



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Análisis termocinético de la quimisorción  
de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  usando diferentes  
velocidades de flujo de gas y diferentes  
tamaños de partícula.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**RAFAEL RODRÍGUEZ MOSQUEDA**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIEDENTE**

**Sigfrido Escalante Tovar**

**VOCAL**

**María del Pilar Gutiérrez Amador**

**SECRETARIO**

**Heriberto Pfeiffer Perea**

**1er SUPLENTE**

**Araceli Tovar Tovar**

**2do SUPLENTE**

**Ana Laura Maldonado Hermenegildo**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México.**

**ASESOR**

**Dr. Heriberto Pfeiffer Perea**

---

**SUSTENTANTE**

**Rafael Rodríguez Mosqueda**

---

*A mis padres; René Rodríguez Navarro  
y Esperanza Mosqueda Mendoza.*

*A mis hermanos; René, Eduardo y Gerardo.*

*Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea  
y mis compañeros de laboratorio por todo  
el apoyo brindado para la realización de  
este trabajo.*

*A todos mis amigos de la Facultad de Química.*

*El presente 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 apoyo financiero por parte de los proyectos ICyT-DF 179/2009 y CONACYT-SEMARNAT 23418.*

*Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.*

*Finalmente, agradezco el apoyo técnico de la M. C. Adriana Tejeda y del  
I. Q. Esteban Fregoso Israel.*

# ÍNDICE

|                                                                                 | PÁGINA |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|
| RESUMEN                                                                         | 1      |
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS                                  | 3      |
| 1.1 La atmósfera.                                                               | 3      |
| 1.2 El clima.                                                                   | 5      |
| 1.3 El efecto invernadero.                                                      | 5      |
| 1.4 Calentamiento global y cambio climático.                                    | 9      |
| 1.5 El Protocolo de Kyoto.                                                      | 11     |
| 1.6 Captura de CO <sub>2</sub> .                                                | 12     |
| 1.6.1 Quimisorción.                                                             | 14     |
| 1.7 El ortosilicato de litio Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> como captor de CO | 15     |
| 1.8 Planteamiento del trabajo de tesis.                                         | 18     |
| 1.9 Hipótesis.                                                                  | 18     |
| 1.10 Objetivos.                                                                 | 18     |
| 1.10.1 Objetivo general.                                                        | 18     |
| 1.10.2 Objetivos particulares.                                                  | 18     |
| CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.                                                         | 19     |
| 2.1 Síntesis del Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .                             | 19     |
| 2.1.1 Reacción en estado sólido.                                                | 19     |
| 2.2 Caracterización.                                                            | 21     |
| 2.2.1 Difracción de rayos X.                                                    | 21     |
| 2.2.2 Área Superficial.                                                         | 23     |
| 2.3 Captura de CO <sub>2</sub> .                                                | 25     |
| 2.3.1 Termogravimetría (TG).                                                    | 25     |
| CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.                                              | 29     |
| 3.1 Síntesis y caracterización del Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .           | 29     |
| 3.1.1 Difracción de Rayos X.                                                    | 29     |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.2 Medición del área superficial.                                                                                 | 30 |
| 3.2 Captura de CO <sub>2</sub> .                                                                                     | 30 |
| 3.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos.                                                                         | 30 |
| 3.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos.                                                                       | 36 |
| 3.3 Influencia del tamaño de partícula en la captura de<br>CO <sub>2</sub> por el Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> . | 44 |
| <br>                                                                                                                 |    |
| CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.                                                                                             | 48 |
| 4.1 Conclusiones.                                                                                                    | 48 |
| <br>                                                                                                                 |    |
| BIBLIOGRAFÍA                                                                                                         | 50 |
| <br>                                                                                                                 |    |
| ANEXO I. Artículo <i>J. Phys. Chem. A</i> <b>2010</b> , <i>114</i> , 4535–4541                                       | 54 |

---

## RESUMEN

El calentamiento global es un problema que cada día cobra mayor importancia debido a las cada vez más palpables consecuencias que éste genera. Es por esto que es necesario diseñar estrategias y tomar medidas para no acrecentar este problema en el futuro. Es muy importante comprender que no existe una solución única para este problema, sino que es un conjunto de acciones las que deben tomarse, desde aquellas que involucren una menor dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía, un consumo más consciente y responsable de la energía, o el manejo de emisiones de gases causantes del calentamiento global, entre otras más. El presente trabajo se enfoca en la última acción antes mencionada, el manejo de emisiones de gases causantes del calentamiento global, específicamente el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

En este trabajo se estudió la cinética del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  por el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), ya que si bien es cierto que existen varios trabajos sobre materiales captadores de  $\text{CO}_2$ , son pocos los que se adentran en un estudio más profundo del proceso de captura en dichos materiales. Es por esto que el objetivo del presente trabajo es realizar un análisis más detallado y específico, desde un punto de vista fisicoquímico, del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

El presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, y su origen es resultado de la motivación e interés surgidos al concluir el programa de servicio social.

El informe se encuentra dividido en cuatro capítulos; en el primero se aborda brevemente el problema del calentamiento global, así como algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo del mismo. También se incluye el objetivo e hipótesis del proyecto. En el segundo capítulo se describe la metodología seguida para la síntesis del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en el trabajo. El tercer capítulo

---

presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del proyecto.

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.**

En este capítulo se describe el problema que motiva el presente trabajo de tesis. Asimismo se presentan el planteamiento, la hipótesis y los objetivos del mismo.

### **1.1 La atmósfera.**

La atmósfera es la envoltura gaseosa que rodea a la Tierra. Comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años con el nacimiento de la Tierra y la mayor parte de la atmósfera primitiva se perdió en el espacio, pero nuevos gases y vapor de agua se fueron liberando de las rocas que forman nuestro planeta.

La atmósfera de las primeras épocas de la historia de la Tierra estaría formada por vapor de agua ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ), junto a muy pequeñas cantidades de hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono ( $CO$ ), pero con ausencia de oxígeno ( $O_2$ ). Era una atmósfera ligeramente reductora hasta que la actividad fotosintética de los seres vivos introdujo oxígeno y ozono ( $O_3$ ) hace unos 2500 ó 2000 millones de años y hace aproximadamente unos 1000 millones de años la atmósfera alcanzó a tener una composición similar a la actual.

Los seres vivos siguen desempeñando un papel fundamental en el funcionamiento de la atmósfera. Las plantas y otros organismos fotosintéticos toman  $CO_2$  del aire y devuelven  $O_2$ , mientras que la respiración de los animales y los procesos de combustión realizan el efecto contrario: retira  $O_2$  y devuelve  $CO_2$  a la atmósfera. Los gases que fundamentalmente conforman la atmósfera son:

| Gas             | % (en vol) |
|-----------------|------------|
| N <sub>2</sub>  | 78.084     |
| O <sub>2</sub>  | 20.946     |
| Ar              | 0.934      |
| CO <sub>2</sub> | 0.033      |

El nitrógeno (N<sub>2</sub>) es el principal componente. Es un gas inerte, y se le considera un relleno atmosférico. El oxígeno (O<sub>2</sub>), por el contrario, es un gas muy activo que reacciona fácilmente con otros elementos y los oxida. El argón (Ar) es inerte y es desprendido a la atmósfera a través de los volcanes.

La cantidad de vapor de agua es pequeña y depende de la temperatura del aire. El aire caliente admite mayor proporción de vapor de agua. Los restantes componentes del aire están presentes en cantidades muy reducidas. Por su importancia destaca el CO<sub>2</sub>, que interviene en el calentamiento de la atmósfera mediante el proceso denominado efecto invernadero.

Además del argón, otros gases nobles se encuentran en cantidades menores. Todos los gases del aire se distribuyen de una manera homogénea hasta unos 90 km sobre la superficie terrestre, formando una capa denominada homosfera. Por encima de esta zona, los gases ya no se disponen de una manera homogénea, sino que forman capas con una composición determinada.

Otros gases de interés presentes en la atmósfera son el ozono y diferentes óxidos de nitrógeno y azufre. También hay partículas de polvo en suspensión como, por ejemplo, partículas inorgánicas, pequeños organismos o restos de ellos, etc. Muchas veces estas partículas pueden servir de núcleos de condensación en la formación de nieblas muy contaminantes.

Los volcanes y la actividad humana son responsables de la emisión a la atmósfera de diferentes gases y partículas contaminantes que tienen una gran influencia en los cambios climáticos y en el funcionamiento de los ecosistemas.

[1]

## **1.2 El clima.**

El calentamiento desigual de la superficie de la Tierra, máximo en el ecuador y mínimo en los polos, obliga a que se establezca un mecanismo de redistribución de este calor. La mayor radiación solar en el ecuador calienta el aire, lo eleva y crea zonas de baja presión. Para equilibrar esta baja presión, el aire frío y pesado de los polos desciende hasta el ecuador. Se establece así un desplazamiento del aire caliente desde el ecuador a los polos, por las zonas altas de la atmósfera, y una corriente de aire frío por las capas bajas, desde los polos al ecuador. De esta manera se restablece el equilibrio en la temperatura de la Tierra.

La atmósfera presenta en cada momento características concretas de temperatura, presión atmosférica, humedad, precipitaciones, viento, etc. A su conjunto se le denomina tiempo atmosférico. El clima es el valor medio del tiempo atmosférico. Los climatólogos calculan este promedio durante un período de treinta años con el fin de conseguir cifras representativas en las cuales poder basar sus clasificaciones.

El clima del planeta depende de muchos factores. La cantidad de energía procedente del Sol es el más importante de ellos, aunque también intervienen otros factores como la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero y aerosoles o las propiedades de la superficie terrestre. Estos factores determinan la proporción de energía solar que se absorbe o se devuelve reflejada al espacio. [2]

## **1.3 El efecto invernadero.**

El efecto invernadero es un proceso natural por el cual los gases que están presentes en la atmósfera “retienen” la radiación reflejada por la Tierra. Esta emisión de la Tierra es producto del calentamiento de su superficie por la radiación solar. Así, el efecto invernadero hace que la temperatura media de la Tierra sea alrededor de 33 °C mayor que si este proceso no ocurriera.

La Tierra recibe energía del Sol, en forma de energía UV-Vis, y la reemite nuevamente hacia el espacio, en forma de energía infrarroja durante el enfriamiento nocturno. En la atmósfera parte de esta radiación infrarroja es absorbida y reflejada nuevamente a la Tierra por el vapor de agua, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) y otros gases como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidrofluorocarbonos (HFC), el óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y el hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ), entre los más importantes. Los gases que tienen esta propiedad se denominan gases de efecto invernadero (por sus siglas GEI). La “retención” de la radiación por estos gases provoca una temperatura promedio del planeta de  $15\text{ }^\circ\text{C}$ . Si no existiera este efecto la temperatura promedio sería de  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  [3]. En la Figura 1.1 se ilustra el mecanismo de efecto invernadero.

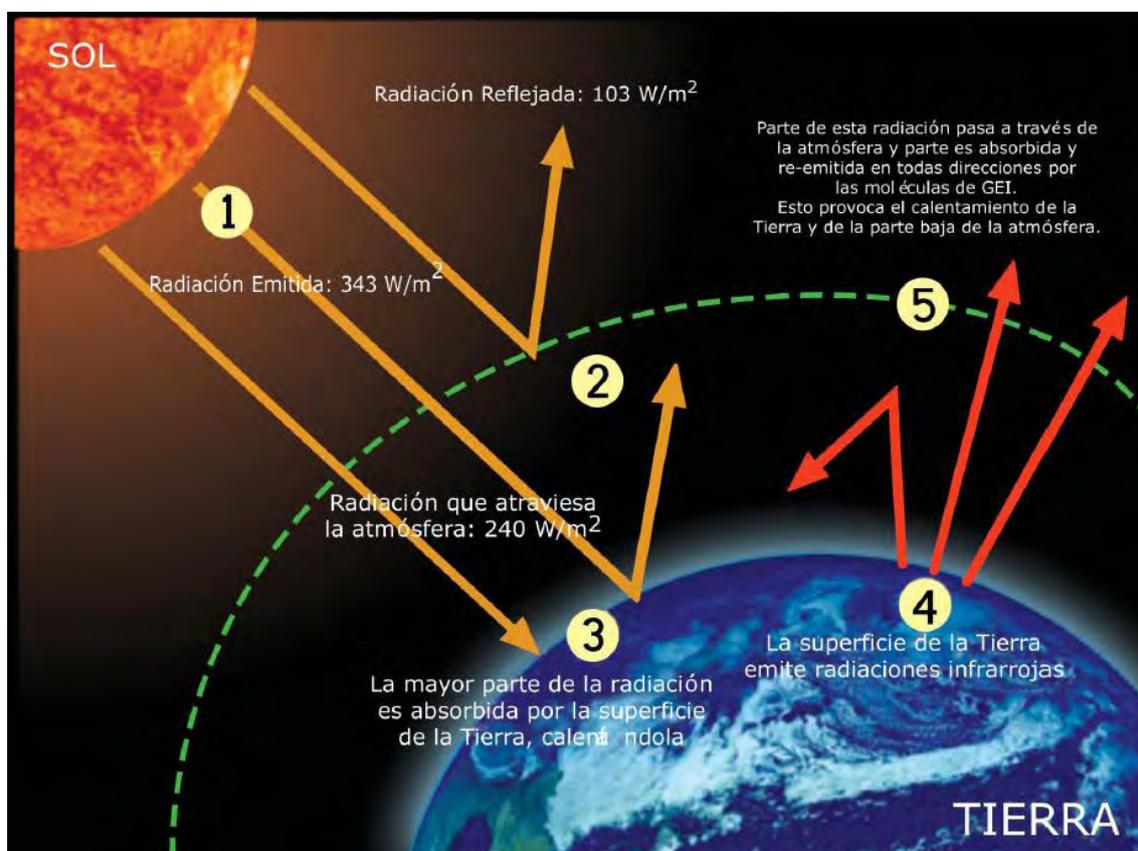


Figura 1.1. Esquema de mecanismo de efecto invernadero. [3]

Otros gases como el oxígeno y el nitrógeno, aunque se encuentran en proporciones mucho mayores en la atmósfera, no contribuyen al efecto invernadero. Como resultado, el planeta se mantiene lo suficientemente templado como para hacer posible la vida. Sin embargo, una pequeña variación

en este delicado balance de absorción y emisión de energía puede causar graves modificaciones en la temperatura y por lo tanto en el clima del planeta.

Los productos de muchas actividades humanas contribuyen en forma sustancial al incremento del efecto invernadero: La quema de combustibles fósiles, la agricultura, la ganadería, la deforestación, algunos procesos industriales y los depósitos de residuos urbanos provocan el aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. Este aumento de las concentraciones de los GEI hace que la capacidad de la atmósfera de retener parte de la energía reflejada por la Tierra aumente, lo cual produce finalmente el calentamiento global. El aumento en la concentración de estos gases no sólo provocaría cambios en la temperatura sino también en el clima mundial como: alteraciones en los regímenes de precipitaciones, incremento en la desertificación, alteraciones en los ciclos agrícolas y el derretimiento de los polos y glaciares, lo que incrementaría el nivel del mar causando inundaciones en las zonas costeras.

Algunos de los principales gases con efecto invernadero se muestran detallados en la Tabla 1.1. El potencial de calentamiento global (PCG) indicado es una medida del efecto comparado con el CO<sub>2</sub>, ya que no todos los gases absorben la radiación infrarroja de la misma manera, ni todos tienen igual vida media en la atmósfera. [3]

Tal como se indica en esta tabla, un gramo de algunos de los clorofluorocarbonos (CFCs) produce un efecto entre 6 mil y 7 mil veces mayor que un gramo de CO<sub>2</sub>, pero como la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es mucho mayor que la del resto de los gases de la tabla se toma esta sustancia como referencia. Hay que tener en cuenta que los compuestos sintetizados por el ser humano, que no existían en la atmósfera naturalmente, son más difíciles de procesar por los sistemas naturales; por ello, sus emisiones tenderán a permanecer en la atmósfera más tiempo que las de aquellos de origen natural.

| Gas                                       | Fuente emisora                                             | Persistencia en la atmósfera (años) | PCG (PCG CO <sub>2</sub> = 1) |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )     | Quema de combustibles fósiles, cambios de uso del suelo    | 500                                 | 1                             |
| Metano (CH <sub>4</sub> )                 | Producción de combustibles fósiles, agricultura, ganadería | 7 – 10                              | 21 – 23                       |
| Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)          | Quema de combustibles fósiles, agricultura                 | 140 – 190                           | 230 – 310                     |
| Clorofluorocarbonos (CFC)                 | Refrigerantes, aerosoles, espuma plástica                  | 65 – 110                            | 6200 – 7100                   |
| Hidrofluorocarbonos (HFC)                 | Refrigerantes                                              | 12                                  | 1300 – 1400                   |
| Hexafluoruro de azufre (SF <sub>6</sub> ) | Aislantes eléctricos                                       | 3200                                | 23900                         |

Tabla 1.1 Comparación entre los principales gases de efecto invernadero. [3]

La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado, desde la Revolución Industrial, de 280 a 365 partes por millón. En la Tabla 1.2 se detalla este incremento y además, se incluyen los datos de concentración del metano y del óxido nitroso, así como sus respectivas tasas de incremento de concentración. [3]

| Gas              | Conc. preindustrial | Conc. 1998 | Tasa de crecimiento (1990 -1999) |
|------------------|---------------------|------------|----------------------------------|
| CO <sub>2</sub>  | 280 ppm             | 365 ppm    | 1.5 ppm/año                      |
| CH <sub>4</sub>  | 700 ppb             | 1745 ppb   | 7.0 ppm/año                      |
| N <sub>2</sub> O | 270 ppb             | 314 ppb    | 0.8 ppm/año                      |

Tabla 1.2 Incremento en la concentración de algunos GEI a partir de la Rev. Industrial. [3]

En las figuras 1.2 y 1.3 se presentan las partes proporcionales de emisiones de GEI en 2004, así como los sectores que las provocan, respectivamente.

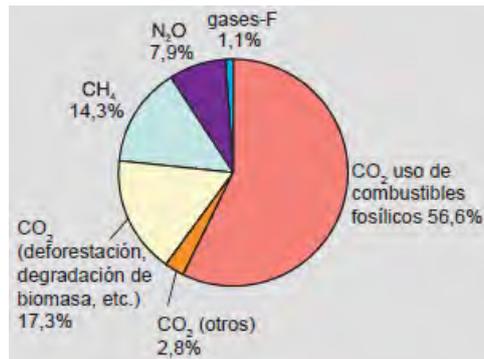


Figura 1.2. Proporciones de las emisiones mundiales de GEI's en 2004. [4]

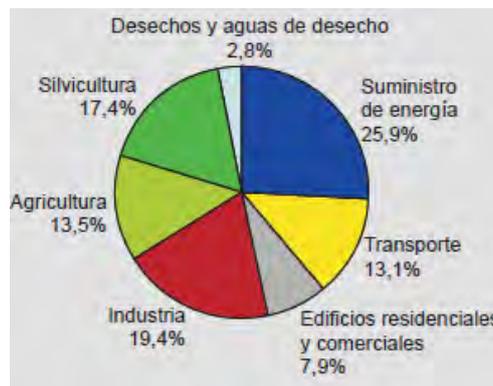


Figura 1.3. Parte proporcional que representan diversos sectores en las emisiones totales de GEI antropógenos en 2004. [4]

#### 1.4 Calentamiento global y cambio climático.

El clima de la Tierra ha cambiado muchas veces a lo largo de su historia. Esta variación se debió a cambios naturales que se han producido en el equilibrio energético entre la energía solar recibida y la energía reemitida por la Tierra hacia el espacio. Entre las causas naturales de esas variaciones se pueden citar: las erupciones volcánicas, los cambios en la órbita de traslación de la Tierra, los cambios en el ángulo del eje de rotación de la Tierra con respecto al plano sobre el que se traslada y las variaciones en la composición de la atmósfera.

Para el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas (IPCC) el término "cambio climático" denota un cambio en el estado del clima identificable (por ejemplo, mediante análisis estadísticos) a raíz de un cambio en el valor medio y/o en la variabilidad de sus propiedades, y que persiste durante un período prolongado, generalmente cifrado en decenios o en

períodos más largos. Denota todo cambio del clima a lo largo del tiempo, tanto si es debido a la variabilidad natural como si es consecuencia de la actividad humana. Este significado difiere del utilizado en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMCC), que describe el cambio climático como un cambio del clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana, que altera la composición de la atmósfera mundial y que viene a sumarse a la variabilidad climática natural observada en períodos de tiempo comparables [4].

El calentamiento generalizado observado en la atmósfera y en el océano, junto con la pérdida de masa de hielo, refuerzan la conclusión de que es extremadamente improbable que el cambio climático mundial de los últimos cincuenta años sea explicable en ausencia de un forzamiento externo, y muy probable que no se deba exclusivamente a causas naturales conocidas. El calentamiento del sistema climático ha sido detectado en los cambios de temperatura de la superficie terrestre y de la atmósfera, y de la capa superior del océano hasta una profundidad de varios centenares de metros. La pauta observada del calentamiento troposférico y del enfriamiento estratosférico se debe a la influencia conjunta de los aumentos de GEI y al agotamiento del ozono de la estratosfera. La figura 1.4 muestra los cambios observados en la temperatura, el nivel del mar y la cubierta de nieve en el hemisferio norte a causa del calentamiento global. [3,4]

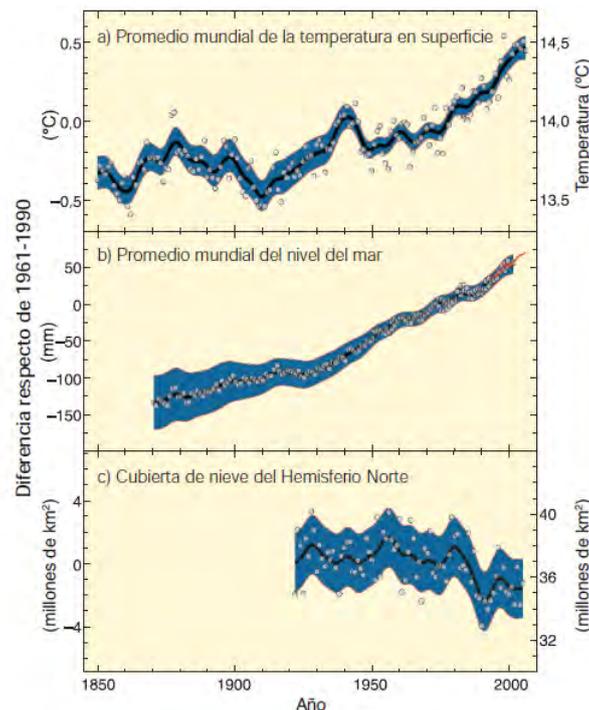


Figura 1.4. Cambios observados en: a) el promedio mundial de la temperatura en superficie; b) el promedio mundial del nivel del mar según datos mareográficos y c) la cubierta de nieve del Hemisferio Norte en el período marzo-abril. [4]

### 1.5 El Protocolo de Kyoto.

La voluntad política de la comunidad internacional dirigida a mitigar el cambio climático global consiguió plasmarse en 1997 en el Protocolo de Kyoto. Entre los principales elementos que integran el Protocolo se encuentran:

- Compromisos cuantitativos que incluyen metas de emisión.
- Implementación de políticas y medidas nacionales y de mecanismos de flexibilización, que contribuyan a hacer viable el cumplimiento de los compromisos.
- Minimización de impactos para los países en desarrollo, incluyendo la creación de un Fondo de Adaptación.
- Preparación de inventarios nacionales de emisiones para la generación de un sistema de información internacional.

Los gases de efecto invernadero cubiertos por el Protocolo de Kyoto son:

- Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)
- Metano (CH<sub>4</sub>)

- Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)
- Hidrofluorocarbonos (HFC)
- Perfluorocarbonos (PFC)
- Hexafloruro de azufre (SF<sub>6</sub>)

Se estima que los primeros tres gases generan aproximadamente el 50 %, 18 % y 6 %, respectivamente, del calentamiento global, debido a las actividades humanas. Existen otros gases de efecto invernadero no cubiertos por el Protocolo de Kyoto. Algunos de ellos son cubiertos por el Protocolo de Montreal, ya que también contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono. Los compromisos cuantitativos de limitación y reducción de emisiones, establecidos por el Protocolo de Kyoto, representan una reducción agregada que, para todos los países que tienen esa obligación, alcanza al menos al 5% de los niveles de emisión verificados en 1990. Esos niveles deben alcanzarse en el primer período de compromiso, establecido entre 2008-2012. La figura 1.5 muestra los escenarios posibles esperados con y sin vigencia del Protocolo de Kyoto. [3]



Figura 1.5. Comparación entre la variación de emisiones del GEI con respecto 1990 en dos situaciones: una bajo la vigencia del Protocolo de Kyoto y la otra sin la regularización de este protocolo. [3]

## 1.6 Captura de CO<sub>2</sub>.

Cada día percibimos de manera más dramática las consecuencias del calentamiento del planeta, debido al efecto invernadero generado

principalmente por la acumulación de  $CO_2$ , entre otros gases; en la atmósfera. Es por esto que la captura y separación de  $CO_2$  es un tema de gran importancia debido a su aplicación en el manejo de emisiones de este gas a la atmósfera. En este sentido diversos materiales han sido utilizados o propuestos con este fin, entre los que se encuentran [5]:

- Zeolitas
- Soluciones a base de aminas
- Óxidos e hidróxidos de magnesio y calcio.
- Membranas poliméricas
- Hidrotalcitas
- Cerámicos de litio

La aplicación inmediata de estos materiales es en el sector industrial, en lugares donde combustiones a gran escala son llevadas a cabo. La clave para capturar el  $CO_2$  es separar éste del efluente gaseoso de combustión. Sin embargo, usualmente se presentan dos problemas:

- 1) Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire, el cual provee el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia de esto, mezclas de  $N_2$  y  $CO_2$ , entre otros gases, se encuentran presentes en efluente gaseoso de salida. Estos dos gases ( $N_2$  y  $CO_2$ ) son de tamaños similares, por lo que su separación no es sencilla. [6]
- 2) El efluente gaseoso es producido a altas temperaturas, por lo que en ocasiones es necesario enfriar el gas de combustión antes de efectuar la captura, ya que puede dañar el sistema de captura. [6, 7]

En general, la captura de  $CO_2$  es realizada por medio de disolventes a base de aminas, que generan residuos que perjudican el medio ambiente, ocupan grandes espacios y los procedimientos relacionados con su reciclado son más costosos. También se pueden utilizar membranas poliméricas, que tienen la desventaja de no resistir temperaturas altas. Otra posibilidad es el uso de

membranas cerámicas, que se pueden disponer en módulos y ajustarse a diferentes necesidades. Esos sistemas pueden ocupar espacios compactos o vastos, ser adaptados a la salida de reactores y ser embarcados en plataformas, con las ventajas de trabajar continuamente; ser renovables y reutilizados después de la limpieza; generar pasivo ambiental en menor cantidad; tener costos más bajos; soportar altas presiones, altas temperaturas y grandes flujos de alimentación; y pueden combinarse con otras técnicas de captura. Las membranas funcionan como filtros que, en contacto con gases, retienen el CO<sub>2</sub> y dejan pasar otros gases. [8]

Por lo antes mencionado, los nuevos materiales captadores de CO<sub>2</sub> deberán cubrir ciertas características como las siguientes [9]:

- Alta capacidad de captura.
- Alta selectividad.
- Buen comportamiento reciclable (recuperables).
- Estabilidad ante factores como temperatura, humedad, presión etc.

### **1.6.1 Quimisorción.**

Cuando una molécula es adsorbida sobre una superficie, la interacción que se produce puede ser a través de fuerzas de Van der Waals o se puede establecer un verdadero enlace químico dando lugar a los procesos de fisisorción o quimisorción, respectivamente.

Características de la quimisorción

1. Hay especificidad, es decir sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
  2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un enlace químico.
- [10]

### 1.7 El ortosilicato de litio $Li_4SiO_4$ como captor de $CO_2$ .

Diversos cerámicos de litio como el óxido de litio ( $Li_2O$ ), el ortosilicato de litio ( $Li_4SiO_4$ ), el zirconato de litio ( $Li_2ZrO_3$ ) y soluciones sólidas de cuprato de litio ( $Li_{2+x}CuO_{2+x/2}$ ) han sido utilizados como materiales captadores de  $CO_2$ , o en la elaboración de membranas de separación de este gas en mezclas de gases. [11-14]

El ortosilicato de litio  $Li_4SiO_4$  tiene una estructura monoclinica cuyos parámetros de red son  $a = 5.2975 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1018 \text{ \AA}$  y  $c = 5.1504 \text{ \AA}$ . No presenta polimorfos. La figura 1.6 presenta el diagrama de fases del sistema  $Li_2O-SiO_2$ :

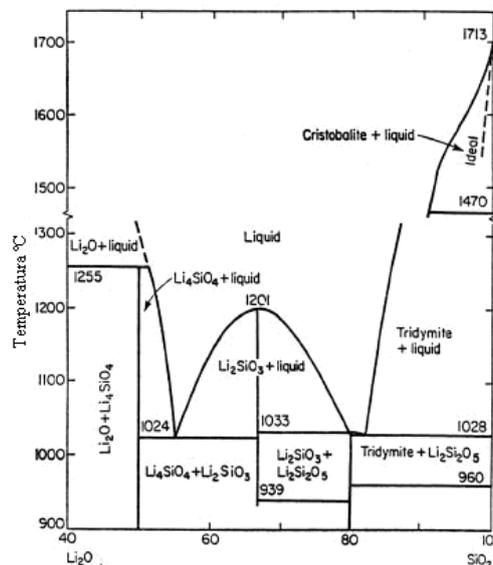
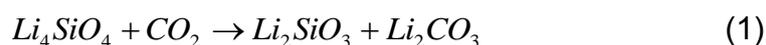


Figura 1.6. Diagrama de fases del sistema  $Li_2O-SiO_2$  [15]

Se ha encontrado que el cerámico ortosilicato de litio ( $Li_4SiO_4$ ) es uno de los mejores materiales captadores en términos de capacidad de captura y velocidad de sorción [16]. La quimisorción de  $CO_2$  en este compuesto se realiza mediante la siguiente reacción química:



La figura 1.7 muestra dos curvas de análisis termogravimétrico (ATG), en donde se compara la rapidez de quimisorción entre el  $Li_4SiO_4$  y el  $Li_2ZrO_3$ , uno de los materiales más estudiados para la captura de  $CO_2$ .

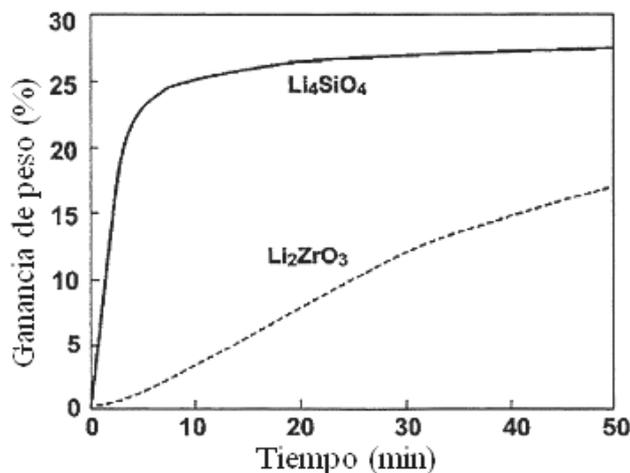


Figura 1.7. Curvas de ATG mostrando la rapidez de captura de  $CO_2$  ( $500^\circ C$ ,  $20\% CO_2$ ) en  $Li_4SiO_4$  y  $Li_2ZrO_3$ . [17]

El máximo teórico de captura de  $CO_2$  es de 1 mol por cada mol de  $Li_4SiO_4$ , es decir una capacidad del 36 % en peso [18]. Las condiciones a las cuales se obtiene la máxima quimisorción dependen de diversos factores como la temperatura, el tamaño de partícula y el flujo de  $CO_2$ . Aún cuando a temperatura ambiente el  $Li_4SiO_4$  presenta una significativa quimisorción de  $CO_2$ , el incremento de la temperatura de trabajo conlleva un considerable incremento en la cinética de sorción. El mecanismo del proceso de quimisorción es similar para todos los cerámicos de litio, y se explica mediante dos procesos:

- 1) Adsorción de  $CO_2$  en la superficie del material. Inicialmente las moléculas de  $CO_2$  reaccionan en la superficie del material formándose una capa de  $Li_2CO_3$  y un óxido residual, en este caso  $Li_2SiO_3$ .
- 2) Una vez formada la capa externa de carbonato, la captura de  $CO_2$  depende de procesos difusivos del interior a la superficie a través de la capa de  $Li_2CO_3$  para reaccionar con el  $CO_2$  y así continuar con la captura [9].

La figura 1.8 muestra como ocurren ambos procesos durante la captura de  $\text{CO}_2$  en cerámicos de litio.

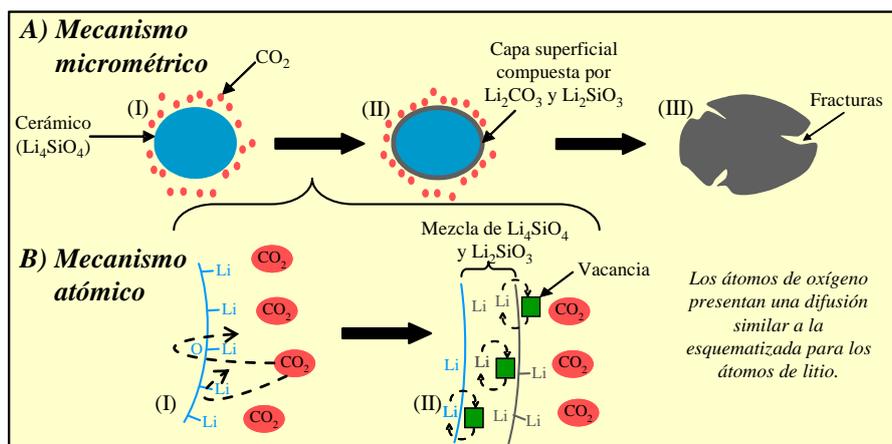


Figura 1.8. Mecanismo micrométrico (A) y atómico (B) para la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

I) Representa la reacción en superficie, produciéndose una capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$   
 II) quimisorción volumétrica generada por procesos difusivos, con una consecuente expansión del volumen y la formación de fracturas. [14]

La figura 1.9 muestra dos micrográficas tomadas al óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) antes y después del proceso de quimisorción. Se puede apreciar la fragmentación de la partícula. [11]

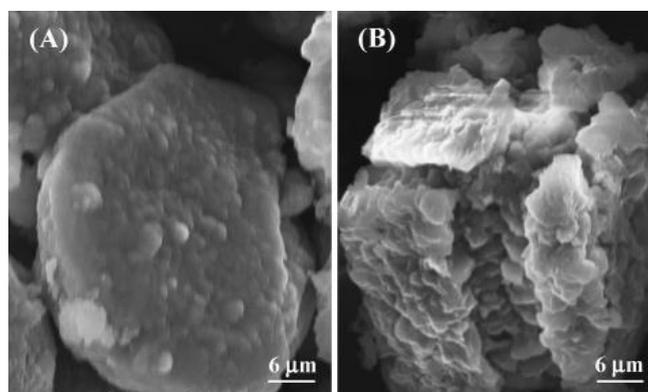


Figura 1.9. Imagen MEB de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A) Antes y B) después de tratamiento térmico bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$  [11]

Se ha demostrado experimentalmente que al trabajar con partículas de menor tamaño se incrementa la capacidad de quimisorción, además de que la cinética de captura de  $\text{CO}_2$  también se incrementa, todo esto debido a un decremento de la dependencia de los procesos difusivos. [9]

## 1.8 Planteamiento del trabajo de tesis.

Hasta ahora no se habían realizado estudios específicos sobre la influencia de la velocidad de flujo de  $CO_2$  en la cinética de quimisorción de  $CO_2$  en el  $Li_4SiO_4$ . Por lo que éste es el objetivo de estudio del presente proyecto. Experimentalmente, hemos obtenido resultados que demuestran que hay flujos en los que la cinética de la reacción y la cantidad de  $CO_2$  capturado son los más altos.

## 1.9 Hipótesis.

El flujo de  $CO_2$  y la temperatura deben determinar el régimen cinético que controla el proceso de quimisorción, mediante variaciones de concentración de  $CO_2$  en la interfase sólido-gas.

## 1.10 Objetivos.

### 1.10.1 Objetivo general.

- Estudiar el efecto de la temperatura y del flujo de  $CO_2$  en el proceso de quimisorción de  $CO_2$  en el  $Li_4SiO_4$ .

### 1.10.2. Objetivos particulares.

- Realizar la síntesis del  $Li_4SiO_4$  por el método de reacción en estado sólido.
- Caracterizar el  $Li_4SiO_4$  por los siguientes métodos: Difracción de rayos X y adsorción volumétrica de  $N_2$ .
- Realizar estudios termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, de la captura química del  $CO_2$  en el  $Li_4SiO_4$ .
- Realizar el análisis cinético de los datos generados mediante los diferentes análisis termogravimétricos.

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

En este capítulo se presenta la metodología seguida para la síntesis del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , así como las técnicas usadas para su caracterización. De igual forma, se presenta la técnica usada para determinar la captura de  $\text{CO}_2$ . Para cada técnica usada se explica brevemente el fundamento en el que se basa.

### 2.1 Síntesis del $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

#### 2.1.1 Reacción en estado sólido.

La reacción en estado sólido es la reacción directa de una mezcla de reactivos sólidos a altas temperaturas. El paso limitante en una reacción en estado sólido es la difusión de los átomos o iones a través del sólido, razón por la cual estas reacciones son lentas. Al incrementar la temperatura se favorecen los procesos difusivos ya que se incrementa la energía cinética de los átomos o iones, y la red cristalina de los sólidos se ve debilitada facilitando la movilidad de los átomos o iones. [19, 20]

Por lo tanto, para favorecer la reacción en estado sólido es necesario moler bien la mezcla de reactivos para homogeneizar correctamente la mezcla y para obtener partículas de menor tamaño, favoreciéndose así la reacción. La figura 2.1 ejemplifica el proceso de síntesis por reacción en estado sólido. [20]

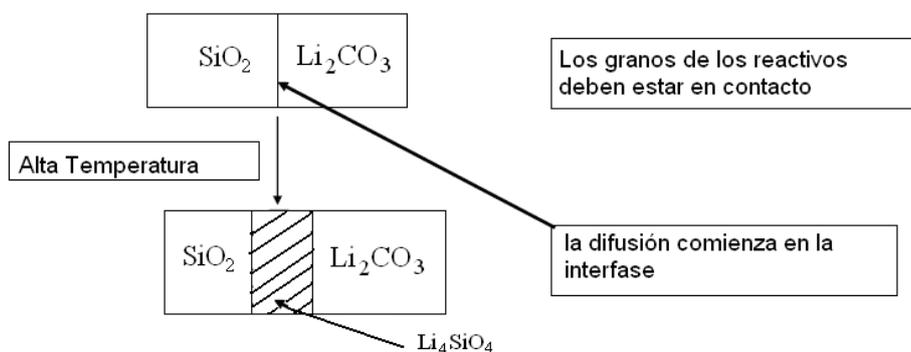


Figura 2.1. Esquema representativo del proceso de reacción en estado sólido.

En el presente trabajo, el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se sintetizó por reacción en estado sólido utilizando los siguientes reactivos: carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , marca Aldrich pureza 99%) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , marca Merck pureza 99%). La reacción de síntesis planteada fue la siguiente:



Los dos reactivos se mezclan mecánicamente y se someten a un proceso de calcinación a  $850^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Posteriormente, la mezcla se vuelve a moler y mezclar, y finalmente ésta es sometida a un segundo proceso de calcinación a  $850^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Esto con el objeto de asegurar que únicamente se obtenga el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y no  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

En el proceso de síntesis se usa un exceso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  del 10%, debido a que durante el proceso de calcinación parte del litio sublima como  $\text{Li}_2\text{O}$ , disminuyendo el rendimiento de la reacción. [9]

La síntesis del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se llevó a cabo en una mufla Thermolyne 48000 Furnace (figura 2.2), con un controlador digital de temperatura programable.



Figura 2.2 Mufla Thermolyne 4800, usada en la síntesis del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

## 2.2 Caracterización.

### 2.2.1 Difracción de rayos X.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda ( $\lambda$ ), del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto. A continuación se examinan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomos.

En la figura 2.3 se considera un material cristalino en el que se muestran los planos paralelos de átomos A-A' y B-B' que tienen los mismo índices de Miller  $h, k, l$ , y están separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Se supone que un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide en estos dos planos formando un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Para un ángulo  $\theta$  dado ocurrirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero,  $n$  [21].

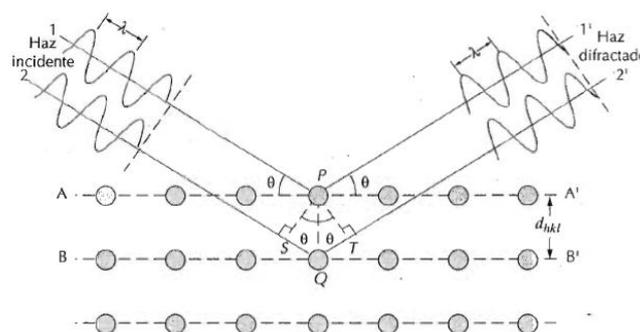


Figura 2.3 Esquema representativo del proceso de difracción de rayos X generado por planos atómicos cristalinos. [21]

Por lo que la condición para la difracción es:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.2)$$

Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg: donde  $n$  es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. La longitud de onda  $\lambda$  usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X. Comúnmente el cobre es usado con este fin y la longitud de onda correspondiente es 1.54059 Å. [22]

Difracción de polvos.

La técnica de difracción de polvos utiliza una muestra pulverizada o policristalina, consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Cada partícula puede ser desde un cristal hasta millones de ellos. Estando todos ellos libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción.

El difractómetro Bragg-Bretano es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en muestras pulverizadas. En la figura 2.4 se ha esquematizado el difractómetro. [21]

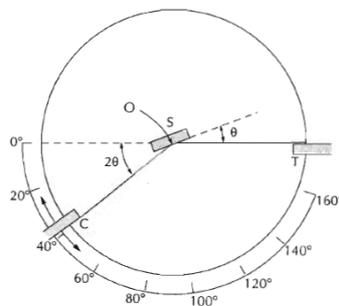


Figura 2.4 Esquema de un difractómetro de rayos X. [21]

Una muestra  $S$  en polvo se coloca de modo que gire alrededor de un eje  $O$ , perpendicular al plano de la hoja. En el punto  $T$  se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador  $C$ . El contador  $C$  también gira en torno al eje  $O$  y su posición angular, en función de  $2\theta$ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación  $\theta$  de la muestra corresponde a un giro  $2\theta$  del contador. [23]

En este proyecto se usó la difracción de rayos X para determinar las fases presentes en el producto sintetizado. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance (figura 2.5) con un tubo de rayos X de ánodo de cobre.



*Figura 2.5 Difractómetro Bruker AXS D8 Advance.*

### **2.2.2 Área Superficial.**

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo en un disolvente, que tan satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o la eficiencia para absorber. Entre más pequeña sea una partícula, ésta poseerá una mayor área superficial, y por tanto, será mucho más reactiva. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

Método de adsorción de Nitrógeno

Este método de medición de área superficial implica la determinación de la cantidad de gas inerte, normalmente nitrógeno ( $N_2$  como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el volumen de gas adsorbido y el diámetro promedio de la molécula de gas usada como adsorbato. [24]

Clásicamente, las mediciones se llevan a cabo utilizando una muestra desgasificada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas de  $N_2$ . El modelo más utilizado para determinar el área de las muestras es el conocido como modelo BET. [25]

En este proyecto se determinó al área superficial del  $Li_4SiO_4$  con un equipo de la marca Bel-Japan modelo Minisorp II (figura 2.6) a temperatura de 77K. La muestra fue previamente desgasificada a  $85^\circ C$  en atmósfera de vacío durante 12 horas.



*Figura 2.6 Equipo Bel-Japan Minisorp II, usado para medir el área superficial.*

## 2.3 Captura de CO<sub>2</sub>.

### 2.3.1 Termogravimetría (TG).

El método de termogravimetría o análisis termogravimétrico se basa en la medición del cambio de masa en una muestra al variar la temperatura y/o el tiempo.

La balanza

La balanza de *modo nulo* es la más utilizada en TG. En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa.

Calentamiento de la muestra.

El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio intervalo de velocidades de calentamiento, a lo que se conoce como experimentos dinámicos. También se pueden realizar experimentos en los que se mantenga una temperatura constante durante un determinado lapso de tiempo, a lo que se le conoce como experimentos isotérmicos [26].

Muestras de igual composición pueden exhibir diferentes comportamientos térmicos dependiendo de la preparación de las muestras. Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo o en masa. No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa, ya que se generan gradientes de temperatura en la muestra y por lo tanto el calentamiento no resulta homogéneo. La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita una homogeneidad térmica y el desprendimiento de gases. Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes o reductores.

En la figura 2.7 se muestran distintas curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico (ATG):

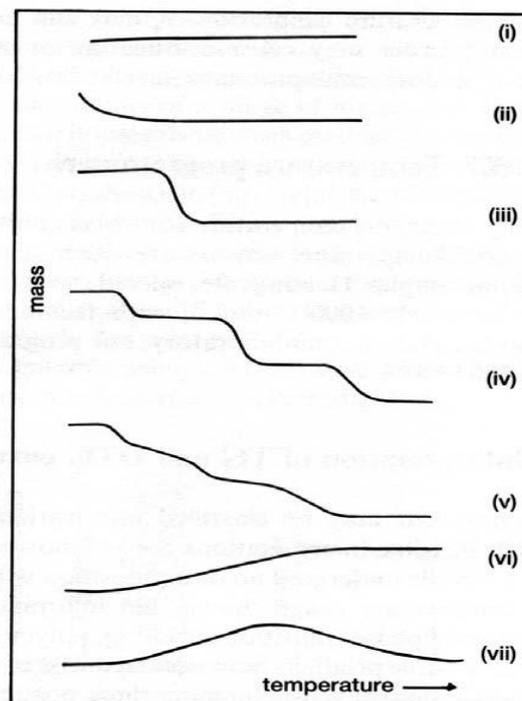


Figura 2.7 Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG. [26]

*Tipo (i).* La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado.

*Tipo (ii).* Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

*Tipo (iii).* Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

*Tipo (iv).* Se indica una descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

*Tipo (v).* También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

*Tipo (vi).* Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

*Tipo (vii).* El producto de una reacción con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas [26].

Aplicaciones de la TG.

Información que puede proporcionar el uso de la técnica TG:

- a) Conocer el intervalo de estabilidad térmica de los materiales.
- b) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
- d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella determinar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura. [27]

En este trabajo se realizaron experimentos termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos.

Los dinámicos con objeto de conocer si la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  captura  $\text{CO}_2$ , así como evaluar de manera cualitativa los efectos producidos, por la variación de flujo de  $\text{CO}_2$  alimentado y el tamaño de partícula, en el proceso de captura. Los experimentos dinámicos realizados fueron:

- Tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $25^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ , bajo flujos de  $\text{CO}_2$  de: 30, 60, 90, 120, 150, 170, 190 y 200 mL/min.
- De forma comparativa se hicieron algunas rampas de calentamiento a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  con flujos de  $\text{CO}_2$  de 60, 170 y 200 mL/min.

Los experimentos isotérmicos se realizaron para determinar la cinética del proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , así como para analizar cuantitativamente los efectos de la variación de flujo de  $\text{CO}_2$  alimentado y el tamaño de partícula, en la cinética de la captura.

Se llevaron a cabo los siguientes experimentos:

- Tratamiento isotérmico a distintas temperaturas bajo flujos de 60, 150, 170 y 200 mL/min. Para cada flujo se realizaron 6 experimentos isotérmicos, en donde las temperaturas de trabajo fueron: 460, 480, 500, 520, 540 y 560°C. Estas temperaturas fueron determinadas en función de los resultados obtenidos en los termogramas dinámicos (ver capítulo 3).

Todos los experimentos fueron realizados en un equipo modelo Q500HR de la marca TA Instruments (figura 2.8). El CO<sub>2</sub> utilizado fue de la marca Praxair, con un grado de pureza 4.8.



Figura 2.8 Termobalanza TA Q500HR.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de la caracterización del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sintetizado. Asimismo, se presentan los resultados obtenidos de la captura de  $\text{CO}_2$  por la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Se analizan los resultados obtenidos y se determina la cinética del proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , así como la influencia del flujo de  $\text{CO}_2$  en la misma.

### 3.1 Síntesis y caracterización del $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Se sintetizaron 3 g de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , suficiente para realizar las pruebas descritas, ya que las técnicas de caracterización empleadas no son destructivas. Las pruebas termogravimétricas realizadas requieren de poca cantidad de muestra, del orden de 2 a 5 miligramos por cada termogravimetría. La muestra se trabajó en forma de polvo para todas las pruebas realizadas.

#### 3.1.1 Difracción de Rayos X.

La figura 3.1 presenta el difractograma de polvos de la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sintetizada por reacción en estado sólido. El patrón de difracción de rayos X se ajustó a la tarjeta 37-1472 de la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés Joint Compounds Powder Diffraction Standards), lo cual implica que la única fase presente en la muestra corresponde a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

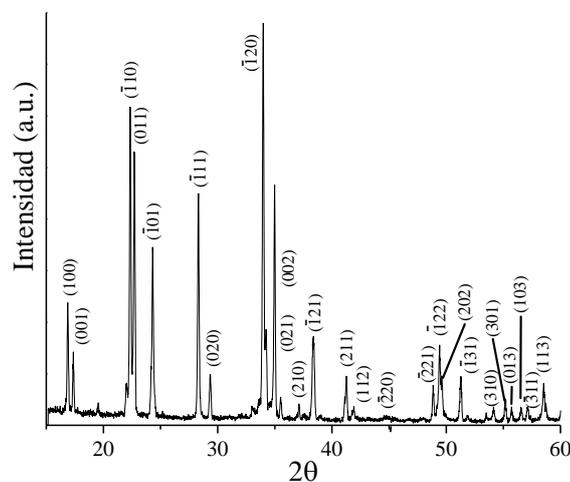


Figura 3.1 Difractograma de polvos de la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sintetizada.

### 3.1.2 Medición del área superficial.

Para este análisis se utilizaron 0.4g de muestra, los cuales se recuperaron, al ser esta prueba no destructiva. Se obtuvo una isoterma de adsorción/desorción de tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [25], mostrada en la figura 3.2. Este comportamiento corresponde a materiales no porosos. El área superficial se determinó usando el método BET, obteniéndose un área superficial de  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor relativamente pequeño, lo cual se espera por el método de síntesis utilizado; reacción en estado sólido.

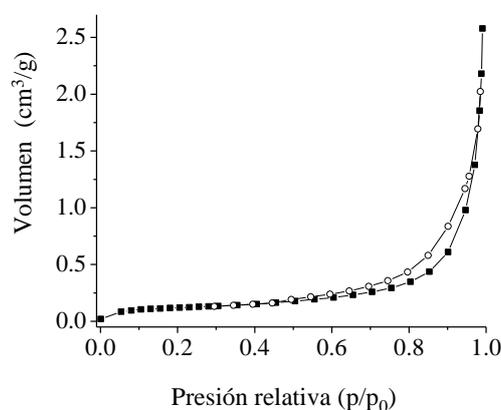


Figura 3.2 Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra sintetizada.

## 3.2 Captura de $CO_2$ .

### 3.2.1 Análisis termogravimétricos dinámicos.

Una vez caracterizada, la muestra de  $Li_4SiO_4$  fue tratada térmicamente, de manera dinámica, bajo diferentes flujos de  $CO_2$  en una termobalanza, usándose una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.3. Los valores indicados en cada curva indican el incremento porcentual máximo de peso de cada muestra con respecto a su peso inicial, es por esto que no se indican los valores porcentuales en la escala del eje y.

Cualitativamente, todos los termogramas presentan comportamientos muy similares. A temperaturas menores de  $300^\circ\text{C}$  las muestras son estables, ya que

no se aprecia variación significativa en la masa. Posteriormente, entre 300 y 400°C, las muestras perdieron alrededor de 1 % de su peso, lo cual es atribuido a deshidroxilaciones en superficie.

La hidroxilación del silicato de litio se debe a la formación de hidróxido de litio y silanoles. El litio es un metal higroscópico que tiende a formar hidróxido de litio superficial. Además en el caso de la red estructural de los silicatos estos poseen un carácter ácido-base, por lo cual pueden reaccionar con el H<sub>2</sub>O presente en el ambiente formando los hidróxidos correspondientes. En la figura 3.4 se esquematiza el proceso de hidroxilación en un silicato. [28]

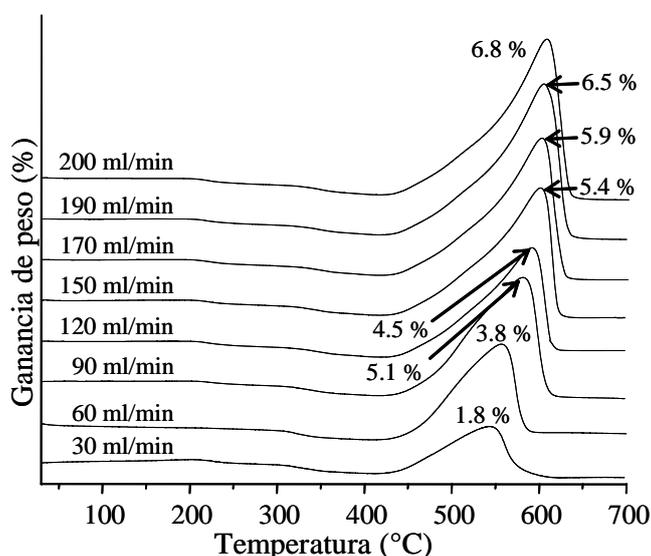


Figura 3.3 Termogramas dinámicos del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> usando distintos flujos de CO<sub>2</sub>, con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

Se ha reportado que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es capaz de reaccionar con la humedad del ambiente a temperatura ambiente, formando los hidróxidos LiOH y SiO<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>. [18] Por lo tanto, debido a que la muestra estuvo expuesta al ambiente, debieron haber ocurrido reacciones de hidroxilación.

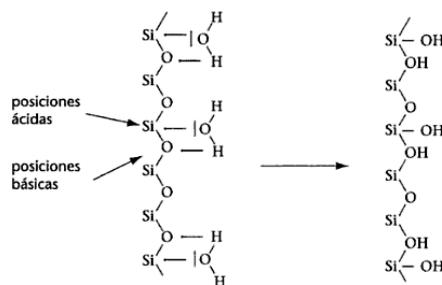
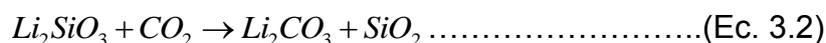


Figura 3.4 Mecanismo de hidroxilación de un silicato. [28]

Regresando a los termogramas de la figura 3.3, el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ocurrió en el intervalo de temperaturas de entre 400 y 610 °C. Cabe recordar que la reacción química llevada a cabo durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub> (quimisorción) es:



El Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> también reacciona con el CO<sub>2</sub>, capturando mayor cantidad de este gas, la reacción es la siguiente:



Sin embargo la cinética de este proceso es demasiado lenta en comparación con la del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Trabajos previos muestran que esta cinética se ve muy mejorada al trabajar con partículas de área superficial mayor a 20 m<sup>2</sup>/g. Este valor es muy lejano al obtenido para la muestra sintetizada (0.4 m<sup>2</sup>/g), por lo que se considera que todo el CO<sub>2</sub> capturado se debe únicamente al Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> [29].

De igual manera cabe recordar que el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se lleva a cabo mediante dos procesos. Inicialmente, la reacción 3.1 ocurre en la superficie del cerámico, a lo que llamaremos quimisorción directa en la superficie. Posteriormente, el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> producidos forman una capa que recubre al Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, por lo que la captura de CO<sub>2</sub> depende de diversos procesos difusivos del volumen del cerámico hacia la superficie [30], proceso que simplemente llamaremos procesos de difusión.

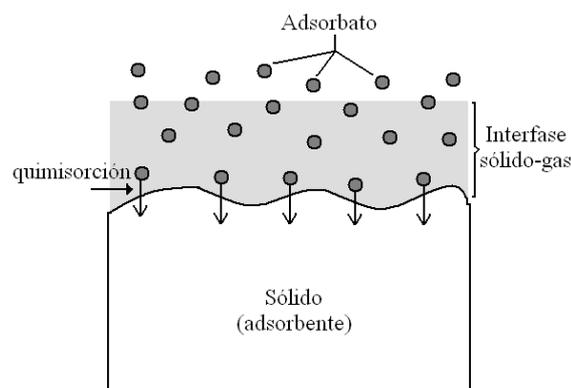
Volviendo al análisis de los termogramas dinámicos se observa que todas las muestras presentaron un incremento de peso, asociado al proceso de carbonatación, debido a la reacción del cerámico con el CO<sub>2</sub>.

El CO<sub>2</sub> capturado se incrementa en función del flujo. La muestra tratada con un flujo de 30 mL/min sólo incrementó su peso en un 1.8 %, mientras que la

muestra tratada con un flujo de 200 mL/min lo incrementó en un 6.8%, casi cuatro veces más que la primera muestra.

Además, el proceso de quimisorción prácticamente comenzó a la misma temperatura (425°C) en todas las muestras. Sin embargo, la temperatura máxima de quimisorción (temperatura a la cual la muestra comienza a desorber CO<sub>2</sub> perdiendo peso) no fue la misma. La muestra tratada bajo un flujo de CO<sub>2</sub> de 30 mL/min presentó la máxima quimisorción alrededor de 543.7 °C. Luego las muestras tratadas bajo flujos de 60, 90, 120, 150, 170, 190 y 200 mL/min desplazaron esta temperatura a 556.8, 581.7, 592.6, 596.9, 602.7, 603.5 y 609.5 °C, respectivamente. Por lo que al variar el flujo de CO<sub>2</sub> de 30 a 200 mL/min, la temperatura máxima de quimisorción se incremento en 65.8 °C.

Para explicar este comportamiento se debe tomar en cuenta que la adsorción de un gas en un sólido se describe como un sistema heterogéneo, en donde las diferentes fases que lo componen están separadas por una interfase sólido-gas. Al generarse enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente el proceso se denomina quimisorción. [31] La figura 3.5 esquematiza lo anteriormente descrito.



*Figura 3.5 Proceso de quimisorción de un gas sobre una superficie sólida. Se ilustra la interfase sólido-gas.*

Las interfases en procesos de transferencia de materia son de gran importancia debido a la actividad superficial que presentan. Por lo que los procesos fisicoquímicos, como la quimisorción, que ocurren en las interfases son dependientes del tamaño superficial total de la interfase.

Por lo tanto, si el flujo de  $\text{CO}_2$  y la temperatura incrementan la difusión y concentración de  $\text{CO}_2$  en la interfase sólido-gas que rodea las partículas del cerámico, como lo estipulan análisis teóricos [32], el equilibrio químico debe desplazarse hacia la formación de productos. Esto debido a la presencia de mayor número de moléculas de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de las partículas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Adicionalmente, en estudios previos se ha demostrado que isotérmicamente para otro cerámico de litio, el metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ), a flujos de  $\text{CO}_2$  iguales o mayores de 160 mL/min, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la interfase sólido-gas esta prácticamente saturada. [6] Esta referencia y el presente trabajo parecen concordar, ya que el máximo corrimiento en la temperatura máxima de quimisorción observado en este trabajo, se encuentra alrededor de 150 – 170 mL/min. A flujos mayores de  $\text{CO}_2$  la temperatura de máxima quimisorción varía muy poco. Mientras que la temperatura máxima de quimisorción variando el flujo entre 30 y 150 mL/min varió 53.2 °C, el corrimiento de esta temperatura entre 150 y 200 mL/min tan sólo se modificó en 12.6 °C.

Estos resultados sugieren que al variar el flujo de  $\text{CO}_2$  se modifica el régimen cinético que controla el primer proceso, la quimisorción directa en superficie. A flujos menores de 150 mL/min la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la interfase sólido-gas, controla el proceso de quimisorción. Mientras que a flujos de  $\text{CO}_2$  mayores de 150 mL/min el proceso se encuentra cinéticamente controlado por la velocidad de reacción de quimisorción (Ec. 3.1), al estar la interfase sólido-gas saturada. Es decir, ya no importa qué tan rápido lleguen las moléculas de  $\text{CO}_2$  a la superficie del cerámico, sino que es la velocidad con que estas moléculas reaccionan con el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  la que determina la cinética de la quimisorción directa en la superficie. Vale la pena mencionar que esto sólo es válido antes de que la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se produzca, ya que entonces los procesos de difusión limitan la cinética del proceso de captura.

Otra característica que se observa de los termogramas dinámicos es que las pendientes de las curvas de quimisorción de las diferentes muestras varían en

función del flujo de  $\text{CO}_2$ , estos resultados sugieren que la cinética de quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no sólo depende de la temperatura, sino también del flujo de  $\text{CO}_2$ .

Para elucidar la dependencia cinética de la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , una muestra fue analizada dinámicamente con una rampa de calentamiento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , bajo los siguientes flujos: 60, 170 y 200  $\text{mL}/\text{min}$ , los termogramas se muestran en la figura 3.6. Los valores indicados en cada curva indican el incremento porcentual máximo de peso de cada muestra con respecto a su peso inicial, es por esto que no se indican los valores porcentuales en la escala del eje y.

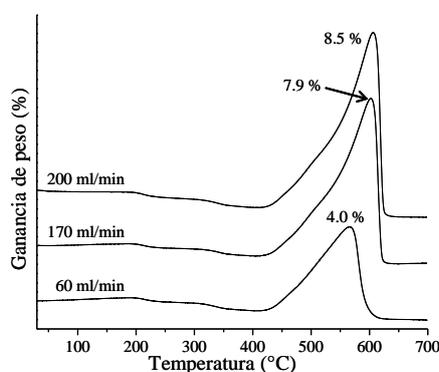


Figura 3.6 Termogramas dinámicos usándose una rampa de calentamiento de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En estos casos, el comportamiento fue igual al observado anteriormente. La temperatura inicial de quimisorción ocurrió en  $423\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual es prácticamente la misma temperatura que la observada en el caso previo ( $425\text{ }^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, la temperatura máxima de quimisorción tendió a recorrerse a valores más altos,  $565.6$ ,  $602.7$  y  $607\text{ }^\circ\text{C}$  para los flujos de 60, 170 y 200  $\text{mL}/\text{min}$ , respectivamente. Finalmente, el  $\text{CO}_2$  total capturado se incrementó, una vez más, en función del flujo de  $\text{CO}_2$  alimentado, de 4.0 a 8.5 % en peso. Estos resultados sugieren que el flujo de  $\text{CO}_2$  debe influir también en la cinética del proceso de captura química de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

### 3.2.2 Análisis termogravimétricos isotérmicos.

Debido a que los experimentos termogravimétricos dinámicos mostraron implicaciones cinéticas en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  al variar el flujo de gas, se realizaron experimentos isotérmicos para cuantificar esta dependencia cinética. La figura 3.7 muestra las diferentes isothermas realizadas variando la temperatura y el flujo de  $\text{CO}_2$ . Las temperaturas de las isothermas son: 460, 480, 500, 520, 540 y 560 °C. Se eligieron estas temperaturas debido a que es en este intervalo (460-560 °C) en el que se lleva a cabo la captura de  $\text{CO}_2$ , como se observó en los termogramas dinámicos previos.

En la figura 3.7A se muestran las isothermas realizadas usándose un flujo de  $\text{CO}_2$  de 60 mL/min. La isoterma de 460°C muestra un comportamiento exponencial, aumentando su peso en un 5.2 %, debido a la captura de  $\text{CO}_2$ , después de 3 horas. Además, se observa que no se ha alcanzado el valor máximo ya que la curva exponencial no ha alcanzado el *plato*.

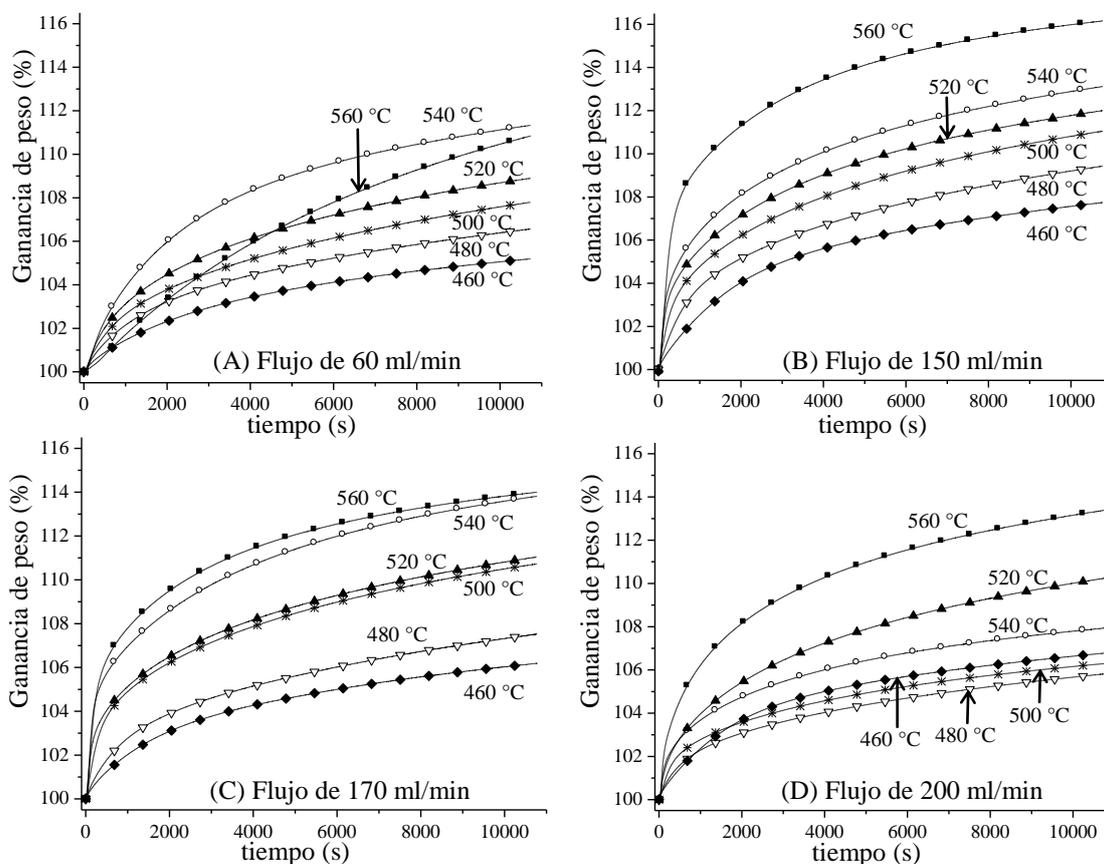


Figura 3.7. Termogramas isotérmicos para flujos de 60, 120, 150 y 200 mL/min.

Las isothermas realizadas entre 480 y 540 °C también presentan un comportamiento exponencial, incrementándose el peso hasta un 11.3 %, para el caso de la muestra tratada a 540 °C. Sin embargo, la isoterma de 560 °C presenta un comportamiento distinto al esperado. Esta isoterma muestra una menor captura de CO<sub>2</sub>, 10.8 %, en comparación con la muestra tratada a 540 °C, 11.3 %. Para explicar esto debe tomarse en consideración que a esta temperatura (560°C), el experimento dinámico muestra que la desorción de CO<sub>2</sub> ha comenzado, para un flujo de 60 mL/min, ya que la temperatura máxima de quimisorción en el experimento dinámico fue 556.8 °C (ver figura 3.3). Es decir, que a estas condiciones de flujo y temperatura, el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> está capturando CO<sub>2</sub>, pero al mismo tiempo, el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producido se está descomponiendo, desorbiéndose CO<sub>2</sub>. El proceso de desorción debe ser más lento que el de quimisorción debido a que se observa incremento en el peso. Debido a que la isoterma no se ha estabilizado se puede inferir que no se ha establecido el equilibrio de quimisorción-desorción.

La figura 3.7B muestra las isothermas realizadas a la muestra usando un flujo de 150 mL/min. De igual forma se observa que las isothermas presentan un comportamiento exponencial. Para este flujo la quimisorción de CO<sub>2</sub> se incrementó, al aumentar la temperatura, de 7.7 a 16.3 % para las isothermas de 460 y 560 °C, respectivamente. Las isothermas realizadas a 150 mL/min mostraron los valores más altos de ganancia de peso (captura de CO<sub>2</sub>) comparado con los grupos de isothermas de los otros flujos de experimentación. En contraste con la isoterma de 560 °C para un flujo de 60 mL/min, la de 150 mL/min no mostró comportamiento atípico alguno. Esto debido a que en el termograma dinámico para este flujo (figura 3.3) se observa que la temperatura máxima de quimisorción es 596 °C, por lo que el proceso de desorción no ha comenzado bajo estas condiciones de flujo de CO<sub>2</sub>.

La figura 3.7C muestra las isothermas para un flujo de 170 mL/min, las cuales presentan de nuevo un comportamiento exponencial. No se presentan comportamientos atípicos en ninguna de ellas. El incremento de peso aumentó, en función de la temperatura, de 6.1 a 14.2 % para las isothermas de 460 y 560 °C, respectivamente.

La figura 3.7D presenta las isotermas realizadas con un flujo de 200 mL/min. En este caso se observa un comportamiento diferente al de los grupos de isotermas anteriores, especialmente en las tres primeras isotermas. Mientras que la muestra tratada a 460 °C capturó 6.8 % en peso, las muestras tratadas a 480 y 500 °C capturaron solo 5.8 y 6.2 %, respectivamente. Sin embargo, a tiempos cortos, estas dos muestras mostraron una mayor quimisorción, que la observada a 460 °C, como se observa en la figura 3.8. Este comportamiento ha sido reportado en la quimisorción de CO<sub>2</sub> en otros materiales cerámicos alcalinos como el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, y Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>. [5, 13, 33]

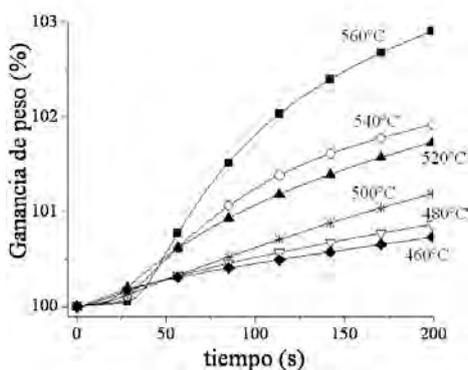


Figura 3.8 Quimisorción de CO<sub>2</sub> de la muestra Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, a tiempos cortos, con un flujo de 200 mL/min.

Este efecto se ha presentado en otros cerámicos de litio y se asocia a procesos de sinterización de la muestra durante el calentamiento, lo cual provoca un importante decremento en su área superficial [33]. La explicación a este fenómeno se ha asociado a un incremento en la difusión de litio a temperaturas iguales o mayores a los 500 °C, promoviéndose la sinterización [5, 33]. En consecuencia, la reacción de quimisorción (reacción superficial) se ve inhibida o cuando menos importantemente reducida. Este fenómeno es observado sólo a bajas temperaturas, ya que una vez que los procesos de difusión se activan (a más altas temperaturas), el área superficial no es un factor determinante en el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub>. En este caso, como el flujo es considerablemente alto (200 mL/min), la superficie sinterizada se satura rápidamente con CO<sub>2</sub>, por lo que el proceso inicial (quimisorción directa) sólo depende de la velocidad de reacción. Adicionalmente, debe tomarse en cuenta que el área superficial de la muestra es pequeño, 0.4 m<sup>2</sup>/g (ver sección 3.1.2).

Para determinar la cinética del proceso global de captura de CO<sub>2</sub> las isothermas fueron ajustadas al modelo de doble exponencial (Ec. 3.3), asumiendo que sólo hay dos diferentes procesos llevándose a cabo durante la captura de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:

- 1) Quimisorción directa de CO<sub>2</sub>. Proceso inicial, producido directamente por la reacción (Ec. 3.1) entre las moléculas de CO<sub>2</sub> y la superficie del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ( $k_1$ )
- 2) Una vez que la capa externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> esta totalmente formada, la quimisorción de CO<sub>2</sub> se encuentra cinéticamente controlada por procesos de difusión ( $k_2$ ). [34]

El modelo de doble exponencial al cual las isothermas fueron ajustadas es:

$$y = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) + C \quad (\text{Ec. 3.3}) [34]$$

Donde:

$y$ : representa el porcentaje en peso, de CO<sub>2</sub> capturado

$t$ : tiempo

$k_1$ : constante exponencial para el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de las partículas de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

$k_2$ : constante exponencial para la quimisorción de CO<sub>2</sub> controlada por procesos difusivos.

$A$ ,  $B$ : factores pre-exponenciales que indican los intervalos de tiempo en los que cada proceso controla la captura de CO<sub>2</sub>.

$C$ : constante que indica la intercepción con el eje  $y$ .

Es importante destacar que este modelo fue usado estableciendo la siguiente aseveración. Ninguna de las muestras superó la máxima capacidad de captura de CO<sub>2</sub> (36.66 % en peso de acuerdo con la reacción 3.1), la cual implicaría que el Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> también capturó CO<sub>2</sub>. Sin embargo, está bien descrito que la cinética de captura de CO<sub>2</sub> por el Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> es muchísimo más lenta que en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, por lo que su contribución puede ignorarse [9, 35].

En la tabla 3.1 se muestran los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  obtenidas para los diferentes flujos de  $\text{CO}_2$ , incluyendo las constantes pre-exponenciales A y B, y los valores de correlación ( $R^2$ ). No se presentan los valores para la isoterma de  $560^\circ\text{C}$  con un flujo de  $60 \text{ mL/min}$  debido a que en estas condiciones ya se presenta el proceso de desorción de  $\text{CO}_2$ . El modelo de doble exponencial no describe el proceso de desorción.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos para los flujos de  $60, 150, 170$  y  $200 \text{ mL/min}$ .

| Flujo de $\text{CO}_2$ de $60 \text{ mL/min}$  |                           |                           |        |        |       |        |
|------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|--------|-------|--------|
| T ( $^\circ\text{C}$ )                         | $k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | A      | B      | C*    | $R^2$  |
| 460                                            | $7.9 \times 10^{-4}$      | $1.2 \times 10^{-4}$      | -1.466 | -4.934 | 106.4 | 0.9991 |
| 480                                            | $1.02 \times 10^{-3}$     | $1.0 \times 10^{-4}$      | -2.345 | -6.414 | 108.8 | 0.9994 |
| 500                                            | $1.56 \times 10^{-3}$     | $1.2 \times 10^{-4}$      | -2.357 | -7.689 | 110.0 | 0.9994 |
| 520                                            | $1.66 \times 10^{-3}$     | $1.5 \times 10^{-4}$      | -2.680 | -7.927 | 110.5 | 0.9998 |
| 540                                            | $1.05 \times 10^{-4}$     | $1.8 \times 10^{-4}$      | -4.067 | -8.616 | 112.5 | 0.9998 |
| Flujo de $\text{CO}_2$ de $150 \text{ mL/min}$ |                           |                           |        |        |       |        |
| 460                                            | $8.0 \times 10^{-4}$      | $1.4 \times 10^{-4}$      | -3.248 | -5.560 | 108.8 | 0.9997 |
| 480                                            | $1.72 \times 10^{-3}$     | $1.3 \times 10^{-4}$      | -3.467 | -7.821 | 111.2 | 0.9994 |
| 500                                            | $2.96 \times 10^{-3}$     | $1.7 \times 10^{-4}$      | -3.716 | -8.668 | 112.3 | 0.9996 |
| 520                                            | $4.26 \times 10^{-3}$     | $2.1 \times 10^{-4}$      | -4.231 | -8.711 | 112.8 | 0.9991 |
| 540                                            | $4.17 \times 10^{-3}$     | $2.1 \times 10^{-4}$      | -4.983 | -9.003 | 113.8 | 0.9987 |
| 560                                            | $4.27 \times 10^{-3}$     | $2.5 \times 10^{-4}$      | -9.017 | -8.911 | 116.6 | 0.9992 |
| Flujo de $\text{CO}_2$ de $170 \text{ mL/min}$ |                           |                           |        |        |       |        |
| 460                                            | $8.5 \times 10^{-4}$      | $9.0 \times 10^{-5}$      | -2.443 | -5.696 | 108.2 | 0.9999 |
| 480                                            | $1.38 \times 10^{-3}$     | $1.0 \times 10^{-4}$      | -2.673 | -7.090 | 109.8 | 0.9996 |
| 500                                            | $3.05 \times 10^{-3}$     | $1.6 \times 10^{-4}$      | -4.072 | -8.090 | 112.0 | 0.9996 |
| 520                                            | $3.96 \times 10^{-3}$     | $1.8 \times 10^{-4}$      | -3.664 | -8.130 | 112.0 | 0.9989 |
| 540                                            | $6.25 \times 10^{-3}$     | $2.2 \times 10^{-4}$      | -5.848 | -9.398 | 114.5 | 0.9991 |
| 560                                            | $4.67 \times 10^{-3}$     | $2.6 \times 10^{-4}$      | -6.917 | -8.295 | 114.3 | 0.9989 |
| Flujo de $\text{CO}_2$ de $200 \text{ mL/min}$ |                           |                           |        |        |       |        |
| 460                                            | $7.4 \times 10^{-4}$      | $1.0 \times 10^{-4}$      | -3.512 | -4.826 | 108.4 | 0.9999 |
| 480                                            | $1.83 \times 10^{-3}$     | $1.2 \times 10^{-4}$      | -1.862 | -5.124 | 107.1 | 0.9998 |
| 500                                            | $2.97 \times 10^{-3}$     | $1.6 \times 10^{-4}$      | -2.205 | -4.881 | 107.0 | 0.9996 |
| 520                                            | $2.11 \times 10^{-3}$     | $1.7 \times 10^{-4}$      | -2.672 | -8.547 | 111.5 | 0.9995 |
| 540                                            | $3.38 \times 10^{-3}$     | $2.1 \times 10^{-4}$      | -2.537 | -5.698 | 108.4 | 0.9988 |
| 560                                            | $2.39 \times 10^{-3}$     | $2.1 \times 10^{-4}$      | -4.603 | -9.232 | 114.2 | 0.9990 |

\*Los valores de la constante C varían de 100 como consecuencia de los valores iniciales de tiempo muerto y de las variaciones en masa debido a procesos de deshidroxilación.

Al comparar los valores de las constantes exponenciales, se observa que los valores de  $k_1$  (quimisorción directa de  $\text{CO}_2$ ) son en general, un orden de magnitud mayor que los obtenidos para las constantes  $k_2$  (procesos de difusión), independientemente del flujo de  $\text{CO}_2$  usado. La figura 3.9 muestra un gráfico comparativo de los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  para un flujo de 150mL/min, se observa que los valores de  $k_1$  son siempre mayores a los de  $k_2$ .

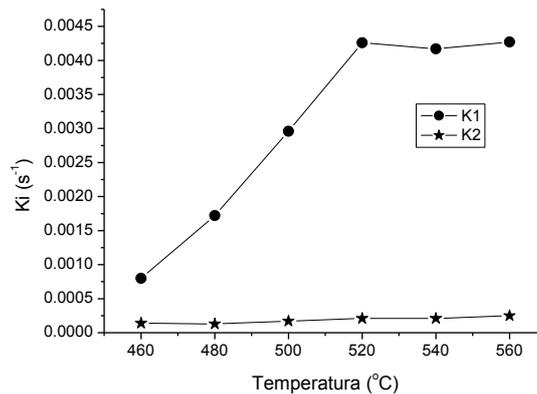


Figura 3.9. Gráfico comparativo de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ , para un flujo de 150mL/min.

Adicionalmente, los valores de las constantes  $B$  son siempre mayores que los de las constantes  $A$ . Estas dos tendencias indican que la captura de  $\text{CO}_2$  controlada por procesos difusivos es el paso limitante del proceso total y que ésta ocurre en intervalos de tiempo mayores que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  producida directamente en la superficie de las partículas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Estos resultados concuerdan totalmente con el hecho de que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  comienza inicialmente sobre la superficie de las partículas y debido a la formación de una capa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  que ya no reacciona con el  $\text{CO}_2$ , es necesario que los procesos difusivos dentro del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se activen para continuar la captura. Estos resultados concuerdan con otros resultados previamente obtenidos para la captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y otros cerámicos de litio [5, 33, 34].

Para analizar cuantitativamente la dependencia de ambos procesos (quimisorción directa en superficie y quimisorción controlada por procesos de difusión) con la temperatura y el flujo de  $\text{CO}_2$  se usó el modelo de Eyring:

$$\ln(k_i/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde

$k_i$ : constante de velocidad del proceso  $i$

$E$ : factor pre-exponencial, en el modelo de Eyring es el cociente de la constante de Boltzmann y la constante de Planck

$R$ : constante de gas ideal (8.314 J/K mol)

$\Delta H^\ddagger$ : entalpía de activación. Energía mínima que deben tener las moléculas para que tenga lugar una reacción química.

$\Delta S^\ddagger$ : entropía de activación.

Los gráficos obtenidos al aplicar el modelo de Eyring a los valores de  $k_i$  obtenidos se presentan en la figura 3.10.

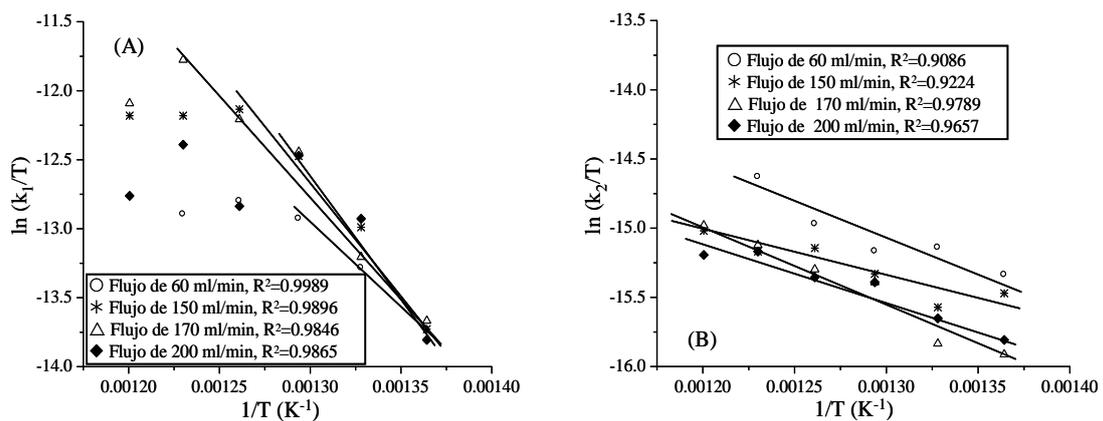


Figura 3.10 Curvas de Eyring obtenidas, para diferentes flujos de  $CO_2$ , para los procesos de A) quimisorción directa en superficie y B) quimisorción controlada por procesos difusivos.

Al comparar los gráficos obtenidos para ambos procesos se aprecia que únicamente las rectas correspondientes a la captura de  $CO_2$  controlado por procesos difusivos describen comportamientos totalmente lineales (figura 3.10B), en el intervalo de temperaturas de trabajo. El valor de  $\Delta H^\ddagger$  promedio obtenido es  $37.2 \pm 10$  kJ/mol.

En contraste, los gráficos de Eyring correspondientes al proceso de quimisorción directa sólo presentan comportamientos lineales a bajas

temperaturas (figura 3.10A), mostrando un comportamiento más complejo. En este caso, los valores de  $\Delta H^\ddagger$  se incrementaron en función del valor del flujo de  $\text{CO}_2$  de la siguiente manera: 94.4, 128.4, 124.4, y 157.8 kJ/mol, para los flujos de 60, 150, 170, y 200 mL/min, respectivamente. Estos resultados indican que el proceso inicial, la quimisorción de  $\text{CO}_2$  directa sobre la superficie de las partículas, es más dependiente de la temperatura que la quimisorción controlada por procesos difusivos. Además estos resultados muestran que aunque la  $\Delta H^\ddagger$  de la quimisorción controlada por procesos difusivos no parece cambiar, al variar el flujo de  $\text{CO}_2$ , la quimisorción directa sí varió. Sin embargo, de acuerdo a los diferentes valores de  $k_i$ , se establece que el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  se encuentra cinéticamente controlado por los procesos de difusión. Por lo tanto, el flujo de  $\text{CO}_2$  sólo debe afectar el proceso en los primeros instantes, cuando únicamente se lleva a cabo la reacción química, pero no hay procesos difusivos.

Adicionalmente, las curvas de Eyring muestran que hay dos diferentes procesos controlando la quimisorción directa en función de la temperatura:

- A bajas temperaturas, en donde se observa un comportamiento lineal, el proceso debe estar controlado por la interfase sólido-gas [32]. En este caso, la quimisorción directa depende de la cantidad de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de la partícula, suponiendo que la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la película de gas es más lenta que la velocidad de reacción de quimisorción (Ec. 3.1).
- A altas temperaturas debe producirse una saturación de  $\text{CO}_2$  en la superficie de la partícula, como resultado de un incremento en la velocidad de difusión de  $\text{CO}_2$  en la interfase sólido-gas. Por lo que el proceso se encuentra cinéticamente controlado por la velocidad de reacción de quimisorción.

Estos dos procesos limitan la cinética del proceso global de captura de  $\text{CO}_2$  sólo durante los primeros instantes. A tiempos más largos la captura de  $\text{CO}_2$  esta controlada por los procesos difusivos en el volumen del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

### 3.3 Influencia del tamaño de partícula en la captura de CO<sub>2</sub> por el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

Para corroborar la hipótesis de saturación superficial de las partículas, parte de la muestra de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> fue molida mecánicamente en un mortero durante 20 minutos con el fin de obtener partículas de menor tamaño y por lo tanto incrementar su área superficial. La nueva área superficial obtenida fue de 1.5 m<sup>2</sup>/g, la cual es casi cuatro veces más grande que la obtenida para la muestra original (0.4 m<sup>2</sup>/g). Las figuras 3.11 y 3.12 muestran los experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos (usándose un flujo de 60 mL/min) realizados para la quimisorción de CO<sub>2</sub> en la muestra molida.

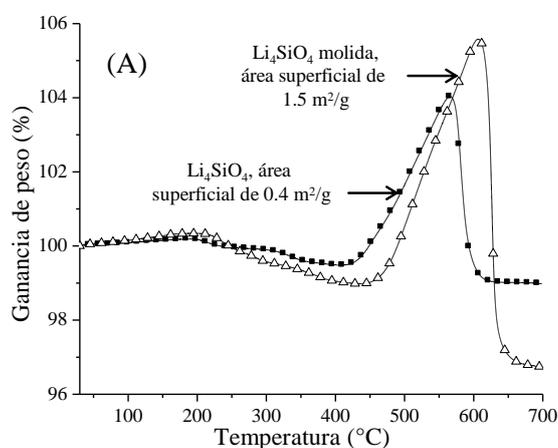


Figura 3.11 Termograma dinámico de la muestra de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con mayor área superficial, comparado con el termograma de la muestra original.

El termograma dinámico (Figura 3.11) muestra un comportamiento similar al de la muestra original. Inicialmente la muestra es estable hasta 230°C ya que entre 230°C y 420°C la muestra pierde alrededor de 1.3% en peso, atribuido a procesos de deshidroxilación.

El proceso de quimisorción comienza en alrededor de 435°C. Es decir, la temperatura inicial de quimisorción se corrió 10 °C más, en comparación con la muestra original (425 °C). Un efecto similar se observa en temperatura máxima de quimisorción, la cual en este caso (flujo de 60 mL/min) se recorrió de 556.8 a 608.2 °C. Todos estos cambios en el comportamiento térmico se atribuyen a un aumento en el área superficial, la cual promueve una mayor quimisorción de CO<sub>2</sub>. Esta promoción se ve reflejada al comparar la ganancia de peso en

ambas muestras, la cual se incremento de 4.0 a 6.6 %, para la muestra original y la molida, respectivamente.

Los termogramas isotérmicos (figura 3.12) muestran un comportamiento similar al observado en la muestra original, todos describen comportamientos exponenciales.

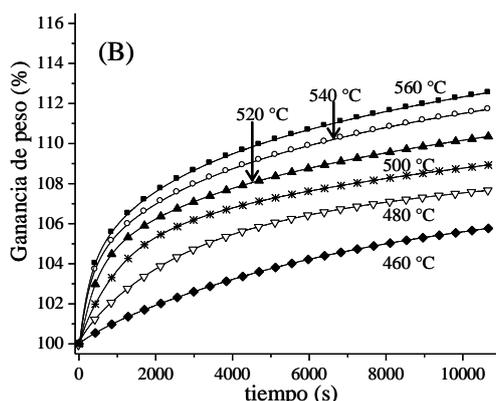


Figura 3.12 Isotermas de la muestra molida de  $Li_4SiO_4$ . Usándose un flujo de 60 mL/min de  $CO_2$ .

La isoterma de 460 °C muestra una captura 5.7 % después de 3 horas. Las muestras tratadas entre 480 y 540°C aumentaron su peso en 7.6 y hasta 12.5%. En todos estos casos las isotermas de la muestra molida siempre mostraron mayor captura que las correspondientes para la muestra original. Adicionalmente la isoterma de 560 °C no presentó el comportamiento atípico mostrado por la muestra original, esto debido a que la temperatura máxima de quimisorción se recorrió a valores más altos (608.2 °C), es decir que el proceso de desorción no se presenta a esta temperatura.

Las isotermas se ajustaron nuevamente al modelo de doble exponencial, y los valores de las constantes exponenciales,  $k_i$ , se ajustaron también al modelo de Eyring. Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos para la muestra molida, usándose un flujo de 60 mL/min.

| T (°C) | $k_1$ (s <sup>-1</sup> ) | $k_2$ (s <sup>-1</sup> ) | A      | B      | C       | R <sup>2</sup> |
|--------|--------------------------|--------------------------|--------|--------|---------|----------------|
| 460    | 5.8X10 <sup>-4</sup>     | 1.2X10 <sup>-4</sup>     | -0.349 | -7.363 | 107.803 | 0.9999         |
| 480    | 7.5X10 <sup>-4</sup>     | 1.9X10 <sup>-4</sup>     | -2.051 | -6.274 | 108.472 | 0.9998         |
| 500    | 1.04X10 <sup>-3</sup>    | 1.1X10 <sup>-4</sup>     | -4.693 | -6.191 | 110.899 | 0.9999         |
| 520    | 1.9X10 <sup>-3</sup>     | 1.4X10 <sup>-4</sup>     | -4.647 | -7.409 | 111.882 | 0.9998         |
| 540    | 2.5X10 <sup>-3</sup>     | 1.6X10 <sup>-4</sup>     | -4.632 | -8.517 | 113.175 | 0.9996         |
| 560    | 2.94X10 <sup>-3</sup>    | 1.7X10 <sup>-4</sup>     | -4.976 | -8.788 | 113.853 | 0.9996         |

\*Los valores de la constante C varían de 100 como consecuencia de los valores iniciales de tiempo muerto y de las variaciones en masa debido a procesos de deshidroxilación.

Al comparar estos valores con los de la muestra original (tabla 3.1), se observa que los valores de las constantes ( $k_1$  y  $k_2$ ) no varían de manera significativa. La figura 3.13 muestra un gráfico comparativo de los valores de la constante  $k_1$  para ambas muestras: la inicial y la molida. Ambas usándose un flujo de CO<sub>2</sub> de 60mL/min. De hecho, sólo el parámetro A mostró una diferencia significativa, siendo mayor para la muestra molida. Este resultado indica que la quimisorción directa de CO<sub>2</sub> ocurre en un intervalo más largo de tiempo que en la muestra inicial, debido a una mayor área superficial en la muestra molida. La figura 3.13 compara los gráficos de Eyring,  $\ln(k_1/T)$  vs  $1/T$ , del proceso de quimisorción directa de ambas muestras de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, con diferentes áreas superficiales. También se incluye la curva obtenida de otra muestra de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> previamente reportada, con área superficial de 3 m<sup>2</sup>/g [34].

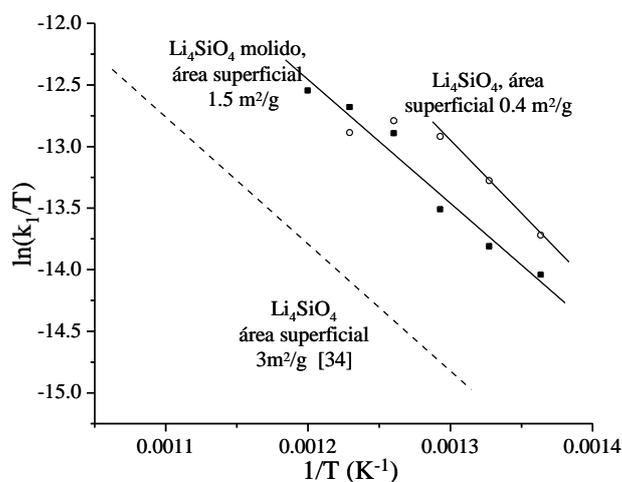


Figura 3.13 Curvas de Eyring del proceso de quimisorción directa para tres diferentes muestras de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con distinta área superficial, usando un flujo de 60 mL/min de CO<sub>2</sub>.

La muestra molida muestra un comportamiento lineal en todo el intervalo de temperaturas de trabajo, difiriendo con la inicial la cual sólo mostró una tendencia lineal a bajas temperaturas. La explicación para esta diferencia de comportamientos radica en que si se aumenta el área superficial de las partículas, el CO<sub>2</sub> no satura la superficie de éstas, y por lo tanto el proceso de quimisorción directa se encuentra controlado por la difusión del CO<sub>2</sub> a través de la película de gas en todo el intervalo de temperaturas.

El valor de  $\Delta H^\ddagger$  calculado, para el proceso de quimisorción directa en la muestra molida es de 83.4 kJ/mol, cercano al valor de 94.4 kJ/mol obtenido para la muestra inicial y al valor reportado previamente de 88.9 kJ/mol [34]. Finalmente, se determinó el valor de  $\Delta H^\ddagger$  para la captura de CO<sub>2</sub> controlado por procesos de difusión en la muestra pulverizada, siendo éste de 32 kJ/mol. Este resultado es cercano al obtenido para la muestra inicial,  $37.2 \pm 10$  kJ/mol.

Para finalizar este capítulo se resume brevemente la información presentada en el mismo. Se sintetizó el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> vía reacción en estado sólido. Se caracterizó por difracción de rayos X y se determinó su área superficial por el método BET. Se realizaron experimentos termogravimétricos dinámicos e isotérmicos para evaluar su capacidad captora de CO<sub>2</sub> en función del flujo de CO<sub>2</sub> y del área superficial del cerámico. Los resultados mostraron que el flujo de CO<sub>2</sub> modifica el régimen cinético que controla el proceso inicial (quimisorción directa) de la captura de CO<sub>2</sub>, y que este régimen se establece en función del área superficial del cerámico. Sin embargo la cinética del proceso global de captura está controlada por los procesos de difusión independientes del flujo de CO<sub>2</sub>. Finalmente, los valores de entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) fueron calculados para los dos procesos involucrados en la captura de CO<sub>2</sub> (quimisorción directa y procesos de difusión), para ambas muestras.

Como resultado del trabajo presentado en este informe se logró la publicación del artículo (incluido en el Anexo I):

Rafael Rodríguez-Mosqueda and Heriberto Pfeiffer. Thermokinetic Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes . *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4535-4541.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de tesis realizado.

### 4.1 Conclusiones.

El ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) fue sintetizado por reacción en estado sólido, obteniéndose éste con un área superficial de  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Se evaluó la influencia del flujo de  $\text{CO}_2$  en la captura de éste por el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , variando el flujo en el intervalo de 30-200 mL/min. Los termogramas dinámicos obtenidos manifiestan una dependencia de la captura no sólo con la temperatura, sino también con el flujo de  $\text{CO}_2$ . Para confirmar estos resultados se realizó un análisis cinético del proceso de captura, el cual confirmó la dependencia de la captura con el flujo de  $\text{CO}_2$ . Los resultados mostraron que el flujo de  $\text{CO}_2$  modifica el régimen cinético que controla la captura, de la siguiente forma:

- En los primeros momentos, a flujos de  $\text{CO}_2$  menores de 150 mL/min, el proceso de captura química de  $\text{CO}_2$  se encuentra controlado por un proceso difusivo de  $\text{CO}_2$  en la interfase sólidos-gas. Al contrario, a flujos mayores de 150 mL/min, la captura esta controlada por la velocidad de la reacción de quimisorción, ya que en estas condiciones la interfase sólido-gas de las partículas de cerámico debe estar totalmente saturada de  $\text{CO}_2$ .
- Después, una vez formada la capa externa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ , todo el proceso depende de los procesos difusivos del volumen a la superficie de las partículas para continuar la captura de  $\text{CO}_2$ .

Las constantes cinéticas muestran que el proceso de captura controlado por procesos difusivos del volumen a la superficie del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  es el paso limitante de todo el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , y que este proceso difusivo es independiente del flujo de  $\text{CO}_2$ .

Ajustando los valores de  $k_i$  al modelo de Eyring se determinó la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ) para el proceso de difusión, obteniéndose un valor promedio de  $37.2 \pm 10$  kJ/mol, independiente del flujo de  $\text{CO}_2$ . En contraste, las curvas de Eyring del proceso de quimisorción directa de  $\text{CO}_2$  sólo describen tendencias lineales a temperaturas bajas.

Los valores de  $\Delta H^\ddagger$  para la quimisorción directa se incrementaron en función del flujo de  $\text{CO}_2$  de 94.4 a 157.8 kJ/mol, para los valores de flujo de  $\text{CO}_2$  igual a 60 y 200 mL/min, respectivamente. Al comparar los valores de  $\Delta H^\ddagger$  para ambos procesos se concluye que la quimisorción directa es más dependiente de la temperatura que el proceso de difusión, y que valores altos de flujo implican una mayor dependencia del proceso de quimisorción directa.

Al aumentar el flujo de  $\text{CO}_2$ , a temperaturas altas, se observa una saturación de  $\text{CO}_2$  en la superficie de las partículas de cerámico, lo que explica el comportamiento lineal parcial en las curvas de Eyring para la quimisorción directa.

Para corroborar esta hipótesis, parte de la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  fue pulverizada con el objetivo de incrementar su área superficial, obteniéndose un valor de área superficial igual a  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los resultados mostraron que si el área superficial se incrementa, la saturación superficial no se presenta para los mismos flujos que en la muestra original, y que la quimisorción directa se encuentra controlada por la interfase sólido-gas en todo el intervalo de temperaturas.

En la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  molida, el valor de  $\Delta H^\ddagger$  obtenido para la quimisorción directa es de 83.4 kJ/mol y para el proceso de difusión de litio de 32 kJ/mol. Estos valores son similares a los obtenidos para la muestra inicial (muestra sin moler) con una menor área superficial.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] <http://nplaneta.rimed.cu/module/profesor/articulos/pdf14.pdf>

Fecha de consulta: 20/09/2010

[2] <http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0151-01/capitulos/cap2.htm>

Fecha de consulta: 20/09/2010

[3] Cambio climático. Proyecto de ciudadanía ambiental global 2005.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2005

[4] Cambio climático 2007: Informe de síntesis. IPCC, Ginebra, Suiza, 2007.

[5] Alcérreca-Corte, Fregoso-Israel & Pfeiffer. CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6520-6525.

[6] Xiong, R.; Ida & Lin. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377-4385.

[7] Ida, J.; Lin, Y. S. Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Tech.* 2003, 37, 1999-2004.

[8] Petrobras Magazine <http://www.hotsitespetrobras.com.br/petrobrasmagazine>

Fecha de consulta: 24/09/2010

[9] Venegas, Fregoso-Israel, Escamilla and Pfeiffer. Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect. *Ind. Eng. Chem Res.* 2007, 46, 2407-2412.

[10] <http://www.cnyn.unam.mx/Fenomenos%20de%20superficies/ADSORCION>

Fecha de consulta: 24/09/2010

- [11] Mosqueda, Vazquez, Bosch & Pfeiffer. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) on Lithium Oxide (Li<sub>2</sub>O). *Chem. Mater.* 2006, 18, 2307-2310.
- [12] Jun-ichi Ida and Y. S. Lin. Mechanism of High Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (9).
- [13] Palacios-Romero, Lima & Pfeiffer. Structural Analysis and CO<sub>2</sub> Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li<sub>2+x</sub>CuO<sub>2+x/2</sub>). *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 193-198
- [14] Kanno & Kobayashi. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*. 1996, Vol 58, No 2, 275-281
- [15] <http://www.npcs.in/g/c/ni-163/2.jpg> Fecha de consulta: 24/01/2011
- [16] Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Novel Method for CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases. 1998. *Electrochem. Soc.* 145, 1344-1346.
- [17] Kato, Yoshikawa, Nakagawa. Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations. *J Mater Sci Lett* 2002; 21:485–487.
- [18] B.N. Nair, R. Burwood, V. Goh, Nakagawa, T. Yamaguchi. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. *Progress in Materials Science*, 2009, 54, 511–541.
- [19] West A. Basic Solid State Chemistry. Wiley 2<sup>a</sup> Edición, Inglaterra 1999.
- [20] [http://www.chemistry.ohio-state.edu/syn\\_conv.htm](http://www.chemistry.ohio-state.edu/syn_conv.htm) Fecha de consulta: 01/10/2010
- [21] Callister W. D. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Ed. Revérte, España, 1996.

[22] Askeland Donald R. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1987.

[23] <http://materials.binghamton.edu/labs/xray/xray.html>

Fecha de consulta: 01/10/2010

[24] <http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>

Fecha de consulta: 01/10/2010

[25] Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, Vol. 6, No 3, 239-245

[26] <http://www.uco.es/~iq2sagri/TranspATG.pdf>

Fecha de consulta: 05/10/2010

[27] <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>

Fecha de consulta: 05/10/2010

[28] Doménech, Química ambiental de sistemas terrestres. Ed Reverté España 2006.

[29] Mondragón-Gutiérrez, Cruz, Pfeiffer, Bulbulian. Low Temperature Synthesis of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ : Effect on Its Morphological and Textural Properties. *Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science*. 2008, Article ID 908654

[30] Martínez-dlCruz and H. Pfeiffer, "Effect of the oxygen addition on the thermokinetic properties of  $\text{CO}_2$  chemisorption on  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 9038-9042.

[31] Castellan, Fisicoquímica. Addison Wesley Longman, 2ª Edición. México 1998.

[32] Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons: 3ª Edición 1999 USA, pp 566-588.

[33] Ávalos-Rendón, T. L.; Casa-Madrid, J. A.; Pfeiffer. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates ( $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ): A New Option for the  $\text{CO}_2$  Absorption. *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 6919–6923.

[34] Mejia-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer. Textural, Structural, and  $\text{CO}_2$  Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium ( $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$ ). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.

[35] Khomane, R. B.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni. Reverse micro emulsion mediated sol-gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for  $\text{CO}_2$  sequestration. *Chem. Eng. Sci.* 2006, *61*, 3415–3418.