



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

Absorción de CO_2 en Metaborato de Litio (LiBO_2) debido a transiciones de fase

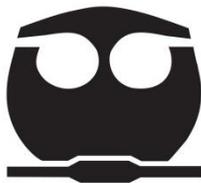
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ALFREDO ROMÁN TEJEDA

MÉXICO D.F. 2011



Jurado Asignado



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.

PRESIDENTE Profesora: Yolanda Josefina Castells García

VOCAL Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado

SECRETARIO Profesor: Heriberto Pfeiffer Perea

1er. SUPLENTE Profesora: Araceli Tovar Tovar

2do. SUPLENTE Profesora: Ana Laura Maldonado Hermenegildo

SITIO DONDE SE REALIZÓ EL TEMA: Laboratorio E-101, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

SUSTENTANTE

Alfredo Román Tejeda

Agradecimientos

La investigación contó con el apoyo económico de los proyectos ICyT-DF (179/2009) y PAPIIT-UNAM (IN100609).

Además, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de Adriana Tejeda, de Miguel A. Canseco, de Esteban Fregoso y de Omar Novelo

RESUMEN	6
Tabla de Abreviaturas	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 <i>Cambio climático</i>	9
1.2 <i>Efecto invernadero</i>	10
1.3 <i>Efecto del CO₂</i>	12
1.4 <i>México frente al cambio climático</i>	14
1.5 <i>Materiales cerámicos capaces de capturar CO₂</i>	14
1.6 <i>El metaborato de litio (LiBO₂) como alternativa</i>	16
1.7 <i>Hipótesis</i>	18
1.8 <i>Objetivos</i>	18
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
2.1 <i>Síntesis del material</i>	20
2.2 <i>Caracterización del material</i>	21
2.2.1 <i>Difracción de rayos X</i>	21
2.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	22

2.2.3	<i>Análisis termogravimétrico (ATG)</i>	23
2.2.4	<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	25
2.2.5	<i>Adsorción de N₂ (isotermas de adsorción)</i>	26
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS		29
3.1	<i>Difracción de rayos X</i>	29
3.2	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	31
3.3	<i>Adsorción de N₂</i>	31
3.4	<i>Análisis de captura de CO₂</i>	32
3.4.1	<i>Análisis termogravimétrico</i>	33
3.4.2	<i>Análisis termogravimétrico dinámico</i>	33
3.4.3	<i>Análisis termogravimétrico isotérmico</i>	34
3.4.4	<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	36
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		41
4.1	<i>Conclusiones</i>	41

RESUMEN

De acuerdo con las presentaciones y el reporte del taller sobre la contaminación del aire en México, celebrado en la ciudad de México el 13 de abril de 2004, la contaminación del aire está ampliamente vinculada con daños a la salud. Específicamente, en lo que respecta a problemas neurológicos, respiratorios y cardiacos principalmente, así como al desarrollo y aceleración de diferentes tipos de cáncer. Según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación ambiental ocasiona más de 35,000 muertes prematuras cada año en Latinoamérica, en donde los grupos más afectados por la contaminación del aire son los niños y los ancianos.

Actualmente, la generación de nuevas tecnologías para el control, reducción o incluso eliminación de cualquier tipo de desechos contaminantes, es uno de los principales objetivos a nivel mundial. En el caso de la contaminación del aire, el dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases producidos en cualquier tipo de combustión orgánica, proceso mediante el cual se genera casi el 80% de toda la energía a nivel mundial. Por lo tanto, la generación de nuevas tecnologías para el control o reducción de la emisión de este gas a la atmósfera, generará grandes beneficios ecológicos.

Vale la pena mencionar que dentro de los objetivos establecidos en el protocolo de Kioto, se propone evitar o reducir la emisiones de gases que producen el efecto invernadero (dióxido de carbono CO_2 , monóxido de carbono CO , óxido nitroso N_2O , metano CH_4 , compuestos sulfurosos y compuestos fluorados). Este tratado propone el uso de nuevos tipos de energía renovable, cambio de combustibles y medidas de eficiencia energética entre otros. Además, se pretende generar nuevas tecnologías para la captura de los óxidos de carbono en sus diferentes formas, dióxido y monóxido de carbono (CO_2 y CO).

En 1998 Nakagawa y Ohashi publicaron un artículo en el cual presentaron un nuevo método de captura de CO₂. En este trabajo se demostró el empleo del metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) como un material absorbente de CO₂.

Para este trabajo, se escogió el metaborato de litio ya que al ser un cerámico que contiene boro (elemento ligero y relativamente pequeño), podría provocar una mejor movilidad del litio en la estructura.

Tabla de Abreviaciones

Abreviatura	Significado
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
IPCC	Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
AIE	Agencia Internacional de Energía
CICC	Comisión Intersecretarial de Cambio Climático
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
ATG	Análisis Termogravimétrico
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cambio climático

Se le llama cambio climático a la modificación del clima con respecto al historial climático a una escala global o regional. Tales cambios se producen a muy diversas escalas de tiempo y sobre todos los parámetros climáticos: temperatura, precipitaciones, nubosidad, etcétera. Estos cambios son debidos a causas naturales y antropogénicas. El término suele usarse, de forma poco apropiada, para hacer referencia tan solo a cambios climáticos que suceden en el presente, utilizándolo como sinónimo de calentamiento global. La convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) usa el término cambio climático sólo para referirse al cambio por causas humanas. Además del calentamiento global, el cambio climático implica cambios en otras variables como las lluvias globales y sus patrones, la cobertura de las nubes y todos los demás elementos del sistema atmosférico. La complejidad del problema y sus múltiples interacciones hacen que la única manera de evaluar estos cambios sea mediante el uso de modelos computacionales que intentan simular la física de la atmósfera y de los océanos (Figura 1)¹.

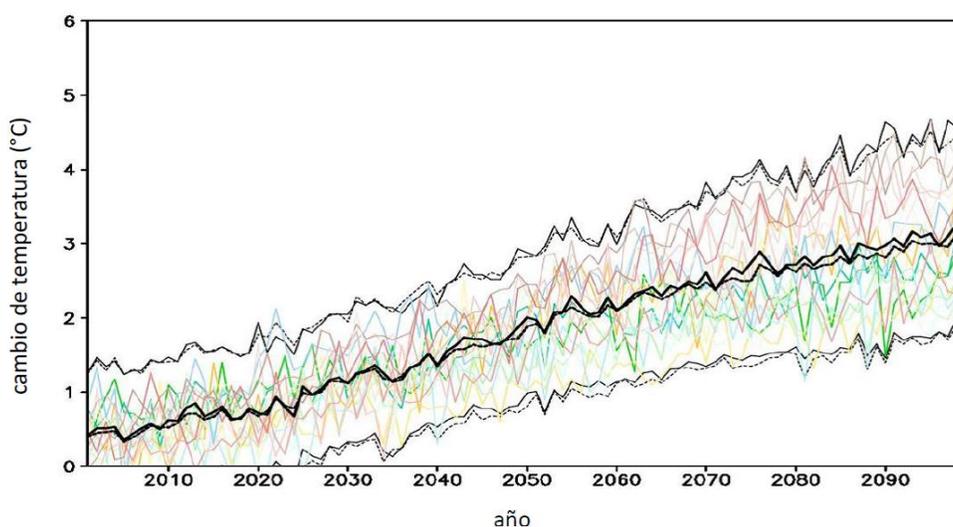


Figura 1. Modelo Estadístico (líneas gruesas), sus percentiles (líneas delgadas) y diferentes modelos (líneas de colores) que representa la variación del clima den el mundo en un estimado de 80 años a partir del 2010. Fuente: Informe 2010 del UPCC.

A lo largo de sus más de 4000 millones de años de vida, la Tierra ha sufrido una gran cantidad de cambios climáticos. Solamente en los últimos dos millones de años se han alterado glaciaciones y épocas de clima cálido que han afectado de forma determinante a todas las formas de vida en la Tierra, lo cual ha supuesto grandes cambios e incluso ha llevado a la desaparición de ecosistemas enteros.

El problema del calentamiento global fue reconocido como tal en 1988 cuando se creó el Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), con el objetivo de evaluar la información técnica y socioeconómica disponible sobre el cambio climático en todo el mundo, incluyendo sus impactos potenciales y las opciones para la adaptación y mitigación. Este grupo propone una serie de medidas para reducir los daños debidos al cambio climático, entre dichas medidas, destaca la que propone poner un precio al carbono (CO_2) y a otros gases responsables del efecto invernadero². Sin embargo, no fue sino hasta 1997 que se tomó la primera medida mundial para tratar de frenar este fenómeno. En ese año se firmó el Protocolo de Kyoto, el cual insta a los países industrializados a reducir de manera moderada sus emisiones de CO_2 .

1.2 Efecto invernadero

La atmósfera de la Tierra actúa como las paredes y el techo de vidrio de un invernadero al capturar el calor del sol. Análogamente a un invernadero, la atmósfera es casi transparente a la radiación solar, pero absorbe fuertemente la radiación de longitud de onda más larga proveniente del suelo. Una gran parte de esta radiación de onda larga se reemite hacia el suelo, con el resultado de que la superficie de la Tierra recibe más radiación que lo que recibiría si la atmósfera no existiese entre ella y el sol (Figura 2). Estas radiaciones se distinguen por sus diferentes longitudes de onda, algunas como las ondas de radio, llegan a tener longitudes de onda de kilómetros, mientras que las más energéticas, como rayos X o gamma, tienen longitudes de onda de nanómetros. La energía que llega a la Tierra es una mezcla de radiaciones: luz ultravioleta (UV) con una longitud de

onda menor a los 360 nm, luz visible con una longitud de onda entre 360 y 760 nm y los infrarrojos con longitudes de onda mayores a 760 nm³.



Figura 2. Esquema representativo del efecto invernadero. Fuente UNEP-GRIG.

Este tipo de fenómeno se debe a la alta concentración de distintos gases, denominados gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, CO₂; metano, CH₄; óxido nitroso, N₂O; hidrofluorocarbonos, HFC's) (Figura 3). La acumulación de estos gases en la atmósfera y el consecuente aumento de la temperatura en la Tierra podría ocasionar que en los próximos 45 años, el nivel del mar aumente lo suficiente como para inundar ciudades costeras en zonas bajas y deltas de ríos⁴.

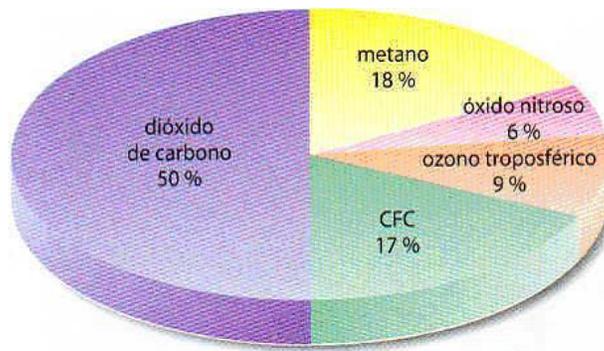


Figura 3. Relación de gases de efecto invernadero. Fuente: Enciclopedia Británica 2008.

1.3 Efecto del CO₂

El dióxido de carbono es el principal gas de efecto invernadero presente en nuestra atmósfera. La Agencia Internacional de Energía (AIE) ha hecho públicos este año unos datos de emisiones de CO₂ relativos al 2010 que ponen en entredicho los objetivos de reducción de gases alcanzados en las cumbres de Copenhague en 2009 y en Cancún el año pasado. El mundo lanzó a la atmósfera el año pasado una cantidad cercana a las 30.6 gigatoneladas (Gt.) de CO₂, un 5% más que en 2008, el anterior récord histórico, con 29.3 Gt⁵.



Figura 4. Modelo estadístico que predice la temperatura media de la Tierra a finales de este siglo. Fuente Reporte IPCC 2005.

Los modelos climáticos apuntan que el aumento de dos grados Celsius se sobrepasará a finales de este siglo aunque se lograra contener la emisión de CO₂.

Pero la tendencia marcada en 2010 dispararía ese incremento en cerca de cuatro grados el próximo siglo (Figura 4), según los modelos del IPCC⁶.

Pero el calentamiento se gestó durante décadas en los países desarrollados de Occidente, especialmente en Europa y EE UU. En 2010 los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) emitieron el 40 % del CO₂ e influyeron en el 25 % de incremento constatado. Cada ciudadano de la OCDE genera unas 10 toneladas de CO₂ (Figura 5).

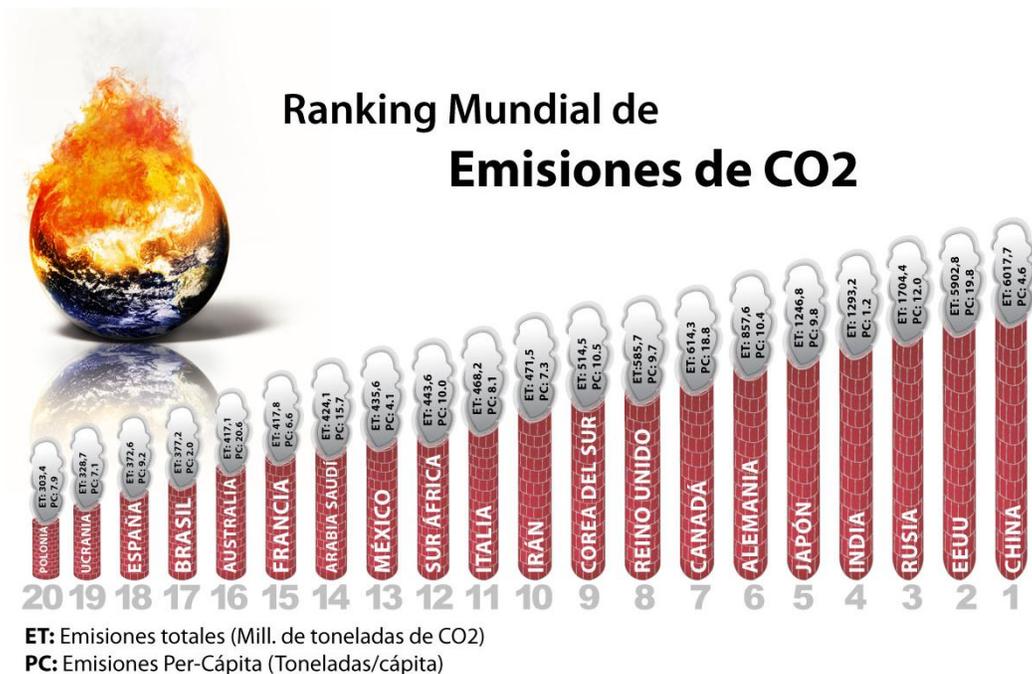


Figura 5. Ranking mundial de emisiones de CO₂. Fuente: UN Leadership Forum on Climate Change 2009.

Si bien este gas produce efectos nocivos para el medio ambiente, sus aplicaciones incluyen el uso como refrigerante, en forma sólida, como medio inerte, reactivo químico, neutralizador de álcalis y agente presurizante⁷. Por lo que la captura de este gas y su almacenamiento es de gran interés para los científicos.

1.4 México frente al cambio climático

Se estima que en 2002 México generó el equivalente a 643 millones de toneladas de CO₂ equivalente, volumen que lo sitúa dentro de los 25 principales países emisores, con una contribución de alrededor del 1.5% de las emisiones globales. Por lo anterior, además de firmar el Protocolo de Kyoto en 1998, el 25 de abril del 2005 aparece el acuerdo por el que se crea con carácter de permanente la Comisión Intersecretarial de Cambio Climático (CICC), con el objeto de coordinar, en al ámbito de sus respectivas competencias las acciones de las dependencias y entidades de la Administración Pública Federal, relativas a la formulación e instrumentación de las políticas nacionales para la prevención y mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero, la adaptación a los efectos del cambio climático y generar programas y estrategias para el cumplimiento de los compromisos de la CMNUCC.

Aunado a estas propuestas, en mayo del 2007, el Presidente de la República presentó el Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012, en cual se presentan diversas estrategias para combatir el cambio climático⁸. Entre dichas estrategias se pueden destacar: impulsar la eficiencia y tecnologías limpias para la renovación de energía, promover el uso eficiente de energía en el ámbito doméstico, industrial, agrícola y de transporte, impulsar la adopción de estándares internacionales de emisiones vehiculares, entre otros⁹. Las emisiones de dióxido de carbono por parte de México en 2009 han bajado y se estima que en los siguientes años estos números sean cada vez menores.

1.5 Materiales cerámicos capaces de capturar CO₂

Por lo anteriormente mencionado, la creciente preocupación del mundo hacia el incremento de concentración de gases de efecto invernadero, ha llevado a los científicos a estudiar materiales como posibles captores de CO₂ de altas temperaturas. Entre los materiales de posible aplicación en este campo se

encuentran los cerámicos de litio. El primer trabajo publicado de este tipo de cerámicos fue en 1998 por Nakagawa y Ohashi¹⁰. Este trabajo se basa en el uso de metazirconato de litio (Li_2ZrO_3) como material absorbente de CO_2 en un intervalo de temperaturas de 245°C a 550°C (Reacción 1). Se encontró que este material representa una alternativa interesante para captar CO_2 .



Reacción reversible entre el metazirconato de litio y el dióxido de carbono.

El descubrimiento de este material dio paso al desarrollo de cerámicos con características similares y que además mostraban una selectividad hacia el dióxido de carbono, algunos ejemplos de dichos materiales son el zirconato de seis litios; Li_6ZrO_7 , el zirconato de sodio; Na_2ZrO_3 y el ortosilicato de litio; Li_4SiO_4 , entre otros^{11,12,13,14,15,16}.

El mecanismo de captura de CO_2 que se ha sido elucidado para estos materiales se realiza en dos etapas. La primera es la carbonatación de la superficie del material, es decir, ocurre una quimisorción. Posteriormente, para que la reacción pueda seguir llevándose a cabo, el elemento alcalino presente en el material debe difundir hacia la superficie desde el interior de las partículas para poder seguir reaccionando con el CO_2 . El proceso debe ser llevado a cabo a temperaturas altas, es decir por arriba de 400°C y en la mayoría de los casos el paso limitante de la reacción es el proceso de difusión del elemento alcalino hacia la superficie¹⁷. A temperaturas mayores el proceso de desorción se activa (una de las grandes ventajas de estos materiales es que todo el proceso es reversible) con la respectiva pérdida de CO_2 .

1.6 El metaborato de litio (LiBO_2) como alternativa

Los boratos de litio han sido ampliamente utilizados por sus diversas propiedades tanto eléctricas como ópticas^{18,19,20,21}. Entre este tipo de boratos se encuentra el metaborato de litio (LiBO_2) que posee las siguientes fases: α - LiBO_2 y γ - LiBO_2 .

El sistema α - LiBO_2 posee una estructura monoclinica que contiene cadenas largas de triángulos formados por átomos de boro tricoordinados a átomos de oxígeno (BO_3) y enlaces Li-O entre las cadenas, siendo los átomos de la cadena casi coplanares,¹⁵ los parámetros de red de esta fase son los siguientes: $a = 5.838 \text{ \AA}$, $b = 4.348 \text{ \AA}$, $c = 6.449 \text{ \AA}$, y un ángulo $\beta = 115.121^\circ$ ²⁰ con una densidad de 2.22 g/cm^3 . Mientras que el sistema γ - LiBO_2 posee una estructura ortorrómbica, y su estructura presenta formas tetracoordinadas de átomos tanto de boro como de litio a cuatro átomos de oxígeno¹⁵. siendo los parámetros de red de esa fase los siguientes: $a = 4.1961 \text{ \AA}$ y $c = 6.5112 \text{ \AA}$ ¹⁶ (Figura 6), la densidad de esta fase es 2.883 g/cm^3 . Es decir el litio posee una cierta movilidad a través de este compuesto, dado que cambia de coordinación al cambiar de fase, esto podría ser de gran ayuda para el proceso de captura de CO_2 .

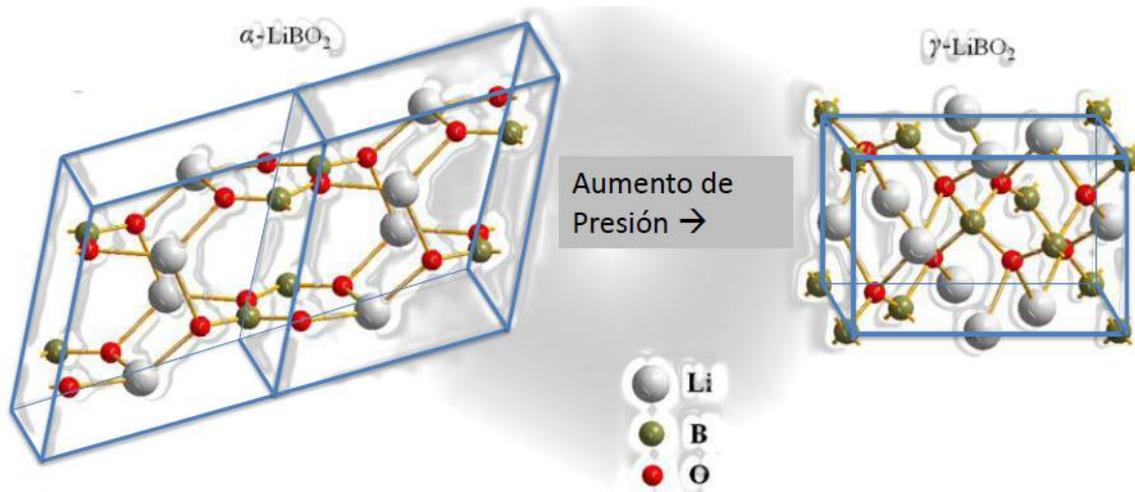


Figura 6. Diagrama esquemático del cambio de fase por medio de un aumento de presión a partir de la α - LiBO_2 para obtener la γ - LiBO_2 ¹⁵.

Al ser la movilidad del litio en la estructura el paso determinante en este tipo de procesos, la utilización del metaborato de litio puede tener ciertas ventajas. Como principal ventaja es que en caso de que el material fuera capaz de absorber CO_2 , sería una evidencia inequívoca que los boratos de litio reaccionan con el bióxido de carbono; la segunda ventaja podría ser la gran movilidad del litio en este tipo de sistema. En el trabajo publicado por Li Lei et. al.²¹ muestran un cambio de fase del metaborato de litio a partir de LiBO_2 anhidro hacia la fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ al llevarlo a 600°C . Una vez obtenida esa fase, la presión aumenta hasta 2.5 GPa y la temperatura baja a 300°C para obtener la fase $\gamma\text{-LiBO}_2$.

Por otro lado, el uso de este tipo de materiales ligeros como cerámicos de captura de CO_2 puede representar un avance significativo para la tecnología de estos materiales, por lo menos en cuanto a los materiales anteriormente utilizados como zirconatos y cupratos.

1.7 Hipótesis

Dado que el metaborato de litio presenta un cambio de fase y de coordinación tanto del boro como del litio, se espera que estos átomos presenten una alta movilidad dentro de la estructura y por lo tanto sería una alternativa para la captura de CO₂.

1.8 Objetivos

El presente trabajo presenta dos objetivos principales: el primero es verificar si este cerámico es capaz de absorber CO₂ y el segundo demostrar si el metaborato de litio presenta un cambio de fase bajo ciertas condiciones de temperatura y atmósfera (CO₂).

Para lograr estos objetivos se sintetizará el cerámico α -LiBO₂ a partir de ácido bórico (B(OH)₃) y carbonato de litio (Li₂CO₃). La caracterización del material obtenido será mediante difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (ATG) en una atmósfera de dióxido de carbono para determinar si el LiBO₂ es capaz de capturar CO₂. Una vez comprobado que el material es capaz de absorber CO₂ se verificará si efectivamente hay un cambio de fase en el material.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental realizado en este trabajo de tesis consiste como primer paso en sintetizar los materiales correspondientes. Posteriormente, se caracterizará el material por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), adsorción de nitrógeno, y espectroscopia de infrarrojo (IR). Finalmente, se evaluará su capacidad de captura de CO₂ mediante un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de bióxido de carbono

La metodología para sintetizar, caracterizar y evaluar el proceso de captura de CO₂ en el borato de litio se resume a continuación (Figura 7).

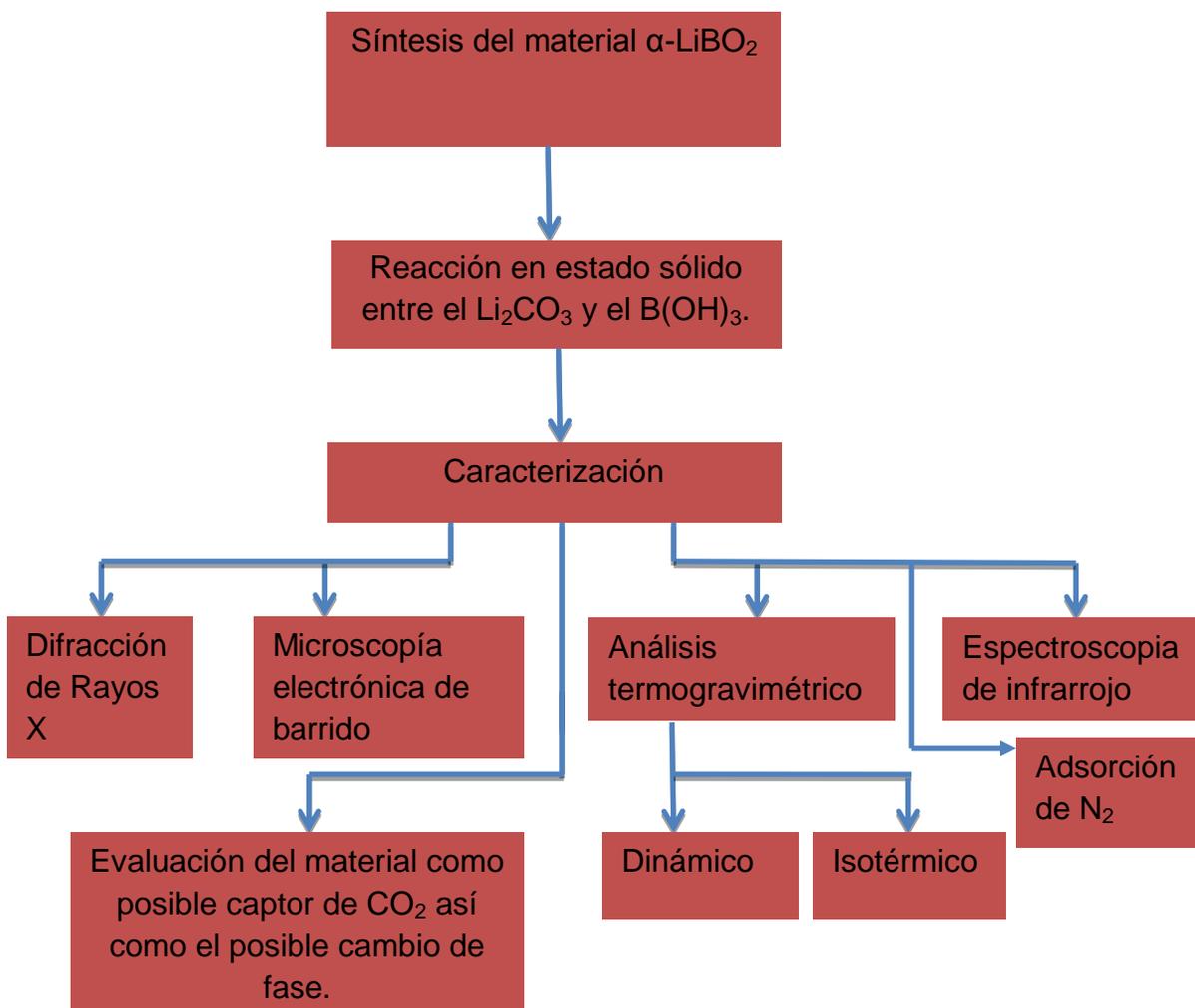


Figura 7. Esquema general del desarrollo experimental del proyecto.

2.1 Síntesis del material

El metaborato de litio va a ser sintetizado a partir de un método aquí propuesto, el cual se basa en una reacción en estado sólido entre el carbonato de litio (Li_2CO_3 , Aldrich, 99%) y el ácido bórico (H_3BO_3 , Sigma). El esquema general de síntesis es el siguiente:

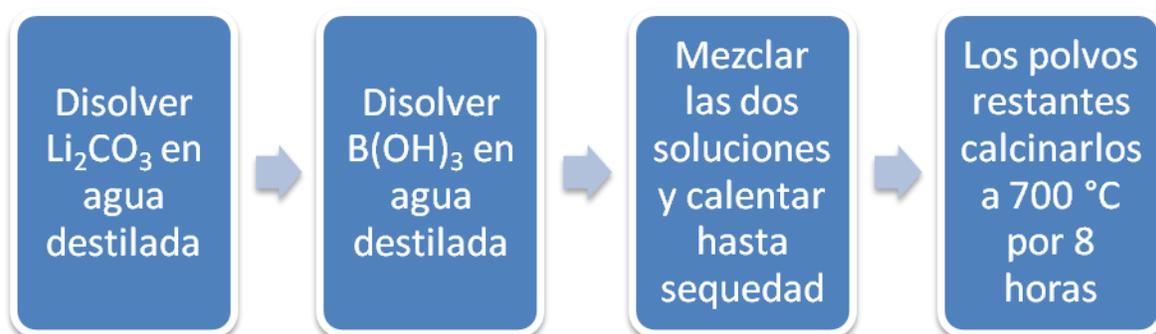


Figura 8. Esquema representativo del proceso de síntesis del material $\alpha\text{-LiBO}_2$.

Para obtener el material con una fase pura se probaron diversas proporciones B:Li, ya que al usar una relación estequiométrica se presentaban fases secundarias de boro la cual correspondía al B_6O (subóxido de boro) principalmente. Por lo cual se tuvo que poner un exceso de litio con una relación 2:1 (Li:B). Una vez obtenidos los polvos después de secar la mezcla final, estos fueron introducidos en una mufla y llevados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas, con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Al final, los polvos resultantes fueron molidos en un mortero de ágata y caracterizados.

Compuesto	ΔH_f (kcal/mol)	ΔG_f (kcal/mol)	Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)
Li_2CO_3	-290.6	-270.58	723
B(OH)_3	-258.31	-231.6	169
LiBO_2	-246.7	-233.3	844

La tabla anterior nos muestra algunas propiedades termoquímicas de los compuestos presentes en este trabajo, ya que para explicar el por qué del uso del exceso de litio en la parte de síntesis nos vamos a ayudar de estos factores.

2.2 Caracterización del material

2.2.1 Difracción de rayos X

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. Las longitudes de onda de algunos rayos X (Å) son más o menos iguales a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos²² (Figura 9).

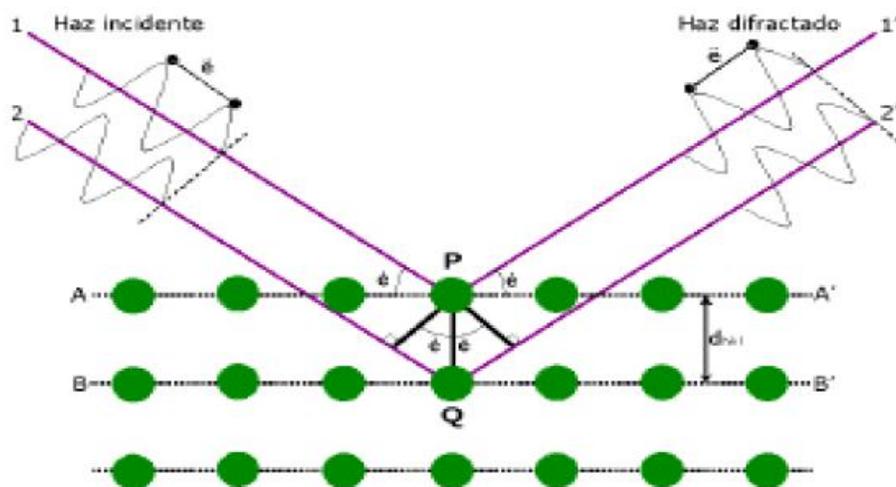


Figura 9. Geometría de la difracción de Rayos X

El ángulo formado por los rayos reflejados nos permite el uso de la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (\text{Ecuación 1})$$

Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente a intervalos aproximados iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino; la identificación de una fase cristalina se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales

Para la realización de esta tesis, se trabajó con un equipo Bruker axs modelo D8 Advance con ánodo de cobre y usando una radiación de longitud de onda $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Las condiciones de medición por DRX fueron: intervalo de medición de 10 a 60° en 2θ , con un tiempo de medición de 15 minutos para todos los casos.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es, en esencia, un aparato diseñado para que un fino haz de electrones haga una exploración (barrido) sistemática de la muestra en observación, produciéndose así electrones secundarios que una vez recogidos por un detector son empleados como una señal a partir de la cual se obtiene, en la pantalla de un tubo de rayos catódicos, una imagen tridimensional aumentada de la superficie de la muestra. La imagen tridimensional es en realidad una pseudovisión, ya que la imagen que obtenemos en la pantalla es bidimensional²³.

Un microscopio electrónico de barrido tiene los siguientes elementos esenciales (Figura 10): Un elemento productor del haz de electrones (cañón electrónico), un conjunto de lentes electromagnéticas y diafragmas (aperturas) y un sistema

generados de barrido que imprime al haz de electrones un movimiento que le permite explorar sistemáticamente la muestra.

El equipo utilizado para realizar este trabajo fue un Stereoscan 440. Sin embargo, con el objetivo de que las muestras fueran eléctricamente conductoras y así poderlas observar a través del microscopio, fue necesario recubrirlas con oro, esto fue realizado por medio de deposición por plasma.

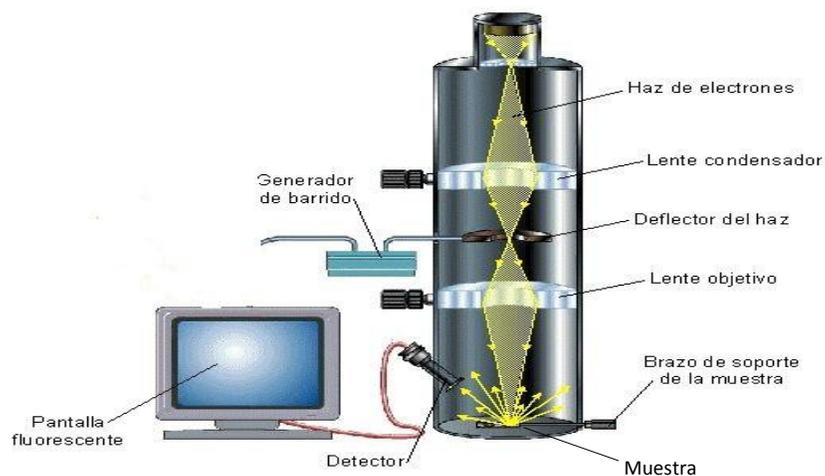


Figura 10. Figura que representa las partes generales de un microscopio electrónico de barrido.

2.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumente su temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos empleados en termogravimetría constan de: una microbalanza sensible; también llamada termobalanza, un horno, un sistema de purga para proporcionar una atmósfera inerte o algunas veces reactiva y un sistema

computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de datos (Figura 11).

Los cambios de masa observados durante la evolución del análisis termogravimétrico pueden ser atribuidos a la descomposición, la sublimación, la reducción, la oxidación, la desorción, la absorción, la adsorción y la vaporización del material. Todos estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico²⁴.

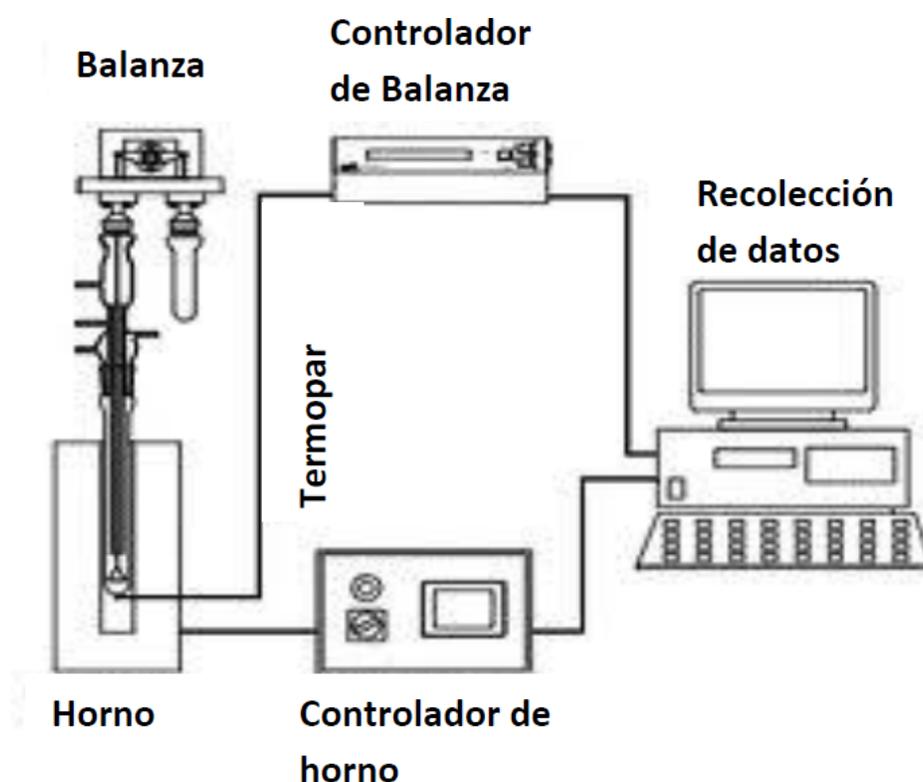


Figura 11. Figura esquemática de un equipo de ATG.

Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ del metaborato de litio se utilizó este tipo de análisis, en este caso inicialmente se sometió al material a una atmósfera de dióxido de carbono en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 700°C con un incremento de esta de 5°C/min. Una vez realizado el análisis termogravimétrico dinámico se llevaron a cabo los análisis isotérmicos a

diferentes temperaturas (400, 420, 440, 480, 500 y 650 °C cada una por 30 minutos). El equipo utilizado es un Q500HR de la marca TA Instruments.

2.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para causar la excitación de los electrones, pero, sí hace que los átomos y los grupos de átomos de diferentes compuestos vibren alrededor de los enlaces que los unen. Estas vibraciones están cuantizadas y a medida que se producen, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones particulares del espectro.

Los espectrofotómetros infrarrojos trabajan de la siguiente manera: un haz de radiación infrarroja se hace pasar a través de la muestra y constantemente se compara con un haz de referencia a medida que se varía la radiación incidente. El espectrómetro presenta los resultados en una gráfica que muestra la absorción en relación a la frecuencia o a la longitud de onda²⁵. (Figura 12)

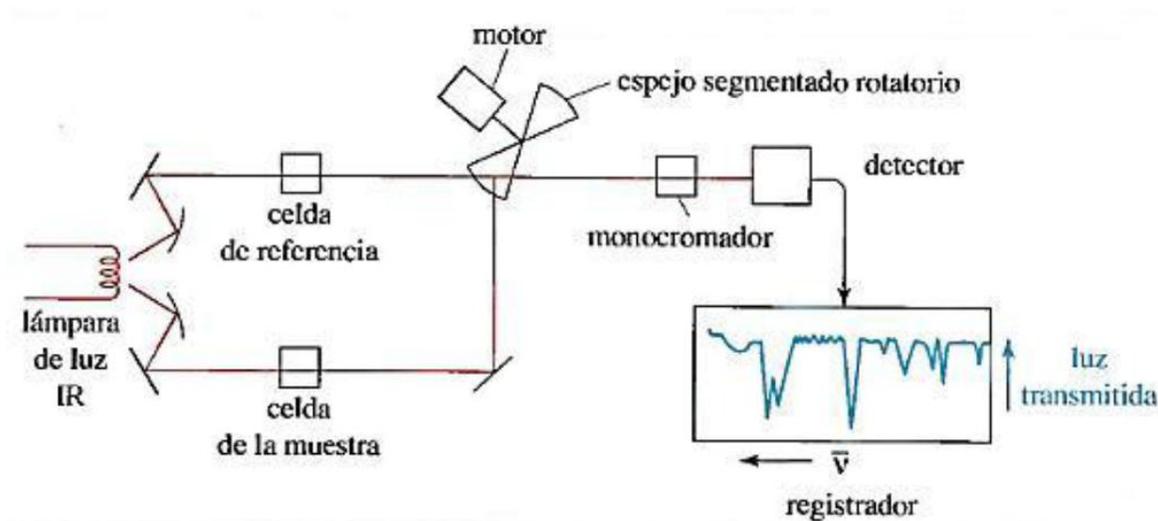


Figura 12. Esquema general de un equipo de espectroscopía de infrarrojo.

Para nuestro propósito una vez que las muestras sean sometidas al análisis termogravimétrico en presencia de dióxido de carbono, estas serán analizadas con un espectrómetro de infrarrojo NICOLET 6700 FT-IR.

2.2.5 Adsorción de N_2 (Isotermas de adsorción)

En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas (como hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua), provenientes fundamentalmente de los gases de la atmósfera. El estudio de la adsorción gas-sólido requiere una superficie que se encuentra inicialmente limpia. Para lograr una superficie limpia se puede calentar el sólido intensamente en alto vacío. En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene al adsorbente se sitúa en un baño termostático y se separa el adsorbato gaseoso²⁴.

El número de moles de gas n adsorbidas sobre la muestra sólida se puede calcular a partir del cambio que se observa en la presión del gas cuando la muestra entra en contacto con este.

Repitiendo el experimento con diferentes presiones iniciales, se obtiene una serie de valores de los moles adsorbidos frente a la presión del gas en equilibrio para una temperatura fija del adsorbente. Si m es la masa del adsorbente, una representación de n/m (moles de gas adsorbidos por gramo de adsorbente) frente a P y T constante constituye una isoterma de adsorción. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción (Figura 13).

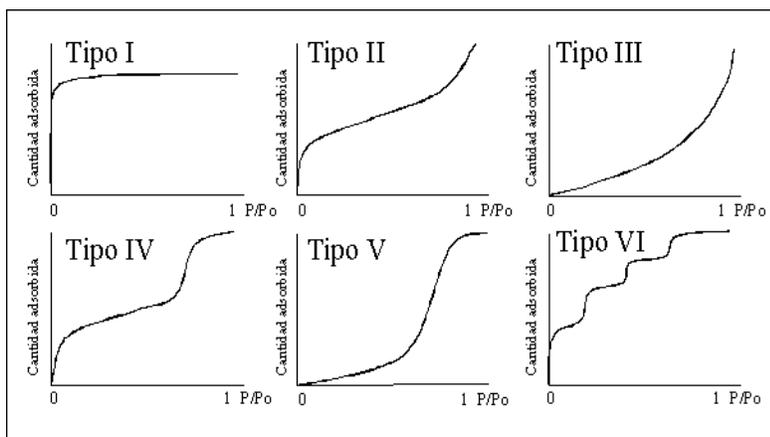


Figura 13. Representación esquemática de los 6 tipos de isotermas.

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato y adsorbente es baja.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos.
- La isoterma tipo V, igualmente se caracteriza por una interacción débil entre el adsorbato y adsorbente, pero a diferencia de la anterior en el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente, y ocurre en sólidos de superficie no porosa y uniforme²⁶.

El modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ajusta bien muchas isotermas de tipo II, especialmente a presiones intermedias mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{mon}C} + \frac{C - 1}{v_{mon}C} \frac{P}{P^*} \quad (\text{Ecuación 2})$$

- v Volumen de gas adsorbido
- v_{mon} Volumen de la monocapa
- P Presión del sistema
- P^* Presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento
- C Constante a una Temperatura dada

Una vez obtenido el valor del volumen de la monocapa a partir de la fórmula, se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y se

puede estimar la superficie del sólido adsorbente empleando un valor aproximado del área superficial ocupada por molécula adsorbida.

Para determinar las propiedades texturales, las muestras se sometieron inicialmente a un tratamiento de desgasificación por vacío en un equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. Posteriormente, el análisis superficial se llevó a cabo mediante la técnica de adsorción de nitrógeno utilizando un equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados obtenidos durante la síntesis, caracterización y evaluación del metaborato de litio como posible cerámico captor de dióxido de carbono.

3.1 Difracción de Rayos X

En la figura 14 se presenta el difractograma del compuesto α -LiBO₂ con una relación molar 1:1 (Li:B) a 700°C. Es evidente que bajo esta estequiometría no se pudo obtener un compuesto puro y por el contrario presentó una fase correspondiente a un óxido de boro, el subóxido de boro (B₆O). Este compuesto presenta una apariencia rojiza translúcida y se encuentra siempre segregado al fondo del crisol en el cual se realizó la calcinación.

Lo anterior puede deberse al método de síntesis utilizado: la reacción entre el ácido bórico y el carbonato de litio no es una reacción muy cuantitativa, ya que el ácido bórico es un ácido débil ($pK_a=6.37$) y el carbonato de litio es un compuesto poco soluble en agua²³. Si se utiliza una estequiometría 1:1 (Li:B) habrá pocas probabilidades de que una cantidad significativa de carbonato de litio pueda reaccionar con el ácido bórico, ya que el punto de fusión del carbonato es de 723 °C, por propiedades coligativas puede estarse abatiendo este punto de fusión y así perderse litio en el calentamiento. Al agregar carbonato de litio en exceso se puede asegurar que una mayor cantidad de este va a reaccionar con el boro y lo otro va a fusionarse.

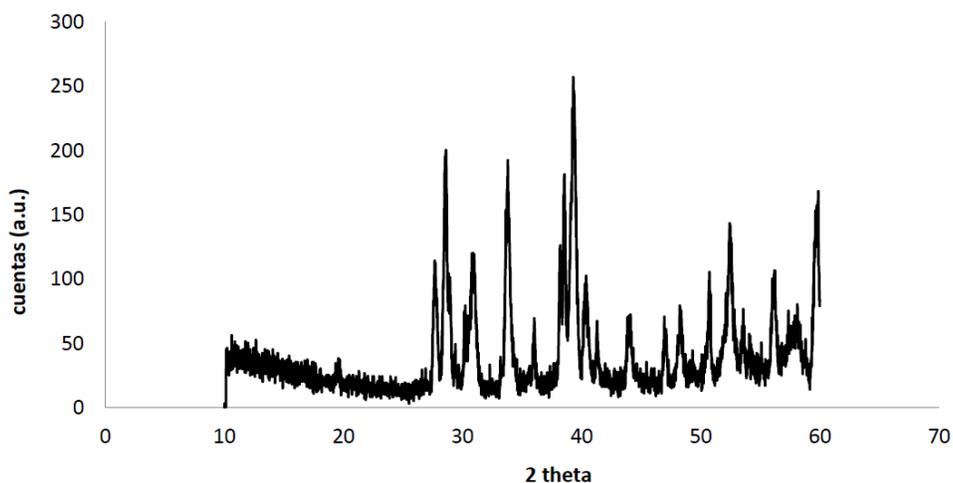


Figura 14. Difractograma del subóxido de boro, resultado de la reacción entre LiOH y el B(OH)₃ con una relación molar 1:1 (Li:B)

Debido a que bajo estas condiciones no se podía obtener el compuesto, se optó por cambiar la estequiometría. Ahora se haría con una relación 2:1 (Li:B), para asegurarnos exceso de litio y así promover la formación del borato de litio. Bajo las mismas condiciones de temperatura, se obtuvo el difractograma de la figura 15. Aquí se puede observar que la fase es pura, este patrón corresponde a la tarjeta 00-051-0517 correspondiente al α -LiBO₂²¹.

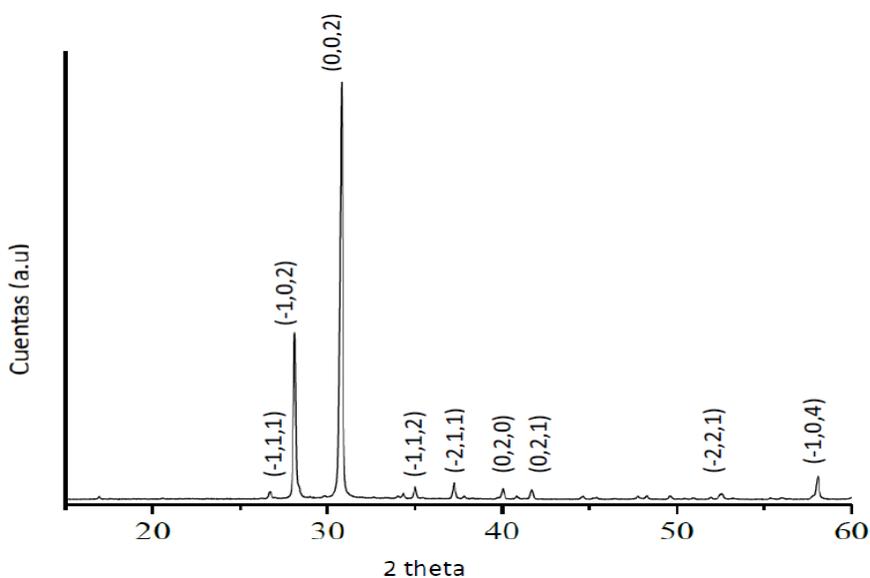


Figura 15. Difractograma de la fase α -LiBO₂. Relación molar 2:1 (Li:B) a 700°C.

3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis de microscopía realizado hace ver que el compuesto está conformado por granos no uniformes, que tienen diferentes tamaños que van desde los 30 μm hasta los 60 μm . Su forma es variable como por ejemplo: poliedros incompletos, igualmente se pueden observar en los granos que presentan fracturas en su estructura, formas de tipo laminar dentro de ellas (Figura 16). Debido a la técnica utilizada para esta síntesis (reacción en estado sólido), no se pudo obtener una muestra uniforme en cuanto al tamaño y forma de partículas ya que el método presenta como una característica una deformidad plástica importante de las partículas.

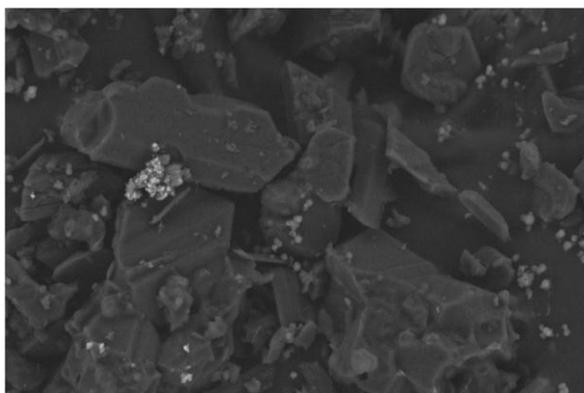


Figura 16. Imagen MEB del $\alpha\text{-LiBO}_2$.

3.3 Adsorción de N_2 (Isotermas de adsorción)

Mediante la adsorción de N_2 se obtuvo la isoterma correspondiente (Figura 17), la cual es característica de sólidos macroporosos o no porosos (isoterma tipo II), esto concuerda con lo observado en las partículas con el análisis microscópico, dado que se observaban estructuras laminares.

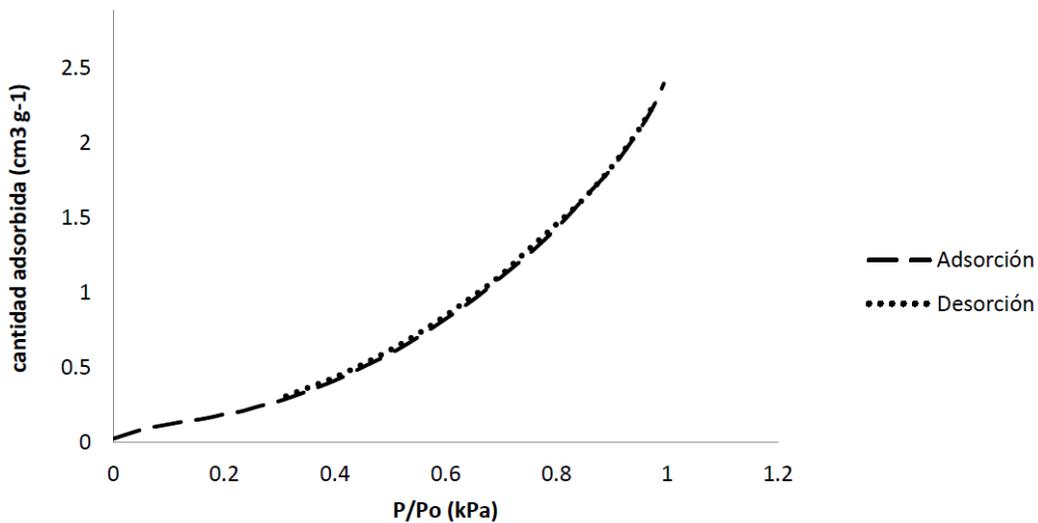
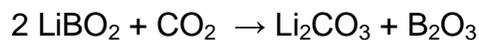


Figura 17. Isotermas de Adsorción y Desorción correspondientes a la muestra α -LiBO₂.

Una vez obtenida dicha isoterma se aplicó el método BET y por medio de la Ecuación 2 se calculó el área superficial dando como resultado 1.3 m²/g. Este valor se ajusta muy bien a valores obtenidos anteriormente^{9,10,11} con el método de síntesis utilizado. El tamaño de grano es igualmente el esperado, como ya se pudo observar en el análisis microscópico y en análisis de rayos X indica la existencia de cristales igualmente grandes (al ser las señales muy delgadas).

3.4 Análisis de captura de CO₂

Debido a que este material no ha sido probado nunca como cerámico capaz de absorber CO₂ se propone a continuación la reacción que debería de estar ocurriendo en caso de que efectivamente el metaborato de litio fuera capaz de reaccionar con el dióxido de carbono



En este caso, la capacidad máxima de quimisorción de CO₂ de este cerámico sería 0.44 g_{CO2}/g_{cerámico}. La ventaja que presenta este material con respecto a los

demás cerámicos de litio es el hecho de que el boro es un elemento muy ligero en comparación con los elementos mencionados con anterioridad (cobre y zirconio).

3.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico dinámico fue llevado a cabo con el fin de observar si efectivamente el material es capaz de absorber CO_2 . Posteriormente se realizó un análisis isotérmico con el propósito de obtener mayor información, de tipo cinético, sobre los procesos identificados en el estudio dinámico.

3.4.2 Análisis Termogravimétrico Dinámico

La figura 18 presenta el termograma dinámico del metaborato de litio bajo una atmósfera de CO_2 , es evidente que se está llevando a cabo la absorción de CO_2 . Primero, entre una temperatura ambiente y hasta 385°C la muestra presenta un aumento de peso del 0.7 %. Este incremento de peso puede ser debido a la absorción de CO_2 sobre la superficie del material. Inmediatamente, el proceso principal de quimisorción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas que van desde 385°C hasta los 488°C en el cual la muestra aumenta su peso en un 2.8%. A temperaturas más altas, entre 490 y 520, se produce un proceso de desorción. Sin embargo, el termograma nos muestra que la muestra continua ganando peso hasta los 700°C , esto puede explicarse en términos de otros cerámicos de litio. Por lo general los cerámicos de litio empiezan su máxima capacidad de captura de CO_2 a temperaturas mayores o iguales a 550°C . Esto nos podría dar una idea de que este material (el metaborato de litio) puede igualmente presentar una segunda absorción de CO_2 a temperaturas mayores a 550°C .

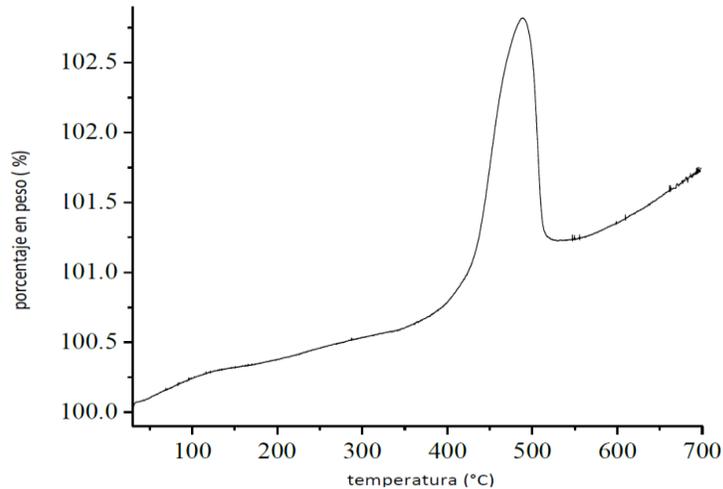


Figura 18. Termograma dinámico en una atmósfera de CO₂ correspondiente al metaborato de litio.

3.4.3 Análisis termogravimétrico isotérmico

Con el propósito de analizar la absorción de CO₂ en el metaborato de litio se realizaron diferentes análisis isotérmicos (Figura 19). Las temperaturas a las que fue sometida la muestra fueron (400, 420, 440, 460, 480, 500, 600 y 650 °C), se usaron dichas temperaturas porque de 400 a 460 °C se empieza a dar el máximo de adsorción de la muestra, en 480 se tiene el máximo de adsorción y posteriormente a temperaturas más altas se empieza a dar el fenómeno de desorción.

El experimento isotérmico a 400 °C presenta un comportamiento exponencial típico, aumentando su peso en un 1.4 % después de 4 horas. Posteriormente, las isothermas hechos entre 420 y 460 °C muestran un comportamiento similar al observado a 400 °C.

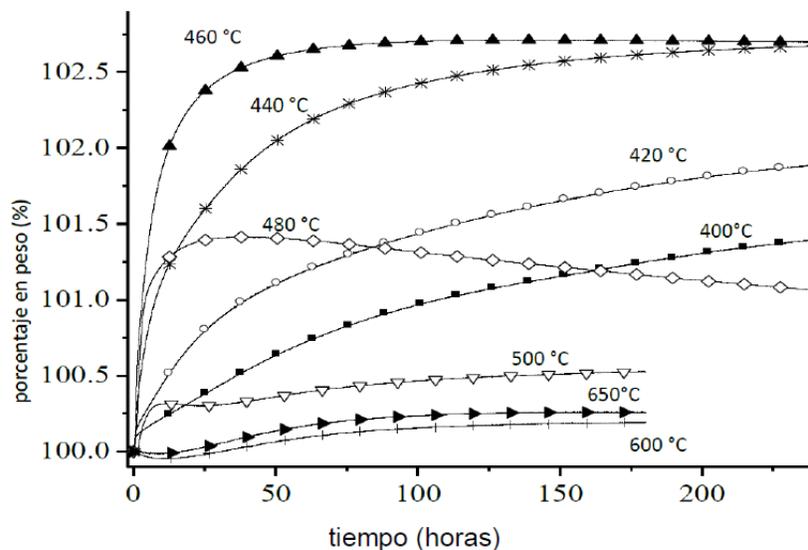


Figura 19. Isotermas realizados en el metaborato de litio a diferentes temperaturas.

En estos casos se aumentó la adsorción de CO_2 desde 1.9 a 2.7 %, respectivamente, en el mismo periodo de tiempo. Por el contrario, las isotermas realizadas a una temperatura igual o mayor a 480 °C presentan un decremento en la adsorción total de CO_2 . Sin embargo, a tiempos cortos estas últimas isotermas parecieran como si estuvieran adsorbiendo dióxido de carbono de la misma manera que lo observado en las anteriores. En el caso de la isoterma a 480 °C, el comportamiento observado se debe a que en esa zona se está dando el máximo de adsorción y por lo tanto se están llevando fenómenos tanto de adsorción como de desorción por lo cual a intervalos de tiempos cortos se presenta la adsorción de CO_2 y después la desorción comienza a ser el fenómeno principal. Igualmente las temperaturas por arriba de 480 °C como son 500, 600 y 650 °C el comportamiento es más o menos similar, a intervalos de tiempos cortos se adsorbe un poco de CO_2 y después la desorción comienza.

Finalmente para corroborar que efectivamente el metaborato de litio estaba atrapando CO_2 y reaccionando con este, se efectuó un termograma de la muestra después de la absorción de CO_2 a 440 °C y de la muestra original de $\alpha\text{-LiBO}_2$. Ambos experimentos se realizaron en una atmósfera de aire.

La muestra original presenta una pequeña pero continua pérdida de peso, entre 120 y 400 °C, de aproximadamente 0.25 %. Esta pérdida puede ser atribuida a diferentes procesos tales como la deshidratación de moléculas de agua de la estructura cristalina, la deshidroxilación de la superficie y la descarbonatación^{27,15} (Figura 20)

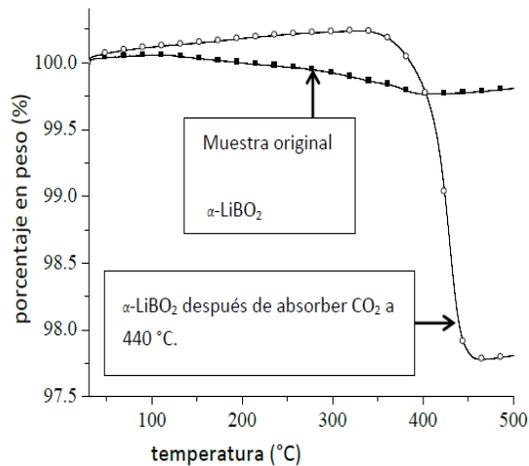


Figura 20. Termogramas de la muestra original y de la muestra a 440 °C después de absorber CO₂.

Por el contrario, la muestra que había sido sometida a un análisis isotérmico a 440 °C bajo atmósfera de CO₂ sólo presenta una pérdida de peso a 420 °C lo que corresponde a un proceso de descarbonatación, lo cual confirma que se está dando un proceso de absorción de CO₂ en el cerámico. En este último caso la descarbonatación se produce a temperaturas relativamente bajas en comparación con el termograma dinámico inicial, esto se atribuye a que en el primer caso la atmósfera era CO₂ y el equilibrio de desorción debe cambiar a temperaturas más altas.

3.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo

El análisis de espectroscopia de infrarrojo nos sirvió para determinar si efectivamente este material cambiaba de fase al absorber CO₂. La figura 21 nos enseña los espectros de las fases α -LiBO₂ y γ -LiBO₂¹⁵, estos espectros fueron

tomados como patrón para corroborar la existencia de dichas fases en nuestro experimento.

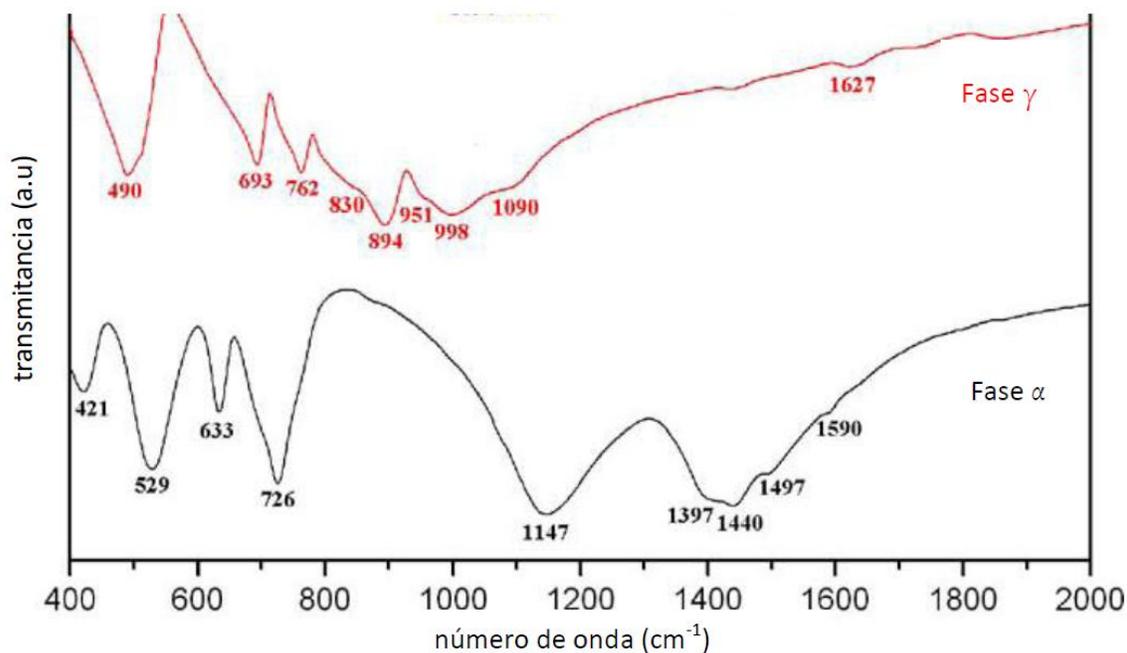


Figura 21. Espectros de Infrarrojo para las fases α -LiBO₂ y γ -LiBO₂¹⁵.

La figura 22 nos muestra unos espectros IR de la muestra original α -LiBO₂ y de diversas muestras después de ser sometidas a análisis isotérmicos bajo atmósfera de CO₂. La muestra original presenta un espectro idéntico al reportado previamente para la fase específica α -LiBO₂¹⁵. Las bandas de absorción entre 1100 y 1450 cm⁻¹ son atribuidas a vibraciones de estiramiento B-O en las especies BO₃, las bandas entre 800 y 110 cm⁻¹ se asignan a vibraciones de estiramiento B-O de unidades tetraédricas BO₄. Finalmente, las demás bandas de vibración entre 400 y 800 cm⁻¹ se deben a la presencia de especies BO₃, BO₄ y vibraciones Li-O^{28, 29, 30, 31, 15}.

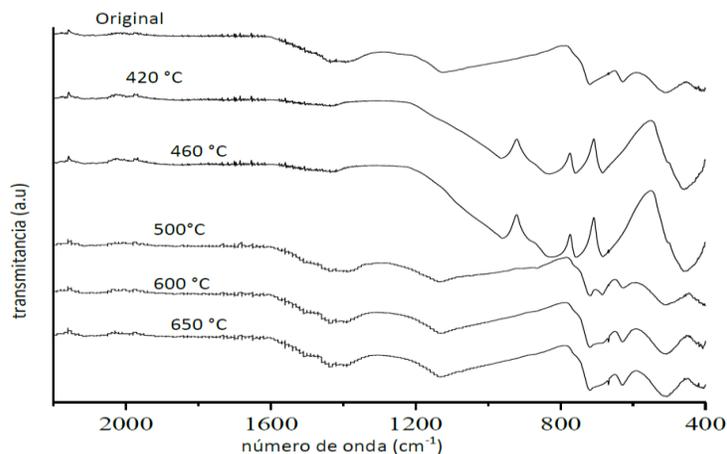


Figura 22. Espectros de infrarrojo para la muestra original (α -LiBO₂) y muestras sometidas a procesos isotérmicos bajo atmósfera de CO₂.

Una vez que el cerámico se carbonata, ya sea a 420 o a 460 °C, las bandas principales de la muestra original correspondiente a la fase α -LiBO₂ desaparecen debido a la presencia de nuevas bandas vibracionales más fuertes. Estas nuevas bandas se localizan a 459, 681, 758, 828 y 960 cm⁻¹, todas estas bandas son las mismas que se observan para la fase γ -LiBO₂¹⁵. Estos cambios indican que está ocurriendo una transformación de fase entre la fase α -LiBO₂ a la γ -LiBO₂ durante los experimentos isotérmicos en presencia de CO₂. Sólo la banda localizada en 828 cm⁻¹ es más ancha y con una intensidad mayor a la reportada con anterioridad. Puede explicarse debido a que el carbonato de litio (Li₂CO₃) presenta una banda de vibración en una posición muy similar (840-860 cm⁻¹)³². Finalmente, los espectros de las muestras a 500, 600 y 650 °C respectivamente nos muestran que la fase α -LiBO₂ se está formando completamente. La figura 23 representa mejor dicho comportamiento

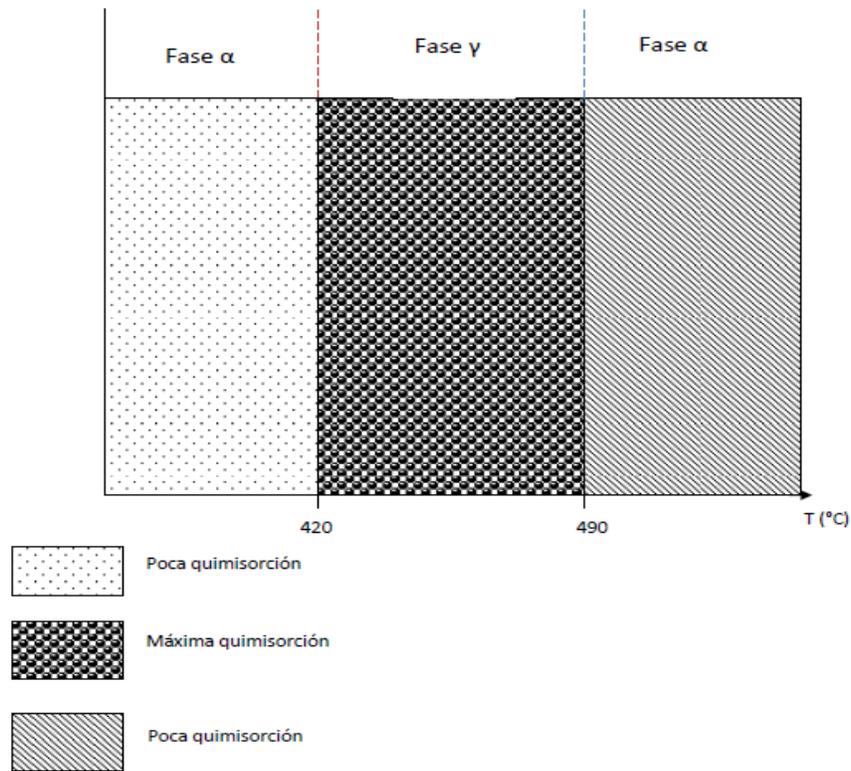


Figura 23. Imagen representativa del cambio de fase sufrida por el metaborato de litio bajo condiciones de atmósfera de CO_2 y a temperaturas dadas.

De todos los aspectos anteriores cabe resaltar los siguientes. La fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ se está transformando a $\gamma\text{-LiBO}_2$ durante el proceso de carbonatación. Sin embargo, esta transición de fase se regresa a temperaturas igual o mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$; claro está que parte del cerámico ha reaccionado para formar carbonato de litio. Estos cambios van de acuerdo con la literatura, ya que en experimentos hechos con anterioridad se ha transformado la fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ en la $\gamma\text{-LiBO}_2$ incrementando tanto la temperatura ($850\text{ }^\circ\text{C}$) como la presión (3.5 GPa)¹⁵. Adicionalmente, Liang et. al., reportaron una transición de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ en condiciones isotérmicas (temperaturas mayores a $570\text{ }^\circ\text{C}$) y a presión atmosférica, pero partiendo de una fase amorfa no cristalina de metaborato de litio²¹.

Estos resultados nos dicen, basados en la literatura, que la quimisorción de CO_2 se está llevando a cabo principalmente en la fase $\gamma\text{-LiBO}_2$. Inicialmente la fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ empieza a absorber CO_2 desde la temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$,

entonces la transformación de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ ocurre, lo que conlleva a una absorción de CO_2 significativa. Finalmente, una vez que la fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ se recupera la absorción de CO_2 se ve drásticamente disminuida.

El comportamiento se puede explicar igualmente en términos de estructura. La fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ es menos densa que la fase $\gamma\text{-LiBO}_2$, por lo tanto la transformación de fase puede ser el paso limitante para la captura de CO_2 , igualmente al ser menos densa la fase $\alpha\text{-LiBO}_2$ puede ser que no haya suficientes átomos de litio en la estructura como para seguir capturando CO_2 .

Se habló de que el mecanismo de captura de los cerámicos de litio es primero la carbonatación del material en la superficie para posteriormente empezar la difusión del litio del núcleo del material hacia la superficie para así seguir la reacción, la energía del Li^+ para formar vacancias es aproximadamente 0.6 eV (13.88kcal/mol)³³. Es decir no es espontáneo y requiere de energía, así pues al ser un proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas esto puede facilitar la formación de vacancias por parte del litio.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

La fase α del metaborato de litio se obtuvo por medio de una reacción entre el ácido bórico y el hidróxido de litio. Debido a que usando una relación molar 1:1 (Li:B) se formaba una fase no cristalina llamada subóxido de boro (B_6O), se optó por agregar un exceso de litio con una relación ahora de 2:1 (Li:B). El resultado después de una calcinación a $700^\circ C$ por 8 horas es una fase homogénea, sus partículas vistas en un microscopio electrónico de barrido son poliedros incompletos formados por una estructura laminar.

El área superficial de la muestra se calculó utilizando la isoterma de adsorción de N_2 la cual es característica de materiales no porosos y aplicando el método BET a la misma, dicha área es de $1.3 m^2/g$.

En cuanto a la caracterización por rayos X se puede decir que se tiene una sola fase, α -LiBO₂. Las señales angostas nos hablan de un tamaño de cristal grande como ya se corroboró en posteriores análisis.

El material fue probado como posible captor de CO₂, resultó que si adsorbía pero de una manera muy peculiar dado que la fase α -LiBO₂ al ser sometida a una atmósfera de CO₂ y a temperaturas de entre 420 y $290^\circ C$ cambiaba de fase a la γ -LiBO₂. Debido a que la fase α -LiBO₂ es más densa que la fase γ -LiBO₂ esto podría ser la razón de la adsorción de CO₂ y el correspondiente cambio de fase, dado que los materiales de litio capaces de adsorber CO₂ deben presentar una gran movilidad de litio en la estructura. Este cambio de fase se comprobó con la caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

El material utilizado para este trabajo no es un material que absorba una gran cantidad de CO₂ en relación con otros materiales utilizados en la actualidad como zirconatos y cupratos de litio, sin embargo es el primer material de boro utilizado para la captura de CO₂, lo cual puede ser de gran utilidad dado que el boro es un elemento liviano.

-
- 1 C. Villee (1996) *Biología*. McGraw-Hill. 8° Edición. México.
 - 2 *Climate Change 2008, The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the fourth Assessment Report of the IPCC*
 - 3 *Enciclopedia Británica*, 2008.
 - 4 *IPCC Reporte 2008*.
 - 5 *Informe de la AIE 2010*.
 - 6 *IPCC Fourth Assessment Report 2009*
 - 7 S. P. Parker (1999) *Enciclopedia de Ciencia y Tecnología*. McGraw-Hill. España.
 - 8 *Instituto Nacional de Ecología*
 - 9 www.presidencia.gob.mx
 - 10 Nakagawa, K.; Ohashi, T. J. *Electrochem. Soc.* 1998, 145, 1344-1346.
 - 11 Pfeiffer, H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 2005, 17, 1704-1710.
 - 12 Pfeiffer, H.; Vásquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 2007, 419, 922-926.
 - 13 Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. S. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377-4385.
 - 14 Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* 2007, 419, 922-926.
 - 15 Pannocchia, G.; Puccini, M.; Seggiani, M.; Vitolo, S. *Ind. Eng. Chem Res.* 2007, 46, 6696-6706.
 - 16 Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 2008, 20, 7171-7176.
 - 17 Mosqueda, H.; Vasquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* 2006, 18, 2307-2310.
 - 18 Prokic, M. *Rad. Meas.* 2001, 33, 393-396.
 - 19 Dang-Huy, N.; Badilescu, S.; Djaoued, Y.; Girouard, F.; Bader, G.; P.V. Ashrit.; Vo-Tan, T. *Thin. Sol. Films.* 1996, 286, 141-145
 - 20 W. H. Zachariasen. *Acta Crystallorg.*, 1964, 17, 749-751.
 - 21 Lei, L.; He, D.; He, K.; Qin, J.; Wang, S. J. *Solid State Chem.* 2009, 182, 3041-3048.
 - 22 E. Donald (1993) *Introducción a la Cristalografía*. 2° Edición. Editorial Reverté. España.
 - 23 D. Harris (2007) *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverté. 3° Edición. España.

-
- 24 I. Levine (2004) Fisicoquímica. Mc Graw Hill. 5° Edición. Vol. 1. México.
- 25 S. Graham., T.W (1999) Fundamentos Química Orgánica. Editorial Limusa. 2° Edición. México.
- 26 F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powder and porous solids, Methodology and Applications", Academic Press (1999).
- 27 J. Liang, X. Chen, J. Min, Z. Chai, S. Zhao, X. Cheng, Y. Zhang, G. Rao, Phys. Rev. B. 1995. 51, 756–762.
- 28 Dang-Huy, N.; Badilescu, S.; Djaoued, Y.; Girouard, F.; Bader, G.; P.V. Ashrit.; Vo-Tan, T. Thin. Sol. Films. 1996, 286, 141-145.
- 29 E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, J. Phys. Chem. 1987. 91. 1073–1079.
- 30 G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, M.S. Bitsis, M.A. Karakassides, J. Non-Cryst. Solid. 1990. 126. 42–51.
- 31 A.F.L. Almeida, I.F. Vasconcelos, M.A. Valente, A.S.B. Sombra, Physica B. 2002. 322. 276–288.
- 32 Zhang, D. R.; Liu, H. L.; Jin, R. H.; Zhang, N. Z.; Liu, Y. X.; Kang, Y. S. J. Ind. Eng. Chem. 2007, 13, 92.
- 33 I. I. Novikov, V. V. Roschupkin and L. C. Fordeyeva. Int. J. Thermophys. 1983. 4. 227-233.