

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DE REGENERABILIDAD DE LA ESTRUCTURA  
HIDROTALCITA IMPREGNADA TIPO  $Mg-Ga-CO_3-X$  ( $X= Li,$   
 $Na$  Y  $K$ ) Y SU APLICACIÓN COMO CAPTOR DE  $CO_2$ ”

T E S I S

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

P R E S E N T A

I.Q. SERGIO RAMÍREZ SOLÍS

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



---

**ÍNDICE**

Contenido temático	II
Índice de figuras	V
Índice de tablas	VIII
Resumen	IX

**CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN**

<b>1. Dióxido de Carbono como gas de efecto invernadero, Emisiones, acumulación en la atmósfera y estrategias para su atenuación.</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Efecto invernadero y su relación con gases de tipo invernadero como el CO<sub>2</sub>.</b>	<b>2</b>
<b>1.1.1. Acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Tecnologías para reducir la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Proceso de captura.</b>	<b>5</b>
<b>1.3.1. Materiales captadores de CO<sub>2</sub>.</b>	<b>6</b>
<b>1.4. Hidrotalcitas.</b>	<b>9</b>
<b>1.4.1. Composición química laminar.</b>	<b>11</b>
<b>1.4.2. Variación en la relación estructural M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>.</b>	<b>12</b>
<b>1.4.3. Naturaleza del anión interlaminar.</b>	<b>13</b>
<b>1.4.4. Número de moléculas de agua estructurales del HTlc “n”.</b>	<b>13</b>
<b>1.4.5. Métodos de síntesis de las HTlc.</b>	<b>14</b>
<b>1.4.6. Calcinación y regeneración de los HTlc.</b>	<b>16</b>
<b>1.4.7. Hidrotalcita [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>x/2</sub>·nH<sub>2</sub>O.</b>	<b>18</b>
<b>1.4.8. Aplicaciones de los HTlc.</b>	<b>18</b>
<b>1.4.9. Capacidad de sorción de los HTlc y su aplicación a procesos de captura de CO<sub>2</sub>.</b>	<b>19</b>



1.4.10. Efecto del H <sub>2</sub> O en la capacidad de adsorción de HTlc.	20
1.4.11. Efecto de la presencia de un metal alcalino en los HTlc.	21
1.5. Hipótesis.	22
1.6. Objetivo.	23
1.6.1. Objetivos particulares.	23

## CAPITULO 2: METODOLOGÍA

2. Metodología.	24
2.1. Preparación del HTlc [Mg <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> (OH) <sub>2</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>x/2</sub> ·nH <sub>2</sub> O.	24
2.2. Impregnación de Li, Na y K en el HTlc [Mg <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> (OH) <sub>2</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>x/2</sub> ·nH <sub>2</sub> O.	24
2.3. Técnicas de caracterización.	25
2.3.1. Difracción de rayos-X.	25
2.3.1.1. Difracción de rayos-X por el método de polvos.	26
2.3.2. Análisis térmicos.	27
2.3.2.1. Análisis Termogravimétrico.	28
2.3.3. Adsorción de Nitrógeno.	30
2.3.3.1. Método BET (Área superficial).	31
2.3.3.2. Método BJH (volumen y distribución de tamaño de poros).	32
2.3.4. Espectroscopia Infrarroja.	33
2.3.5. Microscopia electrónica de barrido.	34
2.3.6. Espectroscopia de emisión óptica con fuente de plasma ICP-OES.	35



2.3.6.1. El plasma. 35

2.3.6.2. Aplicaciones de la espectroscopia-ICP. 35

### CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. Resultados y discusión 37

3.1. Análisis estructural del HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nativo por XRD y FTIR. 37

3.2. Análisis estructural por XRD y FTIR de los HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  impregnados con Li, Na y K y sometidos a proceso de activación. 39

3.3. Cuantificación del metal por ICP de los HTlc impregnados. 41

3.4. Propiedades texturales de los HTlc nativos e impregnados. 42

3.4.1. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido. 46

3.5. Determinación de condiciones óptimas de regeneración estructural del HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en flujo de  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ . 48

3.6. Determinación de condiciones óptimas de regeneración estructural del HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en flujo de  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . 51

3.7. Análisis de regeneración de los HTlc impregnados con Li, Na y K en 5, 20 y 40 % mol y activados térmicamente para el sistema  $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$  a 60 y 80°C. 54

3.8. Análisis de regeneración de los HTlc impregnados con Li, Na y K en 5, 20 y 40 % mol y activados térmicamente para el sistema  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . 65

### CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Conclusiones 77

Bibliografía 80

Anexos 93



---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Escenario de la emisión de CO <sub>2</sub> para el año 2030 <sup>[5]</sup> .	1
<b>Figura 2.</b> Fenómeno de efecto invernadero.	2
<b>Figura 3.</b> Fuentes de emisión de CO <sub>2</sub> <sup>[5]</sup> .	3
<b>Figura 4.</b> Propiedades requeridas del captor para un buen desempeño.	7
<b>Figura 5.</b> Estructura 3-D del HTlc y proyección de la brucita en 2-D <sup>[42]</sup> .	10
<b>Figura 6.</b> Cationes permisibles para la formación de las láminas.	12
<b>Figura 7.</b> Métodos de síntesis para estructuras de HTlc.	15
<b>Figura 8.</b> Descomposición del HTlc Mg-Ga-CO <sub>3</sub> por calcinación y reconstrucción de la misma <sup>[67]</sup>	17
<b>Figura 9.</b> Aplicaciones de los HTlc <sup>[65]</sup> .	19
<b>Figura 10.</b> Impregnación de los materiales por el método de mojado incipiente.	25
<b>Figura 11.</b> Esquema de un difractómetro para polvos.	27
<b>Figura 12.</b> Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición que se llevó a cabo en un solo paso <sup>[90]</sup> .	29
<b>Figura 13.</b> Isotermas de adsorción y lazos de histéresis típicos usualmente detectables por adsorción de N <sub>2</sub> .	31
<b>Figura 14.</b> Difractograma de la hidrotalcita Mg-Ga-CO <sub>3</sub> nativa (Mg/Ga=3).	37
<b>Figura 15.</b> FTIR del HTlc nativo Mg-Ga CO <sub>3</sub> relación Mg/Ga=3.	38
<b>Figura 16.</b> Patrón de difracción característico del MgO (periclasa) proveniente de la deslaminación del HTlc y presencia de fases atribuidas al NaOH y KOH (★) impregnados en 20% en mol.	39
<b>Figura 17.</b> Espectros de la estructura correspondiente a la periclasa, obtenida por tratamiento térmico de las muestras impregnadas con Li, Na y K.	41



<b>Figura 18.</b> <i>Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> obtenidas en el equipo Bel-Adsorpt-Mini.</i>	43
<b>Figura 19.</b> <i>Micrografías del HTlc nativo y activado (Conformación microestructural del material a base de agregados de partículas).</i>	46
<b>Figura 20.</b> <i>Micrografías de los HTlc activados e impregnados con Li, Na y K.</i>	47
<b>Figura 21.</b> <i>Termograma que representa la regeneración en flujo H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> calcinados a diferentes temperaturas.</i>	48
<b>Figura 22.</b> <i>Comportamiento térmico de los HTlc al ser activados.</i>	50
<b>Figura 23.</b> <i>Isotermas de sorción/desorción de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> activados térmicamente en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a temperaturas de 50, 60 y 70°C.</i>	52
<b>Figura 24.</b> <i>Difractograma del HTlc regenerado en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C (✦ fase correspondiente a la periclasa y ● los carbonatos formados).</i>	53
<b>Figura 25.</b> <i>Isotermas realizadas en flujo de H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> para los HTlc activados e impregnados con LiOH y regenerados a 60°C.</i>	55
<b>Figura 26.</b> <i>Isotermas realizadas en flujo de H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> para los HTlc impregnados con NaOH y regenerados a 60°C y 80% HR.</i>	56
<b>Figura 27.</b> <i>Termograma de los HTlc activados e impregnados con KOH y regenerados en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C.</i>	57
<b>Figura 28.</b> <i>HTlc activados e impregnados con LiOH, NaOH y KOH en 20 (a) y 40% (b) y regenerados en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C y 80% HR.</i>	58
<b>Figuran 29.</b> <i>Regeneración parcial y total de los materiales impregnados con 20% en mol de Li, Na y K a 80°C.</i>	59
<b>Figura 30.</b> <i>Difractograma de los HTlc impregnados en 20 % mol con los diferentes metales y regenerados a 80°C en atmósfera de H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>.</i>	61
<b>Figura 31.</b> <i>Espectro de la regeneración de los HTlc impregnados en 20% mol del metal en atmósfera de H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>.</i>	62
<b>Figura 32.</b> <i>Comportamiento térmico en el proceso de regeneración debido a la ganancia en peso respecto al porcentaje del metal impregnado, análisis isotérmico e isobárico (60°C) para regeneración en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 80% de HR.</i>	64



<b>Figura 33.</b> <i>Regeneración de los HTlc impregnados con Li en 5, 20 y 40% mol en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	66
<b>Figura 34.</b> <i>HTlc impregnados con Na y regenerados en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C conservando 80% en HR.</i>	67
<b>Figura 35.</b> <i>Regeneración de los HTlc impregnados en diferentes porcentajes en mol de K en atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C y 80% de HR.</i>	68
<b>Figura 36.</b> <i>Comparación referente al proceso de regeneración entre HTlc promovidos con Li, Na y K en 20% mol a 60°C.</i>	69
<b>Figura 37.</b> <i>Proceso de regeneración de HTlc promovidos con Li, Na y K en 40% mol a 60°C en atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	70
<b>Figura 38.</b> <i>Patrón de difracción de los HTlc impregnados y regenerados en flujo de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C y 80% de HR (★ Periclasa).</i>	71
<b>Figura 39.</b> <i>Espectro de los HTlc regenerados en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C.</i>	72
<b>Figura 40.</b> <i>Comportamiento térmico en el proceso de regeneración debido a la ganancia en peso respecto al porcentaje del metal impregnado, análisis isotérmico e isobárico (60°C) para la regeneración en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	74
<b>Figura 41.</b> <i>Esquema del proceso de captura que sufren los materiales impregnados.</i>	75





---

**LISTA DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> <i>Tecnologías propuestas para atenuación de emisiones de CO<sub>2</sub> a corto y mediano plazo <sup>[5]</sup>.</i>	5
<b>Tabla 2.</b> <i>Valores óptimos de “x” para la obtención de hidrotalcitas de alta pureza.</i>	11
<b>Tabla 3.</b> <i>Asignación de bandas de vibración correspondientes al HTlc.</i>	38
<b>Tabla 4.</b> <i>Cuantificación del metal impregnado en los HTlc.</i>	42
<b>Tabla 5.</b> <i>Área superficial BET, área y radio de poro para los HTlc nativos e impregnados.</i>	45
<b>Tabla 6.</b> <i>Condiciones óptimas de regeneración.</i>	54
<b>Tabla 7.</b> <i>Porcentajes en peso ganado por los materiales debido a su regeneración en atmósfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	64
<b>Tabla 8.</b> <i>Bandas de absorción características de los diferentes carbonatos.</i>	73
<b>Tabla 9.</b> <i>Porcentajes en peso ganado por los materiales debido a su regeneración en atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.</i>	74



---

## RESUMEN

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es considerado como la principal causa del cambio climático, ello debido a sus propiedades como gas de efecto invernadero y a su acumulación continua en la atmósfera. La concentración atmosférica de este gas se ha incrementado considerablemente desde el siglo XIX hasta nuestros días, lo cual conduce a tomar medidas preventivas para la atenuación del mismo en la atmósfera.

Actualmente, se desarrollan numerosas tecnologías (captura, almacenamiento, utilización, etc.), las cuales tienen como objetivo primordial el controlar las emisiones de  $\text{CO}_2$  generadas casi en su totalidad por las industrias día con día. El proceso de captura es una alternativa eficiente para atenuar la presencia de este gas en la atmósfera. Existen diversos materiales que tienen como objetivo el proceso antes mencionado, entre ellos podemos citar; solventes basados en aminas, óxidos metálicos ( $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ ), carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) y silicatos de Litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), hidrotalcitas, etc., estas últimas, han despertado gran interés debido a su amplio número de aplicaciones, entre ellas podemos destacar: como catalizadores o soportes catalíticos, intercambiadores iónicos, adsorbentes, etc.

Las hidrotalcitas (HTlc) conocidas también como hidróxidos dobles laminares o bien como arcillas aniónicas, están conformados por láminas, las cuales corresponden a una estructura tipo brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). En la región interlaminar disponible, se encuentran situadas moléculas de agua, iones carbonato y/o otras especies las cuales son fijadas durante el proceso de síntesis, siendo el método de coprecipitación el más empleado para este efecto, permitiendo finalmente que el material pueda cristalizar como HTlc.

Estos materiales han sido empleados extensamente en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  debido a una propiedad particular que presentan, la cual es denominada regeneración o efecto memoria, este proceso ocurre cuando el material, después de someterse a un tratamiento térmico se destruye su estructura de tipo laminar



por acción de la pérdida de  $H_2O$  y iones carbonato de la región interlaminar, así como por la deshidroxilación de las láminas, formando el óxido correspondiente. Una vez activado, el material se somete a un proceso de hidratación, teniendo como objetivo primordial que el material se reestructure a su forma nativa.

En este trabajo se propone el uso de HTlc Mg-Ga- $CO_3$  los cuales en su forma nativa son modificados químicamente con agentes promotores de basicidad como es el caso del LiOH, NaOH y KOH. Estos metales impregnados en diferentes porcentajes en mol (5, 20 y 40%) promueven que el material, al ser sometido a atmósferas de  $H_2O-N_2$  y  $CO_2-H_2O$ , tenga una regeneración total de la estructura por efecto de la hidratación e hidroxilación de la muestra, así como capten una mayor cantidad de  $CO_2$ .

Los resultados muestran que, en lo que respecta al proceso de regeneración en  $H_2O$  y utilizando  $N_2$  como gas de arrastre, las muestras impregnadas con Li en sus respectivos porcentajes presentan la misma ganancia en peso obtenido después del proceso irreversible de sorción/desorción, lo cual significa que este metal promueve estabilidad térmica en los HTlc. Por otra parte, los materiales impregnados con Na y K muestran que la ganancia másica obtenida en proceso de regeneración tiene una amplia dependencia de la cantidad del metal impregnado y de las propiedades texturales generadas post tratamiento térmico.

Para el proceso de regeneración y captura en el sistema  $CO_2-H_2O$ , la ganancia en peso de los materiales impregnados con Na y K tiene nuevamente una fuerte dependencia de las propiedades texturales, del contenido del metal promotor de basicidad y de las propiedades físicas y químicas intrínsecas del HTlc activado (efectos corroborados por XRD, FTIR). Estas propiedades modifican la cinética de sorción y desorción generando que el material no sea regenerado debido a la dificultad que presentan para difundir el agua hacia el interior de la estructura.

Para el Li, la morfología y el porcentaje impregnado del material, nuevamente desempeñan un papel determinante en la capacidad de regeneración y captura de los HTlc, esta se lleva a cabo parcialmente logrando solamente una ganancia en



peso de 12.6%, manteniéndose invariable este porcentaje respecto de la cantidad de Li impregnado. El criterio de difusividad mencionado anteriormente genera el mismo comportamiento para todos los materiales impregnados con Li, Na y K en sus diferentes porcentajes para la atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

A través de todos los análisis realizados, se puede concluir que el litio ofrece estabilidad térmica en cuanto a la cinética de sorción/desorción se refiere en los HTlc, por lo que la capacidad de regeneración y captura es estabilizada por este metal para las diferentes atmosferas empleadas en los procesos ya mencionados. Por otra parte, el Na y K mejoran las capacidades de regeneración y captura por efecto de su hidrofiliidad y por su afinidad hacia el  $\text{CO}_2$ . Para la atmósfera de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$ , el K genera una ganancia del 7.5% en peso mayor respecto al Na y de 9% respecto al Li lo cual se atribuye a la alta capacidad de hidratación que posee el K, ahora bien, para la atmósfera de  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ , el K cuando es impregnado en menor porcentaje en mol de metal alcalino, presenta mayor capacidad de carbonatación e hidratación en el material.



## CAPITULO 1

### ANTECEDENTES E INTRODUCCIÓN

#### 1. Dióxido de carbono como gas de efecto invernadero, emisiones, acumulación en la atmósfera y estrategias para su atenuación.

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es considerado como la principal causa del cambio climático, ello debido a sus propiedades como gas de efecto invernadero y a su acumulación continua en la atmósfera. La concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  se ha incrementado de 278 a 387 ppm desde el siglo XIX hasta la actualidad, lo cual conduce a tomar medidas preventivas para la atenuación del mismo en la atmósfera y reducir su concentración o bien mantenerla por sus efectos nocivos en el ambiente. El origen de esta emisión masiva de  $\text{CO}_2$  y de su constante incremento en la atmósfera ha sido ocasionado por el uso continuo de carbono y oxígeno en las diversas actividades humanas, en las que muchas de ellas se basan en el empleo de combustibles fósiles. Por otra parte, los combustibles fósiles en la actualidad representan del 80 al 85% de las fuentes de energía a nivel mundial, y seguirán desempeñando esta función a corto y mediano plazo.

Un mayor crecimiento en las emisiones de  $\text{CO}_2$  a partir de los años 90's se visualiza en la Figura 1, a través de ella podemos darnos cuenta de la importancia del desarrollo de nuevas tecnologías limpias que disminuyan las emisiones de este gas [1-2].

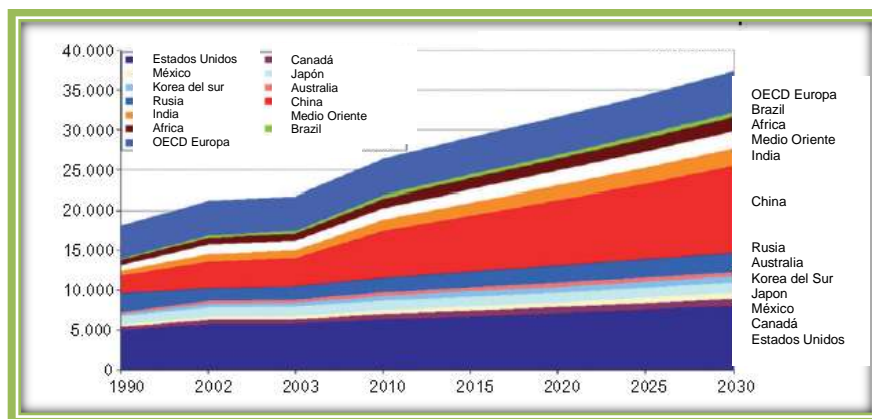


Figura 1. Escenario de la emisión de  $\text{CO}_2$  para el año 2030 [5].



## 1.1. Efecto invernadero y su relación con gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub>.

La Tierra necesita el efecto invernadero natural. Este fenómeno se produce debido a que determinados gases componentes de una atmósfera planetaria retienen parte de la energía que el suelo emite al haber sido calentado por la radiación solar. La atmósfera actúa como una capa aislante, que es capaz de atrapar la energía solar siendo ésta suficiente para mantener la temperatura media global en un intervalo confortable para poder mantener la vida. Esta capa aislante es en realidad una acumulación de varios gases atmosféricos, algunos de ellos en cantidades tan pequeñas que se conocen como gases trazas.

Este fenómeno lleva el nombre de efecto invernadero debido a que es un sistema global de aislamiento que se comporta similar a lo que ocurre en un vivero de efecto invernadero para las plantas. Los gases tienen como característica que son relativamente transparentes respecto a la luz ultravioleta y visible entrante procedente del Sol, pero opacos referente a la energía irradiada por la Tierra. Sin embargo, un aumento gradual de la concentración de estos gases producirá dicho fenómeno, siendo su principal consecuencia el incremento de la temperatura global debido a la reflexión de la radiación solar causando de esta forma un desequilibrio térmico (ver Figura 2).



Figura 2. Fenómeno de efecto invernadero.



Por lo anterior y con más detalle, el efecto invernadero se puede definir como la interacción entre la atmosfera terrestre y la superficie absorbente debida a la transferencia y emisión de energía en forma de calor, ciclando a través de la atmósfera y regresando a la superficie. El efecto invernadero natural es necesario para la vida tal y como existe hoy en día en la tierra.

### 1.1.1. Acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Hoy en día, los gases de efecto invernadero se siguen acumulando en la atmósfera, esto conlleva al análisis detallado de los mismos. Existen diferentes tipos de gases de efecto invernadero, algunos en mayor cantidad que otros. Ellos incluyen el vapor de agua, metano, óxido nitroso, halocarbonos, dióxido de carbono, etc. Estos gases capturan del 70 al 85 % de la energía proveniente de la radiación térmica emitida por la superficie terrestre. El vapor de agua y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son los gases más prevalentes por lo que un incremento en la concentración de los mismos puede generar el calentamiento global. Todos los gases de efecto invernadero poseen un tiempo de vida en la atmósfera, el CO<sub>2</sub> tiene una vida de entre 50 y 200 años, por lo que es considerado como un gas potente en el estricto sentido de residencia atmosférica y por su abundancia [3-4].

En la Figura 3 se presentan las principales fuentes de emisión de CO<sub>2</sub>, esta muestra a su vez el incremento sustancial del mismo gas por efecto de la emisión a través de los años.

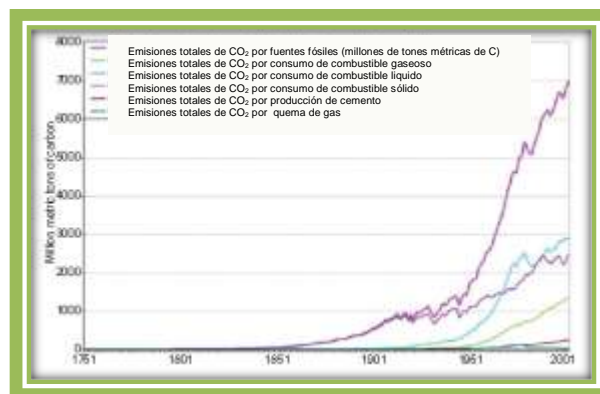


Figura 3. Fuentes de emisión de CO<sub>2</sub> [5].



El CO<sub>2</sub> es el gas invernadero más abundante en la atmósfera, por lo que su almacenamiento es sumamente progresivo, y es indispensable tomar medidas responsables con el fin de evitar llegar a un punto en donde no exista una posible solución climática.

## 1.2. Tecnologías para reducir la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

Es claro el papel que desempeña el CO<sub>2</sub> atmosférico con respecto al cambio climático y a su generación, por efecto del consumo de grandes cantidades de energía provenientes de fuentes fósiles. Por lo que hay notables preocupaciones en relación al incremento de la temperatura global de la Tierra debido al aumento exponencial de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Hoy en día, la necesidad de controlar la producción de CO<sub>2</sub> y las emisiones del mismo gas de efecto invernadero ha sido el motivo más alentador para que el ámbito científico e industrial proponga nuevas estrategias con la finalidad de controlar los grandes efluentes de CO<sub>2</sub> liberados día con día, así como, desarrollar nuevas tecnologías limpias para el mismo fin. En la Tabla 1 se muestran algunas de las tecnologías propuestas en los diferentes campos.

Las tecnologías mencionadas en la Tabla 1 proporcionan soluciones a corto y a mediano plazo para atenuar las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera hasta un nivel que permita estabilizar las concentraciones actuales. Dentro de ellas, podemos encontrar las referentes a captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, es ahí en donde diferentes materiales se están estudiando como posibles captures de CO<sub>2</sub> <sup>[5]</sup>. Es importante destacar que el CO<sub>2</sub> capturado y almacenado tendrá un rol importante en su posterior disposición, ya que este podrá ser empleado en diversos procesos en los que dicho gas sea indispensable, tal es el caso de procesos en los que se requieran atmósferas protectoras, uno de ellos es la conservación de diversos productos alimenticios, o bien en procesos que impliquen reacciones químicas como el denominado syngas o bien reacciones de formación de metanol, ácido fórmico, etc.





Tecnologías	Ejemplos y aplicaciones	Comentarios
Mejoramiento de la eficiencia	Producción de energía eléctrica.	La eficiencia de las tecnologías de conversión de energía química a eléctrica puede aumentar en un 20%
Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub>	Captura y disposición de CO <sub>2</sub> .	Estas tecnologías tienen una larga y potencial disposición, y estas serán implementadas para expandir el uso de combustibles fósiles.
Utilización de CO <sub>2</sub>	Reciclado de CO <sub>2</sub> .	Química, tecnológica y de usos biológicos, provén el generar beneficios dando valor agregado.
Renovables	Utilización de biomasa.	La biomasa acuática, residual y cultivada terrestremente puede producir combustibles gaseosos aplicables en el sector del transporte
Otras fuentes de energía	Energía Nuclear	El uso de combustibles nucleares para la producción de energía eléctrica, usada en sectores que requiere gran intensidad.

**Tabla 1.** Tecnologías propuestas para atenuación de emisiones de CO<sub>2</sub> a corto y mediano plazo <sup>[5]</sup>.

### 1.3. Proceso de captura.

El proceso de captura es un fenómeno que se lleva a cabo a nivel superficial y por tanto, es necesario que exista afinidad entre la superficie del sólido (adsorbente) y el gas que se desee adsorber (adsorbente). Dentro de los factores que influyen en el proceso de adsorción son: el área superficial y la distribución de tamaño de poro que el material posea, por lo que, una modificación de estas propiedades intrínsecas del material mejoraría la capacidad de captura en los mismos.

La captura puede tener lugar mediante dos tipos de interacciones: físicas o químicas. Cuando tiene lugar la adsorción física o fisisorción, el adsorbato se incorpora a la superficie del adsorbente mediante fuerzas débiles de tipo Van der Waals, las cuales son similares a las fuerzas moleculares de cohesión que están involucradas en la condensación de vapores. La quimisorción o adsorción química



implica que el adsorbato y el adsorbente interactúen intercambiando sus electrones para la formación de un enlace químico, este tendrá una mayor fuerza que la implicada en el proceso físico. La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud que la necesaria para llevar a cabo una reacción química <sup>[6]</sup>.

### 1.3.1. Materiales captadores de CO<sub>2</sub>.

La mayoría de los procesos actuales para captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas emplean solventes basados en aminas como la monoetanolamina (MEA) <sup>[7]</sup>. Este tipo de materiales son clasificados como quimisorbentes. Sin embargo, poseen un intervalo de operación muy estrecho en cuanto a temperatura se refiere, y para su alto desempeño tienen que usarse altas presiones parciales lo que promoverá la generación del enlace covalente con el CO<sub>2</sub> <sup>[8]</sup>. Otro tipo de sistemas para captura son los llamados líquidos iónicos que constituyen una clase de adsorbentes físicos los cuales son conocidos por su alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub> <sup>[9-12]</sup>. Este tipo de fisorbentes están formados por grandes cationes orgánicos y pequeños aniones inorgánicos, lo cual propicia que tengan alta estabilidad térmica. Una de las grandes desventajas que presentan son los mecanismos de quimisorción generados, lo cual conllevará a un proceso adicional de separación del CO<sub>2</sub> y por consiguiente un costo adicional, siendo económicamente inviable <sup>[13]</sup>.

En los últimos años, un gran interés ha surgido en la captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorbentes sólidos que operan a altas y bajas temperaturas. El sorbente sólido ideal para el proceso de captura debe de cumplir con ciertos requisitos para un alto desempeño tales como, a) Cinética rápida de sorción/desorción; b) Alta capacidad de sorción de CO<sub>2</sub>; c) Amplia ventana de operación respecto a las temperaturas de sorción y desorción; d) Regenerabilidad, estabilidad multicíclica y selectividad; e) Bajo costo de producción de los materiales y alta resistencia mecánica <sup>[14]</sup>.

En la Figura 4 se ejemplifican los cinco puntos más destacados referentes a las características antes mencionadas, que debe poseer un buen adsorbente para el



proceso de regeneración y captura, y en específico en aquellos materiales tipo hidrotalcita <sup>[15]</sup>.



**Figura 4.** *Propiedades requeridas del captor para un buen desempeño.*

Como se mencionó con anterioridad, todos los materiales sólidos para procesos de captura en precombustión o postcombustión toman en cuenta dos aspectos esenciales que son la selectividad y la capacidad de captura o almacenamiento del adsorbato, lo cual está intrínsecamente relacionado con la temperatura, la presión del sistema en donde el sólido será empleado, la naturaleza del sorbente y del adsorbato gas. Cabe destacar que los mecanismos que envuelven a los procesos de separación selectivos son más complejos, entre ellos podemos destacar los siguientes:

- ✚ El efecto de tamizado molecular, que se basa en la exclusión tamaño/forma de ciertos componentes de una mezcla de gases,
- ✚ El efecto de equilibrio termodinámico, debido a la preferencia adsorbato-adsorbente lo que se ve reflejado en las interacciones superficiales;
- ✚ El efecto cinético, debido a las diferencias en las velocidades de difusión de los diferentes componentes de una mezcla gaseosa <sup>[16]</sup>.

Una variedad de sorbentes sólidos han sido considerados para captura incluyendo materiales micro y mesoporosos (sorbentes basados en carbón tales como carbón



activado, tamices moleculares de carbón, zeolitas y materiales mesoporosos químicamente modificados), óxidos metálicos, hidróxidos dobles laminares (compuestos tipo hidrotalcita), etc <sup>[17-19]</sup>.

Los óxidos metálicos (CaO y MgO) son materiales prometedores para procesos de captura dada la alta capacidad de adsorción que presentan a temperaturas cercanas a los 300°C <sup>[14,17]</sup>. El mecanismo de operación de los materiales es a través de un proceso cíclico de carbonatación-calcinación llevándose a través de dos reacciones opuestas entre sí: la primera es la reacción de carbonatación del CaO con el CO<sub>2</sub> sólido en el intervalo de temperaturas comprendido de 600 a 650°C formando carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), mientras que en la otra reacción opuesta se lleva a cabo una calcinación regenerando la estructura del óxido a 800-850°C <sup>[20-25]</sup>. Una de las desventajas que presentan es que después de someter el material a diferentes ciclos, los materiales sorbentes comienzan a perder su efecto memoria. Sin embargo, una estrategia propuesta para solucionar el deterioro de los óxidos es mejorarlos en el aspecto mecánico, este tipo de sólidos pueden ser Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Recientemente, estos últimos materiales han llamado la atención por su alta capacidad de captura <sup>[26-33]</sup>.

Los silicatos y zirconatos de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), presentan como todo material, desventajas, entre ellas podemos destacar la baja regeneración de los mismos cuando los procesos químicos se llevan a cabo a temperaturas por debajo de 400°C (procesos de precombustión), una cinética de sorción/desorción lenta, y un bajo equilibrio de adsorción a temperaturas cercanas a los 400°C, esto conlleva a deducir que solo a través del tiempo y con el incremento de la temperatura se logra el proceso de quimisorción (materiales aplicables a proceso de postcombustión).

Otra clase de materiales que ha despertado gran interés debido a su extenso intervalo de aplicaciones son los hidróxidos dobles laminares, frecuente referidos como hidrotalcitas (HTlc). Estos materiales a diferencia de los sólidos antes mencionados pueden ser aplicados a procesos de precombustión, esto permite considerarlos como materiales prometedores para procesos de captura <sup>[34-36]</sup>.



#### 1.4. Hidrotalcitas.

El descubrimiento de las hidrotalcitas remonta hacia el año 1840 en Snarum, Suecia. Estos materiales recibieron también el nombre de arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares (LDH, de sus siglas en inglés) y fueron el objeto de numerosos estudios para elucidar su estructura y estudiar sus propiedades intrínsecas.

La primera fórmula exacta y estequiométrica para la estructura de este material fue determinada por E. Manasse <sup>[37]</sup> en 1915 (Profesor de Mineralogía de la Universidad de Florencia, Italia) obteniendo la siguiente composición,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , también fue el primero en establecer que los iones carbonatos son esenciales para conservar estructuralmente a la hidrotalcita.

Feitknecht <sup>[38]</sup> en 1942 propone un primer modelo hipotético sobre el acomodo estructural de la hidrotalcita, mencionando que se formaba por láminas consecutivas de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) <sup>[39]</sup>.

Taylor y Allmann <sup>[40,41]</sup> en los años 60's, mediante el empleo de difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) de monocristales, pudieron determinar la estructura, y concluyeron que los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se encuentran localizados en la misma lámina y sólo los iones carbonato y el agua están localizados interlaminarmente, esto rechaza rotundamente la hipótesis propuesta por Feitknecht en los años 40's.

Para poder comprender la estructura de estos compuestos es necesario comenzar relacionando la estructura de la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , con la de la hidrotalcita, en donde octaedros de  $\text{Mg}^{2+}$  (octa-coordinados con grupos hidroxilos (OH)) comparten las aristas para formar láminas infinitas. Estas láminas se apilan una sobre otra y se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno.

En la estructura laminar de la brucita pueden ocurrir sustituciones de iones divalentes como  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes trivalentes que no tengan una diferencia radial muy grande (tales como  $\text{Fe}^{3+}$  para piroaurita y  $\text{Al}^{3+}$  para hidrotalcita,

respectivamente), este intercambio isomórfico genera una carga positiva residual en las láminas de hidroxilos. Para mantener la electroneutralidad, la deficiencia en cargas negativas es compensada por aniones que se encuentran en la región interlaminar definida por dos láminas tipo brucita, Figura 5. Cabe destacar que en el espacio interlaminar disponible, también se encuentran moléculas de agua y iones carbonato cuya función es la cristalización del HTlc.

Por lo tanto, a través de la naturaleza de las láminas estructuradas tipo brucita se pueden determinar las características primordiales de los HTlc, ello se realiza por el tipo de apilamiento de las láminas básicas y por la posición de los aniones y del agua en la región interlaminar.

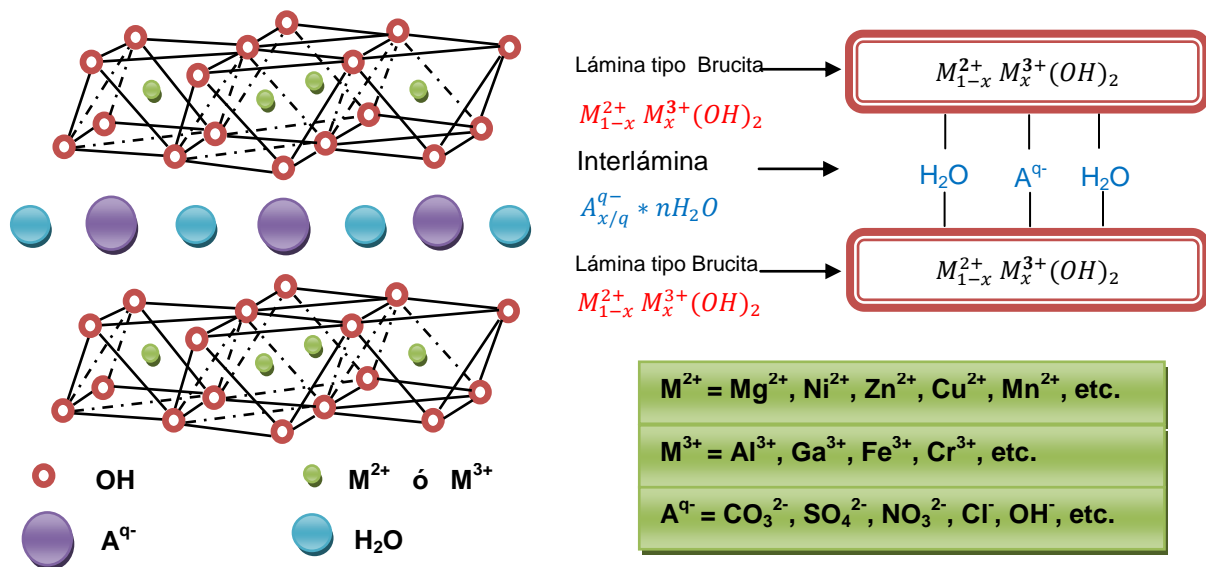
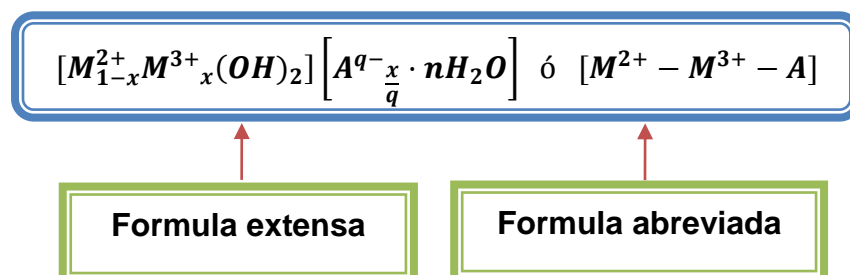


Figura 5. Estructura 3-D del HTlc y proyección de la brucita en 2-D [42].

Los compuestos tipo hidrotalcita se pueden expresar como una combinación de cationes metálicos divalentes y trivalentes, los cuales pueden ser escritos de la siguiente forma:





En donde:

$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]$  = Representa la composición de las láminas tipo brucita.

$[A^{q-} \frac{x}{q} * nH_2O]$  = Representa la composición de la región interlaminar.

El valor de “x” en la estructura del HTlc de alta pureza tiene un valor situado en el intervalo de  $0.2 \leq x \leq 0.44$ . La siguiente tabla reporta los valores óptimos para obtener los HTlc acorde a diferentes autores.

x	Compuesto	Referencia
0.25-0.44	MgAlOH-HTlc	Paush <sup>[43]</sup>
0.23-0.33	MgAlClO <sub>4</sub> -HTlc	Mascolo
0.20-0.33	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Brindley
0.27-0.33	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Gastuche
0.20-0.337	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Miyata
0.10-0.34	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Miyata
0.15-0.33	MgAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Sato
0.17 (0.2)-0.33	NiAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Brindley
0.25-0.34	NiAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Kruissink
0.20-0.41	NiAlCO <sub>3</sub> -HTlc	Sato
0.25-0.35	ZnCrCO <sub>3</sub> -HTlc	Del Piero

**Tabla 2.** Valores óptimos de “x” para la obtención de hidrotalcitas de alta pureza.

Este tipo de materiales se puede extender a sistemas multicomponentes que pueden ser expresados como  $[M^{2+} - M'^{2+} - M^{3+} - M'^{3+} - A - Y]$ . Incluso, los cationes tetravalentes tales como  $Zr^{4+}$  y  $Sn^{4+}$  también pueden ser incorporados <sup>[44]</sup>.

#### 1.4.1. Composición química laminar.

Un amplio intervalo de combinaciones  $M^{2+}/M^{3+}$  de los cationes en las laminas tipo brucita puede encontrarse, hay sólo un caso reportado de la formación de un HTlc



a base de un catión monovalente  $M^{1+}$  [15]. Tichit [45-47] y colaboradores mostraron que los cationes tetravalentes también pueden ser incorporados de la misma manera en la estructura por lo que las relaciones metálicas se incrementan sustancialmente. Los HTlc no están limitados a combinaciones de cationes metálicos de tipo binarias, ternarias, cuaternarias, sino también multicomponentes ya que teóricamente es posible modelarlas y obtener su estructura [48]. En la siguiente Figura se muestran los elementos que pueden formar parte de la estructura del HTlc, el amplio intervalo de compuestos que se puede formar a partir de la combinación de estos elementos hace interesante el uso de estos materiales, Figura 6.

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{n+}$																He						
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	M <sup>+</sup>				M <sup>2+</sup>				M <sup>3+</sup>				M <sup>4+</sup>				Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Figura 6. Cationes permisibles para la formación de las láminas.

#### 1.4.2. Variación en la relación estructural $M^{2+}/M^{3+}$ .

Un aspecto importante a considerar es la relación  $M^{2+}/M^{3+}$ , esta depende en la mayoría de las ocasiones de las condiciones de síntesis (método y variables de proceso) y de la concentración de la sal. Es importante contemplar el tamaño de los cationes para la cristalización de los HTlc ya que una relación fuera del intervalo propuesto con anterioridad desestabilizaría la estructura como es el caso del catión trivalente  $Y^{3+}$  o incluso puede llegar a impedir su formación.





Interacciones electroestáticas tipo  $M^{3+} - M^{3+}$  y  $M^{3+} - M^{2+}$  con sustituciones mayores a 0.33 pueden también ser una limitante para la formación de estos materiales [49].

### 1.4.3. Naturaleza del anión interlaminar.

No hay una limitante teórica para la intercalación de todos los tipos de aniones en la estructura de los HTlc. Moléculas neutras también pueden ser intercaladas junto con los aniones, aumentando así el amplio intervalo de composiciones que pueden ser empleados en los dominios interlaminares. Los siguientes aniones o familias de aniones pueden ser dispuestos [47, 48]:

- ✚ **Haluros** ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )
- ✚ **Oxianiones no metálicos** ( $(BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Si_2O_5^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $BrO_4^-$ , etc.)
- ✚ **Aniones oximetálicos** ( $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ , etc.),
- ✚ **Aniones complejos de metales de transición** ( $Fe(CN)_6^{2-}$ , etc.),
- ✚ **Aniones orgánicos volátiles** ( $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ ,  $C_{12}H_{25}COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $C_6H_5SO_3^-$ , etc.).
- ✚ **Aniones poliméricos** (poliestirensulfonato= PSS, policloruro de vinilo= PVC, etc.).

### 1.4.4. Número de moléculas de agua estructurales del HTlc “n”.

Las moléculas de agua son localizadas en las interláminas en sitios que no son ocupados por los aniones. Usualmente, la cantidad de agua contenida en los HTlc se puede determinar mediante el cálculo del número de sitios presentes en las interláminas, para ello se asume una configuración de empaquetamiento cerrado de los átomos de oxígeno, sustrayendo los sitios ocupados por los aniones [50-52].



Las siguientes fórmulas pueden ser usadas:

✚ Acorde a la propuesta de Miyata <sup>[35,53]</sup>,

$$n = 1 - N \frac{x}{q} \quad (1)$$

En donde:

**N**= número de sitios ocupados por los aniones (generalmente es 3).

**q**= carga del anión

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \quad \text{Para } (\text{CO}_3)^{2-}, \quad n = 1 - \frac{3}{2}x \quad (2)$$

Con la expresión desarrollada por Miyata para “n”, podemos calcular la cantidad de agua presente en la hidrotalcita, siendo n= 0.625, x= 0.25, con estos valores se obtiene la fórmula general de la hidrotalcita, la cual es  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

✚ Acorde a Taylor [54],

$$n = 1 - \frac{3}{2}x + d, \text{ donde } d=0.125 \quad (3)$$

Taylor propone el cálculo de la cantidad de agua agregando solo el factor de corrección “d”, el procedimiento para la obtención de la fórmula es el mismo. El valor de x es la relación  $M^{3+}/M^{2+} = 0.33$ .

✚ Acorde a Mascolo et. al. <sup>[59]</sup>, para Mg-Al-OH,

$$n = 0.81 - x \quad (4)$$

La variante que introduce Mascolo es el valor de 0.81 proveniente de datos experimentales. El valor de x se obtiene de la misma manera que para la ecuación que deduce Taylor.

#### 1.4.5. Métodos de síntesis de los HTlc.

En este apartado se mencionarán a manera general cuáles son los métodos de síntesis. No se profundizará en los mismos ya que no es una parte experimental



realizada. Sin embargo, es importante mencionar cuales son los posibles métodos para la obtención de los HTlc.

El proceso de síntesis de los HTlc es muy simple y barato, ya sea a escala laboratorio o industrial, muchos métodos permiten su preparación con propiedades fisicoquímicas adecuadas para una aplicación dada [55]. Los métodos de preparación, de acuerdo a las propiedades requeridas en los diferentes procesos químicos y a su aplicación ya está bien documentada [56-63]. En la Figura 7 se mencionan a manera general los métodos de síntesis de los HTlc.

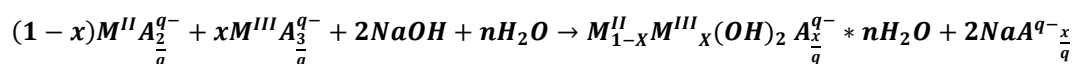


**Figura 7.** Métodos de síntesis para estructuras de HTlc.

El método más común para la síntesis de los HTlc, es el método de coprecipitación. En este proceso se prepara una solución básica (hidróxidos), la cual contiene la mezcla de los metales divalentes y trivalentes ( $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ ), siendo estos los precursores para la formación de los HTlc. En esta titulación o método de coprecipitación por variación de pH, los hidróxidos u óxidos hidratados que



contienen al metal trivalente son inicialmente formados, y posteriormente la adición de la base resulta la coprecipitación y por ende la conversión a HTlc. Bonclair <sup>[64]</sup> fue el primero en reportar el mecanismo de disolución-precipitación para la conversión del hidróxido metálico a HTlc, también determinó que para mantener una alta homogeneidad química en los HTlc es recomendable mantener un pH constante en la síntesis. La reacción que cumple con lo mencionado anteriormente es:



Este método ofrece al material preparado propiedades interesantes para aplicaciones tecnológicas, incluyendo alta cristalinidad, tamaño de partícula pequeño, área específica, y diámetro de poro promedio grande <sup>[65]</sup>.

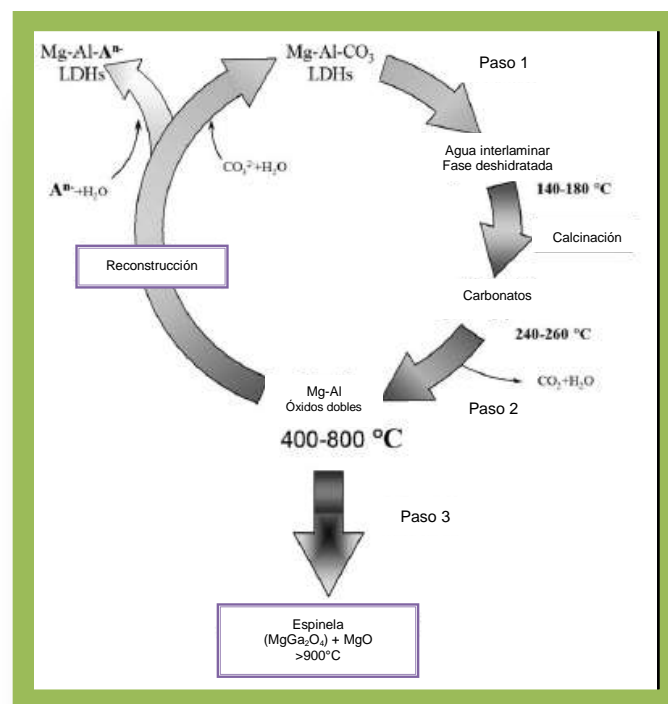
#### 1.4.6. Calcinación y regeneración de los HTlc.

Miyata <sup>[34]</sup> fue el primero en describir el proceso de regeneración, también llamado de reconstrucción estructura de los HTlc por procesos de hidratación de las mismas. Esta propiedad atribuible al efecto de memoria estructural, puede ser empleada como un método de preparación de los HTlc o bien como un efecto de captura. Para efectuar el proceso de regeneración tienen que ser descompuestos los aniones contenidos interlaminarmente, esto se lleva a cabo a través de un proceso de calcinación.

Las condiciones de calcinación (temperatura, velocidad y duración) son parámetros muy importantes y determinantes para recobrar la estructura. Se han reportado varias formas de rehidratación de los óxidos mixtos provenientes del proceso de calcinación, una de ellas es a través de una solución acuosa que contenga el o los aniones que nuevamente serán intercalados en la región interlaminar. Rocha <sup>[65]</sup> y colaboradores reportaron otra forma de reconstrucción y es a través de vapor de agua como se reestructuran estos materiales.



La descomposición térmica y reconstrucción de los HTlc se caracteriza por tres pasos principales, los cuales fueron propuestos por Tichit [66]. A temperaturas comprendidas en la región de 140 a 250°C, las moléculas de agua interlaminares se pierden, así como el proceso de descarbonatación se favorece. (paso 1). En el intervalo comprendido entre 250-500°C, la estructura laminar se colapsa debido a la deshidroxilación, convirtiéndose la estructura del HTlc en una nueva fase que comprende una mezcla de óxidos tipo periclusa “MgO” (paso 2). Los óxidos mixtos puede reconstruirse o regenerarse exponiéndolos a una solución acuosa por lapsos de tiempo variables (1 a 3 días) obteniendo de nueva forma la fase correspondiente al HTlc nativo [65]. A 900°C el óxido mixto (Mg(Ga)O) se descompone a MgO y MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (paso 3). La Figura 8 es un esquema simplificado del comportamiento térmico de los HTlc.



**Figura 8.** Descomposición del HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> por calcinación y reconstrucción de la misma [67].

Las propiedades más interesantes de los óxidos (Periclusa “MgO”), obtenidos después del proceso de calcinación son las siguientes:



1. Alta área superficial.
2. Propiedades de basicidad
3. Formación de mezclas homogéneas de óxidos con pequeño tamaño de cristal, alta estabilidad térmica.
4. “Efecto memoria”

Estas propiedades permiten que los óxidos al regenerarse, conserven sus propiedades estructurales.

#### 1.4.7. Hidrotalcita $[\text{Mg}_{1-x} \text{Ga}_x (\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

El HTlc Mg-Ga- $\text{CO}_3$  presenta propiedades químicas muy similares a la hidrotalcita Mg-Al- $\text{CO}_3$ . Acorde a lo reportado por Armendia <sup>[68]</sup>, las propiedades térmicas de este HTlc muestran la misma tendencia en cuanto a los procesos de descomposición se refiere. Sin embargo, López et. al. <sup>[69]</sup> ha reportado diferencias dependiendo la relación Mg/Ga. El proceso de deshidratación se lleva a cabo a menores temperaturas que los HTlc con relación metálica Mg-Al. Una peculiaridad que tiene estos materiales es que debido al incremento en la relación Mg-Ga el espacio interlaminar es mayor y por tanto, la cantidad de especies presentes en estos dominios es mayor.

#### 1.4.8. Aplicaciones de los HTlc.

Las hidrotalcitas han sido utilizadas en su forma nativa o bien posteriormente a su calcinación. Se ha encontrado que estas arcillas aniónicas tienen múltiples aplicaciones, dentro de ellas podemos encontrar: en el área de catálisis (hidrogenación, reformado, catalizadores básicos y como soporte), para adsorción de iones cloro en procesos electrolíticos, purificación de aguas residuales que contengan aniones orgánicos e inorgánicos, procesos de captura o almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , etc <sup>[65]</sup> (ver Figura 9).

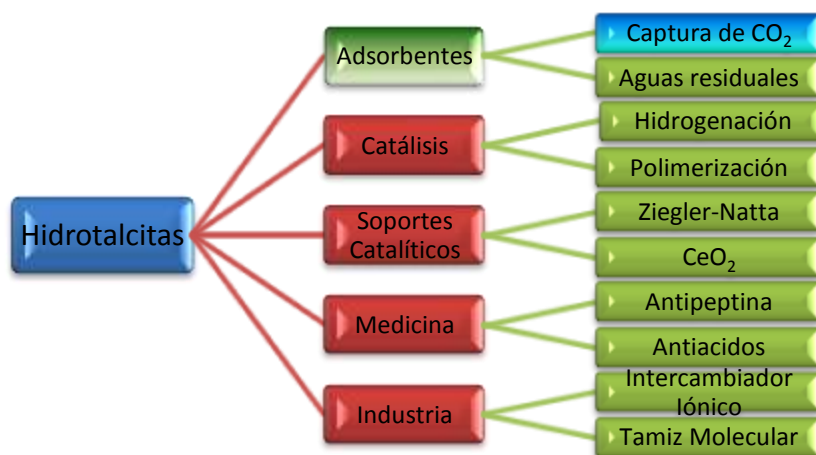


Figura 9. Aplicaciones de los HTlc <sup>[65]</sup>.

#### 1.4.9. Capacidad de sorción de los HTlc y su aplicación a procesos de captura de CO<sub>2</sub>.

Desde el siglo pasado, los HTlc han atraído un gran interés por su capacidad de sorción y su regenerabilidad. Este tipo de materiales antes de que puedan adsorber alguna especie aniónica, el material requiere un proceso de activación. Bajo tratamiento térmico (500°C), los HTlc son convertidos a óxidos mixtos del tipo Mg(Ga)O, por lo que, este material después de su calcinación se encontrará dispuesto para su aplicación en procesos de adsorción. La activación de estos materiales ha sido ampliamente usada para obtener adsorbentes altamente básicos y a su vez para tener un amplio intervalo de aplicaciones <sup>[70-77]</sup>. Una característica típica de los HTlc es la probabilidad de restaurarse o regenerarse vía exposición en solución acuosa, este proceso puede darse incluso a temperatura ambiente. Esta particularidad se debe a que los cationes en los óxidos mixtos provenientes de la calcinación mantienen su posición casi intacta promoviendo que se puedan reestructurar a un HTlc nuevamente.

Rodríguez <sup>[78]</sup> et. al. determinó la capacidad de adsorción de hidrotalcitas comerciales conteniendo diferentes cationes y observó que siempre se mantiene por debajo de 1.0 mmol/g. Trabajos propuestos previamente, sugiere que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre HTlc puede alterarse sustancialmente



controlando la cantidad de cationes di y trivalentes en el material <sup>[79,80]</sup>. Diferentes autores han concluido que la adsorción máxima de un HTlc resulta al encontrar relaciones 1:1 de metales di y trivalentes en la estructura. Reijers <sup>[81]</sup>, corroboró el efecto antes mencionado variando la relación de metales Mg/Al, así como la temperatura de adsorción.

#### 1.4.10. Efecto del H<sub>2</sub>O en la capacidad de sorción de HTlc.

Se ha reportado que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en las HTlc se ve favorecida en presencia de vapor de agua. Cuando un quimisorbente es expuesto a una mezcla de CO<sub>2</sub> y vapor de agua con presiones parciales de 0.3 y 10 bar respectivamente, la capacidad de CO<sub>2</sub> incrementa sustancialmente de 0.59 a 0.76 mmol/g a 400°C <sup>[81]</sup>. Ello conlleva a pensar que la capacidad de adsorción está directamente relacionada con las presiones parciales de los componentes que formen el gas que estará en contacto con los materiales, así como con la temperatura de operación del sistema. Por otro lado, el efecto que genera el agua para aumentar esta capacidad de captura se debe a la activación de sitios de adsorción que parcialmente se dan a altas temperaturas <sup>[82]</sup>. Alpay et. al. <sup>[83]</sup>, quien desarrolló un trabajo en donde se perciben estos efectos, se percató que los HTlc que poseen capacidades de adsorción de 0.8 y 0.9 mmol/g son los que se sometieron a un efluente gaseoso con alto porcentaje de humedad a temperaturas entre 200 y 300°C.

La adsorción de CO<sub>2</sub> no siempre es favorable para el proceso de captura, para ciertas condiciones de operación, la captura se ve afectada debido a la presencia de las moléculas de agua. Trabajos realizados por Rodríguez y colaboradores <sup>[78]</sup> hacen referencia al efecto inhibitor del agua en el proceso de captura, para hidrotalcitas comerciales y sintéticas. Es a 200°C en donde la capacidad de captura disminuye a 0.4 mmol/g debido a la formación de bicarbonatos lo cuales se forman por efecto de la reacción de los iones carbonato con el metal divalente (Mg<sup>+2</sup>) que conforma la estructura del HTlc.





#### 1.4.11. Efecto de la presencia de un metal alcalino en los HTlc.

La capacidad de sorción en los HTlc puede ser mejorada por la impregnación de un metal alcalino. Recientemente, Reijers y colaboradores <sup>[81]</sup> han incorporado potasio a la estructura de HTlc mediante el empleo de carbonatos de potasio como precursores, este material impregnado incrementa la basicidad del sorbente, lo cual es favorable para el proceso de captura de compuestos ácidos tales como el CO<sub>2</sub>. Oliveira y colaboradores <sup>[88]</sup> han determinado que la capacidad de captura de un material dopado con un metal alcalino puede generar una ganancia en peso entre 5-8 veces más respecto a un material no impregnado durante las pruebas de sorción de CO<sub>2</sub>, así como la presencia de este metal promueve que la cinética de sorción en los HTlc sea más rápida, lo cual beneficia ampliamente los procesos de sorción. La estabilidad térmica del material también se ve mejorada en presencia del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y otros carbonatos metálicos. Todas las propiedades favorables ya mencionadas que genera el incorporar un metal alcalino a los HTlc permite centrarnos en el empleo de nuevos agentes precursores como lo son los hidróxidos de Li, Na y K con la finalidad de mejorar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>.

Actualmente, no hay trabajos reportados en donde los HTlc sean dopados con hidróxidos de K, Na y Li vía impregnación incipiente, los cuales a su vez sean probados en procesos de captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas y en presencia de humedad. Bajo estas condiciones y empleando estos agentes promotores de basicidad, se busca mejorar la capacidad de captura de los HTlc nativos aumentando el número de sitios básicos (efecto visualizado por Hufton <sup>[82]</sup>), los cuales serán receptores de moléculas ácidas tipo CO<sub>2</sub>, así como, mejorar las propiedades térmicas del material. Es importante considerar el efecto que observa Alpay <sup>[84]</sup> en los HTlc al someterlos a flujos con alto porcentaje de humedad. Cabe destacar que estos trabajos son realizados a altas temperaturas. Debido a lo reportado por Rodríguez <sup>[80]</sup>, tendremos que ver el efecto inhibitorio de la humedad en los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en los materiales por efecto de la formación de



especies carbonatos metálicos generada por efecto de la regeneración parcial de la estructura de la HTlc.

Recientemente, se han desarrollado trabajos en los que las hidrotalcitas son modificadas con  $K_2CO_3$ , lo que promueve una mayor capacidad de sorción de  $CO_2$ <sup>[84-86]</sup>. La impregnación con  $K_2CO_3$  genera un efecto básico en los HTlc incrementando la sorción de moléculas ácidas de  $CO_2$ . Ebner, Lee y Oliveira<sup>[86-88]</sup>, estudian el efecto de la incorporación de sitios básicos en la región interlamina, observando que la capacidad de sorción puede ser entre 5-8 veces mayor que para un HTlc no impregnado, generando también alta estabilidad térmica en el material<sup>[87]</sup>.

### 1.5. Hipótesis.

Los materiales tipo hidrotalcita, tales como el  $Mg-Ga-CO_3$ , al ser impregnados con los aniones  $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $K^+$  generan sitios básicos, los cuales propician una mayor capacidad de captura de  $CO_2$  durante las pruebas de regeneración y captura realizadas a temperaturas moderadas (40-80°C) y considerando ambientes húmedos (80% de HR). La capacidad de regeneración y captura en las atmósferas  $H_2O-N_2$  y  $CO_2-H_2O$ , también se favorece por efecto de la activación de los sitios de adsorción por acción del tratamiento térmico al que son sometidos los materiales.



## 1.6. Objetivo.

Impregnar los HTlc ( $\text{Mg-Ga-CO}_3$ ) con metales alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en 5, 20 y 40% mol respectivamente, así como, evaluar las propiedades térmicas de los materiales obtenidos post-impregnación, tales como, regenerabilidad en ambientes húmedos usando como gas de arrastre  $\text{N}_2$  y captura de  $\text{CO}_2$  en una mezcla gaseosa  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

### 1.6.1. Objetivos particulares.

1. Impregnar con metales alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) la hidrotalcita  $\text{Mg-Ga-CO}_3$  empleando el método de impregnación por mojado incipiente.
2. Evaluar las condiciones óptimas de regenerabilidad y captura en los materiales nativos y activados en atmósferas de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$  y  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .
3. Determinar la capacidad de regeneración y captura de los HTlc impregnados con cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y activados térmicamente, en atmósferas de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ .
4. Evaluar el efecto que tiene la presencia del metal alcalino en las HTlc post-regeneración y captura respecto a los HTlc nativos.



## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA

#### 2.1. Preparación del HTlc $[Mg_{1-x} Ga_x (OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ .

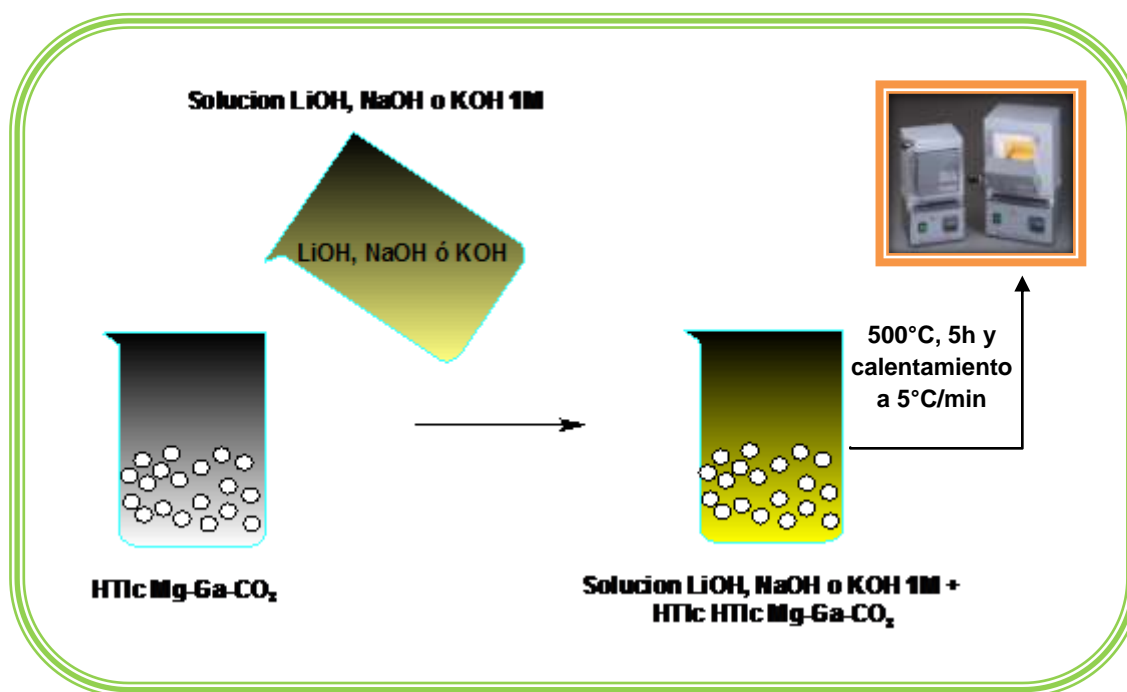
El HTlc que se usó para el desarrollo de este proyecto de tesis fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por lo que solamente se hablará a manera general cuál fue la metodología de síntesis que ellos emplearon para la obtención de este material.

La preparación de la hidrotalcita se llevó a cabo usando el método de coprecipitación, la cantidad de reactante es la única variable que se modificada para obtener la relación deseada, todas las otras condiciones son las mismas para la síntesis. Agua desionizada es empleada en todos los experimentos sin ningún tratamiento adicional. La síntesis de la hidrotalcita con Mg/Ga= 3 se obtuvo como se muestra a continuación: primero, una solución acuosa que contiene 11,17 g (27.6 mmol) de  $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 20.48 g (79.9 mmol) de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en  $100 \text{ cm}^3$  de agua es preparado. Después de esto, 2.76 g (20 mmol) de  $K_2CO_3$  y 15.19 g (270.72 mmol) de KOH en  $300 \text{ cm}^3$  de agua son disueltos para hacer una segunda solución. Esas dos soluciones son adicionadas gota a gota en un matraz que contiene  $200 \text{ cm}^3$  de agua a  $40^\circ\text{C}$  en agitación vigorosa. La velocidad de adición de las dos soluciones es controlada en función del pH (11-12), que es monitoreado continuamente a lo largo del proceso de coprecipitación con mediciones del mismo. Después de completar la adición de la solución, el gel blanco obtenido es inmediatamente lavado varias veces y separado en una centrifuga. Posterior a ello, la pasta blanca es secada en un horno en flujo de aire a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas. Finalmente, un sólido blanco es obtenido teniendo un rendimiento del 76% aproximadamente <sup>[69]</sup>.

#### 2.2. Impregnación de Li, Na y K en el HTlc $[Mg_{1-x} Ga_x (OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ .

La impregnación de los materiales se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente. Primeramente, se prepararon las soluciones de LiOH, NaOH y KOH con

concentraciones 1M (concentración elegida a conveniencia debido al volumen necesario para llenar los poros del material) respectivamente. Posteriormente se determinó la cantidad necesaria del HTlc para impregnarlo en 5, 20 y 40 % mol del metal (Li, Na y K) teóricamente (ver Figura 10).



**Figura 10.** Impregnación de los materiales por el método de mojado incipiente.

Los sólidos obtenidos se sometieron a un proceso de activación térmica (Calcinación) a 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min, todo ello, con la finalidad de determinar sus propiedades regenerativas y de captura de CO<sub>2</sub>.

## 2.3. Técnicas de caracterización.

### 2.3.1. Difracción de rayos-X.

Indudablemente, difracción de rayos-X es una de las técnica de caracterización mas importantes para el análisis de los HTlc, esta, ha sido empleada desde la primera parte del siglo XX para identificar estos materiales cristalinos y para la



determinación de su estructura. El fenómeno de difracción de rayos-X implica conocer las propiedades de los rayos-X, la interacción que estos tienen con la materia, el método en el que serán empleados, etc. todos estos aspectos permiten visualizar el porque de su aplicación en nuestro trabajo.

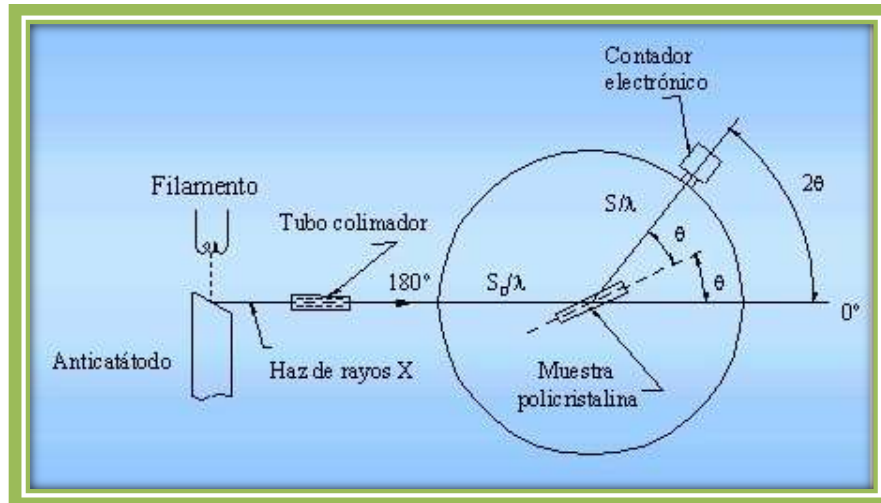
### **2.3.1.1. Difracción de rayos-X por el método de polvos.**

La difracción de rayos-X en los polvos cristalinos fue puesta de manifiesto por primera vez en Alemania por P. Debye y P. Scherrer (1916) y casi simultáneamente por A. W. Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno se convierte rápidamente en técnica experimental de uso extendido, dados los numerosos campos de aplicación que se encuentran para el estudio de las sustancias cristalinas. Actualmente, la técnica constituye una habitual herramienta de trabajo de extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, debido a su carácter polifacético en cuanto se refiere a la variedad de información que proporciona al emplear esta técnica mediante el uso del difractómetro <sup>[89]</sup>.

En este tipo de difractómetros, los rayos X provienen de un tubo sellado convencional con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir en la muestra.

El barrido se realiza sincronizadamente  $\theta$ - $2\theta$  (es decir que mientras la muestra avanza un ángulo  $\theta$  el detector avanza un ángulo  $2\theta$ ). De esta forma en todo momento se mantiene la geometría antes mencionada y el haz difractado es recogido por el detector cuando se alcanza la condición de Bragg.

En la Figura 11 se observa la configuración típica correspondiente a un difractómetro de polvo. El haz que diverge desde el tubo de rayos X es difractado en la muestra formando un haz convergente el cual pasa a través de un colimador para finalmente ser interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es registrado a través de un patrón de difracción en el que se grafica intensidad (cuentas por segundos) en función del ángulo  $2\theta$  (grados).



**Figura 11.** Esquema de un difractómetro para polvos.

Esta técnica de caracterización se empleó para determinar la estructura de los HTlc Mg-Ga- $\text{CO}_3$  proporcionados por el IMP, así como, para corroborar la fase periclase obtenida al calcinar los HTlc a  $550^\circ\text{C}$ . Por otra parte, mediante el uso de la misma técnica se identificó la formación de compuestos o fases provenientes del proceso de regeneración total o parcial y captura de  $\text{CO}_2$  de los materiales (HTlc).

Los difractogramas presentados en este trabajo fueron obtenidos en un difractómetro BRUKER axs modelo D8 Advance el cual está acoplado a un tubo de rayos-X con ánodo de cobre ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) operado a 35 kV y 30 mA. La longitud de onda  $K\alpha$  es seleccionada con un monocromador de haz y los compuestos para cada uno de los materiales son identificados a manera convencional usando la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### 2.3.2. Análisis térmicos.

El análisis térmico puede ser definido como la medición de las propiedades físicas y químicas de los materiales como una función de la temperatura. En la práctica, el término de análisis térmico es usado para determinar solo ciertas propiedades



específicas de los materiales tales como entalpia, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica <sup>[90]</sup>.

Los dos análisis térmicos más usados son: análisis termogravimétrico (de sus siglas en inglés TGA) que mide el cambio de peso de una muestra como función de la temperatura o el tiempo, y análisis térmico diferencial (de sus siglas en inglés DTA), que mide la diferencia en temperatura,  $\Delta T$ , entre una muestra y un material de referencia como función de la temperatura. Una técnica que está estrechamente relacionada a DTA es la calorimetría diferencial de barrido (de sus siglas en inglés DSC). En DSC, se realizan mediciones cuantitativas de los cambios de entalpia que ocurren en una muestra como función de su temperatura o tiempo.

A través de los equipos modernos de análisis térmico, pueden ser empleadas diferentes técnicas simultáneamente, es decir, puede ser analizada la misma muestra al mismo tiempo por dos o más técnicas de las ya mencionadas, como es el caso de TGA-DTA, etc.

En esta sección se describirá detalladamente el principio básico del análisis termogravimétrico ya que esta técnica de caracterización fue ampliamente usada para los procesos de regeneración y captura de CO<sub>2</sub>.

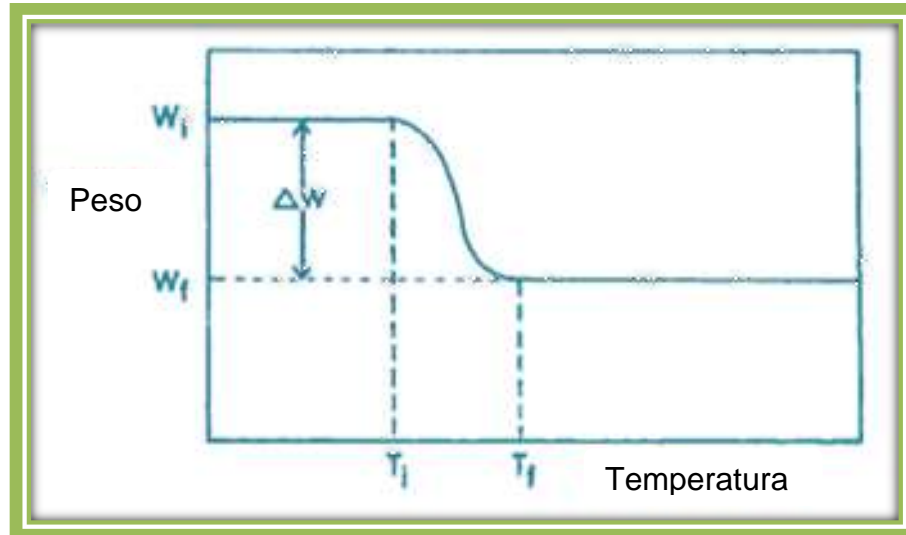
### **2.3.2.1. Análisis Termogravimétrico.**

Termogravimetría es una técnica para medir el cambio en peso de una sustancia como una función de la temperatura o el tiempo. Los resultados usualmente aparecen como un gráfico continuo llamado termograma. Un esquema típico de una reacción de descomposición en un solo paso se muestra en la Figura 12. La muestra, usualmente de unos cuantos miligramos en peso, es calentada a una velocidad constante, típicamente en un intervalo de 1 a 20°C/min, y tiene por tanto un peso constante  $W_i$ , hasta que se empieza a descomponer a temperatura  $T_i$ . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición usualmente toma lugar bajo un intervalo de temperaturas que van desde  $T_i$  a  $T_f$ , una segunda



muestra de peso constante es entonces observada por encima de  $T_f$ , que corresponde al peso de residuo  $W_f$ . Los pesos  $W_i$ ,  $W_f$  y la diferencia en peso  $\Delta W$  son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambios de composición, etc. por el contrario, las temperaturas  $T_i$  y  $T_f$  depende de las variables tales como velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (ejemplo, tamaño de partícula) y la atmósfera que se emplee en la cámara (región en donde se llevará a cabo el análisis de la muestra) <sup>[90]</sup>.

Los efectos de la atmósfera pueden ser dramáticos, por ejemplo para una descomposición en donde el material se comporta diferente en presencia de una atmósfera no inerte.



**Figura 12.** Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición que se llevó a cabo en un solo paso <sup>[90]</sup>.

Para el desarrollo de este proyecto de tesis la técnica de termogravimetría fue empleada para determinar diversas propiedades en los HTlc tales como:

- ✚ Capacidad de regeneración de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> calcinados
- ✚ Cambios estructurales y generación de nuevas fases debidas a la presencia de distintas atmósferas gaseosas (H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) a los que son sometidos los HTlc.



- ✚ Determinación de las condiciones favorables para el proceso de regeneración y captura de CO<sub>2</sub>.
- ✚ Estabilidad térmica de los materiales y análisis cuantitativo de la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> en los HTlc.

El equipo empleado para caracterizar los materiales térmicamente fue el Q5000SA de TA Instruments. Este sistema opera bajo condiciones controladas de temperatura (de temperatura ambiente hasta 85°C), humedad (0-80% Humedad Relativa) y flujo del gas de arrastre (100 ml/min). Cuenta con una termobalanza ultra sensible, así como, con una cámara de humedad que mantiene una atmósfera uniforme en la muestra permitiendo que los materiales (HTlc) puedan regenerarse in-situ empleando condiciones controladas. La masa requerida para el análisis se encuentra en el intervalo comprendido entre 0.5 y 10 mg.

Los experimentos realizados por esta técnica en algunos casos fueron repetidos, esto con la finalidad de poder tener certeza del comportamiento atípico y la tendencia que presentaron algunos materiales respecto a los fenómenos de sorción.

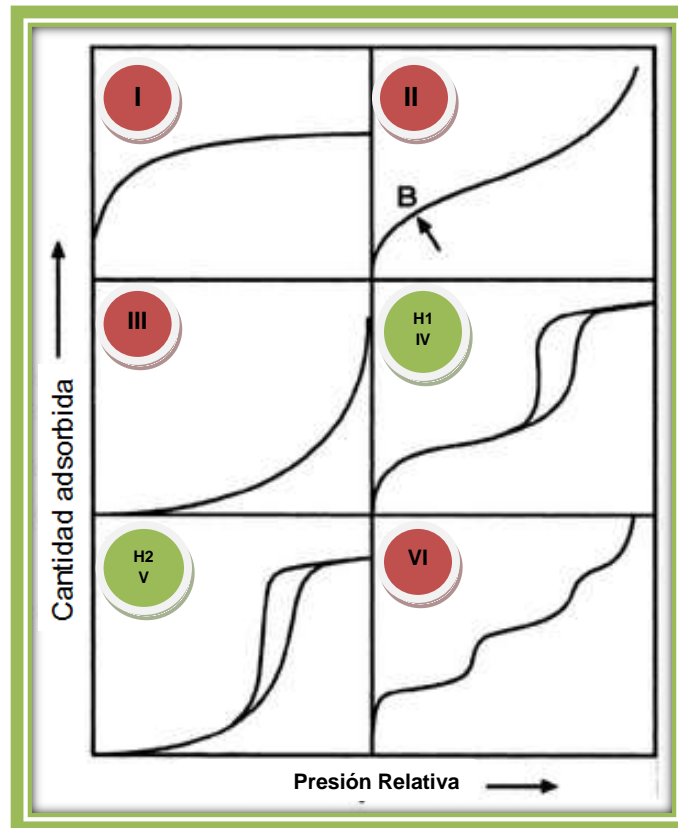
### 2.3.3. Adsorción de Nitrógeno.

Adsorción de nitrógeno representa la técnica más ampliamente usada para determinar el área superficial y la textura de los poros de diferentes materiales. El punto de inicio es la determinación de las isothermas de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido respecto a su presión relativa, en condiciones criogénicas (-196 °C).

La forma de las isothermas depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo a la IUPAC, las isothermas se clasifican en seis tipos, pero solo 5 de ellos son los que se encuentran más usualmente (I, II, III, IV y V) (ver Figura 13).

La desorción del adsorbato, se logra después de la saturación, es exactamente lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación del adsorbato en los materiales de tipo mesoporosos se logra a presiones más bajas que en condensación capilar, lo

cual genera una histéresis. Esto es debido a la forma de los poros. Cuatro tipos de lazos de histéresis han sido reportados, acorde a la clasificación de la IUPAC pero dos nuevamente son los más comunes (H1 y H2) (ver figura 13).



**Figura 13.** Isothermas de adsorción y lazos de histéresis típicos usualmente detectables por adsorción de  $N_2$ .

### 2.3.3.1. Método BET (Área superficial).

Dentro de los métodos para análisis de área superficial encontramos el modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940 <sup>[91,92]</sup>, esta es la herramienta más empleada para la obtención del volumen en monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato. El área superficial ( $A_s$ ) de los sólidos está dada por la ecuación:

$$A_s = \left( \frac{V_M}{22414} \right) * N_a * \sigma \quad (5)$$



Donde  $N_a$  es el número de Avogadro y  $\sigma$  es el área cubierta por las moléculas de nitrógeno. El valor de  $\sigma$  generalmente corresponde a  $0.162 \text{ nm}^2$  [93-98].

$V_M$  puede ser estimado por los tres parámetros de la ecuación BET, asumiendo que:

1. El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme en lo que concierne a la adsorción).
2. Las interacciones de las moléculas adsorbidas son despreciables.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse por sí mismo.
4. El calor de adsorción de todas las monocapas es igual excepto el de la primera que es igual al calor de condensación.

### 2.3.3.2. Método BJH (Volumen y distribución de tamaño de poros).

Muchos métodos basados en la ecuación de Kelvin, han sido desarrollados para describir la adsorción capilar de los procesos de condensación que toman lugar en los materiales mesoporosos.

Citaremos el método propuesto por Barrer, Joyner y Halenda (método BJH) [99]. El método BJH es el más ampliamente usado para el cálculo del volumen de materiales mesoporosos, así como para determinar la distribución de porosidad en el mismo tipo de materiales. Este ha sido designado por la American Society for Testing and Materials (ASTM) como el método estándar D 464/87 que es comúnmente empleado por instrumentos comerciales para mejorar los cálculos antes mencionados realizados a materiales mesoporosos.

El modelo es simple [93,97,100]. En la región de condensación capilar ( $p/p_s > 0.4$ ), cada incremento de presión causa un incremento del espesor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro y promueve la condensación capilar en los mismos teniendo un núcleo de tamaño  $r_c$  definido por la ecuación de Kelvin:



$$\ln\left(\frac{p}{p_s}\right) = -\frac{(2 * \gamma * W_m * \cos\theta)}{RT r_c} \quad (6)$$

Donde  $r_c$  representa el radio para poros cilíndricos,  $(p/p_s)$  es la presión relativa, la distancia entre las paredes para la separación entre los poros formados es  $\gamma$ , la tensión superficial,  $W_m$  es el volumen molar y  $\theta$  es el ángulo de contacto.

Entonces, el método proporciona la distribución del volumen de poro con respecto al tamaño del poro, la elección de un modelo geométrico para los poros (poros cilíndricos) permite el cálculo del área superficial específica (la superficie de las paredes de los mesoporos) como una función del tamaño de poro <sup>[93,99]</sup>. Desafortunadamente, la necesidad de asumir un modelo geométrico afecta en la obtención del área superficial más fuertemente que para el caso de la obtención del volumen de poro, y el resultado por consiguiente tendrá que ser confirmado por otros métodos para el cálculo de la misma, lo que concluye que este método en particular (BJH) predice correctamente el volumen y el tamaño de poro pero el cálculo del área superficial por el mismo no es confiable.

Los métodos antes mencionados se emplearon para determinar el área superficial de los HTlc, así como, la distribución del tamaño de poro y su volumen. El equipo empleado para determinar las propiedades ya mencionadas es el Belsorp-mini II de BEL Japan. Tiene una sensibilidad de medición de 0.35-200 nm en diámetro de poro y para determinar área superficial es de 0.01 m<sup>2</sup>/g como área mínima de detección. Previo a las mediciones, las muestras se someten a pretratamiento térmico en el equipo Belprep-Vacil de la misma compañía. El pretratamiento se realizó a 75°C durante un lapso de 24 h en condiciones de vacío.

#### 2.3.4. Espectroscopia Infrarroja.

La espectroscopia infrarroja (IR) es una rápida y relativamente barata técnica espectroscópica para la determinación y elucidación estructural. Típicamente, la espectroscopia IR no provee suficiente información para determinar completamente la estructura. Sin embargo, la espectroscopia IR muestra que



grupos funcionales están presentes, y diferentes análisis adicionales pueden proporcionar algunos datos de conectividad (ej. Arreglo de los grupos vecinos o secundarios en un compuesto).

La espectroscopia IR funciona suponiendo que los enlaces covalentes de los compuestos se comportan como un resorte. Los enlaces/resortes vibran a diferentes energías, ya que los enlaces poseen diferentes resistencias a vibrar y masas unidos a ellos. Como la energía electromagnética se introduce en la molécula proveniente de una fuente externa (tal como un espectrómetro IR), diferentes energías causan que diferentes modos de vibración aparezcan. Las vibraciones de mayor energía son vibraciones donde los átomos se mueven a lo largo del enlace apartándose uno del otro. Puede haber tensiones simétricas, tensiones asimétricas, deformaciones en el plano y fuera del plano de un grupo de átomos.

Las diferentes energías de excitación, son detectadas y el resultado es un espectro IR que es único para cada molécula. Cuando analizamos un espectro estamos típicamente interesados en dos características básicas que son la intensidad del pico y su localización.

El espectrómetro utilizado para la caracterización de los materiales por Infrarrojo fue de la compañía Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 FT-IR.

### **2.3.5. Microscopia electrónica de barrido.**

El microscopio electrónico de barrido (por sus siglas en inglés, SEM) es un instrumento para obtener imágenes tridimensionales (micrografías) debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las micrografías se puede apreciar la estructura de las muestras a nivel del orden nanométrico detallando sus características morfológicas, topográficas y texturales. Dentro de la amplia variedad de aplicaciones que tiene esta técnica de caracterización podemos mencionar que puede contemplar a materiales orgánicos (bacterias,



tejidos, músculo, células, neuronas, etc.) y materiales inorgánicos (metales, aleaciones, plásticos, vidrios, etc.)<sup>[90]</sup>.

Un equipo SEM está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos-X, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. La muestra se coloca en el portamuestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional.

El microscopio electrónico de barrido que se empleó para observar la morfología de los HTIc impregnados con Li, Na y K en 5, 20 y 40% mol del metal es de la firma Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440. Debido a que las muestras analizadas son materiales no conductores, se recubrieron con oro mediante la técnica de efecto Joule por plasma, generando de esta manera una conductividad superficial en los HTIc, para así, poder aplicar el análisis por SEM.

#### **2.4.6. Espectroscopia de emisión óptica con fuente de plasma ICP-OES.**

##### **2.4.6.1. El plasma.**

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón que se utiliza en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad. Los iones argón, una vez que se han formado en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente.

##### **2.4.6.2. Aplicaciones de la espectroscopia-ICP.**

La técnica de espectroscopia de emisión óptica con fuente de plasma (ICP-OES) posee un gran número de aplicaciones dado su carácter multielemental,



permitiendo el análisis de casi todos los elementos químicos en muestras diversas, limitada únicamente por la necesidad de emplear muestras en estado líquido. Así esta técnica presta un servicio indiscutible para el análisis de cualquier muestra en este estado.

La instrumentación empleada para el análisis elemental fue un espectrómetro de Perkin-Elmer modelo 7300-DV, con un flujo de 15 L/min de plasma, así como, con una radiofrecuencia de trabajo de 1300 W y dosificando la muestra a razón de 1.5 ml/min.

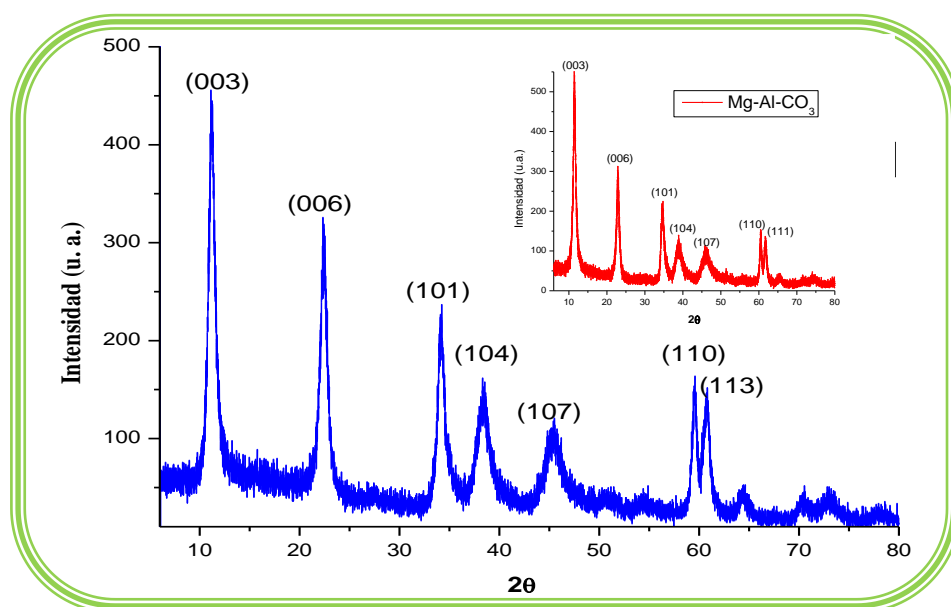


## CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Análisis estructural del HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nativo por XRD y FTIR.**

La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para determinar la estructura de los materiales nativos, así como para aquellos que mostraron los mejores resultados al ser sometidos a procesos de calcinación y posteriormente al ser probados en el proceso de regeneración y captura de  $\text{CO}_2$ . En la Figura 14 se muestra el difractograma correspondiente a la estructura del HTlc original o nativo, en donde la identificación de las fases corrobora que los planos de difracción corresponden a la hidrotalcita tipo  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con grupo espacial R-3m y con parámetros de red  $a = 3.054 \text{ \AA}$  y  $c = 22.810 \text{ \AA}$ .



**Figura 14.** Difractograma de la hidrotalcita  $\text{Mg-Ga-CO}_3$  nativa ( $\text{Mg/Ga}=3$ ).

En el difractograma anterior se observa que los picos correspondientes a los planos de difracción son intensos, lo que demuestra que el material posee cristalinidad a relación  $x=0.25$  ( $\text{Mg/Ga}=3$ ). El patrón obtenido, a su vez, es cotejado con la base de datos cristalográfica proveniente de la ICSD (Inorganic



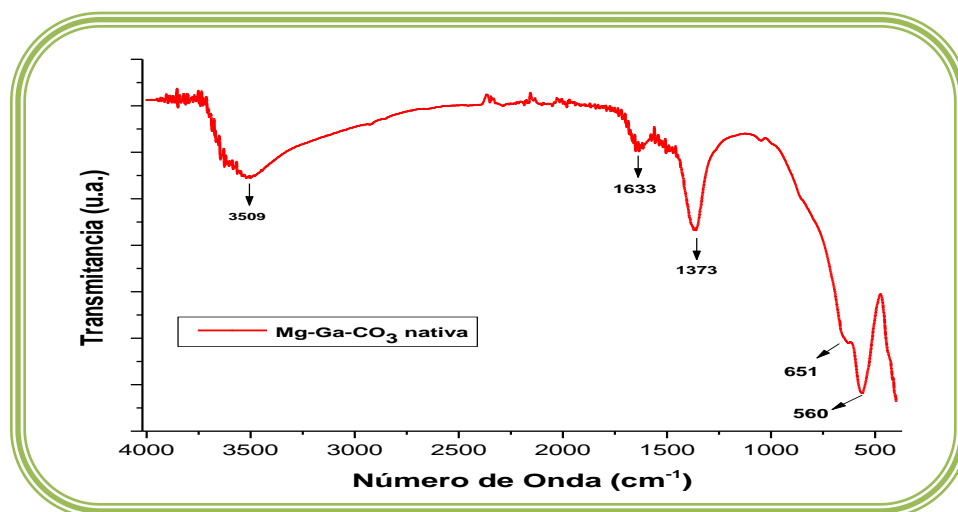
Crystal Structure Database de sus siglas en inglés) que posee el software para análisis estructural de los materiales Diamond versión 3.1 (Tarjeta 96-900-9273), permitiéndonos reafirmar que la fase cristalográfica formada corresponde al HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> con aniones carbonatos ubicados en los dominios interlaminares.

Por otra parte, podemos observar que los planos de difracción son los mismos que para el HTlc Mg-Al-CO<sub>3</sub> (Figura 14), esto es, debido a que estos materiales son isoestructurales. López <sup>[101]</sup> reportó un desplazamiento en los picos de difracción característicos para el HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub>, este corrimiento es generado por dos factores: el primero es debido al radio iónico del Ga (Ga>Al) y el segundo es por efecto del incremento en el espacio interlaminar que genera la presencia del Ga.

Para corroborar la existencia de la estructura del HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub>, en la Figura 15 se muestra el espectro obtenido por espectroscopia IR. El HTlc nativo presenta cinco bandas de vibración características las cuales se muestran en la tabla 3 <sup>[97]</sup>.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Fuente
3509	$\nu$ (OH, H <sub>2</sub> O)	HTlc
1633	Flexión (H <sub>2</sub> O)	HTlc
1373	$\nu$ (CO <sub>3</sub> ) monodentado	HTlc
651	$\nu$ (Mg-O)	HTlc
560	$\nu$ (Ga-O)	HTlc

**Tabla 3.** Asignación de bandas de vibración correspondientes al HTlc.

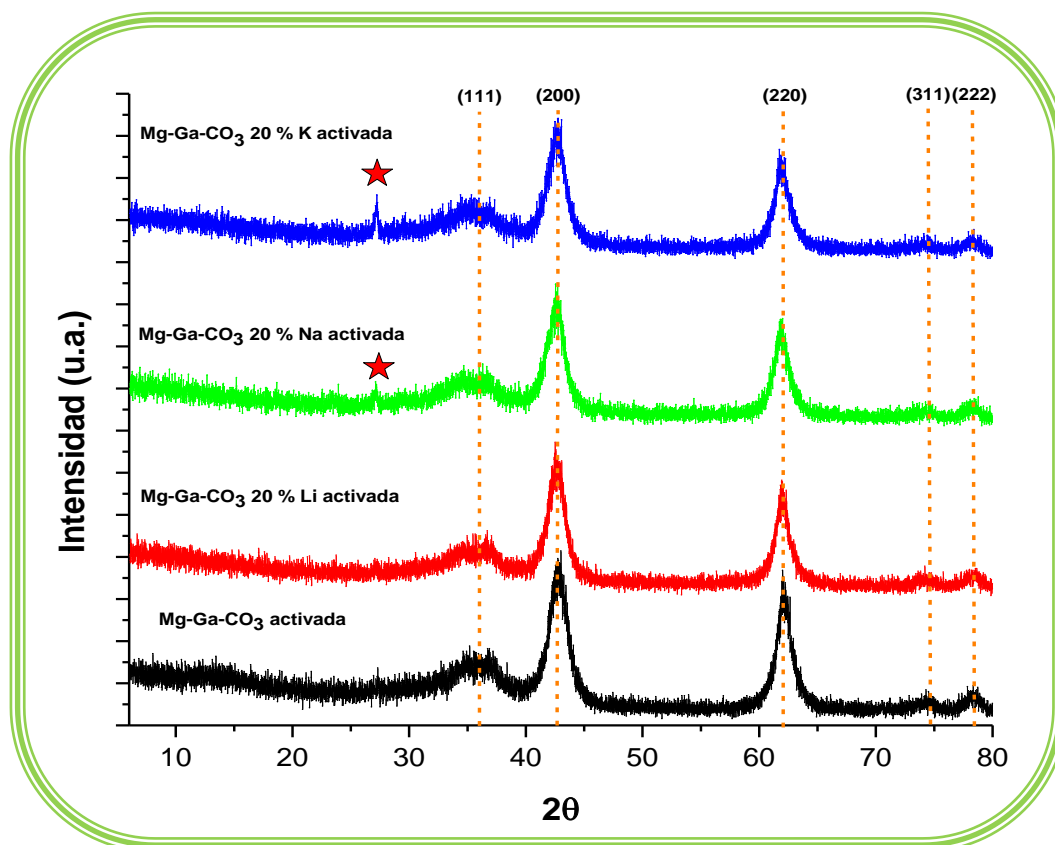


**Figura 15.** FTIR del HTlc nativo Mg-Ga CO<sub>3</sub> relación Mg/Ga=3.

Las bandas de absorción presentadas son referentes a HTlc que contienen carbonatos interlaminares, así como moléculas de H<sub>2</sub>O. Acorde a este resultado obtenido demostramos que la fase determinada por XRD corresponde efectivamente al HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub>.

### 3.2 Análisis estructural por XRD y FTIR de los HTlc [Mg<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>](CO<sub>3</sub>)·5H<sub>2</sub>O impregnados con Li, Na y K y sometidos a proceso de activación.

Los patrones de difracción de rayos-X que se presentan a continuación son de los HTlc impregnados a partir de soluciones de LiOH, NaOH y KOH, los cuales son sometidos a tratamientos térmicos a 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min para ser activados como materiales captore.



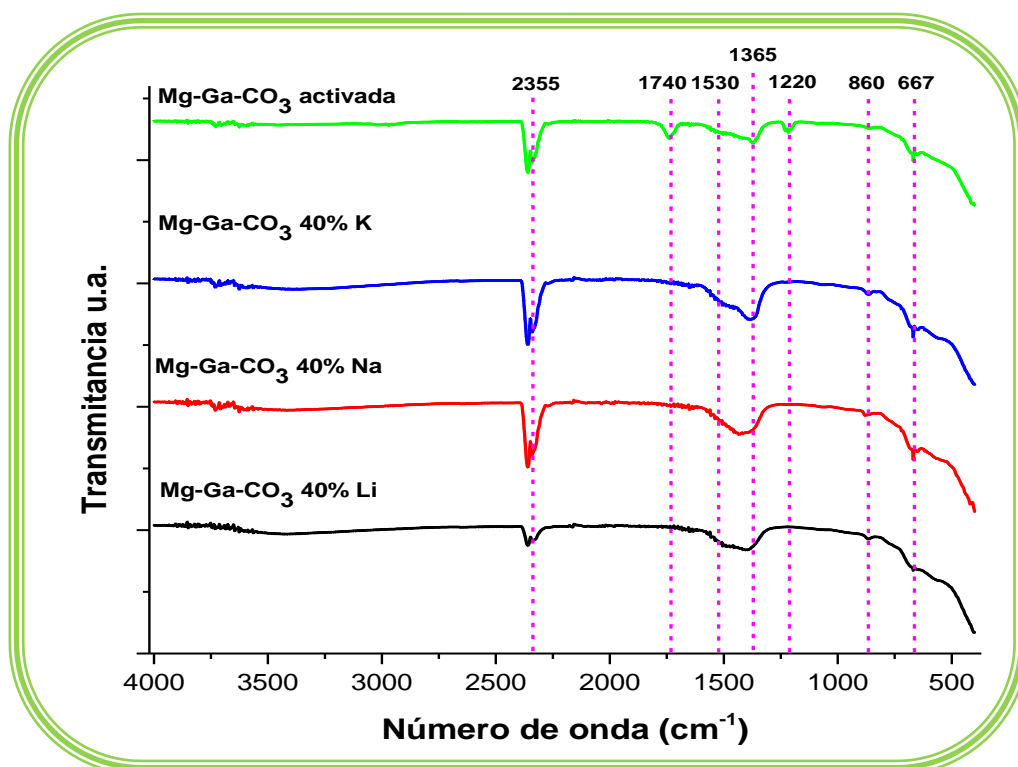
**Figura 16.** Patrón de difracción característico del MgO (periclasa) proveniente de la deslaminación del HTlc y presencia de fases atribuidas al NaOH y KOH (★) impregnados en 20% en mol.



La fase predominante formada post-tratamiento térmico es la correspondiente al óxido de magnesio (Periclusa) reportada por López <sup>[103]</sup>, una estructura altamente estable. Las posiciones  $2\theta = 36^\circ, 42.6, 61.9, 74.3$  y  $78.12$  son nuevamente cotejadas con la base de datos perteneciente a la ICSD, resultando del análisis, que la fase obtenida es efectivamente la referente a la Periclusa (tarjeta cristalográfica 96-901-3272). A su vez, la incorporación del LiOH, NaOH y KOH se ve reflejada en la formación de una nueva fase adicional a la del MgO, esta es la referente al MOH (Donde M= Li, Na y K) (Tarjeta 96-900-8656). Esta estructura acorde a los hidróxidos metálicos solo se observa para el caso de la muestra promovida con Na y K en 20% en mol (Figura 16). Es importante destacar que cuando los HTlc se impregnan en 5% en mol del metal, los picos de hidróxido de Li, Na y K no se perciben, lo cual se atribuye a la baja cantidad presente del metal en el material, generando de esta manera que las intensidades producidas por el fenómeno de difracción se pierdan a nivel de ruido. Por otra parte, la aparición de los picos ya mencionados en el difractograma anterior es más evidente para las muestras impregnadas en 40% en mol respecto a las impregnadas en 20%, esto es debido a que el incremento en el porcentaje de metal permite que la intensidad de los picos se incremente (Anexo 1-a).

La formación de la estructura tipo periclusa después de someter el HTlc a tratamiento térmico se puede observar por FTIR. En la Figura 17, podemos percatarnos que el proceso de deslaminación de los materiales se ve reflejado en la desaparición o atenuación de las bandas vibracionales correspondientes a los grupos hidroxilos ( $3509\text{ cm}^{-1}$ ) y a la pérdida de las moléculas de agua ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ), así como de los iones carbonato ( $1365\text{ cm}^{-1}$ ), ello conlleva al colapso de la estructura tipo laminar convirtiéndola de esta forma en la fase tipo Mg(Ga)O ( $860$  y  $667\text{ cm}^{-1}$ ). La banda de absorción que se presenta en  $2355\text{ cm}^{-1}$  corresponde al  $\text{CO}_2$  ambiental presente al realizar el análisis por FTIR. En  $1530$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$  para el caso del HTlc activado, se observan dos vibraciones asimétricas características de los enlaces O-C-O y C-OH respectivamente, las cuales son atribuidas a la formación de especies carbonatos unidentados y bicarbonato, esto se genera

debido a que durante el proceso de calcinación, los carbonatos migran hacia la superficie, dando lugar a la formación de las especies ya mencionadas.



**Figura 17.** Espectros de la estructura correspondiente a la periclasa, obtenida por tratamiento térmico de las muestras impregnadas con Li, Na y K.

Por esta técnica de caracterización no pudimos percatarnos de la presencia de los hidróxidos de Li, Na y K, ya que no se ve un cambio aparente de los espectros por la adición de los mismos respecto al espectro referente al material activado sin la presencia del metal.

### 3.3 Cuantificación del metal por ICP de los HTlc impregnados.

Mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES de sus siglas en inglés) determinamos la presencia y el porcentaje en peso de los metales que fueron impregnados en los HTlc.

La Tabla 4 muestra la cuantificación del contenido metálico que posee cada una de los HTlc que fueron impregnados en sus diferentes porcentajes en mol, a



través de esta técnica y mediante su complementación con XRD, pudimos percatarnos de la existencia de los metales alcalinos, por FTIR no fue posible su detección ya que no se observan las bandas de absorción características de los diferentes compuestos impregnados.

Material	% peso de Li	% peso de Na	% peso de K
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -5% LiOH	0.047	----	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -20% LiOH	0.35	----	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -40% LiOH	0.45	----	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -5% NaOH	----	0.29	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -20% NaOH	----	1.79	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -40% NaOH	----	2.5	----
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -5% KOH	----	----	2.09
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -20% KOH	----	----	3.49
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> -40% KOH	----	----	4.66

**Tabla 4.** Cuantificación del metal impregnado en los HTlc.

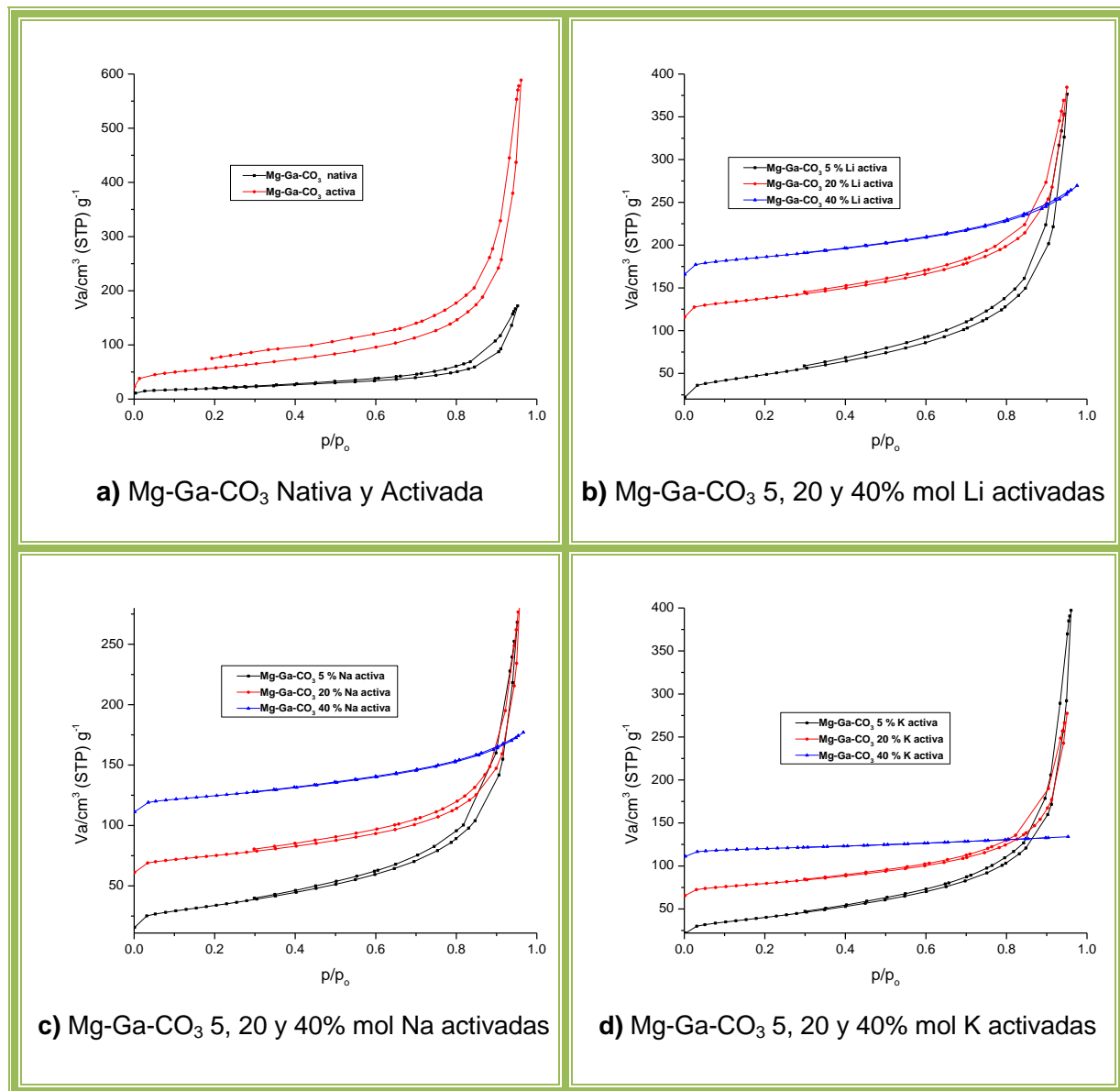
El incremento en peso debido al aumento en el porcentaje de los metales impregnados se hizo evidente en la misma tabla, todos los HTlc impregnados con Li, Na y K presentan la misma tendencia en el análisis realizado por ICP. Por otra parte, era de esperarse que la ganancia en peso tuviera una proporcionalidad respecto al peso molecular de cada elemento (el porcentaje en peso es proporcional al peso molecular de Na, Li y K), este efecto se puede percibir claramente en la misma tabla.

### 3.4 Propiedades texturales de los HTlc nativos e impregnados.

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> relación molar Mg/Ga= 3, calcinados e impregnados con Li, Na y K y sometidos al proceso de activación, son presentadas en la Figura 18. Las isotermas de adsorción mostradas en la misma figura presentan un comportamiento análogo a la isoterma tipo IV acorde a la clasificación realizada por la IUPAC. A su vez, la tendencia que presenta el proceso de desorción genera que la isoterma posea un lazo de histéresis tipo H3, el cual es característico de materiales con partículas en forma de láminas o bien de adsorbentes cuyos poros son abiertos. Por otra parte, en



todas las gráficas mostradas en la Figura 18, las isotermas de adsorción/desorción no poseen una meseta de equilibrio a altas presiones, esto se debe, a que en las condiciones límite de sorción ( $0.95 p/p_0$ ), el material no presenta un equilibrio con el adsorbato ( $N_2$ ), esto se propicia debido a que la presión de saturación no se alcanza, logrando de esta manera que la curva de sorción se mantenga con tendencia ascendente inhibiendo la formación de la meseta de estabilidad que presentan las isotermas tipo IV.



**Figura 18.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  obtenidas en el equipo Bel-Adsorpt-Mini.



Otra peculiaridad destacable en las isotermas presentadas para todas las muestras analizadas por adsorción de nitrógeno, es que, al poseer lazos de histéresis tipo H3, los adsorbentes sólidos mesoporosos se caracterizan por la presencia de fuertes interacciones adsorbato-adsorbente.

Para todas las isotermas representadas en la Figura 18, podemos visualizar que el proceso de desorción comienza inmediatamente después de completar la adsorción. La histéresis también es atribuida a fenómenos de condensación capilar en la mesoestructura. Pequeños cambios aparentes en los lazos de histéresis son observados, esto es debido a la incorporación del agente promotor de captura (Li, Na y K), que modifica sustancialmente las propiedades texturales del material.

En la misma figura, el volumen adsorbido en los materiales presenta un comportamiento de proporcionalidad con el área superficial del material, es decir, a mayor volumen de  $N_2$  adsorbido, el área superficial incrementa. En la Figura 18-a, cuando el HTIc es activado térmicamente la ganancia de volumen adsorbido es mucho mayor respecto al HTIc nativo, esto significa que el material tiene una mayor área disponible para adsorber el  $N_2$ .

Para el caso de 18-b, c y d, los HTIc activados e impregnados en porcentajes de 5, 20 y 40% en mol de Li, Na y K, muestran el mismo efecto, cuando la cantidad de metal impregnado es mayor en el material, el área superficial expuesta para adsorción se ve afectada, de tal manera que, la ganancia en volumen adsorbido disminuye, para así, obtener un resultado de área superficial ( $A_s$ ) menor. Lo mencionado anteriormente puede ser corroborado más detalladamente en la tabla 5, en ella podemos observar el comportamiento textural (área superficial, área de poro y radio de poro) de los materiales en su forma original (HTIc nativo) y después de modificarlos térmicamente y químicamente.





Muestra	BET AREA (m <sup>2</sup> /g)	AREA DE PORO BJH (m <sup>2</sup> /g)	RADIO DE PORO BJH (nm)
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> Nativa	70	68.7	12.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada	201	188.2	12.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Li 5%	171.5	170.7	14
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Li 20%	132.6	130.55	12.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Li 40%	126	94.2	1.7
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Na 5%	119	118.1	14.1
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Na 20%	88.2	85.2	12.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada Na 40%	86.2	63.3	1.88
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada K 5%	141.5	139.2	22.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada K 20%	103.5	96.9	12.2
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> activada K 40%	71.1	26.1	1.66

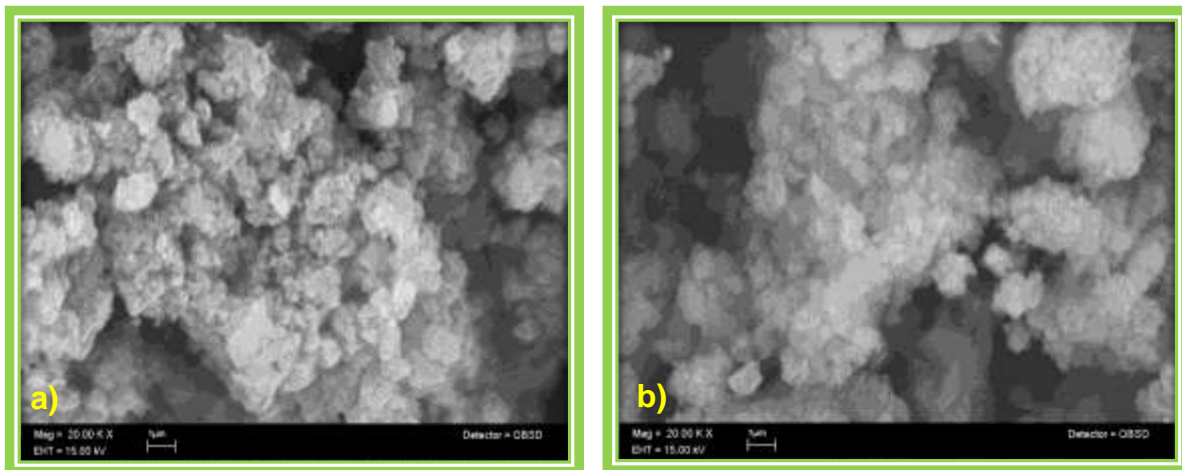
**Tabla 5.** Área superficial BET, área y radio de poro para los HTlc nativos e impregnados.

La Tabla 5 muestra que el área superficial de la HTlc incrementa sustancialmente al ser tratada térmicamente, esto es debido a que las láminas son destruidas a 500°C, con lo que se propicia este incremento. Sin embargo, el radio de poro se conserva en 12.2 nm, esto indica que existe una modificación longitudinal y no transversal en el tipo de porosidad, es decir cambia de tipo rendija a poros abiertos, lo cual se debe a la pérdida de aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup> interlaminares y estructurales.

Por otra parte, para el caso de los HTlc activados e impregnados, las tres propiedades texturales que muestra la misma tabla se ven afectadas por la presencia del agente promotor de basicidad. El tamaño de cada uno de los metales impregnados afecta directamente en el decremento del área superficial, área de poro y radio de poro, esto es debido a que a mayor radio iónico del metal, los poros son cubiertos por el mismo, generando esta disminución considerable de las propiedades ya referidas por efecto del aumento en el porcentaje de metal dopado. Para el caso de las muestras impregnadas con litio, existe una pérdida menor en área superficial (171.5 a 126 m<sup>2</sup>/g) respecto a las dopadas con sodio y potasio (119 a 86.2 y 141.5 a 71.1 m<sup>2</sup>/g respectivamente), este efecto hace presencia también en el área de poro obtenida por BJH, con lo que se corrobora lo ya referido.

### 3.4.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.

Las micrografías obtenidas por SEM de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> nativos y activados se muestran en la figura 19. Podemos percatarnos que la estructura que se forma en cada una de los HTlc es muy diferente, para el HTlc nativo podemos observar que este material tiene una conformación microestructural basada en agregados con tamaños de partícula promedio de 4.3 μm (a)), por otra parte, para la HTlc sometida a tratamiento térmico, la morfología cambia drásticamente formándose partículas cuyos tamaños son muy variantes, de 1.5 hasta 2 μm, obteniéndose a su vez un tamaño de partícula promedio de 1.7 μm (b)).



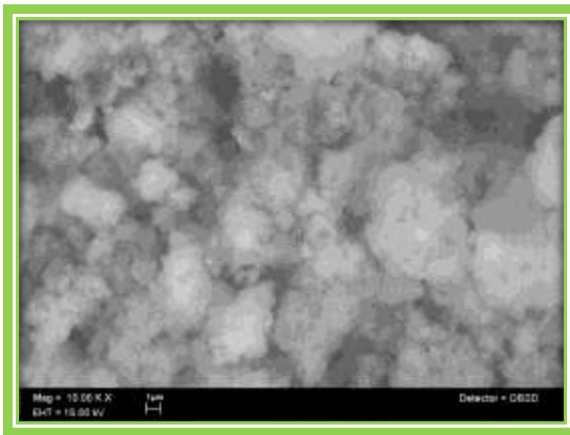
**Figura 19.** Micrografías del HTlc nativo y activado (Conformación microestructural del material a base de agregados de partículas).

El tamaño de partícula observado y calculado a través de la caracterización por microscopía electrónica de barrido fue cotejado con el cálculo realizado a partir de la siguiente ecuación:

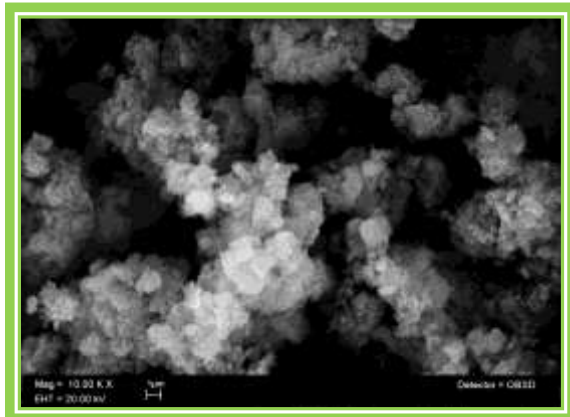
$$l = \frac{6}{\rho * A_s} \quad (7)$$

En donde  $l$  se define como el tamaño de partícula promedio suponiendo una geometría semicircular o cubica de las partículas,  $\rho$  es la densidad del HTlc y  $A_s$  es el área superficial obtenida por el método BET, cuyos datos son mostrados en la tabla 5. Los resultados de la comparación arrojan una similitud en los valores

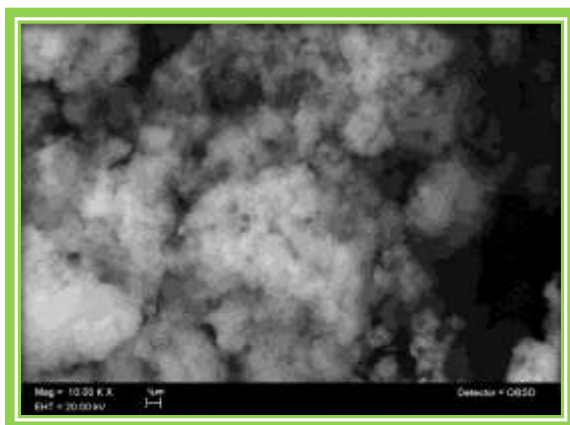
encontrados por mediciones realizadas en las micrografías y por la aplicación de la fórmula anterior.



a) Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 40% Li activada



b) Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 40% Na activada



c) Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 40% K activada

**Figura 20.** Micrografías de los HTlc activados e impregnados con Li, Na y K.

Para los HTlc mostrados en la figura 20 que fueron impregnados con Li (a)), Na (b)), y K (c)) en un 40% mol y sometidos a tratamiento térmico, no se ve un cambio aparente en la morfología de los materiales. Las propiedades microestructurales de los HTlc activados tales como, el tamaño de partícula se ve afectado al incorporar la fase metálica, el incremento en el tamaño es de 1.5 a 2.31  $\mu\text{m}$  para el HTlc con Li en 40% mol, de 1.5 a 3.37  $\mu\text{m}$  para la correspondiente Na y para la dopada con K el incremento va de 1.5 a 4.1  $\mu\text{m}$ .

El incremento en el tamaño de partícula mostrado en las imágenes obtenidas por SEM para los HTlc impregnados con Li, Na y K en 40% mol, produce que disminuya el área superficial de los materiales generando una tendencia inversa, lo cual se propicia por la pérdida de porosidad.

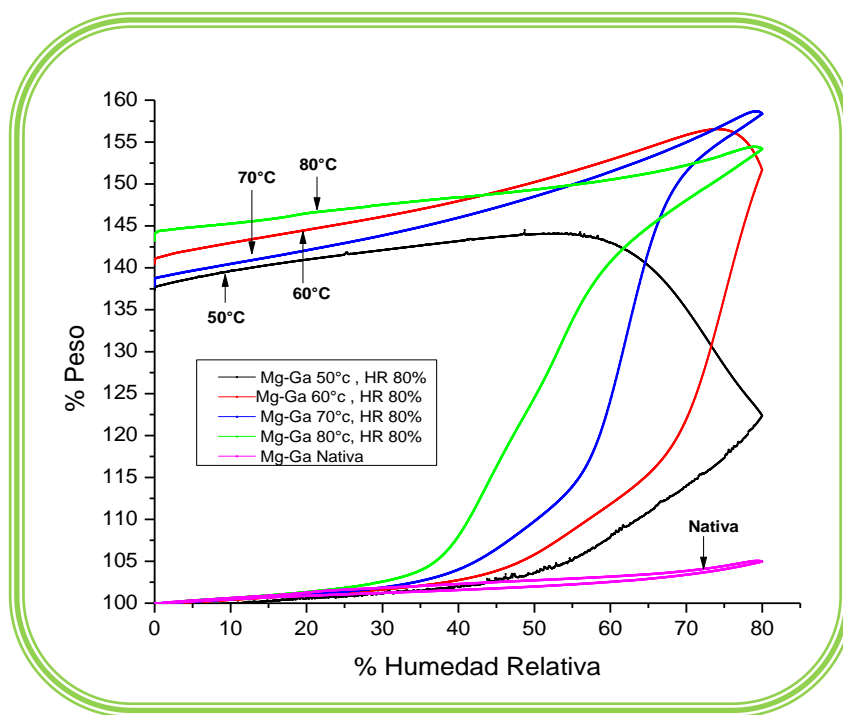
Refiriéndonos ahora a la HTlc activada respecto a los HTlc activados e impregnadas (Figura 19 b) y 20), nuevamente no se aprecia un cambio morfológico drástico en los materiales.



En las micrografías obtenidas para las muestras impregnadas con Li, Na y K en 5 y 20% mol, se observan los mismos efectos presentados anteriormente en las HTlc con 40% mol de los metales ya referidos.

### 3.5 Determinación de condiciones óptimas de regeneración estructural del HTlc $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en flujo de $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ .

Para establecer las condiciones más favorables de regeneración y captura para el sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ , se realizó un análisis termogravimétrico para las hidrotalcitas activadas. El parámetro que se modificó para el análisis fue la temperatura de regeneración en el intervalo comprendido entre 50-80°C. La termobalanza del equipo se mantuvo en condiciones controladas de temperatura y variando la humedad relativa (HR) de 0 a 80% para adsorción y para la desorción de 80 a 0%, valores favorables para la regeneración de acuerdo a lo reportado por Pfeiffer y colaboradores <sup>[104]</sup>. El flujo del gas de arrastre ( $\text{N}_2$ ) usado para los experimentos fue de 100 ml/min.



**Figura 21.** Termograma que representa la regeneración en flujo  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  de los HTlc Mg-Ga- $\text{CO}_3$  calcinados a diferentes temperaturas.



Las curvas de sorción y desorción de vapor de agua realizadas a las muestras de los HTlc activados, presentan diferentes tipos de isothermas. Para 50°C, la trayectoria de la curva de sorción corresponde a una isoterma tipo III, mientras que las isothermas medidas a 60, 70 y 80 °C se comportan como una isoterma tipo V acorde a la clasificación de la IUPAC (Figura 21). Es evidente que todas las isothermas presentan lazos de histéresis, y tienen como peculiaridad que ninguno de ellos es de tipo cerrado, esto se debe a que es un proceso irreversible en el que la ganancia en peso de H<sub>2</sub>O se debe básicamente a la reestructuración del HTlc durante el proceso de hidratación de la fase MgO. La ganancia másica se presenta para todas las temperaturas cuando los materiales se someten al proceso de sorción/desorción utilizando vapor de agua y empleando N<sub>2</sub> como gas de arrastre.

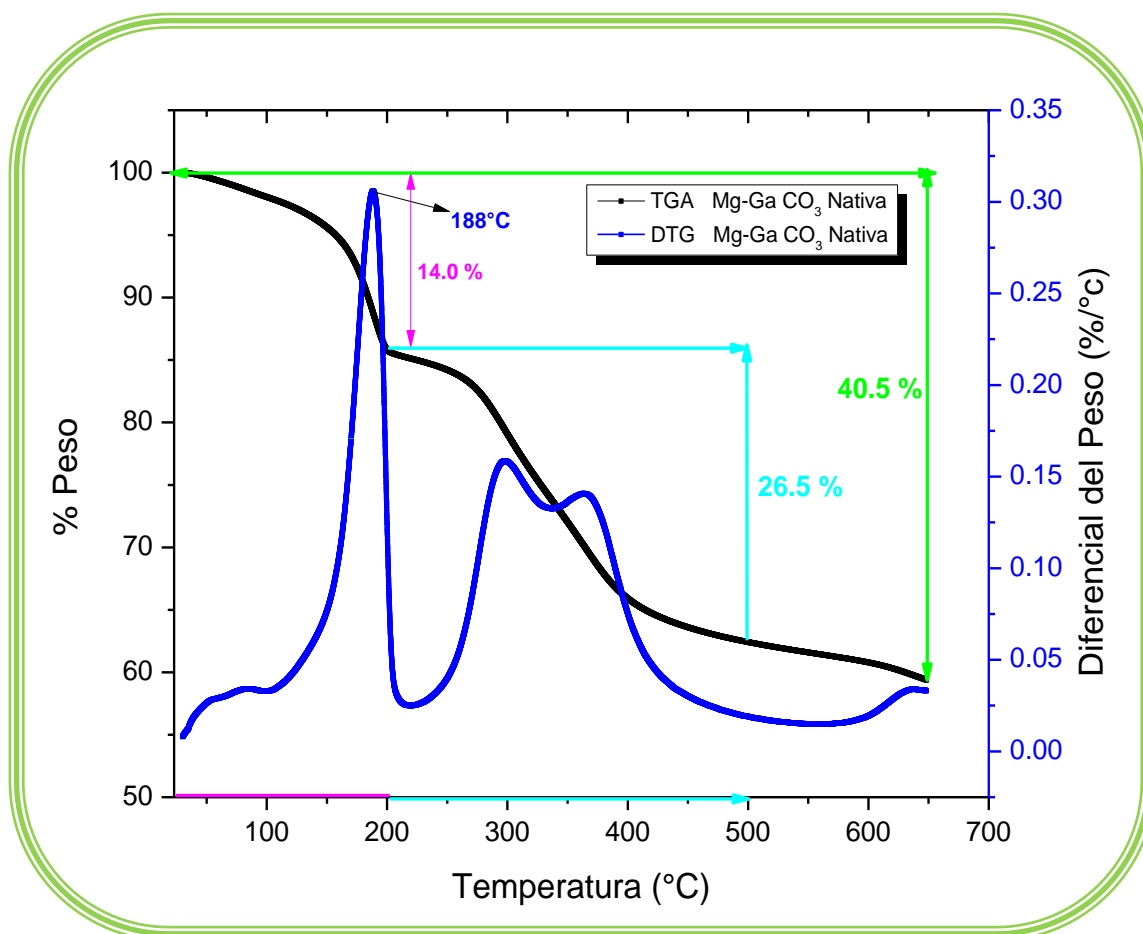
La temperatura y la humedad relativa desempeñan un papel importante en el proceso de sorción/desorción; durante la etapa correspondiente a la sorción, las muestras ganan peso como una función de la temperatura. Este incremento en peso se atribuye a la reestructuración de las láminas correspondientes a la estructura tipo brucita, la cual ocurre por un proceso de sorción del H<sub>2</sub>O hacia el interior de la estructura tipo periclase generando de esta manera la coordinación octaédrica inicial de las laminas con grupos hidroxilos, para así, finalmente, obtener la estructura correspondiente al HTlc en el momento en que las moléculas de H<sub>2</sub>O por efectos de difusión se sitúan interlaminarmente.

En el proceso global de regeneración se pueden apreciar que para 50 y 70°C se presentan ganancias en peso del 37 y 38 % y para 60 y 80°C se muestra una ganancia del 42 y 44 % respectivamente. Esto es razonable si asumimos que las hidrotalcitas pierden aproximadamente el 40,5% en peso al ser activadas térmicamente, este comportamiento fue visualizado por TGA, Figura 22. En esta misma Figura, observamos que la pérdida en peso del 40.5% en el proceso de calcinación (activación) se lleva a cabo en dos etapas: la primera es atribuida a la pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O superficiales e interlaminares (188°C) lo que corresponde a un 14.0% en peso y en la segunda etapa hay una pérdida en peso



del 26.5%, esta es generada en un intervalo de temperatura de 200 a 500°C, ocurriendo procesos de dehidroxilación y descarbonatación respectivamente.

Estos fenómenos corroboran que la pérdida en peso al calcinar el HTlc y formar la estructura de la periclusa es la ya mencionada. La diferencia en peso del 1.5 y 3.5 % respecto a la cantidad ganada en la regeneración del HTlc es obviamente atribuida al exceso de agua adsorbida post saturación de los materiales. Con esto se definió que las condiciones más favorables para la regeneración total son 80% en HR y para la temperatura es 60°C. Es indispensable destacar que cuando se emplean otros porcentajes (50, 60 y 70 % de HR) de HR el material no presenta una regeneración total del material <sup>[104]</sup>.



**Figura 22.** Comportamiento térmico de los HTlc al ser activados.

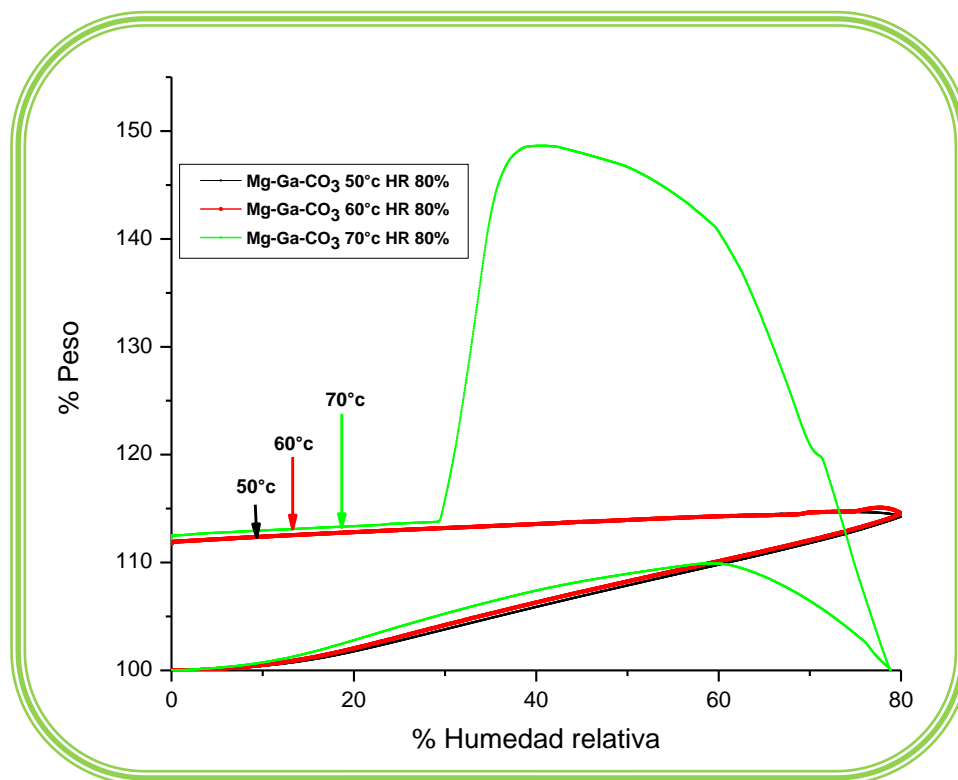


Sólo por motivos de comparación, el HTlc nativo se probó bajo las mismas condiciones (80% de HR y 60°C) que para las muestras activadas. El tipo de isoterma es nuevamente III y el lazo de histéresis es H1. Sin embargo, a diferencia de las muestras activadas, es evidente que la pequeña ganancia de H<sub>2</sub>O que se ve en la Figura 21 es simplemente debida a procesos de adsorción y no por absorción, perdiéndose esta por el simple efecto de la temperatura en el proceso de desorción, considerándose de esta manera como un proceso netamente reversible.

### **3.6. Determinación de condiciones óptimas de regeneración estructural del HTlc [Mg<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>](CO<sub>3</sub>)-5H<sub>2</sub>O en flujo de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.**

Para la determinación de las condiciones de sorción más favorables en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, en donde el CO<sub>2</sub> es el gas de arrastre, diferentes isotermas de vapor de agua fueron realizadas en las mismas condiciones que para el sistema H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> (variando temperaturas 50-70°C a 80% de HR). Las isotermas obtenidas a 50 y 60°C presentan una tendencia de sorción tipo III, mientras que para la realizada a 70°C, la tendencia inicial es similar (tipo III) a las otras isotermas, sin embargo, cuando se alcanza 62% en HR, existe una pérdida total en peso de CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O sorbido en el proceso (Figura 23), este efecto es atribuido a que a 70°C la mezcla de gases es fisisorbida superficialmente, de tal manera, que cuando existe un exceso de moléculas adsorbidas, estas son condensadas y por efecto de la temperatura empiezan a desorberse al grado de evaporarse totalmente cuando la HR es 80%.

Es importante destacar que en este intervalo de HR, la desorción de las moléculas inhibe la fisisorción de moléculas que colisionarían con la superficie del HTlc, al grado de no permitir la adsorción (efecto observado en el intervalo de 62-80% de HR). Cuando la HR empieza a descender, el efecto antes mencionado empieza a atenuarse y los fenómenos superficiales (sorción) vuelven a reaparecer, sumando a ellos los procesos químicos que se visualizaron en la región comprendida entre 30 y 80% en HR.



**Figura 23.** Isothermas de sorción/desorción de los HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> activados térmicamente en el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a temperaturas de 50, 60 y 70°C.

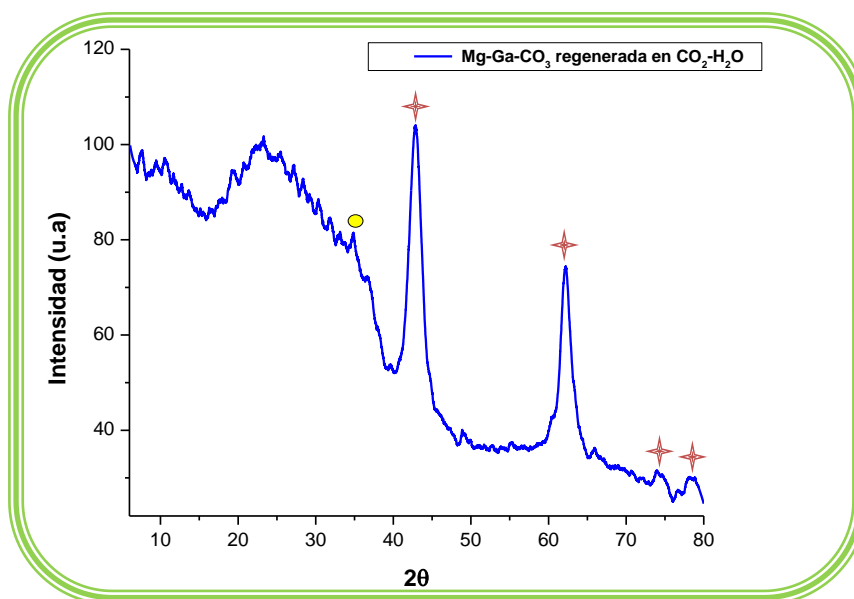
Todas las isothermas muestran lazos de histéresis abiertos, las muestras presentan ganancia de peso una vez finalizado el proceso de desorción de aproximadamente  $12 \pm 0.5$  %. Este incremento en masa se debe básicamente a la no reversibilidad del proceso. Es decir, un cambio estructural del HTlc por sorción de las moléculas de CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O. Los HTlc activados muestran un comportamiento típico de sorción/desorción para 50 y 60 °C, mientras que para 70°C el comportamiento es atípico (Figura 23). El incremento en peso mostrado en la isoterma correspondiente a 70°C es de aproximadamente el 38% en el intervalo de humedades relativas comprendido entre 30 y 80%. Este comportamiento puede ser explicado como un fenómeno de condensación superficial del H<sub>2</sub>O que ocurre después del proceso de carbonatación. Pfeiffer y colaboradores [104-105], observaron este mismo comportamiento atípico en los HTlc Mg-Al-CO<sub>3</sub>, concluyendo que, efectivamente, esta tendencia de sorción/desorción a cierta HR es promovida por un tipo de adsorción sobre la superficie de las partículas que





constituyen el material. En la gráfica 2 de la referencia ya citada <sup>[105]</sup>, se presenta una isoterma que permite visualizar que para el HTlc a base de aluminio, este efecto es solo en un intervalo limitado de temperaturas (70 y 75°C). Ahora bien, para las muestras a base de galio, este intervalo comienza desde isoterma realizadas a 60°C. Sin embargo, para temperaturas más elevadas como es a 80°C, el comportamiento atípico desaparece, con lo que nos percatamos que la evaporación del agua se activa y por ende la condensación y adsorción se inhibe resultando nuevamente una isoterma tipo III.

En el difractograma mostrado en la Figura 24 podemos descartar que el comportamiento atípico que presentan las isotermas de sorción/desorción de vapor de agua y CO<sub>2</sub> para los HTlc activados son generadas en su mayoría por la carbonatación del Mg (MgCO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O), la cual es promovida por el CO<sub>2</sub> que es quimisorbido por el material (captura). Este efecto puede ser percibido por la presencia de las dos fases prevaecientes en el material, la periclusa y el carbonato de magnesio, conocido también como magnesita (MgCO<sub>3</sub> ●). Para el carbonato, solo se detecta el pico de mayor intensidad, el cual se encuentra en 35°, los picos de menor intensidad se pierden a nivel del ruido.



**Figura 24.** Difractograma del HTlc regenerado en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C (★ fase correspondiente a la periclusa y ● los carbonatos formados).



Por los resultados obtenidos, podemos determinar que las condiciones óptimas para el proceso de regeneración son las que se muestran en la Tabla 6. Estas condiciones de temperatura y HR se consideran como óptimas debido a que se logra una regeneración total de la estructura, así como para el proceso de captura se obtiene la mayor ganancia másica.

Material Activado e Impregnado	Temperatura de Regeneración (°C)		Humedad Relativa (%)
	H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	
Mg-Ga-CO <sub>3</sub>	60	60	80
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> 5, 20 y 40% Li	60	60	80
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> 5, 20 y 40% Na	60	60	80
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> 5, 20 y 40% K	60	60	80

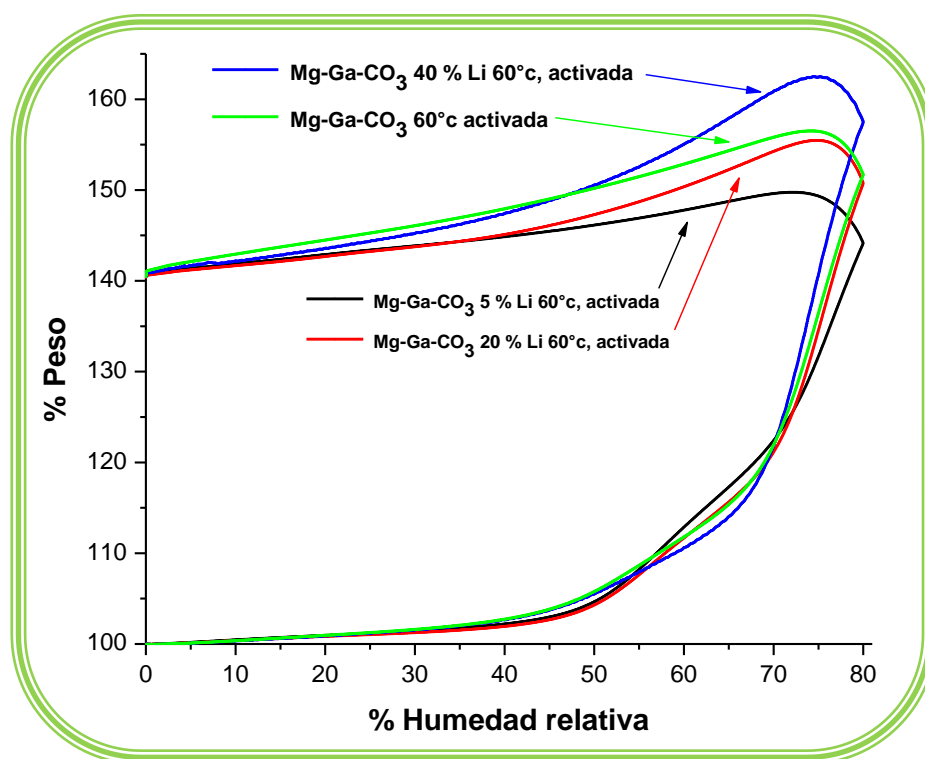
*Tabla 6. Condiciones óptimas de regeneración.*

### 3.7. Análisis de regeneración de los HTlc impregnados con Li, Na y K en 5, 20 y 40 % mol y activados térmicamente para el sistema N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60 y 80°C.

El análisis de regenerabilidad de los materiales activados e impregnados en 5, 20 y 40% en mol se comenzó con Li. La Figura 25 permite visualizar que las HTlc impregnadas con Li son regeneradas en su totalidad a las condiciones de 60°C y 80% de HR, recuperando el 40.5% en peso que fue perdido por efecto del proceso de activación. Es notorio que la presencia del Li en sus diferentes porcentaje molares de impregnación no promueve una mayor ganancia en masa de moléculas de H<sub>2</sub>O al término del proceso de reestructuración respecto al HTlc activado. Sin embargo, podemos percibir que la cinética de sorción es similar para las HTlc regeneradas, mientras que para la desorción, esta difiere en cada uno de los materiales, así como, la cantidad de agua condensada superficialmente en el intervalo de HR comprendido de 75-80%, esto nos conlleva a deducir que a mayor cantidad de litio presente en el HTlc, el material es más higroscópico generando de esta forma que la cinética de desorción sea más rápida conforme se aumenta el porcentaje de este metal.



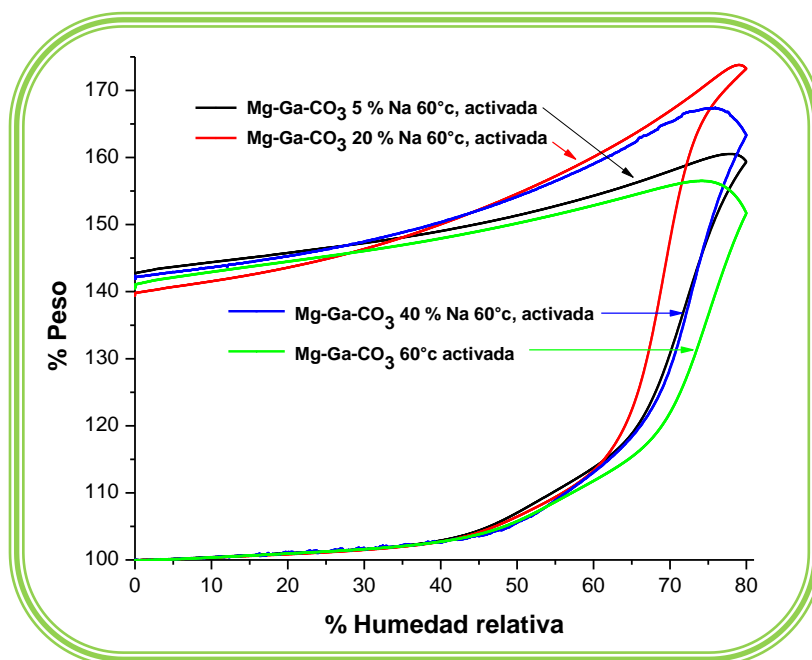
Por otra parte, es importante destacar que la disminución en el área superficial, área y radio de poro no desempeñan un factor crucial en el proceso de regeneración global de los materiales impregnados con Li, por lo que, la porosidad de los HTlc activados e impregnados a pesar de que disminuye hasta en un 26.5% no obstruye la absorción física de  $H_2O$ . Sin embargo la porosidad si afecta en los fenómenos superficiales observados en el intervalo de HR de 60-80%. Cuando el área superficial disminuye de 201 a 171  $m^2/g$  por efecto de la incorporación del 5% en mol de Li, la difusión del agua hacia el interior de la estructura tipo periclasa es más lenta que para el HTlc activado con área superficial de 201  $m^2/g$ , ello origina que el material en 80% de HR absorba la cantidad necesaria de  $H_2O$  para su reestructuración evitando en gran medida la condensación. Cuando la cantidad de litio incrementa de 5 a 20% en mol, nuevamente la porosidad se ve afectada. Sin embargo, la hidrofiliicidad del litio compensa la pérdida en área superficial logrando que la cinética de sorción del material sea mayor y por ende que la condensación se haga presente, este mismo comportamiento es mostrado para 40% en mol.



**Figura 25.** Isotermas realizadas en flujo de  $H_2O-N_2$  para los HTlc activados e impregnados con LiOH y regenerados a 60°C.



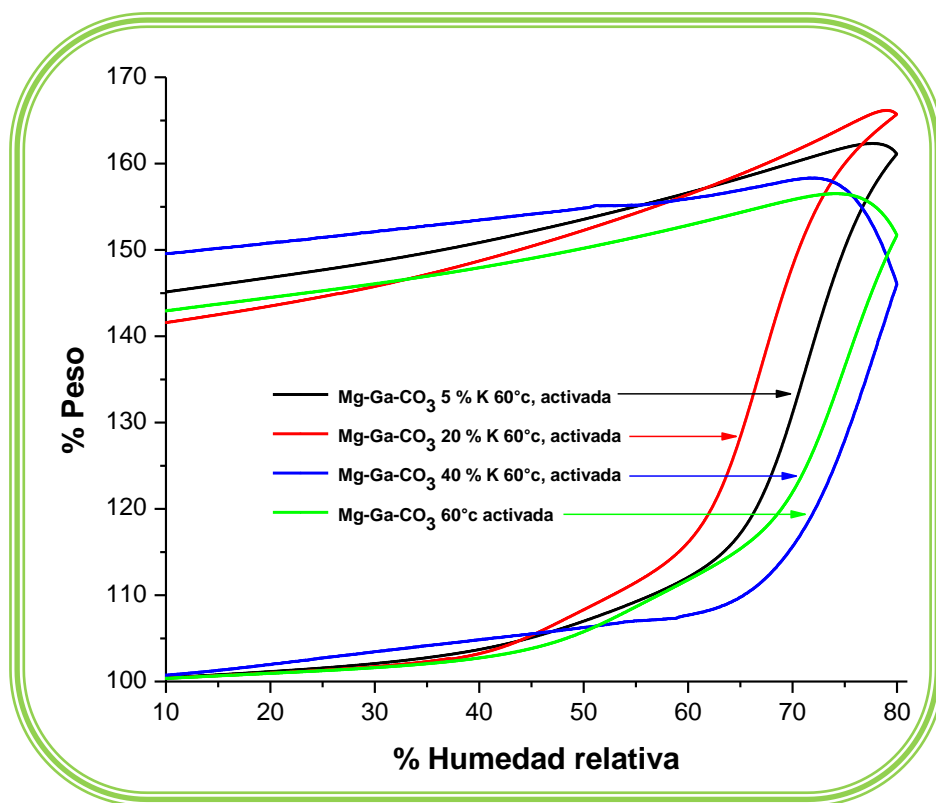
Para el termograma de los HTlc con Na como metal impregnado en diferentes porcentajes en mol, la tendencia de la isoterma corresponde nuevamente a una tipo V, tal cual se mostró para el caso de las muestras impregnadas con Li. El metal no ejerce influencia en la cantidad de H<sub>2</sub>O sorbida por efecto de la HR a la que se sometieron las muestras en el TGA conservándose en un  $41 \pm 1$  % en peso (ver Figura 26). En esta misma figura podemos destacar que el Na acelera la cinética de sorción de H<sub>2</sub>O respecto a la muestra activada. Por otra parte, la cantidad de metal y las propiedades texturales desempeñan un papel muy importante en los fenómenos superficiales. Para los materiales impregnados en 5 y 40%, la cinética de sorción es muy similar y conserva la misma tendencia, sin embargo, el decremento en el área superficial para el HTlc activado e impregnado en 5% en mol de Na, propicia que la condensación capilar no sea aparente, mientras que para la muestra con 40%, el Na favorece los procesos antes mencionados en el intervalo de HR comprendido de 60 a 80%. Respecto al material impregnado en 20% en mol, el comportamiento se desvía de la tendencia seguida por las composiciones de 5 y 40%, ahora, la sorción no se ve restringida por la atenuación del área superficial, pero la cinética de sorción/desorción si se favorece por la presencia del metal.



**Figura 26.** Isotermas realizadas en flujo de H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> para los HTlc impregnados con NaOH y regenerados a 60°C y 80% HR.



En la Figura 27 se presentan los termogramas correspondientes a los HTlc impregnados con KOH. De acuerdo a la IUPAC, se muestran dos tipos de isothermas, V para las la muestra activada y para las que contiene 5 y 20 % mol del metal, mientras que tipo III para la que su contenido molar es del 40%. Para esta última la ganancia en peso es 9% mayor con respecto a la activada. A diferencia de las muestras impregnadas con Li y Na en 40%, la ganancia en peso para el HTlc con este mismo porcentaje de K puede atribuirse a que el KOH posee una mayor afinidad hacia moléculas de H<sub>2</sub>O (hidrofílico). A pesar de que esta muestra es la que tienen menor área superficial, su reestructuración nuevamente es completa y a su vez gana un exceso en H<sub>2</sub>O permitiendo deducir que para todos los materiales sometidos a 60°C y 80% en HR en el sistema H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> su regeneración total no depende de las propiedades texturales, pero estas últimas sí se reflejan en los fenómenos superficiales durante el proceso de desorción.

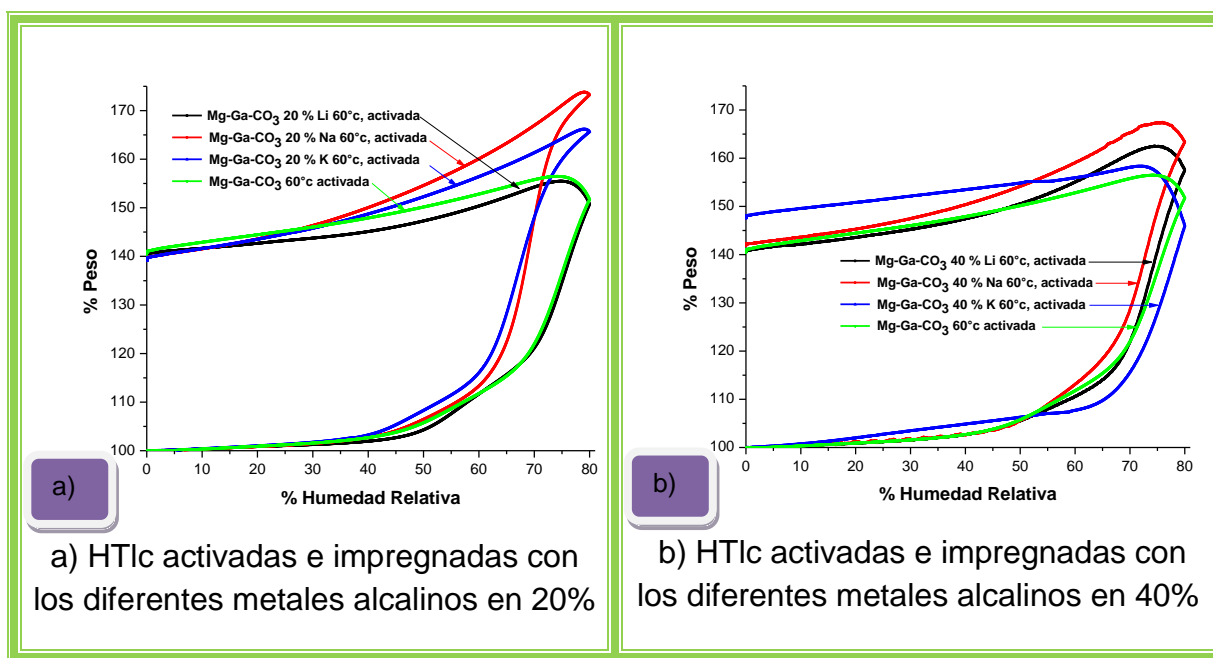


**Figura 27.** Termograma de los HTlc activados e impregnados con KOH y regenerados en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C.



A continuación se presentará el análisis de la regeneración de los materiales a las mismas condiciones, en donde, podremos visualizar el efecto del metal sin variar los porcentajes de impregnación.

En el termograma ilustrado en la Figura 28, se graficó el proceso de regeneración variando únicamente el metal. Es claro que, cuando el potasio es impregnado en 40% mol, el carácter hidrofílico del material aumenta lo cual genera un incremento del 9% respecto a la muestra activada. Por otra parte, el porcentaje en mol modifica sus propiedades como sorbente, este efecto se puede observar al cambiar de tipo V (20% mol) a tipo III (40% mol) su isoterma de adsorción según la clasificación de la IUPAC.



**Figura 28.** HTlc activados e impregnados con LiOH, NaOH y KOH en 20 (a) y 40% (b) y regenerados en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C y 80% HR.

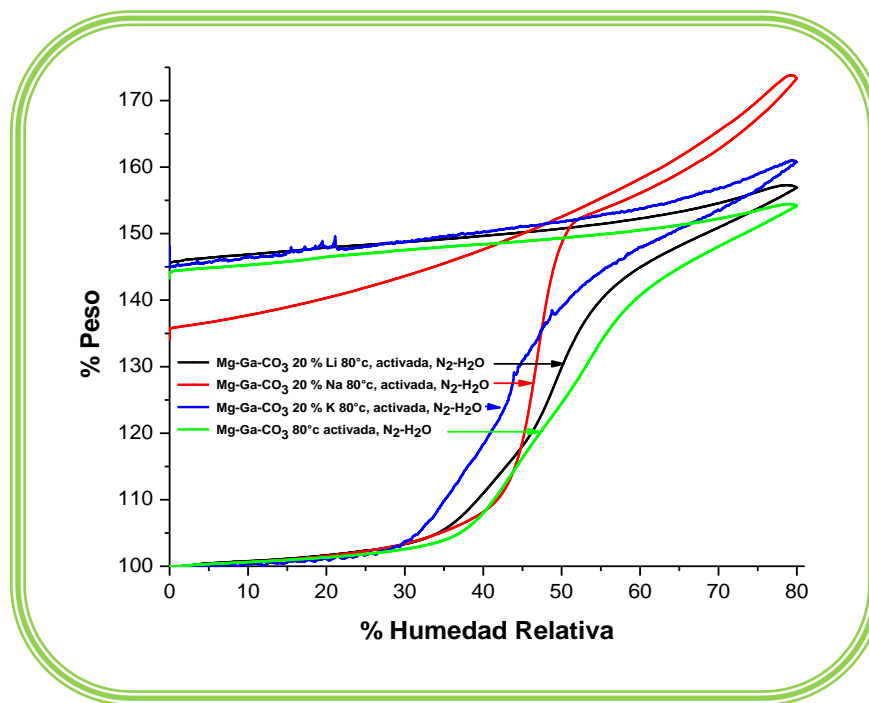
Todos los materiales conservan su carácter poroso (mesoporosos) y presentan tendencia de pérdida de área superficial al impregnar los metales alcalinos. Sin embargo, a pesar de este efecto la regeneración permanece irreversible y se lleva a cabo completamente. Para los HTlc activados y regenerados con 80% de HR, manteniendo la temperatura en 60°C, incrementa la capacidad de sorción en el



material con K como promotor, esto es atribuido a que el metal es portador de sitios básicos tales como, M-O (M= Ga o Mg) y K-O, capaces de promover la fisisorción de moléculas de H<sub>2</sub>O al entrar estas en contacto con el HTlc.

Para los HTlc que fueron impregnados con 5 y 40% en mol, presentan la misma tendencia de reconstrucción que para las de 20% en mol. El comportamiento únicamente varía respecto al Na, cuando los materiales que lo contienen son regenerados a 80°C (ver Figura 29) la ganancia en peso es del 35% lo que conllevaría a lograr solamente la regeneración parcial del material.

La isoterma tipo V es preservada para todos los sistemas regenerados, también, estos presentan lazos de histéresis abiertos produciéndose un efecto de irreversibilidad en el proceso de sorción en todos los casos de regeneración mostrados en la Figura 29.



**Figuran 29.** Regeneración parcial y total de los materiales impregnados con 20% en mol de Li, Na y K a 80°C.

Hay que destacar, que la presencia del metal genera una cinética de sorción/desorción más rápida respecto al HTlc activado. Por otro lado, la textura



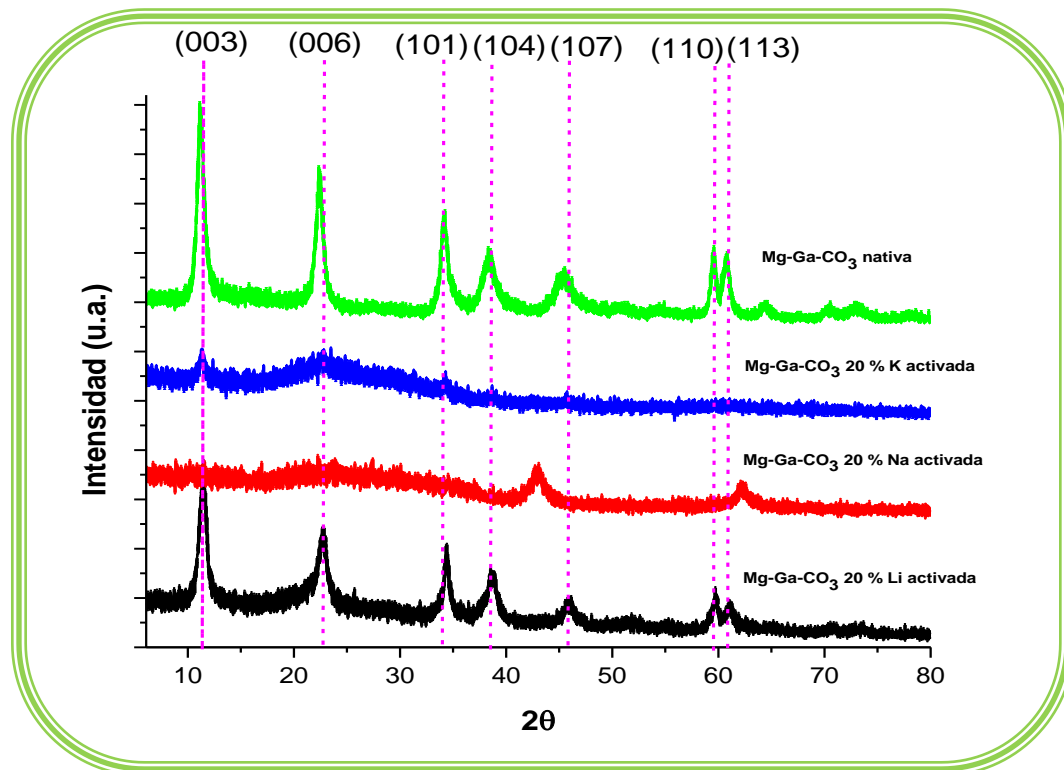
de los materiales afecta indiscutiblemente en la cantidad de  $H_2O$  sorbida por los materiales. La muestra con Na presenta el área superficial más pequeña respecto a los materiales impregnados en 20%, ello propicia que la difusión del agua hacia el interior de los poros sea más lenta y por tanto, que la adsorción superficial se vea favorecida respecto a los HTlc impregnados con Li y K. Este efecto se refleja en el intervalo de HR comprendido entre 50 y 80%.

Mediante difracción de rayos-X (Figura 30) se realizó un análisis estructural de los materiales impregnados con 20% mol y regenerados a  $80^\circ C$  en atmósfera de  $H_2O-N_2$ . No existe una regeneración total de la muestra que contiene Na como promotor de basicidad. El factor primordial que se considera de importancia para poder explicar la regeneración parcial del material es debido a que la cinética de sorción es muy rápida respecto a los materiales impregnados con K y Li, ello propicia que en la superficie del material se produzca una saturación en un lapso de tiempo corto, generando que en un intervalo muy extenso de HR exista una adsorción, lo cual refleja al final del proceso de sorción una ganancia en peso del 20% de  $H_2O$ . Sin embargo, a esta temperatura la cinética de desorción también se ve afectada por un incremento en la velocidad de la misma, lo cual se corrobora en el transcurso del proceso antes mencionado mediante la pérdida del 35% en peso de  $H_2O$  sorbida, resultando de esto, que el material impregnado con Na no se reestructure completamente (Figura 29).

Otro factor que indiscutiblemente es importante para poder confirmar la reestructuración del material por la técnica de XRD de polvos, es la cantidad de muestra para el análisis. Para poder realizar las mediciones, se requiere una cantidad considerable de muestra, si es del orden de los miligramos (1-10 mg), al aplicar la técnica, las mediciones presentarán intensidades de pico pequeñas, esto propiciará a su vez que en el difractograma correspondiente a la regeneración de los HTlc, los picos tengan bajas intensidades ( $>50$  u.a.) al grado de que algunos de ellos se pierdan a nivel de ruido y no pueda determinarse una regeneración total del material por esta técnica. Es importante destacar que la cantidad de muestra que proviene de los análisis de regeneración se encuentra dentro del



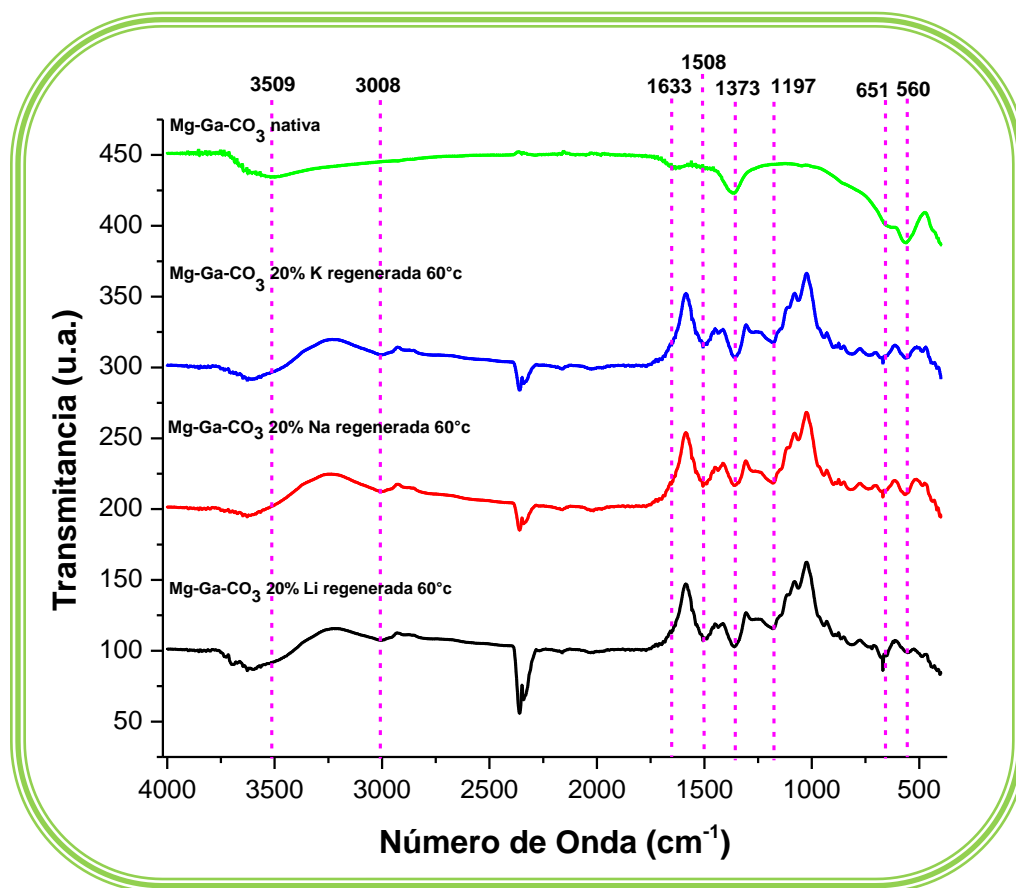
intervalo mencionado (1-10 mg), lo cual, podrá generar que para algunas de las muestras caracterizadas se haga evidente el efecto de la intensidad, como es para el caso del HTlc impregnado con Na. Sin embargo, esto no sucede para el caso de la muestra que contiene al Li, en donde se observa una regeneración completa del material, obteniendo los planos de difracción correspondientes al HTlc nativo. Para el K como agente impregnado, debido a que la cantidad de muestra es muy poca, el equipo detecta una pobre cantidad de cuentas en la medición, propiciado con ello, que solo los planos de difracción de mayor intensidad ((003) y (006)) puedan ser detectados y los de intensidades bajas se pierdan a nivel de ruido, con esto podemos determinar que la fase correspondiente a la estructura del HTlc es obtenida después del proceso de regeneración (Figura 30). Para la muestra dopada con Na, la estructura no es regenerada, otra de las razones de este efecto es que el Na presenta menor afinidad hacia el  $H_2O$  con respecto al Li y K, promoviendo ello que el material no se reestructure completamente.



**Figura 30.** Difractograma de los HTlc impregnados en 20 % mol con los diferentes metales y regenerados a 80°C en atmósfera de  $H_2O-N_2$ .

La regenerabilidad de los materiales fue determinada también por FTIR. En la Figura 31 se presenta los espectros de los productos provenientes del proceso de hidratación en las condiciones determinadas como favorables para la reconstrucción (60°C, 20% mol del metal y 80% HR) según el análisis realizado por TGA.

En los espectros mostrados a continuación, las vibraciones en 3509 y 3008  $\text{cm}^{-1}$  se agudiza con la sorción de agua respecto al HTlc activado (bandas de vibración correspondientes a los hidróxidos estructurales eliminados durante el proceso de activación (Figura 17)), permitiendo deducir que los hidroxilos son reestructurados de tal forma que se obtengan los octaedros que conforman la estructura laminar tipo brucita.



**Figura 31.** Espectro de la regeneración de los HTlc impregnados en 20% mol del metal en atmósfera de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$ .



Es imprescindible mencionar que la banda correspondiente a los carbonatos ( $1373\text{ cm}^{-1}$ ) también se agudiza respecto a la muestra activada. Durante el proceso de calcinación los iones carbonato hemos visto que son descompuestos de la zona interlaminar, este efecto se visualizó en la Figura 17. Sin embargo, en la Figura 31 hace presencia la banda característica de los iones carbonato, esto puede atribuirse a dos procesos diferentes; 1) por TGA se observó una ganancia másica, esta es propiciada por la carbonatación del material en el proceso de regeneración, la cual se lleva a cabo por la adsorción química de los iones carbonato descompuestos del material durante el proceso de activación sobre los metales alcalinos impregnados en los HTlc, formando el carbonato del metal alcalino correspondiente, o bien, 2) la aparición de esta banda puede atribuirse a la carbonatación de los metales alcalinos fijados sobre los HTlc al ponerse en contacto con el  $\text{CO}_2$  ambiental en el momento de realizar las mediciones por FTIR y por XRD. Ambos procesos pueden sustentarse a partir de la presencia de las bandas de absorción características ( $1508$ ,  $1373$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$ ) de los carbonatos.

Todos los espectros mostrados presentan la misma forma en las bandas de absorción en  $560$ ,  $651$  y  $3509\text{ cm}^{-1}$  respecto al HTlc nativo, estas tres vibraciones corresponden a la fuerte interacción Mg-OH, Ga-OH y O-H (grupos hidroxilos estructurales). Esto significa que la forma estructural tipo brucita fue nuevamente recobrada a partir de la hidratación del material.

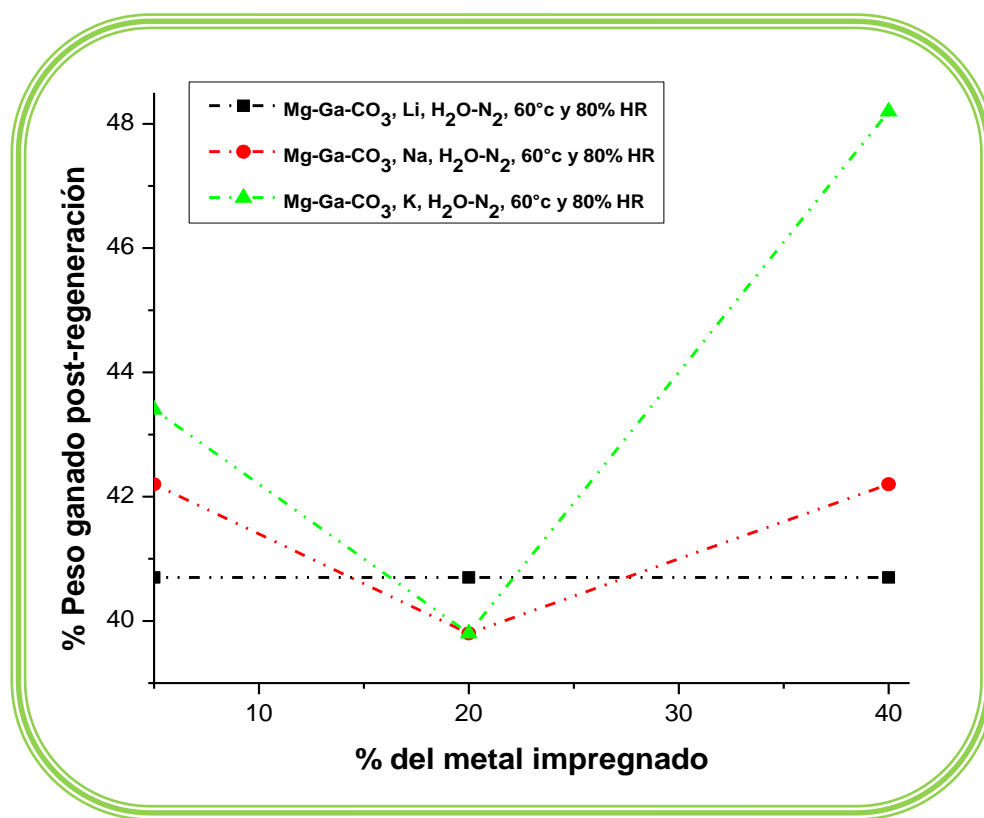
Todo ello, conlleva a reafirmar que el mecanismo propuesto por Stanimirova y colaboradores<sup>[106]</sup> es el correspondiente al visualizado en las técnicas de caracterización aplicadas para el análisis de los materiales activados y regenerados en su forma nativa o bien impregnados con los metales Li, Na y K.

Finalmente y en lo que respecta al proceso de regeneración en  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre, se presenta un resumen de los valores de ganancia másica obtenidos en el proceso de regeneración (Tabla 7), en donde fueron modificadas las propiedades extensivas del material, tales como, temperatura, porcentaje en mol del metal promotor de basicidad en el HTlc y la HR.



Material	60°C y 80% HR		80°C y 80% HR	
Cantidad Impregnada	5% mol	20% mol	40% mol	20% mol
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> , Li	40.7 %	40.7 %	40.7 %	45.6 %
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> , Na	42.2 %	39.8 %	42.2 %	35.7 %
Mg-Ga-CO <sub>3</sub> , K	43.4 %	39.8 %	48.2 %	45.0 %

**Tabla 7.** Porcentajes en peso ganado por los materiales debido a su regeneración en atmósfera de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



**Figura 32.** Comportamiento térmico en el proceso de regeneración debido a la ganancia en peso respecto al porcentaje del metal impregnado, análisis isotérmico e isobárico (60°C) para regeneración en N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 80% de HR.

Para poder comprender lo ilustrado en la Tabla 7, se presenta en la Figura 32 el comportamiento de los materiales graficando el porcentaje en peso ganado post regeneración versus porcentaje del metal impregnado. En la misma figura, podemos percatarnos que el Li en sus tres porcentajes de impregnación (5, 20 y



40%) se mantiene prácticamente invariante en su capacidad de sorción, mostrando que para este metal, la ganancia en peso no tiene dependencia de la cantidad de metal impregnado, lo cual refleja un equilibrio térmico en el material por efecto de la cinética de sorción/desorción, consiguiéndose de esta manera una regeneración completa para todos los porcentajes de metal alcalino impregnado. Esto es consistente con lo que se presenta en el difractograma de la Figura 30 y en el espectro de la Figura 31. Por otra parte, el sodio y el potasio presentan el mismo comportamiento físico entre ellos.

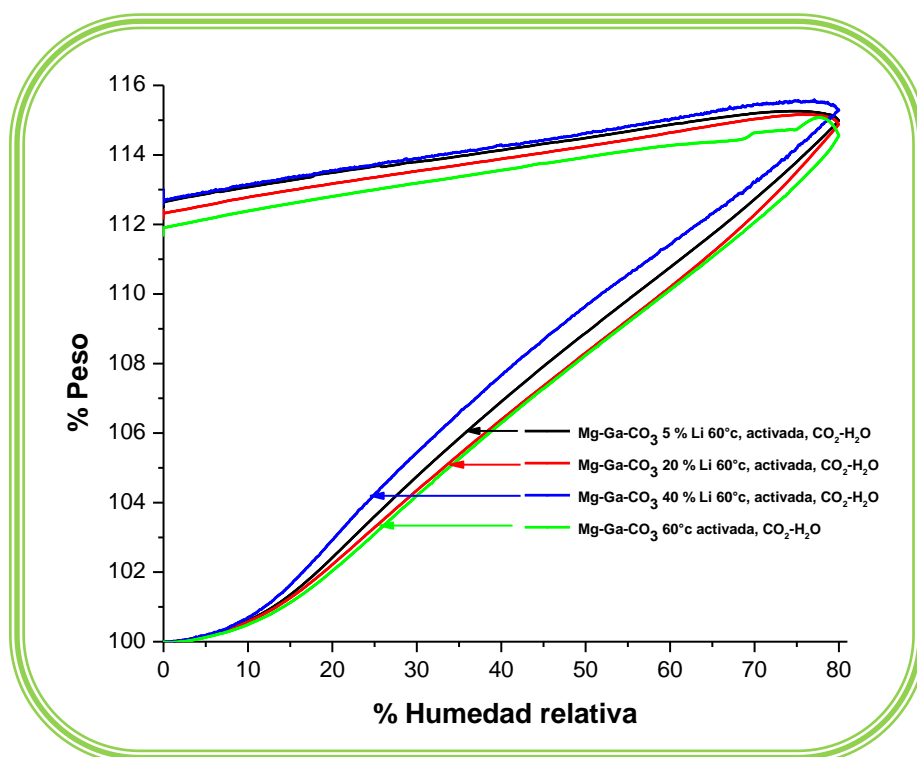
Es decir, cuando el Na y el K son impregnados en 20% en mol, las propiedades texturales desempeñan un papel primordial en el proceso de reestructuración de los HTlc (a menor porosidad la capacidad de sorción disminuye), mientras que cuando estos mismos metales son fijados con 40% en mol, la regeneración depende en mayor proporción de la cantidad de metal promotor de basicidad impregnado y no del área superficial del material, lo cual permite que la ganancia másica después del proceso reversible de sorción/desorción sea mayor. Cuando el K es impregnado en 40% en mol su ganancia en peso es 6% mayor a la del Na y 7.5% para el Li, esto es debido a que el K tiene mayor afinidad hacia moléculas de H<sub>2</sub>O (hidrofilicidad) que la que presentan los otros dos metales alcalinos impregnados en los HTlc. Esta afinidad, promueve que exista una saturación de moléculas de H<sub>2</sub>O a nivel superficial ocasionada por una cinética de sorción más rápida, promoviendo a su vez, que se genere una condensación del líquido la cual se verá reflejada en un incremento sustancial en peso al final del proceso.

### **3.8. Análisis de regeneración de los HTlc impregnados con Li, Na y K en 5, 20 y 40 % mol y activados térmicamente para el sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.**

Después de la caracterización y análisis de regenerabilidad de los materiales con vapor de agua usando N<sub>2</sub> como gas de arrastre, ahora diferentes isoterms de sorción/desorción son medidas modificando la temperatura (60°C) y utilizando CO<sub>2</sub> como gas de arrastre. En el termograma presentado en la Figura 33 se muestran las isoterms correspondientes a las muestras impregnadas con Li (agente promotor de basicidad) en sus diferentes porcentajes 5, 20 y 40% en mol, estas



presentan una tendencia tipo III de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC. A su vez, estos materiales cuando se someten al proceso de captura, adquieren lazos de histéresis abiertos, lo cual refleja una irreversibilidad en el proceso de desorción, teniendo una ganancia en peso del orden de  $12.2 \pm 0.3\%$ . Este incremento másico se atribuye a la capacidad que tienen los HTlc impregnados de modificar sus propiedades microestructurales al sorber moléculas de  $H_2O$  y/o  $CO_2$  durante los procesos de regeneración y captura respectivamente.

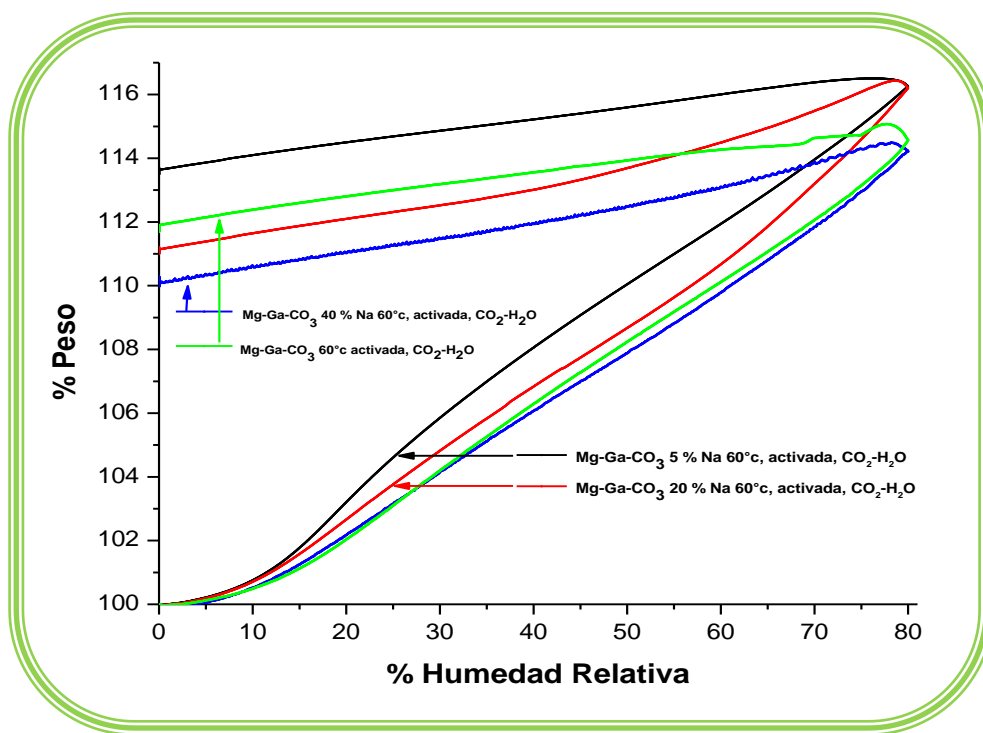


**Figura 33.** Regeneración de los HTlc impregnados con Li en 5, 20 y 40% mol en  $CO_2-H_2O$ .

La presencia de moléculas de  $H_2O$  en los materiales impregnados con Li en 5 y 40% mol del metal, adquieren una ganancia adicional en peso respecto a las muestras activadas y respecto a la impregnada en 20% mol de Li las cuales se regeneraron a las mismas condiciones (60°C y 80% de HR). Por tanto, existe una influencia favorable del  $H_2O$  en la capacidad de captura de  $CO_2$  al adicionar la fase promotora de basicidad, logrando con ello, la carbonatación del material impregnado.



Los materiales impregnados con Na y regenerados a 60°C y 80% de HR (Figura 34) presentan una tendencia muy diferente a las mostradas para el caso del litio. La ganancia final de masa fue inversamente proporcional. Esta conducta en los materiales puede atribuirse a dos factores esenciales; el primero es por una reducción en el área superficial y en el área de poro para la muestra con mayor cantidad en mol del Na, de acuerdo a lo presentado en la Tabla 5. Esto propicia que por esta pérdida en las áreas, la sorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se lleve a cabo con una cinética de regeneración más lenta y por ende que al final de dicho proceso irreversible se genere una disminución de masa ganada respecto a su blanco de referencia (HTlc activado). El segundo factor esencial en el proceso de regeneración está íntimamente relacionado con la desactivación del material, es decir, la pérdida de sitios básicos propiciado por la carbonatación del Na, como esta se propicia a nivel superficial, se inhibe la sorción de grupos hidroxilos, así como la difusión de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  hacia el interior de la estructura del material.

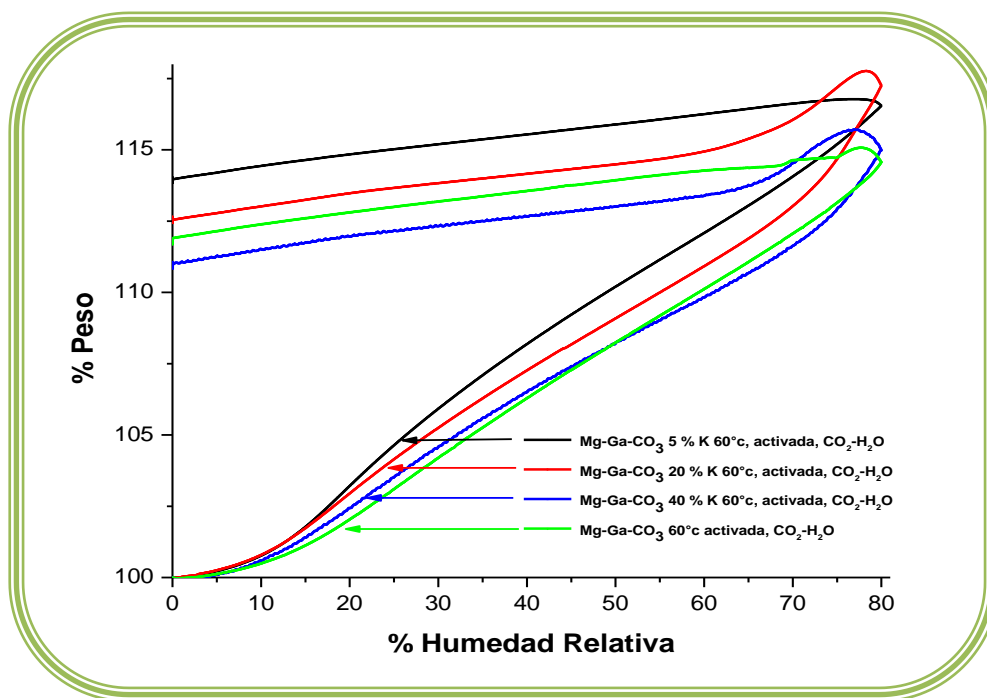


**Figura 34.** HTlc impregnados con Na y regenerados en el sistema  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 60°C conservando 80% en HR.



Para estos materiales, cuyo metal impregnado es K, en la figura 35 se presenta el mismo efecto de proporcionalidad que el considerado en las muestras con sodio.

Las propiedades texturales nuevamente desempeñan un papel relevante en los procesos de regeneración a 60°C, la pérdida de área superficial y de poro por el contenido impregnado del metal propician una inversión en la proporcionalidad referente a la ganancia en peso de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La propiedad de deliquesencia en el NaOH y KOH propicia que a mayor porcentaje en mol de los mismos, los materiales puedan desactivar la basicidad que ellos generan. La formación de especies carbonato y la hidratación de las sustancias promotoras son un típico ejemplo de la desactivación del material y la formación de una u otra especie dependerá de la competitividad química que se efectúe cuando se lleve a cabo la interacción sólido-gas o sólido-vapor de agua.



**Figura 35.** Regeneración de los HTlc impregnados en diferentes porcentajes en mol de K en atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C y 80% de HR.

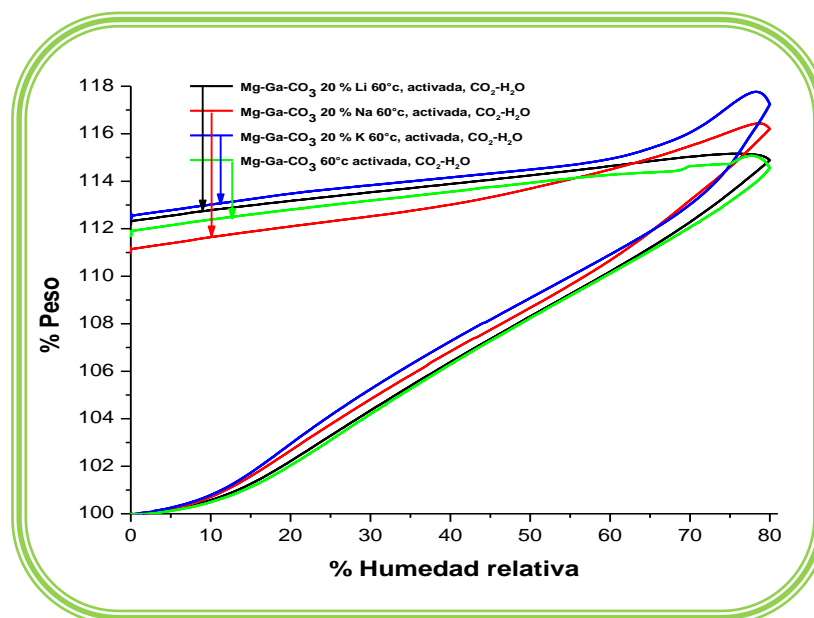
Estableciendo un parámetro comparativo en las figuras 33, 34, 35 respecto a la regeneración y captura a 60°C y modificando únicamente el metal impregnado, podemos percatarnos que únicamente el litio promueve una captura mayor de CO<sub>2</sub>





respecto a su comparativo que es el HTlc activado, esto se atribuye a que el área superficial propicia que exista una mejor difusión del agua hacia el interior de la estructura a pesar de la carbonatación del metal, ahora bien, para Na y K, conforme se incrementa la cantidad del metal alcalino, la tendencia a regeneración y captura disminuye, lo cual es generado por las propiedades texturales del material y por la dificultad de difusión debido a la carbonatación de los metales impregnados.

La Figura 36 nos permite observar que, a 20% en mol del metal impregnado el comportamiento de adsorción permanece en tipo III para todos los materiales. Sin embargo, el comportamiento del Na y K es muy similar en cuanto a los fenómenos superficiales se refiere. La condensación y capilaridad se hacen presentes en el intervalo de HR comprendido de 65-80%, notando de esta manera que el K presenta la mayor afinidad hacia moléculas de H<sub>2</sub>O, siguiéndole sucesivamente el Na y finalmente el Li. Si consideramos el proceso global de regeneración, el HTlc Mg-Ga-CO<sub>3</sub> impregnado con Na presenta menor capacidad de regenerabilidad y captura, esto es atribuido nuevamente a las propiedades texturales del material y a la dificultad de difusión que presenta el H<sub>2</sub>O al formarse los carbonatos a nivel superficial.

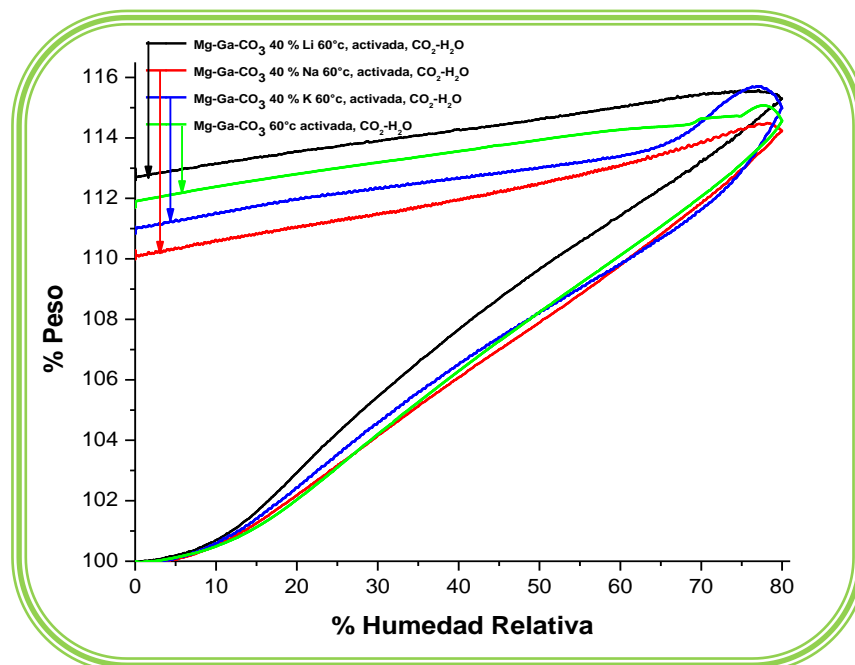


**Figura 36.** Comparación referente al proceso de regeneración entre HTlc promovidos con Li, Na y K en 20% mol a 60°C.



En la misma Figura percibimos una afinidad mayor de la mezcla gaseosa en las HTlc con Li y K y asumimos la posibilidad de que el mecanismo de difusión del agua esta intrínsecamente determinado por el área superficial de los materiales al ser sometidos a tratamiento térmico, así como, a las propiedades físicas y químicas que presenta cada uno de los metales impregnados en 20% en mol.

A 40% en mol del metal impregnado, el Li nuevamente presenta una estabilidad térmica al ponerse en contacto con la mezcla gaseosa, ya que al regenerarse, el metal no tiene un efecto decisivo en el proceso de transferencia de masa que se da en la regeneración, tal y como se puede apreciar en las figuras 33, 36 y 37. Sin embargo, esto no es reflejado por el Na y K, mostrando para estos materiales un efecto inversamente proporcional al contenido metálico en el HTlc. Para las mismas condiciones de regeneración (60°C y 80% de HR), el K presenta un carácter con mayores preferencias hidrofílicas debido a la ganancia en peso parcial por fenómenos superficiales (condensación y capilaridad) en el intervalo de humedades comprendido entre 65 y 80% para la etapa de desorción.

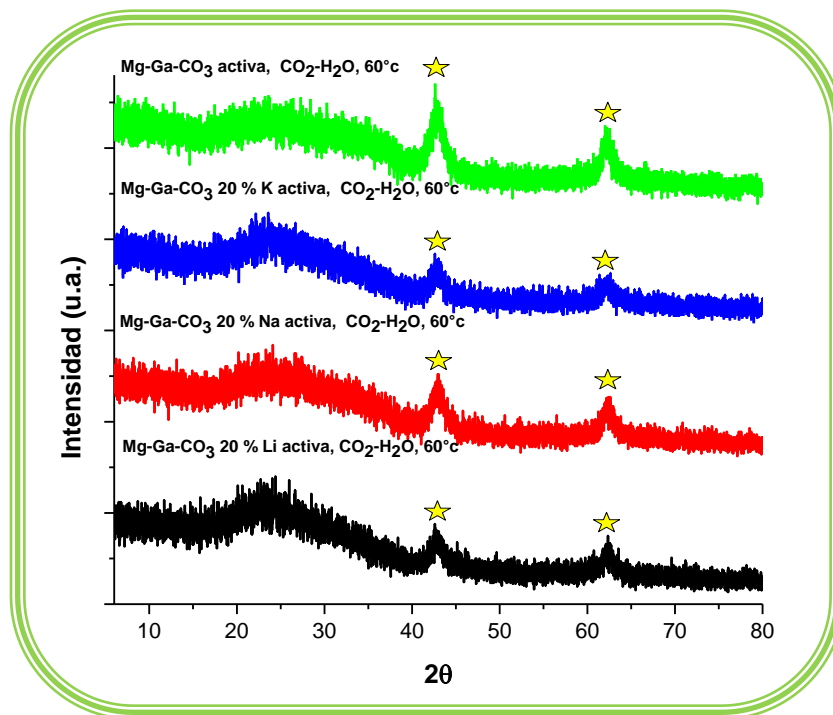


**Figura 37.** Proceso de regeneración de HTlc promovidos con Li, Na y K en 40% mol a 60°C en atmósfera de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



Para determinar el grado de reconstrucción de los HTlc, se caracterizaron los materiales por XRD post-regeneración para la mezcla de gases  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $60^\circ\text{C}$  (Figura 38). Las muestras analizadas por esta técnica son las correspondientes al 20% en mol de Li, Na y K. La presencia de la fase con la estructura perteneciente a la periclasa (★) es evidente, debido a que las posiciones  $2\theta$  más intensas, en  $43^\circ$  y  $62^\circ$  se encuentran presentes para todos los materiales impregnados, a pesar del proceso de reestructuración y captura de  $\text{CO}_2$  a la que fueron sometidos las muestras.

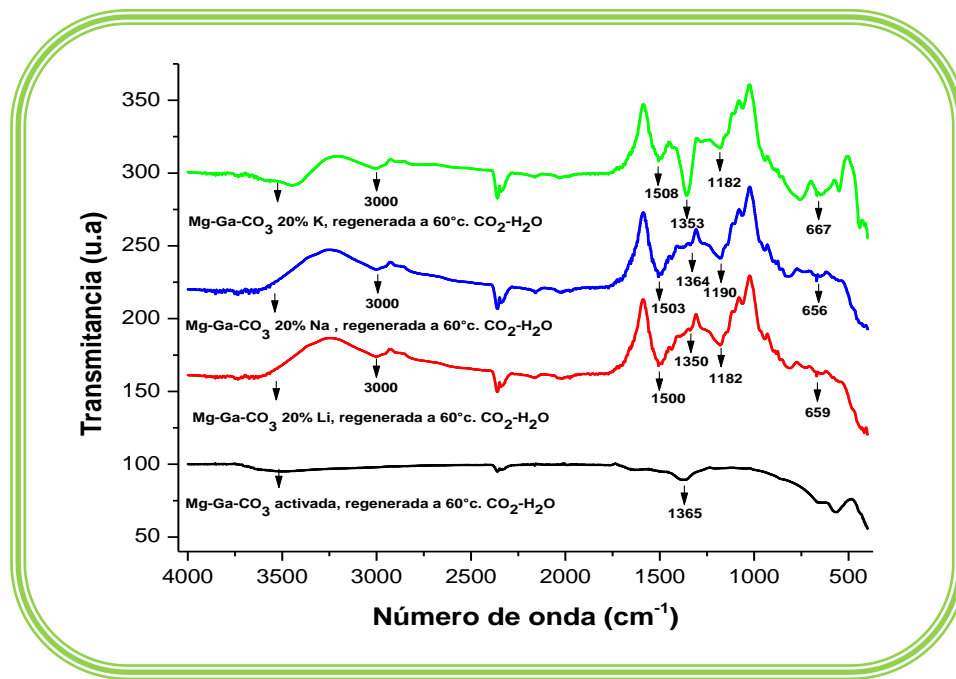
Los difractogramas para las muestras ya referidas no presentan una reconstrucción, esto es debido a que la fase correspondiente al HTlc no se observa y por ende la reconstrucción no se lleva a cabo. Estos resultados son congruentes con los mostrados por análisis térmico, en donde la ganancia del  $12 \pm 2\%$  en peso confirma que el material se reconstruyó parcialmente debido a que por efecto de la carbonatación superficial, el agua no se difundió a través del material para lograr su reestructuración total a HTlc



**Figura 38.** Patrón de difracción de los HTlc impregnados y regenerados en flujo de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $60^\circ\text{C}$  y 80% de HR (★ Periclase).

La presencia de las fases atribuidas a especies carbonato por efecto del proceso de captura solo se puede identificar atenuando el efecto que genera el ruido en el patrón de difracción. A diferencia del HTlc activado, todos los materiales presentan los picos característicos de la formación del respectivo carbonato de Li, Na y K formados por la quimisorción que se lleva a cabo al hacer la prueba de regeneración y captura. Para el caso de la muestra activada, la fase adicional presentada en el difractograma, es la correspondiente a la carbonatación del Mg. Con todo ello, se corrobora que la captura del CO<sub>2</sub> solo se da a nivel superficial, lo que evita que la difusión del H<sub>2</sub>O hacia el interior del material se lleve a cabo inhibiendo así la reconstrucción del HTlc. También mediante este análisis corroboramos que la competencia por la sorción del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> se presenta intrínsecamente en el material, favoreciendo en algunas ocasiones la presencia de H<sub>2</sub>O, como es el caso de las muestras con la menor cantidad del metal (5% en mol).

En los espectros IR mostrados en la Figura 39, se muestran las bandas de absorción características de cada uno de los carbonatos que se formaron a partir de la incorporación de los metales promotores de basicidad a los HTlc.



**Figura 39.** Espectro de los HTlc regenerados en CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 60°C.



En la misma Figura, podemos percatarnos que durante el proceso de regeneración realizado a las muestras que fueron impregnadas con los diferentes metales, no se observa la reestructuración de los materiales a su forma laminar inicial, debido a que la vibración en  $3509\text{ cm}^{-1}$  no se agudiza durante este proceso. Sin embargo, las bandas de absorción características para cada uno de los carbonatos formados, hacen presencia en sus diferentes números de onda, con lo que podemos deducir que efectivamente el proceso de captura se lleva a cabo y este inhibe al proceso de reconstrucción que se efectúa durante la sorción de la mezcla  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Por otra parte, el espectro también nos indica que el  $\text{CO}_2$  muestra una mayor afinidad hacia la superficie recubierta por el agente promotor de basicidad lográndose quimisorber y obstaculizando la difusión del  $\text{H}_2\text{O}$  hacia el interior de la periclasa.

En la Tabla 8 se presentan las bandas de vibración que corroboran la existencia de interacciones químicas en los sitios básicos generados por la presencia de los metales impregnados en 20% mol. Estas vibraciones se obtuvieron de forma experimental, a través de las mediciones realizadas a carbonatos de Li, Na y Mg grado aldrich, esto con la finalidad de cotejar su espectro característico (bandas de absorción) con respecto al obtenido a partir de las mediciones de los HTlc activados, impregnados y regenerados en el ambiente  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ , los resultados muestran consistencia con los espectros previamente mostrados en la Figura 39, dando lugar a afirmar que a pesar de la baja intensidad de las vibraciones obtenidas en el análisis espectroscópico, si existe la formación de los diferentes carbonatos para cada uno de los materiales promovidos con los metales alcalinos.

Material	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\nu(\text{cm}^{-1})$	$\text{K}_2\text{CO}_3$ $\nu(\text{cm}^{-1})$
<b>Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 20% Li , regenerada a 60°C. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>1500</b>	<b>1503</b>	<b>1508</b>
<b>Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 20% Na , regenerada a 60°C. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>1350</b>	<b>1364</b>	<b>1353</b>
<b>Mg-Ga-CO<sub>3</sub> 20% K, regenerada a 60°C. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>1182</b>	<b>1190</b>	<b>1182</b>

**Tabla 8.** Bandas de absorción características de los diferentes carbonatos.

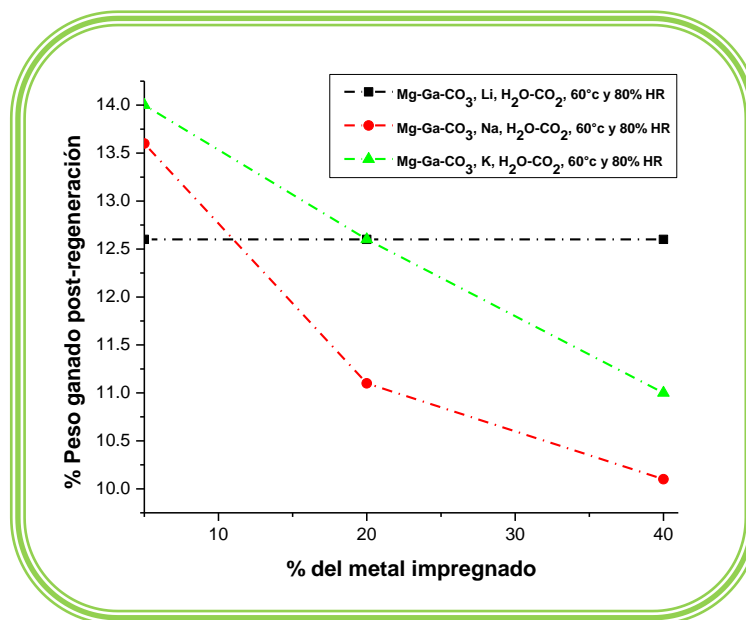
La Tabla que se muestra a continuación (9), muestra los resultados obtenidos a través de la regeneración a la que fueron sometidas las muestras impregnadas en



atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Estos resultados nuevamente son mostrados en porcentaje de ganancia másica, obteniéndose ésta, al final del proceso de sorción/desorción.

Atmósfera $\text{H}_2\text{O-CO}_2$			
60°C y 80% HR			
Material	5% mol	20% mol	40% mol
Mg-Ga- $\text{CO}_3$ , Li	12.6 %	12.6 %	12.6 %
Mg-Ga- $\text{CO}_3$ , Na	13.6 %	11.1 %	10.1 %
Mg-Ga- $\text{CO}_3$ , K	14.0 %	12.6 %	11.0 %

**Tabla 9.** Porcentajes en peso ganado por los materiales debido a su regeneración en atmósfera de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

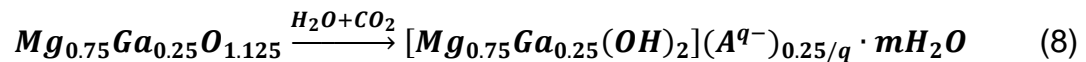


**Figura 40.** Comportamiento térmico en el proceso de regeneración debido a la ganancia en peso respecto al porcentaje del metal impregnado, análisis isotérmico e isobárico (60°C) para la regeneración en  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

La Figura 40 muestra que la ganancia en peso de la mezcla gaseosa  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  adquirida por los materiales tiene una dependencia directa con las propiedades texturales del material, con la cantidad de agente promotor de basicidad y con las propiedades fisicoquímicas de los metales Na y K (Hidrofilicidad). La cinética de sorción es clara, cuando en el material disminuye el área superficial, los procesos

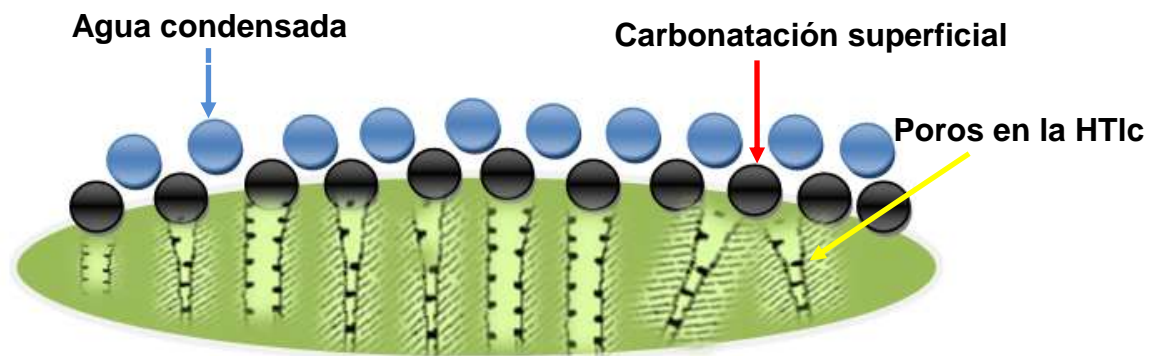
difusivos del  $H_2O$  se ven afectados por esta razón, así como, por la carbonatación de los metales alcalinos y por el Mg, generando que al final del proceso la ganancia en peso sea menor que para el material impregnado en menor cantidad del metal. Por otra parte, este efecto no se ve reflejado para el HTlc activado e impregnado con Li ya que el material presenta alta estabilidad térmica, conservando de esta manera una relación lineal entre el peso ganado y la cantidad de metal impregnado.

La regeneración de la periclasa y captura de  $CO_2$  bajo las condiciones presentadas en la Tabla 9, no se lleva a cabo a partir de la reacción teórica presentada a continuación <sup>[104,105]</sup>:



En donde,  $A^{q-}$ , pueden ser aniones tipo  $OH^-$  o  $CO_3^{2-}$ , o incluso una mezcla de ellos.

Para la reestructuración en flujo de  $CO_2$ - $H_2O$ , como solo se gana alrededor del  $13 \pm 3\%$  en peso, debe de tenerse en cuenta que el proceso de regeneración no se lleva a cabo debido a la carbonatación del material por efecto de la quimisorción superficial del  $CO_2$ , tal como el que se presenta en la siguiente Figura:



**Figura 41.** Esquema del proceso de captura que sufren los materiales impregnados.

En la Figura 41, podemos observar que el  $CO_2$  como gas de arrastre inhibe la absorción del agua al efectuarse las pruebas de regeneración y captura, alterando



de esta manera la cinética de regeneración. Esto se produce debido a la competencia existente entre el  $H_2O$  y el  $CO_2$  cuando estas moléculas intentan sorberse e interaccionar con los sitios básicos generados por la presencia de los metales impregnados, así como, por el  $MgO$  que forma la fase tipo periclasa, con esto, la tasa de regeneración se ve afectada hasta en un ~70%, por lo ya mencionado, tampoco se lleva a cabo la reacción necesaria para estructurar de nuevo el HTlc, en donde, la formación de otros productos secundarios se hace evidente, tales como, carbonatos los cuales también se percibieron por el análisis realizado a través de FTIR (Figura 39).





## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

En relación a los resultados obtenidos por el análisis estructural realizado a los HTlc, emanaron las siguientes conclusiones. Se corroboró la presencia de la fase correspondiente al HTlc  $[\text{Mg}_6\text{Ga}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  empleado para la realización de las pruebas de regeneración y captura de  $\text{CO}_2$ . El tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  empleado para la activación de los materiales genera la fase denominada periclusa ( $\text{MgO}$ ), esta a diferencia de los materiales en su estado nativo, presenta área superficial ( $201 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y área de poro ( $188.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) superior, tamaño de partículas inferior ( $1.5 \mu\text{m}$ ), etc., estas propiedades promueven que el gas ( $\text{N}_2$ ) en conjunto con el vapor de agua se difundan con mayor facilidad a través de los poros del material permitiendo de esta manera una regeneración total del material para el sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ .

ICP-OES confirmó la presencia de Li, Na y K en los HTlc, los cuales fueron impregnados mediante el método por mojado incipiente empleando soluciones de LiOH, NaOH y KOH en 5, 20 y 40% respectivamente. A su vez, XRD también permitió corroborar las fases pertenecientes a dos de los compuestos impregnados, NaOH e KOH.

Por otra parte, los resultados obtenidos por TGA realizados para la determinación de los parámetros óptimos de regeneración de los HTlc muestran que la temperatura no es directamente proporcional a la ganancia en peso necesaria para la restructuración del material. Es decir, (1) la regeneración en atmósfera  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  tiene como temperatura óptima  $60^\circ\text{C}$  y 80% en HR, lo cual conlleva a pensar que en el intervalo comprendido entre  $70$  y  $75^\circ\text{C}$  ocurren fenómenos superficiales que inhiben este proceso (capilaridad y condensación), mientras que, (2) para la regeneración en el sistema  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , se percibe una tendencia proporcional de la ganancia en peso respecto al incremento en la temperatura, concluyendo que la temperatura óptima para su reconstrucción parcial es  $60^\circ\text{C}$  y 80% en HR.



En lo que respecta a los experimentos de sorción dinámica en atmósferas de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$  y  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  indican que el HTlc  $\text{Mg-Ga-CO}_3$  nativo no presenta regeneración estructural ya que todos los sitios de alojamiento de grupos hidróxilos, carbonatos y moléculas de agua están ocupados en su totalidad, esto se debe principalmente a que el material está estable energéticamente en la región interlaminar. Cuando los metales alcalinos (Li, Na y K) son incorporados a los HTlc, se generan sitios básicos, los cuales promueven una mayor capacidad de regeneración en  $\text{H}_2\text{O-N}_2$  y para el caso del proceso de captura, dos fenómenos superficiales rigen la sorción del  $\text{CO}_2$ ; carbonatación de los agentes promotores e hidratación o condensación capilar.

En atmósfera de  $\text{H}_2\text{O-N}_2$ , el Li promueve que la ganancia másica al final del proceso de regeneración se mantenga constante, esto es debido a que la cinética de sorción de vapor de agua conserva la misma tendencia de regeneración, mostrándose invariante respecto del contenido del metal. Este comportamiento se atribuye a que existe un equilibrio térmico de sorción de  $\text{H}_2\text{O}$  por compensación de propiedades físicas y químicas intrínsecas del material como son, la morfología del material, las propiedades texturales del mismo y la basicidad que genera el metal alcalino al ser incorporado a los HTlc. Para esta misma atmósfera, el potasio y sodio poseen semejanza en su proceso de reestructuración, a diferencia del Li, los fenómenos superficiales se hacen evidentes en 20 y 40% en mol de metal incorporado, para el primer porcentaje, los materiales presentan una saturación superficial de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , esta se debe primordialmente a que la difusión es más lenta por efecto de la reducción del área superficial, ciertamente para 40% se mostraría el mismo efecto, sin embargo, esto no sucede ya que para este porcentaje la hidrofiliidad que implementan estos dos metales en el material permite que la cinética de sorción sea más rápida mostrando una mayor ganancia en peso después de ocurrida la regeneración.

Finalmente, cuando los materiales son expuestos a la mezcla gaseosa  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ , la captura de  $\text{CO}_2$  se rige primordialmente por los procesos difusivos. Para los materiales que pierden área superficial y la morfología del material cambia por



efecto del contenido metálico incorporado, la ganancia en peso tiene una tendencia decreciente como es el caso de los metales Na y K, esto se debe primordialmente a que los metales promotores de sitios básicos quimisorben el  $\text{CO}_2$  sobre la superficie del HTlc formando especies carbonato, las cuales evitan que el material se hidroxile y por consiguiente se reconstruya a su forma laminar. Nuevamente, el Li tiene un comportamiento invariante respecto a la ganancia en peso obtenida por captura de  $\text{CO}_2$ , por lo que, este metal ofrece estabilidad cinética y térmica al material a pesar de la competencia por sorción existente entre el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$ .



---

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Malcom, C. Carbon dioxide, populations, and communities. Trends in Ecology & Evolution 1997, ch. 1.
- (2) Wulf, W. A. The carbon dioxide dilemma: Promising technologies and policies. The national academies press. 2002, ch. 1.
- (3) Newton, D. E. Chemistry of the environment. Environmental chemistry. 2007, ch. 1.
- (4) Nkonglolo, N. V.; Johnson, S.; Schmidt, K.; Eivazi, F. Greenhouse gases fluxes and soil thermal properties in a pasture in central Missouri. Journal of environmental sciences (China). 2010, ch. 1-2.
- (5) Aresta, M. Carbon dioxide as chemical feedstock. 2010, ch. 1.
- (6) Aresta, M. Carbon Dioxide Capture and Storage. 2009, ch. 1.
- (7) Abu-khader, M. M. Recent progress in CO<sub>2</sub> capture/sequestration: A review. Environment. 2006, p. 1261-1279.
- (8) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. Angewandte chemie. 2010, p. 6062-6082.
- (9) Radosz, M.; Hu, X.; Krutkramelis, K.; Shen, Y. Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: Toward a low-cost multifunctional carbon filter for "Green" Energy producers society. 2008, p. 3783-3794.
- (10) Smiglak, M.; Metlen, A.; Rogers, R. D. The second evolution of ionic liquids: From solvents and separations to advanced materials enegetic



examples from the ionic liquid cookbook. The second evolution of ionic liquids: Accounts of chemical research. 2007, p. 1182-1192.

- (11) Anthony, J. L.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J. and Brennecke, J. F. "Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture". International journal of environmental technology and management. 2004, p. 105-106.
- (12) Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids?. Langmuir. 2004, p. 5300-5308.
- (13) Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Measurement of SO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids. Journal of physical chemistry B letters. 2006, p. 15059-15062.
- (14) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. Chemsuschem. 2009, p. 798-854.
- (15) Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. Adsorption of carbon dioxide at high temperatura: A review. Separation and purification technology. 2002, p 195-205.
- (16) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Chemical society reviews. 2009, p. 1477-504.
- (17) Feng, B.; An, H.; Tan, E. Screening of CO<sub>2</sub> Adsorbing materials for zero emission power generation systems. Energy & fuels 2007, p. 426-434.



- (18) Song, H.; Kon, K. W.; Lee, K. H. Adsorption of carbon dioxide on the chemically modified silica adsorbents. *Adsorption Journal of The International Adsorption Society*. 1998, p. 69-80.
- (19) Ficiilar, B.; Dogu, T. Breakthrough analysis for CO<sub>2</sub> removal by activated hydrotalcite and soda ash. *Catalysis today*. 2006, p. 274-278.
- (20) Readman, J. E.; Blom, R. The use of in situ powder X-ray diffraction in the investigation of dolomite as a potential reversible high-temperature CO<sub>2</sub> sorbent. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*. 2005, 7, p. 1214-1219.
- (21) Martavaltzi, C. Development of new CaO based sorbent materials for CO<sub>2</sub> removal at high temperature. *Microporous and mesoporous materials*. 2008, p. 119-127.
- (22) Cobden, P. D.; Elzinga, G. D.; Booneveld, S.; Dijkstra, J. W.; Jansen, D.; Brink, R. W.; Van, D. Sorption-enhanced steam-methane reforming: CaO–CaCO<sub>3</sub> capture technology. *Energy procedia*. 2009, p. 733-739.
- (23) Manovic, V.; Anthony, E. J. Sequential SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent. *Fuel*. 2008, p. 1564-1573.
- (24) Gallucci, K.; Stendardo, S.; Foscolo, P. CO<sub>2</sub> capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas. *International journal of hydrogen energy*. 2008, p. 3049-3055.
- (25) Alvarez, D.; Abanades, J. C. Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO<sub>2</sub>. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005, p. 5608-5615.



- (26) Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. Lithium silicate based membranes for high temperature CO<sub>2</sub> separation. *Journal of membrane science*. 2007, p.16-21.
- (27) Ida, J. I.; Lin, Y. S. Mechanism of high-temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate. *Environmental science & technology*. 2003, p. 1999-2004.
- (28) Ida, J. I.; Xiong, R.; Lin, Y. S. Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate. *Separation and purification technology*. 2004, p. 41-51.
- (29) Xiong, R. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate. *Chemical engineering science*. 2003, p. 4377-4385.
- (30) Ochoa-Fernandez, E. Nanocrystalline lithium zirconate with improved kinetics for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. *Chemistry of materials*. 2006, p. 1383- 1385.
- (31) Nair, B. N. Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: Structure and properties of the powders. *Journal of the american ceramic society*. 2004, p. 68-74.
- (32) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Ronning, M.; Chen, D. Preparation and high-temperature CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Chemistry of materials*. 2007, p. 3294-3301.
- (33) Alcerreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *Journal of physical chemistry C*. 2008, p. 6520-6525.
- (34) Miyata, S. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties: The systems Mg<sup>2+</sup>, -Al<sup>3+</sup> -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,



- $Mg^{2+}$ ,  $-Al^{3+}$ ,  $-Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $-Al^{3+}$ ,  $-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $-Al^{3+}$ ,  $-Cl^-$  y  $Zn^{2+}$ ,  $-Al^{3+}$ ,  $Cl^-$ . Clays and clays minerals. 1975, p. 369-375.
- (35) Miyata, S. Adsorption of  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  and  $H_2$  on hydrotalcite-like system:  $Mg^{2+}Al^{3+}-(Fe(CN)_6)^{4-}$ . Clays and clay minerals. 1978, p. 441-447.
- (36) Brindley, G. W.; Kikkawa, S. Thermal behavior of hydrotalcite and of ion-exchanged forms of hydrotalcite. Clays and clay minerals, 1980, p. 87-91.
- (37) Manasse, E. A. Society toscana Sc. Nat., Proc. Verb., 1915, p. 92.
- (38) Feitknecht, W.; Gerber, M.; Zur kenntnis der doppelhydroxyde und basischen doppelsalze II. Über mischfällungen aus calcium-aluminiumsalzlösungen. Helvetica chimica acta. 1942, p. 106-131.
- (39) Feitknecht, W. Über die bildung von doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen metallen. Helvetica chimica acta. 1942, p. 555-569.
- (40) Taylor, H. F. W. Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. Miner. mag. 1969, p. 338-345.
- (41) Almann, R. The crystal structure of pyroaurite. Acta crystallographica section B. 1968, p. 972-977.
- (42) Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLcs) at high temperatures. Industrial & engineering chemistry research. 2001, p. 204-209.
- (43) Pausch, I.; Lohse, H. H.; Rmann, K. S.; Allmann, R. Syntheses of disordered and al-rich hydrotalcite-like compounds. Clays and clay minerals. 1986, p 507-510.





- (44) Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. *Chemistry of materials*. 1999, p. 2163-2172.
- (45) Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T. Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts; a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells, *Chemical communications*. 1999, p. 2341-2342.
- (46) Velu, S. Suzuki, K. Okazaki, M. Kapoor, M. P. Osaki, T.; Ohashi, F. Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation. *Journal of Catalysis* 2000, p. 373-384.
- (47) Tichit, D.; Das, N.; Coq, B.; Durand, R. Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of materials*. 2002, p. 1530-1538.
- (48) Jirátová, K.; Cuba, P.; Kovanda, F.; Hilaire, L.; Pitchon, V. Preparation and characterisation of activated Ni (Mn)/Mg/Al hydrotalcites for combustion catalysis. *Catalysis today*. 2002, p. 43-53.
- (49) Fernández, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V. New hydrotalcite-like compounds containing yttrium. *Chemistry of materials*. 1997, p. 312-318.
- (50) Brindley, W. G.; Bish, D. L. A. Reinvestigation of the pyroaurite of takovite, a nickel aluminum. *American mineralogist*. 1977, p. 458-464.
- (51) Ingram, L.; Taylor, H. F. W. The cristal structures of sgreinite and pyroaurite: *Mineral. mag.* (1967), p. 465-479.



- (52) Brown, G.; Gastuche, M. C. Mixed magnesium-aluminium hydroxides. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds. *Clay minerals*. 1967, p. 193-201.
- (53) Allmann, R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen  $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ . *Chimia*, 1970, p. 99-105.
- (54) Taylor, H. F. W. Crystal structure of some double hydroxide minerals. *Miner. mag.* 1973, p. 377-380.
- (55) Trifiro, F.; Vaccari, A.; Clause, O. Nature and properties of nickel-containing mixed oxides obtained from hydrotalcite-type anionic clays. *Catalysis today*. 1994, p.185–195.
- (56) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis today*. 1991, p. 173–301.
- (57) Miyata, S. Properties and applications of hydrotalcite-type minerals. *Zeoraito*. 1991, p. 8, 7–16
- (58) de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, M.; Besse, J. P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: Ocelli, M.L., Robson, H.E. (Eds.), *Synthesis of microporous materials, expanded clays and other. Microporous solids*. 1992, p. 108–170.
- (59) Mascolo, G. Synthesis of anionic clays by hydrothermal crystallization of amorphous precursors. *Applied clay science*. 1995, p. 10, 21–30.
- (60) Vaccari, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied clay science*. 1999, p. 161-198.



- (61) Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *ChemInform*. 2002, p. 443-488.
- (62) Rives, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials chemistry and physics*. 2002, p. 19-25.
- (63) Budhysutanto, W. N.; Agterveld, D. V.; Schomaker, E.; Talma, A. G.; Kramer, H. J. M. Applied clay science stability and transformation kinetics of 3R<sub>1</sub> and 3R<sub>2</sub> polytypes of Mg–Al layered double hydroxides. *Applied clay science*. 2010, p. 208-213.
- (64) Bocclair, J. W.; Braterman, P. S. Layered double hydroxide stability. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. *Solid state ionics*. 1999, p. 298-302.
- (65) Rocha, J.; Rives, V.; Ulibarri, M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study. *Exchange organizational behavior teaching journal*. 1999, p. 2499-2503.
- (66) Tichit, D. Bennani, M. N.; Ruiz, R. Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hydrotalcites. *Langmuir*. 1998, p. 2086-2091.
- (67) Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagarly, G. Developments in clays science. *Handbook of clay science*. El sevier. 2006. vol. 1, ch. 13.
- (68) Aramendía, M. Comparative study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol–gel method. *Journal of solid state chemistry*. 2002, p. 156-161.
- (69) López-Salinas, E.; García-Sánchez, M.; Llanos-Serrano, M. E.; Navarrete-Bolaños, J. Formation of base sites on calcined Mg–Ga



- hydrotalcite-like  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The journal of physical chemistry B. 1997, p. 5112-5117.
- (70) Winter, F.; Koot, V.; Dillen, A. J. V.; Geus, J. W.; Jong, K. P. D. Hydrotalcites supported on carbon nanofibers as solid base catalysts for the synthesis of MIBK. Journal of catalysis. 2005, p. 91-100.
- (71) Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. Journal of the brazilian chemical society. 2000, p. 64-70.
- (72) Schmidt, G.; Archer, D. Climate change: Too much of a bad thing. Nature. 2009, p. 1117-1118.
- (73) Kustrowski, P.; Sulkowska, D.; Chmielarz, L.; Rafalskalasocha, A. Dudek, B.; Dziembaj, R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg/Al oxides in the aldol condensation of acetone. Microporous and mesoporous materials. 2005, p 11-22.
- (74) Kuśtrowski, P.; Sułkowska, D.; Chmielarz, L.; Dziembaj, R. Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium–aluminum hydrotalcite-like precursors. Applied catalysis A. 2006, p. 317-324.
- (75) Tichit, D. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites. Journal of catalysis. 1995, p. 50-59.
- (76) Abelló, S.; Pérez-Ramírez, J. Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. Microporous and mesoporous materials. 2006, p. 102-108.
- (77) Winter, F.; Xia, X.; Hereijgers, B. P. C.; Bitter, J. H.; van Dillen, A. J.; Muhler, M.; de Jong, K. P. On the nature and accessibility of the brønsted-



base sites in activated hydrotalcite catalysts. The journal of physical chemistry B. 2006, p. 9211-9218.

- (78) Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLcs) at high temperatures. Industrial & engineering chemistry research. 2001, p. 204-209.
- (79) Abelló, S.; Vijaya-Shankar, D.; Pérez-Ramírez, J. Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation. Applied catalysis A. 2008, p. 119-125.
- (80) Yong, Z.; Rodriguez, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. Energy conversion and management. 2002, p. 1865-1876.
- (81) Reijers, H. T. J.; Valster-Schiermeier, S. E. A.; Cobden, P. D.; Van den Brink, R. W. Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. Industrial & engineering chemistry research. 2006, p. 2522-2530.
- (82) Hufton, J. R.; Mayorga, S.; Sircar, S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. AIChE journal. 1999, p. 248-256.
- (83) Ding, Y.; Alpay, E. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. Chemical Engineering Science. 2000, p. 3461-3474.
- (84) Ding, Y.; Alpay, E. High Temperature Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases using hydrotalcite adsorbent. Process safety and environmental protection. 2001, p. 45-51.
- (85) Nataraj, S. B.T.; Carvill, J.R.; Hufton, S.G.; Mayorga, T.R.; Gaffney, J.R.; Brzozowski. Materials selectively adsorbing CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub> containing streams. European patent 1,006,079 A1. 2000.



- (86) Yang, J. L.; Kim, J. N. Hydrotalcites for adsorption of CO<sub>2</sub> at high temperature. Korean journal of chemical engineering. 2006, p. 77-80.
- (87) Reynolds, S. P.; Ebner, A. D.; Ritter, J. A. Enriching PSA Cycle for the Production of Nitrogen from Air. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006, p. 3256-3264.
- (88) Oliveira, E. Grande, C., Rodrigues, A. CO<sub>2</sub> sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. Separation and Purification Technology. 2008, p. 137-147.
- (89) Reibenspies, J. H. Principles and applications of powder diffraction. John Wiley & Sons. United kingdom. 2007, Ch 2.
- (90) West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons. New York. 1984, ch. 4,5.
- (91) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Contribution from the Bureau of chemistry and soils and George Washington University 1936, p. 307-319.
- (92) Brunauer, S. The adsorption of gases and vapors. University press, Oxford, 1945, ch. 1.
- (93) Gregg, S.J.; Sing, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Academic press. London, 1982.
- (94) Harkins, W. D.; Jura, G. An absolute Method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. Journal of american chemical society. 1944, p. 1362.



- (95) Davis, R. T.; DeWitt, T. W. Adsorption of gases on surfaces of powders as metal foils. *The journal of physical chemistry*. 1947, p. 1232–1248.
- (96) Partyka, S.; Roquerol, F.; Roquerol, J. Calorimetric determination of surface areas: Possibilities of a modified harkins and jura procedure. *Journal of colloid and interface science*. 1979, p. 21-31.
- (97) Young, D. M.; Crowell, A. D. *Physical adsorption of gases*. Butterworths. London. 1962.
- (98) Kanro, D. L. Brunauer, S. Copeland, L. E. *The solid gas interface*. Marcel Dekker. New York, 1967. Ch. 3, 12.
- (99) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the american chemical society*. 1951, p. 373–380.
- (100) Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution: Adsorbents and catalysts. Review article. *Journal of membrane science*, 1994, p. 59-89.
- (101) López-Salinas, E.; Torres-García, E.; García-Sánchez, M. Thermal behavior of hydrotalcite-like  $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$  as a function of gallium content. *Journal of physics and chemistry of solids*. 1997, p. 919-925.
- (102) Martínez-Ortiz, M. D. J.; Lima, E.; Lara, V.; Vivar, J. M. Structural and textural evolution during folding of layers of layered double hydroxides. *Langmuir*. 2008, p. 8904-8911.



- (103) López-Salinas, E.; García-Sánchez, M.; Montoya, J. a; Acosta, D. R. Abasolo, J. A; Schifter, I. Structural characterization of synthetic hydrotalcite-like  $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ . *Langmuir*. 1997, p. 4748-4753.
- (104) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Lara, V.; Valente, J. S. Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl-layered double hydroxide. *Langmuir*. 2010, p. 4074-4079.
- (105) Torres-Rodríguez, D. A.; Lima, E.; Valente, J. S.; Pfeiffer, H. CO<sub>2</sub> Capture at low temperatures (30-80°C) and in the presence of water vapor over a thermally activated. *Journal of physical chemistry*. 2011, p. 12243-12251.
- (106) Stanimirova, T. S.; Kirov, G.; Dinolova, E. Mechanism of hydrotalcite regeneration. *Clays and clay minerals*. 2001, p. 453-455.





## ANEXOS

Patrón de difracción característico del MgO (periclusa) proveniente de la deslaminación del HTlc y presencia de fases atribuidas al NaOH y KOH (★) impregnados en 40% en mol.

