



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CAPTURA QUÍMICA DE DIÓXIDO DE
CARBONO (CO₂) EN ZIRCONATO DE
SODIO DOPADO CON POTASIO (K-Na₂ZrO₃)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

PEDRO OMAR SÁNCHEZ CAMACHO



México, D. F.

2012



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.

Jurado asignado:

Presidente Margarita Chávez Martínez

Vocal Jesus Gracia Mora

Secretario Heriberto Pfeiffer Perea

1er. Suplente Gustavo Tavizón Alvarado

2º. Suplente Anatoli Iatsimirski

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Heriberto Pfeiffer Perea

Nombre completo y firma del sustentante:

Pedro Omar Sánchez Camacho

Agradecimientos

A mis padres: María Teresa Camacho Alonso, por su gran apoyo incondicional para lograr esta meta; y Pedro Sánchez Mejía, por inculcarme desde pequeño lo maravillosa que puede ser la ciencia.

A mis hermanos: Arturo y Ricardo. Por los buenos momentos.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, a quien le agradezco ampliamente me haya brindado la oportunidad de ser mi asesor y estar en todo momento dispuesto a ayudar en la realización de este proyecto.

A los compañeros del laboratorio E-101: Issis, Rafael, Tere, Judith por su gran ayuda a resolver las dudas que surgen día tras día y el gran ambiente de trabajo que aporta cada uno.

A los grandes amigos que tuve el placer de conocer en la Facultad de Química, de quienes me llevo bastantes momentos agradables.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio L-E-101 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Para la realización de este trabajo se contó con apoyo del proyecto de investigación SENER-CONACYT (150358). Además, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda y el Dr. Omar Novelo.

“Un gran poder conlleva una gran responsabilidad”

-Ben Parker – The Amazing Spiderman-

Contenido

Resumen	1
CAPÍTULO 1. Introducción	4
1.1 La atmósfera	4
1.1.1 Composición del aire	4
1.1.2 Agentes contaminantes del aire	5
1.2 Dióxido de carbono	7
1.3 El efecto invernadero	8
1.4 El cambio climático	12
1.5 El protocolo de Kyoto	14
1.6 Tecnologías para reducir acumulación de CO₂ en la atmósfera	15
1.7 Captura de CO₂	17
1.8 Sorción	18
1.8.1 Fisisorción	18
1.8.2 Quimisorción	18
1.9 Cerámicos alcalinos	19
1.10 El metazirconato de sodio como captor de CO₂	20
1.10.1 Mecanismo de reacción	21
1.10.2 Características del Na₂ZrO₃ en el proceso de captura	22
1.10.3 Soluciones sólidas	23
1.10.4 Efecto de dopaje	24
1.11 Planteamiento del trabajo de tesis	
1.12 Hipótesis	26
1.13 Objetivos	26
1.13.1 Objetivos generales	26
1.13.2 Objetivos particulares	26

CAPÍTULO 2. Metodología	27
2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3 .	27
2.1.1 Reacción en estado sólido.	27
2.2 Caracterización	29
2.2.1 Difracción de rayos X	29
2.2.1.1. Difractómetro	31
2.2.2 Área superficial	33
2.2.2.1 Método de adsorción de nitrógeno	35
2.2.2.2 Isotermas de adsorción	36
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido	39
2.2.4 Análisis térmico	44
2.2.4.1 Análisis Termogravimétrico	45
2.2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	47
CAPÍTULO 3. Resultados y discusión	49
3.1 Síntesis y caracterización del Na_2ZrO_3	49
3.1.1 Difracción de rayos X	49
3.1.2 Adsorción de N_2	50
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
3.2 Captura de CO_2	53
3.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico	53
3.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	55
3.2.2.1 Análisis termogravimétrico isotérmico de Na_2ZrO_3	55
3.2.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico de 3%K- Na_2ZrO_3	57
3.2.2.3 Análisis termogravimétrico isotérmico de 5%K- Na_2ZrO_3	58
3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	62
3.4 Análisis cinético de las isotermas de sorción de CO_2	65
3.5 Caracterización después del proceso de captura de CO_2 .	72

CAPÍTULO 4. Conclusiones	76
Bibliografía	79

Resumen

El uso de combustibles es parte esencial en la vida humana para satisfacer nuestras necesidades energéticas y el gran crecimiento de la población en la Tierra ha provocado que la demanda de estos combustibles sea cada vez mayor. Sin embargo, su combustión produce también algunos gases contaminantes, como es el caso del CO₂, con lo cual la concentración atmosférica de este gas se ha incrementado considerablemente y le es atribuible como principal causa del cambio climático, debido a sus propiedades como gas de efecto invernadero.

Una vez reconocido este problema mediante el Protocolo de Kyoto, aprobado en 1992, y el cual busca la estabilización de gases de efecto invernadero en la atmósfera; diversos grupos de trabajo han buscado encontrar una solución que permita disminuir su concentración y que a la vez permita satisfacer la demanda energética actual. Una reducción en las emisiones sería la solución ideal y la más obvia, que podría ser lograda mediante el uso de energías alternativas. Desafortunadamente, el acceso a estas aún no es factible debido a los altos costos que implican su utilización.

Algunas opciones tecnológicas han sido propuestas recientemente con este fin, y entre ellas, la de una captura selectiva y separación de CO₂ es considerada como una solución viable y eficiente para limitar las emisiones de este gas a la atmósfera. Con este propósito se ha estudiado una gran gama de materiales como captores, tales como: membranas poliméricas, solventes basados en aminas, óxidos y cerámicos, entre otros.

El caso de los cerámicos ha despertado gran interés en el ámbito científico gracias a que presentan características adecuadas para desempeñar este fin, como puede ser una alta selectividad y capacidad de captura, cinética adecuada de sorción/desorción y las temperaturas de trabajo entre algunas otras propiedades.

En el año de 1998 Nakagawa y Ohashi presentaron un nuevo método de captura de CO₂ mediante la reacción entre metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) y el

CO₂. A partir de entonces, se han reportado trabajos con otros cerámicos tales como ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), metazirconato de litio (Li₂ZrO₃), metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), cuprato de litio (Li₂CuO₂), titanato de sodio (Na₂TiO₃), entre otros.

Para el caso particular del metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), se han reportado diversos artículos que lo presentan como un buen material captor de CO₂, capaz de capturar desde la temperatura del medio ambiente hasta temperaturas superiores a las utilizadas en la mayor parte de los procesos de combustión. Este material captura químicamente a través de 2 procesos: quimisorción en la capa superficial, y quimisorción controlada por procesos difusivos.

Por otro lado, se han realizado investigaciones en las que la captura se ve incrementada por la adición de pequeñas cantidades de carbonatos alcalinos distintos al que se forma por la reacción de captura. Esta mejora se atribuye a la formación de mezclas eutécticas de carbonatos binarios o terciarios que disminuyen su temperatura de fusión con respecto al carbonato original.

Con base en estos estudios, en este trabajo se propone estudiar el efecto sobre el proceso de quimisorción que implica el agregar pequeñas cantidades de 3 y 5% de carbonato de potasio (K₂CO₃) a Na₂ZrO₃ bajo mezcla mecánica. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, adsorción de N₂ y microscopía electrónica de barrido. Posteriormente, estos materiales se sometieron a flujos de CO₂ bajo condiciones dinámicas e isotérmicas para evaluar su captura.

Los resultados muestran que todas las composiciones capturan CO₂ satisfactoriamente con valores de eficiencia considerables. La presencia de K favorece el proceso de quimisorción a temperaturas menores o iguales a 400°C, debido a la formación de fases eutécticas puntuales sobre la superficie del material, mientras que a temperaturas mayores a los 400°C el potasio dificulta la captura al favorecer la sinterización de la capa externa formada, producto de la reacción entre el Na₂ZrO₃ y CO₂. El estudio cinético manifiesta que las velocidades de reacción se ven incrementadas cuando se aumenta la

temperatura, sin importar que otros procesos se encuentren presentes. Además, se corroboró el hecho de que el K favorece a $T \leq 400^{\circ}\text{C}$, mientras que tiene un efecto negativo a temperaturas mayores. Las muestras después del proceso de quimisorción fueron observadas por MEB, confirmando la presencia de un mínimo de 2 fases porosas, asociadas a los productos de carbonatación de la reacción de captura.

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se presenta el problema atmosférico que motiva la realización de este trabajo de tesis, en particular, las grandes cantidades de dióxido de carbono emitidas en los últimos años. Con el fin de disminuir la concentración de este gas en la atmósfera se propone el uso de cerámicos alcalinos que sean capaces de capturarlo en forma pura y que permitan utilizarlo posteriormente en otro proceso.

1.1 La atmósfera

La Tierra está rodeada de una mezcla de gases que va desde la superficie hasta unos 1000 kilómetros de altura que llamamos atmósfera. La atmósfera nos proporciona el oxígeno necesario para la respiración y en ella se encuentran las condiciones favorables para que animales y vegetales se desarrollen. Además la atmósfera tiene la función de protegernos de los rayos cósmicos, de las radiaciones ultravioletas y de los meteoritos que son atraídos hacia la tierra. Mantiene también, un equilibrio entre los extremos de calor y frío y transporta la humedad de los océanos a los continentes.

De acuerdo con los científicos, la atmósfera de la tierra comenzó a formarse hace unos 4600 millones de años a partir de los gases producidos por las erupciones volcánicas, evolucionando hasta como la conocemos el día de hoy, donde los seres humanos están provocando ciertos impactos negativos que pueden alterar el sistema vida-atmósfera de la tierra.¹

1.1.1 Composición del aire

La capa próxima a la superficie de la tierra hasta unos 15 kilómetros de altitud, cuando el aire está seco, está formada por un 78 por ciento de nitrógeno, un 21 por ciento de oxígeno y el 1 por ciento restante de argón, anhídrido carbónico, neón, helio, kriptón, hidrógeno, xenón, ozono, radón y otros; representado en la figura 1.1.

Después de los 15 kilómetros esta composición de gases varía con la altura, haciéndose menos densa hasta llegar a ser imperceptible en la exósfera, la cual está formada principalmente por iones con moléculas de hidrógeno y helio, que se dispersan en el espacio interplanetario.

En la atmósfera podemos encontrar también partículas sólidas, polvo, humo y sales provenientes de los océanos y además, muy importante, podemos encontrar agua en sus tres estados: en forma de vapor debido a la evaporación y la evapotranspiración, en estado líquido y en estado sólido en las nubes por condensación y congelación.

Cuando se encuentra en los estados líquido y sólido puede volver a la superficie de la tierra como precipitación de las nubes en forma de llovizna, lluvia, aguaceros, nieve o granizo. Además del vapor de agua, que varía considerablemente de un lugar a otro, podemos encontrar otros gases importantes como son el ozono y el anhídrido carbónico.¹

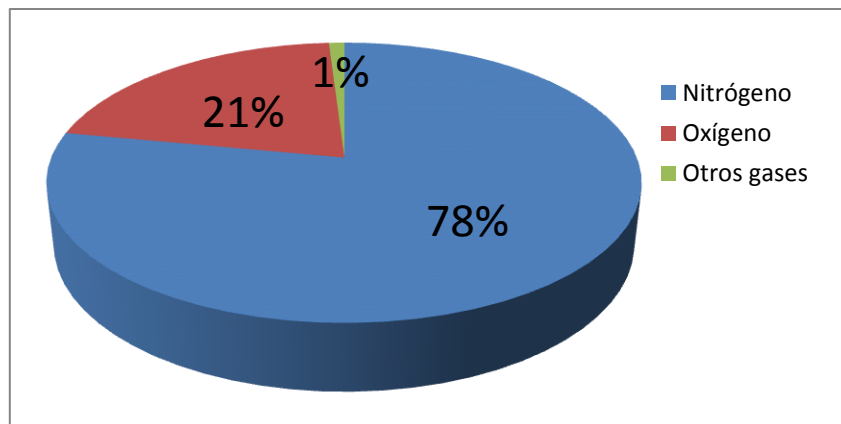


Figura 1.1. Composición elemental porcentual del aire.

1.1.2. Agentes contaminantes del aire.

La atmósfera contiene también una cantidad de sustancias no deseadas a las que se conoce como contaminantes y una cantidad de partículas microscópicas como arena fina de los desiertos y cenizas volcánicas de origen natural. También debido a las actividades humanas se producen contaminantes, especialmente por la quema de combustibles fósiles como el carbón, los aceites y gases en las plantas

Tabla 1.1 Principales agentes de la contaminación atmosférica.

Tipos	Naturaleza	Fuentes	Efectos
Contaminantes carbonados	Monóxido de carbono (CO)	Combustión incompleta de sustancias orgánicas. Gases de escape de automóviles. Calderas y hornos mal apagados	Peligro para quienes trabajan en medio de un fuerte tráfico, al nivel del suelo.
	Dióxido de carbono (CO ₂)	Combustión completa de todos los compuestos orgánicos.	Efecto invernadero
	Hidrocarburos	No se encuentran en la atmósfera salvo en marjales y zonas petrolíferas. Producto de la combustión incompleta del carburante de los vehículos.	Efectos cancerígenos (benzopireno).
Contaminantes sulfurados	Dióxido de azufre (SO ₂) y trióxido de azufre	Combustión de carbones y aceites minerales utilizados en producción de energía, industrias y calefacciones domésticas.	Smog ácido. Destrucción de tejidos vivos. Corrosión de monumentos
	Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	Materia orgánica en descomposición. Depósitos de basuras donde existan tiobacterias. Refinerías	Malos olores. Es tóxico para los seres vivos.
Contaminantes nitrogenados	Monóxido de nitrógeno (NO)	Procesos de combustión en el aire. Combustiones en hornos y motores de combustión interna (coches).	Elevada toxicidad. Forman parte del smog oxidante.

Contaminantes nitrogenados	Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	Industria. Motores	Interfiere en el crecimiento de vegetales.
	Nitratos de peracilo	Aparecen en reacciones fotoquímicas.	Irritación de mucosas oculares.
Contaminantes minerales	Óxidos de hierro	Industrias siderúrgicas	
	Flúor y derivados	Fábricas de abonos. También en industria de aluminio	Efectos dañinos sobre animales y plantas (fluorosis).
	Plomo y derivados	Algunas industrias. Algunos motores de gasolina.	Efectos sobre el sistema nervioso y óseo de animales.
Contaminantes en forma de partículas sólidas y líquidas (aerosoles y polvo)	Granos de polen y microorganismos	Son de origen natural	En algunos casos, daños en las vías respiratorias
	Arenas, polvos volcánicos y humos	Origen natural. Combustión de carbón, petróleo, madera, etc. Actividades metalúrgicas.	

eléctricas, industrias y en las casas de familia; además de gasolina en vehículos y otros equipos.

Debido a esta quema de combustibles, llevamos a la atmósfera gases que contribuyen con el llamado efecto invernadero, causantes de cambios en el clima y un calentamiento de la atmósfera de la tierra. Existen otros contaminantes como el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que pueden ser muy perjudiciales a la salud al reducir la calidad del aire, pueden causar además la lluvia ácida que nos llega de las zonas industriales. La Tabla 1.1 resume los principales agentes contaminantes del aire. ²

1.2 Dióxido de carbono

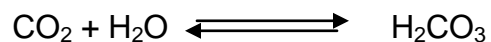
El dióxido de carbono es uno de los gases en nuestra atmósfera, uniformemente distribuido sobre la superficie de la Tierra en una concentración de 0.033% ó 330

ppm. Debido a que esta concentración en la atmósfera es baja, no es práctico obtener este gas a partir de la extracción del aire. La mayor parte del CO₂ comercial es recuperado como subproducto de otros procesos, tal como la producción de etanol por fermentación o la manufactura de amonio. Otra parte es obtenida a partir de la combustión de coque u otros combustibles que contienen carbono.

El dióxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido e inflamable a temperatura ambiente. El dióxido de carbono sólido, también conocido por el nombre común “hielo seco”, sublima a -78°C. Es un sólido molecular con fórmula molecular CO₂. La molécula lineal consiste en un átomo de carbono enlazado doblemente a 2 átomos de oxígeno, O=C=O. Su peso molecular corresponde a 44.01g/mol.

El CO₂ es el cuarto gas más abundante en la atmósfera de la Tierra. Los animales lo exhalan y las plantas usan la fotosíntesis para convertirlo a azúcares y otras formas de energía.

Se disuelve ligeramente en agua formando un ácido débil llamado ácido carbónico, H₂CO₃:



Este comportamiento químico explica el porqué el agua, que normalmente tiene un pH neutro de 7, adquiere pH de aproximadamente 5.5 cuando es expuesta a aire.³

1.3 El efecto invernadero

El efecto invernadero es un proceso natural por el cual los gases que están presentes en la atmósfera “atrapan” la radiación que la Tierra, a su vez, reemite al espacio. Esta emisión de la Tierra es producto del calentamiento de su superficie por la radiación solar. La figura 1.2 representa el esquema del efecto invernadero.

La superficie terrestre, los océanos y los hielos son calentados por el Sol, y la energía que reciben es devuelta hacia la atmósfera como otro tipo de energía que,

una vez en ella, es retenida momentáneamente por el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y otros gases como los clorofluorocarbonos, los hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos, el óxido nitroso y el hexafluoruro de azufre, entre los más importantes. Los gases que tienen esta propiedad se denominan Gases de Efecto Invernadero (GEI).⁴

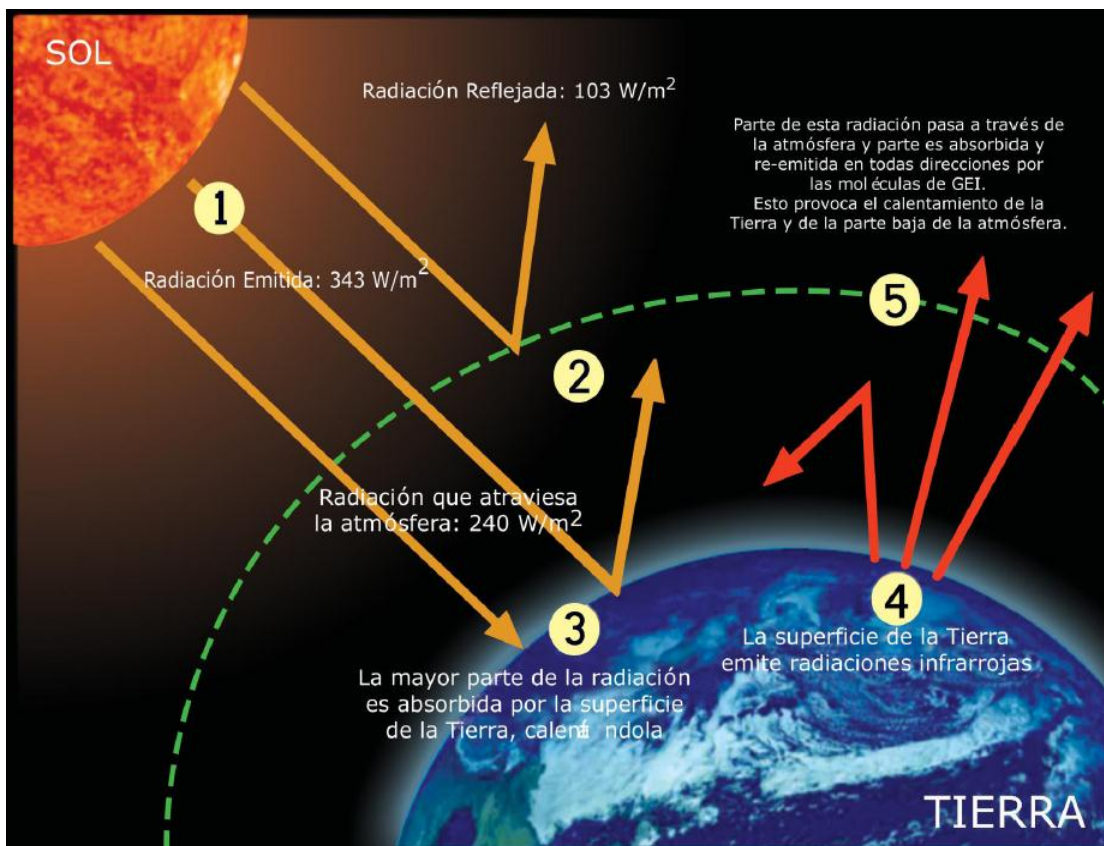


Figura 1.2. Esquema ilustrativo de los diferentes fenómenos presentes en el efecto invernadero.

No todos los componentes de la atmósfera contribuyen al efecto invernadero. Las moléculas de GEI son capaces de absorber fotones infrarrojos emitidos por la superficie de la Tierra convirtiendo la energía del fotón a un estado excitado vibracional de la molécula. El exceso de energía es a continuación transferido a otras moléculas por colisiones moleculares, en forma de energía cinética; es decir, de calor, con lo cual se aumenta la temperatura del aire. Todas esas transiciones requieren cambios en el momento dipolar de las moléculas, es decir,

modificaciones de la separación de cargas eléctricas en sus enlaces polares; lo que deja fuera de este papel a los dos gases principales en la composición del aire: nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), cuyas moléculas, por estar formadas por dos átomos iguales, carecen de cualquier momento dipolar, y por tanto, las ondas electromagnéticas no les transfieren energía. ⁵

El clima terrestre opera en la troposfera, capa más baja de la atmósfera en contacto con la superficie terrestre, que tiene 10 km de altura media, en donde están las nubes y se producen los fenómenos meteorológicos, y cuya temperatura disminuye con la altura.

La presencia de GEI en la atmósfera es vital, por el llamado efecto invernadero natural, que consiste en equilibrar la radiación infrarroja que emiten al espacio la Tierra, la propia atmósfera y las nubes, con la radiación solar de entrada. Sin ese efecto la temperatura media superficial de la Tierra sería aproximadamente $-18^{\circ}C$, mientras que de hecho es de unos $15^{\circ}C$.

Una concentración de GEI en exceso hace más opaca la atmósfera a la radiación infrarroja, produciendo un desequilibrio que se compensa con un aumento de temperatura en la troposfera y en la superficie terrestre.

De ahí que el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero sea considerado causa y al mismo tiempo prueba de cambio climático. Por eso, una gran mayoría de los expertos en climatología coincide en prever un significativo cambio del clima global en el siglo XXI, y en que la causa es el aumento de la concentración de los GEI.⁶

La figura 1.3 señala las concentraciones atmosféricas de CO_2 a partir de datos obtenidos de muestras de hielos y mediciones atmosféricas directas durante los últimos decenios. Las proyecciones en las concentraciones de CO_2 durante el periodo 2000-2100 se basan en siete escenarios desarrollados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés).

Los escenarios del Informe Especial sobre Escenario de Emisiones (IEEE) están agrupados en cuatro familias (A1, A2, B1 B2) que exploran vías de desarrollo alternativas incorporando toda una serie de fuerzas originantes demográficas, económicas y tecnológicas, junto con las emisiones de GEI resultantes. La línea argumental A1 presupone un crecimiento económico mundial muy rápido, un máximo de la población mundial hacia mediados de siglo, y una rápida introducción de tecnologías nuevas y más eficientes. Se divide en tres grupos, que reflejan tres direcciones alternativas de cambio tecnológico: intensiva en combustibles fósiles (A1FI), energías de origen no fósil (A1T), y equilibrio entre las distintas fuentes (A1B). B1 describe un mundo convergente, con la misma población mundial que A1, pero con una evolución más rápida de las estructuras económicas hacia una economía de servicios y de información. B2 describe un planeta con una población intermedia y un crecimiento económico intermedio, más

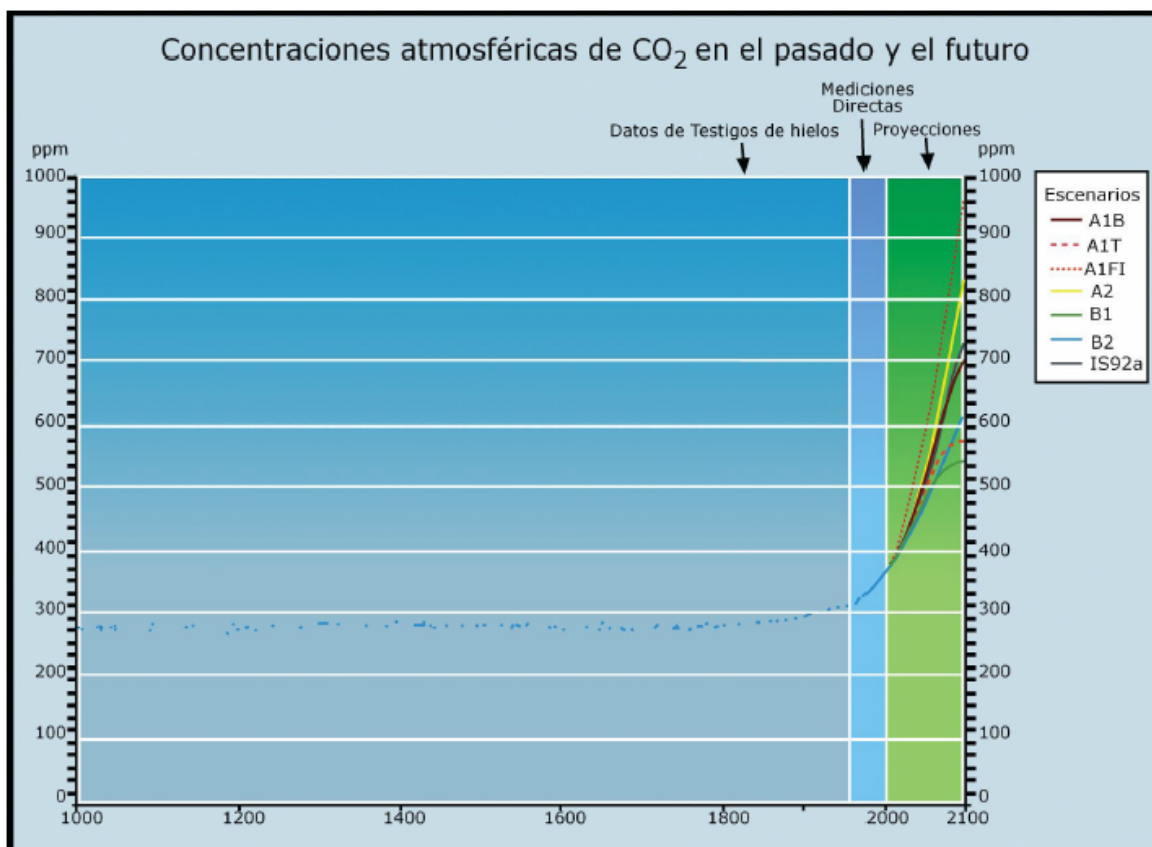


Figura 1.3. Esquemas teóricos de las posibles concentraciones atmosféricas de CO₂ en el pasado y en los próximos 100 años.

orientada a las soluciones locales para alcanzar la sostenibilidad económica, social y medioambiental. A2 describe un mundo muy heterogéneo con crecimiento de población fuerte, desarrollo económico lento, y cambio tecnológico lento. ⁷

Se puede observar que de acuerdo a los escenarios más drásticos la concentración de CO₂ podría estar cercana a las 1000 ppm, siendo actualmente por debajo de las 400 ppm. ⁴

1.4 El cambio climático

El clima de la Tierra ha cambiado muchas veces a lo largo de su historia. Estas variaciones se debieron a cambios naturales que se han producido en el equilibrio energético entre la energía solar entrante y la energía reemitida por la Tierra hacia el espacio.

Entre las causas naturales de esas variaciones se pueden citar: las erupciones volcánicas, los cambios en la órbita de traslación de la Tierra, los cambios en el ángulo del eje de rotación de la Tierra con respecto al plano sobre el que se traslada y las variaciones en la composición de la atmósfera.

Recién en la segunda mitad del siglo pasado se intensificaron los estudios sobre cuestiones ambientales. Distintas observaciones realizadas muestran que la temperatura global del planeta se incrementó en el último siglo entre 0.3°C a 0.6°C. La figura 1.4 muestra a detalle las variaciones de temperatura en la superficie terrestre en el periodo 1000-2100, la línea muestra la media por decenios. Para el periodo 2000-2100, se muestran las proyecciones de la temperatura media mundial de la superficie para siete escenarios futuros utilizados por IPCC, dónde con el escenario menos drástico la temperatura del planeta aumentaría en casi 2°C para el año 2100.

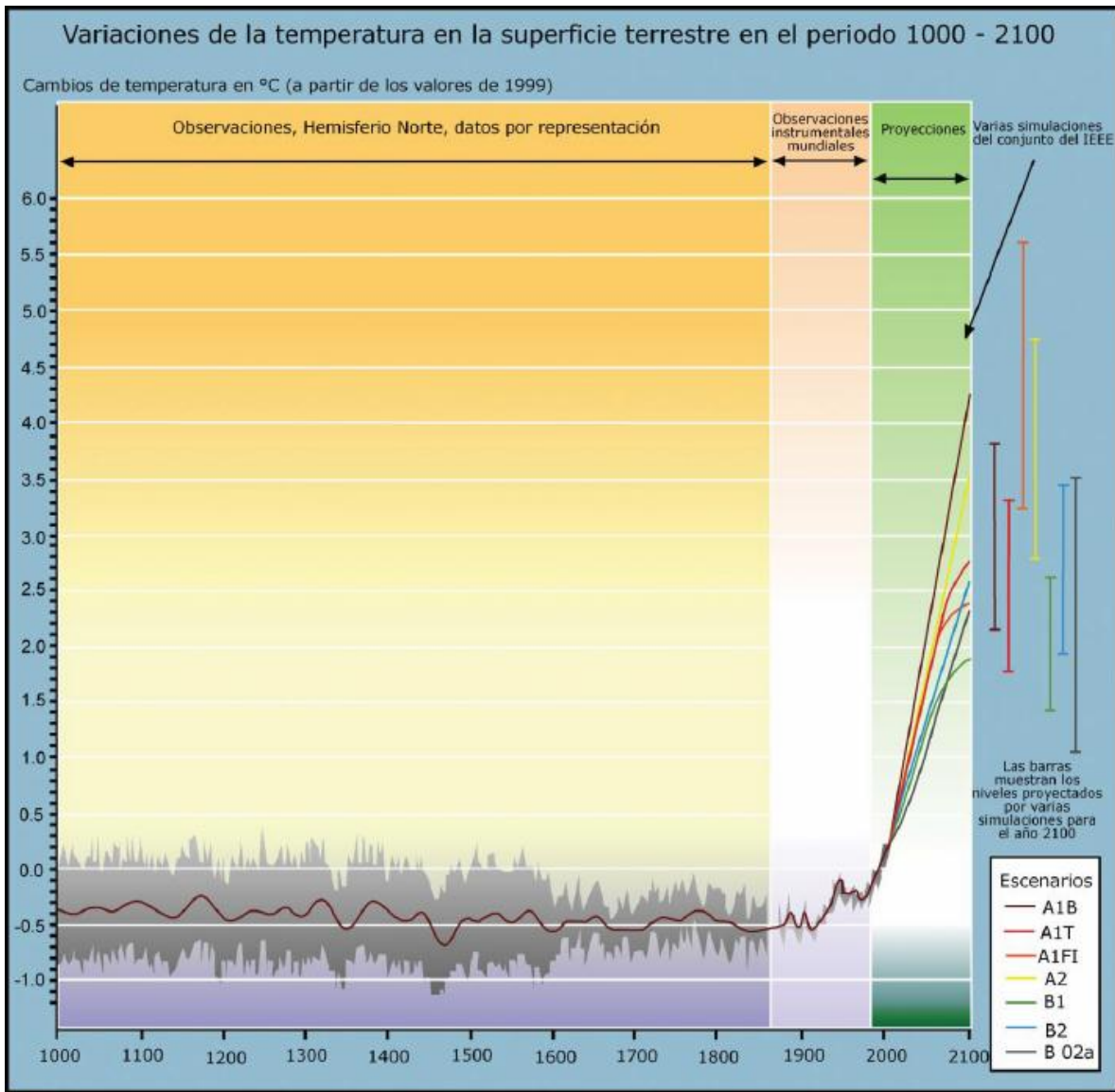


Figura 1.4. Variaciones de la temperatura en la superficie terrestre en el periodo 1000-2100. Fuente: IPCC

Estos incrementos de temperatura no serán homogéneos sobre el planeta e incluso en algunas regiones pueden llegar a ser bastante mayores. Como consecuencia, el sistema climático global se verá alterado con aumento de temperaturas, modificaciones en los regímenes de precipitaciones en muchas regiones e incrementos de la frecuencia e intensidad de los eventos climáticos extremos, generadores de inundaciones y sequías.

El calentamiento global tiene impacto también, sobre el nivel del mar. En el último siglo, éste ha crecido 20 cm y, según se desprende de los escenarios del IPCC, este ritmo de crecimiento se podría incrementar en el futuro.⁴

1.5 El protocolo de Kyoto

El Protocolo de Kyoto tiene su origen en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) que fue aprobado en la Sede de las Naciones Unidas, en Nueva York, el 9 de mayo de 1992. Esta Convención es fruto de un proceso internacional de negociación a raíz de la publicación del Primer Informe de Evaluación del IPCC. En este Informe se confirmaba la existencia y peligrosidad del fenómeno del cambio climático.

La Convención Marco sobre el Cambio Climático busca “la estabilización de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático” y establece una estructura general para los esfuerzos intergubernamentales encaminados a resolver el desafío del cambio climático. Reconoce que el sistema climático es un recurso compartido que puede verse dañado por todas las actividades (incluyendo las industriales) que emiten dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero.

El Protocolo de Kyoto marca objetivos obligatorios relativos a las emisiones de GEIs para las principales economías mundiales que lo han aceptado. Estos objetivos individuales van desde una reducción del 8% hasta un crecimiento máximo del 10% respecto a las emisiones del año base (1990), según cita el Protocolo “con miras a reducir el total de sus emisiones de los GEIs a un nivel inferior de no menos de un 5% al nivel de 1990 en el periodo de compromiso 2008-2012” a nivel mundial.

Además de para el periodo de compromiso 2008-2012, se prevé el establecimiento de objetivos obligatorios futuros para periodos de compromiso posteriores a 2012.⁸

En 2005, entre los 192 países miembros de la CMNUCC, México se localizaba entre los 25 países con mayor población, mayor PIB y mayores emisiones. En el contexto mundial, México contribuye con alrededor del 1.6% a las emisiones de GEI, ubicándose en la posición número 13 como país emisor. Las emisiones per cápita de México en 2006, ascendieron a 6.2 toneladas de CO₂.

Ante esta problemática, en mayo de 2007 el Ejecutivo Federal presentó su *Estrategia Nacional de Cambio Climático*, en la que se identifican amplias oportunidades de mitigación y de adaptación, así como un primer posicionamiento del país en relación con el régimen internacional de atención al cambio climático. A través del Programa Especial de Cambio Climático (PECC), el Gobierno de México se dispone a demostrar que es posible mitigar el cambio climático y adaptarse en la medida en que sea necesario, sin comprometer el proceso de desarrollo, e incluso con beneficio económico; conforme a los objetivos establecidos en el Protocolo de Kyoto.

El escenario de mitigación de largo plazo para México supone que, para el año 2020, las emisiones de GEI totales se habrán reducido 2% respecto del año base 2000 y, al 2030, se ubicarán 11.2% por debajo del mismo. Esta trayectoria permitiría establecer los lineamientos para profundizar en el decrecimiento de las emisiones. El esfuerzo de mitigación de México, respecto del escenario tendencial, se orienta hacia la reducción de alrededor de 400 Megatoneladas de CO₂ en 2030 y hasta de 750 Megatoneladas de CO₂ en 2050.⁹

1.6 Tecnologías para reducir acumulación de CO₂ en la atmósfera

Ante el problema que representa el dióxido de carbono para el cambio climático es necesario buscar soluciones rápidas para disminuir su concentración. Hoy en día, el controlar su producción y sus emisiones se ha vuelto el centro de atención para el ámbito científico e industrial, como consecuencia, algunos métodos han sido desarrollados para lograr este objetivo (Tabla 1.2).¹⁰

Tabla 1.2. Tecnologías propuestas y utilizadas en la reducción de CO₂.

Tecnologías	Ejemplos y aplicaciones	Comentarios
Mejoramiento de la eficiencia	Producción de energía eléctrica.	La eficiencia de las tecnologías de conversión de energía química hacia eléctrica puede incrementarse de 32% a más del 50%
Cambio de combustible	Sustitución de carbón con petróleo o gas	Valores de emisión expresados como kg de CO ₂ por kWh de energía eléctrica producida: 1 para carbón, 0.75 para petróleo, o.5 para gas natural
Fuentes de energía inagotables	Solar, viento, hidrotermal	Su explotación depende de la posición geográfica del país.
Combustibles libres de carbón	Energía nuclear	Uso de combustibles nucleares para la producción de energía eléctrica
Renovables	Utilización de biomasa.	La biomasa acuática, residual y cultivada terrestremente puede producir combustibles gaseosos aplicables en el sector del transporte
Captura y almacenamiento de CO ₂	Captura y disposición de CO ₂ .	Estas tecnologías tienen una larga y potencial disposición, y serán implementadas para expandir el uso de combustibles fósiles.
Utilización de CO ₂	Reciclado de CO ₂ , imitando lo natural.	Generación de un producto de valor agregado mediante usos químicos, tecnológicos o biológicos.

Para los métodos de separación y captura es necesario desarrollar características que incluyen la pureza del producto y las condiciones de operación. Estas características de separación de CO₂ son las bases para acoplarlas a tecnologías que sirven como fuentes antropogénicas de CO₂.

Entre las opciones que son comúnmente utilizadas para la separación y captura tenemos:

- Absorción física y química.
- Adsorción física.

- Destilación a baja temperatura.
- Membranas de separación de gases.
- Mineralización y biomineralización ¹¹

1.7 Captura de CO₂

Como se vio en el apartado anterior, una posible solución para reducir el efecto invernadero consiste en capturar, separar y concentrar el CO₂. El primer paso de este proceso corresponde a la captura y la clave es separar el CO₂ del gas efluente. Sin embargo, existen dos diferentes tipos de problemas:

1. Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire natural, el cual provee el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia, una mezcla de N₂ y CO₂, entre otros gases, son producidos en el gas efluente; estos dos compuestos tienen tamaños similares por lo que su separación no resulta fácil.

2. El gas efluente es producido a altas temperaturas. Por lo tanto, en algunos tratamientos, el gas de combustión debe ser enfriado hasta que la captura de CO₂ pueda ser desarrollada.

Con este propósito, una considerable variedad de materiales han sido probados para la captura de CO₂ tales como: zeolitas, materiales orgánicos, polímeros, óxidos y cerámicos, entre otros. Estos materiales presentan algunas ventajas para la captura de CO₂ pero a su vez también presentan desventajas. Por ejemplo, las zeolitas son relativamente estables a altas temperaturas, pero tienen bajas capacidades de sorción de CO₂, y en algunos casos, el uso de altas presiones es necesaria. Como otro ejemplo, las aminas y las membranas poliméricas pueden capturar buenas cantidades de CO₂, aunque en ambos casos el flujo de gas debe ser enfriado a 200°C ó temperaturas menores, de otra manera los materiales de captura se descomponen. Por lo tanto, es necesario encontrar nuevas y más efectivas tecnologías para la separación y captura de CO₂, donde los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos:

1. Alta selectividad y capacidad de sorción para CO₂ a temperaturas elevadas.
2. Cinética adecuada de sorción/desorción para CO₂.
3. Buena ciclabilidad para procesos de sorción/desorción.
4. Buenas propiedades hidrotermales y mecánicas.¹²

1.8 Sorción

La sorción consiste en una retención selectiva de uno o más componentes de un gas o un líquido (adsorbato) en la superficie de un sólido (sorbente). La sorción es un fenómeno dinámico por lo que las moléculas de adsorbato están continuamente chocando con las superficies del sólido sorbente, reteniendo parte de ella. Según las diferentes naturalezas de las fuerzas de atracción adsorbato-sorbente, pueden distinguirse dos tipos de sorción: fisisorción y quimisorción.

1.8.1 Fisisorción

Es un proceso fácilmente reversible en el cual las moléculas adsorbidas se fijan en la superficie del adsorbente debido a fuerzas intermoleculares de atracción conocidas como fuerzas de Van der Waals.¹³ Este hecho define todas las características propias de la fisisorción:

1. Es una interacción débil.
2. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
3. La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.

1.8.2 Quimisorción

En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

1. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
2. La quimisorción es específica.

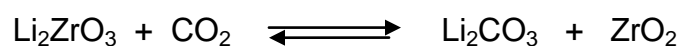
3. En general, la quimisorción implica la ruptura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.¹⁴

En este trabajo se describirá la quimisorción de CO₂ sobre los materiales de interés, y en la literatura es común encontrar a este tipo de sorción llamada también como absorción química, o simplemente, absorción.

1.9 Cerámicos alcalinos

Existen algunos materiales cerámicos los cuales parecen cubrir las propiedades ideales de un captor de CO₂. Los cerámicos alcalinos pueden ser definidos como un óxido metálico binario, donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino, por ejemplo: ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), metazirconato de litio (Li₂ZrO₃), cuprato de litio (Li₂CuO₂), titanato de sodio (Na₂TiO₃), entre otros.

El primer reporte hecho sobre captura de CO₂ en un cerámico alcalino fue hecho por Nakagawa y Ohashi¹⁵⁻¹⁸, quienes reportaron un nuevo método de captura utilizando metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) a altas temperaturas que se ilustra en la siguiente reacción:



La captura toma lugar debido a la reacción entre el zirconato de litio y dióxido de carbono formando carbonato de litio y óxido de zirconio. Esta reacción es exclusiva y de esta manera, la remoción selectiva es posible. Aparte de esta capacidad de sorción selectiva, el Li₂ZrO₃ tiene como ventajas alta estabilidad térmica y pequeños cambios volumétricos. El material muestra buena velocidad de captura a temperaturas por encima de 400 °C hasta 600 °C. En términos volumétricos, 1 cm³ del material puede capturar cerca de 534 cm³ del gas, con un incremento en su volumen de solo 34%. Sin embargo, la cinética de captura para este material es lenta.

A temperaturas por encima de 700 °C la reacción es reversible, de tal forma que el dióxido de carbono capturado puede ser desorbido y el material es regenerado.¹⁹

1.10 El metazirconato de sodio como captor de CO₂

Otro zirconato alcalino que ha sido estudiado como posible captor de CO₂ es el metazirconato de sodio (Na₂ZrO₃), comúnmente llamado como zirconato de sodio. Distintas investigaciones realizadas indican que éste presenta mejores características para la captura de CO₂ que su análogo de litio (Li₂ZrO₃). El primer trabajo que reportaba algunos resultados de este cerámico fue presentado por López-Ortiz y colaboradores.²⁰ Este artículo demostraba que el Na₂ZrO₃ capturaba CO₂. En general, el Na₂ZrO₃ es capaz de absorber incluso a temperatura ambiente.

Para un material cerámico de este tipo existen dos procesos de absorción, el superficial y en el volumen; mientras que para el Li₂ZrO₃ son indistinguibles, pueden ser diferenciados cuando se trabaja con Na₂ZrO₃.

La captura se da a través de la siguiente reacción:

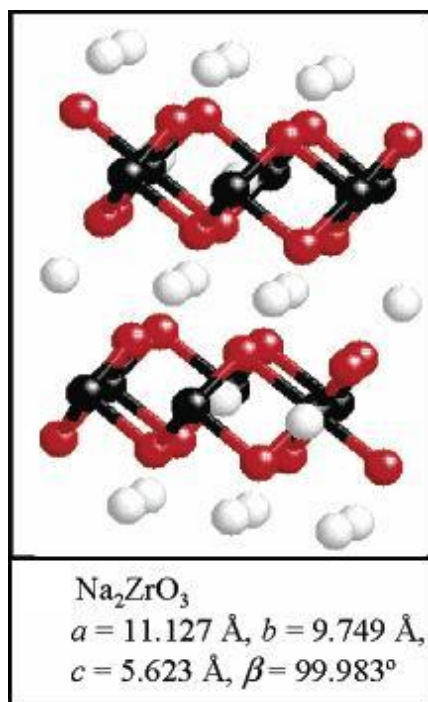
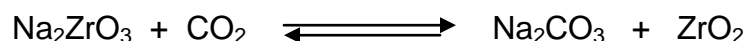


Figura 1.5. Representación de la estructura de Na₂ZrO₃. Na (blanco), O (rojo) y Zr (negro).

El Na_2ZrO_3 tiene una estructura cristalina de tipo laminar, donde los átomos de sodio se encuentran localizados entre las capas de $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ (Figura 1.5). Su estructura corresponde a un arreglo monoclinico siendo sus parámetros de red: $a=11.127\text{Å}$, $b=9.749\text{Å}$ y $c=5.623\text{Å}$.^{21,22}

1.10.1 Mecanismo de reacción

La captura de CO_2 ocurre químicamente, a través de una reacción ácido-base; el dióxido de carbono es una molécula ácida, mientras que el metal alcalino tiene propiedades básicas. Adicionalmente, ha sido propuesto un mecanismo general de reacción a escala micrométrica donde los siguientes pasos han sido establecidos:

1. Inicialmente, las partículas de Na_2ZrO_3 reaccionan con CO_2 en la superficie. Esta reacción implica la formación de una capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 .
2. Los átomos del elemento alcalino difunden hacia la capa externa formada en el material y son responsables de que la captura continúe. No obstante el mecanismo de difusión no es tan fácil como se menciona. Esta difusión puede ocurrir a través de vacancias sobre el Na_2CO_3 generadas por las altas temperaturas, Este mecanismo de vacancias solo requiere un átomo de sodio y una vacancia a la cual moverse. Entonces, los átomos de sodio pueden difundir y salir a la superficie de la partícula para continuar con la captura, incrementando la capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 .

Es importante notar que no sólo los átomos del elemento alcalino difunden en el proceso, sino que en orden completar la reacción $\frac{1}{3}$ de los átomos de oxígeno presentes en el cristal de Na_2ZrO_3 llegan a ser parte del Na_2CO_3 . En otras palabras, los átomos de oxígeno también están involucrados en el mecanismo de reacción, de otra manera esta no podría llevarse a cabo. La figura 1.6 representa con mayor claridad lo ocurrido en el mecanismo micrométrico, así como en el atómico.¹²

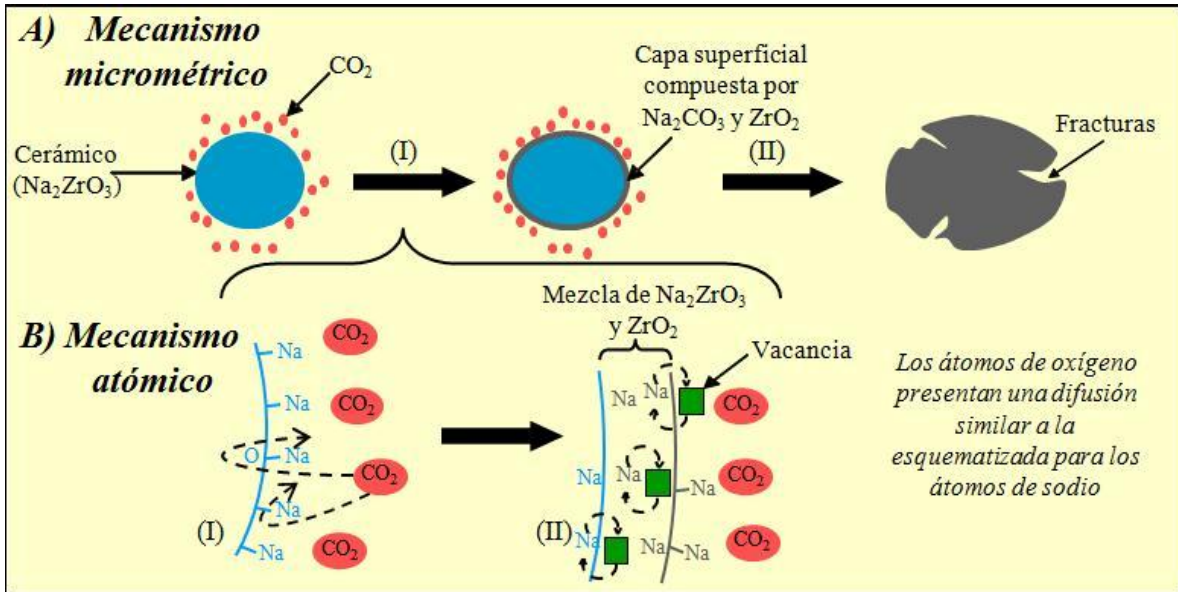


Figura 1.6. Mecanismos micrométrico y atómico

1.10.2 Características del Na_2ZrO_3 en el proceso de captura

Han sido reportados algunos trabajos que hacen referencia al Na_2ZrO_3 y su reacción de captura de CO_2 . Entre ellos se encuentra el realizado por Martínez de la Cruz y Pfeiffer²³, donde se estudian las propiedades microestructurales en función de la temperatura para el Na_2ZrO_3 durante el proceso de quimisorción, y en el cual se corrobora la formación de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sobre la capa externa de Na_2ZrO_3 . Se observó que a $T \leq 550^\circ\text{C}$ la capa externa compuesta por Na_2CO_3 y ZrO_2 contiene mesoporos, que según la clasificación IUPAC, están definidos para poros con diámetro entre 2 y 50 nm.²⁴ La presencia de este tipo de poros en la capa externa permite que la difusión de CO_2 ocurra, y consecuentemente, la reacción continúe. En cambio, a temperaturas mayores de 550°C , esta capa externa sinteriza y la porosidad desaparece. En este caso, la difusión de CO_2 a través de la capa externa ya no se encuentra habilitada. A partir de ese momento, la quimisorción es controlada por la difusión iónica del sodio a través de los cristales de Na_2CO_3 .

1.10.3 Soluciones sólidas

Una solución sólida es un material en el cual los átomos o los iones de los elementos que la forman están dispersos uniformemente formando una única estructura (fase); este material no tiene una composición única, por ser una solución, hay un rango de solubilidad.²⁵

Algunos trabajos han reportado la síntesis de diferentes soluciones sólidas tales como $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$, $\text{Li}_{3.7}\text{Al}_{0.1}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$, entre otros.²⁶⁻²⁹ En general, todas estas soluciones sólidas mejoran diferentes propiedades de la reacción de absorción de CO_2 , tales como el rango de temperatura, algunos parámetros cinéticos y eficiencia, entre otros; por supuesto todas estas mejoras son en comparación a sus respectivos cerámicos alcalinos puros. Las mejoras observadas en las diferentes soluciones sólidas son atribuidas a modificaciones puntuales sobre la estructura cristalina de los cerámicos o a la formación de fases secundarias en las partículas cerámicas.

Sandoval-Díaz y Pfeiffer³⁰ estudiaron la preparación de soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$, así como su efecto sobre la captura de CO_2 . Los resultados mostraron que el límite de solubilidad de potasio en el zirconato de sodio es igual a 0.2 ($\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{ZrO}_3$), para cantidades mayores de potasio, una fase diferente, fue encontrada sugiriendo que el potasio se pierde de alguna manera y no se mantiene la estructura del zirconato de sodio (Figura 1.7).

En cuanto a la captura, las soluciones sólidas presentaron una alta capacidad de sorción, probando que la adición de potasio incrementa la cinética de quimisorción y la difusión. Para aquellas composiciones que no formaron soluciones sólidas la captura no es mejor a la que presenta el zirconato de sodio puro.¹⁸

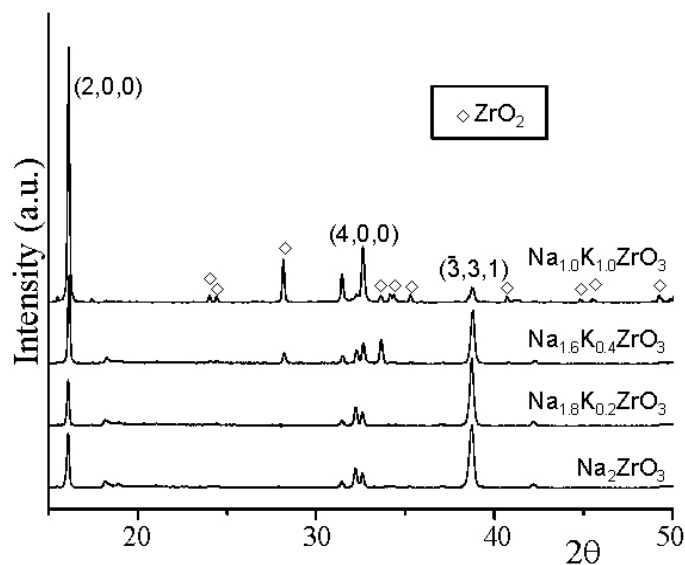


Figura 1.7. Patrón de difracción de rayos X de Na_2ZrO_3 y diferentes soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$.

1.10.4 Efecto de dopaje

Algunas investigaciones ^{19,31} han probado que la velocidad de captura de CO_2 puede ser mejorada significativamente estableciendo mezclas eutécticas de carbonatos alcalinos con una temperatura de fusión por debajo de la temperatura en que se da el proceso de sorción; esto se logra dopando el material inicial con mezclas de carbonatos binarios o terciarios.

Como la presencia de carbonato fundido ha sido probada de importancia fundamental para acelerar la velocidad de reacción, varias combinaciones de carbonatos han sido evaluados a diferentes temperaturas. Por ejemplo, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$, entre otros.

El beneficio añadido por la capa de carbonato fundido fue detallado por Xiong, Ida y Lin en su artículo sobre la cinética de absorción de CO_2 con adición de mezclas de carbonatos.^{32, 33} Ellos reportaron que la adición de carbonato de potasio (K_2CO_3) sobre Li_2ZrO_3 claramente acelera la velocidad de captura de CO_2 como resultado de la formación de fases eutécticas de carbonatos binarios de Li/K. La menor temperatura de fusión (490°C) para el sistema binario (comparada con la

temperatura de fusión de 730°C para el carbonato de litio) fue reportada como la razón para que la velocidad de sorción del Li_2ZrO_3 sea mejorada.

Estos resultados son bastante interesantes y motivan a hacer un estudio más profundo del comportamiento como captor del zirconato de sodio dopado con potasio.

1.11 Planteamiento del trabajo de tesis

Ante el gran problema ambiental que representan las elevadas concentraciones de CO_2 en la atmósfera se ha propuesto la opción de capturar este gas sobre cerámicos alcalinos, obteniéndose resultados que motivan futuras investigaciones. Sin embargo, los cerámicos no presentan cinéticas de captura muy rápidas. Por lo tanto, se busca incrementar la cinética a ciertos intervalos de temperatura mediante la adición de K en Na_2ZrO_3 gracias a la formación de fases eutécticas puntuales de carbonatos.

1.12 Hipótesis

El zirconato de sodio dopado con potasio presentará una mayor capacidad de sorción y mayores velocidades de captura con respecto al zirconato sin dopar, debido a la formación de soluciones eutécticas en diferentes puntos de las partículas de Na_2ZrO_3 .

1.13 Objetivos

1.13.1 Objetivos generales

Estudiar el efecto del dopaje con potasio y la temperatura sobre el proceso de quimisorción de CO_2 para el zirconato de sodio.

1.13.2 Objetivos particulares

- Efectuar la síntesis de Na_2ZrO_3 por el método de reacción en estado sólido, así como su dopaje con potasio ($\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$) en distintas composiciones.
- Caracterizar el $\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$ por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido.
- Realizar estudios termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, para la captura química de CO_2 sobre las distintas composiciones de $\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$.
- Realizar análisis cinético de las isothermas de sorción obtenidas para las distintas composiciones de $\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$.

Capítulo 2. Metodología.

En esta sección se describe la metodología seguida para realizar la síntesis del Na_2ZrO_3 , los fundamentos de las técnicas utilizadas para su caracterización estructural y microestructural; así como la técnica mediante la cual se lleva a cabo la captura de CO_2 .

2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3

2.1.1 Reacción en estado sólido.

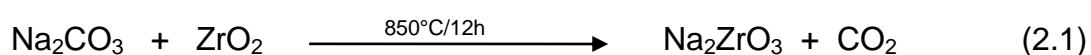
La forma más común y simple de preparar sólidos es mediante la reacción de estado sólido, o también conocida como método cerámico, que consiste en calentar dos sólidos no volátiles que reaccionan para formar el producto requerido.³⁴ Este método es usado ampliamente tanto industrialmente como a nivel de laboratorio, y puede ser usado para sintetizar un amplio campo de materiales tales como óxidos metálicos mixtos, sulfuros, nitruros, aluminosilicatos y muchos otros.

El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas de los sólidos reactivos, molerlos para dar partículas uniformes de tamaño pequeño, y entonces calentarlos en una mufla por algunas horas en un crisol.

Las reacciones en estado sólido solo pueden tomar lugar en la interfase entre dos sólidos, una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continua con los reactivos difundiendo desde su volumen hacia la superficie. Las altas temperaturas utilizadas permiten que la difusión a través del sólido sea más rápida que la que se daría a temperatura ambiente. Una regla no escrita sugiere que un calentamiento a una temperatura de dos tercios de la temperatura de fusión de los sólidos, ofrece un tiempo de reacción razonable. En conclusión, la difusión es el paso limitante de la reacción. Debido a esto, es importante que los materiales de partida sean debidamente molidos hasta tamaños de partícula pequeños y bien mezclados, maximizando el área de contacto y minimizando la distancia que los reactivos tienen que difundir.^{35, 36}

En el caso particular de este trabajo, el Na_2ZrO_3 fue sintetizado usando reacción de estado sólido empleando como reactivos: carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Aldrich, 99.9% de pureza) y óxido de zirconio (ZrO_2 , Aldrich, 99.9% de pureza). Los polvos fueron mezclados mecánicamente y calentados a 850°C durante 12 horas en una mufla Thermolyne 48000 Furnace, con controlador digital de temperatura programable (Figura 2.1). Para obtener Na_2ZrO_3 , un exceso de 10% en peso del carbonato de sodio fue agregado debido a la tendencia del sodio a sublimar.²³

La reacción de síntesis es la siguiente:



Una vez obtenido el zirconato de sodio, se crearon 2 composiciones más usando carbonato de potasio (K_2CO_3 , Aldrich, 99.9% de pureza). Las cantidades agregadas corresponden a 3% y 5% en peso del K_2CO_3 . Los polvos fueron mezclados mecánicamente de nueva cuenta.



Figura 2.1. Mufla Thermolyne 48000 usada en la síntesis de Na_2ZrO_3 .

2.2 Caracterización

La caracterización de un sólido describe las características de su composición y estructura que son significativas para la reproducción de la síntesis y para el estudio de sus propiedades o usos. La caracterización de materiales con respecto a su composición idealmente involucra la identificación de todos los constituyentes químicos presentes, así como su concentración, estado electrónico, localización y distribución a través de una muestra.

2.2.1 Difracción de rayos X

Para 1912, la naturaleza de los rayos X, si eran partículas u ondas, estaba todavía sin resolver; una demostración de los efectos de la difracción de los rayos X fue necesaria para demostrar su naturaleza de onda. Esto fue logrado por Max von Laue usando un cristal de sulfato de plata como rejilla de difracción, trabajo que le significó ganar el Premio Noble de Física en 1914. Los sólidos cristalinos consisten de arreglos regulares de átomos, iones o moléculas con espacios interatómicos del orden de 1\AA . Para que la difracción se lleve a cabo, la longitud de onda de la luz incidente tiene que ser del mismo orden de magnitud del espaciado de la rejilla. Debido a la naturaleza periódica de la estructura interna, es posible que los cristales actúen como rejilla de difracción tridimensional para una luz de adecuada longitud de onda.

Este descubrimiento fue inmediatamente notado por W.H. y W.L. Bragg (padre e hijo), y ellos iniciaron experimentos usando difracción de rayos X para determinación de estructuras. Lawrence Bragg notó que la difracción de rayos X se comporta como reflexión a partir de los planos de átomos dentro del cristal y que sólo aquellas orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente y el detector, reflejaban los rayos X. De igual manera se requiere que el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de reflexión, siendo esto posible para todos los ángulos.

La figura 2.2 ilustra la condición de Bragg para la reflexión de rayos X por un cristal. El arreglo de puntos representa una sección a través de un cristal y las

líneas que unen dichos puntos marcan un conjunto de planos paralelos con índices de Miller hkl y distancias interplanares d_{hkl} . Se tiene un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ que incide en estos dos planos formando un ángulo θ . Dos rayos de este haz, señalados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Para un ángulo θ dado ocurrirá una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2', siempre que las diferencias de recorrido 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero, n .

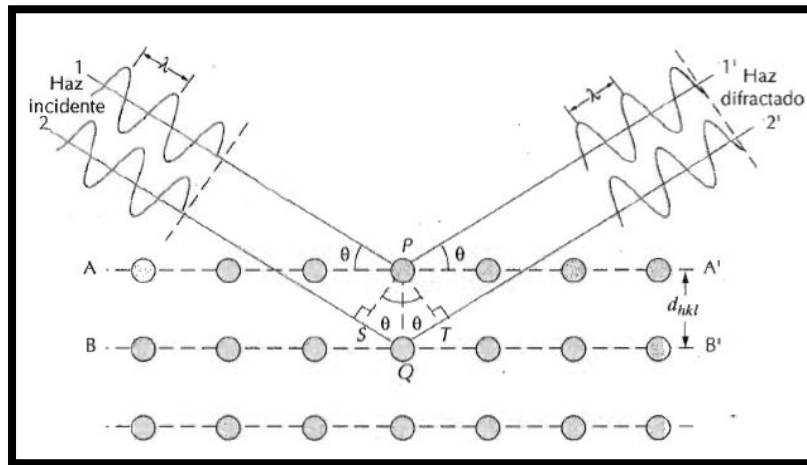


Figura 2.2. Esquema representativo de la reflexión de Bragg para un conjunto de planos cristalinos con distancia d_{hkl} .

Si esta condición se cumple entonces:

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

Esta es conocida como la ecuación de Bragg y relaciona la distancia entre los planos del cristal d_{hkl} , al ángulo particular de Bragg θ , al cual se observan reflexiones a partir de estos planos y n representa el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero. La longitud de onda λ usada es dependiente del elemento usado en el ánodo fuente de rayos X, comúnmente el cobre es usado con este fin ($\text{CuK}\alpha$) y la longitud de onda correspondiente es 1.5404 \AA .³⁴

Dos métodos experimentales son ampliamente utilizados para estudiar difracción de rayos X. El primer método usa un cristal sencillo del compuesto, el cual es montado y rotado sobre un eje cristalino. Un haz monocromático de rayos X se

incide sobre el cristal mientras éste rota, atrayendo un conjunto de planos cristalinos hacia las posiciones de reflexión. Los haces reflejados son grabados como función de la rotación del cristal, y las posiciones e intensidades son grabadas.

El segundo método es usado cuando sólo un polvo cristalino está disponible. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal o un ensamblado de pequeños cristales. Estos se encuentran orientados aleatoriamente con respecto al haz incidente. Algunos cristales se encuentran correctamente orientados de manera que los planos (100) pueden reflejar el haz. Otros se encuentran orientados correctamente hacia las reflexiones (110), etc. Cada uno de los conjuntos de planos en la red son capaces de reflexión, y por lo tanto, la masa del polvo es equivalente a un cristal sencillo rotado no sólo sobre un eje, sino sobre todos los ejes posibles.³⁷

2.2.1.1. Difractómetro

La identificación de una muestra desconocida requiere la obtención de un patrón de difracción gravado con una cámara de Debye-Scherrer, cámara de Guinier o difractómetro.³⁶

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en las muestras pulverizadas. En la figura 2.3 se ha esquematizado el difractómetro. Una muestra *S* en polvo, compactada en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje *O*, perpendicular al plano de la hoja.

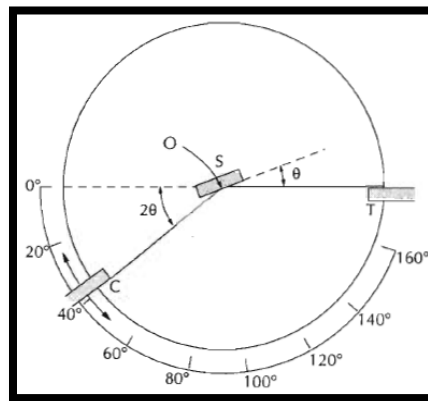


Figura 2.3. Esquema de un difractómetro de rayos X

En el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y las intensidades de los haces difractados se detectan con el contador C. El contador C también gira en torno al eje O y su posición angular, en función de 2θ , se determina mediante una escala graduada. La muestra y el contador se acoplan mecánicamente de modo que una rotación θ de la muestra corresponde a un giro 2θ del contador.

Los difractómetros modernos están equipados con programas que no solo enlistan todas las distancias interplanares y sus intensidades relativas, también comparan estos valores con aquellos de todos los compuestos conocidos y reportados. Las mejores comparaciones son entonces presentadas para la selección final de la más apropiada. Si este procedimiento es hecho manualmente, entonces la coincidencia más cercana a las tres reflexiones de mayor intensidad se hace con cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File) publicado por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La carta más apropiada es elegida y los valores de las distancias, así como sus intensidades, son comparadas con los valores obtenidos en la muestra desconocida. Cuando se esté completamente de acuerdo, la identificación es hecha satisfactoriamente.



Figura 2.4. Difractómetro Bruker AXS D8 Advance.

Para este proyecto se usó la difracción de rayos X por el método de polvos para identificar las fases obtenidas después de la síntesis. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS D8 Advance (figura 2.4) con un tubo de rayos X de ánodo de cobre.³⁷

2.2.2 Área superficial

El área superficial de un sólido es un parámetro vinculado a su microestructura y es de gran importancia analítica. En el ámbito experimental, el concepto de área superficial va ligado al de monocapa orientada, formulado por Langmuir a raíz de las investigaciones que realizó entre 1909 y 1916. En una monocapa orientada, una sola capa de moléculas o átomos recubre idealmente toda la superficie del sólido que está expuesta al exterior. Así, si se determina la cantidad de adsorbato necesaria para completar una monocapa y se conoce el área de la sección de las unidades elementales (átomos o moléculas) del mismo, se puede saber la magnitud de la superficie del sólido. Esto es relativamente sencillo en el caso de que se produzca quimisorción, con una isoterma de adsorción de tipo I, en la que la parte final plana de la isoterma da el volumen adsorbido en monocapa. Sin embargo, para la determinación del área superficial de un sólido cualquiera, es necesario pensar en un fenómeno más general que la quimisorción, como es la adsorción física, que ocurre para todo tipo de sólidos.

El tratamiento más inmediato era extender los postulados de la isoterma de Langmuir, algo que este autor ya había intentado sin éxito. Ese fue el camino seguido por Brunauer, Emmet y Teller, que en 1938 publicaron el famoso modelo BET. El modelo, como se ha dicho, parte inicialmente de las suposiciones de Langmuir:

- 1) Los centros de adsorción son equivalentes. El calor de adsorción es constante con el recubrimiento.
- 2) Hay una molécula adsorbida por cada centro.
- 3) No hay interacciones laterales.

A estas suposiciones se añaden las del propio modelo, para tener en cuenta la formación de multicapas:

- 4) Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores.
- 5) A cualquier presión relativa, hay equilibrio de adsorción en cada capa. La velocidad de adsorción es igual a la de desorción en cada capa.
- 6) A partir de la segunda capa de adsorción, las propiedades de todas las capas son iguales. Así, para la energía de adsorción, $E_2=E_3=\dots=E_i=\dots=E_L$, siendo E_L la energía de licuefacción.
- 7) Cuando la presión relativa vale 1, hay condensación general y el número de capas tiende a infinito.

Mediante esta serie de supuestos, se llega a una ecuación relativamente sencilla (Ecuación 2.3):

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.3)$$

Donde:

V_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión p ,

V_m la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas,

p_0 la presión de saturación del gas, y;

C es la constante BET y se relaciona con la energía molar neta de adsorción.

$$C = K * \exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right) \quad (2.4)$$

De la pendiente y la ordenada en el origen que se obtienen a partir de la expresión BET, se calcula el valor de V_m ; y el área superficial específica a través de la ecuación 2.5:

$$A_s = V_m N_A \sigma_m \quad (2.5)$$

Donde:

A_s es el área superficial,

V_m la cantidad de gas adsorbido por la monocapa

N_A es el número de Avogadro, y

σ_m la superficie que ocupa cada molécula de adsorbato.

El intervalo de presiones relativas a las que se aplica el método, donde la representación según la ecuación 2.3 se ajusta a una recta, es desde 0.03 a 0.35, aunque depende de cada caso concreto.³⁸

2.2.2.1 Método de adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos. Hay diversas razones por la que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor adsorbtivo para el análisis de tamaño en los mesoporos. En primer lugar el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo del área superficial.

Los fundamentos básicos de la técnica analítica son simples: una muestra previamente sometida a vacío con o sin calentamiento para limpiar la superficie de sus partículas sólidas, es enfriada a temperatura criogénica y posteriormente expuesta a una rampa de presiones controladas en presencia de un gas de análisis. Cada vez que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual la adsorción se equilibra queda registrada y, aplicando las leyes universales de los gases es posible determinar la cantidad de gas adsorbido.

A medida que la adsorción avanza, el espesor de la capa adsorbida aumenta. Los posibles poros existentes en la superficie se llenan rápidamente quedando entonces la superficie libre totalmente cubierta. Finalmente los poros de mayor tamaño se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación del gas de análisis. A partir de este punto, comienza el proceso de desorción en el que a medida que se reduce la presión se produce la liberación de las moléculas adsorbidas. De igual manera que en la fase de adsorción, la cantidad de gas adsorbida en superficie es cuantificada mediante técnicas gravimétricas o volumétricas, según las características del equipo.

Al final del análisis se han registrado dos conjuntos de datos que describen el fenómeno de adsorción y el de desorción mediante sendas isotermas. El análisis de estas isotermas ofrece una gran información sobre las características superficiales del material.³⁹

2.2.2.2 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la forma más directa y común de recoger los datos experimentales de adsorción, y consiste en una representación de la presión del gas adsorbible frente a la cantidad de adsorbato sobre el sólido. En el eje de ordenadas, la cantidad de adsorbato sobre el sólido se suele dar como: volumen (cm^3) medido en condiciones estándar (STP) por gramo de sólido, masa (g o mg) por gramo de sólido, Tanto por ciento en peso de adsorbato sobre el sistema total adsorbente mas adsorbato, etc.

Hay varios criterios para clasificar las isotermas de adsorción, pero normalmente se hace referencia a la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) de 1940. Se trata de una clasificación fenomenológica. Se examinaron una gran cantidad de isotermas y se clasificaron por la forma, en cinco tipos a los que se añadió posteriormente un sexto tipo. Todas ellas se pueden apreciar en la figura 2.5.

El tipo I se caracteriza por una adsorción inicial que aumenta hasta llegar rápidamente a un valor límite. Es típica de quimisorción y suele llamarse isoterma de Langmuir porque responde a los postulados de esta teoría, en la que hay un cierto número de centros activos en quimisorción que van siendo ocupados por átomos o moléculas adsorbidas. Sin embargo, es también una isoterma típica de fisisorción cuando el sólido es microporoso.

Las isotermas tipo II tienen una forma sigmoideal. Tras un primer tramo en el que la adsorción aumenta rápidamente, sigue otro aproximadamente lineal, de menor pendiente, y finalmente, otro tramo ascendente. El principio del tramo lineal se denomina punto B y marca el punto en que la monocapa está completa y comienza la segunda capa, por lo que es de importancia fundamental para el

cálculo de la superficie específica. Algunos autores incluyen en este tipo II isothermas que muestran un ciclo de histéresis con una aproximación asintótica a la presión relativa unidad.

Las isothermas tipo III son análogas a las del tipo II pero convexas hacia el eje de abscisas durante todo su curso. Se encuentran en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbible es muy débil. Inicialmente, la adsorción aumenta muy lentamente con la presión y, sólo cuando ya existen algunas moléculas adsorbidas, la interacción adsorbato-adsorbible hace aumentar la curvatura de la isoterma. No existe punto B, por lo que estas isothermas son poco adecuadas para el cálculo de superficies específicas.

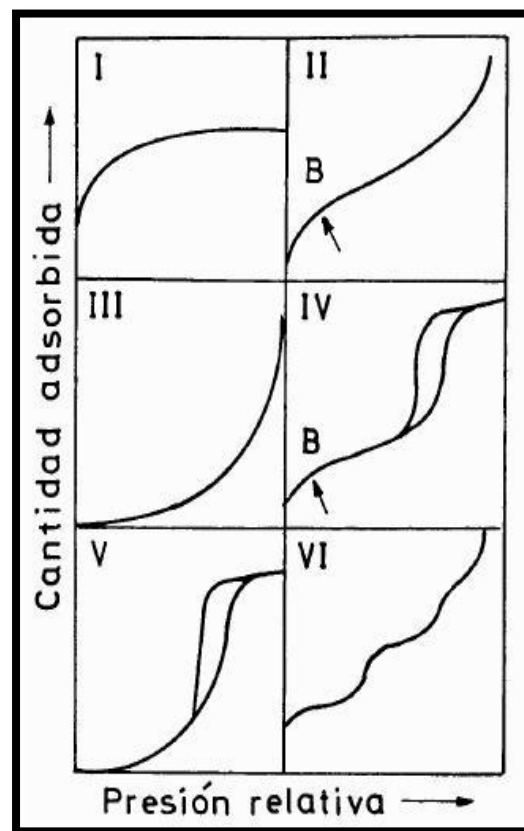


Figura 2.5. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación BDDT

Las isothermas tipo IV son parecidas a las de tipo II, con dos diferencias importantes: la aproximación a la presión relativa unidad no es asintótica sino que tiene lugar según un ángulo definido, casi plana, y existe un ciclo de histéresis. Las dos diferencias obedecen a la presencia de mesoporos. La primera se debe a

que, en ese tramo de la isoterma, los poros están llenos de líquido condensado y la adsorción tiene lugar únicamente sobre la superficie externa, más pequeña. El ciclo de histéresis está asociado a la condensación capilar en los mesoporos y es un proceso secundario que tiene lugar en poros cubiertos por una capa adsorbida.

Las isothermas tipo V guardan la misma relación con las de tipo III que las de tipo IV con las de tipo II, es decir, se encuentran en sólidos mesoporosos en los que la interacción adsorbente-adsorbible es muy débil. Son raras y poco adecuadas para el análisis de superficie específica.

La isoterma tipo VI, o isoterma en escalera, puede considerarse una variante del tipo II en superficies muy homogéneas. Se encuentran cuando hay diferencias marcadas, no sólo entre los calores de adsorción de la primera capa y el resto, sino en capas sucesivas a partir de la segunda.³



Figura 2.6. Equipo Bel Japan Minisorp II usado para medir área superficial por adsorción de nitrógeno.

Para este trabajo se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno mediante el uso de un equipo Bel Japan Minisorp II (Figura 2.6), a 77K usando la técnica de multi punto, las muestras fueron desgasificadas previamente a temperatura ambiente en una línea de vacío por 24 horas. Las áreas superficiales fueron determinadas por el modelo BET.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico es el resultado de diversos experimentos y concepciones teóricas. Tiene su origen en los experimentos de Sir J. J. Thomson quien estudió los rayos catódicos en tubos con gases enrarecidos. En el año 1924 de Broglie propuso su teoría de la naturaleza ondulatoria de las partículas materiales. Después de unos años Busch demostró que un rayo de electrones atravesando un campo magnético o eléctrico converge al foco y basándose en esto construyó la primera lente magnética en 1926.

Las propiedades de una partícula cargada con electrones fueron explotadas por Knoll y Ruska, y construyeron el primer microscopio electrónico de lente magnética, utilizando un rayo de 60.000 V y obteniendo imágenes sobre una pantalla fluorescente. Las primeras microfotografías de materiales biológicos fueron conseguidas por Marton en 1934.

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro, sistemas de obtención de la imagen y de análisis. La Figura 2.7 representa la estructura interna de un microscopio electrónico de este tipo.

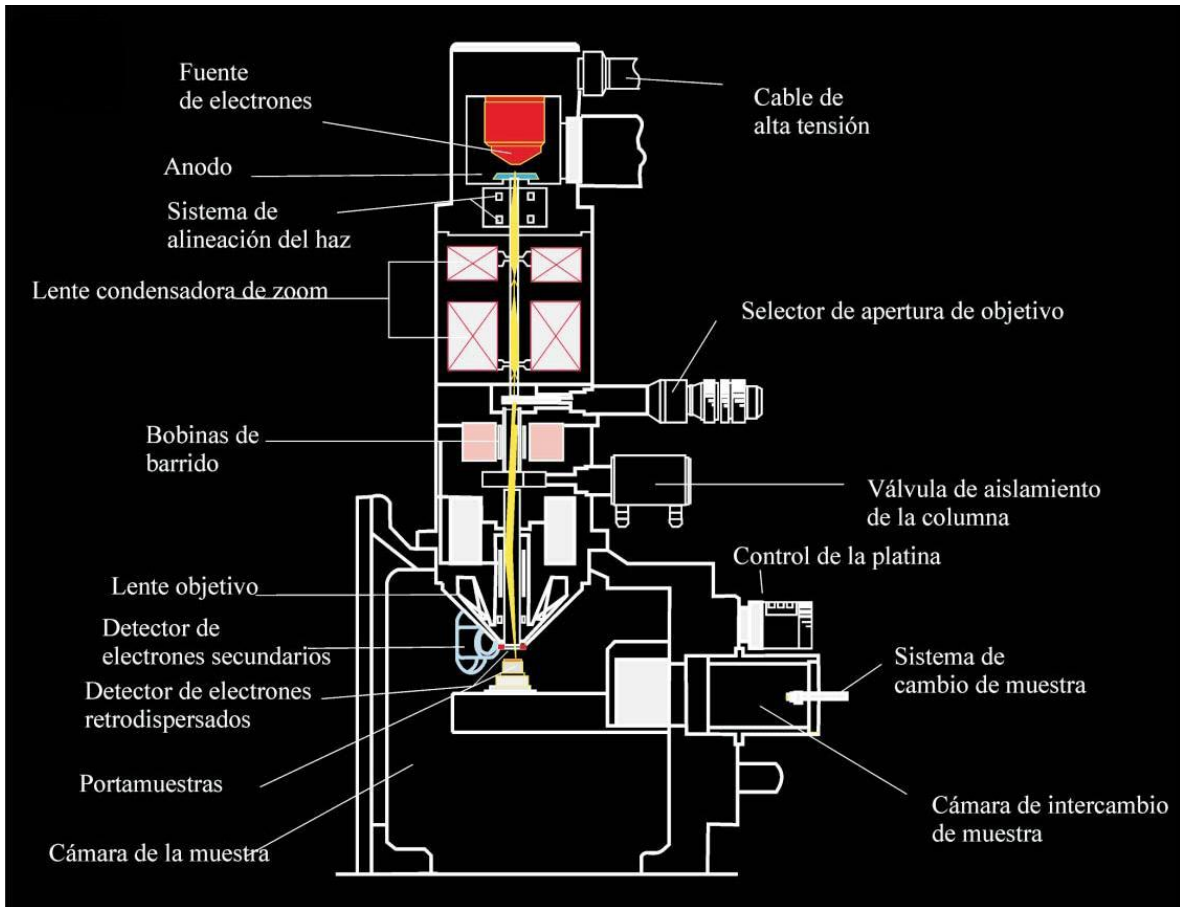


Figura 2.7. Estructura interna del microscopio electrónico de barrido MEB

Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito; pueden emplearse también oro o aluminio). No obstante, actualmente existen microscopios electrónicos que no precisan ni recubrimiento de la muestra ni alto vacío en la cámara.

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados (Figura 2.8) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es

barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en una pantalla de televisión convencional.

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se clasifican en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía. Los electrones secundarios (secondary electrons, SE) son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas (Figura 2.8). En cambio, los electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas.

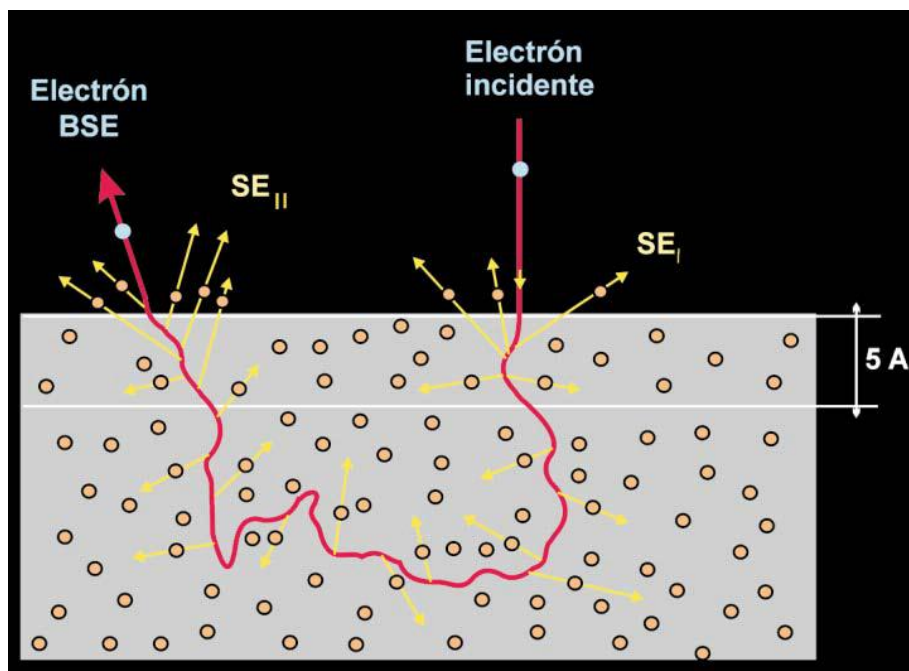


Figura 2.8. Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones secundarios. Los electrones incidentes tienen una trayectoria en forma de zig-zag dentro de la muestra y pueden acabar siendo reflejados (electrones retrodispersados) o absorbidos.

Los electrones secundarios tienen, por convenio, una energía menor de 50 eV. El número de electrones secundarios que se produce durante el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, pero, en

cambio, el número atómico promedio de los elementos presentes en la muestra tiene poca influencia. En cambio, el número de electrones retrodispersados aumenta casi linealmente con el número atómico \bar{Z} .

Por consiguiente, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector; en la pantalla, se apreciarán unas zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), otras zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas, oscuras y clarascuras lo que da una sensación de relieve y se ejemplifica con la figura 2.9, que representa la imagen obtenida para una muestra compuesta por varios minerales. Por tanto, los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm.

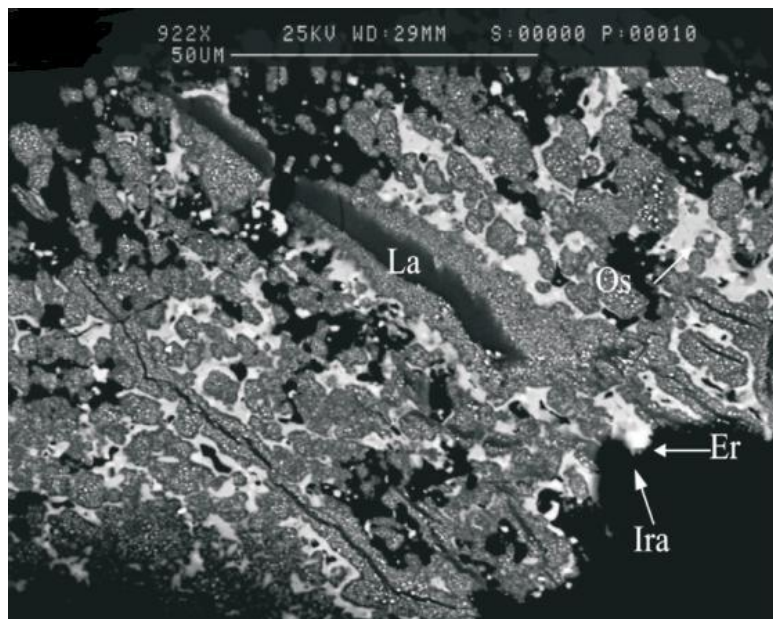


Figura 2.9. Imagen de electrones retrodispersados de minerales. Pepita tomada de un concentrado de batea, compuesta por diferentes minerales del grupo del platino. Nótese los intercrecimientos de laurita III (tono intermedios de gris) con irarsita (más brillante) que reemplaza a la laurita I (gris más claro). Las zonas más oscuras corresponden a zonas más ricas en rutenio (laurita II).

nm. Todo ello encuentra aplicación, por ejemplo, en el estudio de detalle de la morfología de granos de arena en un concentrado de batea o el de microcristales en suelos o zonas de alteración, y en el de minerales de las arcillas.

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados.

Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retrodispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por tanto, los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de \bar{Z}), obteniéndose los mejores resultados sobre muestras pulidas. Como aplicaciones de estos principios, por ejemplo, destaca la posibilidad de poner de manifiesto zonaciones intracristalinas, incluso aquéllas que puedan ser progresivas; también son muy útiles para obtener secuencias de cristalización a microescala.⁴⁰

Para el estudio de MEB, en este trabajo se empleó un microscopio JEOL JSM-7600F (Figura 2.10), donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas para cada composición bajo la técnica de electrones retrodispersados. Las muestras fueron depositadas sobre una película de grafito y sobre ésta las micrografías fueron tomadas a distintas ampliaciones sobre cúmulos específicos. No se realizó molienda a ninguna de las muestras, permitiendo de esta manera conocer la morfología real.



Figura 2.10. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F.

2.2.4 Análisis térmico

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.

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, ΔT , 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.

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 captura de CO₂.

2.2.4.1 Análisis Termogravimétrico.

Termogravimetría es una técnica utilizada para medir el cambio en peso de una sustancia como función de la temperatura o el tiempo. Los resultados usualmente aparecen como un grafico continuo llamado termograma. Un esquema típico de una reacción de descomposición en un solo paso se muestra en la figura 2.11. 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 ΔW 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 solido (ejemplo, tamaño de partícula) y la atmosfera por encima de la muestra.

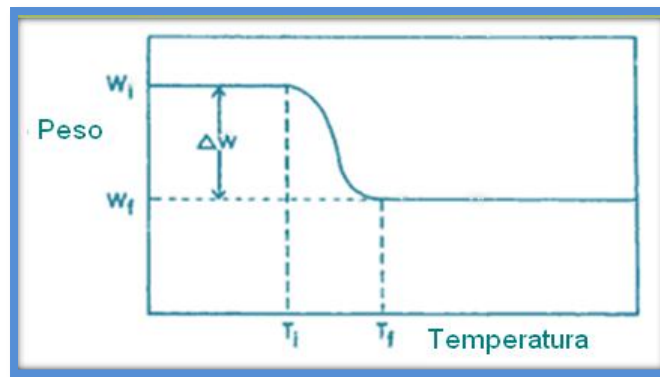


Figura 2.11. Esquema de un termograma que representa una reacción de descomposición en un solo paso

Los efectos de la atmosfera pueden ser dramáticos, por ejemplo para una descomposición en donde el material se comporta diferente en presencia de una atmosfera no inerte.³⁵

La captura química de CO₂ se desarrolló en una termobalanza Q500HR (TA Instruments) ilustrada en la figura 2.12. Primeramente, se llevó a cabo un estudio dinámico a partir de temperatura ambiente hasta 850°C con un calentamiento de 3°C/min. Adicionalmente, otras muestras fueron analizadas isotérmicamente a 300, 500 y 700°C iniciando bajo un flujo de N₂ (40 mL/min) hasta llegar a una temperatura de 850°C para tener una desorción previa; seguido de un equilibrio a la temperatura deseada y una vez obtenido dicho equilibrio se efectuó un cambio en el gas a CO₂ con un flujo de 60 mL/min (Praxair, grado 3.0) durante 180 minutos.



Figura 2.12. Termobalanza Q500HR utilizada para seguir la captura química de CO₂.

2.2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El objetivo de la calorimetría es la medición de calor y el medir calor significa intercambio de calor. El calor intercambiado tiende a efectuar un cambio de temperatura sobre un cuerpo y puede ser usado como medida del calor intercambiado, o si el proceso de intercambio de calor crea un flujo de calor el cual lleva a una diferencia en la temperatura local de igual forma sirve como medida del calor que ha fluido. Como las reacciones químicas y algunas transiciones físicas están conectadas con la generación o consumo de calor, la calorimetría es un método universal para investigar tales procesos.

La Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC por sus siglas en inglés (Differential Scanning Calorimetry), significa la medición de la diferencia en la rapidez del flujo de calor para una muestra y una referencia cuando están sujetas a un programa de temperatura controlada.

La temperatura de la muestra y la referencia debería ser la misma hasta que algún evento térmico, tal como una fusión, descomposición o cambio en la estructura cristalina, se produzca sobre la muestra. En este caso la temperatura de la muestra

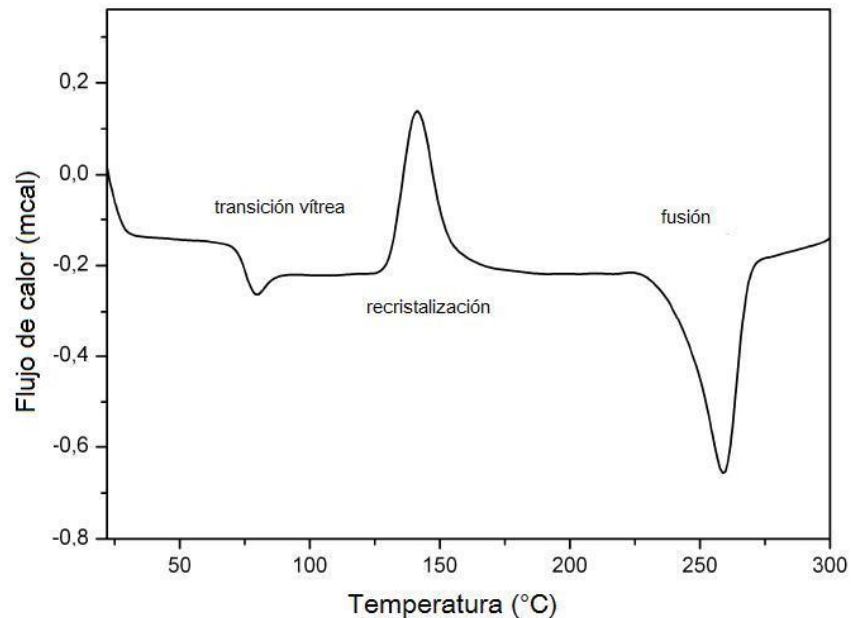


Figura 2.13. Curva DSC de polietileno tereftalato (PET) donde se observan procesos que pueden ser cuantificados en esta técnica.

se queda atrás (si el cambio es endotérmico) o es mayor (si el cambio es exotérmico) que la temperatura de referencia.^{35,41} La figura 2.13 muestra una curva típica de esta técnica.

Con el fin de conocer la temperatura de fusión de los cerámicos utilizados se llevaron a cabo mediciones por calorimetría diferencial de barrido en un intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, bajo una rampa de calentamiento de 20°C/min, flujo de argón y sin utilización de presión. Las muestras utilizadas fueron el Na₂ZrO₃, 5%K- Na₂ZrO₃ y un producto de carbonatación con CO₂. Los análisis se corrieron en un equipo Pressure DSC, Instrument specialist Incorporated.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización del Na_2ZrO_3 , así como sus composiciones conteniendo potasio. Por otro lado se analizan los resultados para el proceso de captura en distintas condiciones, además de los cambios cinéticos de dicho proceso.

3.1 Síntesis y caracterización del Na_2ZrO_3 .

Se sintetizaron 5g de Na_2ZrO_3 y se dividió este producto en 3 partes iguales. La primera parte se guardó intacta, mientras que a las dos partes restantes se les agregó K_2CO_3 en 3% y 5% respectivamente mediante mezcla mecánica.

3.1.1 Difracción de rayos X

La figura 3.1 presenta el difractograma obtenido para la muestra de Na_2ZrO_3 y su comparación con las muestras del mismo cerámico con potasio. Se puede observar una fase mayoritaria cuyo patrón de difracción ajustó con la tarjeta 35-0770

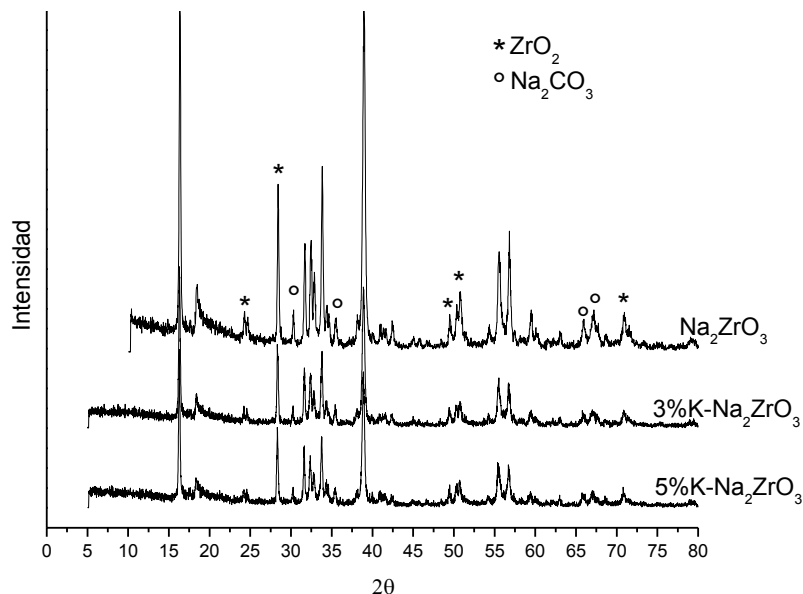


Figura 3.1 Difractograma de Na_2ZrO_3 y su comparación con las muestras dopadas con 3 y 5% de K

de la base de datos JCPDS y corresponde al Na_2ZrO_3 con estructura monoclinica. Existen dos fases más: la primera de ellas correspondiente a Na_2CO_3 cuyos picos empatan con la ficha 19-1130 y, la segunda con ficha 01-081-1314 perteneciente a ZrO_2 . Estos dos compuestos son productos de la carbonatación del zirconato de sodio con el CO_2 presente en el aire, lo que nos muestra que el cerámico es capaz de capturar CO_2 incluso a temperatura ambiente como se ha reportado.

Con respecto a los difractogramas obtenidos para las muestras con K_2CO_3 no se observan cambios significativos sobre el patrón de difracción del Na_2ZrO_3 , se observan las mismas fases presentes siendo los picos correspondientes al Na_2ZrO_3 los de mayor intensidad; por lo que podemos asegurar que la cantidad de potasio usada en ambas muestras no altera la estructura y no es significativa, al menos para los niveles de detección para la técnica de difracción de rayos X.

3.1.2 Adsorción de N_2

En este análisis se utilizaron alrededor de 0.5g para cada una de las composiciones. Los resultados muestran isothermas tipo II (Figura 3.2) para los tres

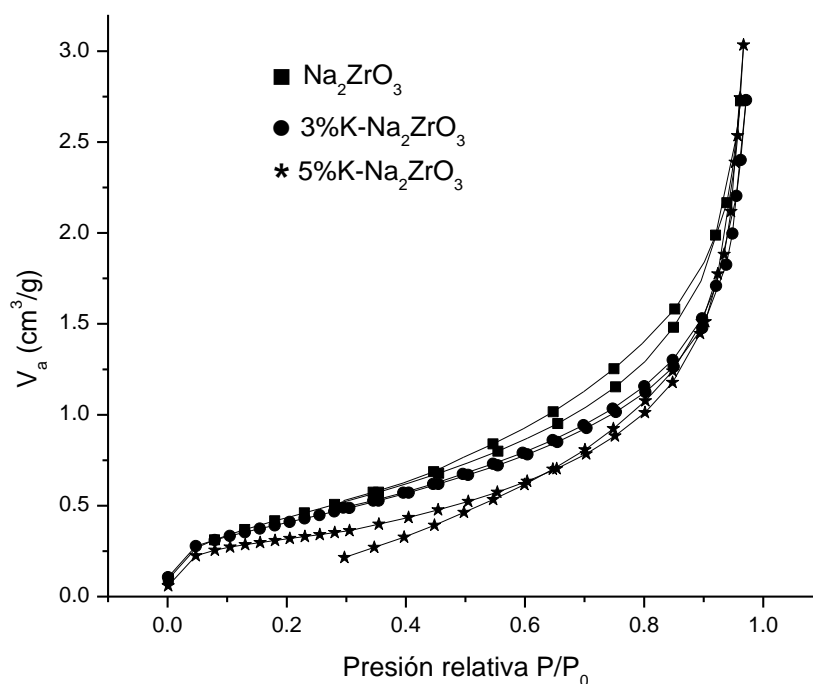


Figura 3.2 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para Na_2ZrO_3 con y sin potasio.

casos, la cual es característica para procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos y cuyo estudio queda perfectamente definido para el modelo BET. ²⁴

Los resultados obtenidos para el área superficial de cada muestra se resumen en la Tabla 3.1. Se puede observar que no existen cambios significativos en el área superficial, por tanto, la adición de potasio no ofrece cambios significativos en esta propiedad, la cual es de gran relevancia para el proceso de captura de CO₂.

Tabla 3.1 Cantidad de gas adsorbido para formar la monocapa (V_m) y A_s obtenida mediante el modelo BET para las distintas composiciones de Na_2ZrO_3 .

Muestra	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_s BET (m ² g ⁻¹)
Na₂ZrO₃	0.3557	1.5446
3%K-Na₂ZrO₃	0.3873	1.7178
5%K-Na₂ZrO₃	0.2588	1.1263

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el fin de conocer el tamaño de partícula y la morfología de cada una de las muestras de Na₂ZrO₃ fueron tomadas micrografías MEB usando electrones retrodispersados (backscattered electrons -BSE-). La figura 3.3 muestra las imágenes obtenidas para el Na₂ZrO₃ sintetizado por reacción de estado sólido. Estas partículas de Na₂ZrO₃ se agrupan en grandes conglomerados de entre 30 y 40 μm, cada una de estas partículas tiene forma poliédrica con un tamaño promedio de 500 nm. Se observa cierta homogeneidad en la muestra en cuanto al tamaño de partícula y la morfología de las mismas; las ampliaciones permiten visualizar su textura dando la impresión de ser completamente lisas.

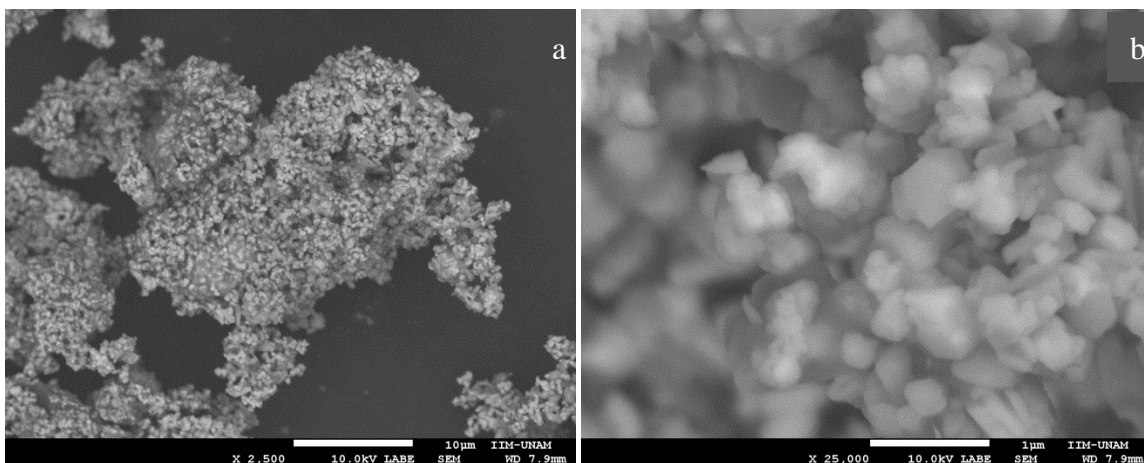


Figura 3.3 Micrografías de Na_2ZrO_3 sintetizado por reacción de estado sólido.

- a) Ampliación de 2 500 veces que permite observar conglomerados de partículas y
b) Ampliación a 25 000 donde se aprecian las partículas individuales del cerámico.*

La Figura 3.4 corresponde a las micrografías para el Na_2ZrO_3 con 5% de K. De forma análoga a la muestra sin potasio, las partículas se agregan en conglomerados con tamaño de entre 40 y 60 μm ; el tamaño promedio de cada partícula se encuentra entre 500 y 800 nm. Esta composición también muestra uniformidad en la morfología de las partículas manteniendo la apariencia de un sólido liso, carente de textura aparente.

Además, es visible la presencia de una segunda fase debido a la diferencia en contraste entre partículas por el uso de electrones retrodispersados.²⁶ Recordando que esta diferencia de contraste se da por el número atómico promedio de los compuestos presentes en la muestra, tenemos los siguientes números atómicos promedio: Na_2ZrO_3 ($\bar{Z}=14.33$) y K_2CO_3 ($\bar{Z}=11.33$); con lo que existe una diferencia en el coeficiente de electrones retrodispersados y el K_2CO_3 corresponde a la fase oscura, mientras que el Na_2ZrO_3 a la fase más clara. Al sólo ser mezclado mecánicamente, es de esperar que el K_2CO_3 se localice en la superficie de las partículas; y en menor proporción que el zirconato de sodio.

La muestra con 3% en peso de potasio presenta características muy similares a las observadas en aquella con 5%: agregados de partículas con tamaños entre 40

y 60 μm compuestos de partículas de tamaño promedio de alrededor de 500 nm; tampoco presentan textura aparente. Por tanto, sus micrografías no se presentan.

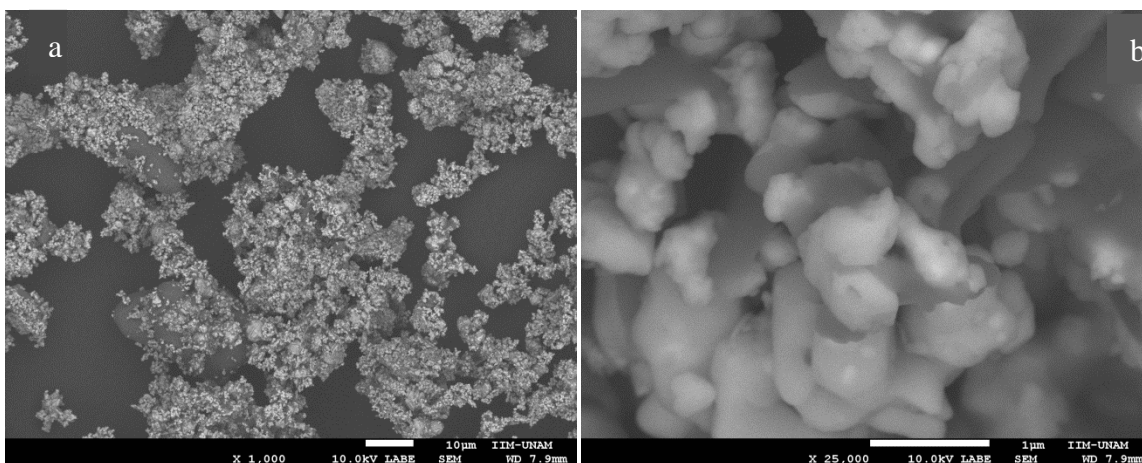


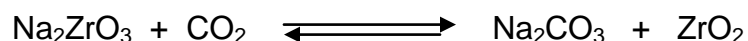
Figura 3.4 Micrografías de la muestra 5%K- Na_2ZrO_3 . a) Conglomerados de partículas ampliados X 1 000 y b) Partículas del cerámico ampliadas 25 000 veces.

3.2 Captura de CO_2 .

3.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico

Una vez caracterizadas las muestras de Na_2ZrO_3 con y sin K, todas ellas fueron tratadas térmicamente de manera dinámica en una termobalanza. Se utilizó una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de 30°C hasta 850°C bajo flujo de CO_2 de 60 mL/min. Todas las muestras fueron previamente desorbidas mediante flujo de N_2 (40 mL/min) a 850°C debido a la carbonatación e hidroxilación sufrida al estar en contacto con el aire del medio ambiente y, que podrían interferir con los procesos de captura de CO_2 del cerámico (ver Sección 3.1.1). La pérdida en peso para cada una de las muestras por esta desorción efectuada se omitió en todos los casos y sólo se presentan datos desde el momento en que las muestras se ponen bajo atmósfera de CO_2 , de manera que se pueda conocer la capacidad de captura que puede alcanzar cada composición.

Es importante recordar que la reacción química llevada a cabo durante el proceso de captura o quimisorción de CO_2 es la siguiente:



Conociendo la estequiometría 1:1 y las masas molares de los reactivos (185.2 g/mol para Na_2ZrO_3 y 44 g/mol para CO_2), es posible conocer la eficiencia máxima que la reacción puede alcanzar. Este valor teórico expresado en incremento porcentual en peso del Na_2ZrO_3 es igual a 23.7% y representa la máxima cantidad de CO_2 que puede ser capturada.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.5 como un incremento porcentual en peso en función de la temperatura. Cualitativamente, los tres termogramas presentan comportamientos similares con un amplio intervalo de captura. Se puede observar un primer proceso entre 30°C y 300°C aproximadamente, en el que se tiene ganancia en peso y que se asocia al proceso de quimisorción superficial; este proceso se da en lo que denominaremos zona A. Posterior a esta temperatura, existe una disminución parcial en la cantidad de CO_2 capturado y que puede atribuirse a que la capa superficial de Na_2ZrO_3 se ha llenado completamente, y por tanto, la reacción en superficie no puede continuar.

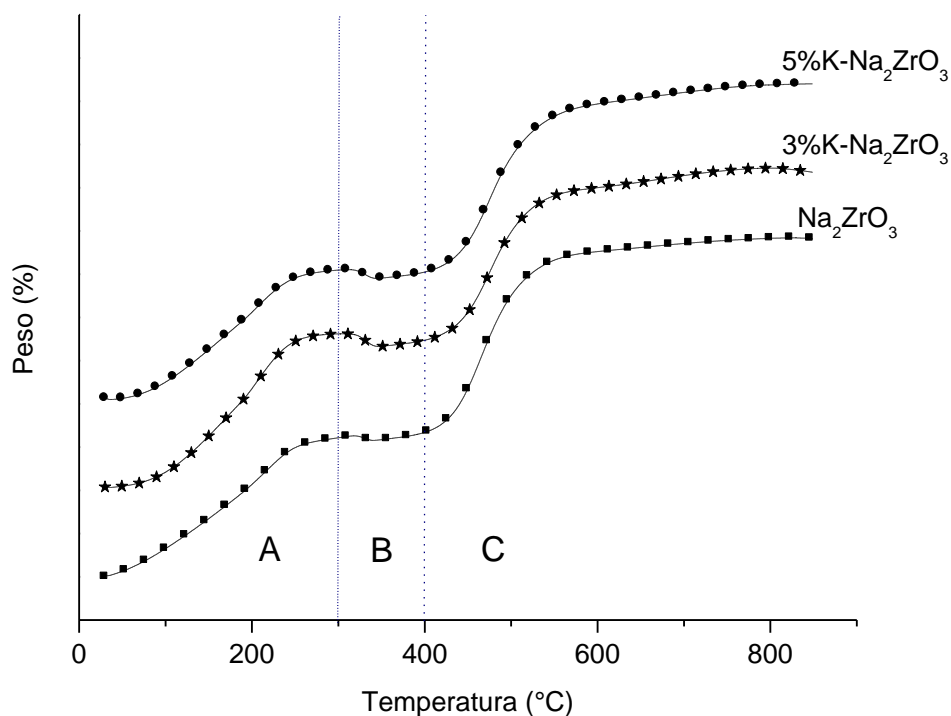


Figura 3.5 Comparación de los termogramas dinámicos para Na_2ZrO_3 puro y con 3% y 5% de K

Además se tienen procesos de desorción por equilibrio, los cuales causan el descenso en la cantidad de CO₂ capturado (Zona B). A temperaturas mayores de 400°C aparece un segundo proceso de captura asociado al proceso de quimisorción controlado por procesos difusivos, y se le designa como zona C.

Existen pequeñas diferencias entre estos termogramas: En la zona A es ligeramente apreciable que la reacción ocurre a una mayor velocidad para las muestras que contienen K que para la muestra pura. Análogamente, en la zona B la desorción es más pronunciada para dichas muestras.

Con base en estos resultados obtenidos se decidió realizar distintas isothermas con el fin de conocer cuantitativamente como captura cada composición particular y las diferencias existentes entre ellas.

3.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

Una vez conocido el comportamiento dinámico de las muestras para la captura de CO₂, se propuso realizar isothermas a las siguientes temperaturas: 300, 400, 500, 600 y 700°C. De igual forma que en el estudio dinámico, las muestras fueron tratadas previamente bajo flujo de N₂ para desorber compuestos ajenos al cerámico a una temperatura de 850 °C; el tratamiento a esta temperatura implica sinterización en las muestras, y este efecto ya no será visto al realizar las isothermas a cada una de ellas. Posteriormente se colocaron bajo atmósfera de CO₂ durante 180 minutos a la temperatura de interés en cada caso.

3.2.2.1 Análisis termogravimétrico isotérmico de Na₂ZrO₃

Los análisis isotérmicos para el Na₂ZrO₃ se encuentran en la figura 3.6. En primer lugar, tenemos los tratamientos a 300 y 400 °C que muestran comportamientos exponenciales, donde el equilibrio no fue alcanzado después de transcurrir los 180 minutos. En estos casos, los valores máximos para la quimisorción son de 2 y 14.3% en peso, respectivamente. Después, tenemos un comportamiento exponencial similar en la muestra tratada a 500 °C, la cual tiene un incremento significativo en la cantidad de CO₂ capturado con respecto a las muestras

anteriores; correspondiente a 18.5% en peso. Esta captura puede ser atribuible a la formación de poros producidos por la presencia de partículas muy pequeñas producto de la carbonatación sobre la superficie del cerámico, con lo cual tenemos un incremento en el área superficial. Para esta muestra y las posteriores, se alcanza un equilibrio aparente en la reacción de captura, ya que al aumentar la temperatura también se aumenta la velocidad de reacción del proceso, necesiándose menor tiempo para llegar a su capacidad máxima. Para el análisis a 600°C se tiene una disminución en la quimisorción de CO₂ resultando en un valor de 17.7% en peso. Este comportamiento atípico a altas temperaturas se debe a que la nueva capa externa de Na₂CO₃ y ZrO₂ sinteriza, provocando que la porosidad desaparezca; en ese momento la captura depende únicamente de los procesos difusivos intercrystalinos. Finalmente, a 700 °C estos procesos difusivos son activados completamente y se vuelven más significativos, lográndose la mayor cinética de captura y el mayor valor porcentual, igual a 19.2% en peso y que corresponde al máximo de quimisorción entre todas las temperaturas estudiadas con una eficiencia de 81%.

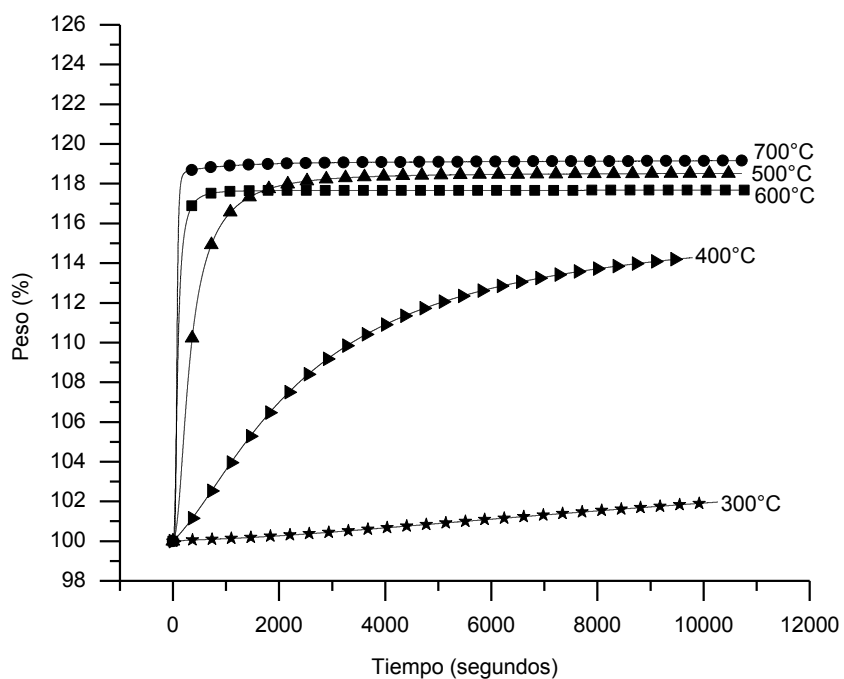


Figura 3.6 Termogramas isotérmicos de Na₂ZrO₃ a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO₂.

Es importante notar que la cinética de la reacción se incrementó conforme la temperatura se elevaba. La velocidad de captura a temperaturas altas es bastante rápida y requiere unos cuantos minutos para que el material esté cercano a su capacidad máxima de sorción. En cambio a temperaturas bajas, aún transcurridos los 180 minutos no se logró alcanzar el máximo de captura.

3.2.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico de 3%K-Na₂ZrO₃

La figura 3.7 presenta las isotermas de sorción realizadas para la muestra de Na₂ZrO₃ con 3% en peso de K (3%K-Na₂ZrO₃). Las isotermas para cada temperatura muestran un comportamiento similar que aquellas correspondientes a la muestra sin potasio. En primer lugar tenemos las isotermas de 300°C y 400°C que tampoco llegan al equilibrio al transcurrir los 180 minutos del experimento, con valores máximos de 2.7 y 15.0% respectivamente, pero muestran un aumento en este valor con respecto a las mismas isotermas para el Na₂ZrO₃ (2.0% y 14.3%). Este aumento se debe a que la presencia de potasio en la capa externa favorece la cinética de quimisorción sobre esta capa superficial.

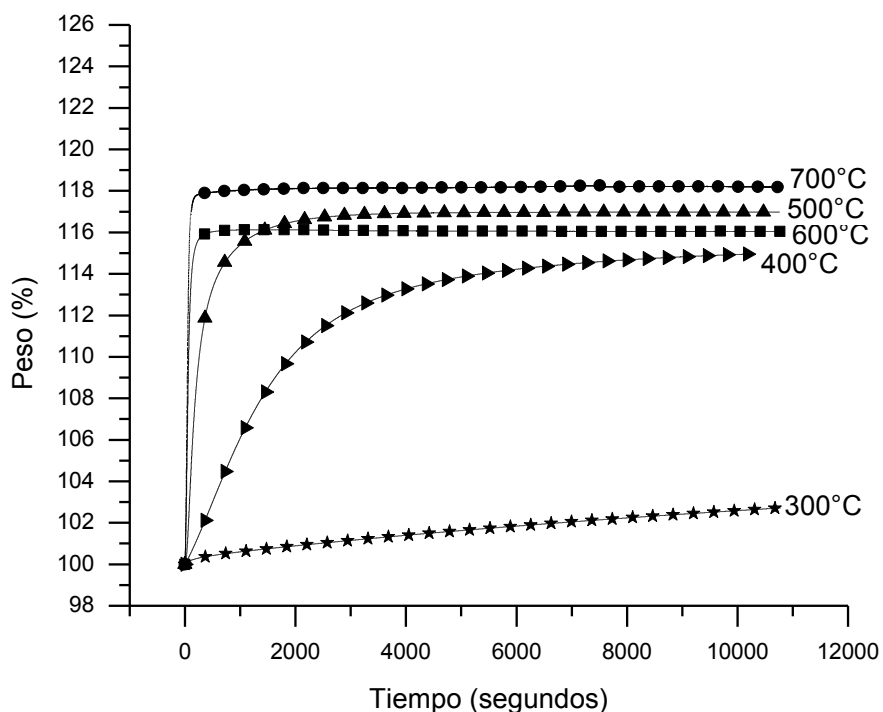


Figura 3.7 Termogramas isotérmicos de 3%K-Na₂ZrO₃ a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO₂.

A partir de 500°C la presencia de potasio tiene efecto negativo sobre la captura, disminuyendo el valor porcentual de ésta, aunque de la misma manera que con las isotermas a 300 y 400 °C los cambios en los valores porcentuales son pequeños. Esto se debe a que cada vez se tiene mayor cantidad de carbonatos líquidos que favorecen el proceso de sinterización de la nueva capa externa formada, producto de la carbonatación del Na_2ZrO_3 . Para la isoterma de 500°C se tiene un valor máximo de captura igual a 17.0%, posteriormente en 600°C se observa la disminución debida al llenado de los poros en el material con un valor porcentual de CO_2 capturado de 16.1%, para finalmente en 700°C la aparición de la captura controlada por procesos difusivos mostrando de nueva cuenta el máximo de quimisorción para esta muestra con un valor igual a 18.2% y una eficiencia en la captura de 76.8%

3.2.2.3 Análisis termogravimétrico isotérmico de 5%K- Na_2ZrO_3

Los resultados obtenidos para los tratamientos isotérmicos efectuados sobre la composición de Na_2ZrO_3 con 5% en peso de K (5%K- Na_2ZrO_3) se presentan en la figura 3.8. A diferencia de lo observado para la composición de 3% de K que exhibe un comportamiento similar en todas las temperaturas de trabajo, para la muestra de 5% son notorios algunos cambios significativos. La isoterma de 300°C es semejante a las de las otras composiciones, observándose una cinética lenta y un valor porcentual máximo de 2.6%, prácticamente igual al obtenido en la muestra de 3%.

Sin embargo, la gran diferencia ocurre a una temperatura de 400°C, donde la captura se incrementa de manera importante hasta un valor de 24.3%, lográndose una eficiencia mayor al 100%. Para que esto suceda hay 2 factores fundamentales: el primero de ellos es que la presencia de K al 5% en peso, es significativa para formar una fase líquida de forma puntual en diferentes zonas de la fase compuesta de carbonatos. Recordando el estudio previo por Essaki y Nakagawa comentado en el capítulo 1, mezclas binarias de carbonatos producen un descenso en el punto de fusión de dichos carbonatos gracias a la formación de fases eutécticas.

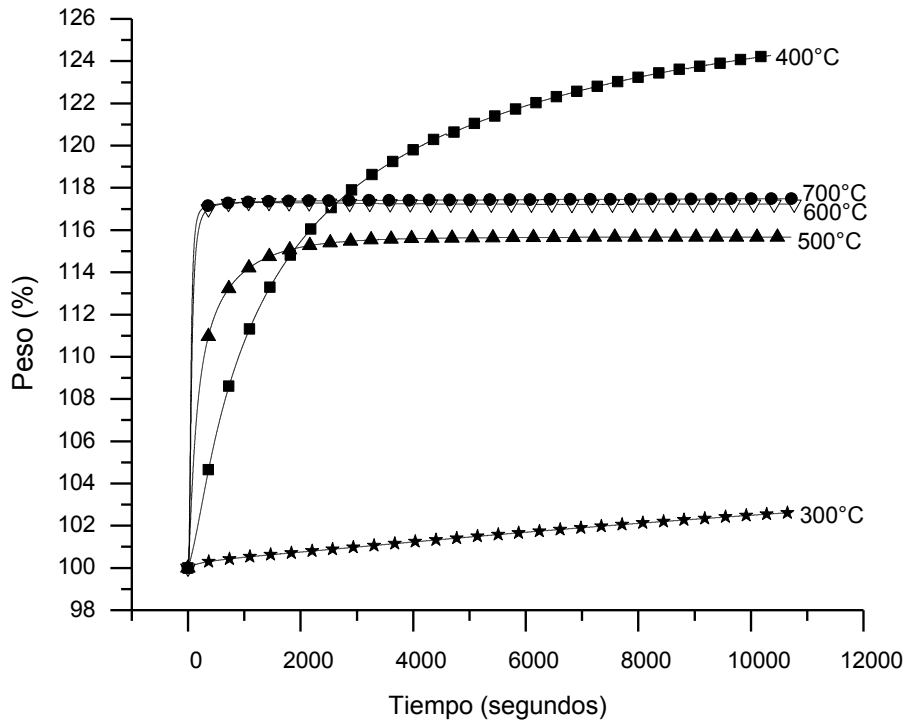


Figura 3.8 Termogramas isotérmicos de 5%K-Na₂ZrO₃ a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO₂.

Examinando el diagrama de fases para el sistema K₂CO₃-Na₂CO₃ (Figura 3.9) se aprecia que cuando se agregan pequeñas cantidades del K₂CO₃, la mezcla se encuentra conformada por solución sólida más una fase líquida al someterse a temperaturas mayores a 300°C. Es de esperarse que a mayor cantidad de K₂CO₃ agregado, mayor debiera ser la cantidad de líquido formado; por tanto, el 5% de K es suficiente para formar pequeñas gotas puntuales y de ésta manera elevar el porcentaje de CO₂ capturado mediante la aceleración de los procesos difusivos en la fase líquida. En el caso de la composición al 3% de K, la cantidad de fase líquida formada no fue significativa para elevar la captura como en este caso. El segundo factor de gran importancia para que la captura se haya incrementado contundentemente es la formación de poros. En el Na₂ZrO₃ esta formación de poros ocurría alrededor de 500°C; sin embargo, para 5%K-Na₂ZrO₃ la presencia de K provoca que la capa externa compuesta con pequeñas partículas de Na₂CO₃-K₂CO₃ y ZrO₂ se forme con mayor velocidad y por tanto, los poros aparezcan a

esta temperatura de 400°C. El hecho de que estos 2 fenómenos se presenten conjuntamente permite observar el máximo valor de quimisorción a esta temperatura y no a temperaturas más altas como ocurrió en las composiciones anteriores.

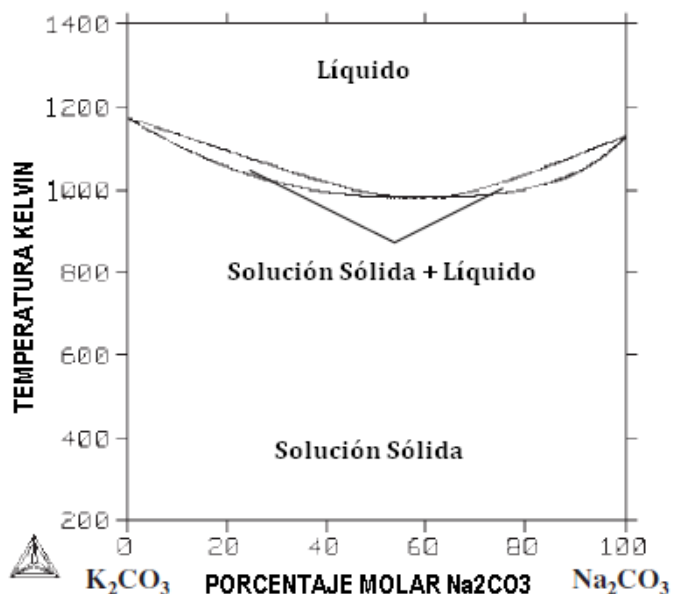


Figura 3.9 Diagrama de fases para el sistema K_2CO_3 - Na_2CO_3 .

Continuando con las siguientes isotermas se observa la misma tendencia, primero disminuyendo hasta 15.7% a 500°C gracias al equilibrio sorción/desorción generado por la sinterización parcial de la capa externa (ver resultados de MEB, sección 3.3), para después aumentar en 600°C a un valor de 17.2% por la acción de los procesos difusivos intercristalinos. Concluyendo el conjunto de isotermas de esta composición, la correspondiente a 700°C presenta un valor porcentual de captura igual a 17.5%. Estos últimos 3 valores se encuentran por debajo de los correspondientes obtenidos para Na_2ZrO_3 y 3%K- Na_2ZrO_3 , comprobando el hecho de que por encima de 500°C, la presencia de K no beneficia a la captura, sino que por el contrario dificulta la reacción con CO_2 .

Un punto que se mantuvo constante para todas las composiciones es que sin importar la cantidad de K presente, la velocidad de reacción entre el Na_2ZrO_3 y CO_2 en la capa externa se incrementa directamente con la temperatura. A pesar de que el máximo de captura fue obtenido a 400°C para 5%K- Na_2ZrO_3 , la muestra

de 500°C mostró mayor rapidez de reacción y, a su vez, las isothermas consecuentes fueron aumentando dicha velocidad, consiguiendo valores próximos a su máximo de captura en pocos minutos. Aunque de manera cualitativa es bastante clara esta tendencia de la rapidez a aumentar en función de la temperatura, un estudio cuantitativo más profundo será realizado con el fin de conocer detalladamente la magnitud cinética para cada temperatura de trabajo.

En la figura 3.10 se muestra la comparación de las isothermas obtenidas a 400°C para cada una de las composiciones. En ella se puede observar directamente el efecto del K sobre la captura en el material a dicha temperatura. Al agregar K en 3% en peso la captura se ve incrementada con respecto a la que presenta el Na_2ZrO_3 debido a la formación de pequeñas cantidades de carbonatos líquidos, como se ha explicado anteriormente. Mientras que la composición con 5% de K aumenta en gran medida su valor máximo de captura gracias a que la cantidad de carbonatos formados aumenta, lo cual conlleva a que la reacción en superficie se desarrolle con mayor velocidad provocando la aparición de poros productos de la reacción con CO_2 .

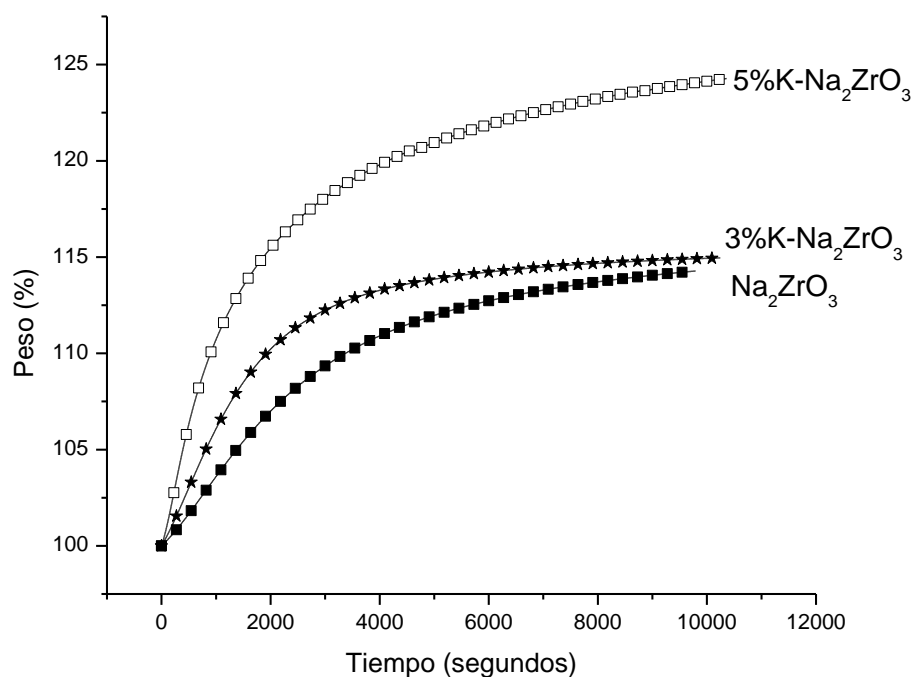


Figura 3.10. Comparación de los análisis termogravimétricos a 400°C para cada una de las composiciones estudiadas, donde 5%K- Na_2ZrO_3 presenta el máximo valor de captura

Por lo tanto, la adición de K mejora la captura de CO_2 a temperaturas menores o iguales a 400°C debido a que el K_2CO_3 debe formar una solución eutéctica con el Na_2CO_3 formado durante la captura del CO_2 en el Na_2ZrO_3 . Esta solución eutéctica $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ forma de manera parcial una fase líquida en la cual la difusión de CO_2 en los poros formados en la capa externa $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ se da de una forma mucho más eficiente, mejorando la captura de CO_2 . Sin embargo, a temperaturas mayores de 400°C la misma presencia de K induce más rápidamente la sinterización de la capa externa porosa, eliminando los procesos difusivos en los poros y limitando la quimisorción de CO_2 únicamente a los procesos difusivos intercrystalinos.

3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el fin de conocer con mayor certeza la temperatura a la que los materiales funden y la energía que consumen se realizaron estudios por calorimetría diferencial de barrido y los resultados se muestran en forma de comparación en la figura 3.11.

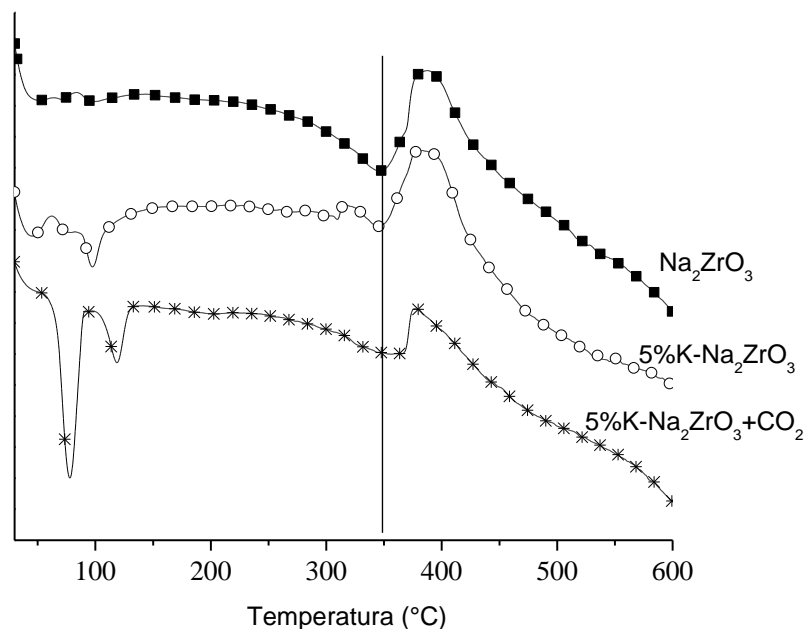


Figura 3.11. Curvas DSC obtenidas para Na_2ZrO_3 , $5\%\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$ y $5\%\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$ carbonatada a 400°C . Se aprecian picos endotérmicos correspondientes a procesos de deshidratación, deshidroxilación y fusión para las composiciones analizadas. Cada uno de estos picos representa la cantidad de calor necesaria para que el proceso correspondiente se lleve a cabo a una temperatura determinada.

Las muestras analizadas corresponden al Na_2ZrO_3 , $5\%\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$ y al producto de carbonatación del $5\%\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$ a 400°C , temperatura a la cual la muestra se ha carbonatado completamente. En primer lugar observamos un pico endotérmico a alrededor de 80°C , el cual corresponde a la deshidratación de las muestras, siendo más marcado en la muestra que ha sido previamente carbonatada sobre aquellas sin este tratamiento. Posteriormente, se tiene un segundo pico endotérmico a 120°C aproximadamente y éste corresponde a la deshidroxilación de las muestras o también, a la pérdida de moléculas de agua intercrystalinas, las cuales requieren una mayor cantidad de energía para salir de la estructura que aquellas moléculas de agua superficiales que fueron desplazadas a 80°C . Finalmente, se observa un tercer pico endotérmico correspondiente a la fusión de las muestras. La utilización del software Infinity Pro Thermal Analysis sobre los datos obtenidos permite conocer la temperatura a la cual este proceso comienza y la cantidad de energía requerida para que dicho proceso se lleve a cabo; estos resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Sin embargo, esta temperatura a la que el proceso inicia no es significativa y la transición de fase es reversible; conforme la temperatura va avanzando, este cambio de fase se completa gradualmente hasta llegar a un punto en que deja de ser reversible y es prácticamente el mismo para las 3 composiciones analizadas. La línea trazada sobre el gráfico representa dicho punto y corresponde a una temperatura de aproximadamente 350°C .

Este hecho experimental ayuda a confirmar lo observado en las isotermas de absorción, más concretamente, para el caso del $5\%\text{K-Na}_2\text{ZrO}_3$; aunque a 300°C la fusión ha comenzado, no es significativa para formar la cantidad de carbonatos líquidos que permitan un aumento considerable en la captura de CO_2 . Sin embargo, a 400°C , ya ha sido alcanzada la temperatura a la cual la fusión deja de ser reversible ($\sim 350^\circ\text{C}$), por lo cual los carbonatos líquidos forman mezclas eutécticas satisfactoriamente y contribuyen a que se presente una mejor difusión

del CO₂ sobre la capa superficial, aumentando de esta manera la captura sobre el material.

Tabla 3.2 Temperatura a la que la fusión del material inicia y energía necesaria para que dicho proceso sea efectuado satisfactoriamente para Na₂ZrO₃, 5%K-Na₂ZrO₃, y 5%K-Na₂ZrO₃ carbonatado previamente a 400°C

Muestra	Temperatura a la que comienza la fusión (°C)	Energía necesaria (kJ/mol)
Na ₂ ZrO ₃	255	179.3
5%K-Na ₂ ZrO ₃	247	125.2
5%K-Na ₂ ZrO ₃ + CO ₂	266	100.5

Analizando la energía necesaria para que la fusión del material se lleve a cabo, la presencia de K disminuye esta cantidad de energía de 179.3 a 125.2 kJ/mol; razón por la que se observa una cinética mayor para la reacción superficial. En el caso de la muestra carbonatada, el Na₂ZrO₃ es consumido y la mezcla K₂CO₃-Na₂CO₃ abunda sobre la superficie del material; esta mezcla favorece aún más la fusión del material gracias a la formación de fases eutécticas sobre dicha superficie, por lo que la energía son requeridos 100.5 kJ/mol, cantidad menor a la necesitada por la muestra 5%K-Na₂ZrO₃.

3.4 Análisis cinético de las isotermas de sorción de CO₂

Para efectuar el análisis cinético, se realizaron cálculos matemáticos ajustando las isotermas obtenidas al modelo de doble exponencial que se muestra en la Ecuación 3.1.

$$y = Aexp^{-k_1x} + Bexp^{-k_2x} + C \quad (3.1)$$

Donde y es el porcentaje de ganancia de peso, x es el tiempo, A , B y C son factores pre-exponenciales y k_1 y k_2 son las constantes cinéticas para cada proceso involucrado en la captura: quimisorción superficial y quimisorción controlada por procesos difusivos.

Este modelo es un ajuste que indica que la cinética se está llevando a cabo mediante un doble proceso, lo cual concuerda con el modelo planteado en trabajos anteriores, así como en éste; donde se propone inicialmente un proceso de quimisorción en la superficie del material seguido de un segundo proceso de difusión del ión alcalino a través de la capa externa formada.

Las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 muestran los ajustes matemáticos con un modelo de doble exponencial a los datos experimentales obtenidos para cada una de las temperaturas de análisis. La primera de éstas corresponde a dichos datos obtenidos para Na₂ZrO₃, la segunda al conjunto de datos para 3%K-Na₂ZrO₃, y finalmente, la tercer figura corresponde a los pertenecientes a 5%K-Na₂ZrO₃.

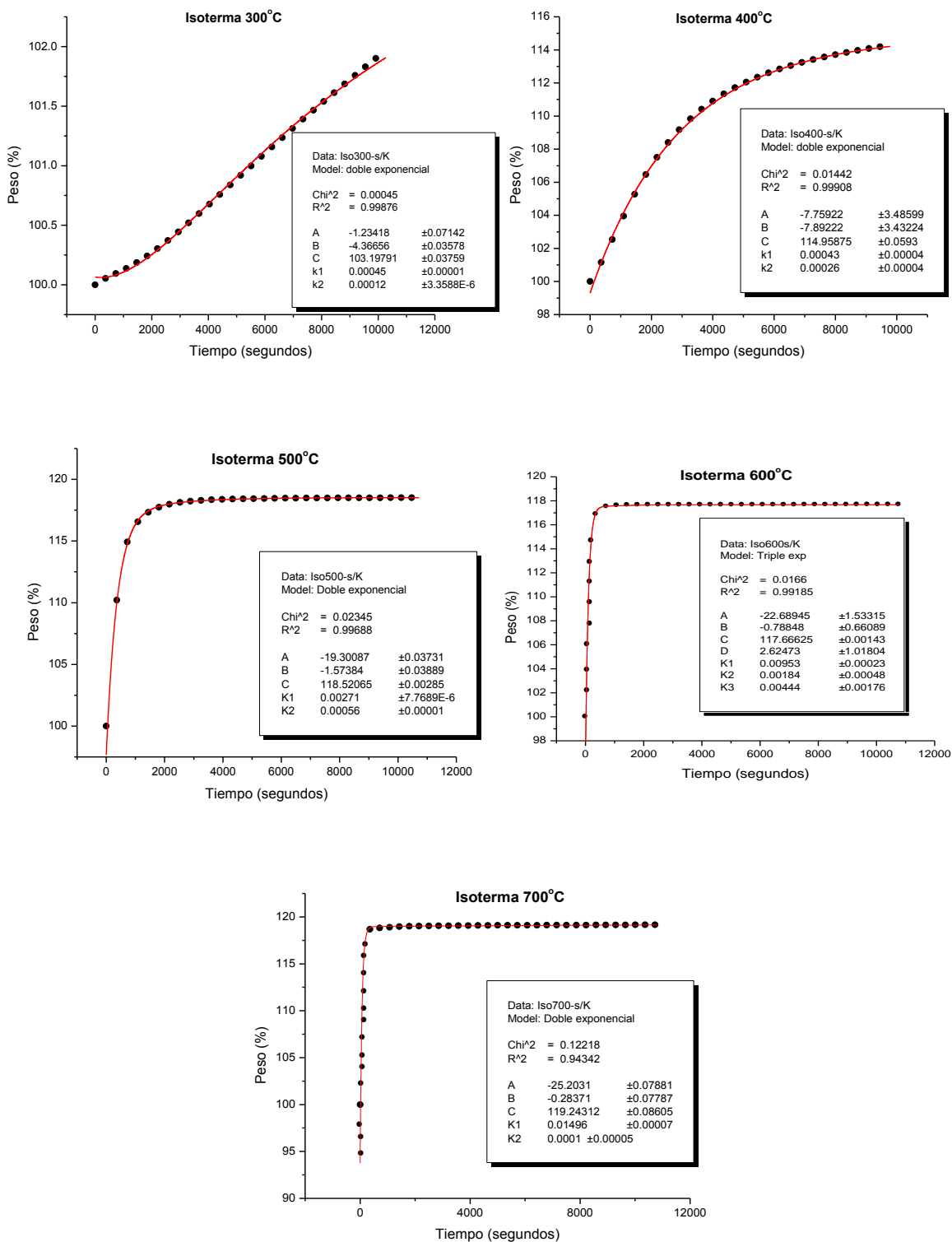


Figura 3.12 Ajuste matemático de las isotermas de Na_2ZrO_3 . Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas los ajustes matemáticos.

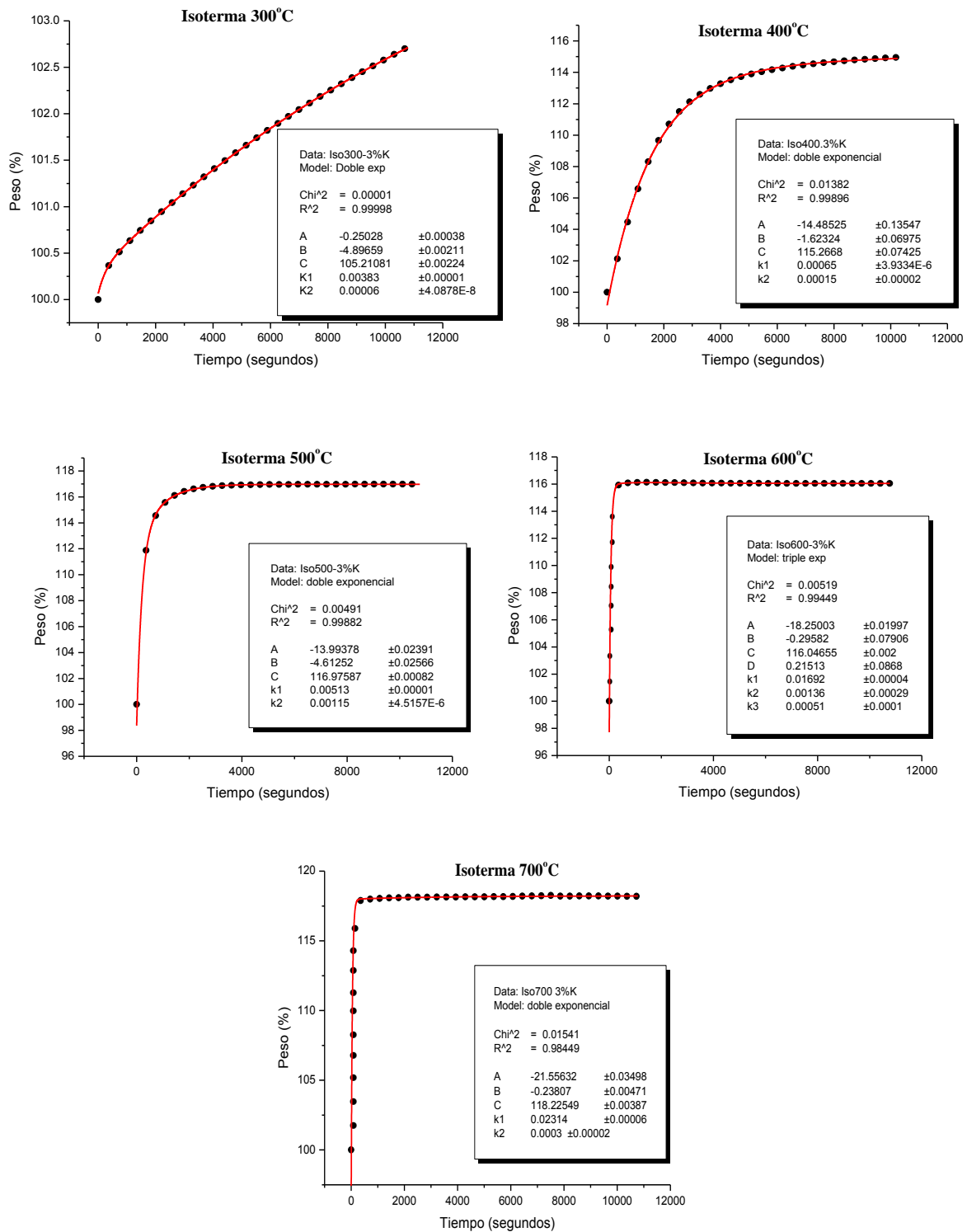


Figura 3.13 Ajuste matemático de las isoterma de 3%K- Na₂ZrO₃. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas los ajustes matemáticos.

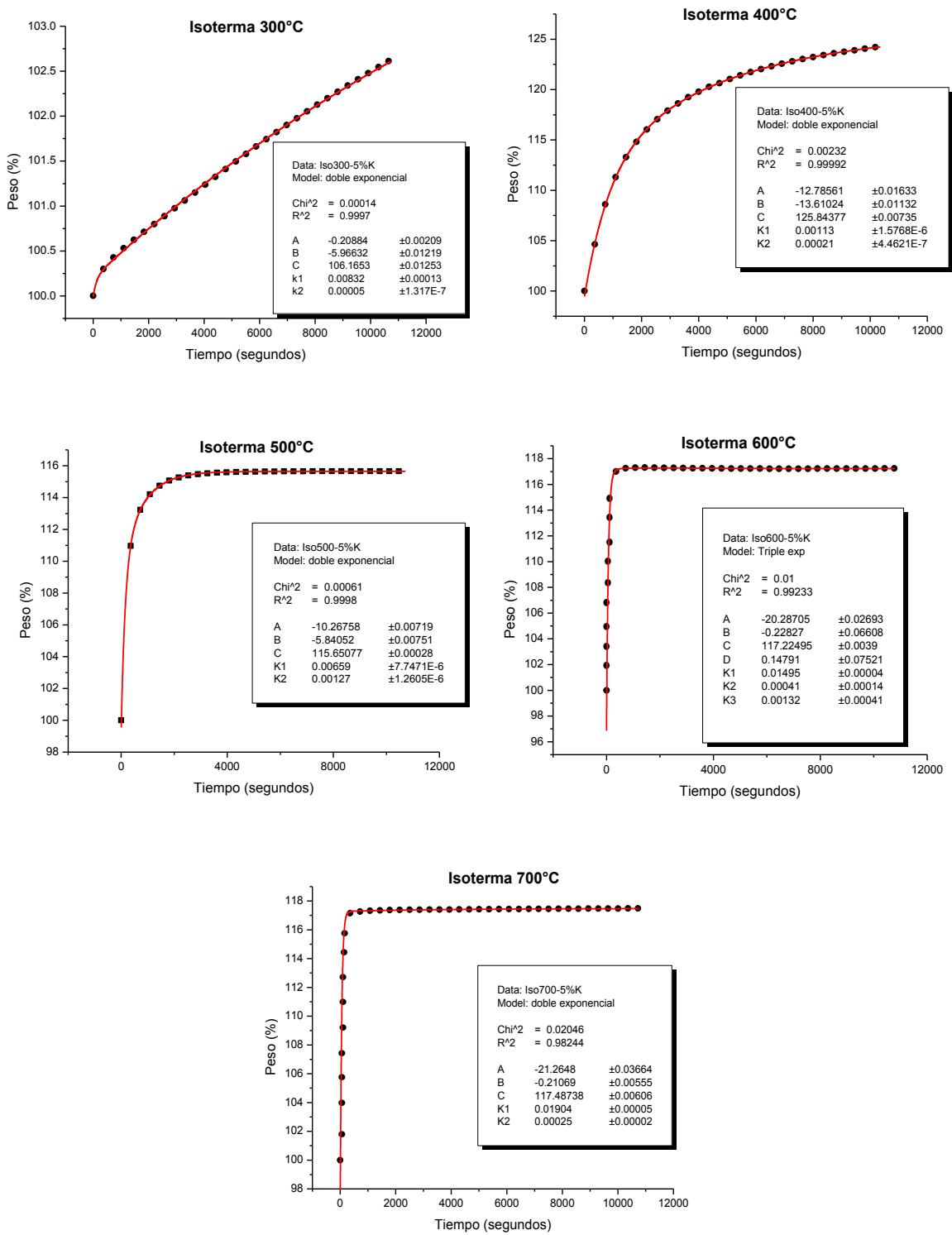


Figura 3.14 Ajuste matemático de las isotermas de 5%K- Na₂ZrO₃. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas los ajustes matemáticos.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.3 y 3.4. Se exhiben los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las distintas temperaturas de análisis, así como sus factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación. Para todos los casos se obtuvieron buenos ajustes y son de gran ayuda para corroborar las tendencias cinéticas explicadas anteriormente al presentarse el conjunto de isotermas.

Tabla 3.3 Valores de las constantes cinéticas y sus incertidumbres para las distintas composiciones y temperaturas de análisis.

Composición	T	A	±	B	±	C	±
s/K	300°C	-1.23418	0.07142	-4.36656	0.03578	103.19719	0.03759
	400°C	-7.75922	3.48599	-7.89222	3.43224	114.95875	0.0593
	500°C	-19.30087	0.03731	-1.57384	0.03889	118.52065	0.00285
	600°C	-22.68945	1.53315	-0.78848	0.66089	117.66625	0.00143
	700°C	-25.2031	0.07881	-0.28371	0.07787	119.24312	0.08605
3%K	300°C	-0.25028	0.00038	-4.89659	0.00211	105.21081	0.00224
	400°C	-14.48525	0.13547	-1.62324	0.06975	115.2668	0.07425
	500°C	-13.99378	0.02391	-4.61252	0.02566	116.97587	0.00082
	600°C	-18.25003	0.01997	-0.29582	0.07906	116.04655	0.0020
	700°C	-21.55632	0.03498	-0.23807	0.00471	118.22549	0.00378
5%K	300°C	-0.20884	0.00209	5.96632	0.01219	106.1653	0.01253
	400°C	-12.78561	0.01633	-13.61024	0.01132	125.84377	0.00735
	500°C	-10.26758	0.00719	-5.84052	0.00751	115.65077	0.00028
	600°C	-20.28705	0.02693	-0.22827	0.06608	117.22495	0.0039
	700°C	-21.2648	0.03644	-0.21069	0.00555	117.48738	0.00606

Analizando estas tablas se aprecia que en todos los casos la k_1 es mayor que la k_2 entre uno y dos órdenes de magnitud, lo que significa que el proceso de difusión es el paso limitante del proceso total. Como se había observado anteriormente en el análisis cualitativo, existen similitudes en el comportamiento de las isotermas y esto se corrobora cuantitativamente. Primeramente se observa que la constante de reacción asociada a la captura en la superficie (k_1) aumenta en su magnitud conforme se aumenta la temperatura, con la excepción de los datos a 400°C donde observamos una pequeña disminución en los tres casos, que

probablemente se deba a que la capa superficial ha reaccionado con mayor velocidad, disminuyendo el área disponible para la captura. Para las temperaturas de 500, 600 y 700°C la constante se incrementa sucesivamente. Las muestras que contienen potasio presentan constantes de mayor magnitud para una misma temperatura que la muestra de Na₂ZrO₃ sin potasio, lo que comprueba que la adición de potasio acelera la cinética de éste primer proceso de captura.

Tabla 3.4 Valores de los factores pre-exponenciales y coeficientes de correlación para las distintas composiciones y temperaturas de análisis, además de sus respectivas incertidumbres.

Composición	T	k ₁	±	k ₂	±	R ²
s/K	300°C	0.00045	1 x10 ⁻⁵	0.00012	3.35 X 10 ⁻⁶	0.99876
	400°C	0.00043	4 x10 ⁻⁵	0.00026	4 x10 ⁻⁵	0.99908
	500°C	0.00271	7.77 x10 ⁻⁶	0.00056	1 x10 ⁻⁵	0.99688
	600°C	0.00953	2.3 x10 ⁻⁴	0.00184	4.8 x10 ⁻⁴	0.99153
	700°C	0.01496	7 x10 ⁻⁵	0.0001	5 x10 ⁻⁵	0.94342
3%K	300°C	0.00383	1 x10 ⁻⁵	0.00006	4.09 x10 ⁻⁸	0.99998
	400°C	0.00065	3.93 x10 ⁻⁶	0.00015	2 x10 ⁻⁵	0.99896
	500°C	0.00513	1 x10 ⁻⁵	0.00115	4.52 x10 ⁻⁶	0.99882
	600°C	0.01692	4 x10 ⁻⁵	0.00136	2.9 x10 ⁻⁴	0.99449
	700°C	0.02314	6 x10 ⁻⁵	0.0003	2 x10 ⁻⁵	0.98449
5%K	300°C	0.00832	1.3 x10 ⁻⁴	0.00005	1.3 x10 ⁻⁷	0.9997
	400°C	0.00113	1.58 x10 ⁻⁶	0.00021	4.46 x10 ⁻⁷	0.99992
	500°C	0.00659	7.75 x10 ⁻⁶	0.00127	1.26 x10 ⁻⁶	0.9998
	600°C	0.01495	4 x10 ⁻⁵	0.00132	1.4 x10 ⁻⁴	0.99233
	700°C	0.01904	5 x10 ⁻⁵	0.00025	2 x10 ⁻⁵	0.98244

En el caso de la constante de reacción asociada a los procesos difusivos (k₂), se manifiesta un aumento en función de la temperatura para el Na₂ZrO₃. Sin embargo, en todas las muestras se presenta una disminución a 700°C; atribuible al equilibrio de sorción/desorción que es significativo a esta temperatura.

Anteriormente se había manejado la idea de un equilibrio de sorción/desorción para explicar el descenso en el valor porcentual de captura para las isothermas a altas temperaturas, por lo que algunas isothermas fueron examinadas más a fondo y en particular, aquellas obtenidas a 600°C mostraron tres diferentes tendencias. Primeramente un incremento en peso, dividido en dos zonas, igual al observado para todas las isothermas y que corresponde a aquel que fue ajustado al modelo de doble exponencial. Posteriormente, la curva presenta un periodo en el que la muestra pierde peso en tiempos largos, y que corresponde a la desorción de CO₂. Por tanto, se hizo un nuevo ajuste; esta vez utilizando un modelo de triple exponencial en el que los tres procesos fueron considerados (quimisorción, difusión y desorción), y que únicamente agrega un término ($Dexp^{-k_3x}$) con respecto al modelo doble exponencial (Ecuación 3.2).

$$y = Aexp^{-k_1x} + Bexp^{-k_2x} + Dexp^{-k_3x} + C \quad (3.2)$$

La Figura 3.15 representa un acercamiento a la zona donde esta desorción es notoria para la muestra 3%K-Na₂ZrO₃ tratada a 600°C. La muestra pierde aproximadamente 0.07% con una k₃ igual a 0.00051 s⁻¹. Aunque este valor para la constante de desorción es bastante pequeño, puede afectar a la captura total de CO₂ ya que limita los procesos de sorción. Las muestras Na₂ZrO₃ y 5%K-Na₂ZrO₃ también muestran este comportamiento a 600°C de manera muy similar y los resultados se enlistan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valor para las constantes cinéticas de los procesos desortivos en las distintas composiciones de Na₂ZrO₃ a 600°C.

	D	k ₃
s/K-600°C	2.62476	0.00444
3%K-600°C	0.21513	0.00051
5%K-600°C	0.14791	0.00132

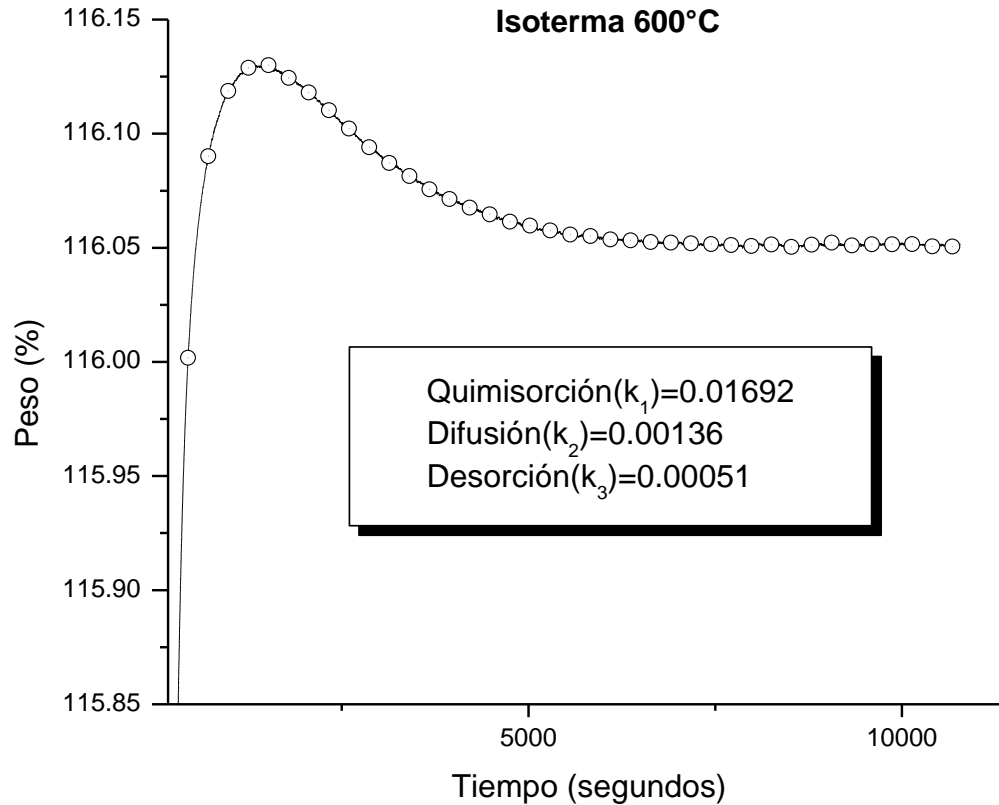


Figura 3.15 Isotherma de sorción a 600°C para 3%K-Na₂ZrO₃ ajustada al modelo de triple exponencial

3.5 Caracterización después del proceso de captura de CO₂.

Con el fin de realizar un análisis comparativo, se realizaron estudios con MEB en algunas muestras tratadas isotérmicamente a 500°C bajo atmósfera de CO₂. Se eligió esta temperatura por ser aquella en la que las muestras capturaron el dióxido de carbono de manera similar, con valores cercanos al máximo de sorción. En la figura 3.16 se ilustran las micrografías correspondientes a la muestra de Na₂ZrO₃. Se puede ver que se mantiene la aglomeración de partículas en grandes conglomerados de entre 40 y 80 μm.

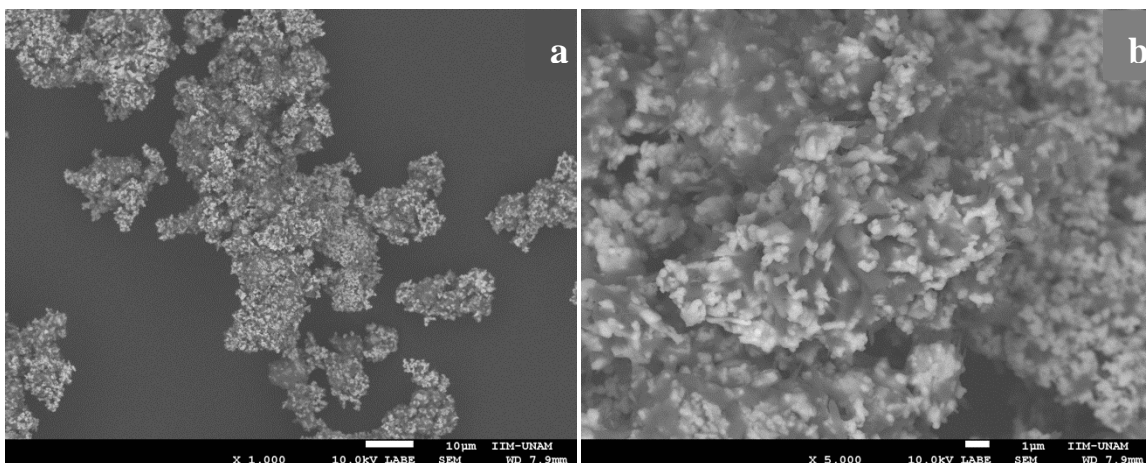


Figura 3.16. Micrografías de Na_2ZrO_3 después del proceso de captura de CO_2 a 500°C . a) Ampliación a 1000 veces donde se muestran aglomerados formados por varias partículas b) Acercamiento a 5000 veces sobre un conglomerado

La figura 3.17 también corresponde a la composición de Na_2ZrO_3 solo que a mayores ampliaciones que permiten observar partículas individuales del material. Esta imagen por electrones retrodispersados confirma la presencia de 2 fases: Na_2CO_3 ($\bar{Z}=8.67$) que aparece como la fase oscura y ZrO_2 ($\bar{Z}=18.67$) manifestándose como la fase clara; estos 2 compuestos son los productos de la reacción de captura entre el Na_2ZrO_3 y CO_2 .

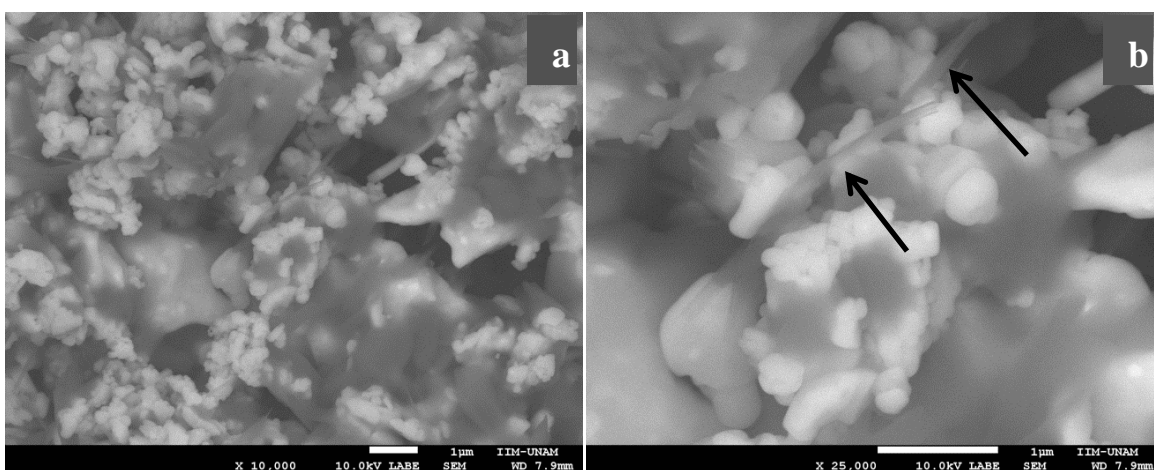


Figura 3.17. Micrografías de Na_2ZrO_3 una vez efectuado el proceso de quimisorción de CO_2 a 500°C . a) Ampliación de 10 000 donde pueden notarse partículas individuales del material y sus productos de reacción. b) Partícula del cerámico ampliada X 25 000. Las flechas indican la presencia de agujas.

Con relación a las partículas originales del Na_2ZrO_3 que mostraban dimensiones de entre 500 y 800 nm, el tamaño para estas partículas aumentó a aproximadamente 1 μm . Es interesante notar la presencia de pequeñas agujas con espesor de alrededor de 50 nm. Probablemente estas agujas surgen como primeros indicios de la carbonatación y posteriormente continúan su crecimiento hasta formar las partículas bien definidas de mayor tamaño que también se perciben en la imagen.

Por otro lado, en la figura 3.18 se muestran las imágenes por electrones retrodispersados de la muestra 5%K- Na_2ZrO_3 . Al igual que en todas las composiciones, las partículas se agruparon en conglomerados con tamaño entre 20 y 30 μm , menor magnitud que en los casos anteriores. Aquí también se corrobora la presencia de 2 fases distintas: la clara correspondiente al ZrO_2 , mientras que la segunda de ellas deberá pertenecer a la mezcla de carbonatos K_2CO_3 - Na_2CO_3 con números atómicos promedio \bar{Z} de 11.33 y 8.67 respectivamente. La Figura 3.19 muestra ampliaciones de 50 000 y 100 000 veces realizadas sobre dicha composición y en ellas podemos apreciar mesoporos de entre 5 y 10 nm. Como se había explicado anteriormente, estos poros son producto de la formación de la capa externa al iniciarse la reacción de captura y son responsables de un incremento

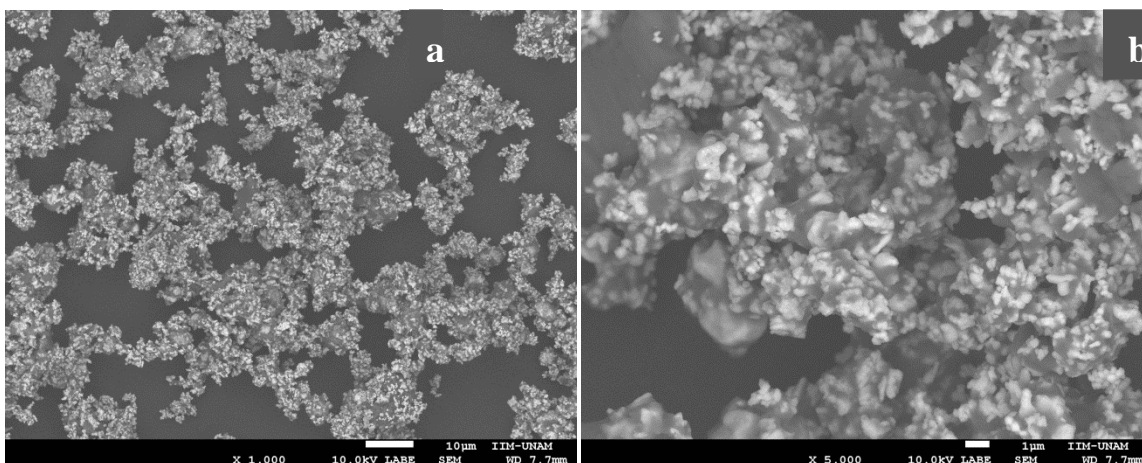


Figura 3.18. Micrografías MEB de 5%K- Na_2ZrO_3 después del proceso de captura de CO_2 a 500°C. a) Conglomeración de partículas ampliada 1 000 veces. b) Ampliación de 5 000 sobre un conglomerado particular.

considerable en el valor de ésta. Al verlos también podemos comprobar la hipótesis de que la presencia de potasio acelera la reacción en su capa externa, permitiendo que podamos observar la presencia de esta fase porosa a temperaturas menores que con el Na_2ZrO_3 .

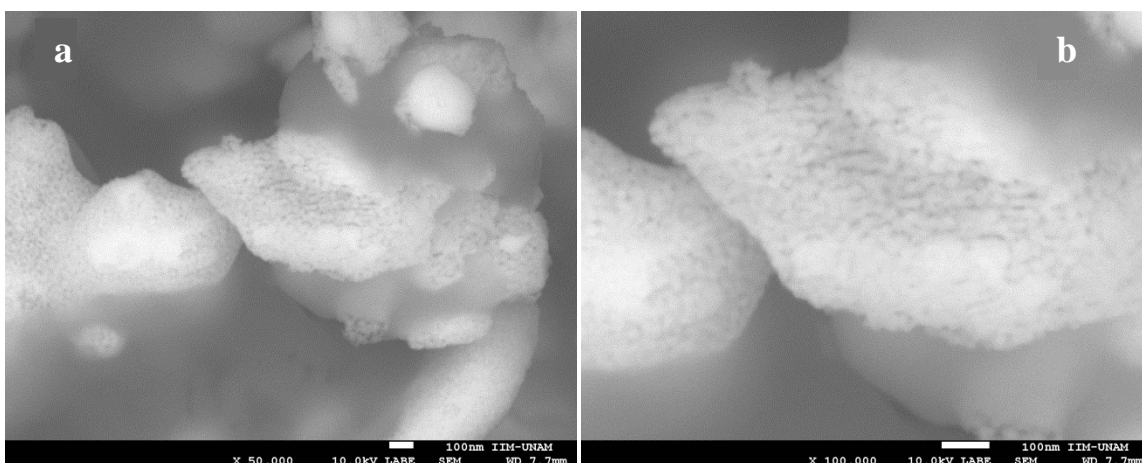


Figura 3.19. Micrografías electrónicas de barrido de 5%K- Na_2ZrO_3 después del proceso de quimisorción de CO_2 a 500°C. a) Amplificación de 50 000 veces sobre una partícula. Se puede apreciar la presencia de mesoporos de entre 5 y 10 nm, formados ante la presencia de una nueva capa externa. b) Partícula del material amplificada 100 000 veces, donde los mesoporos se ven con mayor claridad.

En la Figura 3.20 se presenta un acercamiento sobre los mesoporos observados en la micrografía de 5%K- Na_2ZrO_3 a 500°C. Sólo en esta composición fueron observados, aún cuando fueron micrografiadadas las otras composiciones a esta misma temperatura.

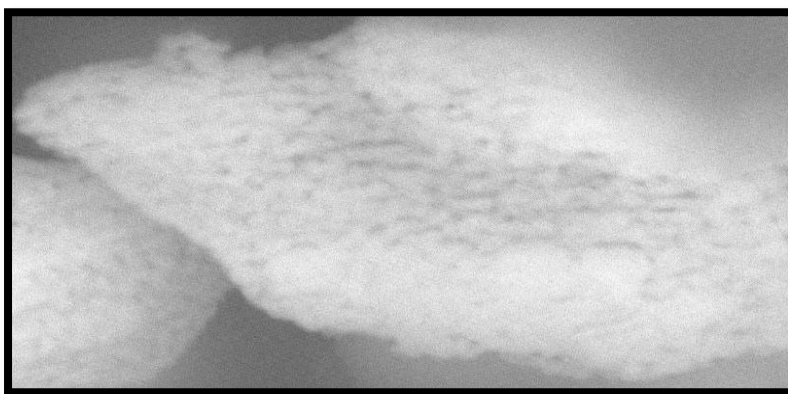


Figura 3.20. Micrografía electrónica de barrido de 5%K- Na_2ZrO_3 después del proceso de quimisorción de CO_2 a 500°C en donde se observa la textura porosa del material.

Capítulo 4. Conclusiones

El Na_2ZrO_3 y sus composiciones con potasio al 3 y 5 % en peso fueron sintetizadas satisfactoriamente mediante reacción en estado sólido.

La caracterización por difracción de rayos X mostró que la presencia de potasio no altera la estructura cristalina tipo monoclinica presente en el Na_2ZrO_3 , al menos para los niveles de detección alcanzados en esta técnica. Los análisis por adsorción de nitrógeno revelaron que las 3 muestras poseen áreas superficiales de magnitud similar y podemos decir que la adición de pequeñas cantidades de K no produce cambios significativos sobre el valor de área superficial. Además, las muestras mostraron comportamientos de sólidos no porosos o macroporosos, lo que se encuentra acorde a lo pensado para este tipo de materiales. Finalmente, en microscopía electrónica de barrido tampoco se observaron cambios importantes en cuanto a la morfología y el tamaño de partícula de las muestras. Para todas se observa la formación de conglomerados de partículas de entre 30 y 60 μm , con partículas que poseen homogeneidad en la forma y el tamaño promedio, que se encuentra alrededor de los 500nm. Además las muestras carecen de textura, dando apariencia de sólidos lisos y densos.

La capacidad de captura se evaluó dinámicamente de 30 a 850°C para las tres composiciones. Cualitativamente, las tres muestras presentan comportamientos similares y no se observan grandes diferencias para la capacidad de captura. Lo valioso de este estudio es que permite identificar 3 zonas en el proceso de captura y cada una de ellas es marcada por procesos distintos. En la primera zona se observa un incremento en peso causado por la quimisorción en la capa superficial. La segunda zona presenta una pequeña disminución en la cantidad de CO_2 capturado, debido a procesos de sorción/desorción al limitarse la reacción en la capa superficial al llenarse producto de la misma reacción. Por último, en la tercer zona existe un segundo aumento en peso provocado por la aparición de un segundo proceso de quimisorción, controlado por procesos difusivos.

Los estudios isotérmicos permitieron conocer cuantitativamente la capacidad de captura de los cerámicos sintetizados y dichos estudios fueron realizados a temperaturas de 300, 400, 500, 600 y 700°C. Para las muestras Na_2ZrO_3 y 3%K- Na_2ZrO_3 , la máxima capacidad de captura se presentó a 700°C; mientras que para la muestra 5%K- Na_2ZrO_3 el máximo se presentó a 400°C. Esto se debe a que en esta temperatura se formaron gotas puntuales de la mezcla de carbonatos K_2CO_3 - Na_2CO_3 que producen un descenso en el punto de fusión de los mismos y que favorecen la difusión del CO_2 en la capa superficial. Además, el potasio aumenta la velocidad de reacción en la capa superficial con lo que ésta se compone más rápidamente de los productos de la reacción Na_2ZrO_3 - CO_2 y se tiene formación de poros, quienes también son de gran relevancia para que el máximo de captura se observe a 400°C, ya que con la presencia de éstos el área superficial aumenta. Para el Na_2ZrO_3 esta formación ocurre a 500°C.

Sin embargo, al continuar con las isotermas a temperaturas superiores, la captura disminuye causada por la sinterización de la nueva capa externa formada por la mezcla de carbonatos y ZrO_2 . Posteriormente, los procesos difusivos se activan completamente para continuar con otro incremento porcentual en peso, pero sin acercarse al máximo obtenido a 400°C, y con valores menores a los obtenidos para las mismas temperaturas en las muestras Na_2ZrO_3 y 3%K- Na_2ZrO_3 .

En conclusión, la adición de potasio mejora la captura a temperaturas menores o iguales a 400°C; mientras que a temperaturas mayores, esta adición provoca que la sinterización se lleve a cabo con mayor rapidez, con lo que la porosidad desaparece y la reacción se encuentra limitada a los procesos difusivos.

Los ajustes matemáticos realizados sobre los datos obtenidos para las distintas isotermas de captura mostraron que el proceso de difusión intercrystalino es el paso limitante en la reacción. También se puede observar que la constante de velocidad asociada a la quimisorción superficial (k_1) depende directamente de la temperatura, aumentando en su magnitud al incrementar la temperatura. Además,

se confirma que a altas temperaturas existen procesos de sorción/desorción, que de igual forma pueden ser ajustados matemáticamente.

Un análisis final por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados fue realizado sobre algunas muestras tratadas isotérmicamente bajo flujo de CO_2 , y permitieron observar la formación de dos fases contrastantes que pueden ser identificadas como los productos de carbonatación del material. Para el caso de Na_2ZrO_3 , correspondientes a Na_2CO_3 y ZrO_2 ; y para las muestras que contienen potasio se tiene la mezcla de carbonatos K_2CO_3 - Na_2CO_3 y ZrO_2 . Para la composición 5%K- Na_2ZrO_3 , se lograron identificar los poros formados durante la carbonatación, importantes para el incremento en la captura de CO_2 .

Bibliografía

1. *Cocco, A. Modelo educativo sobre la atmósfera de la Tierra y las medidas a tomar en situaciones de desastres naturales.* (Consultada 20 de julio de 2012)
<http://www.acqweather.com/MODULO%20EDUCATIVO%20METEOROLOGIA.pdf>
2. *Ciencias de la naturaleza 1º Eso Capítulo 8. La atmósfera terrestre.* (Consultada 20 de julio de 2012)
<http://ieslaherraduraciencias1.wikispaces.com/file/view/8.+La+atmosfera+terrestre.pdf>
3. *Chemical of the week, Carbon dioxide* (Consultada 21 de Julio de 2012)
<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/CarbonDioxide.pdf>
4. *Proyecto Ciudadanía Ambiental Global 2005. Manual de ciudadanía ambiental global.* (Consultada 21 de Julio de 2012)
http://ambiental.agenciapulsar.org/cambi_climatico.pdf
5. *El efecto invernadero y gases de efecto invernadero.* (Consultada 5 de Noviembre de 2012)
http://www.windows2universe.org/earth/climate/greenhouse_effect_gases.html
6. *González, M. El protocolo de Kyoto, prespectivas y resultados. La industria cerámica ante la directiva de comercio de emisiones.* (Consultada 21 de Julio de 2012)
http://www.ces.gva.es/pdf/conferencias/07/11_gonzalez.pdf

7. *El cambio climático y sus impactos a corto y largo plazo en diferentes escenarios.* (Consultada 5 de Noviembre de 2012)
http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/es/mains3.html
8. *Resumen del Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático* (Consultada 19 de julio de 2012)
http://www.stopco2euskadi.net/documentos/Protocolo_Kyoto.pdf
9. *Programa Especial de Cambio Climático 2008-2012.* (Consultada 26 de Julio de 2012)
<http://ukinmexico.fco.gov.uk/resources/es/pdf/pdf1/pecc-cc>
10. Aresta, M. *Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere.* Cap. 1. Wiley. 2010 (Consultada 20 de Julio de 2012)
http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755_c01.pdf
11. *Chapter 2: Separation and capture of carbon dioxide. Carbon Sequestration Research and Development.* (Consultada 20 de Julio de 2012)
http://www.fossil.energy.gov/programs/sequestration/publications/1999_rdreport/chap2.pdf
12. Pfeiffer, H. *Chapter 15. Advances on alkaline ceramics as possible CO₂ captors.* In *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2010, pp. 235-253.
13. Campuzano, M. Chiriboga, J. *Diseño y construcción de un sistema de enfriamiento por adsorción solar.* Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2010.
14. *Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea* (Consultada 26 julio de 2012)
http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf

15. Nakagawa K, Ohashi T. In: The 64th annual meeting of the electrochemical society of Japan, Yokohama; 1997.
16. Nakagawa K, Ohashi T. J Electrochem Soc 1998; 145:1344–6.
17. Nakagawa K, Ohashi T. Electrochemistry 1999; 67(6):618–21.
18. Ohashi T, Nakagawa K. Mat Res Soc Sym Proc 1999;547:249–53.
19. Nair, B.N., Burwood, R.P., Goh, V.J. *Lithium based ceramic materials and membranes for high temperatura CO₂ separation*. Progress in Materials Science, 54, 2009, 511-541.
20. López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. *Separ. Sci. Technol.* **2004**, 39, 3559–3572.
21. Santillán-Reyes, G., Pfeiffer, H. *Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 2011, 1624-1629.
22. Alcérreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E., Pfeiffer, H. *CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes*. Journal of Physical Chemistry. 112, 2008, 6520-6525
23. Martínez-dlCruz, L., Pfeiffer, H. *Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ Chemisorption Process*. Journal of Physical Chemistry, 116, 2012. 9675-9680.

24. García, R. *Caracterización textural de adsorbentes*.(Consultada 5 de Noviembre de 2012)
[http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotaller V/I.3%20Rafael%20Garcia\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotaller/V/I.3%20Rafael%20Garcia(PDF).pdf)
25. *Soluciones Sólidas* (Consultada 30 julio de 2012)
https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2009/1/ME32A/1/material_docente/.
26. Gauer, C.; Heschel, W. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2405–2409.
27. Mejía-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.
28. Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922–926.
29. Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2642–2647.
30. Sandoval-Díaz, A., Pfeiffer, H. *Effects of potassium doping on the composition, structure and carbon dioxide chemisorption of Na₂ZrO₃*. *Revista mexicana de Física*, *54*, 2008, 65-68.
31. Fauth, D., Fromell, E., Hoffmann, J. *Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture*. *Fuel Processing Technology*, *86*, 2005, 1503-1521.
32. Xiong, R.T., Ida, J. Lin, Y.S. *Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate*. *Chem. Eng. Sci.*, *58*, 19, 2003, 4377–85.
33. Xiong, R.T., Ida, J. Lin, Y.S. *Synthesis and CO₂ Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate*. *Sep. Purif. Technol.*, *36*, 1, 2004, 41–51.

34. Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid state Chemistry*. Cambridge University Press, 2a edición, 1997. Gran Bretaña
35. West, Anthony. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 1984, 1a ed.
36. Smart, L., Moore, E. *Solid state chemistry, an introduction*. Taylor & Francis Group, 3a. edición, 2005.
37. Wold, A., Dwight, K. *Solid state chemistry. Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*. Chapman & Hall, Inc. 1993, Estados Unidos.
38. Ansón, A. *Nanotubos de carbono: Estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Instituto de Carboquímica. Universidad de Zaragoza, España, 2005.
39. *Capítulo 3. Adsorción en Sólidos Mesoporosos*. (Consultada 1 de agosto de 2012)
<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
40. Melgarejo, J. Proenza, J., Gali, S. *Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2010, 1-23.
41. Hönne, G.; Flemminger, H. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlín Heidelberg, 2ª. edición, 2003, Germany.