



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA,
ESTRUCTURA CRISTALINA Y CAPACIDAD DE
CAPTURA DE CO₂ EN CERÁMICOS DE ELEMENTOS
ALCALINOTÉRREOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

I. Q. TATIANA LILIA ÁVALOS RÉNDON

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

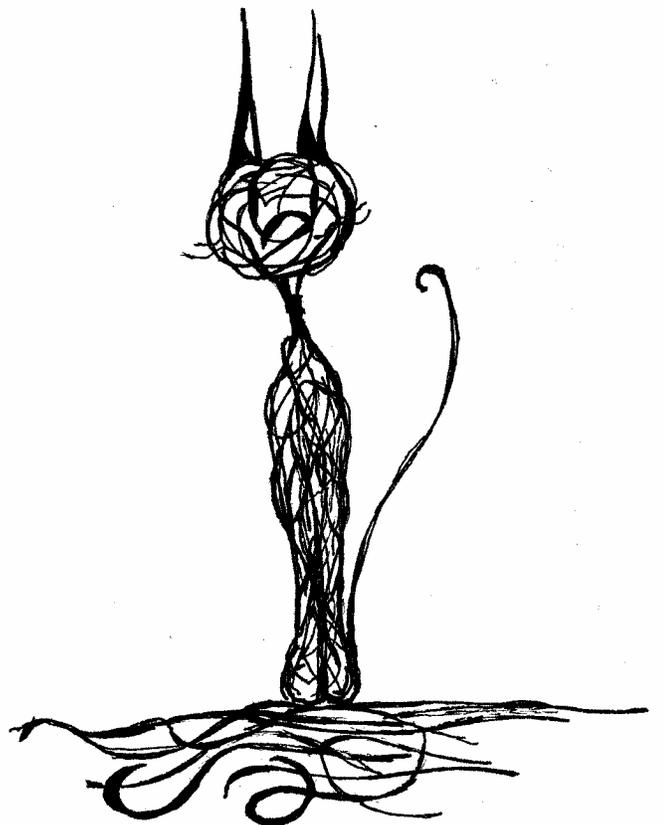
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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.



All alone in this world of mine,
Not a care for this world have I,
Only you keep my eyes open wide,
Yes, it's true, I live for you



AGRADECIMIENTOS

A mis padres gracias por su amor, confianza y comprensión, por su ejemplo de lucha constante, entusiasmo y paciencia. Padre gracias por la alegría que siempre traes contigo y me has sabido transmitir, por tu buen consejo cuando más lo he necesitado. A ti madre, gracias por ser una gran amiga, por la confianza que has depositado en mí. Por que me enseñaste a dar todo sin pedir nada a cambio, por transmitirme esa fortaleza que te caracteriza. Gracias a los dos por que me han apoyado en todos y cada uno de mis proyectos, por alentarme a ser mejor cada día y por que en los momentos más difíciles siempre han tenido para mí las palabras de aliento adecuadas. Ustedes son lo mas hermoso y valioso que la vida me ha dado, los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos, gracias por existir, por su cariño, confianza y comprensión, por ser mis amigos. Marisol y Orlando, gracias por ser el gran ejemplo de lucha ante la adversidad, por enseñarme el valor de la amistad, por apoyar mis locuras y darme siempre lo mejor de ustedes, por ser mis hermanos, amigos y cómplices, los amo. Abril y Octavio, por ser mi motivación para seguir adelante, por transmitirme bondad en sus miradas, por ser siempre sinceros y por que me han enseñado que también de los errores se aprende. Gracias por que siempre han estado para mí. Los amo.

Gracias familia por que ustedes han sido la luz que ha iluminado mi sendero cuando más oscuro y escabroso se ha tornado. Este logro les pertenece también a ustedes. Gracias por su invaluable amor.

A quien cambio lo imposible, a quien comparte y escucha. A mi compañero, amigo y complemento. A un mismo corazón. Gracias Luis, por aparecer en el momento preciso. Te amo.

A todos mis amigos. Arturo Rodríguez y Bernardo Bravo por ser no solo compañeros sino amigos, por que me apoyaron cuando más lo necesite, por su confianza y comprensión, por su invaluable compañía, por todos los momentos divertidos, tristes y serios. Al señor y la señora Tapia, por ser compañeros y amigos, y por tantos buenos momentos que me han regalado. A Pablo García por que ha estado siempre, por su amistad, cariño, comprensión y empatía.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Heriberto Pfeiffer por dirigir mi trabajo de tesis, por el respaldo que me brindo en todo momento, así como por compartir sus conocimientos y sobre todo por la generosidad y calidez humana que lo distingue.

Este proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Beca-205985/202146 y los proyectos CONACYTSEP-C01-46522, CONACYT-SEMARNAT-23418). Así como con el apoyo financiero complementario otorgado por el proyecto PAPIIT-IN103506. Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

A Esteban Fragoso-Israel, Carlos Flores, Leticia Baños y Víctor Hugo Lara por su apoyo técnico.



ÍNDICE

Índice de figuras	I
Índice de tablas	IV
Resumen	V

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 LA ATMÓSFERA.....	2
1.3 EL EFECTO INVERNADERO.....	2
1.4 LA PROBLEMÁTICA DEL CO ₂	4
1.5 EL CAMBIO CLIMÁTICO.....	4
1.6 POSIBLES SOLUCIONES PARA LA DISMINUCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO ₂ A LA ATMÓSFERA.....	6
1.7 CAPTURA DE CO ₂	7
1.8 NUEVOS MATERIALES PARA LA CAPTURA DE CO ₂	7
1.8.1 CERÁMICOS DE ELEMENTOS ALCALINOS.....	7
1.8.2 CERÁMICOS DE ELEMENTOS ALCALINOTÉRREOS.....	8
1.8.2.1 Óxidos de calcio y magnesio (CaO, MgO).....	8
1.8.2.2 Zirconato de magnesio (MgZrO ₃).....	11
1.9 HIPÓTESIS.....	16
1.10 OBJETIVOS.....	16

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOS.

2.1 SÍNTESIS DEL ZIRCONATO DE MAGNESIO (MgZrO ₃).....	18
2.1.1. Química del estado sólido.....	19
2.1.2. Coprecipitación.....	20
2.2 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CALCIO (CaO).....	23



2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS DIFERENTES MATERIALES CERÁMICOS

OBTENIDOS.....	24
2.3.1. Difracción de rayos-X (DRX).....	24
2.3.2. Termodifracción de rayos-X (TDRX).....	24
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	25
2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	25
2.3.5. Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG)..	25
2.3.6. Análisis textural por adsorción de N ₂ (Ecuación de BET).....	26

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO DE LAS MUESTRAS DE MgZrO ₃	27
3.1.1. Difracción de rayos-X (DRX) y termodifracción de rayos-X (TDRX)...	27
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	37
3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	39
3.1.4. Análisis textural por adsorción de N ₂ (Ecuación de BET).....	43
3.1.5. Análisis térmico diferencial (ATD).....	44
3.1.6. Análisis termogravimétrico (ATG).....	45
3.2 ESTUDIO DEL ÓXIDO DE CALCIO (CaO).....	46
3.2.1. Difracción de rayos-X (DRX).....	46
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	46
3.2.3. Análisis textural por adsorción de N ₂ (Ecuación de BET).....	47
3.3 CAPTURA DE CO ₂ EN ÓXIDO DE CALCIO (CaO).....	48
3.3.1. Análisis termogravimétrico (ATG).....	48
3.3.2. Difracción de rayos-X (DRX).....	53
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	56
3.3.4. Análisis cinético.....	58



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Conclusiones.....	63
Bibliografía.....	65



ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Esquema de la operación del efecto invernadero en la Tierra..... 3

1.2 Estructura cristalina del óxido de calcio y magnesio..... 9

1.3 Modelo del cambio de volumen de las partículas absorbentes de óxido de magnesio durante la captura de CO₂..... 10

1.4 Isotermas de absorción de CO₂ en diferentes cerámicos de elementos alcalinotérreos..... 11

2.1 Esquema representativo de la ruta de síntesis del MgZrO₃ por reacción química del estado sólido..... 20

2.2 Esquema representativo de la ruta de síntesis del MgZrO₃ por coprecipitación utilizando dos precursores diferentes: (a) nitrato de magnesio y (b) carbonato de magnesio..... 22

3.1 Patrones de difracción de rayos-X de MgZrO₃ sintetizado por reacción química del estado sólido a diferentes temperaturas..... 28

3.2 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de MgZrO₃ preparadas con carbonato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas..... 29

3.3 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de MgZrO₃ preparadas con nitrato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas..... 31

3.4 Patrones de difracción de rayos-X de la muestra de MgZrO₃ preparada con carbonato de magnesio como precursor, calcinada a 400 °C. La muestra fue calentada in situ desde temperatura ambiente hasta 1000 °C..... 32

3.5 A) Difractogramas de TDRX indicando los picos de MgO (200) y ZrO₂ (111). En los recuadros inferiores se muestran las distancias interplanares obtenidas por DRX (B) y TDRX (C)..... 34

3.6 Distribución del tamaño de cristal de ZrO₂ a diferentes temperaturas..... 35

3.7 Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de MgZrO₃ preparadas por coprecipitación a diferentes temperaturas, utilizando carbonato de magnesio como precursor. Imágenes de electrones secundarios de las muestras preparadas a 400 °C (A), 600 °C (B) y 900 °C (C). Imágenes de electrones retrodispersados de las mismas



regiones (A1), (B1) y (C1) respectivamente.....	38
3.8 Micrografías de TEM de la muestra de MgZrO ₃ preparada a 400 °C (A) y 900 °C (B).....	40
3.9 Patrones de difracción de electrones de la muestra de MgZrO ₃ preparada a 400 °C (A) y 900 °C (B).....	41
3.10 Análisis térmico diferencial de la muestra de MgZrO ₃ preparada a 400 °C y 600 °C. Se realizó bajo una atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un intervalo de temperatura de entre 25 °C y 1000 °C.....	44
3.11 Termograma dinámico de la absorción de CO ₂ en MgZrO ₃ preparado por coprecipitación con carbonato de magnesio como precursor, calcinado a 400 °C.....	46
3.12 Patrón de difracción de rayos-X de CaO obtenido de la calcinación de Ca(OH) ₂	46
3.13 Micrografías electrónicas de barrido del CaO.....	47
3.14 Isotermas de adsorción - desorción del CaO.....	47
3.15 Análisis termogravimétrico dinámico de la sorción de CO ₂ en CaO.....	49
3.16 Isotermas de absorción de CO ₂ en CaO a las diferentes temperaturas de estudio.....	50
3.17 Isotermas de absorción de CO ₂ en CaO a bajas temperaturas.....	50
3.18 Isotermas de absorción de CO ₂ en CaO a altas temperaturas.....	50
3.19 Representación de la competencia entre el proceso de difusión de los átomos de Ca en el CaO durante el sinterizado del material (A) y el proceso de difusivo de los átomos de Ca hacia la superficie del carbonato (B).....	52
3.20 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de CaO puestas bajo un flujo de CO ₂ a diferentes temperaturas.....	54
3.21 Porcentaje de Ca(OH) ₂ , CaO y CaCO ₃ en función de la temperatura. Las muestras de CaO fueron puestas bajo un flujo de CO ₂ a las diferentes temperaturas (250 °C, 300 °C, 350 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C).....	55
3.22 Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de CaO estudiadas bajo la atmosfera de CO ₂ a las diferentes temperaturas. Imágenes de electrones secundarios	



de las muestras tratadas a 450 °C (A, A1) y a 650 °C (B, B1).....	57
3.23 Gráfica de $\ln [CaO]$ en función del tiempo. Se muestra el ajuste lineal de las curvas a bajas temperaturas (A) y altas temperaturas (B).....	59
3.24 Gráfica de $\ln k/T$ contra $1/T$, asumiendo una reacción de primer orden para $[CaO]$	60
3.25 Posibles tendencias de la captura de CO_2 en CaO a las diferentes temperaturas...	62



ÍNDICE DE TABLAS

1.1 Polimorfos cristalinos estables a presión atmosférica en ZrO_2 [22]..... 12

1.2 Datos cristalográficos de los polimorfos de ZrO_2 12

1.3 Diferentes aplicaciones de ZrO_2 pura y de ZrO_2 estabilizada..... 15

2.1 Reactivos utilizados para la obtención de $MgZrO_3$ 18

2.2 Reactivos utilizados para la obtención de CaO 23

3.1 Fases cristalinas presentes en $MgO-ZrO_2$ a diferentes temperaturas. *Por DRX no se pudo diferenciar entre la estructura cúbica o la tetragonal..... 30

3.2 Valores obtenidos por TDRX y MET del tamaño de cristal y tamaño de partícula respectivamente, de las muestras de $MgZrO_3$ preparadas a diferentes temperaturas... 40

3.3 Fases cristalinas presentes en $MgO-ZrO_2$ de las muestras preparadas a 400 °C (A) y 900 °C (B). Se calcularon las distancias interplanares por medio de los patrones de difracción de electrones obtenidos..... 42

3.4 Área superficial obtenida por la ecuación de BET para muestras de $MgZrO_3$ preparadas por coprecipitación con carbonato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas..... 43

3.5 Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas de sorción de CO_2 en CaO 60



RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se estudió la capacidad de captura del CO_2 empleando materiales cerámicos de elementos alcalinotérreos, específicamente el zirconato de magnesio (MgZrO_3) y el óxido de calcio (CaO). El trabajo se dividió en cuatro capítulos para su estudio. En el capítulo 1, se enfatizó en la problemática del dióxido de carbono (CO_2) como el gas de efecto invernadero con mayor impacto sobre el clima de la Tierra y el dramático aumento de su concentración en la atmósfera. Se dió un panorama general, sobre el Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés). Así como también, se presentaron las posibles soluciones para el control o reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, haciendo énfasis en la captura de CO_2 , lo cual depende en gran medida del desarrollo de nuevos materiales cerámicos como posibles captores.

La descripción de la síntesis de los materiales cerámicos a estudiar, así como las técnicas que se utilizaron para caracterizar los materiales obtenidos fueron descritos en el capítulo 2. Se sintetizó el MgZrO_3 por dos métodos químicos convencionales de síntesis de polvos: química del estado sólido y coprecipitación. Ambos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y adsorción de N_2 . Además, se realizó un análisis termogravimétrico dinámico en los dos materiales. En el caso del CaO , se realizó también un análisis isotérmico para realizar un estudio cinético de la quimisorción de CO_2 .

El capítulo 3, es un compendio del análisis de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. Se observó que el MgZrO_3 es una mezcla estequiométrica formada por dos fases cristalinas, óxido de magnesio (MgO) y óxido de zirconio (ZrO_2). En este trabajo se logró la estabilización de la fase cúbica y tetragonal de la zirconia, por tamaño de cristal y por dopaje de MgO . Desafortunadamente, el material no presentó capacidades adecuadas como captor de CO_2 . En cambio, el CaO presentó una buena capacidad de captura de CO_2 . Al realizar el análisis cinético, se intentó ajustar inicialmente a un modelo doble exponencial, así como a un modelo de una reacción de primer orden para el CaO .



No obstante, durante el análisis cinético, no se logró ajustar las constantes de reacción (k), a ninguno de estos modelos. Como las constantes mostraron un comportamiento no lineal en función de la temperatura, no fue posible el cálculo de la entalpía de activación. Por lo tanto, debe haber otros factores termodinámicos que contribuyen a la reacción, como el calor específico (C_p), entre otros. Se logró hacer un estudio cualitativo para explicar el mecanismo de absorción de CO_2 en el CaO . Se observó que la capacidad de absorción de CO_2 aumentó entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$, ya que se llevó a cabo el proceso de quimisorción sin ningún problema, llegando a la máxima absorción a $350\text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, la absorción disminuyó entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que probablemente el material comenzó a sinterizarse antes de que la difusión del Ca se activara. Esto generó una disminución del área superficial, ocasionando un decremento de la capacidad de absorción de CO_2 en la superficie. A mayores temperaturas la absorción aumentó nuevamente, indicando que aunque el material seguía sinterizándose, la difusión de Ca ya estaba activada a estas temperaturas, favoreciendo nuevamente la absorción de CO_2 . Finalmente, en el capítulo 4 se abordaron las conclusiones.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo, se describirá brevemente la composición química de la atmósfera, así como las consecuencias del aumento del efecto invernadero sobre el clima de la Tierra. Además, se enfatizará en la problemática del dióxido de carbono (CO_2) como el gas de efecto invernadero con mayor impacto sobre el clima de la Tierra y el dramático aumento de su concentración en la atmósfera. Se dará un panorama general, sobre el Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés). Así como también, se presentarán las posibles soluciones para el control o reducción de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, haciendo énfasis en la captura de CO_2 , lo cual depende en gran medida del desarrollo de nuevos materiales cerámicos como posibles captadores.

1.1 INTRODUCCIÓN

En nuestra sociedad actual el avance tecnológico es enorme, y en la obtención de satisfactores se ha perseguido generalmente el máximo beneficio con el menor costo y esfuerzo. La acumulación de industrias, automóviles y otras fuentes de contaminación ha cumplido con aumentar la producción de bienes, pero a un enorme costo social, ya que ha originado una contaminación del ambiente que es incompatible con la salud humana y la sobrevivencia del ecosistema en que vivimos [1].

Las altas emisiones de CO_2 y otros gases de efecto invernadero en el ambiente, han ocasionado un aumento en su concentración atmosférica, en consecuencia un aumento en la capacidad para atrapar radiación infrarroja, lo que se conoce como efecto invernadero. Debido a lo anterior, se ha registrado un aumento en la temperatura de la Tierra. Es decir, el calentamiento global. Ante tal problemática ambiental, el desarrollo de nuevas alternativas para el control de la contaminación del aire es de suma importancia.



1.2 LA ATMÓSFERA

La atmósfera es la capa gaseosa que rodea la Tierra, es esencial para la vida, por lo que sus alteraciones tienen una gran repercusión en el planeta, tanto para el hombre, como para todos los seres vivos. Los principales componentes de la atmósfera (sin vapor de agua) en un 99 % de su volumen son: nitrógeno (N_2 , 78 %) y oxígeno (O_2 , 21 %), el 1 % restante se reparte entre un conjunto de otros gases, entre los cuales destaca el argón (Ar, 0.93 %), el dióxido de carbono (CO_2 , 0.04 %) y otros como el neón (Ne) y el helio (He) con concentraciones menores. Aparte de estos gases, la atmósfera contiene también una concentración variable (entre 1 % y 4 % del volumen total) de vapor de agua (H_2O), éste se incorpora a la atmósfera mediante el proceso de evaporación desde la superficie, y es removido de ella mediante el proceso de condensación en las nubes, y posterior precipitación en forma líquida (lluvia) o sólida (nieve o granizo). El vapor de agua y el CO_2 , son los dos componentes gaseosos más importantes en la generación del efecto invernadero en la atmósfera terrestre [2].

1.3 EL EFECTO INVERNADERO

La atmósfera de la Tierra es transparente a la radiación visible y ultravioleta procedente del sol. Parte de esta radiación se refleja, y el resto se absorbe en la superficie de la Tierra y la calienta. Posteriormente, en las noches durante el proceso de enfriamiento parte de esta energía absorbida es irradiada de nuevo pero como radiación infrarroja. Algunos gases atmosféricos absorben algo de esta radiación infrarroja, y posteriormente es reemitida aleatoriamente en todas direcciones. La energía retenida en la atmósfera produce un efecto de calentamiento denominado efecto invernadero (figura 1.1). Existen diferentes tipos de gases de invernadero, los más importantes son: dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O). Estos gases tienen moléculas con dos o más átomos y estos átomos se mantienen unidos con suficiente espacio entre sí para poder vibrar cuando absorben calor. Eventualmente, la molécula que vibra libera radiación. La radiación es posiblemente absorbida por otra molécula de gas invernadero. Casi todos los gases restantes



en la atmósfera de la Tierra son: nitrógeno y oxígeno. Los dos átomos de estas moléculas están estrechamente unidos y no son capaces de vibrar, con este tipo de radiación, de manera que no absorben energía y no contribuyen con el efecto invernadero.

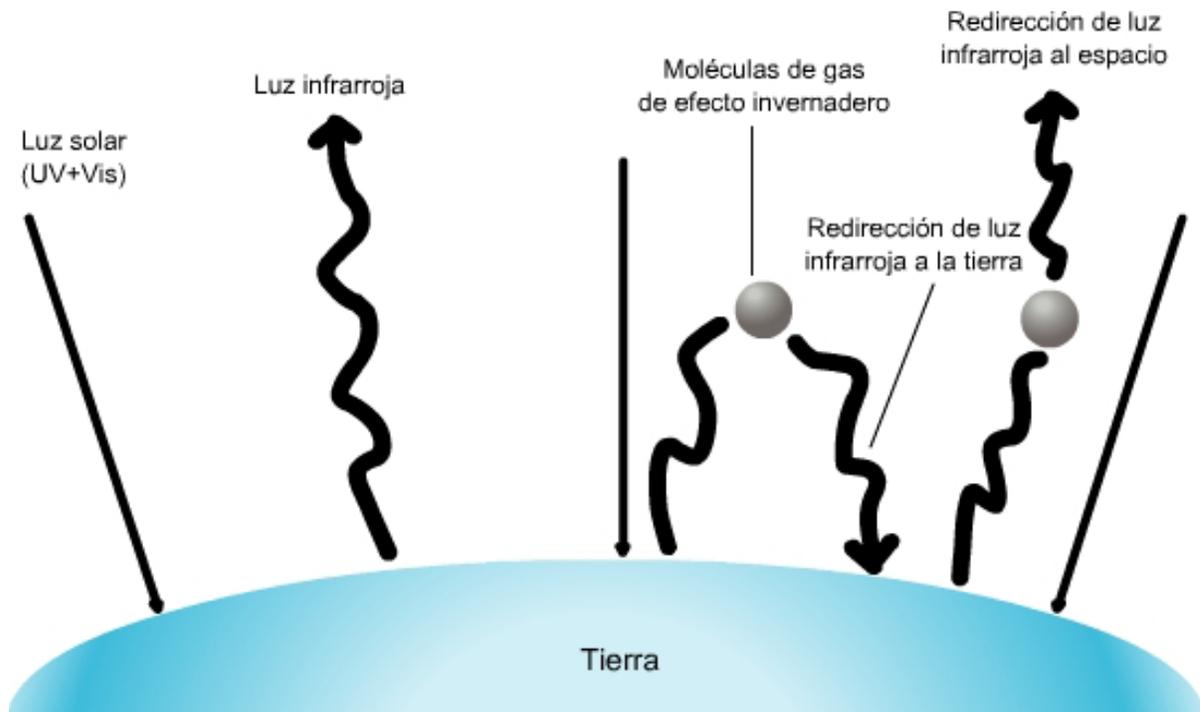


Figura 1.1 Esquema de la operación del efecto invernadero en la Tierra.

El efecto invernadero natural, es crucial para mantener la temperatura adecuada para que pueda haber vida en la Tierra. Sin embargo, las actividades antropogénicas como la quema de combustibles fósiles (carbón, aceite y gas natural), agricultura, deforestación, etc., han contribuido al aumento en la concentración de los gases de invernadero que atrapan la energía y realzan el efecto invernadero, lo cual contribuye a un mayor calentamiento de la superficie de la Tierra [1, 2].



1.4 LA PROBLEMÁTICA DEL CO₂

El gas de efecto invernadero que tiene mayor impacto sobre el clima de la Tierra es el CO₂, y su nivel actual de concentración en la atmósfera ya lo está afectando [3]. El CO₂, es el contaminante en mayor proporción en la atmósfera y uno de los principales gases producidos en cualquier tipo de combustión orgánica, proceso mediante el cual se genera casi el 80 % de toda la energía a nivel mundial. El aumento de la población y el mejoramiento en la calidad de vida, están directamente relacionados con un aumento dramático de la concentración de CO₂ en la atmósfera [4]. El CO₂ es un gas que absorbe fácilmente la radiación electromagnética que la Tierra emite, es decir, la radiación infrarroja.

1.5 EL CAMBIO CLIMÁTICO

Los cambios que se producen en la composición química de la atmósfera son capaces de cambiar el clima. Para poder comprender el cambio global climático y el aumento de la temperatura global se debe primero comprender el clima global. El clima, es el resultado de la interacción entre la atmósfera, los océanos, las capas de hielo (criosfera), los suelos, sedimentos y rocas (litosfera), y los organismos vivos (biosfera) [5]. En Febrero del 2007, se presentó el reporte sobre las bases científicas del cambio climático, que forma parte del Cuarto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés). El reporte señala, que existe un 90 % de posibilidades de que las actividades humanas sean la causa de un cambio climático. Las actividades humanas incluyen quema de combustibles fósiles, que liberan gases de invernadero hacia la atmósfera; alteraciones en el uso de la Tierra, que disminuye la cantidad de plantas que extraen gases de invernadero de la atmósfera; y la agricultura, que libera gases de invernadero como metano y óxido nitroso. Los datos indican un claro incremento en las temperaturas, particularmente desde la revolución industrial en los países occidentales. El incremento en la temperatura promedio del planeta fue de 0.74 °C en el periodo de 1906 a 2005, con una tasa de incremento promedio durante los últimos 50 años (0.13 °C por década) de casi el doble de la observada en los últimos 100 años [6].



De acuerdo a los modelos computarizados, cuyos resultados han sido recopilados en el reporte del IPCC, se predice más calentamiento global en el futuro. En las próximas dos décadas, se proyecta un calentamiento global de 0.2 °C. Si se continúa emitiendo más gases de invernadero, se provocará un mayor calentamiento durante el siglo veintiuno que el registrado durante el siglo veinte. Varios modelos computarizados predicen que durante el siglo veintiuno la temperatura de la tierra aumentará entre 1.8 °C y 4.0 °C [6].

El calentamiento provoca que el aire y los océanos se calienten, que se derritan más hielo y nieve en las regiones polares de la Tierra y en consecuencia, que aumente el nivel del mar. Se han observado gran cantidad de efectos debidos al calentamiento global del clima, tanto a escalas continentales como a escalas regionales. Las temperaturas árticas han aumentado al doble de la tasa promedio global del siglo pasado. Ha cambiado la cantidad de precipitación en diferentes regiones, al igual que aspectos extremos del clima como sequías, olas de calor e intensidad de huracanes y tifones [5].



1.6 POSIBLES SOLUCIONES PARA LA DISMINUCIÓN DE LAS EMISIONES DE CO₂ A LA ATMÓSFERA

Como se dijo anteriormente, el CO₂ es el gas de efecto invernadero con mayor impacto sobre el clima y sus niveles de concentración en la atmósfera están causando grandes estragos. Ante el fenómeno del cambio climático, se requiere preparación y adaptación para disminuir la vulnerabilidad de las poblaciones, incluyendo el desarrollo de nuevas tecnologías y patrones de consumo. Así como la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

El 11 de diciembre de 1997, se dio el primer compromiso por parte de la mayoría de los países, ya que se aprobó el protocolo de Kioto, con el objetivo de que los países industrializados redujeran durante el periodo 2008-2012 las emisiones colectivas de gases que causan el efecto invernadero, en un 5.2 % respecto a 1990. Este tratado se aplicó a las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆). Sin embargo, con el paso del tiempo no se han observado resultados contundentes, por lo que la Organización de las Naciones Unidas (ONU) afirmó que las naciones industrializadas no están cumpliendo con sus metas, y predijo que para el año 2010 las emisiones estarán 10 % por encima de los niveles de 1990. Debido a lo anterior, se deben considerar otras posibles soluciones, principalmente para la disminución de las emisiones de CO₂ en la atmósfera [7].

Entre las diversas soluciones propuestas para disminuir la cantidad de emisiones de CO₂ a la atmósfera, se encuentra la captura y confinamiento del CO₂. El éxito de esta acción depende en gran medida del diseño y desarrollo de nuevos materiales con buenas propiedades de captura de CO₂.



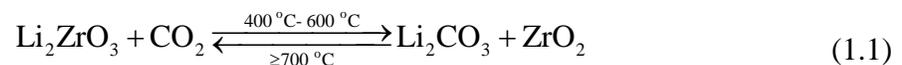
1.7 CAPTURA DE CO₂

El primer paso en la captura de CO₂, es su separación y remoción del flujo de gases producido durante el proceso de combustión, ya que contiene altas concentraciones de agua, oxígeno y nitrógeno, así como de óxidos sulfúricos y otros gases como el monóxido de carbono, etc. La separación de CO₂ se debe considerar en amplios intervalos de temperaturas, sin excluir por supuesto las altas temperaturas, ya que a estas temperaturas se genera el flujo de gases de la combustión. De esta manera, se han propuesto diferentes tipos de materiales como captores de CO₂, tales como membranas poliméricas, zeolitas e hidrotalcitas, entre otros. Sin embargo, la capacidad de absorción de CO₂ en estos materiales no es lo suficientemente buena y son materiales no regenerables. Debido a lo anterior, es importante el desarrollo de nuevos materiales que posean alta capacidad y selectividad en la captura de CO₂, que operen a altas temperaturas (700 °C), que tengan adecuadas cinéticas de absorción y desorción de CO₂, así como buena capacidad de reutilización para los procesos de absorción y desorción [4, 8-9].

1.8 NUEVOS MATERIALES PARA LA CAPTURA DE CO₂

1.8.1 CERÁMICOS DE ELEMENTOS ALCALINOS

En 1998 Nakagawa y Ohashi, estudiaron la capacidad de captura del CO₂ empleando metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) [9]. Observaron que al reaccionar el CO₂ con Li₂ZrO₃ se forma carbonato de litio (Li₂CO₃) y óxido de zirconio (ZrO₂) como se muestra en la reacción 1.1. La reacción se presenta en un intervalo de temperaturas entre 400 °C y 600 °C. Posteriormente, el CO₂ se puede extraer mediante un recalentamiento (a temperaturas más elevadas) o por un proceso químico, con la regeneración del cerámico de litio.





A partir de la publicación de ese trabajo, se han reportado artículos con otros cerámicos de elementos alcalinos, como zirconato de seis litios ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), óxido de litio (Li_2O), zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y cuprato de litio (Li_2CuO_2) como materiales para la captura de CO_2 [9-16].

1.8.2 CERÁMICOS DE ELEMENTOS ALCALINOTÉRREOS

En la literatura, también se ha reportado el uso de óxidos alcalinotérreos como: óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y óxido de bario (BaO), como captores de CO_2 [4, 9,17-19].

1.8.2.1 Óxidos de calcio y magnesio (CaO , MgO)

Tanto el óxido de calcio (CaO), como el óxido de magnesio (MgO), poseen la estructura cristalina del cloruro de sodio (NaCl) (figura 1.2). La celda unitaria es cúbica y la estructura está formada por dos redes centradas en las caras interpenetradas, una de cationes (según el caso: Ca^{+2} o Mg^{+2}) y la otra de aniones (O^{-2}). Los aniones y los cationes poseen un número de coordinación 6:6. Es decir, se encuentran rodeados por seis iones equidistantes situados en los vértices de un octaedro. Otra forma de visualizar ésta estructura, es considerándola como un empaquetamiento cúbico compacto (ecc) de aniones en el que los cationes ocupan todos los huecos octaédricos. La celda unitaria convencional del ordenamiento ecc es un cubo centrado en las caras (de ahí el cubico en ecc); las capas con empaquetamiento compacto son perpendiculares a una diagonal del cubo. Si se llenan todos los huecos octaédricos se obtiene una relación catión:anión de 1:1, con una estructura como la de la figura 1.2. Es de gran utilidad interpretar las estructuras iónicas simples en términos de empaquetamiento compacto de uno de los iones, con el otro ion ocupando parcial o totalmente los huecos octaédricos o tetraédricos, ya que se puede percibir fácilmente tanto la



geometría de coordinación alrededor de un ion específico, así como los huecos disponibles dentro de la estructura [20].

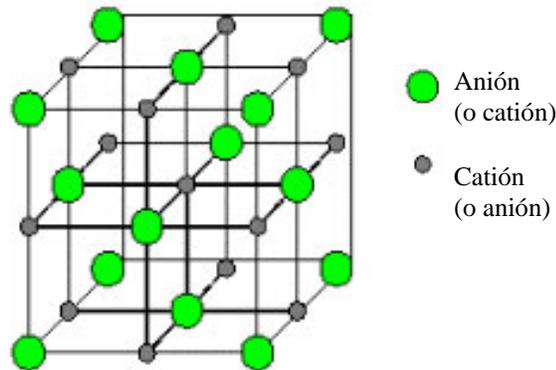


Figura 1.2 Estructura cristalina del óxido de calcio y magnesio.

Al estudiar la capacidad de absorción de CO_2 en el CaO , se observó que la cantidad de CO_2 absorbida aumenta en función de la temperatura, y que a $725\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta la desorción. Es decir, la captura de CO_2 en el CaO es prácticamente reversible y sigue las siguientes reacciones (1.2 y 1.3) [4]:

Absorción



Desorción



Las reacciones reversibles de carbonatación y descarbonatación del CaO y CO_2 que producen carbonato de calcio (CaCO_3) son un proceso factible para la separación y captura de CO_2 a altas temperaturas [21].



El MgO también ha sido reportado como un candidato para la captura de CO₂ (reacción 1.4), ya que posee una moderada temperatura de reacción (300 °C). Sin embargo, presenta una alta reactividad, con el vapor de agua (reacción 1.5). La absorción de CO₂ y de vapor ocurren simultáneamente [9].



Otra desventaja que presentan los óxidos de elementos alcalinotérreos (MO) como captadores de CO₂, es su cambio en el volumen. En la figura 1.3, se muestra el modelo de cambio en el volumen de las partículas absorbentes generado durante la absorción de CO₂. Al realizar los cálculos apropiados basados en la densidad y en el peso fórmula, se observó que el tamaño de partícula del MO cambia dramáticamente después de la absorción de CO₂. Es decir, el tamaño de partícula se incrementa en un 249 %. Es importante mencionar que el volumen estimado del zirconato de litio no rebasa el 134 % [9].

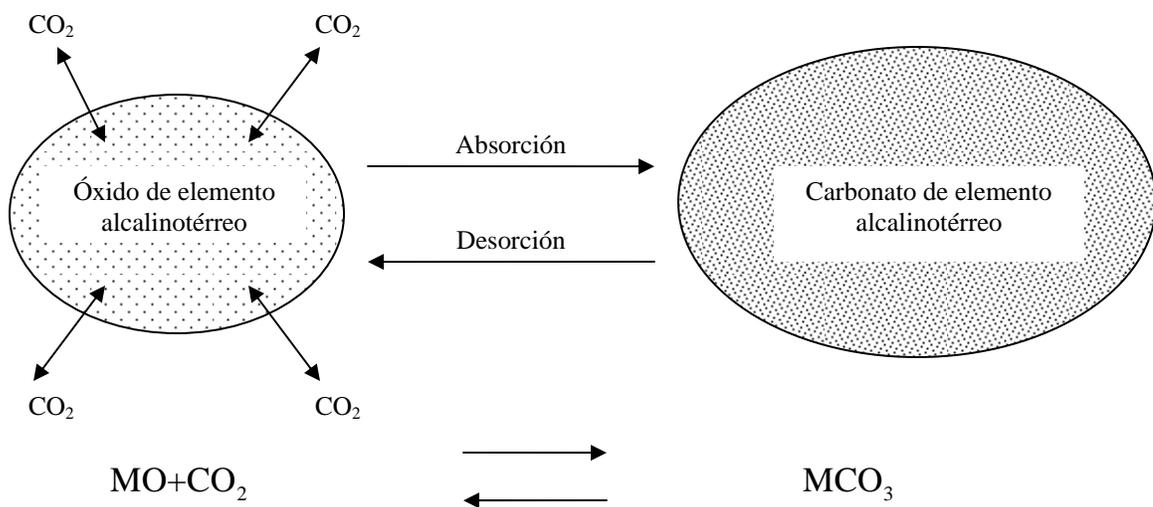


Figura 1.3 Modelo del cambio de volumen de las partículas absorbentes de óxido de magnesio durante la captura de CO₂.



De acuerdo a lo anterior, se realizó un estudio comparativo de absorción de CO_2 en CaO , MgO y BaO . Los resultados obtenidos revelaron que las cantidades absorbidas de CO_2 en MgO y BaO fueron muy bajas en comparación con CaO que alcanzó un aumento en peso de $\sim 12\%$ como se observa en la figura 1.4 [4].

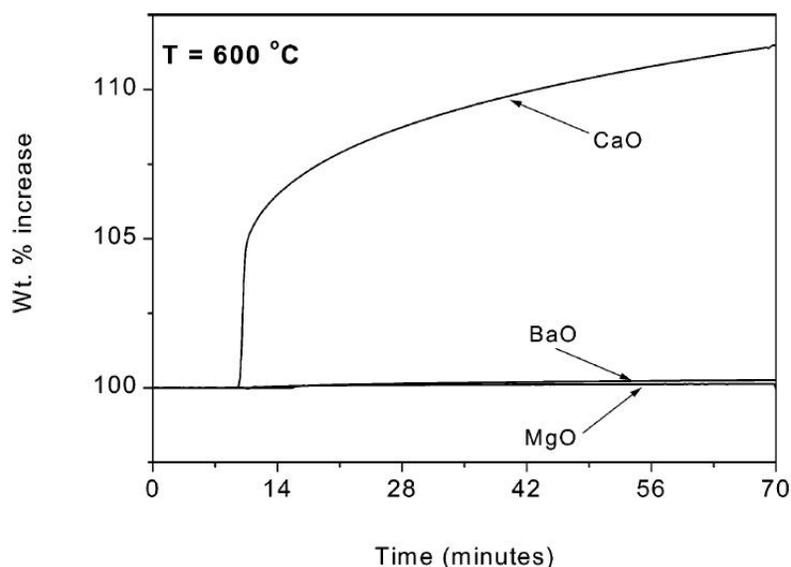


Figura 1.4 Isotermas de absorción de CO_2 en diferentes óxidos de elementos alcalinotérreos [4].

Por otro lado, está reportado que materiales cerámicos del tipo $(\text{M}^{+2})\text{ZrO}_3$ como Li_2ZrO_3 , Na_2ZrO_3 , entre otros, absorben CO_2 [9]. Es decir, la matriz cerámica de zirconio $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ estabiliza la estructura y permite la reacción.

1.8.2.2 Zirconato de magnesio (MgZrO_3)

El MgZrO_3 es una mezcla estequiométrica formada por dos fases cristalinas; óxido de magnesio (MgO) y óxido de zirconio (ZrO_2). El MgO presenta una fase cúbica cristalina. En cambio, el ZrO_2 presenta tres polimorfos cristalinos estables a presión atmosférica (tabla 1.1): la forma estable a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) es la monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$). Al aumentar la temperatura, hay estructuras cristalinas más simétricas que se vuelven estables. A $1170\text{ }^\circ\text{C}$, la zirconia monoclinica se transforma a una estructura tetragonal ($m \rightarrow t$). La forma tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) es estable hasta $2370\text{ }^\circ\text{C}$, punto en el cual se transforma en una



forma cúbica ($t \rightarrow c$). La forma cúbica (c -ZrO₂) queda establecida desde 2370 °C hasta la temperatura de fusión de 2680 °C. En la tabla 1.2, se incluyen los datos cristalográficos de los polimorfos de ZrO₂. Las transformaciones de fase entre estos diferentes polimorfos son muy importantes para las propiedades mecánicas y de procesamiento de los cerámicos de zirconia. Los componentes cerámicos hechos de zirconia pura, suelen fracturarse al bajar su temperatura cuando la zirconia se transforma de la fase tetragonal a la monoclinica ($t \rightarrow m$), debido a la expansión volumétrica (el cambio de fase cúbica a tetragonal no causa mucho cambio en volumen ($c \rightarrow t$)) [22].

Polimorfo de ZrO ₂	Temperatura de estabilidad (°C)
Monoclinico (m)	~25
Tetragonal (t)	1170
Cúbico (c)	2370 - 2680

Tabla 1.1 Polimorfos cristalinos estables a presión atmosférica en ZrO₂ [22].

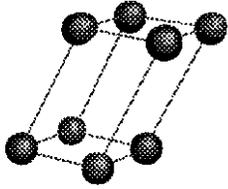
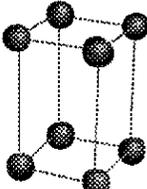
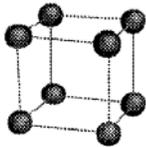
Polimorfo de ZrO ₂	Sistema cristalino	Parámetros de red	Grupo espacial	Referencia (JCPDS)
Monoclinico (m)		$a = 5.31290$ $b = 5.21250$ $c = 5.14710$ $\beta = 99.22$	P21/a	00-037-1484
Tetragonal (t)		$a = 3.59840$ $c = 5.15200$	P42/nmc	00-050-1089
Cúbico (c)		$a = 5.08800$	Pn-3m	03-065-0461

Tabla 1.2 Datos cristalográficos de los polimorfos de ZrO₂.



Se ha logrado la estabilización de las fases cúbica y tetragonal de ZrO_2 a temperatura ambiente, mediante el dopaje con MgO , CaO , Y_2O_3 , Mg_3N_2 , CeO_2 , AlN , Al_2O_3 o aditivos similares. Existen tres formas de ZrO_2 estabilizada: 1) zirconia totalmente estabilizada, presenta solamente la fase $c-ZrO_2$, 2) zirconia parcialmente estabilizada, presenta granos finos de la fase $t-ZrO_2$ en una matriz de $c-ZrO_2$, 3) zirconia policristalina, presenta granos finos de $t-ZrO_2$. Los dopantes sustituyen sitios Zr^{+4} en la red, creando a) tensión en la red por la deformación creada por el tamaño de los cationes y b) vacancias de oxígeno para compensar las cargas electrónicas. Esto ocasiona que las fases cúbica y tetragonal de la zirconia existan a bajas temperaturas [23].

Algunos estudios sobre la zirconia nanocrystalina, muestran que la fase pura de zirconia tetragonal puede presentarse como una fase metaestable a bajas temperaturas, con la condición de que el tamaño de cristalito esté por debajo de un tamaño crítico (constricción del tamaño de cristalito). Cuando el tamaño de cristalito excede el tamaño crítico, ocurre la transformación de la fase tetragonal metaestable a la monoclinica. De esta manera, también se puede preparar la fase metaestable de la zirconia cúbica de alta estabilidad térmica en forma nanocrystalina. El tamaño crítico del cristalito está entre 20 nm-30 nm para ZrO_2 pura. Aunque se han reportado en la literatura algunas excepciones, por ejemplo, la fase tetragonal ha sido retenida con un tamaño de cristalito promedio de 45 nm, lo cual ha sido atribuido a la alta aglomeración del material. La fase cúbica, se ha retenido a temperatura ambiente con un tamaño de cristalito promedio muy pequeño en el intervalo de 5 nm-10 nm [24, 25].

El ZrO_2 , es uno de los materiales de mayor importancia a nivel industrial y científico debido a sus excelentes propiedades refractarias, su alta resistencia mecánica y a la corrosión, así como su gran estabilidad química. Se ha puesto de manifiesto que las propiedades mecánicas del ZrO_2 que le dan aplicación en estos campos, varían enormemente según la fase cristalina que esté presente. Las nanopartículas de $c-ZrO_2$ estabilizada ofrecen importantes propiedades como materiales electrónicos para sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, celdas de combustible sólido a altas temperaturas, catalizadores, y otras aplicaciones [23].



Este tipo de materiales también son utilizados para recubrimientos cerámicos de barrera térmica en las secciones de gas caliente de las turbinas o motores de turbinas y motores Diesel. Debido a que estos componentes son sujetos a condiciones mecánicas de carga, altas temperaturas, y medios corrosivos [26].

Una de las aplicaciones más interesantes, es el empleo de la zirconia estabilizada tanto en medidores de oxígeno, como en sensores de oxígeno, los cuales se basan en una celda electroquímica específica y funcionan de la siguiente forma. Se tiene una placa de zirconia estabilizada que actúa como electrolito sólido y separa dos regiones que contienen oxígeno a diferentes presiones. Las presiones del gas tienden a igualarse, y entonces, los iones de oxígeno, que son capaces de pasar a través de la zirconia estabilizada, tienden a atravesar el sólido de lado a lado. Esta tendencia produce una diferencia de potencial que indica la presencia de oxígeno en el sensor, y la medición de este potencial proporciona una medida de la diferencia en la presión del oxígeno [20]. Asimismo, en el campo de la catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, siendo la fase tetragonal del ZrO_2 la que presenta mayor actividad catalítica. Por otra parte, la gran capacidad de aplicación del ZrO_2 en catálisis parece estar relacionada con su carácter bifuncional ácido-base. En este sentido, una forma de generar en un óxido nuevos centros ácidos, y quizás de una naturaleza más fuerte es mediante la incorporación de un segundo óxido en la estructura del primero. Dentro del campo de la catálisis heterogénea, se ha puesto de manifiesto que el ZrO_2 exhibe además propiedades fotocatalíticas. A manera de resumen, en la tabla 1.3 se presentan las aplicaciones de la zirconia pura y de la zirconia estabilizada.

La incorporación de un óxido a la matriz de un segundo óxido produce cambios en las propiedades superficiales del sistema inicial, así como modificaciones en la estructura electrónica del material. De hecho, la recombinación de portadores de cargas en un material semiconductor se ve modificada por la incorporación de otro elemento a la red del semiconductor. En particular, las propiedades estructurales, morfológicas, superficiales y catalíticas del óxido de zirconio se ven afectadas al depositarlo sobre otro que pudiese actuar como matriz de soporte [27].



Aplicaciones de ZrO_2	
Pura	
$m-ZrO_2$	<ul style="list-style-type: none">• Fabricación de colores cerámicos.• Contribuye a las características abrasivas de la alúmina.• Su uso en aplicaciones que requieren altas temperaturas es limitado.
Estabilizada	
$t-ZrO_2$	<ul style="list-style-type: none">• Catálisis.• Fotocatálisis.
$c-ZrO_2$	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos cerámicos de barrera térmica para alabes de turbina.• Materiales electrónicos para sensores de oxígeno.• Bombas de oxígeno.• Celdas de combustible sólido a altas temperaturas, etc.

Tabla 1.3 Diferentes aplicaciones de ZrO_2 pura y de ZrO_2 estabilizada.



1.9 HIPÓTESIS

El CaO y el MgO, son óxidos de elementos alcalinotérreos que absorben CO₂. Sin embargo, el CaO absorbe cantidades de CO₂ mucho mayores que el MgO. Además, uno de los problemas de usar MgO como captor de CO₂ es el gran cambio en el volumen generado durante la absorción y su alta reactividad con el vapor de agua. Se podría esperar, que al combinar químicamente una estructura de base cerámica inerte como los cerámicos estabilizadores del tipo (M⁺²)ZrO₃, se logre mejorar las capacidades de captura de CO₂ en el magnesio, así como también una estabilidad volumétrica y química, generando de esta manera nuevos materiales más eficientes en la captura de CO₂.

1.10 OBJETIVOS

En este proyecto, se propone caracterizar la estabilidad térmica y la estructura cristalina, así como evaluar la capacidad de captura de CO₂ en cerámicos de elementos alcalinotérreos, específicamente el óxido de calcio (CaO) y el zirconato de magnesio (MgZrO₃). El presente trabajo de investigación se divide de la siguiente manera:

Zirconato de magnesio (MgZrO₃)

- 1) Preparación del zirconato de magnesio (MgZrO₃) por diferentes métodos químicos convencionales de síntesis de polvos.
- 2) Caracterización de las diferentes muestras de MgZrO₃ obtenidas.
- 3) Evaluación de la estabilidad térmica del MgZrO₃ y de sus propiedades como material absorbente de CO₂.



Óxido de calcio (CaO)

- 1) Obtención del CaO de la deshidratación de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) como precursor.
- 2) Evaluación de la estabilidad térmica del CaO como material absorbente de CO_2 .
- 3) Determinación de las propiedades cinéticas en el mecanismo de reacción.



CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo, se describe la síntesis del zirconato de magnesio (MgZrO_3) de acuerdo a los diferentes métodos convencionales para la obtención de polvos. Así como la obtención del óxido de calcio (CaO). Además, se indican las técnicas que se utilizaron para caracterizar los materiales cerámicos obtenidos y bajo las condiciones experimentales a las que se realizaron.

2.1 SÍNTESIS DEL ZIRCONATO DE MAGNESIO (MgZrO_3)

Para la obtención del MgZrO_3 , se emplearon los siguientes reactivos:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES		PROVEEDOR
		Pureza (%)	P.M. (g/mol)	
Acetato de zirconio, solución en ácido acético diluido		Zr, 15-16	327.39	Sigma - Aldrich
Ácido nítrico	HNO_3	69-70	63.01	J.T. Baker
Carbonato de magnesio	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	MgO , 40-45	----	J.T. Baker
Nitrato de magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	256.41	Sigma - Aldrich
Óxido de zirconio	ZrO_2	99.9	123.22	Sigma - Aldrich

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la obtención de MgZrO_3 .



La obtención del MgZrO_3 se realizó por dos métodos químicos convencionales de síntesis: química del estado sólido y coprecipitación.

2.1.1 Química del estado sólido

El MgZrO_3 fue preparado por química del estado sólido de acuerdo al siguiente procedimiento [28] (figura 2.1):

- 1) Se realizó el cálculo de las cantidades estequiométricas requeridas de ZrO_2 y $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De acuerdo a la siguiente reacción (2.1):



- 2) Posteriormente, ambos reactivos fueron mezclados mecánicamente en un mortero de ágata.
- 3) Para obtener una mayor homogeneidad se agregó acetona a la mezcla y se continuó el proceso de molienda.
- 4) Los polvos obtenidos fueron calcinados en una mufla eléctrica a diferentes temperaturas (600 °C y 900 °C) durante 8 h.
- 5) Después del tratamiento térmico, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente.

* H_2O producida de la descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

** H_2O desorbida.

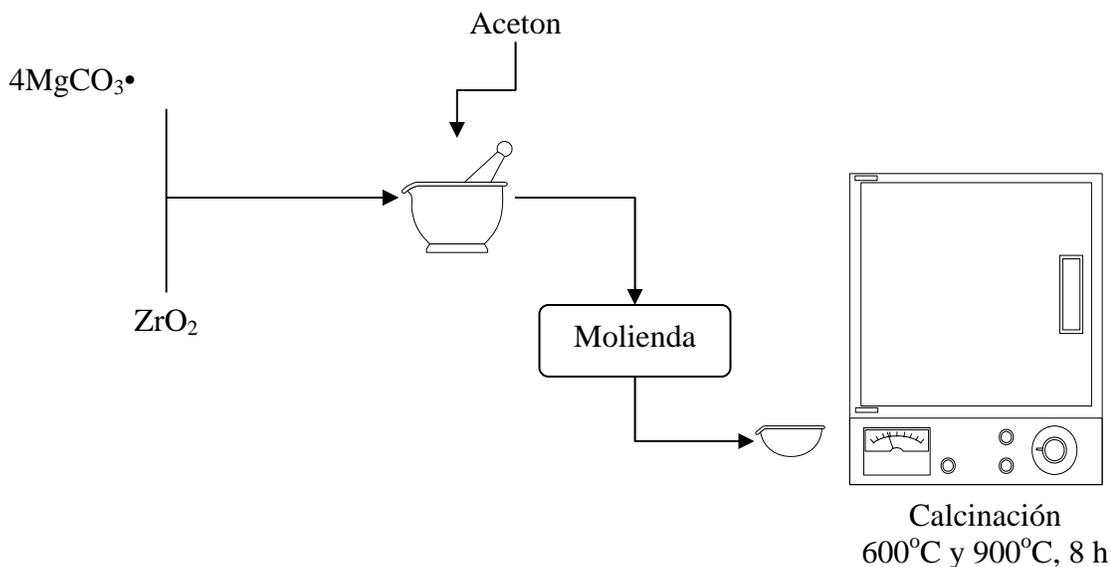


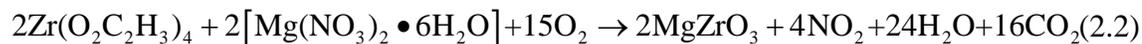
Figura 2.1 Esquema representativo de la ruta de síntesis del MgZrO₃ por reacción química del estado sólido.

2.1.2 Coprecipitación

En la síntesis por coprecipitación, se utilizaron dos precursores de magnesio diferentes: carbonato de magnesio y nitrato de magnesio, mientras que en ambos casos se utilizó acetato de zirconio como precursor del zirconio. El MgZrO₃ fue preparado por coprecipitación de acuerdo al siguiente procedimiento [28] (figura 2.2):

Reacción (a) – Nitrato de magnesio

- 1) Se realizó el cálculo de las cantidades estequiométricas requeridas de Mg(NO₃)₂•6H₂O y Zr(O₂C₂H₃)₄. De acuerdo a la siguiente reacción (2.2):



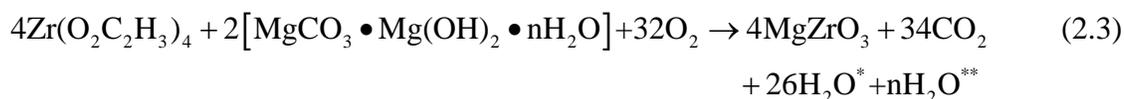
- 2) Se disolvieron por separado ambos reactivos en agua destilada, posteriormente, se mezclaron ambas soluciones.



- 3) La solución resultante se mantuvo en agitación constante a una temperatura menor de 70 °C hasta obtener la evaporación del líquido y observar un polvo totalmente seco.
- 4) El polvo obtenido se calcinó en una mufla eléctrica a diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C, 900 °C, 1000 °C y 1200 °C) durante 8 h.
- 5) Después del tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente.

Reacción (b) - Carbonato de magnesio

- 1) Se realizó el cálculo de las cantidades estequiométricas requeridas de $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$. De acuerdo a la siguiente reacción (2.3):



- 2) Se mezcló $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con HNO_3 hasta disolver completamente, posteriormente, se agregó gota a gota el $\text{Zr}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$.
- 3) La solución se mantuvo a una temperatura menor de 70 °C con una agitación constante, hasta obtener el polvo totalmente seco.
- 4) Los polvos obtenidos fueron calcinados en una mufla eléctrica a diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C, 900 °C, 1000 °C y 1200 °C) durante 8 h.
- 5) Después del tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente.

* H_2O producida de la descomposición de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

** H_2O desorbida.

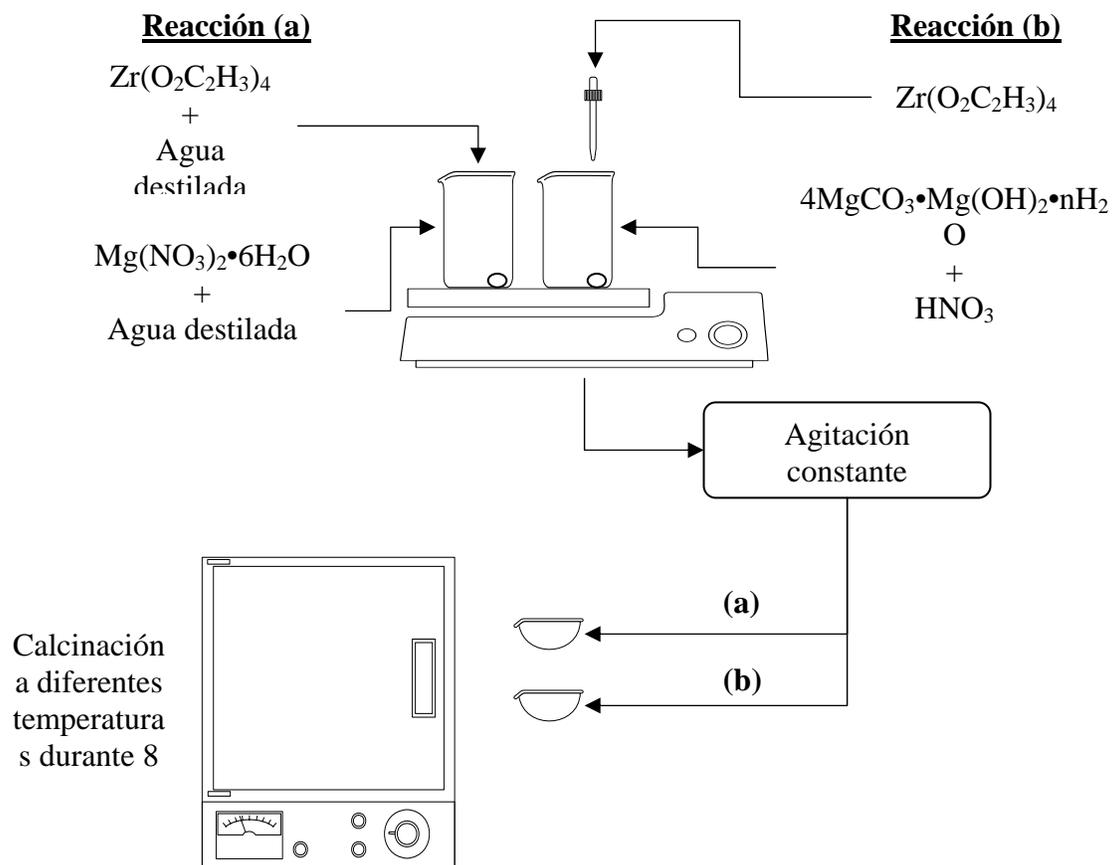


Figura 2.2 Esquema representativo de la ruta de síntesis del MgZrO_3 por coprecipitación utilizando dos precursores diferentes: (a) nitrato de magnesio y (b) carbonato de magnesio.



2.2 OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CALCIO (CaO)

Para la obtención del CaO, se empleó el siguiente reactivo:

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	ESPECIFICACIONES		PROVEEDOR
		Pureza (%)	P.M. (g/mol)	
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	99.5	74.09	Sigma – Aldrich

Tabla 2.2 Reactivos utilizados para la obtención de CaO.

El CaO fue obtenido por medio de la calcinación de Ca(OH)₂ como precursor. El precursor fue calentado con una rampa de 10°C/min hasta 750°C, temperatura a la cual se mantuvo durante 30 min [17]. El Ca(OH)₂ se descompone en óxido de calcio y agua como se observa en la reacción (2.4):





2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS DIFERENTES MATERIALES CERÁMICOS OBTENIDOS

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas como: difracción de rayos-X (DRX), termodifracción de rayos-X (TDRX) microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), análisis termogravimétrico (ATG), análisis térmico diferencial (ATD) y análisis textural por adsorción de N₂ (Ecuación de BET).

2.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica se realizó de una manera conjunta a la síntesis de cada uno de los materiales. Dio información acerca de la pureza y de la distribución del tamaño de cristal, así como para analizar un posible cambio de fases durante los distintos tratamientos térmicos. Los difractogramas de muestras a temperatura ambiente se obtuvieron en un difractómetro BRUKER axs Advance D8 equipado con un tubo de rayos-X con ánodo de cobre, la longitud de onda CuK α_1 fue seleccionada con un monocromador. Los compuestos fueron identificados con la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

2.3.2 Termodifracción de rayos-X (TDRX)

Los patrones de difracción de muestras calentadas *in situ* fueron obtenidos por termodifracción en un difractómetro de rayos-X Advance D8 equipado con un tubo de cobre, y sistema computarizado acoplado a una cámara de alta temperatura, Anton Parr, con un portamuestras de Pt, Rh de 50/50 % y un controlador de la misma marca. Los compuestos fueron identificados con la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).



2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Por medio de microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron imágenes de electrones secundarios para estudiar la morfología de las superficies y determinar el tamaño de las partículas, así como imágenes de electrones retrodispersados para identificar la presencia de las fases en la región superficial. Todas las muestras fueron cubiertas con una película de oro para evitar que se cargaran debido a que no son eléctricamente conductoras. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido Stereoscan 440, Cambridge.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica se utilizó para complementar la información morfológica, así como para determinar la estructura cristalina presente en el MgZrO_3 . Se obtuvieron los patrones de difracción de electrones y las imágenes de un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1200EX.

2.3.5 Análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico fueron realizados en un equipo TA Instruments modelo 2950 Thermogravimetric Analyzer. Se realizó el análisis termogravimétrico en diferentes atmósferas (aire, N_2 y CO_2) para determinar la estabilidad térmica y capacidad de absorción de CO_2 en los materiales. El estudio dinámico, se realizó a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para el MgZrO_3 , y de $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ para el CaO . Se realizó un estudio cinético de la muestra de CaO a diferentes temperaturas ($250\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$) durante 3 h. En las muestras de MgZrO_3 , se realizó el análisis térmico diferencial en una atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de temperatura de entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



2.3.6 Análisis textural por adsorción de N₂ (Ecuación de BET)

A partir de las isothermas de adsorción de N₂ y aplicando la ecuación de BET, se determinó el área superficial en cada uno de los cerámicos en estudio, así como para conocer la posible existencia de algún tipo de porosidad y su evolución en función de la temperatura. El análisis de área superficial se realizó en un equipo Micromeritics Gemini 2360.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del zirconato de magnesio (MgZrO_3) y del óxido de calcio (CaO), así como el estudio de la estabilidad térmica y capacidad de captura de CO_2 en estos cerámicos de elementos alcalinotérreos.

3.1 ESTUDIO DE LAS MUESTRAS DE MgZrO_3

3.1.1 Difracción de rayos-X (DRX) y termodifracción de rayos-X (TDRX).

En la figura 3.1, se observan los difractogramas de MgZrO_3 sintetizado por reacción química del estado sólido. Las muestras fueron calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (A) y $900\text{ }^\circ\text{C}$ (B), donde ambos difractogramas coincidieron con las fichas JCPDS 45-0946 y 37-1484 de las fases de MgO y ZrO_2 respectivamente. No se presentó ninguna variación importante debida a la temperatura de calcinación. Sin embargo, se observó que la fase presente predominantemente en el material fue la de ZrO_2 , lo cual se debió al factor de dispersión atómica de rayos-X (f) que es directamente proporcional al número de electrones presentes en el átomo [1]. Es decir, se observan diferencias en cuanto a la intensidad debido a la diferencia en el poder dispersor que poseen los átomos de cada compuesto ($\text{MgO}=20e^-$ y $\text{ZrO}_2=56e^-$), teniendo mayor capacidad de dispersión atómica el zirconio, como era de esperarse.

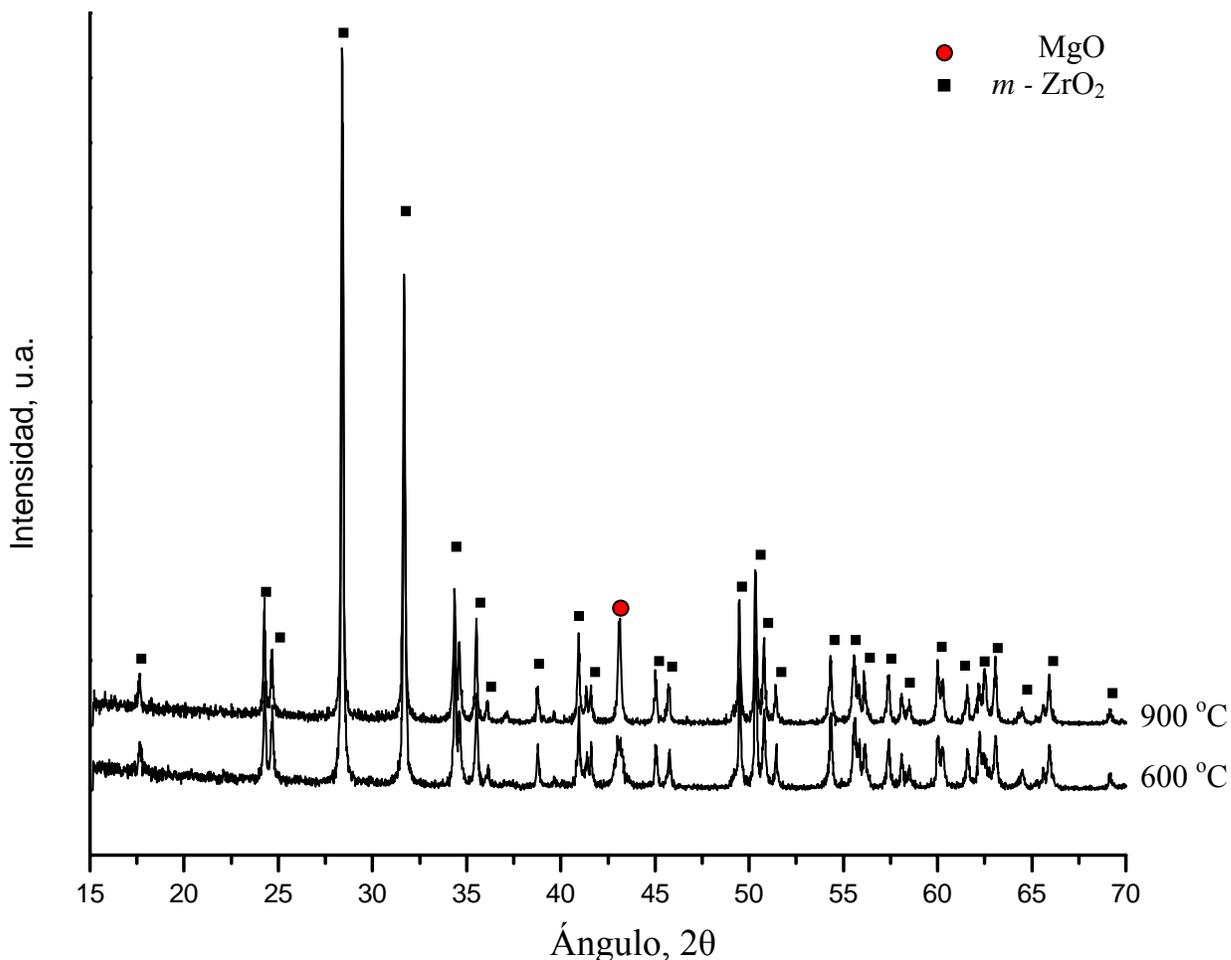


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos-X de MgZrO_3 sintetizado por reacción química del estado sólido a diferentes temperaturas.

En los patrones de difracción de MgZrO_3 sintetizado por el método de coprecipitación utilizando carbonato o nitrato de magnesio como precursores, se observaron nuevamente los picos correspondientes a las fases MgO-ZrO_2 , desde una temperatura de calcinación de 400 °C hasta 1200 °C (figuras 3.2 y 3.3). En el difractograma de las muestras preparadas con carbonato de magnesio como precursor (figura 3.2), se observa la presencia de la fase cúbica del MgO y diferentes fases cristalinas para el ZrO_2 en función de la temperatura de calcinación. El ancho de los picos de ZrO_2 ($2\theta \sim 31^\circ$) disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación. En otras palabras, la cristalinidad de la zirconia aumenta en función de la temperatura.



Por DRX no se pudo diferenciar entre la estructura cúbica o la tetragonal a 400 °C y 600 °C, ya que el pico de la fase tetragonal a diferencia de la cúbica se caracteriza por tener un doblete, por lo que ambas fases coincidían debido al ancho e intensidad de los picos. Sin embargo, a 900 °C el pico de ZrO_2 ($2\theta \sim 31^\circ$) está más definido por lo que la fase que ajusta de mejor forma es la fase tetragonal. Finalmente, con el aumento de la temperatura a 1000 °C y 1200 °C además de la fase tetragonal se observa la aparición parcial de la fase monoclinica. Las diferentes fases cristalinas del MgO y del ZrO_2 en función de la temperatura se presentan en la tabla 3.1.

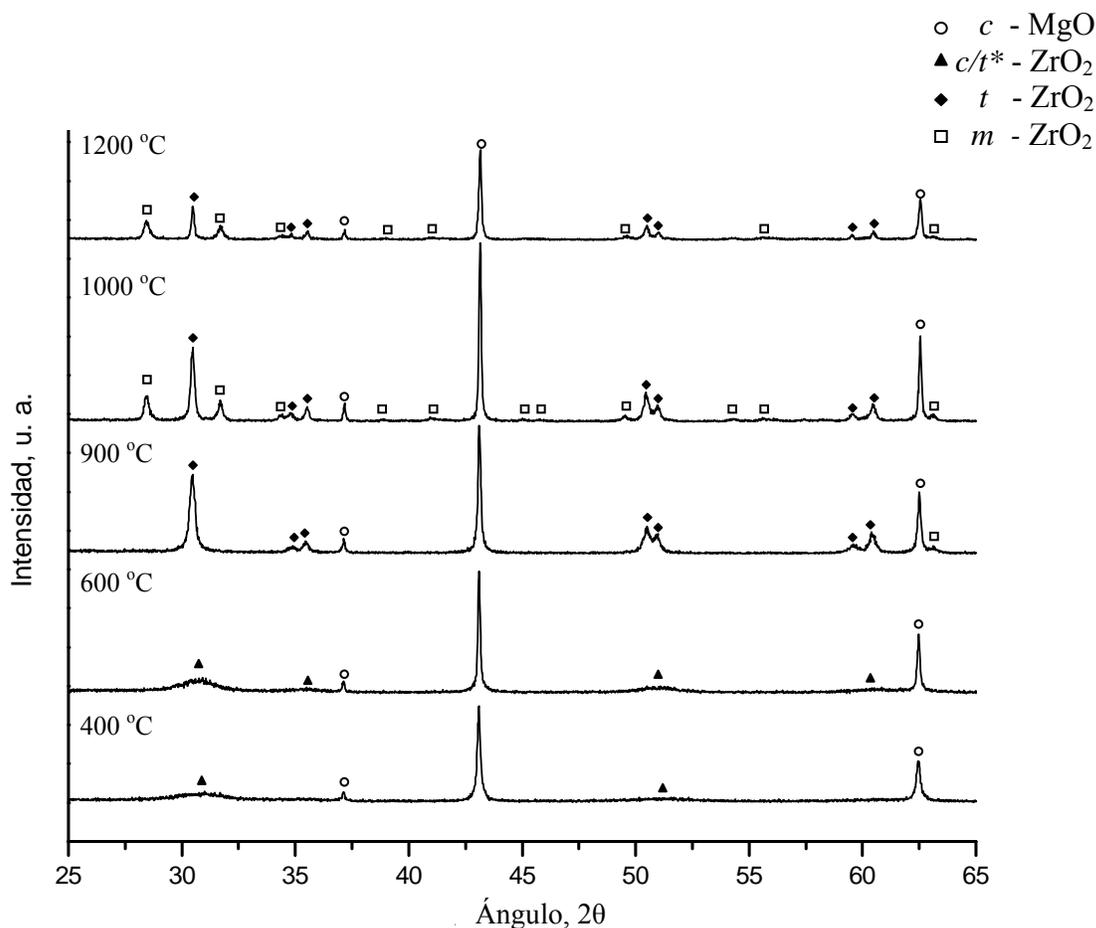


Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de MgZrO_3 preparadas con carbonato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas.



Fase cristalina: *c* (cúbica), *t* (tetragonal),
m (monoclínica), *c/t** (cúbica o tetragonal)

Temperatura (°C)	Fase cristalina	
	ZrO ₂	MgO
400	<i>c/t*</i>	<i>c</i>
600	<i>c/t*</i>	<i>c</i>
900	<i>t</i>	<i>c</i>
1000	<i>t, m</i>	<i>c</i>
1200	<i>t, m</i>	<i>c</i>

Tabla 3.1 Fases cristalinas presentes en MgO-ZrO₂ a diferentes temperaturas.

*Por DRX no se pudo diferenciar entre la estructura cúbica o la tetragonal.

En los difractogramas obtenidos para las muestras de MgZrO₃ sintetizadas a partir de nitrato de magnesio como precursor, se observaron resultados similares a los obtenidos con carbonato de magnesio. En la figura 3.3, se observa nuevamente la presencia de la fase cúbica del MgO, así como las diferentes fases cristalinas de ZrO₂. Al igual que en los difractogramas de MgZrO₃ sintetizado con carbonato de magnesio, a 400 °C y 600 °C se presenta la fase *c/t** de ZrO₂, que con el aumento en la temperatura de calcinación se transforma parcialmente en tetragonal y monoclínica.

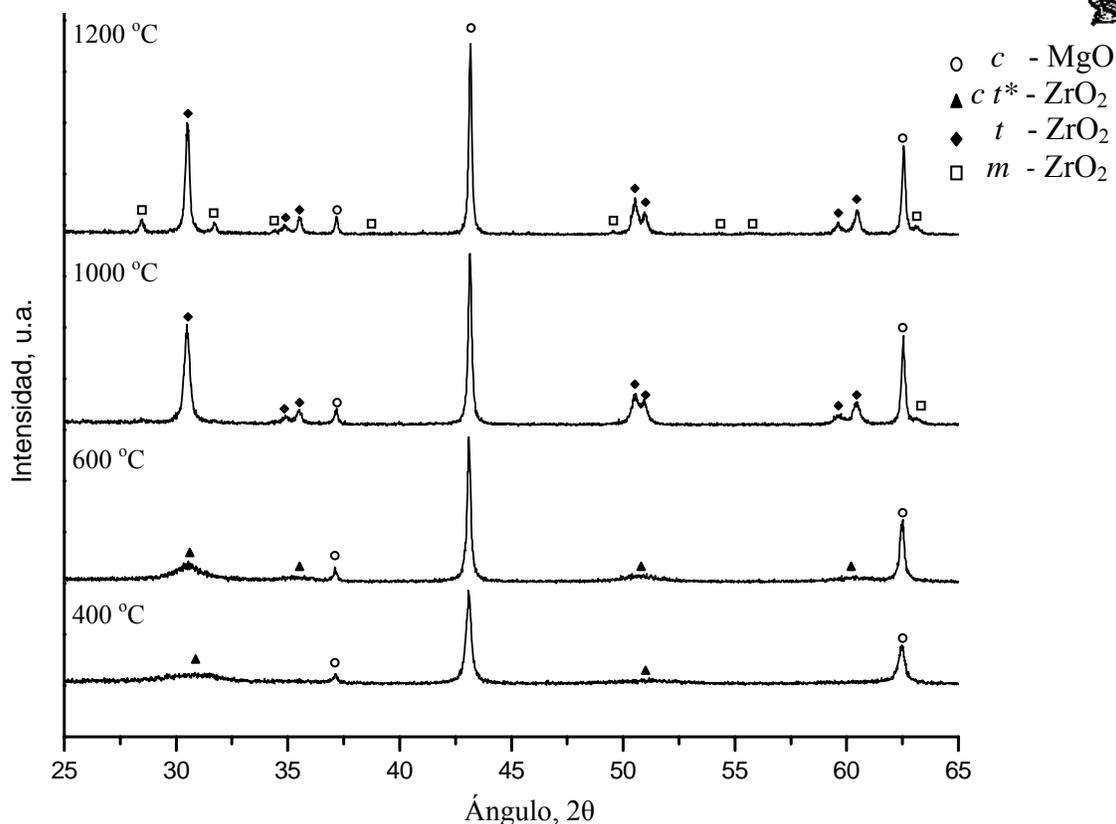


Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de MgZrO_3 preparadas con nitrato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas.

De acuerdo a lo anterior, se decidió continuar el estudio únicamente con la muestra sintetizada por coprecipitación con carbonato de magnesio como precursor. Se eligió este precursor, ya que los resultados fueron similares tanto en carbonatos como en nitratos.

La muestra sintetizada con carbonato de magnesio como precursor y calcinada a 400 °C, fue caracterizada por termodifracción desde temperatura ambiente hasta 1000 °C para obtener un análisis más detallado de las transformaciones de fase ocurridas en función de la temperatura. En la figura 3.4, se observan las fases del MgO (JCPDS 04-0829) y del Pt (JCPDS 04-0802), así como los diferentes polimorfismos del ZrO_2 según la temperatura de calcinación. Los resultados obtenidos *in-situ* (proceso en caliente) concuerdan con los resultados obtenidos a temperatura ambiente (proceso en frío), ya que se observa que entre 100 °C-800 °C se presenta nuevamente la fase *c/t** de ZrO_2 ($2\theta \sim 31^\circ$) debido al ancho e intensidad del pico.



Con el aumento de la temperatura de 850 °C a 1000 °C el material presenta una transformación de fase con la disminución en el ancho del primer pico y la aparición de los picos a 20~35° y 61°, los cuales no se observan a más bajas temperaturas, definiéndose más la presencia de la fase tetragonal. Además, el pico a ~31° aparentemente se corre a ángulos menores, lo cual sugiere que probablemente a temperaturas bajas (100 °C-800 °C) se tenga la fase cúbica y a temperaturas mayores (850 °C-1000 °C) la fase tetragonal. En cambio, en los resultados obtenidos en caliente (TDRX) no se observa la presencia de la fase monoclinica de ZrO_2 a diferencia de los obtenidos a temperatura ambiente (DRX), debido a que en el primer caso la caracterización se llevó a cabo *in-situ* (1000 °C) y la fase monoclinica es estable solamente a bajas temperaturas.

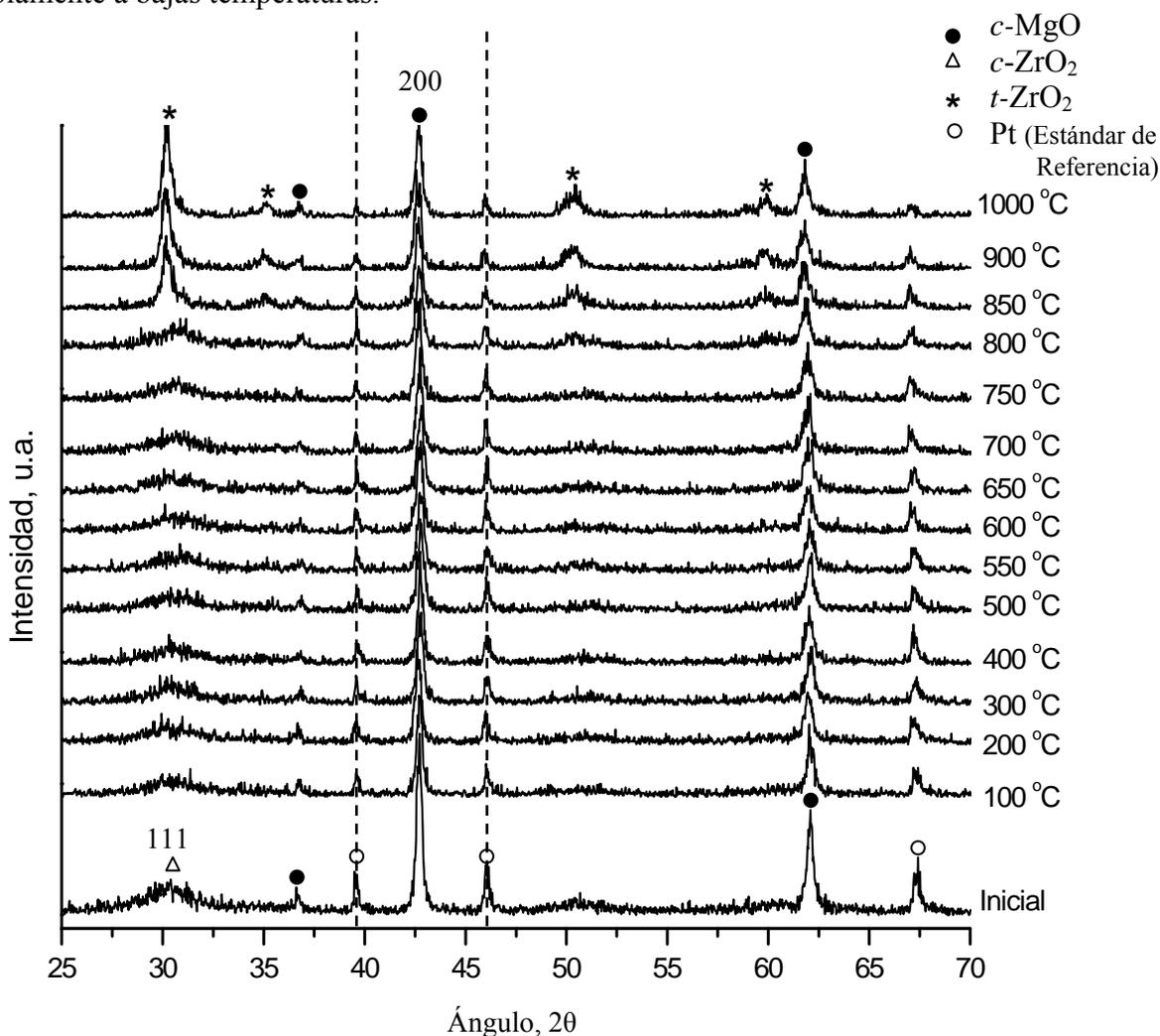


Figura 3.4 Patrones de difracción de rayos-X de la muestra de MgZrO_3 preparada con carbonato de magnesio como precursor, calcinada a 400 °C. La muestra fue calentada *in situ* desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.



Además, en la figura 3.5 se observa que tanto para los difractogramas obtenidos *in-situ* como para los obtenidos en frío, a medida que aumenta la temperatura de calcinación las distancias interplanares son mayores en ambas fases ($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$), debido a un aumento en el grado de dopaje en función de la temperatura. Con el aumento del dopaje las distancias interplanares son mayores, ocasionando la transformación y estabilización de las fases cúbica y tetragonal de ZrO_2 . Sin embargo, las distancias interplanares calculadas fueron mayores para los experimentos *in-situ*. Esto puede deberse a un efecto de expansión térmica, ya que se realizaron a la temperatura de análisis.

Por otro lado, los resultados obtenidos por TDRX fueron útiles para conocer la distribución del tamaño de cristal de ZrO_2 . En la figura 3.6, se observa que la distribución de cristales del ZrO_2 está entre 25-75 Å a 400 °C. Posteriormente, a 800 °C la distribución del tamaño de cristal aumentó a 75-120 Å. En cambio, a 900 °C se presentan dos distribuciones, entre 75-125 Å y 200-225 Å, lo cual indica un crecimiento no uniforme en el tamaño de cristal. Probablemente, cada conjunto de cristales correspondan a las diferentes fases cúbica y tetragonal del ZrO_2 . Finalmente, a 1000 °C se observó una variación importante en la distribución del tamaño de cristal, ya que en general los cristales presentan un mismo promedio en el tamaño de 200-225 Å, observándose sólo una pequeña fracción con un tamaño de cristal menor. Por lo tanto, la conversión a la fase tetragonal se da prácticamente a 1000 °C en su totalidad. En general, estas variaciones en la distribución del tamaño de cristal probablemente estén relacionadas con la sinterización de los cristales de ZrO_2 , lo que ocasiona que sean mayores en función de la temperatura, así como a las transformaciones de fase de *c*- ZrO_2 a *t*- ZrO_2 , mencionadas anteriormente.

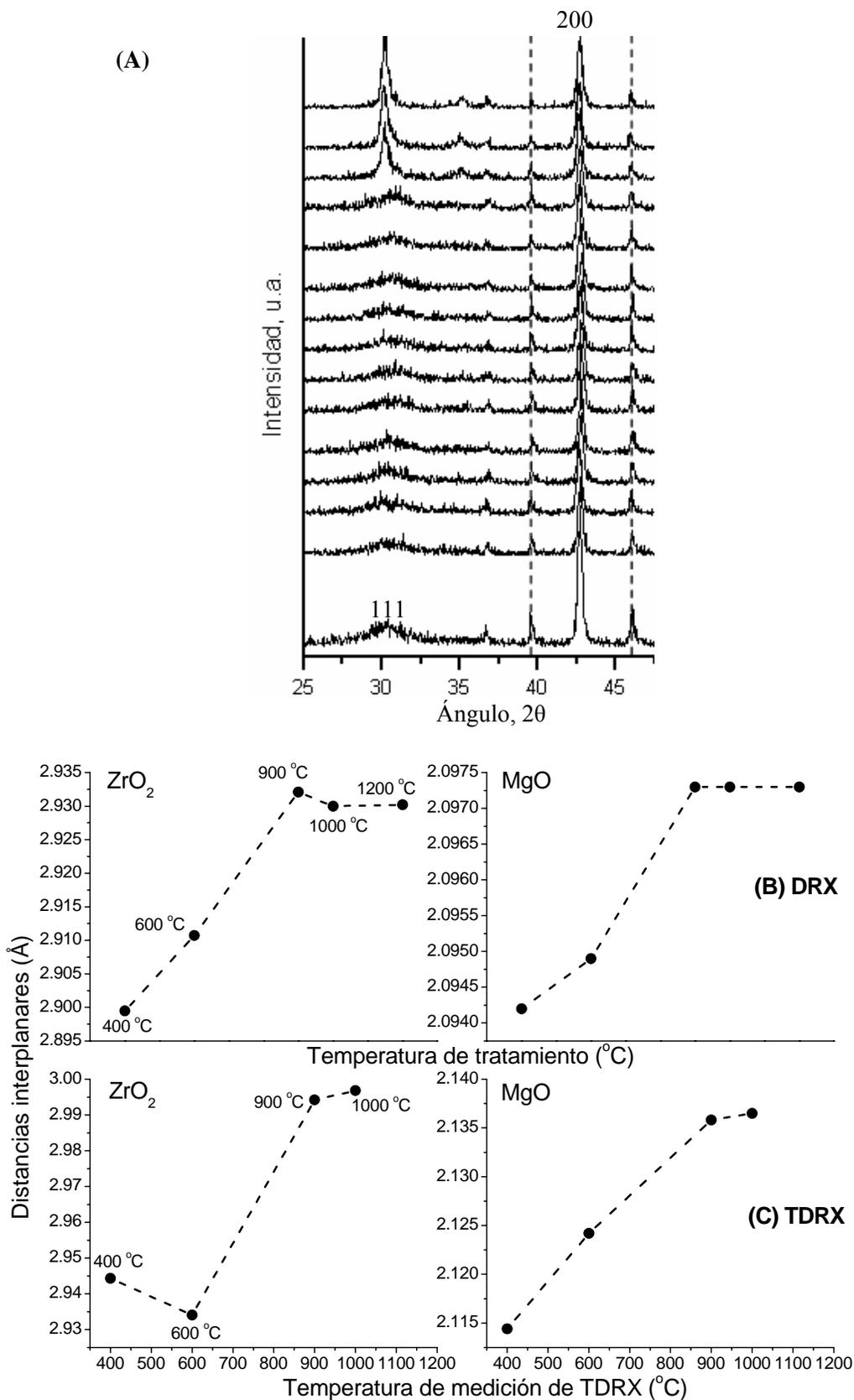


Figura 3.5 A) Difractogramas de TDRX indicando los picos de MgO (200) y ZrO₂ (111). En los recuadros inferiores se muestran las distancias interplanares obtenidas por DRX (B) y TDRX (C).

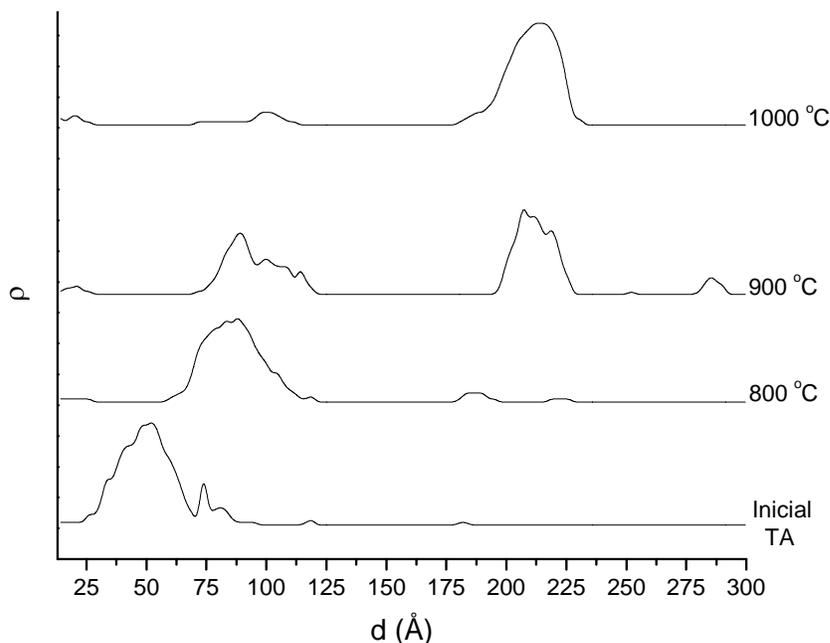


Figura 3.6 Distribución del tamaño de cristal de ZrO_2 a diferentes temperaturas.

En general, los resultados obtenidos por DRX y TDRX fueron útiles para conocer las fases presentes en el $MgZrO_3$, así como la estructura cristalina y tamaño de cristal que presentan dichas fases. Se observó la presencia de la fase cúbica del MgO , así como los diferentes polimorfos del ZrO_2 . También se observó que inicialmente los cristales de ZrO_2 fueron más pequeños que los cristales de MgO ,

Sin embargo, la cristalinidad de ZrO_2 aumentó en función de la temperatura debido a la sinterización de los cristales que ocasionó que fueran de mayor tamaño. Se obtuvo la estabilización de la c - ZrO_2 a bajas temperaturas mediante la inclusión de algunos cationes de Mg^{2+} , causando así la formación de defectos en la subred de O^{2-} para conservar la electroneutralidad de la red.



3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 3.7, se observan las micrografías electrónicas de barrido de las muestras de MgZrO_3 preparadas por coprecipitación a diferentes temperaturas utilizando carbonato de magnesio como precursor. En la micrografía de la muestra de MgZrO_3 preparada a 400 °C (figura 3.7 A), se observan aglomerados de partículas de morfología rugosa y granular poco homogéneas con partículas más pequeñas en la superficie. Se encontraron dos diferentes tamaños de partícula, unas con un tamaño promedio de entre 60 μm y 70 μm y otras partículas más pequeñas de entre 4 μm y 5 μm depositadas aparentemente en la superficie de las partículas grandes. En la misma imagen obtenida con electrones retrodispersados (figura 3.7 A1), se observa la presencia de dos fases en la región superficial. La fase oscura corresponde a las partículas de mayor tamaño y la fase brillante a las partículas más pequeñas. La diferencia en el contraste puede ser atribuida a la diferencia del número atómico promedio (\bar{Z}) de MgO ($\bar{Z}=10$) y ZrO_2 ($\bar{Z}=18.67$), lo que da una diferencia en el coeficiente de electrones retrodispersados, η , de las dos fases, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3$$

Donde, η disminuye de 0.213 para el ZrO_2 que fue la fase más brillante, a 0.116 para el MgO (fase oscura). Por lo tanto, se observa que se tiene una matriz de MgO sobre la cual están depositadas pequeñas partículas de ZrO_2 . Este resultado concuerda con los valores de las ΔH_f presentados anteriormente, los cuales indican que el MgO necesita de menos energía para su formación en comparación con el ZrO_2 . Es decir, una vez alcanzada la energía necesaria se logra la formación del ZrO_2 que se deposita sobre las partículas de MgO .

A temperaturas mayores (600 °C y 900 °C) se observa una matriz de morfología rugosa más compacta, donde las partículas grandes crecieron hasta un tamaño de entre 130 μm y 140 μm , mientras que se observa que las partículas pequeñas tienden a desaparecer (figuras 3.7B y C). Mediante el análisis con electrones retrodispersados (figuras 3.7 A1, B1 y C1) se observó que con el aumento de temperatura de 400 °C a 900 °C la fase de ZrO_2 (brillante)



tiende a desaparecer. Esto indica que el ZrO_2 se integra homogéneamente al MgO con el incremento de la temperatura y el material se densifica significativamente.

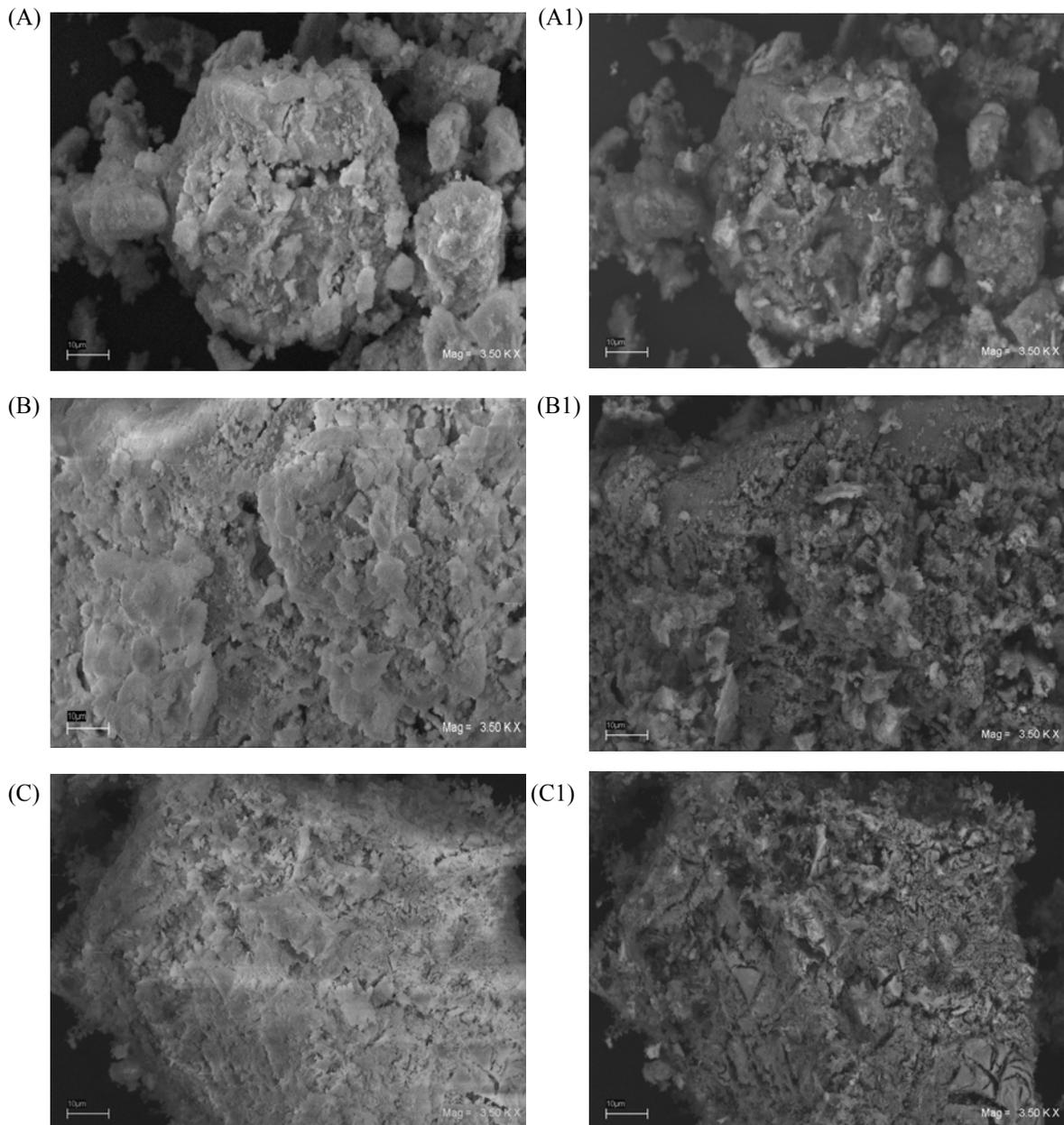


Figura 3.7 Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de $MgZrO_3$ preparadas por coprecipitación a diferentes temperaturas, utilizando carbonato de magnesio como precursor. Imágenes de electrones secundarios de las muestras preparadas a 400 °C (A), 600 °C (B) y 900 °C (C). Imágenes de electrones retrodispersados de las mismas regiones (A1), (B1) y (C1) respectivamente.



3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 3.8, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para las muestras de MgZrO_3 preparadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$. En las imágenes se observa que a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3.8A) se presentan partículas pequeñas (ZrO_2) depositadas tanto en la superficie como en el interior de la matriz (MgO) con un tamaño promedio de entre 10 nm y 20 nm. En cambio, las partículas comienzan a sinterizarse con el aumento de la temperatura ($900\text{ }^\circ\text{C}$) y tienden a crecer hasta un tamaño de entre 40 nm y 50 nm (figura 3.8B). En ambos casos, las partículas de ZrO_2 observadas deben ser policristalinas, ya que su tamaño es varias veces mayor al tamaño de cristal calculado por TDRX (tabla 3.2). Es decir, tanto a $400\text{ }^\circ\text{C}$ como a $900\text{ }^\circ\text{C}$ encontramos que las partículas están constituidas por un promedio de entre ~ 2 y 4 cristalitas.

De acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión, así como en los obtenidos por microscopía de barrido, se observa que a nivel micrométrico (MEB) existe una homogenización de las fases MgO-ZrO_2 con el aumento en la temperatura. Sin embargo, a nivel nanométrico (TEM) claramente se observa que el ZrO_2 está segregado en forma de pequeñas partículas que crecen en función de la temperatura.

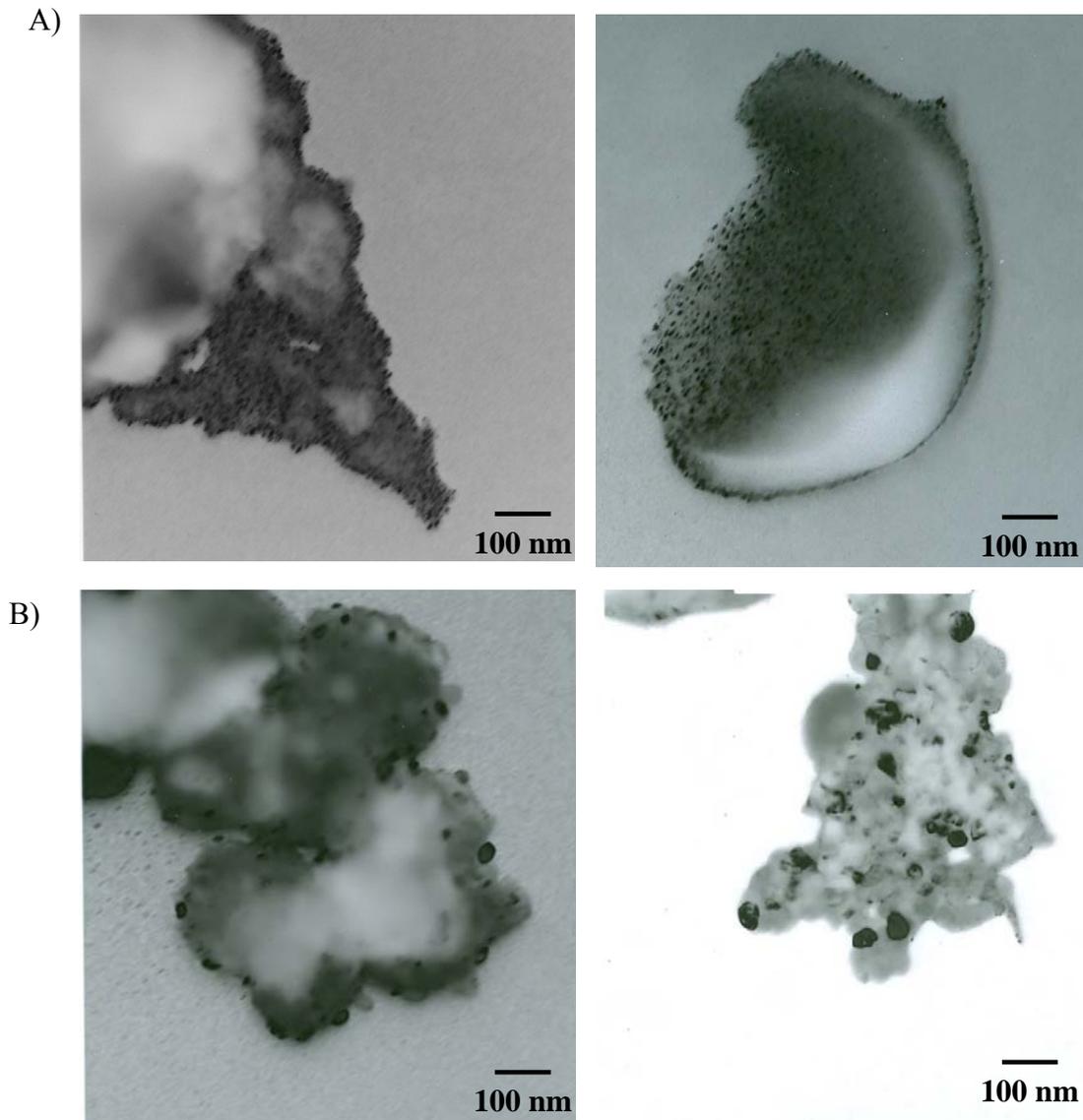


Figura 3.8 Micrografías de TEM de las muestras de MgZrO_3 preparadas a 400 °C (A) y 900 °C (B).

Temperatura (°C)	Distribución de tamaño de cristal TDRX (nm)	Tamaño partícula MET(nm)
400	5	10 y 20
900	20	40 y 50

Tabla 3.2 Valores obtenidos por TDRX y MET del tamaño de cristal y tamaño de partícula respectivamente, de las muestras de MgZrO_3 preparadas a diferentes temperaturas.



El patrón de difracción de electrones (figura 3.9) obtenido por MET, sirvió para comprobar las fases cristalinas previamente determinadas por DRX y TDRX en cada una de las muestras. En la tabla 3.3, se presentan los resultados obtenidos a través de los patrones de difracción electrónica. Se observa que a bajas temperaturas (400 °C) la fase cristalina de ZrO_2 es efectivamente cúbica, debido a que las distancias interplanares obtenidas experimentalmente coincidieron con las distancias interplanares de la ficha JCPDS 03-065-064 correspondiente a la fase *c*- ZrO_2 , con variaciones no mayores al 1.6 %. En cambio, a temperaturas mayores (900 °C) las distancias interplanares ajustaron tanto a la fase tetragonal de ZrO_2 correspondiente a la ficha JCPDS 00-050-108, como a la fase cúbica del MgO (JCPDS 03-065-0476).

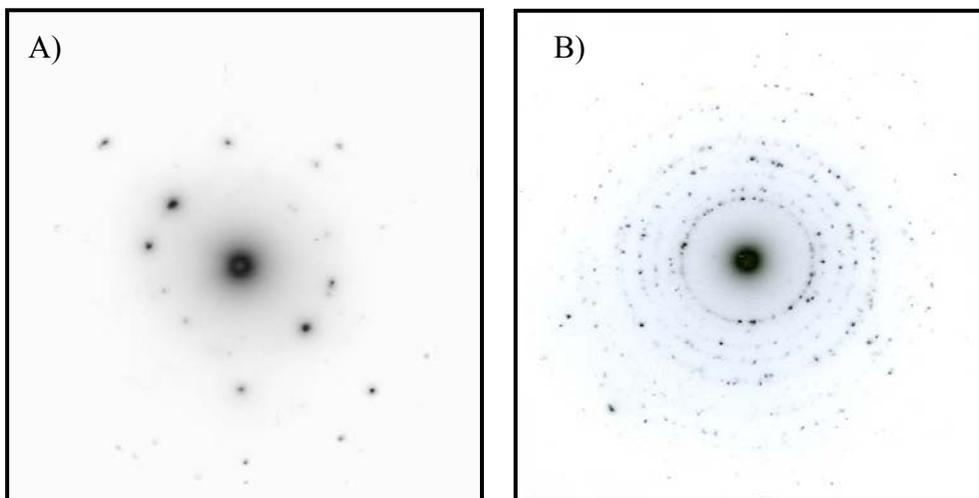


Figura 3.9 Patrones de difracción de electrones de la muestra de MgZrO_3 preparada a 400 °C (A) y 900 °C (B).



Distancias interplanares experimentales (Å)	Distancias interplanares (Å) – No. De ficha(JCPDS)	Fase cristalina	Error (%)
A)			
1.61156	1.60897 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	0.9
1.59056	1.60897 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	1.1
1.29978	1.27200 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	0.9
1.12186	1.13771 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	1.4
1.02181	1.03858 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	1.6
0.92492	0.92894 - (03-065-0461)	<i>c</i> -ZrO ₂	0.4
B)			
1.261347	1.26725 - (03-065-0476)	<i>c</i> -MgO	0.4
1.121153	1.13774 - (00-050-1089)	<i>t</i> -ZrO ₂	1.4
0.914411	0.93982 - (03-065-0476)	<i>c</i> -MgO	2.7
0.865884	0.85793 - (03-065-0476)	<i>c</i> -MgO	0.9

Tabla 3.3 Fases cristalina presentes en MgO-ZrO₂ de las muestras preparadas a 400 °C (A) y 900 °C (B). Se calcularon las distancias interplanares por medio de los patrones de difracción de electrones obtenidos.

Los resultados obtenidos por MET fueron útiles para confirmar que las partículas más pequeñas (ZrO₂) no se encontraban solamente en la superficie, sino también embebidas en la matriz de MgO. Además, de comprobar la estabilización de la fase *c*-ZrO₂ a bajas temperaturas, lo cual coincide con los resultados obtenidos por DRX y TDRX. De igual manera, por medio de MET se observaron las nanopartículas policristalinas de ZrO₂.



3.1.4 Análisis textural por adsorción de N₂ (Ecuación de BET)

En la tabla 3.4, se observa que a mayor temperatura de calcinación se presenta una disminución en el área superficial del material, lo que implica un mayor tamaño de partícula. A 400 °C se obtuvo la mayor área superficial (26.9344 m²/g), y por MEB se observó que a esta temperatura las partículas eran más pequeñas (60 μm y 70 μm) en comparación con las muestras calcinadas a 1200 °C que se caracterizaban por ser de mayor tamaño (130 μm y 140 μm), más densas y compactas. Además, se observa que la muestra calcinada a 1200 °C presentó la menor cantidad adsorbida (0.4584 m²/g) en comparación con el resto de las muestras, lo cual era de esperarse pues se caracterizaba por tener una menor área superficial. Es decir, lo anterior concuerda con los resultados obtenidos por MEB y MET, donde se observó que con el aumento de la temperatura los materiales mostraban una densificación significativa como consecuencia de la sinterización, disminuyendo de esta manera el área total expuesta en función de la temperatura.

Temperatura de calcinación (°C)	Área superficial (m ² /g)
400	26.9344
600	11.5231
900	3.2212
1200	0.4584

Tabla 3.4 Área superficial obtenida por el método de BET para muestras de MgZrO₃ preparadas por coprecipitación con carbonato de magnesio como precursor, calcinadas a diferentes temperaturas.



3.1.5 Análisis térmico diferencial (ATD)

En el análisis térmico diferencial, se observa que la muestra calcinada a 400 °C (figura 3.10A), exhibe la presencia de un pico endotérmico a 290 °C, el cual se puede asociar a la pérdida de nitratos residuales y/o a un proceso de deshidroxilación. También, se detectó un pico exotérmico a 549 °C, el cual se relaciona con la transformación de la fase cúbica a la tetragonal. En cambio, la muestra calcinada a 600 °C (figura 3.10B) no muestra ningún cambio durante el ATD, lo cual confirma que la fase tetragonal sigue presente a esta temperatura. En general, los resultados obtenidos por ATD fueron útiles para confirmar la estabilización de la fase *c*-ZrO₂ a bajas temperaturas, lo cual coincide con los resultados discutidos anteriormente de DRX, TDRX y MET.

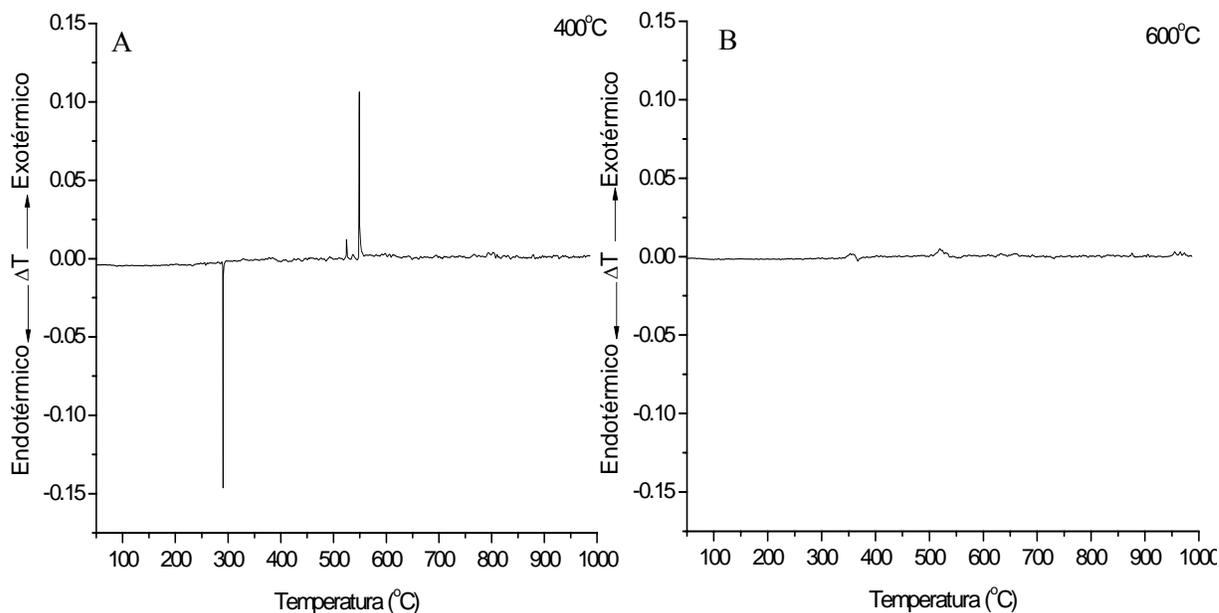


Figura 3.10 Análisis térmico diferencial de las muestras de MgZrO₃ preparadas a 400 °C (A) y 600 °C (B). Se realizó bajo una atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un intervalo de temperatura de entre 25 °C y 1000 °C.



3.1.6 Análisis termogravimétrico (ATG)

En la figura 3.11, se muestran los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico dinámico dentro de una atmósfera de CO₂ en el MgZrO₃. Inicialmente, se observa una pérdida de peso de aproximadamente 2 % entre 50 °C y 200 °C (A), lo cual se debe al proceso de deshidratación de la muestra. Posteriormente, de 200 °C a 230 °C (B) se observa una estabilización del material. Sin embargo, a temperaturas mayores de 230 °C y hasta los 1000 °C (C) se observa que la muestra nuevamente empieza a perder peso (5 %), lo que posiblemente se debe a la descomposición del material. En principio ambos óxidos son estables en una atmósfera de aire hasta temperaturas mayores a los 1000 °C. Sin embargo, en una atmósfera inerte la reducción metálica se puede ver acelerada de una manera importante. En este caso, las reacciones posibles serían las siguientes al estar en una atmósfera saturada de CO₂ (reacción 3.1 y 3.1).



Es importante mencionar que el análisis termogravimétrico no mostró ningún aumento de peso que se pudiera asociar a la absorción de CO₂. Por lo tanto, se concluye que el MgZrO₃ es incapaz de absorber CO₂, ya que el proceso esperado era a través de la reacción de CO₂ con el MgO, ocasionando la formación de carbonato de magnesio (MgCO₃), lo cual no ocurrió. Lo anterior se debe probablemente a que el MgO se ve imposibilitado para absorber CO₂, ya que como se observó por MEB y MET el ZrO₂ inerte a los gases actúa como una barrera al encontrarse depositado tanto en el interior como en la superficie de la matriz de MgO, ocasionando que el material sea incapaz de absorber dióxido de carbono.

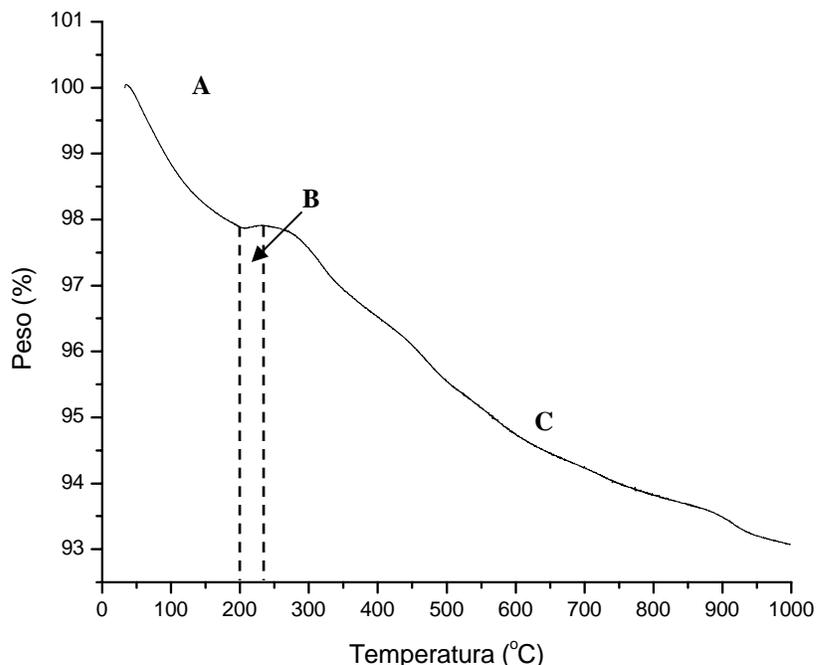


Figura 3.11 Termograma dinámico de la absorción de CO_2 en MgZrO_3 preparado por coprecipitación con carbonato de magnesio como precursor, calcinado a 400°C . Se observan las siguientes etapas en el material: Deshidratación superficial (A), Estabilización (B) y Descomposición (C).

En conclusión, se observó la estabilización de la zirconia cúbica por dos diferentes mecanismos: dopaje con Mg y por constricción. Se comprobó la presencia de la fase cúbica a bajas temperaturas por MET y ATD. Es decir, se observó la transformación de la fase cúbica a las fases tetragonal y monoclinica en función de la temperatura. Basados en estos resultados, se propone un modelo de cereza para la estabilización de la fase cúbica y tetragonal. En este caso, las partículas de ZrO_2 se pueden visualizar como las semillas que están cubiertas por una capa externa de MgO. Este modelo es apoyado por las imágenes de MET. Es importante mencionar, que este modelo implica el hecho de que la capa externa de MgO deberá tender a fracturarse, facilitando la migración de las especies de ZrO_2 , para con esto producir el crecimiento de estos cristales, tal como se observó por DRX y MET. Finalmente a nivel micrométrico, el análisis de MEB mostró la formación de grandes aglomerados que se densificaron en función de la temperatura y se confirmó por adsorción de N_2 .



3.2 ESTUDIO DEL ÓXIDO DE CALCIO (CaO)

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

En la figura 3.12, se observa el patrón de difracción de la muestra de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) calcinada. El difractograma coincidió con la ficha JCPDS 00-037-1497 correspondiente al CaO.

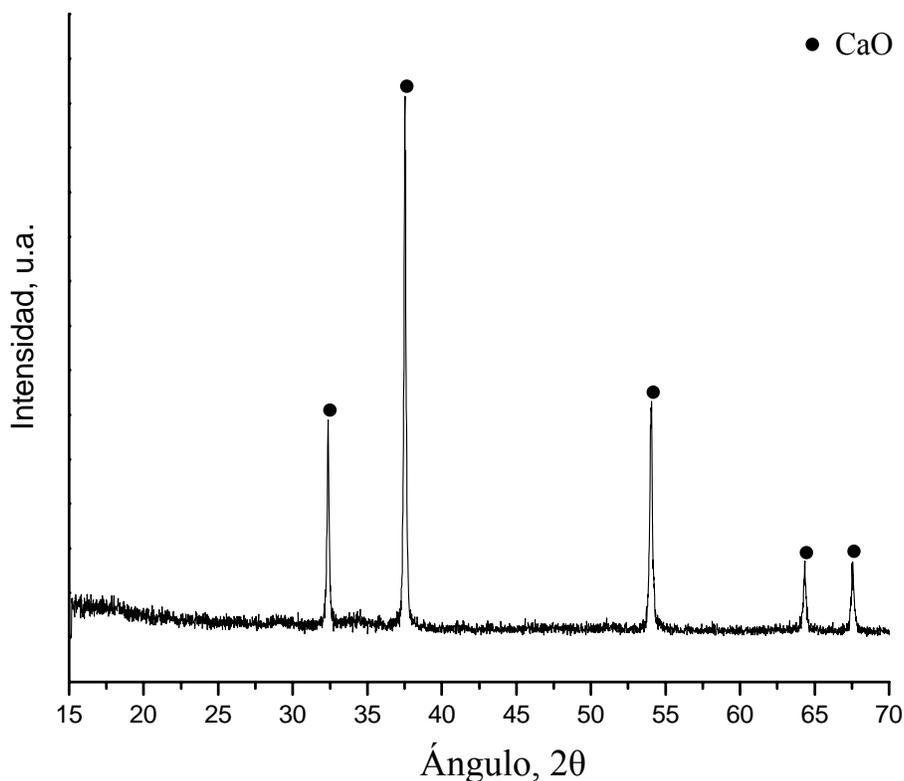


Figura 3.12 Patrón de difracción de rayos-X de CaO obtenido de la calcinación de Ca(OH)_2 .

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En las micrografías del CaO obtenido (figura 3.13 A y B), se observan aglomerados de partículas con forma de hojuelas, las partículas se caracterizan por tener una morfología rugosa y homogénea. Se encontraron partículas pequeñas con un tamaño promedio de entre $4\ \mu\text{m}$ y $6\ \mu\text{m}$ y otras partículas más grandes de entre $10\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$.

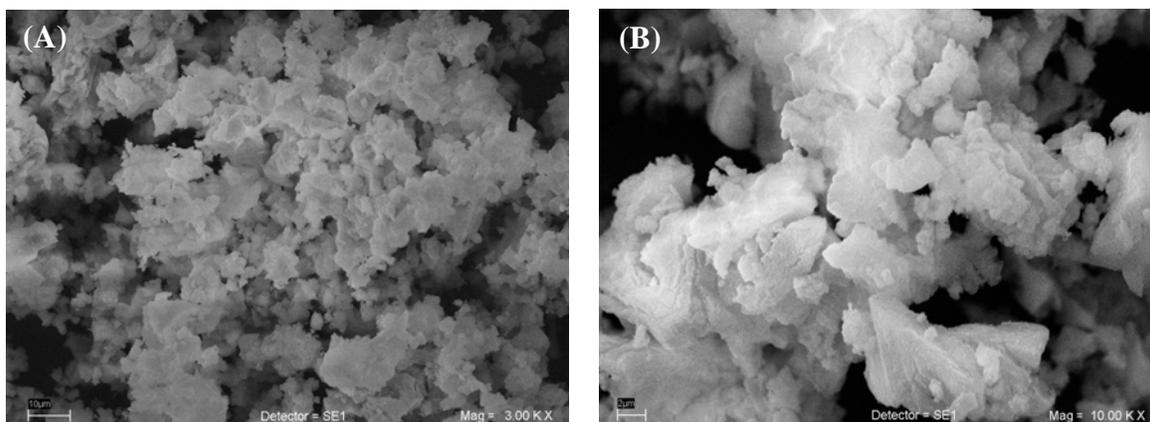


Figura 3.13 Micrografías electrónicas de barrido del CaO.

3.2.3 Análisis textural por adsorción de N₂ (Ecuación de BET)

La isoterma de adsorción de N₂ de la figura 3.14, ajusto a una curva del tipo II de acuerdo a la clasificación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller [29]. Este tipo de isoterma, corresponde a materiales sólidos no porosos. Además, esta muestra prácticamente no presenta histéresis. Por medio de la ecuación de BET se determinó un área superficial en la muestra de 12.1 m²/g, lo cual se aproxima a valores reportados en la literatura sobre el CaO (13.9 m²/g) [17].

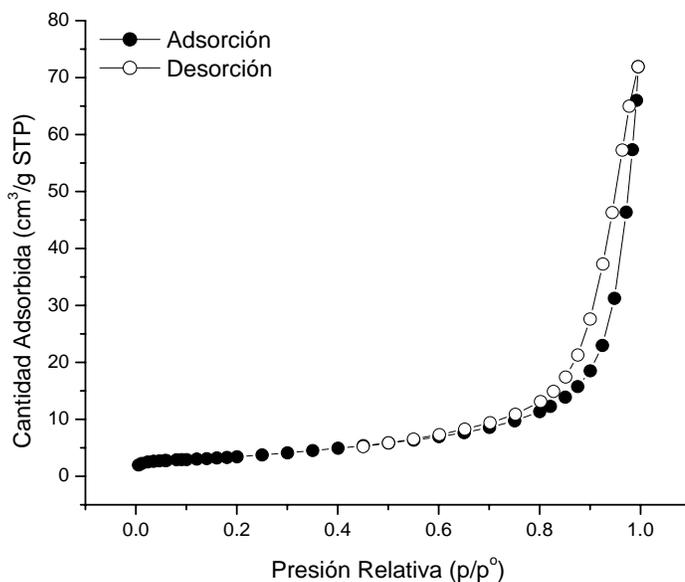


Figura 3.14 Isotermas de adsorción - desorción de N₂ en CaO.



3.3 CAPTURA DE CO₂ EN ÓXIDO DE CALCIO (CaO)

En esta sección, se realizó la evaluación de las propiedades de CaO como material absorbente de CO₂. Se presenta el análisis completo de las propiedades cinéticas en el mecanismo de reacción por medio de un análisis dinámico e isotérmico.

3.3.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El CaO fue analizado térmicamente bajo una atmósfera de CO₂, para determinar las temperaturas de absorción. Los resultados del ATG dinámico se muestran en el termograma de la figura 3.15. En primer lugar, el termograma se mantiene invariante entre 20 °C y 250 °C. Sin embargo, posteriormente se observan dos etapas importantes: la primera (I) aparece en el intervalo de temperaturas entre 250 °C y 425 °C, se observa un aumento en peso de 13.3 %. Finalmente, entre 425 °C y 700 °C se observa la segunda etapa (II), donde se presenta una absorción del 23 %. La máxima absorción fue de 38 %, lo cual corresponde a una eficiencia de 48.4 %, en comparación con la capacidad teórica máxima de absorción de CO₂ en CaO de 78.5 %, asumiendo la reacción 3.3:



En términos generales, en ambas etapas se observa una ganancia en peso, lo cual se puede atribuir al proceso de quimisorción superficial (etapa I) efectuada en la reacción 3.3, y a la difusión del Ca a la superficie del material (etapa II) para continuar con la subsecuente formación del carbonato de calcio (CaCO₃). Es decir, inicialmente la superficie de las partículas del CaO reacciona con el CO₂, produciendo una capa externa de CaCO₃ que envuelve al material cerámico. Posteriormente, una vez que la capa externa de carbonato se formó completamente, los átomos de Ca se difunden a través de la capa de CaCO₃ para ser capaces de seguir reaccionando con el CO₂ [9, 15].

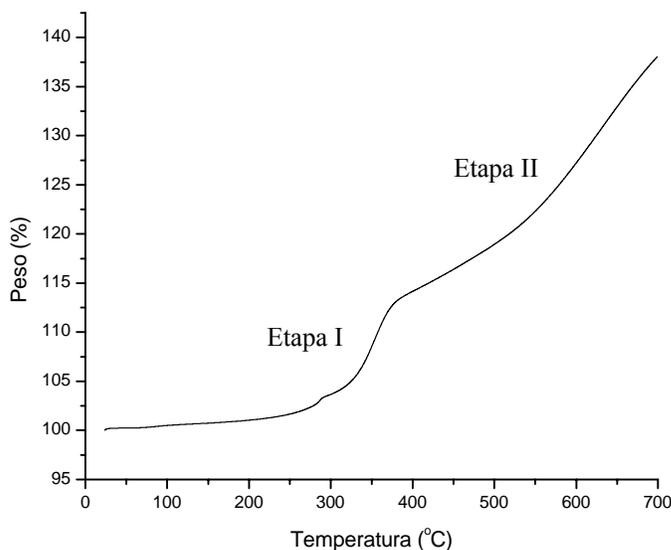


Figura 3.15 Análisis termogravimétrico dinámico de la sorción de CO₂ en CaO.

Es importante mencionar que por medio del análisis dinámico no se puede evaluar la capacidad de absorción real del CO₂ en CaO, por lo que posteriormente, el cerámico fue analizado isotérmicamente a diferentes temperaturas (250 °C, 300 °C, 350 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C), en las cuales se identificaron procesos de absorción importantes de CO₂ para obtener la información cinética necesaria. En la figura 3.16, se muestra el comportamiento de las isotermas de absorción de CO₂ a las diferentes temperaturas. A bajas temperaturas (figura 3.17), se observa que la cinética de la reacción se favorece con el aumento de la temperatura. Es decir, al tiempo total de estudio la muestra tratada a 250 °C absorbió 3.09 %, la tratada a 300 °C absorbió 8.72 % y por último, como era de esperarse, a 350 °C la muestra absorbió 11.65 %. Sin embargo, al seguir incrementando la temperatura se presenta un decaimiento en la ganancia en peso de las muestras tratadas a 450 °C y 500 °C, ambas absorbieron 9.43 % y 6.34 %, respectivamente, menos que la muestra a 350 °C. En cambio, en la figura 3.18 se observa que de 550 °C (9.80 %) a 600 °C (10.73 %) aparece nuevamente un aumento en la ganancia en peso, pero a 650 °C se vuelve a presentar otro decaimiento (9.26 %).

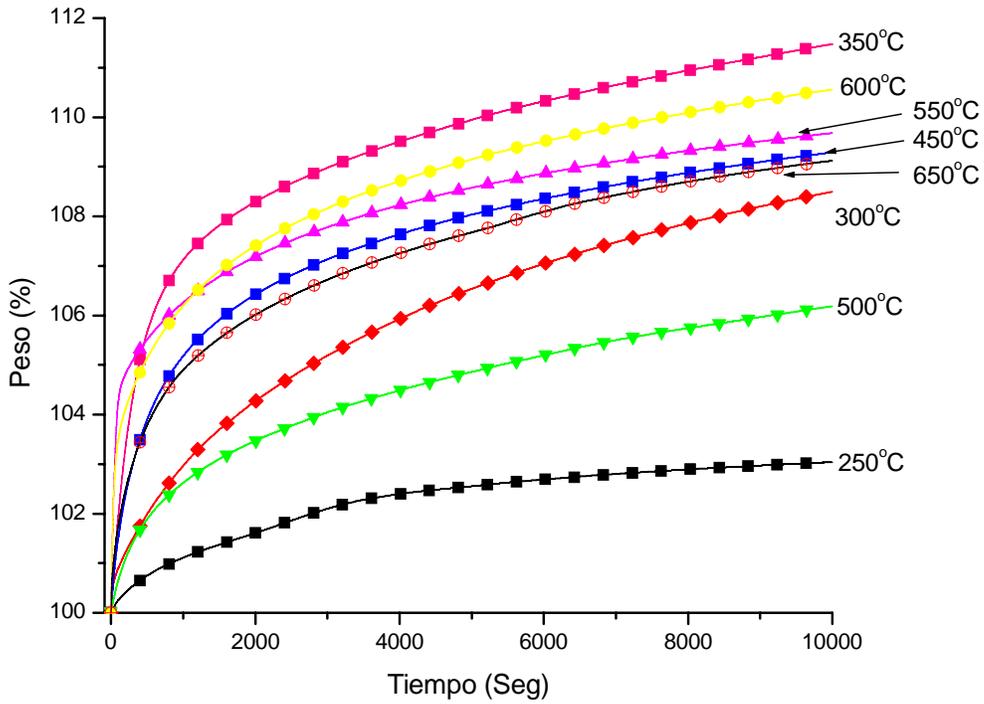


Figura 3.16 Isothermas de absorción de CO₂ en CaO a las diferentes temperaturas de estudio.

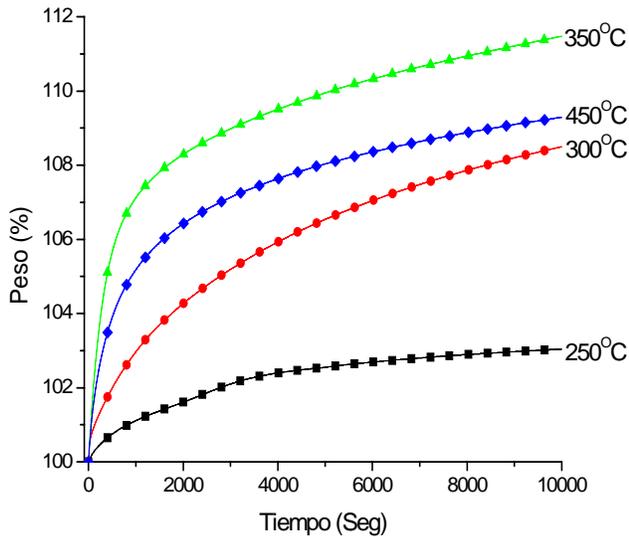


Figura 3.17 Isothermas de absorción de CO₂ en CaO a bajas temperaturas.

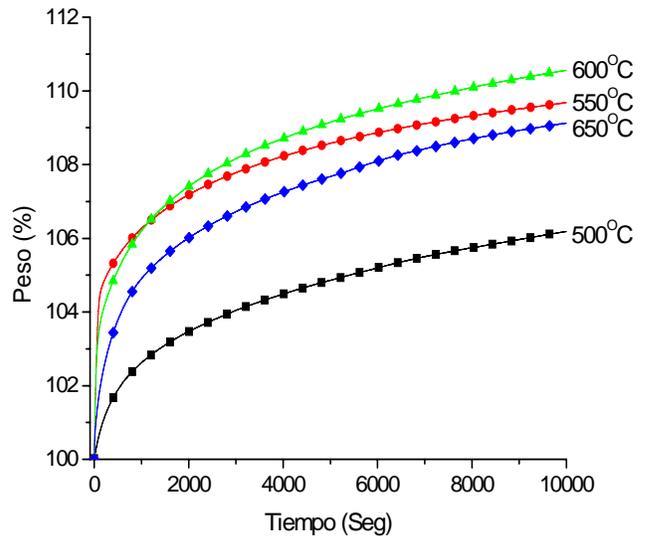


Figura 3.18 Isothermas de absorción de CO₂ en CaO a altas temperaturas.

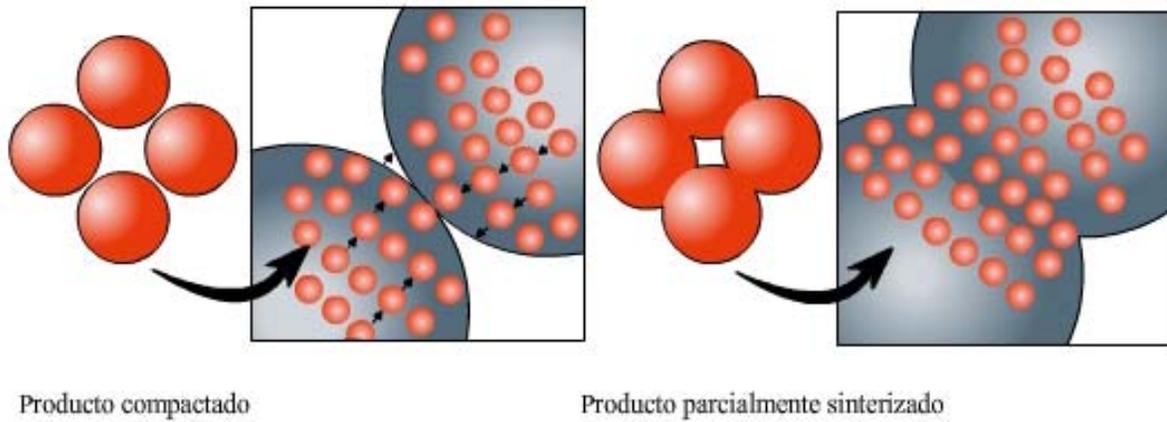


Es importante mencionar que, a 350 °C se presenta la isoterma con mayor absorción de CO₂ (11.65 %) con respecto a las demás. La absorción de CO₂ en CaO, tiene un comportamiento directamente proporcional a la temperatura como algunos otros materiales cerámicos captoreadores de CO₂ reportados en la literatura [9, 15] hasta una temperatura de 350 °C. Posteriormente, las isotermas de absorción en este material, en general presentan un comportamiento atípico. Lo anterior, se puede atribuir a la sinterización del CaO [21]. Es decir, entran en competencia tanto el proceso de difusión de los átomos de Ca en el CaO durante el sinterizado del material, así como el proceso difusivo de los átomos de Ca hacia el exterior de la capa formada de CaCO₃ para continuar con la absorción de CO₂ (Figura 3.19 A y B). Debido a lo anterior, se presenta una menor difusión de átomos de Ca hacia el exterior del carbonato, ya que éstos se están ocupando principalmente de la sinterización del CaO por las temperaturas de trabajo. En consecuencia, también se observa una disminución en la ganancia en peso debida a la absorción de CO₂.

En la figura 3.17, se observa que a tiempos cortos las muestras tratadas a 250 °C, 300 °C y 500 °C, presentan cinéticas en la absorción de CO₂ más lentas, en comparación con las isotermas realizadas a 350 °C, 450 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, que presentan cinéticas de absorción más rápidas, como era de esperarse pues a mayores temperaturas el proceso de absorción es más rápido. Sin embargo, a tiempos largos se observan cinéticas de absorción lentas a temperaturas más altas, debido a que el material se sinteriza y ocasiona una disminución importante en el área superficial que por lo tanto modifica el proceso de difusión del Ca hacia el exterior de la capa de carbonato, y en consecuencia la capacidad de captura de CO₂. Las isotermas obtenidas a bajas temperaturas (250 °C, 300 °C, 350 °C), no se ven afectadas por el proceso de difusión, ya que como se vio en el ATG dinámico (figura 3.15), el proceso de difusión (etapa II) se activa aproximadamente a 425 °C. Es decir, antes de esta temperatura ocurre principalmente una absorción a nivel superficial. Sin embargo, en las muestras tratadas de 450 °C en adelante se observa el efecto de la sinterización, debido a las temperaturas de trabajo, lo que ocasiona que el proceso de difusión del Ca hacia el exterior de la capa de CaCO₃ se vea afectado.



A)



B)

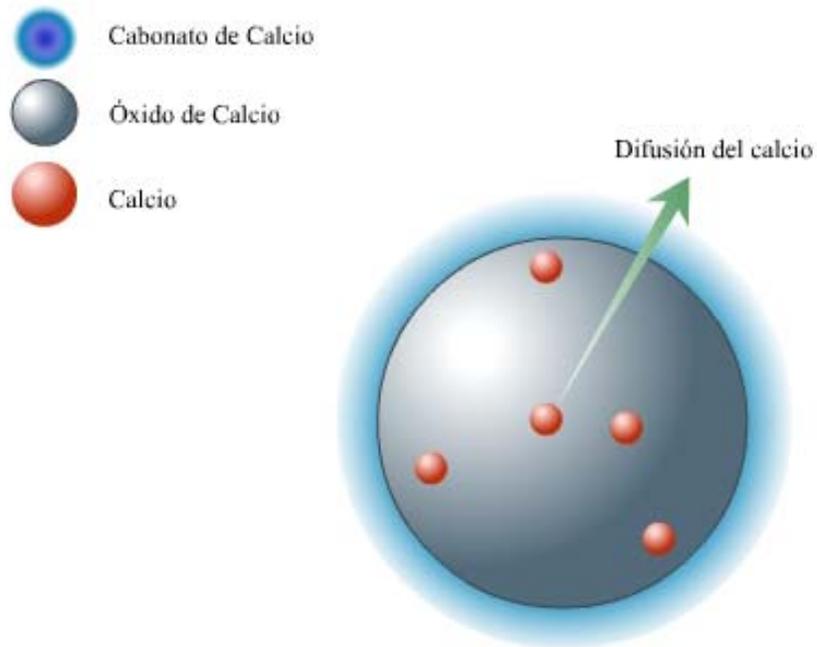


Figura 3.19 Representación de la competencia entre el proceso de difusión de los átomos de Ca en el CaO durante el sinterizado del material (A) y el proceso de difusivo de los átomos de Ca hacia la superficie del carbonato (B).



3.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Se realizó un estudio de DRX a las muestras finales de CaO analizadas bajo una atmósfera de CO₂ a diferentes temperaturas (250 °C, 300 °C, 350 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C y 650 °C). En la figura 3.20, se muestran los difractogramas obtenidos de cada una de las muestras tratadas a las diferentes temperaturas de interés. La muestra tratada a 250 °C presenta tres fases: CaO, Ca(OH)₂ que se puede atribuir a la hidratación del material por su contacto con el ambiente y CaCO₃ lo cual indica que el CaO ha comenzado a reaccionar con el CO₂. A 300 °C, se observa que la fase presente predominantemente en el material fue la de CaO, también se observa la fase de CaCO₃. Con el incremento en la temperatura (350 °C-650 °C), disminuye la fase de CaO y predomina el CaCO₃, debido al aumento en la cantidad quimisorbida de CO₂ en la muestra.

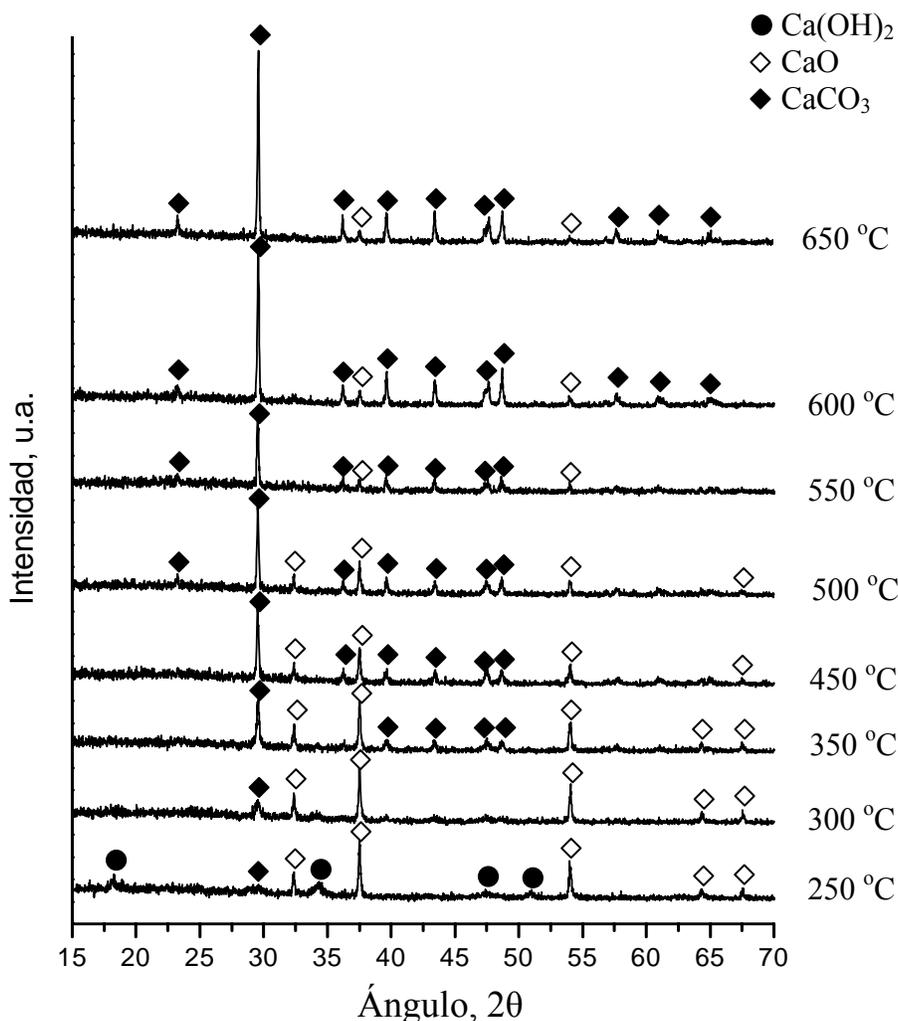


Figura 3.20 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de CaO puestas bajo un flujo de CO_2 a diferentes temperaturas.

En la figura 3.21, se observa el porcentaje de las fases de CaO, Ca(OH)_2 y CaCO_3 presentes en la muestra en función de la temperatura. Como se mencionó anteriormente, se observa que a 250 °C la muestra presenta la fase mayoritaria de CaO con un 72.7 %, y un porcentaje del 16.3 % de Ca(OH)_2 , la cual desaparece en las subsecuentes temperaturas de estudio por la deshidratación del material. En menor porcentaje (10.9 %) se presenta la fase de CaCO_3 , lo cual indica que el CaO comienza a reaccionar con el CO_2 . A 250 °C, 300 °C y 350 °C se tienen los menores porcentajes de la fase de CaCO_3 , lo cual indica que a estas temperaturas el proceso de quimisorción no se ve afectado por la sinterización del material



que ocurre a altas temperaturas. Debido a que la presencia de CaO en la superficie es mayor a las mismas temperaturas, los átomos de Ca aún pueden reaccionar con el CO₂. Sin embargo, se observa que con el incremento en la temperatura de sorción de CO₂, disminuye considerablemente la cantidad de CaO en la superficie y aumenta la capa de carbonato. En general, se observa que el porcentaje de CaO en la muestra disminuye en función de la temperatura, como era de esperarse. En cambio, el porcentaje de CaCO₃ en la muestra aumenta con el incremento en la temperatura. Sin embargo, a altas temperaturas (450 °C-650 °C) la velocidad de incremento del CaCO₃ en función de la temperatura se ve reducida (ver las dos pendientes indicadas en la figura 3.21), lo cual corrobora que a pesar de absorberse más CO₂, los procesos difusivos y de sinterización están en competencia disminuyendo la velocidad de captura de CO₂.

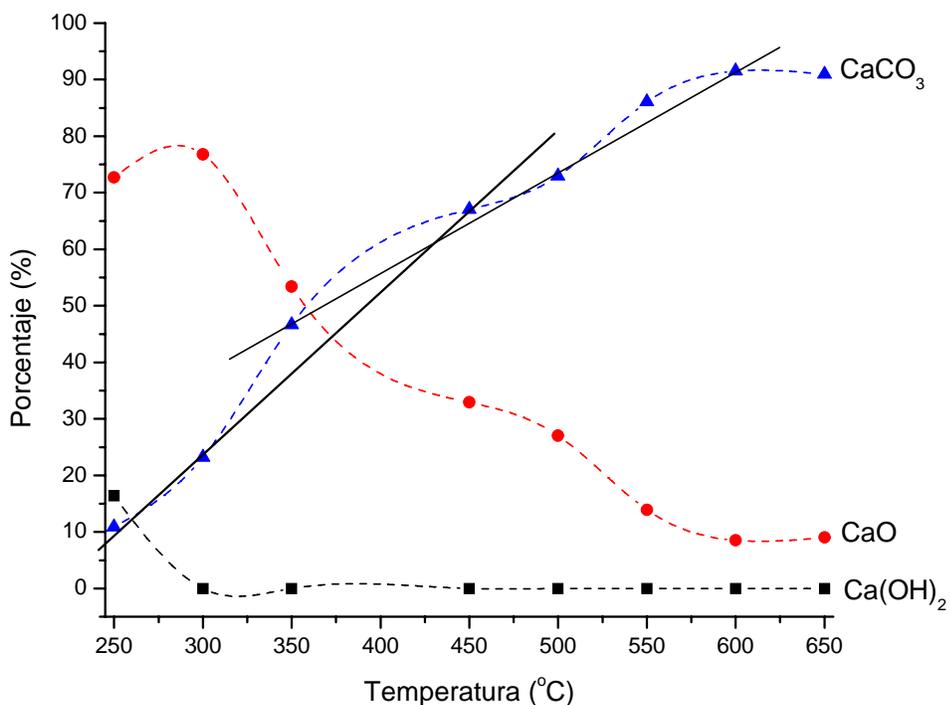


Figura 3.21 Porcentaje de Ca(OH)₂, CaO y CaCO₃ en función de la temperatura. Las muestras de CaO fueron puestas bajo un flujo de CO₂ a las diferentes temperaturas. Las dos rectas sobrepuestas muestran cualitativamente la disminución en la velocidad de captura de CO₂ en el CaO a altas temperaturas.



3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La muestra inicial de CaO (figura 3.13) fue estudiada en la sección 3.2.2. Ahora, en la figura 3.22, se observan las micrografías de las muestras de CaO estudiadas bajo la atmósfera de CO₂ a 450 °C y 650 °C. En la micrografía de la muestra de CaO tratada a 450 °C (figura 3.22 A y A1), se observan partículas homogéneas de morfología rugosa y agrietada. Se caracterizan por tener partículas con un tamaño promedio de entre 10 μm y 20 μm y otras partículas más pequeñas de entre 4 μm y 7 μm. Se observa que a 650 °C (figura 3.22 B y B1) las partículas son más densas y compactas, son homogéneas con una morfología lisa. Se encontraron tamaños de partícula promedio de entre 10 μm y 15 μm y otras partículas con un mayor tamaño de entre 30 μm y 40 μm. Ambas muestras presentan una gran diferencia en comparación con la morfología de la muestra inicial de CaO antes de la quimisorción (figura 3.13). Sin embargo, a 450 °C no se observa un cambio en el tamaño de partícula, en cambio a 650 °C las partículas se caracterizan por ser de mayor tamaño. Lo anterior, concuerda con los resultados obtenidos por TGA, donde las muestras tratadas a mayores temperaturas, presentan una sinterización, es por eso que a 650 °C se observa una morfología más densa, compacta y un mayor tamaño de partícula, lo cual indica una menor área superficial.

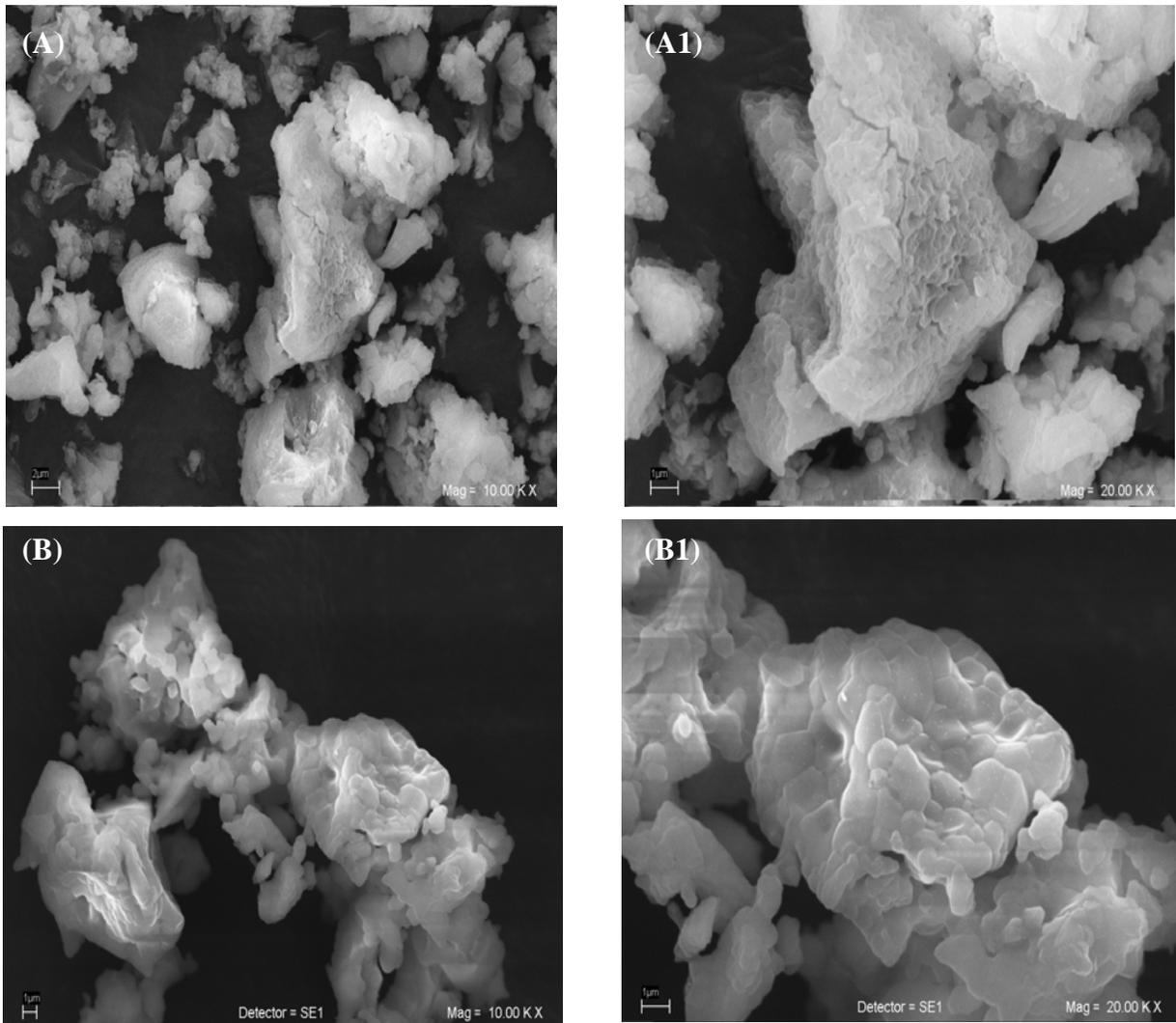


Figura 3.22 Micrografías electrónicas de barrido de las muestras de CaO estudiadas bajo la atmósfera de CO₂ a las diferentes temperaturas. Imágenes de electrones secundarios de las muestras tratadas a 450 °C (A, A1) y a 650 °C (B, B1).



3.3.4 Análisis cinético

Se realizó un análisis cinético de los datos obtenidos de las isotermas de sorción de CO_2 en CaO . De acuerdo a lo reportado en la literatura para un análisis cinético aplicado a materiales cerámicos de elementos alcalinos captadores de CO_2 [8, 15, 30]. En este caso, que se trata de un cerámico de elemento alcalinotérreo, se utilizaron los mismos criterios para realizar el ajuste matemático de los datos experimentales, inicialmente a un modelo doble exponencial, asumiendo que ocurren dos procesos: la quimisorción de CO_2 y la difusión del Ca a través del material. Así como también, se utilizó un modelo de una reacción de primer orden para el CaO , considerando que la reacción se lleva a cabo en un flujo de CO_2 en exceso. Sin embargo, en ambos casos el ajuste de las constantes de reacción (k) mostró un comportamiento no lineal en función de la temperatura. A continuación, se presenta solo el tratamiento de los datos obtenidos asumiendo una reacción de primer orden para $[\text{CaO}]$:

$$\ln[\text{CaO}] = -kt \quad (3.4)$$

Donde k es la constante de reacción, t es el tiempo y $[\text{CaO}]$ es la concentración molar del CaO disponible. En la figura 3.23, se muestra la gráfica de $\ln[\text{CaO}]$ contra el tiempo a bajas (A) y altas (B) temperaturas. Se observa que los datos siguieron un comportamiento lineal solo a tiempos cortos, donde prevalece el proceso de quimisorción antes de que la capa externa de CaCO_3 se forme y sea necesaria la activación del proceso de difusión de Ca .

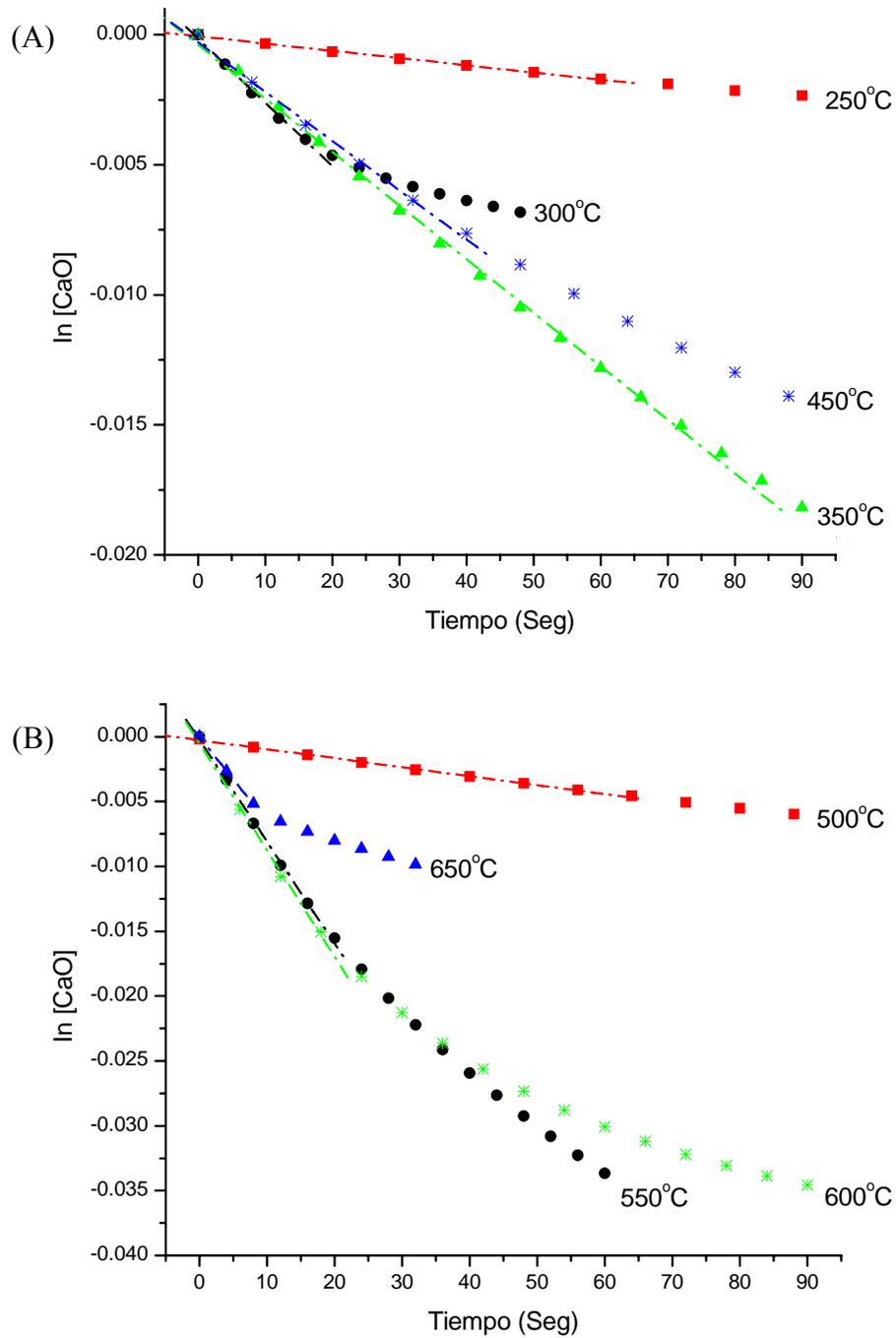


Figura 3.23 Gráfica de $\ln [CaO]$ en función del tiempo. Se muestra el ajuste lineal de las curvas a bajas temperaturas (A) y altas temperaturas (B).



En este caso, el modelo de Eyring que relaciona reacciones gas-sólido es útil para conocer la entalpía de la reacción al graficar $\ln k/T$ contra el inverso de la temperatura ($1/T$), las k calculadas se presentan en la tabla 3.5. Sin embargo, en la figura 3.24 se observa que el comportamiento no es lineal. Es decir, los valores obtenidos de k fueran independientes de la temperatura. Por lo tanto, no es posible el cálculo de la entalpía de reacción.

Temperatura (°C)	Constante de reacción (s^{-1}) k	Coefficiente de correlación R^2
250	2.78E-05	0.99874
300	2.46E-04	0.99672
350	2.06E-04	0.99917
450	1.90E-04	0.99822
500	6.92E-05	0.99924
550	7.84E-04	0.99914
600	8.22E-04	0.9975
650	6.50E-04	0.99968

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos obtenidos de las isotermas de sorción de CO_2 en CaO .

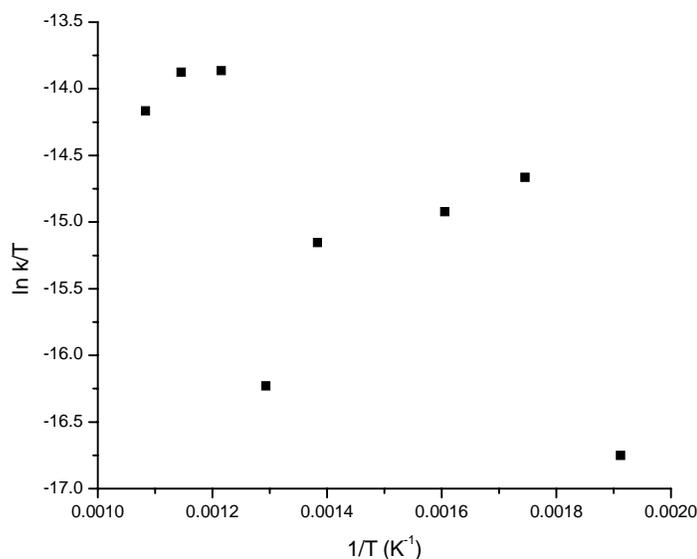


Figura 3.24 Gráfica de $\ln k/T$ contra $1/T$. de los datos obtenidos asumiendo una reacción de primer orden para $[CaO]$.



Finalmente, en la figura 3.25, se muestra la gráfica de la posible tendencia de la absorción de CO₂ a diferentes temperaturas. Como se describió anteriormente, la capacidad de absorción de CO₂ aumenta entre 250 °C y 350 °C, ya que se lleva a cabo el proceso de quimisorción sin ningún problema, llegando a la máxima absorción a 350 °C. En cambio, la absorción disminuye entre 450 °C y 500 °C debido a que el material comienza a sinterizarse y la difusión del Ca probablemente aún no se activa. A mayores temperaturas la absorción aumenta nuevamente, lo que indica que aunque el material debe seguir sinterizando, la difusión de Ca ya está activada a estas temperaturas, favoreciendo nuevamente la absorción de CO₂. Sin embargo, al tener una menor área superficial, se tiene en consecuencia también una menor capacidad de captura, lo que imposibilita alcanzar absorciones tan grandes como a temperaturas bajas. Como se explicó anteriormente, en éste material el proceso que se ve limitado es la difusión del Ca. Finalmente, a temperaturas mayores a 600 °C la capacidad de absorción de CO₂ disminuye nuevamente. En este caso, probablemente el proceso de desorción de CO₂ se ha activado, ocasionando que la reacción 3.5 entre en un equilibrio de absorción – desorción, generando la siguiente reacción:



En resumen, el ajuste de las constantes de reacción (*k*) mostró un comportamiento no lineal en función de la temperatura. Por lo tanto, debe haber otros factores termodinámicos que contribuyen a la reacción, como el calor específico (*C_p*), entre otros. Así mismo, la difusión, la sinterización y la desorción también son factores preponderantes que deberán estudiarse más a fondo para poder determinar las constantes cinéticas para el proceso de absorción de CO₂ en CaO.

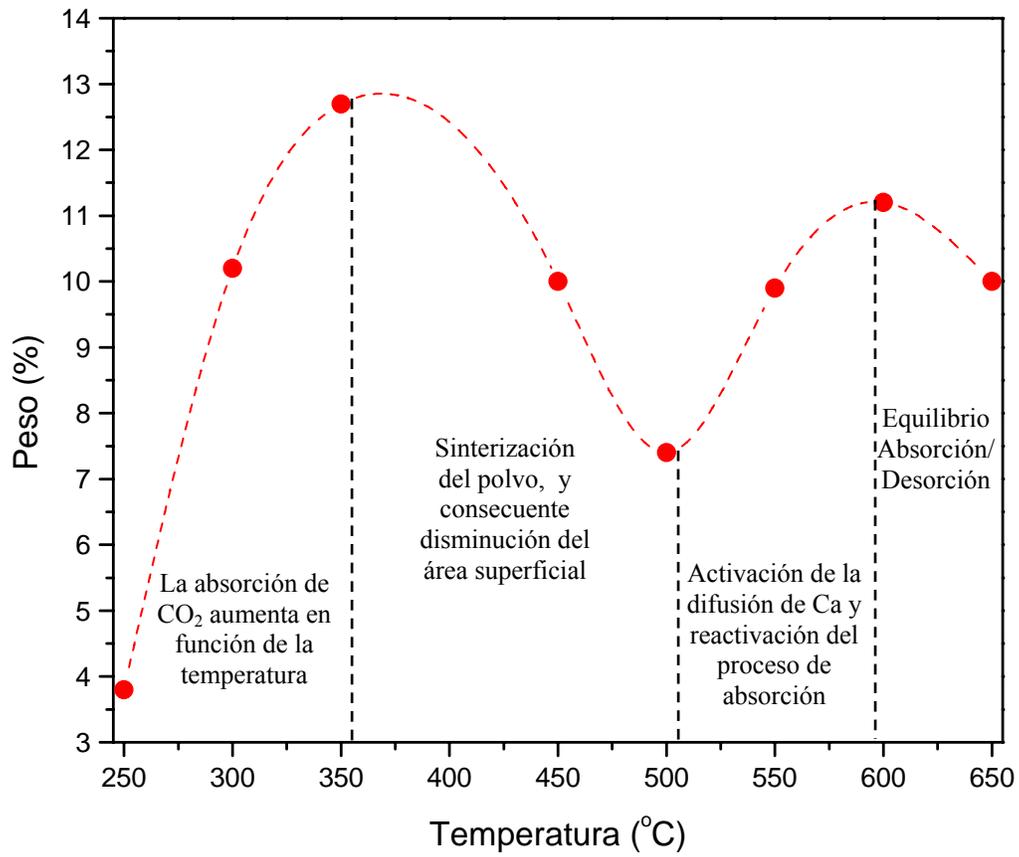


Figura 3.25 Tendencias de la captura de CO₂ en CaO en los diferentes intervalos de temperatura.



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

En referencia a los resultados obtenidos para el sistema MgZrO_3 se generaron las siguientes conclusiones. Se observó la formación de la fase cúbica del MgO , así como diferentes fases cristalinas del ZrO_2 . Inicialmente, la zirconia presentó la fase cúbica a bajas temperaturas ($100\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$), la cual se transformó en la fase tetragonal y la monoclinica a temperaturas mayores ($850\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$). La distribución de tamaño de cristal de $c\text{-ZrO}_2$ está entre 25 \AA y 75 \AA a bajas temperaturas, tamaño que se encuentra en el intervalo del tamaño crítico de cristales de ZrO_2 cúbico (50 \AA - 100 \AA) reportados en la literatura. Además, se observó que el MgZrO_3 se caracterizó por tener partículas pequeñas de ZrO_2 tanto en la región superficial como embebidas dentro de la matriz de MgO . Por lo tanto, esto confirma la estabilización de la fase $c\text{-ZrO}_2$ tanto por el mecanismo de constricción como por dopaje. Finalmente, no se obtuvieron los resultados esperados en cuanto a la captura de CO_2 al combinar químicamente el MgO con una matriz inerte de zirconia, ya que no se observó absorción de CO_2 .

Por otro lado, la segunda parte de este trabajo de tesis se enfocó en la captura de CO_2 en el CaO . La muestra de CaO , se caracterizó por tener un área superficial relativamente grande ($12.1\text{ m}^2/\text{g}$). En los resultados del ATG dinámico se observaron dos etapas importantes: la primera etapa se atribuyó al proceso de quimisorción superficial y la segunda etapa a la difusión del Ca dentro del material. La máxima absorción fue de 38% , lo cual corresponde a una eficiencia de 48.4% , en comparación con la capacidad teórica máxima de absorción de CO_2 en CaO de 78.5% . Se observó que la capacidad de absorción de CO_2 aumentó entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$, ya que se llevó a cabo el proceso de quimisorción sin ningún problema, llegando a la máxima absorción a $350\text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, la absorción disminuyó entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ debido a que el material comenzó a sinterizarse y la difusión del Ca probablemente aún no estaba activada. Esto generó una disminución del área superficial, ocasionando un decremento de la capacidad de absorción de CO_2 en la superficie. A mayores temperaturas la absorción aumentó nuevamente, aunque el material seguía sinterizando, la



difusión de Ca ya estaba activada a estas temperaturas, favoreciendo nuevamente la absorción de CO₂. Sin embargo, al tener una menor área superficial, se tenía en consecuencia también una menor capacidad de captura, lo que imposibilitó alcanzar absorciones tan grandes como a temperaturas bajas. El proceso que se ve limitado es la difusión del Ca. Finalmente, a temperaturas mayores a 600 °C la capacidad de absorción de CO₂ disminuye nuevamente. En este caso, probablemente el proceso de desorción de CO₂ se ha activado, ocasionando un equilibrio de absorción - desorción.

La morfología de las muestras de CaO antes y después de la captura de CO₂ mostraron diferencias, como era de esperarse. Las muestras carbonatadas presentaron una gran diferencia en comparación con la morfología de la muestra inicial de CaO antes de la quimisorción. Se caracterizaron por ser más densas y compactas, homogéneas con una morfología lisa. Además, tenían mayores tamaños de partícula, debido a la sinterización del material.

Al realizar el análisis cinético, se intentó ajustar a un modelo doble exponencial, así como a un modelo de una reacción de primer orden para el CaO. Sin embargo, en ambos casos el ajuste de las constantes de reacción (k) mostró un comportamiento no lineal en función de la temperatura, en consecuencia no fue posible el cálculo de la entalpía de activación. Por lo tanto, debe haber otros factores termodinámicos que contribuyen a la reacción, como el calor específico (Cp), entre otros. Así mismo, la difusión, la sinterización y la desorción también son factores preponderantes que deberán estudiarse más a fondo para poder determinar las constantes cinéticas para el proceso de absorción de CO₂ en CaO. Sin embargo, se pudo hacer un estudio cualitativo para explicar el mecanismo de absorción de CO₂ en el CaO.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. Chamizo, A. G. Ruiz, *Química Terrestre*, Fondo de Cultura Económica, México, 2000.
- [2] R. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring, *Química General*, Octava edición, Pearson educación, Madrid, 2003.
- [3] J. Z. Hidalgo, R. R. Centeno, *Cambio Climático, ¿Cómo ves?*, 109(2007) 10-17.
- [4] E. P. Reddy, P. G. Smirniotis, *High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports*, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 7794-7800.
- [5] C. Baird, *Environmental Chemistry*, Second Edition, W.H. Freeman, New York (1999) 224-226.
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.
- [7] Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1997.
- [8] M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, *Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2407-2412.
- [9] K. Nakagawa, T. Ohashi, *A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 13344-1346.
- [10] K. Nomura, K. Tokumistu, T. Hayakawa, Z. Homonnay, *The Influence of Mechanical Treatment on the Absorption of CO₂ by Perovskite Oxides*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 246 (2000) 69-77.
- [11] J. I. Ida, Y. S. Lin, *Mechanism of High Temperature CO₂ sorption on Lithium Zirconate*, Environ. Sci. Tech. 37 (2003) 1999-2004.
- [12] R. Xiong, J. I. Ida, Y.S Lin, *Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium Doped Lithium Zirconate*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4377- 4385.
- [13] H. Pfeiffer, P. Bosch, *Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)*, Chem. Mater. 17 (2005) 1704-1710.



- [14] A. López-Ortiz, N. G. Perez-Rivera, A. Reyes-Rojas, D. Lardizábal-Gutiérrez, *Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides*, Sep. Sci. Tech. 39 (2004) 3559- 3572.
- [15] H. A. Mosqueda, C. Vázquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)*, Chem. Mater. 18 (2006) 2307-2310.
- [16] H. Pfeiffer, C. Vazquez, V. H. Lara and P. Bosch, *Thermal behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions*, Chem. Mater. 19 (2007) 922-926.
- [17] H. Lu, E. P. Reddy, G. Smirniotis, *Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3944-3949.
- [18] H. Phull, D. Alberti, I. Korobkov, S. Gambarotta, H. M. Budzelaar, *Fixation of CO₂ by Magnesium Cations: A Reinterpretation*, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 5331- 5334.
- [19] M. Tutuiano, O. R. Inderwildi, W. G. Bessler, J. Warnatz, *Competitive Adsorption of NO, NO₂, CO₂, and H₂O on BaO (100): A Quantum Chemical Study*, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 17484-17492.
- [20] L. Smart, E. Moore, *Química del Estado Sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A. 1995.
- [21] S. F. Wu, T. H. Beum, J. I. Yang, J. N. Kim, *Properties of Ca-Base CO₂ Sorbent Using Ca(OH)₂ as Precursor*, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 7896-7899.
- [22] D. R. Askeland, P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Cuarta Edición, Thomson, Madrid, 2004.
- [23] A. Mondal, S. Ram. *Al³⁺- Stabilized c-ZrO₂ Nanoparticles at Low Temperature by Forced Hydrolysis of Dispersed Metal Cation in Water*, Solid State Ionics. 160 (2003) 169-181.
- [24] S. Roy, J. Ghose, *Synthesis of Stable Nanocrystalline Cubic Zirconia*, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1195-1203.
- [25] D.G.Lamas, A.M. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernandez, M.G. Bellino, M. D. Cabezas, N.E. Walsoe de Reza, A.F.Craievich, *Crystal Structure of Pure ZrO₂ Nanopowders*, Scripta Mater. 55 (2006) 553-556.
- [26] E. Celik, E. Avci, F. Yilmaz, *Evaluation of Interface Reactions in Thermal Barrier Ceramic Coatings*, Surf. Coat. Tech. 97 (1997) 361-365.



-
- [27] G. Restrepo, J. M. Marin, L. Rios, *Synthesis, Characterization and Photocatalytic Evaluation of ZrO_2 - SiO_2 Systems*, *dyna rev. fac. nac. minas.* 150 (2006) 67-74.
- [28] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley and Sons, E. U. A. 1984.
- [29] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing*, Taylor and Francis Group, E. U. A. 2007.
- [30] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, *CO_2 absorption on Na_2ZrO_3 : A kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6520-6525.