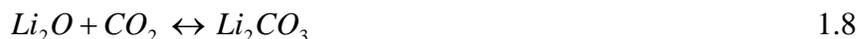
Hidrólisis



Reacción



Total





1.3.3 Soluciones sólidas

Por otro lado, tratando de mejorar la cinética y capacidad de captura de CO_2 en este tipo de cerámicos, algunos otros trabajos han ido en relación al dopaje de materiales como es el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$. En un primer análisis²⁷ se estudió el límite de solubilidad siendo para el litio en la matriz de $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ de 0.6; en éstas soluciones sólidas el sistema se contrae en función al Li adicionado. Sin embargo, para Na en $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$, cuyo límite de solubilidad es 0.2, no presenta cambios detectables en los parámetros de red. Para explicar lo anterior se propone un modelo en el que el Li_2ZrO_3 no incorpora al Na en su red sino que forma la fase Na_2ZrO_3 en su interior, pero al ser la fase mayoritaria el zirconato de litio este apenas rodea el bulto sin cubrirlo por completo.

El estudio de área superficial muestra la presencia de poros interconectados que no permiten la entrada del CO_2 por lo que las partículas de litio y sodio deben difundir a la superficie.

Posteriormente, el estudio térmico de $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ complementario²⁸ para conocer su estabilidad y capacidad de absorción de CO_2 muestra, que las soluciones sólidas presentan una pequeña pérdida de peso alrededor de los 100°C lo cual se atribuye a la pérdida de agua fisisorbida, además mientras la cantidad de sodio aumenta así también lo hace la desorción de agua. Después de la deshidratación hubo pérdidas atribuidas a la descarbonatación alrededor de los 500 a 700°C perdiendo 1.4 y 5.7% peso, variando los intervalos de temperatura de acuerdo al dopaje, aumentando la temperatura del máximo de absorción conforme aumenta la cantidad de sodio en la muestra.

Al realizar los estudios isotérmicos de captura de CO_2 , el LiNaZrO_3 presentó la mejor capacidad de absorción así como la mejor cinética dividida en dos etapas, la



primera entre 200-300°C donde se lleva a cabo una sorción superficial después, por arriba de los 400°C cuando los procesos difusivos se activan se presenta la segunda etapa de absorción, obteniendo el máximo de absorción a los 600°C. Todas las soluciones sólidas presentan una temperatura de absorción mayor que los zirconatos de litio y sodio sin dopar.

Al concluir este estudio se genera información suficiente para decir que las soluciones sólidas $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ frente al Li_2ZrO_3 , de Nakagawa, presentan una absorción de hasta 4 veces más CO_2 . Lo cual abre una vertiente a la investigación en el que los dopajes incrementan significativamente la captura del gas, aumentando así la gama de posibles captores por absorción.

Teniendo como antecedente que el Li_4SiO_4 es uno de los mejores cerámicos que retienen el CO_2 y que el dopaje a cerámicos ha resultado ser un buen aliado en la recuperación del gas. Este trabajo presenta el dopaje con sodio al ortosilicato de litio ($\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$), dicho dopante es un elemento con características similares al litio, lo cual lo hacen compatible en su estructura y los resultados que esto tiene en la captura así como la cinética, proponiendo un modelo que describa el mecanismo.

1.4 Hipótesis

Debido a que se tiene el antecedente de que el dopaje es un buen mecanismo para incrementar la absorción de CO_2 en cerámicos y que el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) es el material que presenta mejores respuestas a la absorción del gas, en este trabajo, se realizó el dopaje con sodio al ortosilicato de litio, formando las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. Tras esta acción se pretende observar si de acuerdo al incremento de sodio en las soluciones sólidas, se presenta un efecto proporcional a tal aumento; es decir a mayor cantidad de Na en la muestra, mayor



cinética y absorción de CO_2 . Así también se buscará el modelo matemático que mejor describa el proceso de absorción.

1.5 Objetivos

Realizar las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$ por el método de coprecipitación, ya que este método permitirá controlar mejor la cantidad de sodio añadida al silicato y garantizar una adecuada interrelación de los iones.

Encontrar el límite de solubilidad de Na en el Li_4SiO_4 , ya que no existe un diagrama de fases para estos materiales interrelacionados.

Realizar la caracterización de cada una de las soluciones sólidas por difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (IR), adsorción de nitrógeno (BET) y absorción atómica (AA).

Realizar estudios de captura de CO_2 , a través de análisis termogravimétricos dinámicos e isotérmicos, en el ortosilicato de litio y las diferentes soluciones sólidas producidas, además de realizar la comparación entre los diferentes materiales.

Estudiar la cinética de absorción y encontrar un modelo matemático que describa su comportamiento.



2 Metodología

En el desarrollo del presente capítulo, se expondrán tanto el método de síntesis de los materiales de estudio como, cada una de las técnicas de análisis empleadas para su caracterización y evaluación como captor de CO₂.

2.1 Síntesis del Li₄SiO₄ y Li_{4-x}Na_xSiO₄

Para llevar a cabo la síntesis de materiales cerámicos, se han desarrollado y difundido exitosamente diversos métodos como son; los de química en estado sólido, química en fase líquida, química entre fases heterogéneas, química en “gotas” y química en fase vapor. Siendo la de interés para este estudio la de fase líquida ya que dentro de ésta división se encuentra la precipitación en disoluciones o coprecipitación; además de tener una gran posibilidad de aplicación industrial.

La fuerza conductora, para que ocurra la precipitación de una fase sólida, es la sobresaturación química. Esta condición se puede lograr a través de la adición directa de un agente precipitante, eliminando el disolvente, adicionando un no disolvente o a partir de disoluciones homogéneas que contienen urea, acetamida u otras bases orgánicas.²⁹ La síntesis de los diferentes materiales, utilizados en este trabajo, se realizó por el método de coprecipitación, referido anteriormente. En seguida se describe el método adaptado a los requerimientos para este análisis.

Se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos, carbonato de litio (Li₂CO₃) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) dependiendo de la reacción que fuese a llevarse a cabo; esto es, obtener el cerámico de litio puro o en sus soluciones sólidas; además de medirse también la cantidad estequiométrica de Tetraetilortosilicato (Si(C₂H₅O)₄, TEOS). Los carbonatos se disolvieron en aproximadamente 500 mL de agua destilada, mezclado hasta obtener una



disolución traslúcida. Se adicionó lentamente y por goteo el TEOS, sirviéndose de un embudo de separación. La mezcla permaneció en agitación hasta que se encontró perfectamente homogenizada. Es entonces cuando se eleva la temperatura hasta 70°C. Paulatinamente el agua se evaporó, por lo que la disolución comenzó a enturbiarse y tras cierto tiempo, comienza a aparecer un precipitado blanco. Continúa el calentamiento para obtener un polvo blanco. Ya obtenido el precipitado se llevó a cabo la calcinación del material a 900°C por 6 horas. A continuación se presenta en la figura 2.1 el diagrama de síntesis.

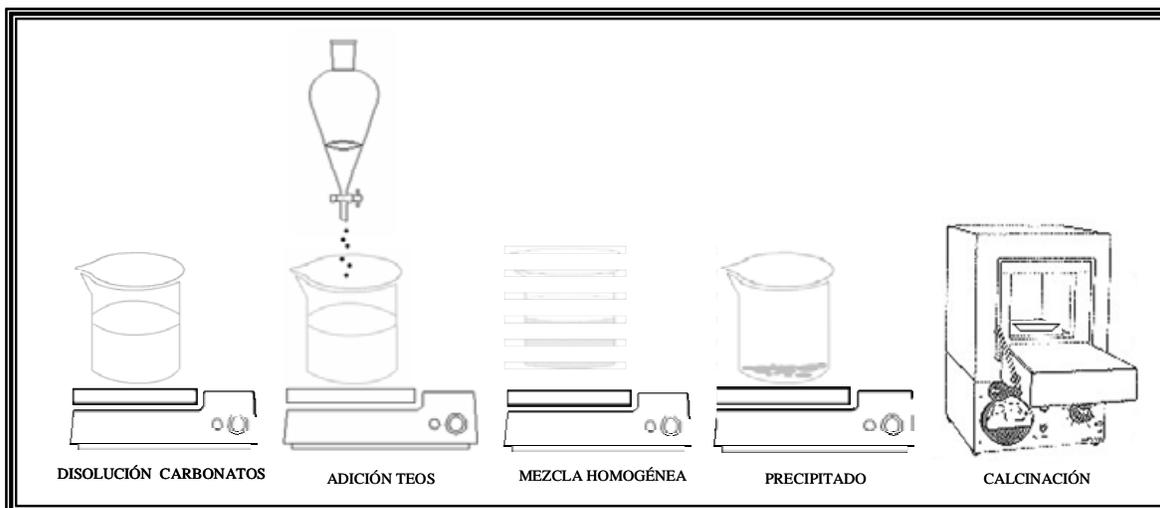
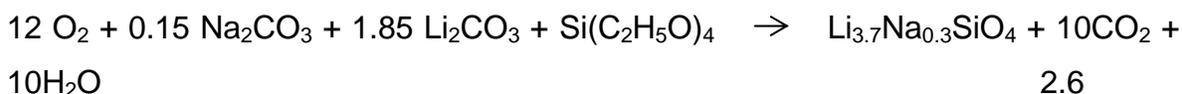
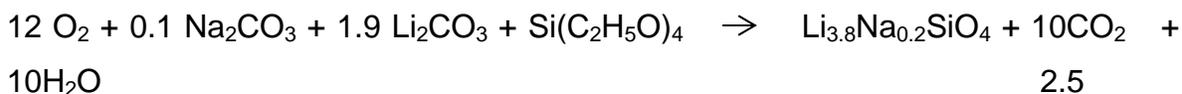
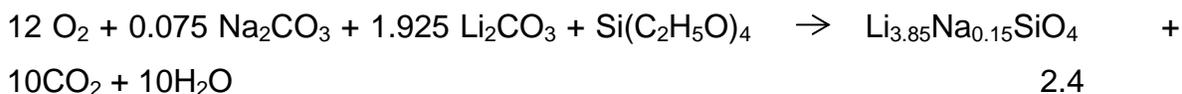
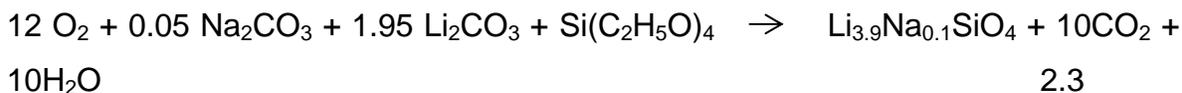
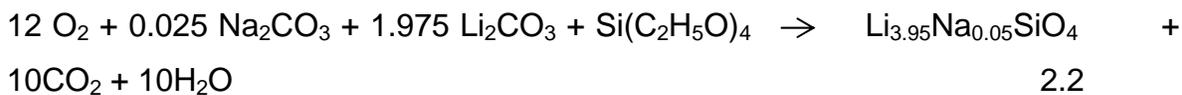


Figura 2.1. Diagrama de la síntesis del Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas por el método de coprecipitación.

Este procedimiento se realizó para cada una de las síntesis de las soluciones sólidas obedeciendo la estequiometría de las reacciones correspondientes. A continuación se presentan las reacciones químicas esperadas.





2.2 Técnicas de caracterización

Una vez realizada las síntesis de los diversos materiales planteados, se lleva a cabo la caracterización de los mismos por medio de las técnicas descritas a continuación.

2.2.1 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X, resulta necesario para identificar la composición de los cerámicos sintetizados. Esto es, las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras y al mismo tiempo conocer si los dopajes de sodio que se realizaron al ortosilicato de litio están integrándose a la estructura o no y poder entonces determinar el límite de solubilidad del mismo.



Es decir, este estudio permite conocer la cristalinidad de las muestras, las fases que las constituyen y el límite de solubilidad de sodio en Li_4SiO_4 . Además, es un método de identificación cualitativa de compuestos cristalinos, ya que el patrón de difracción de rayos X, es único para cada sustancia cristalina. En la identificación, se busca hacer coincidir el patrón de difracción de una muestra desconocida, con el patrón de referencia de referencia y suponer su identidad química; entonces poder tomar decisiones sobre las muestras.

La producción de rayos X se lleva a cabo cuando un haz de electrones de alta energía, se hace incidir en un blanco metálico colocado en el ánodo del tubo al vacío. Si el haz es suficientemente energético debe penetrar en las capas electrónicas internas (k) de los átomos del blanco sacando electrones y dejando excitado el átomo. El átomo excitado saca un electrón de las capas vecinas (l,m,n), lo cual hace posible que ocurran transiciones que permiten al átomo volver a su estado basal. Los electrones de los niveles superiores llenan las vacancias electrónicas; esto ocurre de estados de mayor a menor energía, obteniendo una diferencia de energía, la cual será emitida en forma de cuantos de energía.³⁰

Para que ocurra el fenómeno de producción de rayos X, los electrones incidentes deben ser acelerados entre el ánodo y el cátodo del tubo de rayos X, por una diferencia de potencial arriba del potencial de excitación de la muestra.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de ésta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz.³¹ En la imagen siguiente (figura 2.2) se representa la interacción



de los rayos X con una partícula y en la figura 2.3 un pequeño diagrama general del funcionamiento de ésta técnica.

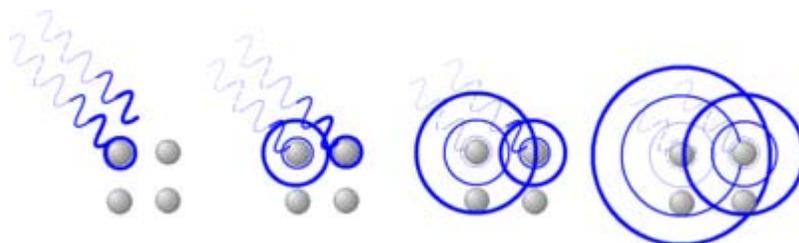


Figura 2.2. Interacción del haz de rayos X con las partículas.³²

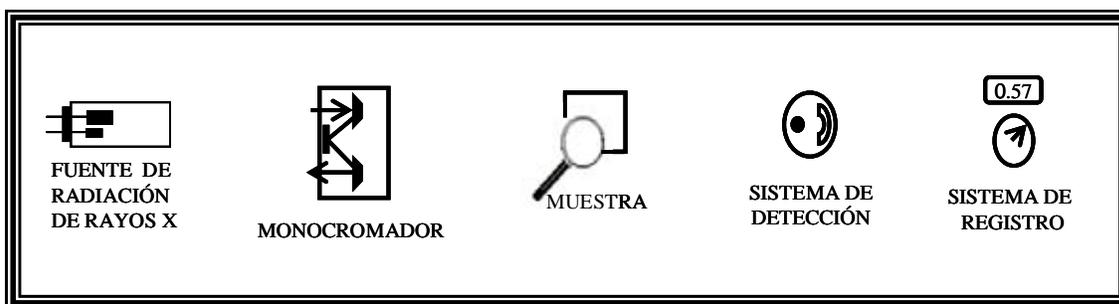


Figura 2.3. Diagrama de instrumentación. Difracción de rayos X.

Para que pueda llevarse a cabo la difracción es necesario que el espaciamiento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, la cual es del orden de 10^{-10} m, lo que equivale a 1 amstrong (Å), además que, los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma regular. Se origina entonces la ley de Bragg (Ecuación 2.7):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

2.7



donde

- n es un número entero, que corresponde a la multiplicidad total del haz incidente.
- 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.

En la figura 2.4 se observa el fenómeno de difracción con la muestra.

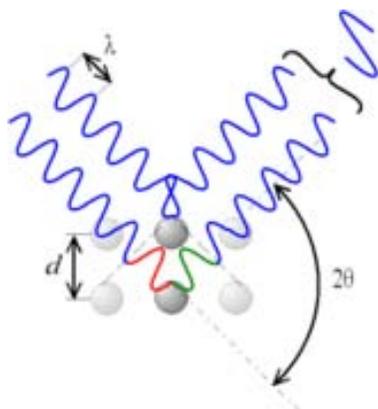


Figura 2.4. Fenómeno de difracción de rayos X.³²

El dispositivo central donde se realiza la medición de rayos X difractados es el goniómetro, el cual tiene un portamuestras central sobre el cual se hace incidir el haz de rayos X. En el brazo izquierdo se encuentra la fuente o tubo de rayos X y una serie de dispositivos de monocromadores y rejillas. En el lado derecho se encuentra el detector, un sistema de rejillas y en algunos casos, un segundo monocromador y filtros. La figura 2.5 presenta el dispositivo descrito.



Figura 2.5. Goniómetro para difracción de rayos X.³³

Para la realización de este análisis, se utilizó el difractómetro de rayos X marca Bruker, Modelo D8 Advance.

2.2.2 Espectroscopía de absorción infrarroja

Este análisis fue realizado, para dar una primera aproximación del comportamiento de los cerámicos sintetizados; ya que es posible observar la presencia de grupos carbonato, lo que habla de la posible absorción de CO₂ en pequeñas cantidades, aún a temperatura ambiente, además de permitir observar procesos de hidratación a los materiales y en general los grupos funcionales que conforman las muestras.

El espectro infrarrojo tiene una amplia gama de aplicaciones tanto cualitativas como cuantitativas.³⁴ Siendo una de sus principales aplicaciones la identificación de compuestos a través de su espectro, ya que éste es representativo de cada compuesto al absorber cada uno de manera particular, sin que haya dos que resulten en la misma forma. Es decir, analizando cuales son las longitudes de



onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Al disponer de la energía electromagnética, la molécula experimenta un cambio neto en el momento dipolar del enlace, pasando del estado vibracional basal al estado vibracional excitado. Cuando la frecuencia de la radiación, asociada al momento eléctrico generada por el dipolo de una molécula, se iguala a la de la radiación administrada, ocurre una transferencia de energía que da como resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación.

Para realizar una medición, se hace incidir un haz de radiación infrarroja a la muestra; la radiación transmitida, pasa entonces al monocromador y en seguida al detector, donde se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un haz monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo. A partir de estas señales, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR; es entonces cuando se realiza la interpretación de los enlaces presentes. En la figura 2.6 se muestra un diagrama de la instrumentación general y en la figura 2.7, el equipo para medición en infrarrojo.

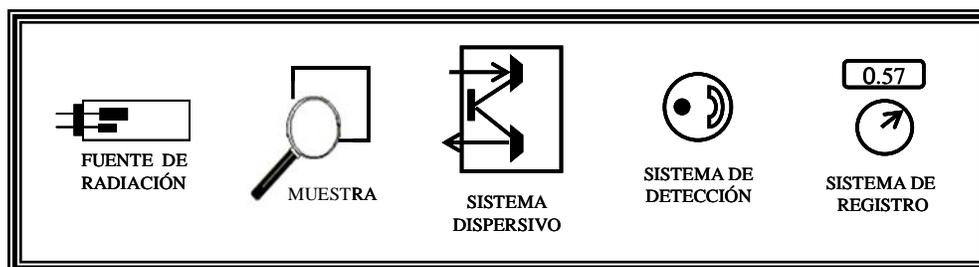


Figura 2.6. Diagrama de instrumentación. Espectroscopía infrarroja



Figura 2.7. Espectrofotómetro infrarrojo³⁵

En su representación gráfica, la ordenada al origen es proporcional a la transmitancia o absorbancia dependiendo del fabricante del equipo de medición. La escala, sin embargo, puede ser en centímetros recíprocos o en unidades de longitud de onda. La preferencia por la escala en número de onda se basa en la proporcionalidad directa entre ésta y la energía así como con la frecuencia. Esto último es importante, porque la frecuencia de la radiación absorbida es al mismo tiempo la frecuencia de la vibración molecular que produce el proceso de absorción.³⁶ El espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) utilizado corresponde a la marca Bruker, modelo Tensor 27, con accesorio para reflectancia marca Pike, modelo MiRacle.



2.2.3 Espectroscopía de absorción atómica

Este estudio fue realizado para verificar los valores “nominales” de las cantidades de Na y Li en los silicatos sintetizados. De esta manera se podría conocer si el dopaje efectuado realmente se está llevando a cabo en las proporciones esperadas.

El principio de la espectroscopía de absorción atómica (EAA),^{37,38} consiste en hacer pasar los electrones de valencia de un elemento, que se encuentran en su estado cero basal a su estado cero excitado (cero por encontrarse en forma elemental y por tanto sin carga), por medio de radiación electromagnética. Para poder obtener espectros atómicos, es necesario llevar el compuesto a su estado elemental. Tras este proceso, las moléculas constituyentes se descomponen y convierten en partículas gaseosas elementales. El espectro de absorción de un elemento atomizado está constituido por una cantidad relativamente limitada de líneas discretas a longitudes de onda características para cada elemento.

La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona la pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

Aunque la ley de Beer sólo aplique para radiación monocromática, puede observarse una relación lineal entre absorbancia y concentración si el ancho de banda es pequeño con respecto al ancho de pico de absorción. Lo anterior implica al mismo tiempo que, la radiación aplicada no debe abarcar una región del espectro en la que la especie absorbente presente grandes cambios en absorbancia en función a la longitud de onda.



La técnica de absorción atómica en forma concisa se lleva a cabo de la siguiente manera: La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador, donde ésta se desintegra y forma un fino rocío. En seguida, las gotas son conducidas a una flama, donde el compuesto se descompone originando la formación de un plasma de átomos. Estos átomos absorben la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector y por último a un sistema de registro. La secuencia anterior se muestra en la figura 2.8 y en la figura 2.9 se aprecia el equipo de medición correspondiente a un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Shimadzu, modelo AA-6200.



Figura 2.8. Diagrama de instrumentación. Absorción atómica



Figura 2.9. Espectrofotómetro de absorción atómica³⁹

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica es una herramienta muy útil para el estudio de las soluciones sólidas de las que es objeto el presente trabajo, ya que permite conocer la morfología, topografía y textura de las muestras; poder visualizarlas, conocer sus características y las variaciones que presenta el ortosilicato de litio al realizar la adición de sodio.

En microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), se pueden formar imágenes de los detalles más profundos de la superficie de una muestra, por lo que resulta muy útil en el estudio de las características morfológicas y topográficas. Su funcionamiento,⁴⁰ está basado en hacer barrer un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, para generar una imagen punto a punto de ella. Los electrones emitidos en un punto se recolectan en el detector generando, a través de un tubo de rayos catódicos, una señal en el monitor del microscopio; estableciendo una relación entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla;

dicho funcionamiento se representa en la figura 2.10. Si repetimos la operación y barremos la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie. Por lo tanto, la imagen que es proyectada en el monitor del microscopio de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra.

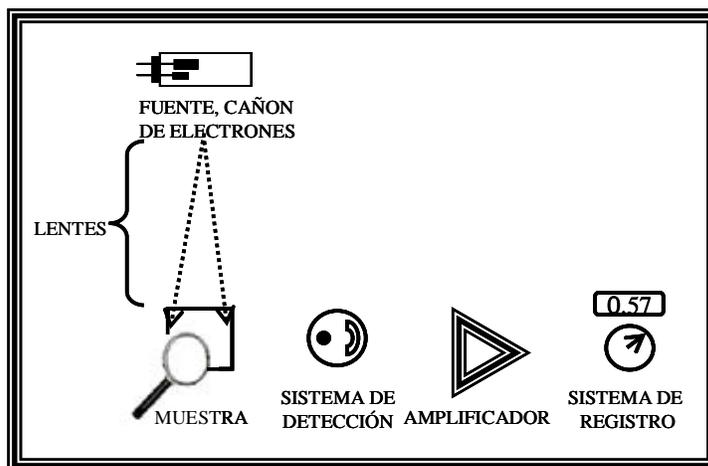


Figura 2.10. Diagrama de instrumentación. Microscopía electrónica de barrido

Como resultado de la interacción de la muestra con el haz de electrones incidentes, se generan varios tipos de señales, las cuales permiten una caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: los electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Sin embargo, los electrones fuente de información para las propiedades morfológicas y texturales, son los electrones secundarios que penetran máximo de 5 a 10 nm en la muestra.



El microscopio electrónico de barrido está equipado con los detectores descritos a continuación:^{41,42} Detector de electrones secundarios para obtener imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Image). Detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BSEI (Backscattered Electron Image). La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de éstos. Una imagen originada por dichos electrones, revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. Detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda.

Las ventajas que tiene el trabajar en microscopía electrónica de barrido es que se obtiene imágenes de alta resolución, gran profundidad de campo (zona en la cual la imagen captada por el objetivo es nítida), con apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de muestras ya que sólo se requiere que sean conductoras. En caso de no ser materiales de tipo conductor, se realiza un fino recubrimiento metálico (oro en este caso). En la figura 2.11 se puede apreciar el equipo para SEM. El microscopio electrónico de barrido utilizado es de marca Cambridge-Leica, modelo Stereoscan 440.



Figura 2.11. Microscopio electrónico de barrido.⁴³

2.2.5 Análisis termogravimétrico

Este análisis permite conocer en su primera etapa, la estabilidad térmica de los materiales sintetizados en un intervalo de 25 a 1000°C en aire. En segundo lugar, se hace un estudio dinámico en una atmósfera de dióxido de carbono (CO₂) en la que es posible observar diversos fenómenos como absorción y desorción de CO₂, además de la descomposición del material, todo esto en forma cualitativa pues únicamente, se tiene un aproximado de las cantidades absorbidas. Sin embargo, la información más importante que arroja este análisis dinámico, es sin lugar a dudas la visualización de los diversos fenómenos y las temperaturas a las cuales se presentan. Es a partir de esta segunda etapa que se establecen las temperaturas a las cuales se realizarán los estudios isotérmicos para determinar la cinética de reacción de los procesos de absorción del CO₂ en el cerámico.



Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Los métodos térmicos más utilizados son tres, ⁴⁴

- ◆ Análisis termogravimétrico, ATG
- ◆ Análisis térmico diferencial, ATD
- ◆ Calorimetría diferencial de barrido, DSC (Differential scanning calorimetry)

El primero se basa en el registro de cambios de peso de la muestra, el cual fue utilizado para el presente trabajo, en el que se registran en forma continua los cambios de masa que presenta una muestra a medida que se aumenta su temperatura, desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200°C, dependiendo del equipo.

El aparato para realizar este análisis está constituido por los dispositivos mencionados a continuación:⁴⁵

- ◆ Una balanza analítica
- ◆ Un horno
- ◆ Un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno
- ◆ Un registrador de gráfica de masa en función de la temperatura.
- ◆ Un equipo para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada.

En la figura 2.12 se presenta en forma esquemática los componentes centrales de este instrumento de medición.

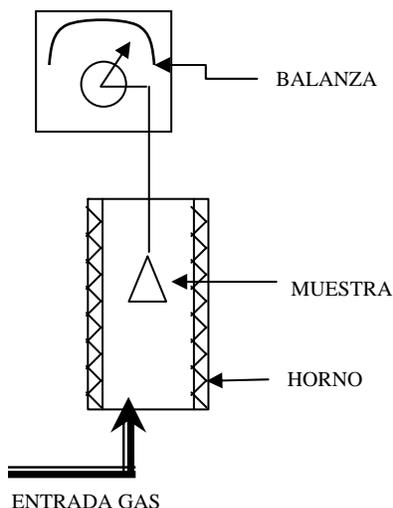


Figura 2.12. Diagrama componentes centrales. Equipo de Análisis Termogravimétrico.

Esta técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso como resultado de una descomposición, oxidación o deshidratación. Además, puede decirnos la estabilidad térmica y oxidativa de los materiales, la composición de sistemas multicomponentes, estimación del tiempo de vida, su cinética de descomposición o reacción así como, el efecto que producen atmósferas corrosivas en los materiales. La carga máxima de la balanza suele ser de 2,5 g, detectándose cambios del orden de mg con una precisión relativa de $\pm 0,1\%$. El incremento de temperatura puede realizarse desde 0,5 hasta 100 °C/min.

En seguida, figura 2.13, se muestra el equipo de medición, el cual es un Analizador termogravimétrico (ATG), marca TA Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950.



Figura 2.13. Equipo de análisis termogravimétrico.⁴⁶

2.2.6 Adsorción de nitrógeno, BET

El análisis por adsorción de nitrógeno, permite conocer el área superficial de los cerámicos sintetizados, además de generar información del tipo de material, su porosidad o ausencia de la misma. Es un análisis complementario a la imagen obtenida por microscopía electrónica ya que, con base a mediciones directas, se tiene una explicación a las hipótesis que pueden resultar de tal análisis, por medio de parámetros físicos.

Se han desarrollado diversos tipos de aparatos de adsorción volumétrica al vacío con características específicas de acuerdo a las necesidades que exija el sistema de estudio. Sin embargo, todas estas variantes tienen ciertos elementos en común



que son la bomba de vacío, por lo menos un suministrador de gas, un porta muestra, manómetro calibrado y un refrigerante.⁴⁷ En la figura 2.14 se observa el instrumento de medición, marca Micromeritics, modelo ASAP 2020.



Figura 2.14. Analizador de área superficial⁴⁸

Para realizar la medición de una isoterma de adsorción, se lleva a cabo una adición paulatina, en el colector de admisión, de cantidades conocidas de gas (Nitrógeno) en la celda de la muestra. Tras la adición, se lleva a cabo la adsorción del gas en la muestra, modificando la presión hasta llegar a un equilibrio entre la presión del gas residual y el adsorbido. Se obtiene la cantidad de gas adsorbido, como la diferencia de la cantidad de gas introducido y el que ocupa el espacio vacío de la celda de la muestra. En la figura 16 que a continuación se presenta, se puede observar un diagrama general del sistema de medición de área superficial.

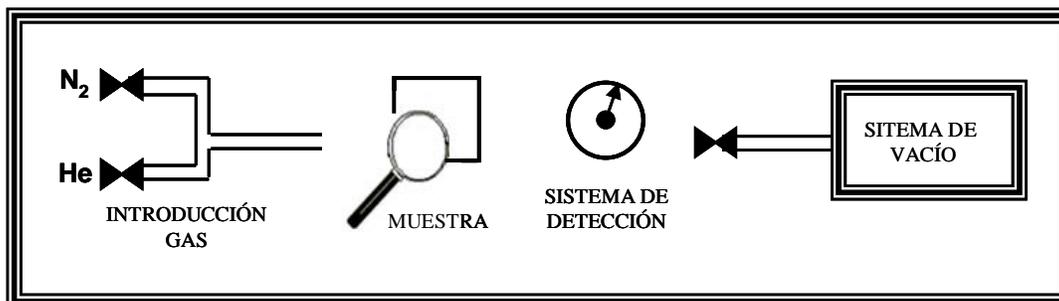


Figura 16. Diagrama de instrumentación. Análisis superficial.



3. Resultados y análisis

En el capítulo a desarrollar a continuación se presentan los resultados de los análisis instrumentales realizados para la identificación y caracterización del cerámico Li_4SiO_4 al igual que sus soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. Al mismo tiempo, se presenta la evaluación de su capacidad de captura de CO_2 dentro de un estudio cinético basado en el modelo de Eyring, sus respectivas observaciones y explicaciones.

3.1 Difracción de rayos X

Después de haber sintetizado tanto el Li_4SiO_4 , como sus soluciones sólidas con sodio, se realizó el análisis por difracción de rayos X para determinar si se habían logrado obtener la fase de ortosilicato de litio, visto a través de su patrón de difracción.

En primer lugar, se debía conocer si fue obtenido el ortosilicato de litio puro. Siendo posible saberlo al hacer difracción de rayos X a la muestra sintetizada, tras haber seguido el método descrito en el capítulo anterior; ya que sólo de esta manera se puede garantizar un estudio fiable y preciso sobre el Li_4SiO_4 , sin tener fases que pudieran modificar de alguna forma el comportamiento del cerámico. Teniendo el difractograma experimental, se comparó con la ficha JCPDS 76-1085⁴⁹ correspondiente al difractograma reportado para la identificación del Li_4SiO_4 , pudiéndolos empatar adecuadamente. En la figura 3.1. Se muestra el difractograma realizado al silicato de litio puro.

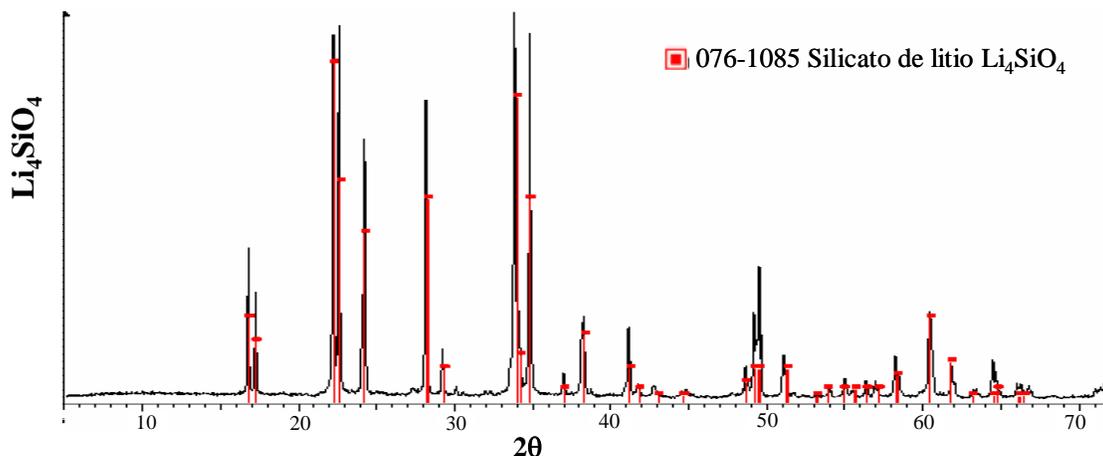


Figura 3.1. Difractograma experimental del Li_4SiO_4

Una vez visto que a través de la síntesis por coprecipitación, es posible obtener el Li_4SiO_4 puro, se puede continuar con la caracterización de las soluciones sólidas, en las que deberá estar presente ésta misma fase sin exhibir modificaciones en los picos de difracción, precisamente por el hecho de tratarse de soluciones sólidas. De no ser así, estaríamos hablando de que el sodio no está dentro de la estructura del silicato de litio y por tanto no se realizó la sustitución de litio por sodio.

Con la premisa anterior, se identificaron las fases presentes en las soluciones sólidas. Al igual que se hizo con la muestra sin dopar, se compararon los difractogramas experimentales con la ficha JCPDS 76-1085 arrojando como resultado la presencia de la fase Li_4SiO_4 en cada una de las soluciones sólidas, con algunas diferencias entre ellas, como la presencia de fases secundarias, sobre las que se profundizará más adelante.

Por tanto, la reacción de síntesis entre los reactivos propuestos (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) fue realizada exitosamente ya que se logró sintetizar la fase ortosilicato de litio que se buscaba obtener.



Un segundo objetivo, alcanzado al efectuar la difracción de rayos X, fue encontrar el límite de solubilidad de sodio en Li_4SiO_4 para las soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$ donde x va de 0.05 a 0.3. Se encontró, que las muestras correspondientes a $x = 0.05$ y 0.1 sólo presentó la fase correspondiente al ortosilicato de litio. Es decir, como si se tratase sólo del Li_4SiO_4 , esto significa que indudablemente se obtuvo la solución sólida y por lo tanto el sodio sustituyó al litio en la red, pues las muestras no indican presencia de otras fases derivadas de ésta reacción. Dicho comportamiento se aprecia en las figuras 3.2 y 3.3.

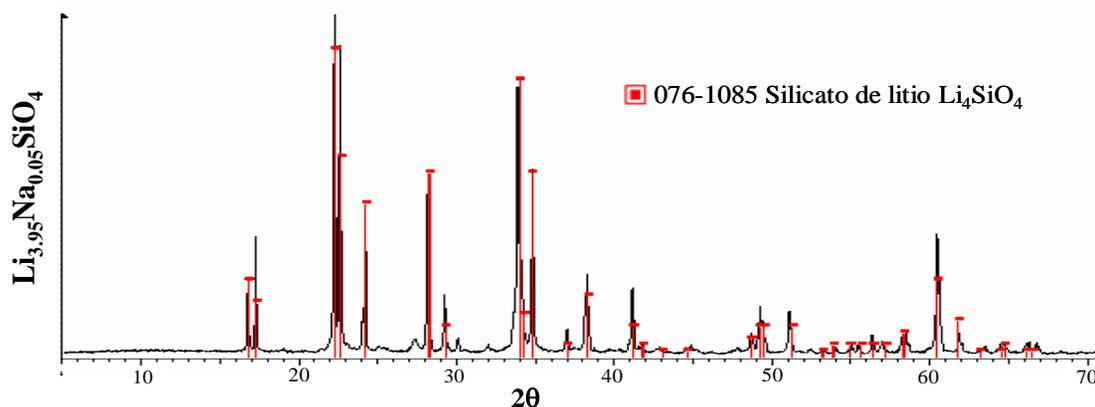


Figura 3.2. Difractograma experimental del $\text{Li}_{3.95}\text{Na}_{0.05}\text{SiO}_4$

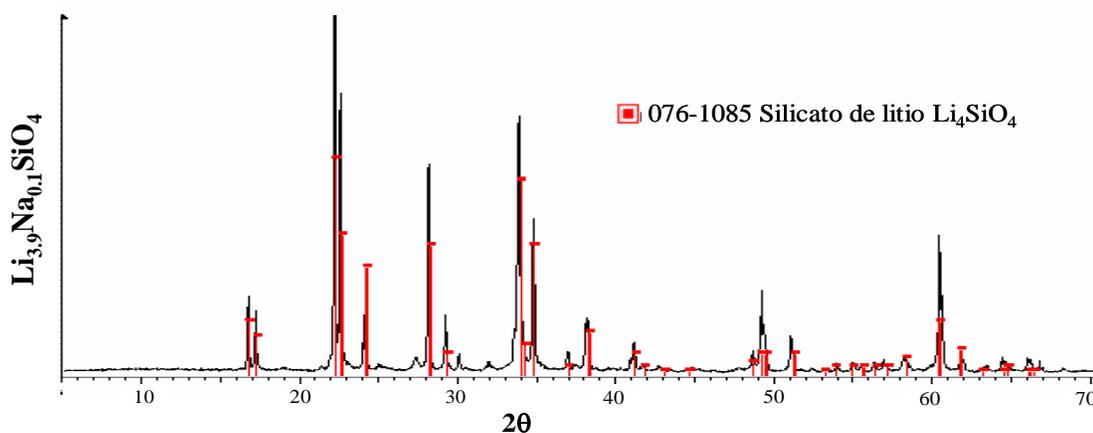


Figura 3.3. Difractograma experimental del $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$



Es a partir de la muestra $x = 0.15$ (figura 3.4 hasta 3.6) que se aprecian diferentes fases en los difractogramas, correspondientes a las fases $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ y Li_2SiO_3 ; además de la fase previamente reconocida, Li_4SiO_4 . En este punto se entiende que el sodio ya no está entrando por sustitución al sistema original, sino que se organiza de tal forma que permite estabilizar una fase de sodio, además de generarse una nueva fase de silicato de litio. El hecho de estabilizar el sodio dentro de la estructura del Li_4SiO_4 es importante, ya que se tiene el antecedente de que ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4) es muy reactivo al CO_2 ,⁵⁰ de hecho se carbonata al instante y el difractograma de su caracterización ya presentaba carbonatos; lo que indica que ya había empezado a reaccionar a temperatura ambiente. Es por eso que se cree que la presencia de la fase $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ podría tener cierta influencia en la mejora de la captura del gas. Basándose en los resultados anteriores, por la presencia de las nuevas fases de silicatos, se desprende que el límite de solubilidad se encuentra en la relación atómica $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$.

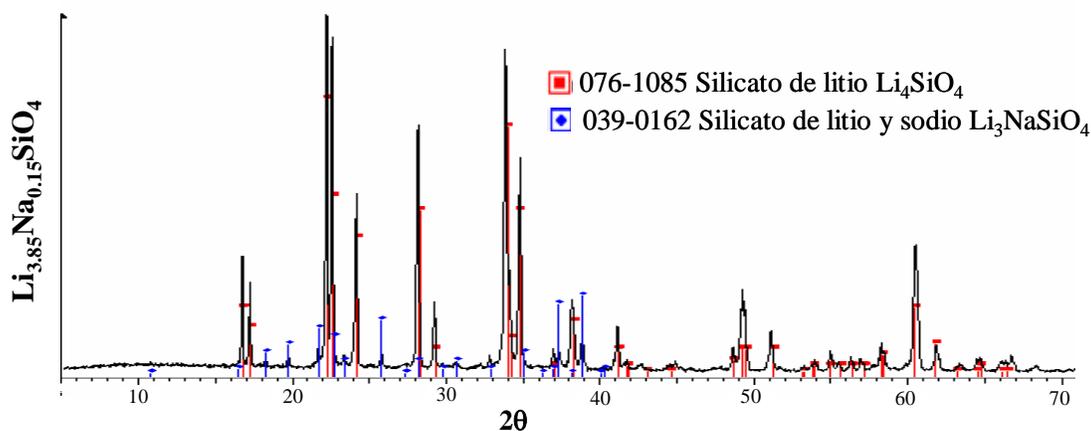


Figura 3.4. Difractograma experimental del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

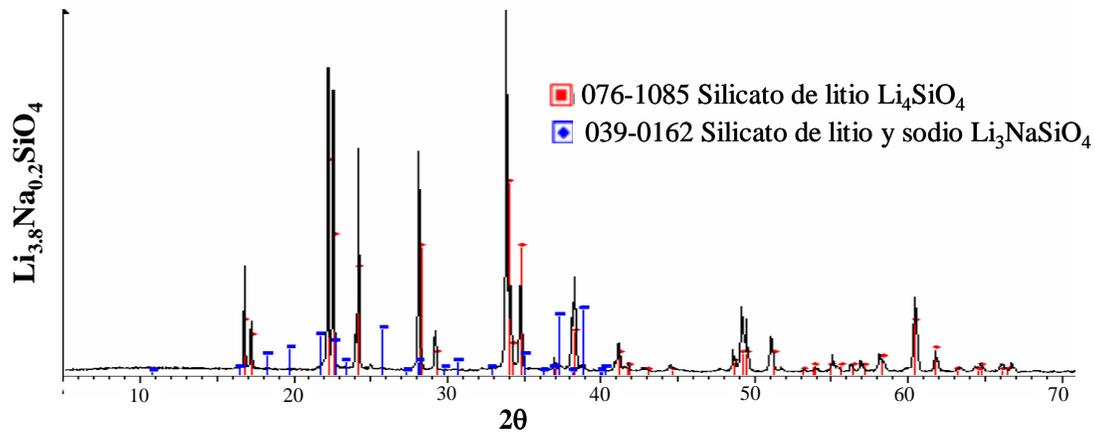


Figura 3.5. Difractograma experimental del $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

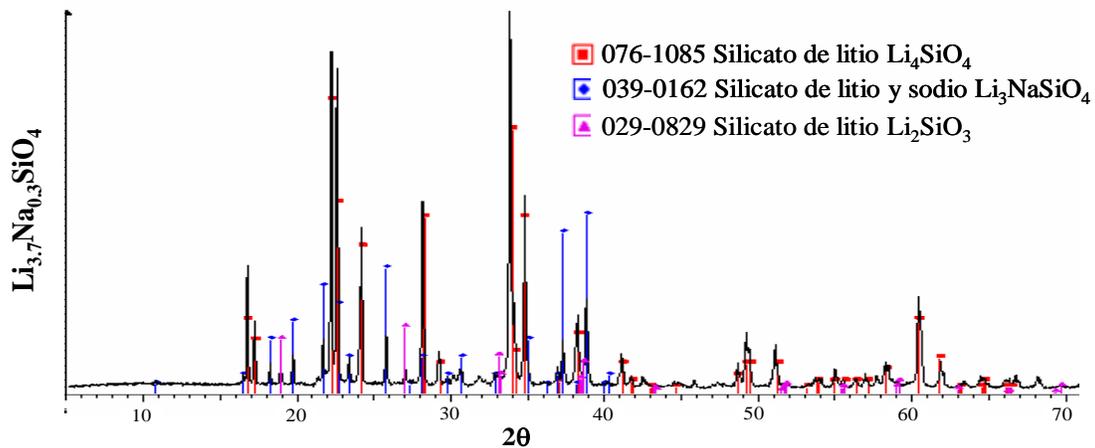


Figura 3.6. Difractograma experimental $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

Para explicar el hecho del límite de solubilidad, es necesario hablar del fenómeno de impedimento espacial que causa la diferencia de radios atómicos. Teniendo como marco de referencia que el litio posee un radio atómico de 2.05 Å y el sodio de 2.23 Å, al introducir el sodio en los espacios de litio las celdas se ven modificadas en su volumen, conservando la estructura, esto se comprueba en la medición de rayos X porque la fase correspondiente al Li_4SiO_4 permanece sin variación. Sin embargo, al alcanzar una proporción de $\text{Na} = 0.15$ la tensión dentro



de la celda es muy grande por lo que comienzan a aparecer otras fases. Además del impedimento estérico que causa el tamaño del radio atómico, las repulsiones electrostáticas también pueden ser un factor determinante para limitar el dopaje de Na en Li_4SiO_4 .

3.2 Espectroscopía de absorción infrarroja

En la espectroscopía infrarroja se tienen regiones que permiten identificar diferentes grupos funcionales que dan una buena idea de la composición de las muestras. Debido a que cada especie tiene una absorbancia característica, fue posible identificar diferentes grupos funcionales al revisar las longitudes de onda correspondientes.^{51,52} En seguida se muestra, figura 3.7, el espectro infrarrojo obtenido en la medición de cada uno de los cerámicos sintetizados durante este trabajo, mostrando comportamiento similar, con pequeñas variaciones asociadas a la adición de sodio en la muestra.

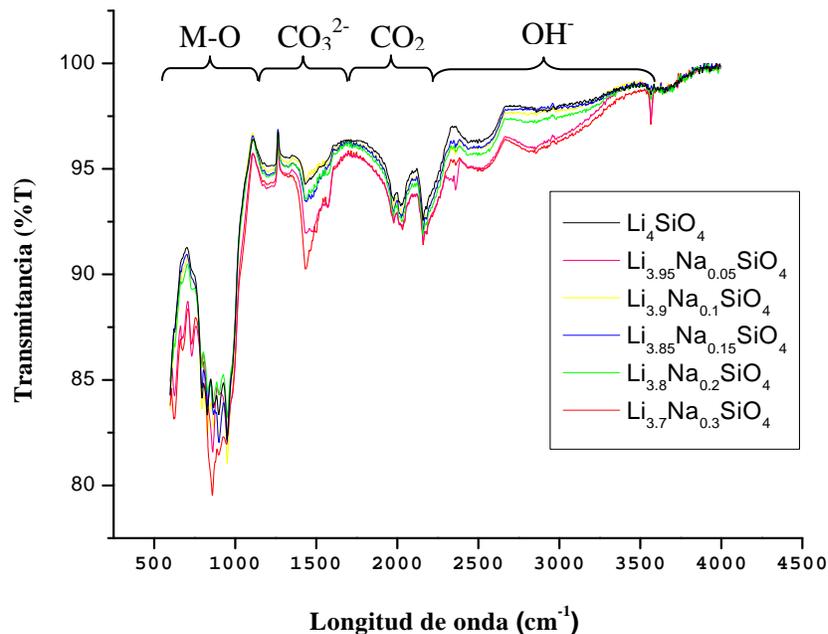


Figura 3.7. Espectro infrarrojo. Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas



En el espectro infrarrojo de todas las muestras, destacan 4 regiones que describen los grupos presentes y su relación con el ambiente.

En primer lugar entre los 2250 y los 3550 cm^{-1} , se observa la vibración típica del enlace O-H. Lo cual se puede asociar a un proceso de hidratación de las muestras el cual se llevo a cabo a condiciones ambiente. Además resulta importante señalar que de acuerdo al espectro, la hidratación aumenta proporcionalmente a la cantidad de sodio en las muestras. Este resultado respalda estudios previos que han demostrado que el sodio es mucho más higroscópico que el litio.

Otra región notable en el espectro es la determinada por el CO_2 que es capaz de medir el espectrografo ubicada en la región entre los 1750 y los 2250 cm^{-1} . Resulta interesante aclarar que la diferencia entre los espectros en esta región es mínima, en comparación con el resto, lo que confirma que es en realidad la señal de CO_2 ambiental pues, de otro modo, se observarían discrepancias importantes entre las muestras por efecto del sodio involucrado como en las otras regiones.

La tercer región abarca las longitudes de onda correspondientes al ion carbonato presentadas entre 1200 y 1750 cm^{-1} . Esto implica que los cerámicos ya han reaccionado, en una pequeña porción de su superficie, con el CO_2 del ambiente.

Por último se presenta la región entre los 500 y 1200 cm^{-1} que corresponde a los enlaces metal – oxígeno, entre ellos el grupo SiO_4^{4-} el cual da una señal entre los 900 y 1100 cm^{-1} , observando pequeñas diferencias debidas al Na dopante.

Por lo anterior es que la técnica permitió dar una primera idea de los componentes presentes en las muestras y al presentar el ión carbonato sustentó la hipótesis de que estos materiales podían ser utilizados como captore de CO_2 , sin embargo era necesario evaluar su desempeño.



3.3 Espectroscopía de absorción atómica

En ésta técnica, se busca encontrar las proporciones reales de los componentes de cada una de las muestras y el cambio en las proporciones de los constituyentes tras la adición de sodio; ya que, durante la síntesis y a lo largo del presente trabajo se manejan cantidades nominales sobre todo para las soluciones sólidas pues tienen la forma $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. Dicha fórmula da un valor promedio de la proporción base-dopante en el silicato, por lo que a través de ésta técnica se pudo conocer con mayor aproximación la cantidad de Na que consiguió ingresar a la estructura del Li_4SiO_4 . Después del límite de solubilidad, se tomó en cuenta la proporción de las fases presentes con respecto a la fase principal, para estimar la relación estequiométrica experimental en los dopajes, pues el valor total de los componentes dados por absorción atómica ya están compartidos entre las diversas fases formadas.

En la tabla 3.1 se presentan los resultados de absorción atómica en porcentaje en peso de muestra, así como los valores nominales de las fórmulas a probar. Una vez teniendo dichos resultados, se realizó un tratamiento matemático, tomando en cuenta la masa atómica de los elementos presentes en la muestra y sus porcentajes, se establece el número de moles presentes. Se obtuvo entonces la relación de Li y Na en función al Silicio, que permaneció prácticamente constante. Cuando ya se tienen los valores de los cationes, se calculó entonces por igualación de cargas el oxígeno presente, ya que por ser gas, no puede determinarse en la técnica de absorción atómica. La síntesis de estos resultados experimentales ya aplicados a las fórmulas experimentales de los cerámicos sintetizados se muestra en la tabla 3.2.



Muestra	Li (%W)	Na (%W)	Si (%W)
Li_4SiO_4	46.5	0	53.48
$\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$	47.11	3.01	49.87
$\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$	46.42	6.05	47.51
$\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$	44.43	8.26	47.31
$\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$	43.09	9.2	47.69

Tabla 3.1. Datos brutos de absorción atómica

Muestra	Li (moles)	Na (moles)	Si (moles)	Fórmula Efectiva
Li_4SiO_4	6.64	0.00	1.91	$\text{Li}_{3.48}\text{SiO}_{3.74}$
$\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$	6.73	0.13	1.78	$\text{Li}_{3.78}\text{Na}_{0.07}\text{SiO}_{3.93}$
$\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$	5.97	0.24	1.53	$\text{Li}_{3.91}\text{Na}_{0.16}\text{SiO}_{4.03}$
$\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$	5.97	0.34	1.59	$\text{Li}_{3.76}\text{Na}_{0.21}\text{SiO}_{3.98}$
$\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$	4.17	0.30	1.15	$\text{Li}_{3.61}\text{Na}_{0.26}\text{SiO}_{3.94}$

Tabla 3.2. Resultados del tratamiento matemático

3.4 Microscopía electrónica de barrido

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas por electrones secundarios, puede observarse como la morfología del cerámico se va modificando conforme se incrementa la cantidad de sodio.

a) Li_4SiO_4

En seguida se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para la muestra Li_4SiO_4 (figura 3.8).

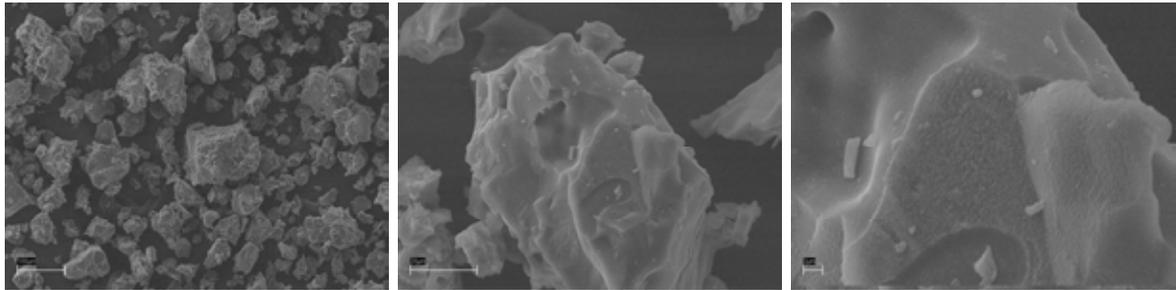


Figura 3.8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del Li_4SiO_4

El ortosilicato de litio puro se visualiza como partículas independientes no geométricas pero perfectamente definidas, pudiendo catalogarlas como partículas con formación del tipo masivo, que corresponde a agregados compactos sin forma particular. El tamaño promedio de la muestra, es de $96 \mu\text{m}$. Las ampliaciones permiten visualizar su textura, observándose una superficie lisa dando la impresión de ser un sólido compacto, es decir no presenta porosidades aparentes.

Se realizaron las mediciones del tamaño de partícula, haciendo un análisis de frecuencia por medio de un histograma, donde es posible observar que la media es muy diferente al valor que mayoritariamente representa la muestra. Tales resultados se presentan en la figura 3.9.

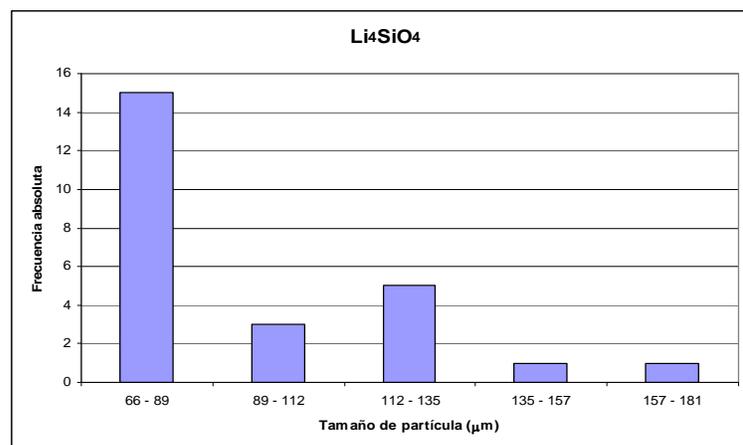


Figura 3.9. Histograma mostrando las distribuciones de partícula del Li_4SiO_4



b) $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$

En la muestra $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$ se observa cambio en la morfología (figura 3.10) del cerámico llegando al límite de solubilidad.

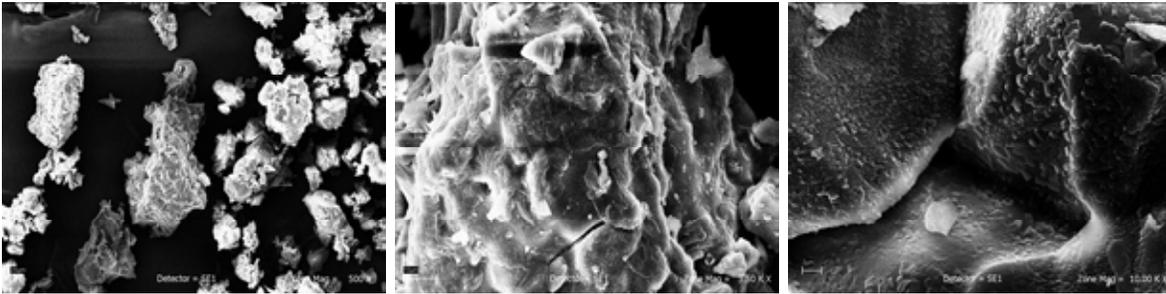


Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$

El material comienza a seccionarse y a adquirir cierta textura como si se adherieran pequeñas hojuelas a las partículas principales. Sin embargo, otras zonas se conservan mayoritariamente lisas. El promedio del tamaño de partícula es de $93 \mu\text{m}$ y sigue teniendo la apariencia de un sólido denso.

A través de la figura 3.11 se puede percibir una pequeña disminución en el tamaño de partícula, siendo evidente al observar el valor del intervalo inicial, sin embargo sigue siendo más importante el correspondiente a aquel entre los 76 a $94 \mu\text{m}$.

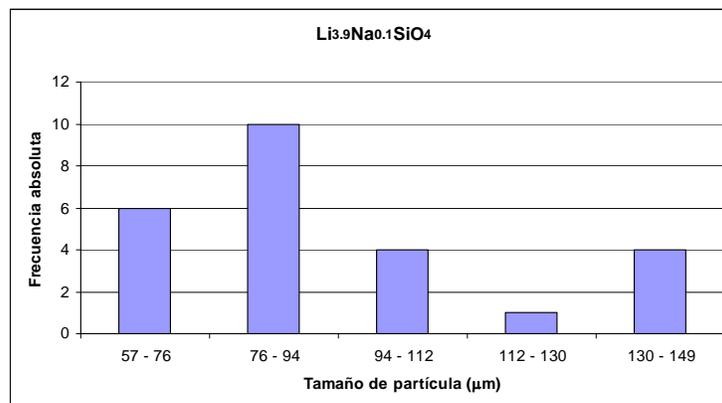


Figura 3.11. Histograma mostrando las distribuciones de partícula del $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$



c) $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

En el caso del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ se puede apreciar una fragmentación más importante del cerámico disminuyendo drásticamente el tamaño de partícula, Figura 3.12.

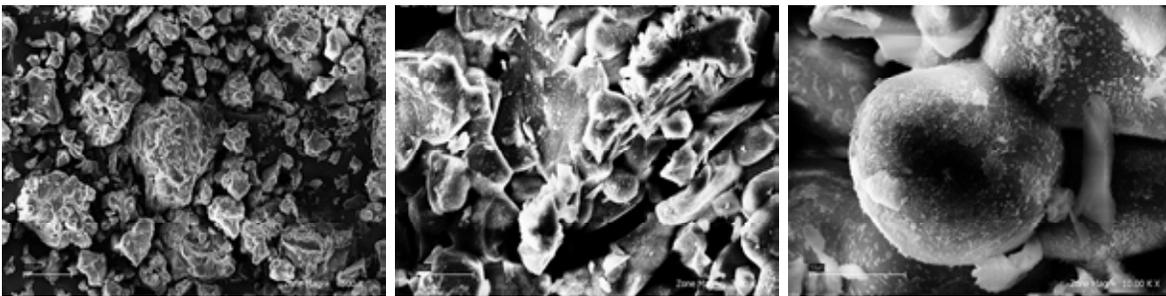


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

Se observa la formación tanto de aglomerados de partículas pequeñas, como partículas independientes. La muestra es más heterogénea en cuanto a que la frecuencia de tamaño de partícula es similar entre los diferentes intervalos lo que los hace tener un peso importante y poco despreciables. Continúa la formación de partículas tipo hojuela en la superficie del material aparentemente más finas. En este caso, las dimensiones de las partículas se distribuyen en cuatro intervalos diferentes con una frecuencia importante. Tal afirmación puede constatarse en la figura 3.13.

En este caso las frecuencias de los diversos tamaños de partícula en la muestra se homogeneizan en cierto grado, teniendo por lo menos tres intervalos con influencia importante en la determinación del tamaño promedio que se encuentra en las $44 \mu\text{m}$.

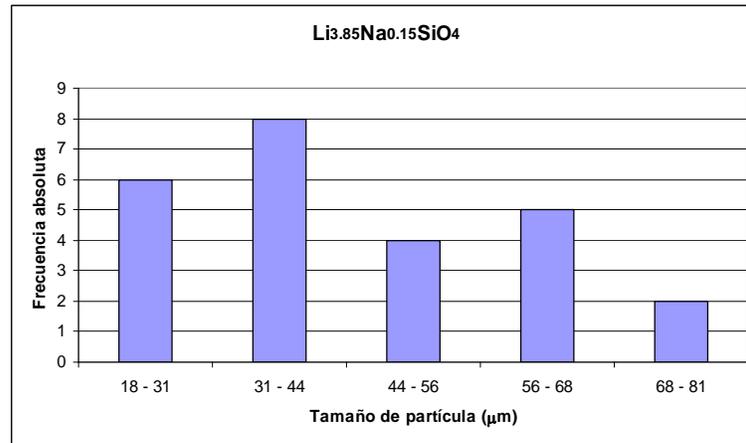


Figura 3.13. Histograma mostrando las distribuciones de partícula del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

d) $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

La muestra que a continuación se presenta tiene un comportamiento irregular con respecto a los otros cerámicos sintetizados. Sin embargo la evolución en la textura continúa desarrollándose como se aprecia en la figura 3.14.

Es importante mencionar que en el acercamiento mayor se observa que la textura es mucho más rugosa además de las hojuelas que aún llegan a estar presentes. Este cambio en textura esperaría verse reflejado en un aumento en el área superficial.

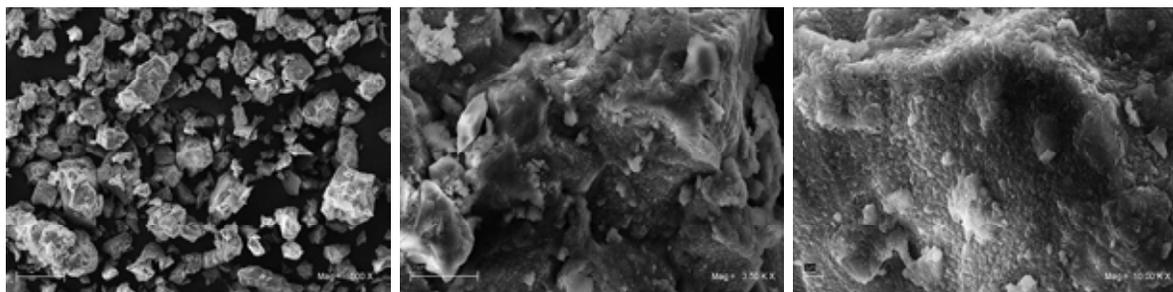


Figura 3.14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$



El tamaño de partícula, curiosamente, se ve aumentado rompiendo con la tendencia mostrada hasta antes de esta muestra, con un tamaño promedio de 91 μm con dos intervalos de valor igual en frecuencia, la cual es máxima, siendo estos los correspondientes a los valores de 51 a 75 μm y de 75 a 98 μm , figura 3.15.

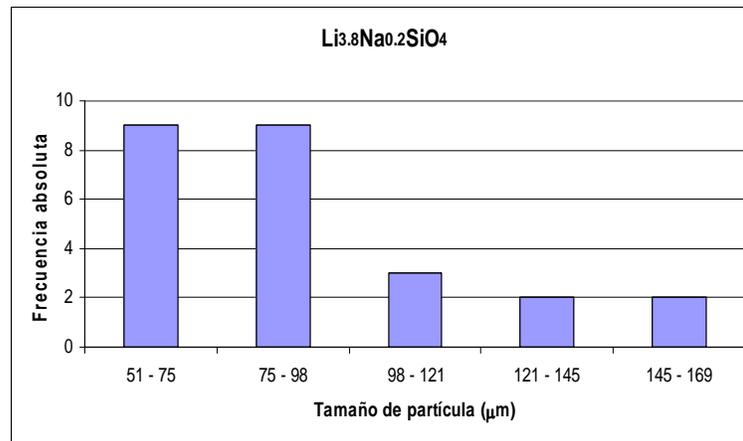


Figura 3.15. Histograma mostrando las distribuciones de partícula del $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

e) $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$

Esta muestra que ya presenta tres fases diferentes tiene una morfología muy particular, ya que se llegan a observar diferentes texturas en los acercamientos, figura 3.16. La fragmentación del material inicial es muy evidente y los aglomerados presentan formas globulares en racimos

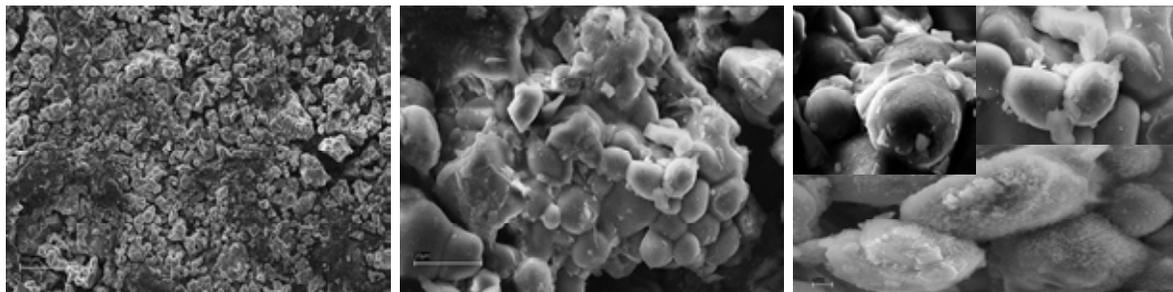


Figura 3.16. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$



Las texturas son un tanto diferentes entre zonas, lo que puede atribuirse a la presencia ya de diversas fases por la adición de sodio que está integrándose a otras fases. Se tiene esferas lisas formando pequeños aglomerados donde aún se presentan algunas partículas tipo hojuela sobre éstas formaciones; además puede visualizarse partículas tipo esfera pero con un escarchado muy fino.

Con respecto al tamaño de partícula, exhibe una disminución bastante importante, con un promedio de tan sólo 25 μm que puede observarse en la figura 3.17, donde es evidente que sólo los intervalos de tamaños más pequeños tienen relevancia en la frecuencia.

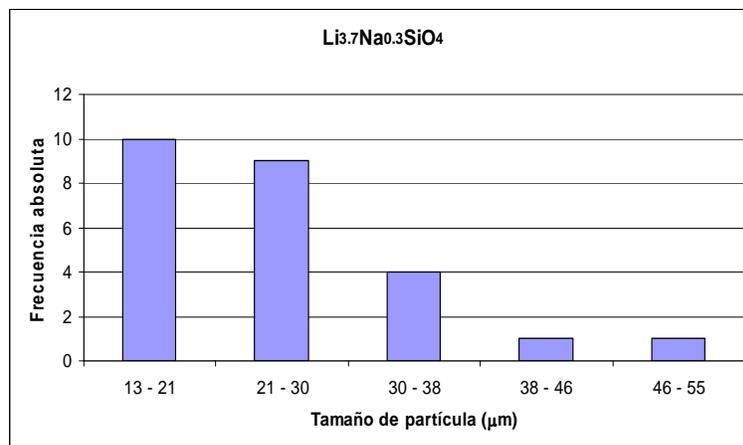


Figura 3.17. Histograma mostrando las distribuciones de partícula del $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$

En resumen lo que se obtiene del análisis de microscopía electrónica de barrido, es que con la adición de sodio al silicato de litio, la morfología es claramente modificada. El cerámico parece ir fragmentando al adicionar mayor cantidad de sodio; observándose aglomeraciones en lugar de piezas sólidas homogéneas (figura 3.18). Caso diferente es la muestra $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ que tiene un comportamiento atípico en relación a los otros dopajes. En general la presencia de sodio inhibe la sinterización del material, generando con ello partículas de un menor tamaño.

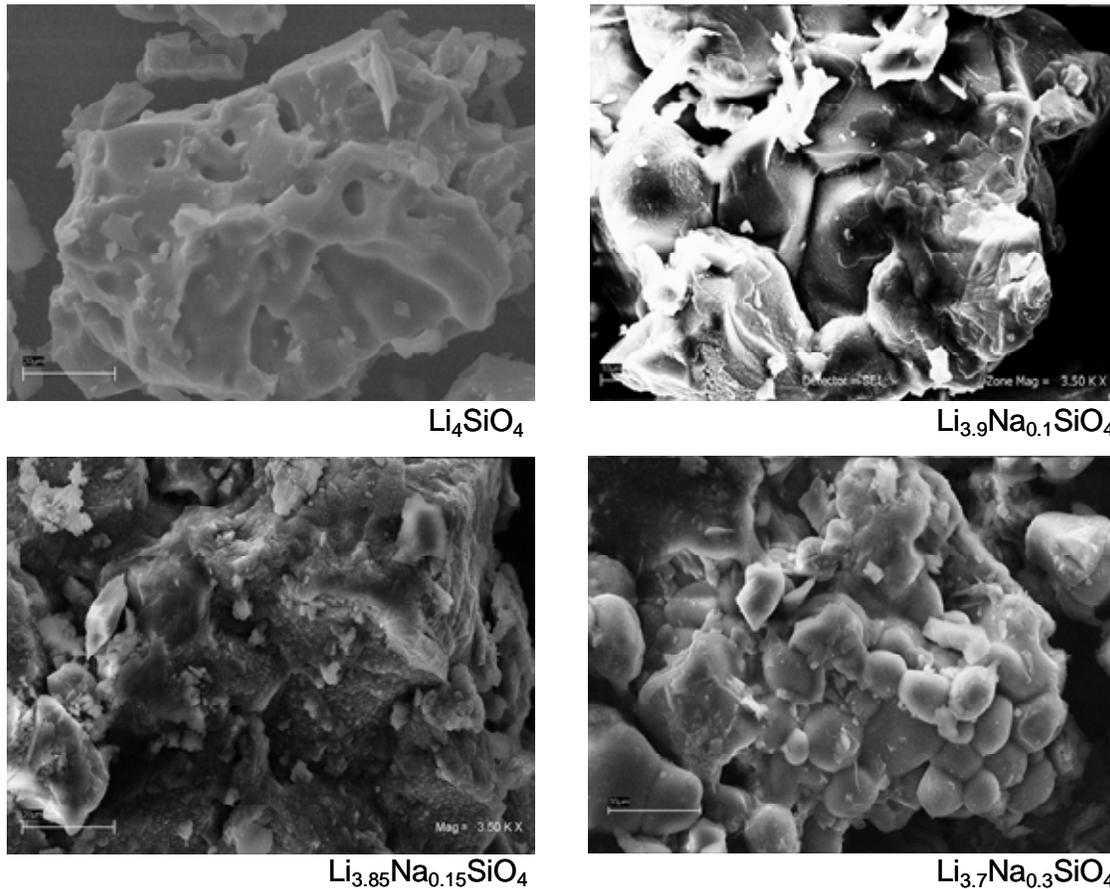


Figura 3.18. Imágenes comparativas de la morfología y tamaño de partícula en función de la adición de sodio en el Li_4SiO_4

Como resultado de ésta aparente fragmentación de las partículas por la adición de sodio, se podría esperar un incremento en el área superficial, lo cual podría favorecer la absorción de CO_2 . En la siguiente sección, se presentan los resultados de área para cada una de las muestras.

3.5 Adsorción de nitrógeno, BET

Este estudio proyecta los resultados de área superficial para las muestras, por medio de la medición del volumen de Nitrógeno adsorbido. Los valores derivados del análisis permiten obtener una tendencia de variación del área superficial, ya



que dichos valores se encuentran en una zona de alto índice de error para la técnica (0-10 m²/g); ya que una alta precisión sólo se puede lograr a partir de valores de 10 m²/g y el valor más alto para las muestras sintetizadas es cerca de 6 m²/g. En la tabla 3.3 se presentan los valores generados por el equipo y el valor de sodio relacionado con los mismos.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Na (atómico)
Li ₄ SiO ₄	2.845	0
Li _{3.9} Na _{0.1} SiO ₄	1.0846	0.07 ≈ 0.1
Li _{3.85} Na _{0.15} SiO ₄	3.1977	0.16 ≈ 0.15
Li _{3.8} Na _{0.2} SiO ₄	1.254	0.21 ≈ 0.2
Li _{3.7} Na _{0.3} SiO ₄	6.1613	0.26 ≈ 0.3

Tabla 3.3. Valores de Área BET para el Li₄SiO₄ y sus soluciones sólidas
Li_{4-x}Na_xSiO₄

Como se anticipó en microscopía electrónica de barrido, el área superficial se ve incrementada al adicionar la cantidad de sodio, pues al parecer el sodio inhibió la sinterización de las partículas. Además de que por efecto de diferencia de radios atómicos, se crean tensiones mecánicas, que para ser compensadas y reducir el nivel de energía el cerámico tiende a fragmentarse. A través de la figura 3.19 resulta fácil observar la tendencia de variación del área.

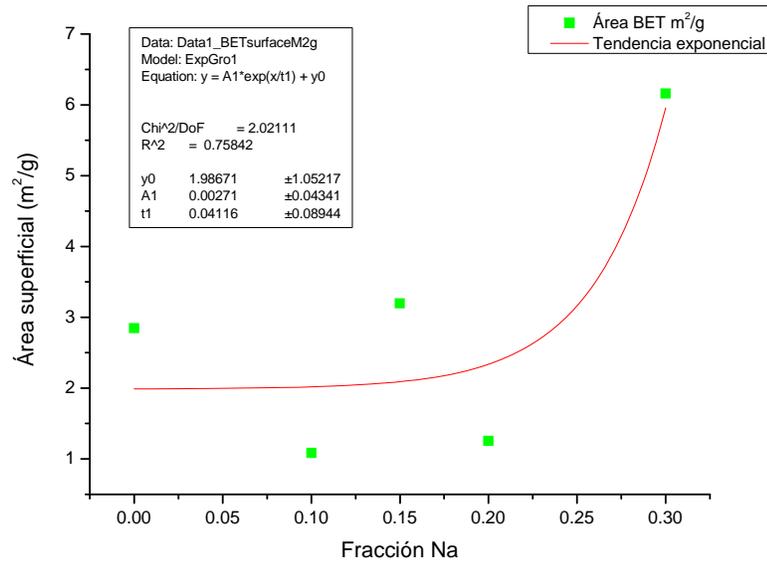


Figura 3.19 Correlación de área BET para el Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$

3.6 Análisis termogravimétrico

Es en ésta etapa donde se terminan de caracterizar las muestras y se realiza un análisis que lleva a conocer si los materiales propuestos son realmente una opción en el ambito de los cerámicos captores de CO_2 y al entendimiento del efecto del dopaje con sodio en el Li_4SiO_4 .

3.6.1 Análisis dinámico en atmósfera de aire

El análisis termogravimétrico dinámico realizado en una atmósfera de aire, permite conocer la respuesta de las muestras, al ser sometidos a diferentes temperaturas. A través del gráfico presentado en la figura 3.20, se determina que tan térmicamente estables son las muestras seleccionadas. Cabe señalar que las muestras resisten bien hasta 1000°C , temperatura que ni siquiera se alcanzará durante su funcionamiento, por lo que se puede decir que, al menos por estabilidad, pueden usarse los mencionados materiales para buscar capturar el CO_2 .

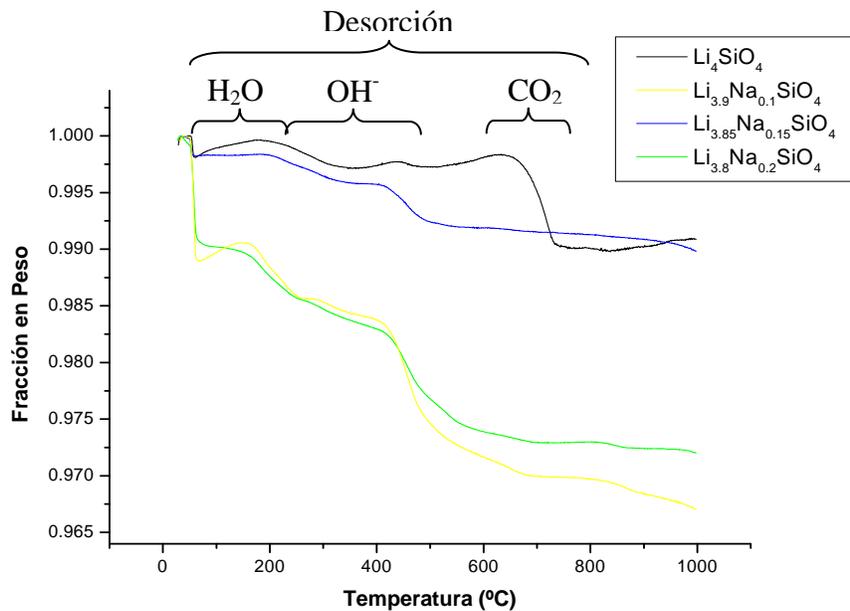


Figura 3.20. Análisis termogravimétrico dinámico en aire

Por efecto del aumento en la temperatura se presentan tres procesos en las muestras; el primero y a menor temperatura, la eliminación de agua superficial, es decir deshidratación. En segundo lugar, se presenta la deshidroxilación, perteneciente al agua descompuesta y unida por enlaces covalentes. Finalmente se observa una pequeña descarbonatación por efecto de la absorción del gas en condiciones ambientales. En conjunto, las pérdidas en peso relacionadas con los procesos descritos anteriormente, no representan más del 4% en peso, lo que habla de una alta estabilidad de los materiales.

3.6.2 Análisis dinámico en atmósfera de CO₂

Aunque cualitativamente, este primer análisis permitió determinar que las muestras realmente tienen la capacidad de capturar el CO₂. Al adicionar sodio en los distintos cerámicos, se presenta un claro incremento en la absorción de CO₂ que es posible apreciar en la figura 3.21. Los cerámicos Li_{3.85}Na_{0.15}SiO₄ y el Li_{3.8}Na_{0.2}SiO₄ absorben prácticamente el doble, que la muestra sin dopar (Li₄SiO₄);



sin embargo, la adición de sodio parece incrementar la descomposición de los cerámicos a altas temperaturas ($T \geq 750^\circ\text{C}$).

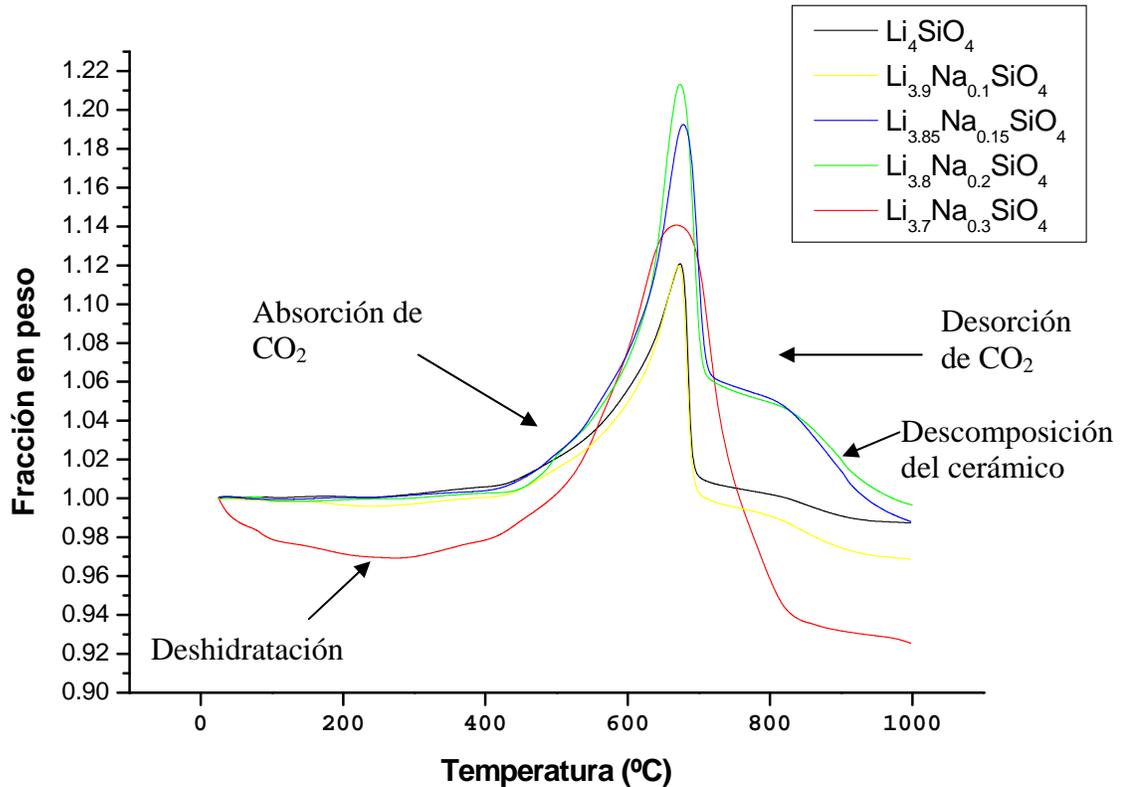


Figura 3.21. Análisis termogravimétrico dinámico, descriptivo del Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$

A continuación se desglozan los aspectos principales de los diferentes procesos observables en los termogramas dinámicos.

Deshidratación. Es evidente para la muestra $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$ que puede fácilmente hidratarse, ya que presentan una pérdida de peso a temperaturas donde la evaporación y el rompimiento de enlaces hidróxilo están presentes, por lo que se asocia a un proceso de deshidratación. Después de tres semanas de su síntesis y



primer medición, las muestras con mayor contenido de sodio presentaron una hidratación importante como había ocurrido con el $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$; por lo que se puede inferir que la presencia de sodio, beneficia la hidratación e incluso se hidroxila como puede constatarse en los análisis de espectroscopía de infrarrojo y en el termograma en aire.

Absorción. Desde los 400 y hasta los 650 °C, el termograma demuestra que el Li_4SiO_4 y sus soluciones sólidas son capaces de absorber, en mayor o menor grado, CO_2 ; obteniendo absorciones hasta de un 20% en peso; no obstante, es sólo un análisis cualitativo, para conocer la cantidad que verdaderamente puede ser capaz de absorber cada material, fueron necesarios los análisis isotérmicos que se desarrollan en la siguiente sección. (Ver sección 3.6.3).

Desorción. La temperatura donde se presenta la desorción del gas es entre los 650 y 700 °C, se aprecia como una caída en la fracción en peso y se mantiene prácticamente igual para cada una de las muestras. Es en esta etapa cuando ocurre la reacción 1.2 en sentido inverso.

Descomposición del cerámico. Se observa un cambio de pendiente en la pérdida en peso del material, lo que ocurre es que a esta temperatura (700-850 °C), están compitiendo los procesos de desorción-absorción y la sublimación del litio; incluso pareciera reducirse su velocidad de descomposición y hasta tener un pequeño aumento ya que el litio que está sublimando reacciona con el CO_2 , precipita y vuelve al cerámico. En el caso de la muestra $\text{Li}_{3.7}\text{Na}_{0.3}\text{SiO}_4$ la descomposición rebasa la cantidad inicial de muestra, lo que hace pesar que a mayor cantidad de sodio en la muestra la sublimación del litio se facilita por el mismo efecto del espaciamiento que la diferencia de radios creó.



3.6.3 Isotermas de absorción

Para realizar los estudios cinéticos solo se tomaron tres muestras comparativas que son el Li_4SiO_4 , el $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ y el $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$, ya que se quiere estudiar el comportamiento del cerámico sin que exista adición de sodio y el efecto que tiene tal adición. Se optó por las mencionadas soluciones sólidas porque fueron las que en el análisis dinámico mostraron, cualitativamente, el mejor comportamiento en relación a la absorción del gas.

a) Li_4SiO_4

En las isotermas de absorción de CO_2 (figura 3.22) se observa un incremento en la capacidad de captura conforme aumenta la temperatura. Para la temperatura de 650°C se observa que el cerámico alcanza el equilibrio llegando a su máxima capacidad de captura, que es de 23.04%. Sin embargo está ya cercano al proceso de desorción pues, de acuerdo al análisis termogravimétrico dinámico, el conjunto de silicatos alcanzó la desorción entre los $650\text{-}700^\circ\text{C}$, aunque en este caso aun no se hace evidente. En ésta figura, se presenta la evolución del material al estar sometido a diferentes temperaturas, siendo apreciable un aumento en la velocidad de absorción al cambiar la pendiente lo que indica, que la temperatura activa el proceso de captura.

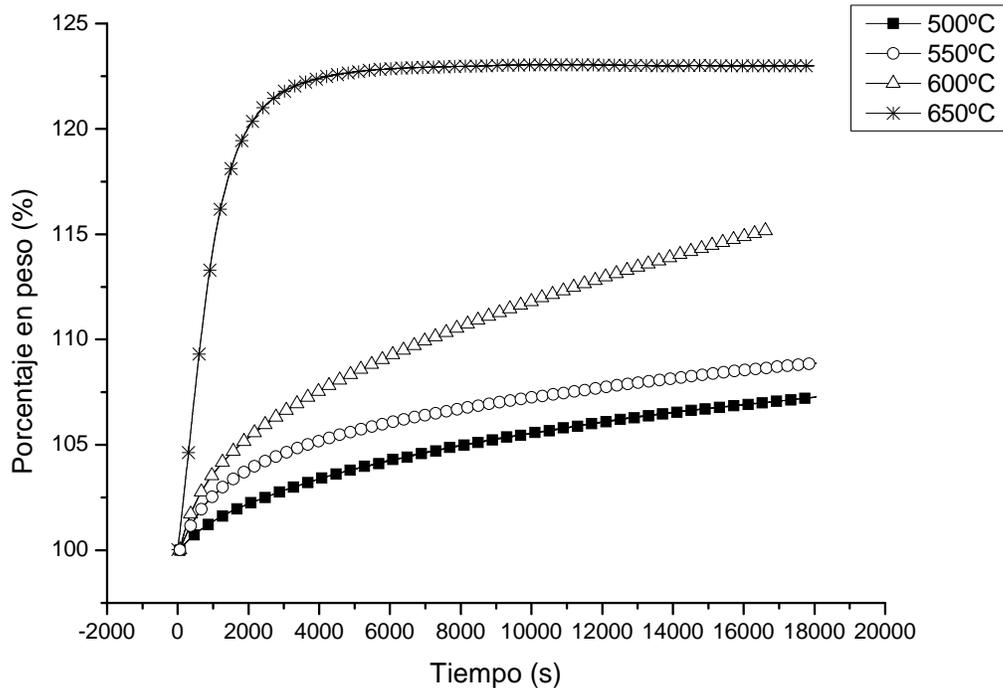


Figura 3.22 Isothermas de absorción comparativas para el Li_4SiO_4

Cada una de estas curvas de absorción fue ajustada a un modelo de doble exponencial (figura 3.23) $y = Ae^{-k_1x} + Be^{-k_2x} + C$; cada exponencial representa un punto de inflexión y por tanto dos procesos involucrados, que de acuerdo al planteamiento realizado para este trabajo, se trataría de la absorción superficial y difusión. Los parámetros A y B del ajuste, así como las constantes, son negativos pues describen una exponencial creciente.

Es apreciable el crecimiento de las constantes en función a la temperatura así que, se determinará si presentan una tendencia lineal, para poder evaluarlas a través del modelo de Eyring que relaciona la dependencia de la temperatura con la reacción de una mezcla de fases por medio de las constantes cinéticas de reacción (ver sección de análisis cinético 3.6.4).

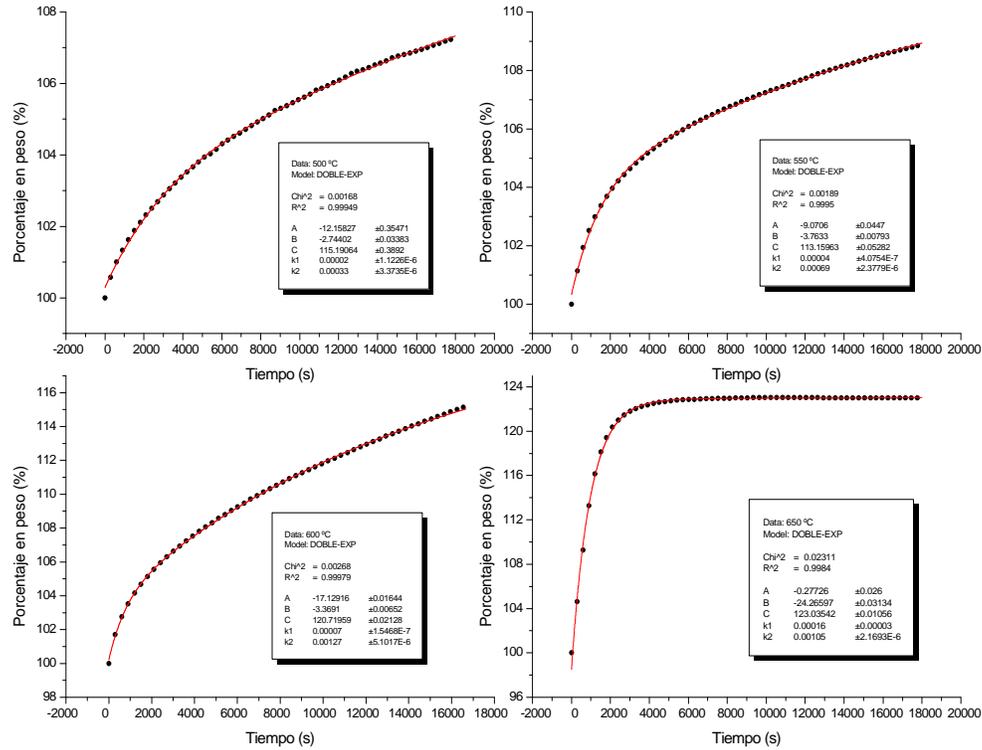


Figura 3.23. Ajuste doble exponencial en isotermas del Li_4SiO_4

b) $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

En el caso de la primer solución sólida analizada por termogravimetría, la capacidad de captura es mucho más importante que en el caso del silicato de litio puro. Es decir, esto es un indicador de que al introducir sodio en el cerámico, se facilita la captura del gas, promoviendo la movilidad de los cationes al aumentar los espacios interatómicos en cuanto a la absorción difusiva e incluso superficialmente por la mayor reactividad del sodio. Tales resultados se muestran en la figura 3.24.

La capacidad máxima absorbida para este cerámico es de 34% en peso, casi igualando la capacidad teórica del ortosilicato de litio que es de un 36.7%, por lo que se le puede conferir el adjetivo de buen captor de CO_2 , incluso en relación con otro tipo de cerámicos.

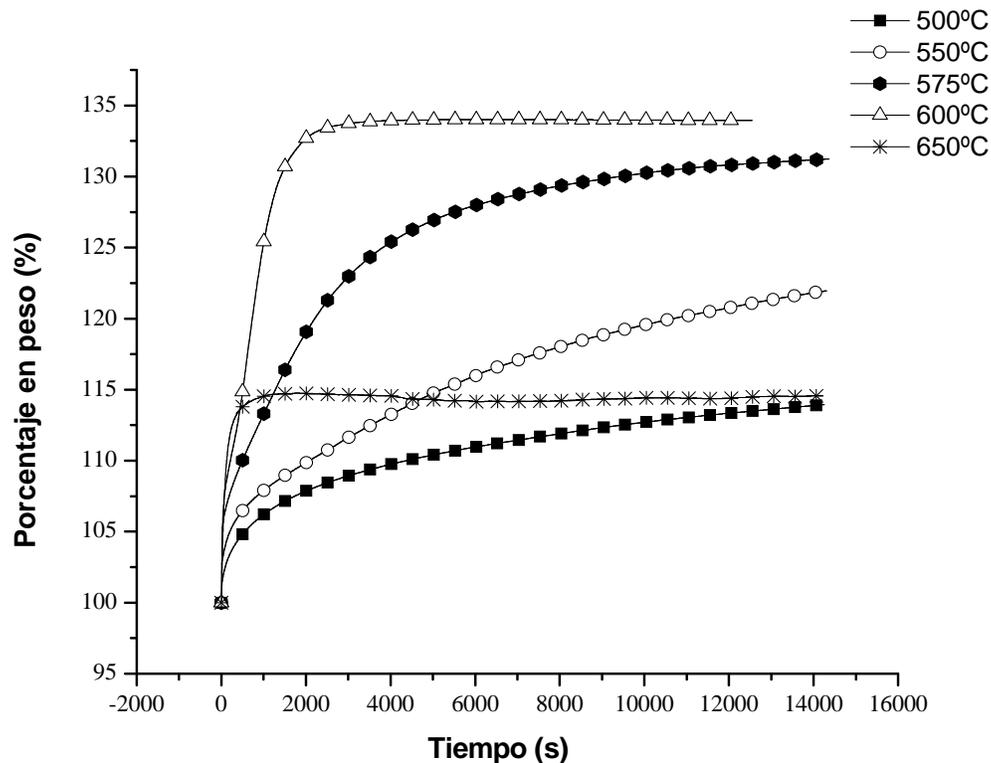


Figura 3.24 Isotermas de absorción comparativas para el $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

Al comparar las isotermas de absorción, la cinética también se ve favorecida en este caso y los parámetros obtenidos con el ajuste a la doble exponencial que se muestra en la figura 3.25. Sin embargo en la isoterma a 650°C se visualiza un decaimiento importante en su captura, de hecho ni siquiera alcanza a llegar a un equilibrio o alcanzar su máxima capacidad de absorción; lo cual conlleva a la intervención de un tercer proceso, la desorción. Esto es, al adicionar sodio en el silicato, la temperatura de desorción se reduce y ésta misma entra en competencia con la absorción. El análisis cinético se desarrollará completo al término de la descripción de los resultados de las isotermas, en el que se explica entonces, el uso de una doble exponencial aún cuando un tercer suceso está modificando el comportamiento de la isoterma.

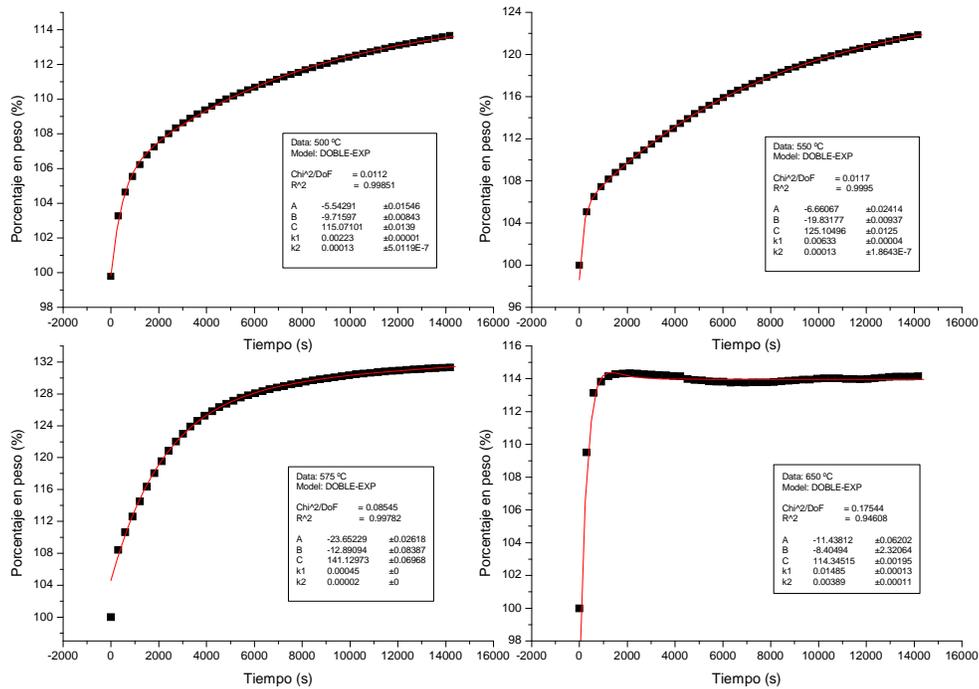


Figura 3.25 Ajuste doble exponencial en isotermas del $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$

c) $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

La segunda solución sólida analizada, comparte el mismo comportamiento con $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$, con ciertas modificaciones en su cinética e igualmente tiene una capacidad de captura de un 34% en peso como se observa a los 600°C en la figura 3.26. Además de presentar una caída aun más evidente en la muestra a 650°C lo que soporta la idea de la reducción en la temperatura de desorción por adición de sodio.

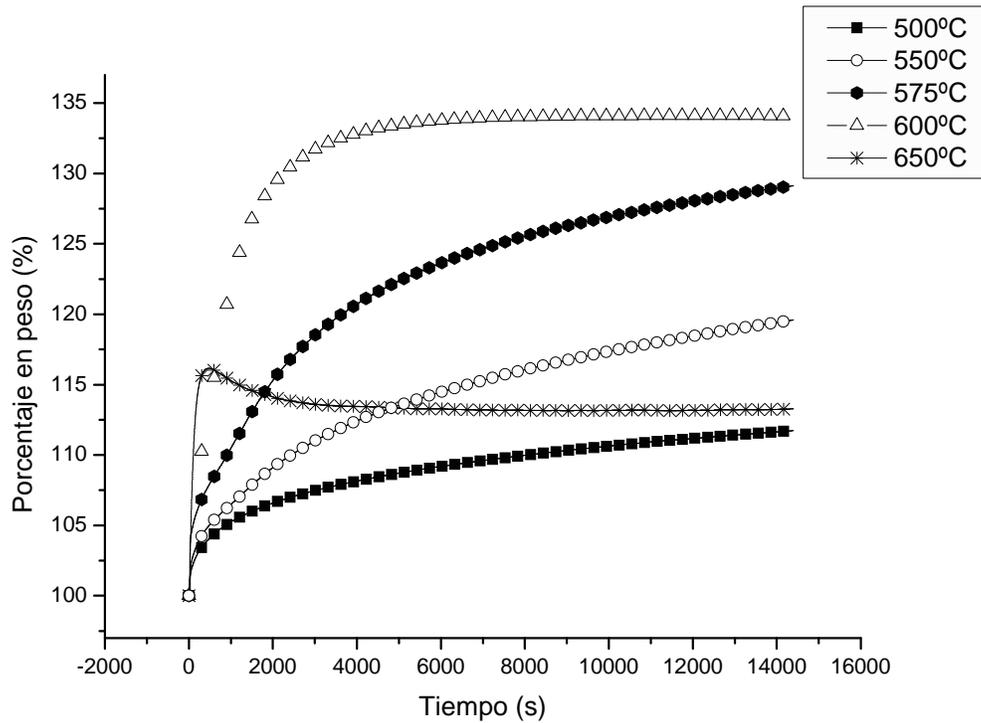


Figura 3.26 Isotermas de absorción para el $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

En cuanto a los ajustes exponenciales, presenta la misma tendencia de aumento en los valores de las constantes, así que continúa siendo mejorada la absorción. Caso especial es la muestra sometida a 650°C en el que los parámetros A y B están siendo modificados, ya no son ambos negativos; lo cual es aún permisible porque la desorción esta siendo punto clave en este proceso y definitivamente ya no presenta un incremento en peso por acción de la difusión, que aunque sigue compitiendo, es la desorción la que mayoritariamente actúa. Los resultados anteriores se presentan en la figura 3.27.

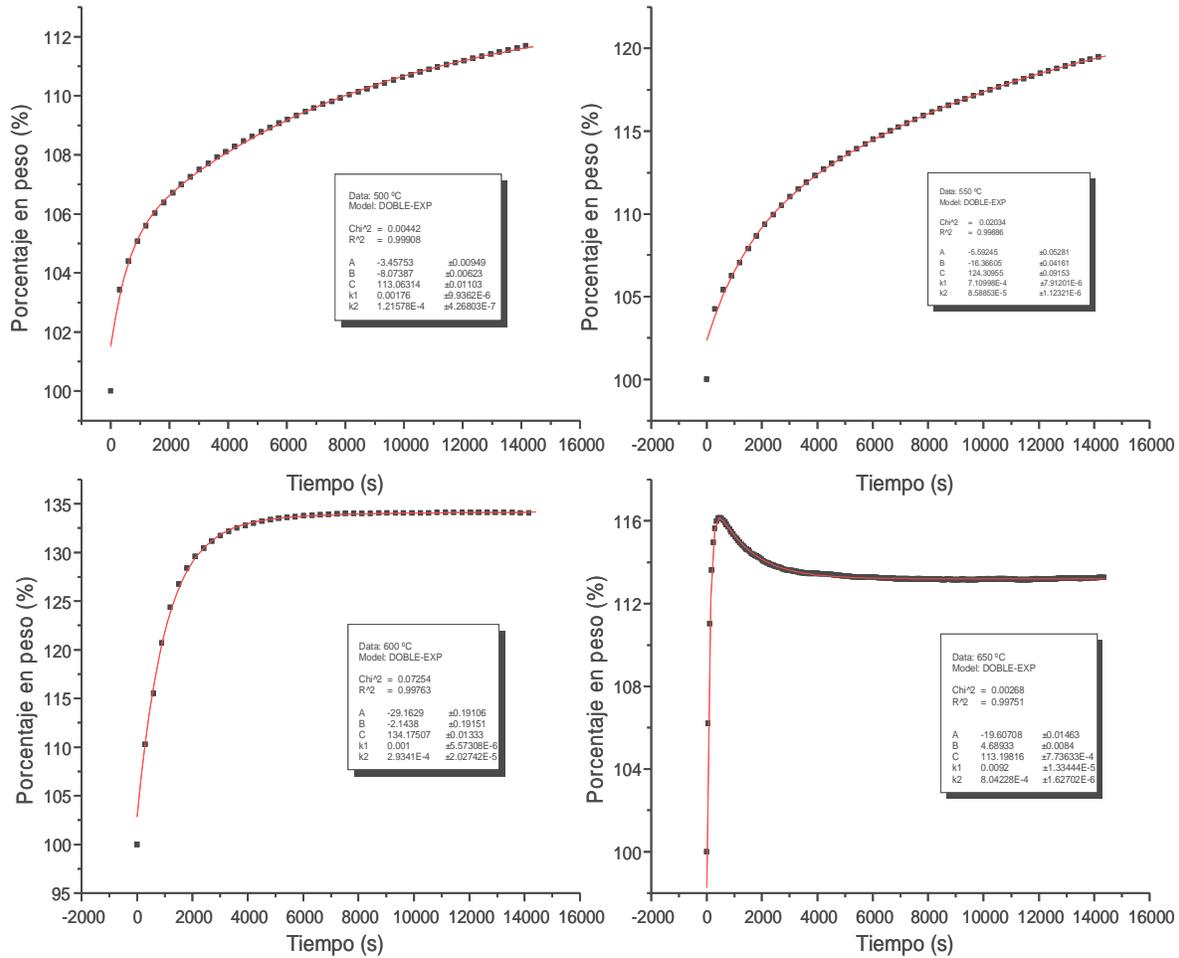


Figura 3.27 Ajuste doble exponencial en isotermas del $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

Análisis de ajuste exponencial. Como se señaló anteriormente, se aplicó para todos los casos un modelo de doble exponencial que determinara el comportamiento de las muestras en sus diferentes casos. Aún cuando a altas temperaturas se presentará de forma importante el proceso de desorción, lo que involucra entonces tres procesos, continuo siendo aplicado tal modelo. Lo anterior se sustenta en relación a los resultados que son presentados en la figura 3.28.

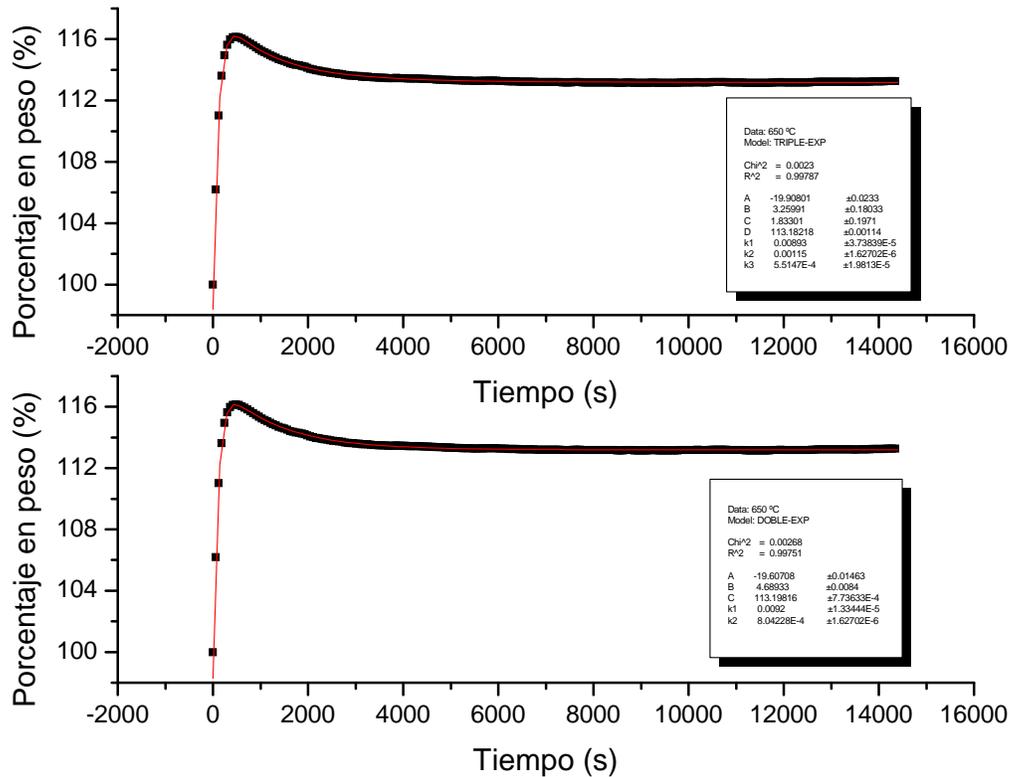


Figura 3.28 Isothermas comparativas para una doble y triple exponencial del $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

Al aplicar un ajuste por doble y por triple exponencial, ambos modelos ajustan adecuadamente. Comparando los valores de las constantes, se encuentra que el orden de magnitud de las constantes k_1 y k_2 de la triple exponencial, son del mismo orden que la k_1 para el caso de la doble exponencial; a su vez k_3 de la triple exponencial es equiparable a k_2 de la doble exponencial. Resultado del análisis de estos datos y ya que ambas describen de forma apegada el caso, se llegó a la explicación de que la k_1 de la doble exponencial, engloba los procesos que describen las constantes k_1 y k_2 de la triple, esto porque la difusión “enmascara” la absorción y se llevan a cabo en forma casi inmediatea, del mismo modo k_3 de la triple exponencial, describe exactamente el mismo comportamiento que k_2 de la exponencial de segundo grado, siendo un proceso claramente definido. Por lo que se dice entonces que, $k_{1(\text{DobleExp})} = k_{\text{global}} = (k_1 + k_2)_{(\text{TripleExp})}$ para la primer parte del proceso, más k_2 para la desorción.



Para englobar el comportamiento de los cerámicos, a manera de síntesis, se observa que el dopaje con sodio en el ortosilicato de litio incrementa en alto grado la cinética y capacidad de captura. A 600°C, que es la temperatura en la que los cerámicos dopados presentan su máxima absorción, la captura de CO₂ es prácticamente tres veces mayor en los cerámicos dopados con sodio, en comparación con el Li₄SiO₄ (figura 3.29).

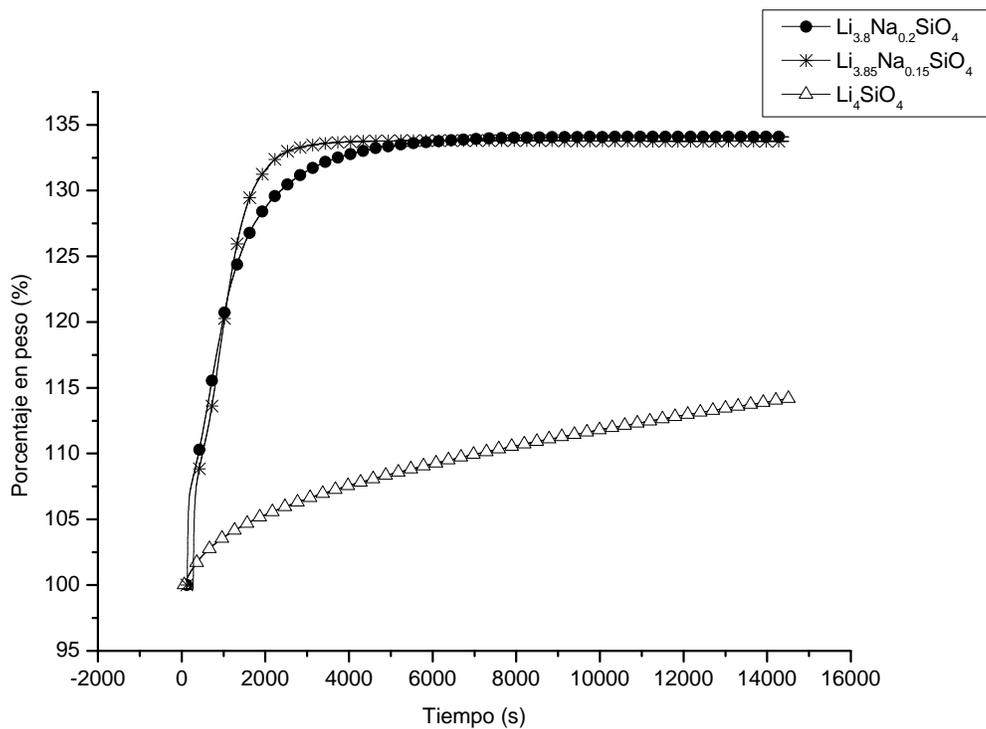


Figura 3.29 Isotermas de absorción de CO₂ a 600°C

Aún comparando las isotermas en el que las tres muestras tienen su máxima capacidad de absorción (600°C para los cerámicos con sodio y 650°C para el Li₄SiO₄), es apreciable que las muestras con dopaje pueden absorber más CO₂ respecto al Li₄SiO₄ (figura 3.30). Aunque para ambos dopajes el máximo de absorción se encuentra en un 34% en peso, su diferencia radica en la cinética de reacción, que es más rápida para el Li_{3.85}Na_{0.15}SiO₄.

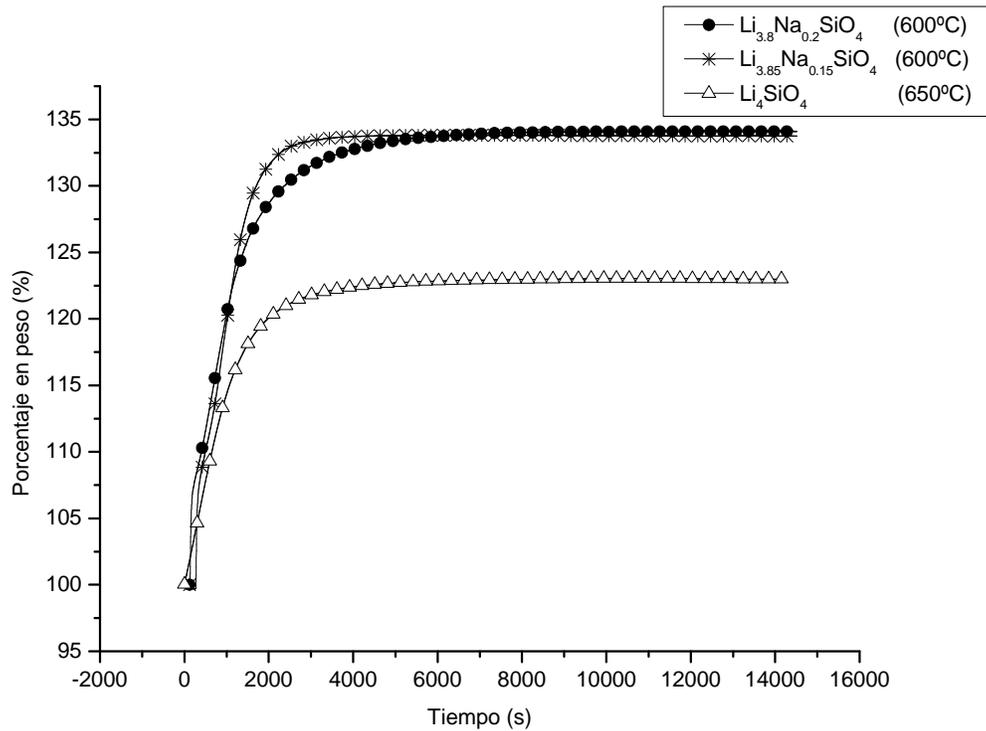


Figura 3.30. Isotermas comparativas para los casos en que los cerámicos presentan su máxima capacidad de captura

3.6.4 Análisis cinético

La absorción de CO_2 se divide entonces en tres secciones, la reacción en superficie representada por k_1 , la reacción por difusión y para ciertos casos la desorción, englobadas en k_2 .

De acuerdo a los valores obtenidos en las constantes cinéticas (k_1 y k_2), el comportamiento que describen las diferentes isotermas de absorción, es un constante incremento en la velocidad de reacción, conforme se adicionó sodio y se aumentó la temperatura; ya que la temperatura provee de la energía requerida para llevar a cabo la reacción, efecto que está íntimamente ligado a la composición del cerámico.



Para establecer la relación entre la entalpía de reacción con la temperatura, se toma el modelo de Eyring

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \tag{3.1}$$

y se identifica la linealidad de ese comportamiento a través de las constantes cinéticas con respecto a la temperatura. El camino que siguen las constantes ya aplicadas al modelo de Eyring, se presentan en las siguientes figuras, siendo la figura 3.31 la correspondiente a k_1 y la figura 3.32, a la segunda etapa con k_2 .

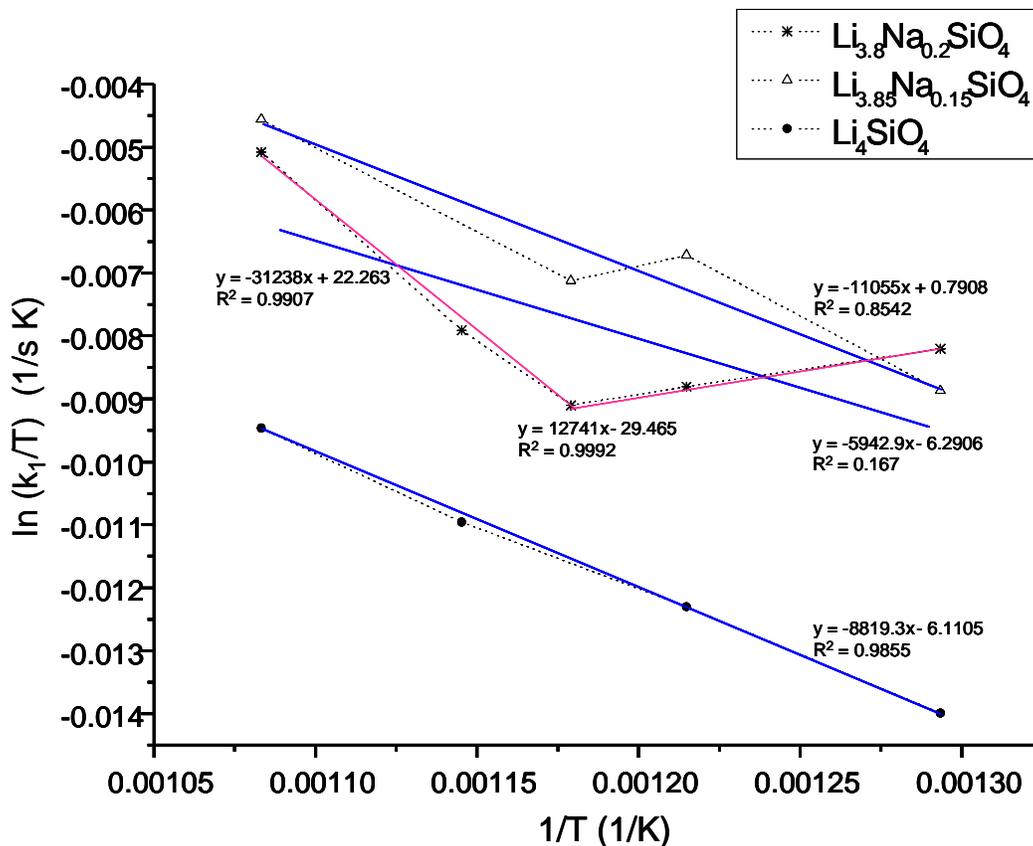


Figura 3.31. Ajuste por modelo de Eyring a la etapa de reacción superficial (k_1) para: Li_4SiO_4 , $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

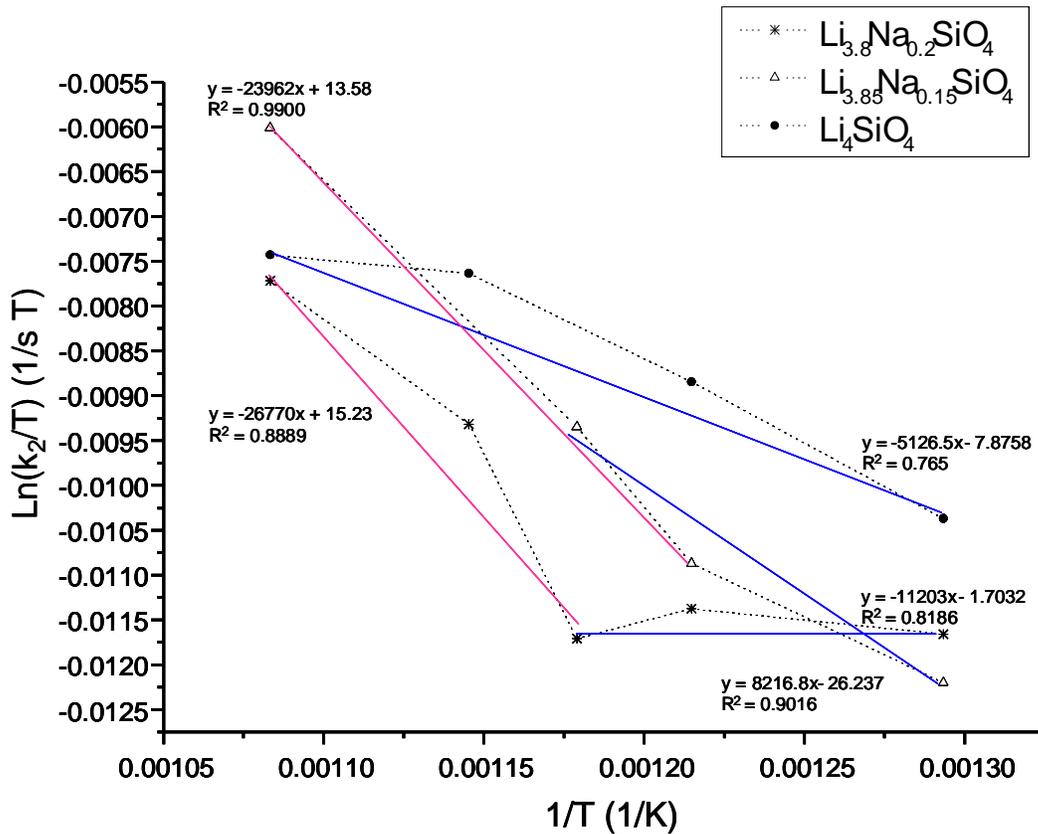


Figura 3.32. Ajuste por modelo de Eyring a la etapa de reacción por difusión (k_2) para: Li_4SiO_4 , $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

La tendencia general del comportamiento de la entalpía de reacción, es incrementar su valor al aumentar el contenido de sodio en la muestra. Sin embargo es necesario hacer un análisis puntual a la muestra $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$, ya que presenta un comportamiento que podría verse fuera de la tendencia, pero es totalmente descriptivo de los procesos que se están llevando a cabo en el cerámico.

Para comenzar, debemos centrarnos en los valores obtenidos a partir de las constantes k_1 , el valor de la entalpía de activación de $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ decrece con respecto a $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$, esto se explica porque sobre la muestra $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$, la desorción tiene un efecto más importante que en el otro dopado, pues el mayor



contenido de sodio “desestabiliza” al cerámico. La desestabilización se genera al facilitar la movilidad de los cationes que, por un lado mejora la captura al aumentar las probabilidades de contacto con el gas pero, también ocasiona que la desorción ocurra con mayor facilidad, más aún con respecto al Li_4SiO_4 . Por lo que es apreciable que hasta un contenido nominal de $\text{Na} = 0.15$, la difusión puede contrarrestar el efecto de la desorción. Así que tanto el valor de k_1 , como k_2 en el caso de $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ tiene influencia importante del proceso de desorción lo que afecta la linealidad. Si se divide en dos partes la línea para el $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ de la figura 3.31, se pueden obtener dos pendientes y dos entalpías de activación por lo que se toma la mayor de ellas para representar la energía que deberá ser vencida para realizar la absorción. Con ello se conserva la tendencia de aumento en la entalpía de activación que se predijo y para fines comparativos, es la que se muestra en la tabla 3.5 junto con las entalpías de activación de las otras muestras.

Enfocando ahora el análisis a las entalpías dadas por k_2 , se realizó la división de las tendencias, pues como se preasumió, sobre k_2 esta fuertemente asociado a la acción de la desorción. La primera etapa tiene un comportamiento muy parecido al caso k_1 . La entalpía de todas las muestras aumenta significativamente, lo que significa que el proceso difusivo requiere más energía que la reacción en superficie, por lo que es coherente que la captura del gas se vea beneficiada por el aumento de la temperatura. Y nuevamente, $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ tiene un decremento en la entalpía de activación por el mismo efecto de la desorción sobre ella.

En la segunda etapa recae solamente la desorción, por lo que se obtiene valores únicamente para los cerámicos dopados con sodio, los cuales tienen un comportamiento muy similar siendo, como era de esperarse, ligeramente mayor el de la muestra $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$ que vino acarreado este efecto desde el inicio.



	Entalpía por k_1	Entalpía por k_2	
	(KJ/mol)	Difusión (KJ/mol)	Desorción (KJ/mol)
Li_4SiO_4	73.32	42.62	_____
$\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$	91.91	93.14	199.22
$\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$	259.71	68.31	222.57

Tabla 3.5. Entalpías de activación para el proceso de absorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 , $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{0.15}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{3.8}\text{Na}_{0.2}\text{SiO}_4$

Por lo anterior se infiere que conforme aumenta el contenido de sodio en el cerámico, tanto la cinética como la entalpía de reacción aumentan, por lo que la capacidad de captura del ortosilicato de litio se modifica en forma positiva, al adicionar sodio en forma intersticial, en otras palabras, al formar soluciones sólidas del tipo $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$.



4 Conclusiones y perspectivas

4.1 Conclusiones

Después de haber realizado el análisis de cada aspecto que caracteriza los cerámicos sintetizados para la presente investigación, se llegó a las siguientes conclusiones.

El primer punto esencial en este trabajo fue llegar a la síntesis del ortosilicato de litio y las soluciones sólidas con sodio que guardan la fórmula general, $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. Dicha síntesis se llevó a cabo exitosamente a través de método de coprecipitación. Los resultados fueron comprobados por el análisis de difracción de rayos X. Aunque en la síntesis se consideraron cantidades estequiométricas y un exceso de 5% litio para compensar las pérdidas por sublimación, la relación atómica nominal no fue alcanzada al 100%. Sin embargo, se pudieron determinar las relaciones entre los elementos del compuesto a través de absorción atómica.

De los resultados de difracción de rayos X también fue posible obtener el límite de solubilidad por la adición de sodio; alcanzándolo a una proporción nominal de $\text{Li}_{3.9}\text{Na}_{0.1}\text{SiO}_4$ correspondiente a $\text{Li}_{3.78}\text{Na}_{0.07}\text{SiO}_4$ de acuerdo al análisis de absorción atómica.

El análisis por microscopía electrónica de barrido permite asegurar que las muestras presentan cambios en su morfología y fragmentación, conforme se adiciona sodio en el ortosilicato de litio, prediciendo un aumento en área superficial. Tal segmentación ocurre por la inhibición de la sinterización y las tensiones creadas por la diferencia de tamaño entre el litio y el sodio que lo sustituye en la red. El aumento en área de superficie de contacto, se comprobó a través de la técnica BET, llegando a determinar que conforme aumenta el sodio contenido en los cerámicos, la tendencia fue incrementar el área superficial del material.



En conjunto, las técnicas de caracterización, permitieron realizar la selección de las muestras que mejor absorción presentaron y continuar con el análisis correspondiente dando indicios, como en IR, que eran capaces de realizar tal captura, al observar los grupos funcionales presentes en cada silicato sintetizado. Se obtiene también que a mayor cantidad de cationes en las muestras, la capacidad de absorción aumenta, pues son los cationes los que interaccionan con el CO₂ y evidentemente la mayor presencia de estos en el silicato, mejora su captura.

Los análisis termogravimétricos dinámicos dejaron ver que la mayor absorción del gas se produce en las muestras con alto contenido en sodio y una relación de cationes alta, esto es para las muestras Li_{3,85}Na_{0,15}SiO₄ y Li_{3,8}Na_{0,2}SiO₄. Además son muestras que son térmicamente estables hasta los 1000°C.

El objetivo final, y tal vez el de mayor importancia, fue el estudio cinético. Se evaluaron las constantes de reacción por medio de un modelo de doble exponencial dado por $y = A \exp^{(-k_1x)} + B \exp^{(-k_2x)} + C$. Esto porque se llevan a cabo, preferentemente, dos procesos. El primero corresponde a la reacción en superficie entre los elementos alcalinos y el CO₂, el segundo un proceso de difusión de los cationes. Existe un tercer proceso involucrado que es la desorción, el cual, tiene un efecto de desaceleración, presentándose con mayor impacto en la muestra Li_{3,8}Na_{0,2}SiO₄ debido precisamente a que tiene más sodio en su estructura lo que desestabiliza la muestra. Sin embargo, aún así esta muestra puede describirse por una doble exponencial al englobar en una de las constantes dos procesos; el de difusión y desorción, mientras que la otra constante involucra tan sólo la reacción de absorción superficial. En las demás muestras el impacto no es tan alto, pues compite con la difusión y esta misma la enmascara.

Por tanto, en cuanto a cinética se refiere, la tendencia fue el incrementar la velocidad de reacción por dos factores. El primero por el aumento en la cantidad de sodio, pues dicho elemento, tiende a aumentar el espacio



interatómico por su tamaño y permitió facilitar la movilidad de los cationes volviendo al material más reactivo al dejar los átomos más “disponibles” para reaccionar con el CO_2 . El segundo y más evidente efecto observado por el análisis cinético fue el incremento en la velocidad de reacción al elevar la temperatura ya que activa el proceso difusivo y provee de la energía requerida para realizar la reacción.

En cuanto a las entalpías de activación, calculadas por el modelo de Eyring. Se concluye que el hecho que la cinética aumente, no va relacionada a una disminución en la energía requerida sino que, en este caso, el factor que benefició la aceleración de la cinética, está aumentando la energía necesaria para realizar la reacción. Es decir al aumentar el sodio en el cerámico aumenta también la entalpía de activación. Y dentro de los procesos englobados en el modelo matemático, es la difusión la que requiere de mayor energía, y por lo tanto es la etapa limitante de todo el proceso global.

De aquí que el ortosilicato de litio al ser dopado con sodio, representa una ventaja importante incrementando su capacidad de captura hasta en un 20%, por lo que este cerámico figura como una opción efectiva para la absorción de CO_2 por su alta eficiencia y por el incremento en la velocidad de reacción lo que va de la mano a un ahorro en costo.

4.2 Perspectivas

Ya que en la actualidad se buscan métodos para la reducir el CO_2 y tratar de contribuir a contrarrestar el efecto invernadero, es importante que este tipo de investigaciones se lleven a un nivel de producción industrial y que pueda tener un impacto en el quehacer diario en la sociedad.

Así que el siguiente paso en ésta investigación sería evaluar las soluciones sólidas del ortosilicato de litio a mayor escala ya que son conocidas las propiedades que debe tener el material para obtener el resultado esperado.

Sin embargo el presente trabajo representa un avance en la investigación del área de los materiales con impacto ambiental y es la base para llevar este tipo de materiales al uso en gran escala usándose en filtros y torres empacadas por su facilidad de manejo y alta ciclabilidad lo que conlleva a un ahorro con respecto a otros materiales.

Además, al ser desorbido el CO_2 , puede ser aprovechado como materia prima para diversos procesos, incluso de la industria alimentaria, para gasificar refrescos y cerveza, o en la en la obtención de la cafeína, en el proceso de descafeinado del café. ya que se obtiene puro y de forma controlada. También, el CO_2 es usado industrialmente en máquinas frigoríficas o congelado como hielo seco, en la producción de productos químicos como la urea y el metanol, para la obtención de atmósferas inertes.

El uso que en los últimos años ha cobrado más importancia, ya que se ha ido abaratando por el constante incremento en los precios del crudo, es la inyección del CO_2 en pozos petroleros para la extracción y mejora del rendimiento del yacimiento, quedando sepulto el gas, evitando sea liberado a la atmósfera.

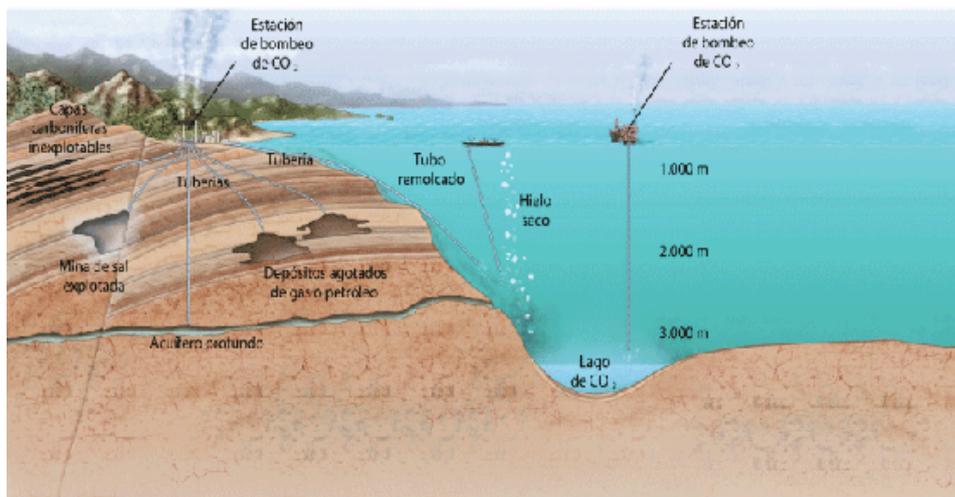


Figura 4.1. Inyección de CO_2 en pozos petroleros.⁵³



Otra manera de disponer del cerámico cuando su eficiencia se ve reducida, es usar los productos de la reacción sin haber desorbido el CO_2 , es decir el carbonato de litio, Li_2CO_3 y el metasilicato de litio, Li_2SiO_3 , que como tal también tienen diversos usos industriales como:

Carbonato de litio:

Esmaltes, vidrios, barnices y cerámicas

Materia prima para síntesis de otros compuestos de Li

Catalizador de esterificación

Metalurgia extractiva de aluminio y uranio

Vidrios ópticos (grado óptico)

Barnices y tinturas

Revestimiento de electrodos de soldadura al arco

Metasilicato de litio:

Fundente

Esmaltes y barnices

Revestimiento para barras de soldadura

Ánodo de baterías de litio

Lo anterior cierra el ciclo de posibles contaminaciones por productos ya que en lugar de ser desechos se vuelven materias primas útiles en la industria, lo que convierte al material propuesto en una verdadera opción para resolver la descontrolada emisión de CO_2 a la atmósfera.



Bibliografía

1. http://maps.grida.no/go/graphic/greenhouse_effect
2. Keeling y Whorf 2001 en Global Environment Outlook 3 (PNUMA/Earthscan Publications 2002).
3. http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l_calenta/calentamiento_1.htm
4. CMCC (2005) Cuidar el clima. Guía de la Convención Marco sobre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto (edición revisada, 2005).
5. http://unfccc.int/files/essential_background/convention/status_of_ratification/application/pdf/unfccc_conv_rat.pdf
6. http://sepiensa.org.mx/contenidos/2005/l_calenta/calentamiento_3.htm
7. A.M. Wolsky, E.J. Daniels, B. J. Jody, U.S. Department of Energy; "Technologies for CO₂ capture from advanced power-generation systems", Report ANL/ES/CP/80346 (1993).
8. A. Macario, A. Katovic, G. Giordano, F. Iucolano, D. Caputo; "Synthesis of Mesoporous Materials for Carbon Dioxide Sequestration", *Microporous Mesoporous Mater.*, 81, 139-147 (2005).
9. V. Y. Dindore, D. W. F. Brillman, P. H. M. Feron, G. F. Versteeg; "CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor", *Journal of Membrane Science*, 235 (1-2) 99-109 (2004).
10. J.R. Hufton, S.G. Mayorga, S. Surcar; "Combined water gas shift reactor/carbon dioxide adsorber for use in a fuel cell system", *AIChE J.* 45, 248 (1999).
11. K. Nakawaga, T. Ohashi; "A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases", *J. Electrochem. Soc.* 145, 1344-1346 (1998).
12. M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa; "Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations", *J. Mater. Sci. Lett.* 21, 485-487 (2002).
13. H. Pfeiffer, P. Bosch; "Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)", *Chem. Mater.* 17, 1704-1710 (2005).
14. A. López-Ortiz, N.G. Pérez Rivera, A. Reyes-Rojas, D. Lardizabal-Gutierrez; "Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides", *Sep. Sci. Technol.* 39, 3559-3572 (2004).



15. T. Zhao, M. Ronning; "Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃", Chen, D. Chem. Mater., 19, 3294-3301 (2007).
16. I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer; "CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes", J. Phys Chem. C, 112, 6520-6525 (2008).
17. M. Kato; "CO₂ Separation Techniques Using Lithium Containing Oxide", Proceeding of the Sixth Workshop on the International Test Network for CO₂ Capture, Trondheim, 2004.
18. M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo, Y. Hagiwara; "Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2 (6) 467-475 (2005).
19. C. Gauer, W. Heschel; "Doped Lithium Orthosilicate for Absorption of Carbon Dioxide", J. Mater. Sci. 41, 2405-2409 (2006).
20. K. Essaki, M. Kato, H. Uemoto; "Influence of Temperature and CO₂ concentration on the CO₂ Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets", J. Mater. Sci. 40, 5017-5019 (2005).
21. M. Kato, K. Nakagawa; "New series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates, for Application as a High Temperature CO₂ Absorbent", Journal of the Ceramic Society of Japan. 109, 911-914 (2001).
22. M. Venegas, E. Fregoso, R. Escamilla, H. Pfeiffer; "Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect", Ind. Eng. Chem. Res. 46, 2407-2412 (2007).
23. R.B. Khomane, B.K. Sharma, S. Saha, B.D. Kulkarni; "Reverse Microemulsion Mediated Sol-Gel Synthesis of Lithium Silicate Nanoparticles Under Ambient Conditions: Scope for CO₂ Sequestration", Chem. Eng. Sci. 61, 3415-3418 (2006).
24. H. Mosqueda, C. Vasquez, P. Bosch, H. Pfeiffer; "Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)", Chem. Mater. 18, 2307-2310 (2006).
25. M. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizabal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A. Lopez Ortiz; "A New Synthesis Route to Li₄SiO₄ as CO₂ Catalytic/Sorbent", Catalysis Today 107-108, 863-867, (2005).



26. K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, H. Uemoto; "CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature", J. Chem. Eng. Japan, 37, 772-777 (2004).
27. H. Pfeiffer, E. Lima, P. Bosch; "Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}NaxZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture", Chem. Mater., 18, 2642-2647 (2006).
28. H. Pfeiffer, C. Vázquez, V.H. Lara, P. Bosch; "Thermal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}NaxZrO₃ Solid Solutions", Chem. Mater., 19, 922-926 (2007).
29. J.E. Rodríguez Páez; "Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 40, 173-184 (2001)
30. Huanosta, "Apuntes del Curso de Difracción", IIM, UNAM, México (2006).
31. D.A. Skoog, D.M. West; "Análisis instrumental", segunda edición, Mc. Graw Hill, 1989, págs. 446-496
32. http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg
33. http://www.fis.puc.cl/~rayosx/imagenes/d8_discover_tf_hrxrd_1415.jpg
34. N.L. Alpert, W.E. Keiser, H.A. Szymanski; "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", 2a. ed. Boston: Allyn and Bacon, 1972.
35. <http://www.ujaen.es/investiga/fqm323/Instrumentacion.htm>
36. D.A. Skoog, D.M. West; "Análisis instrumental", segunda edición, Mc. Graw Hill, 1989, págs. 221-245.
37. D.A. Skoog, D.M. West; "Análisis instrumental", segunda edición, Mc. Graw Hill, 1989, págs. 317-342.
38. E. Rocha Castro; "Principios básicos de espectroscopia"; Editorial UACH, México (2000), pág. 123-203.
39. <http://www.ujaen.es/investiga/fqm323/Instrumentacion.htm>
40. M.J. Yacamán, J. Reyes; "Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmos", primera edición, CONACYT y Fondo de Cultura Económica, 1995, págs. 25-27, 34-39, 87-89.
41. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
42. <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>



43. <http://semic.fcien.edu.uy/microscopio1.jpg&imgrefurl=http://semic.fcien.edu.uy/>
44. <http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA14.pdf>
45. D.A. Skoog, D.M. West; "Análisis instrumental", segunda edición, págs. 684-694, Mc. Graw Hill, 1989.
46. www.fedoa.unina.it/1037/01/Tesi_di_dottorato_Scherillo_Giuseppe.pdf
47. S. Lowel, J.E.Shields,M.A.Thomas,M.Thommes; "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density". First edition,pag. 242-243, Netherlands, 2004.
48. http://www.micromeritics.com/pdf/products/ASAP_2020_Brochure.pdf
49. Baur, W.H., Ohta, T.J. Solid State Chem., v44 p50 (1982).
50. M.T. Rodríguez Alegre; "Silicatos de sodio: Síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades como cerámicos absorbentes de CO₂". Tesis de licenciatura, UNAM, México, septiembre 2006.
51. G.Socrates, "Infrared Group Frecuencias Tables and Charts", 2nd. Edition, John Wiley and Sons, 1994.
52. C.J.Pouchert,"The Aldrich Library of FT-IR Spectra", Edition I, Vapor phase, USA,1989.
53. http://www.kalipedia.com/kalipediamedia/cienciasnaturales/media/200704/18/ecologia/20070418klpcnaecl_85.Ees.SCO.png