



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***SÍNTESIS DE SILICATOS DE LITIO A  
PARTIR DE CENIZAS DE CÁSCARA DE  
ARROZ POR EL MÉTODO SOL-GEL***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**DIRCE CAROLINA GARCÍA MORENO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES**



**Ciudad Universitaria, CD. MX. 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: **MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA**

**VOCAL:** Profesor: **ARMANDO MARÍN BECERRA.**

**SECRETARIO:** Profesor: **NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES**

**1er. SUPLENTE:** Profesor: **VICTOR FABIAN RUIZ RUIZ**

**2° SUPLENTE:** Profesor: **TANIA ARIADNA GARCÍA MEJIA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA (ICAT), UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**DIRCE CAROLINA GARCÍA MORENO**

## AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, en especial a la **Facultad de Química** por brindarme la oportunidad de aprender tantas cosas, a nivel profesional y a nivel personal.

A la **Dra. Norma Angélica Sánchez Flores** y a la **Dra. Silvia Bulbulian Garabedian**, por sus asesorías, por sus palabras, por su paciencia y por tanto apoyó que recibí durante todo este largo proceso.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico recibido a través del programa Ayudante de Investigador del SNI.

Al **Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)**, en especial al **Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE)**, por permitirme ocupar los infraestructura con el objetivo de caracterizar mis muestras y enriquecer mi trabajo de investigación; al equipo académico de **Materiales y tecnología**.

Igualmente agradezco a la **M. en C. Adriana Tejeda Cruz** del Instituto de Investigación en Materiales por la ayuda en la caracterización de las muestras obtenidas mediante Rayos X.

INTRODUCCIÓN.....	5
HIPÓTESIS. ....	6
OBJETIVOS. ....	6
MARCO TEÓRICO.....	7
Silicatos de litio .....	7
Metasilicato de Litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) .....	9
Disilicato de Litio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).....	9
Ortosilicato de Litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) y Oxosilicato de Litio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ).....	10
Aplicaciones .....	11
Métodos de síntesis .....	12
Técnicas de caracterización .....	13
Espectroscopía de absorción infrarroja. (FT-IR) .....	14
Difracción de Rayos X .....	15
Medición de Porosidad y área de superficie (método BET) .....	16
EXPERIMENTACIÓN .....	17
Obtención de la materia prima .....	17
Método de síntesis .....	18
Procedimiento A: Preparación de gel con TPA .....	18
Procedimiento B: Preparación del gel sin TPA.....	20
Procedimiento BB-1: Tiempo de reposo.....	20
Procedimiento BB-2: Tiempo de depolimerización .....	21
Procedimiento C: Efecto de la concentración .....	21
Caracterización .....	22
Espectroscopía de absorción infrarroja.....	22
Difracción de Rayos X de polvos .....	23
Método BET.....	23
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	23
Procedimientos A y B.....	23
Difracción de Rayos X de polvos .....	23
Procedimiento A .....	24
Procedimiento B .....	25

<i>Muestras calcinadas a 700°C</i> .....	25
<i>Muestras calcinadas a 800°C</i> .....	27
Espectroscopía de absorción Infrarroja .....	29
Reactivos .....	29
Procedimiento A y B.....	30
Muestras Procedimiento A.....	35
Muestras Procedimiento B .....	36
Procedimiento BB-1 .....	39
Procedimiento BB-2 .....	40
Procedimiento C .....	41
Difracción de Rayos X de polvos.....	43
Espectros de FT-IR.....	45
Análisis BET .....	50
CONCLUSIONES.....	52
Anexo A: Difracción de Rayos X.....	54
Anexo B: Espectroscopia Infrarroja.....	61
Bibliografía.....	65

# INTRODUCCIÓN.

El calentamiento global y la demanda energética son dos temas importantes y de interés que ha llevado al desarrollo de tecnologías que permitan su control y abastecimiento respectivamente. Gracias a este desarrollo los silicatos de litio han sido estudiados ampliamente por su aporte en ambos temas [1].

Los silicatos de litio son materiales que han despertado interés científico debido a su alto potencial como captores a temperatura alta de CO<sub>2</sub>. Se ha encontrado que incrementando la relación Li<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> en los silicatos de litio se logra una alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Especialmente el ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), ha mostrado ser excelente en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> y en sus propiedades mecánicas. Mientras que las aplicaciones principales de los compuestos que contienen una menor cantidad de litio se tienen en la industria energética o en prótesis dentales.

De aquí el interés por buscar un método de síntesis novedoso que permita sintetizar los diferentes silicatos de litio, a partir de una fuente de silicio barata, como las cenizas de cáscara de arroz.

El arroz es uno de los principales cereales consumidos, sólo en el 2017 la producción mundial de arroz fue de 756,7 millones de toneladas según datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) [2]. De este producto alrededor del 20% en peso del grano constituye la cáscara o pajilla, la cual es separada del grano y se considera desecho [3] por lo que se han buscado aplicaciones para disminuir la cantidad de residuos agroindustriales, aprovechándolo como biocombustible, en materiales de construcción [4] o para la obtención de zeolitas.

Durante el proceso de incineración el material orgánico es eliminado y las cenizas que se obtienen son ricas en sílice (mayor al 90%) acompañado de trazas de otros elementos como Al, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K y P, donde las cantidades varían dependiendo de la cáscara utilizada [4] [5]. Gracias a esta composición las cenizas

de cáscara de arroz (RHA por sus siglas en inglés) se han utilizado como fuente de sílice barata en la producción de materiales porosos [6]

En el presente trabajo se buscó aprovechar el alto contenido de sílice (aproximadamente el 94%) que contiene las cenizas de la cáscara de arroz proveniente de Jojutla, Morelos, para sintetizar silicatos de litio utilizando el método sol-gel [6, 7] Para esto se utilizó sílice de cáscara de arroz depolimerizada con glicerol y carbonato de litio con diferentes condiciones de síntesis y una relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  variable.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X de polvos y espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier. Además, se determinaron propiedades superficiales de algunas muestras representativas a partir de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . En el caso de la espectroscopía de absorción infrarroja se determinaron los máximos de absorción característicos de cada fase cristalina por la deconvolución de los máximos encontrados, con la finalidad de establecer una identificación de cada fase cristalina cuando no se tuviera acceso a la difracción de rayos X.

## **HIPÓTESIS.**

Por el método sol-gel, a partir de sílice de cáscara de arroz y carbonato de litio, es posible obtener diferentes fases cristalinas de silicatos de litio, variando solo la relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$

## **OBJETIVOS.**

Obtener silicatos de litio utilizando el método sol-gel en presencia y ausencia de un director de estructura.

Los objetivos secundarios fueron:

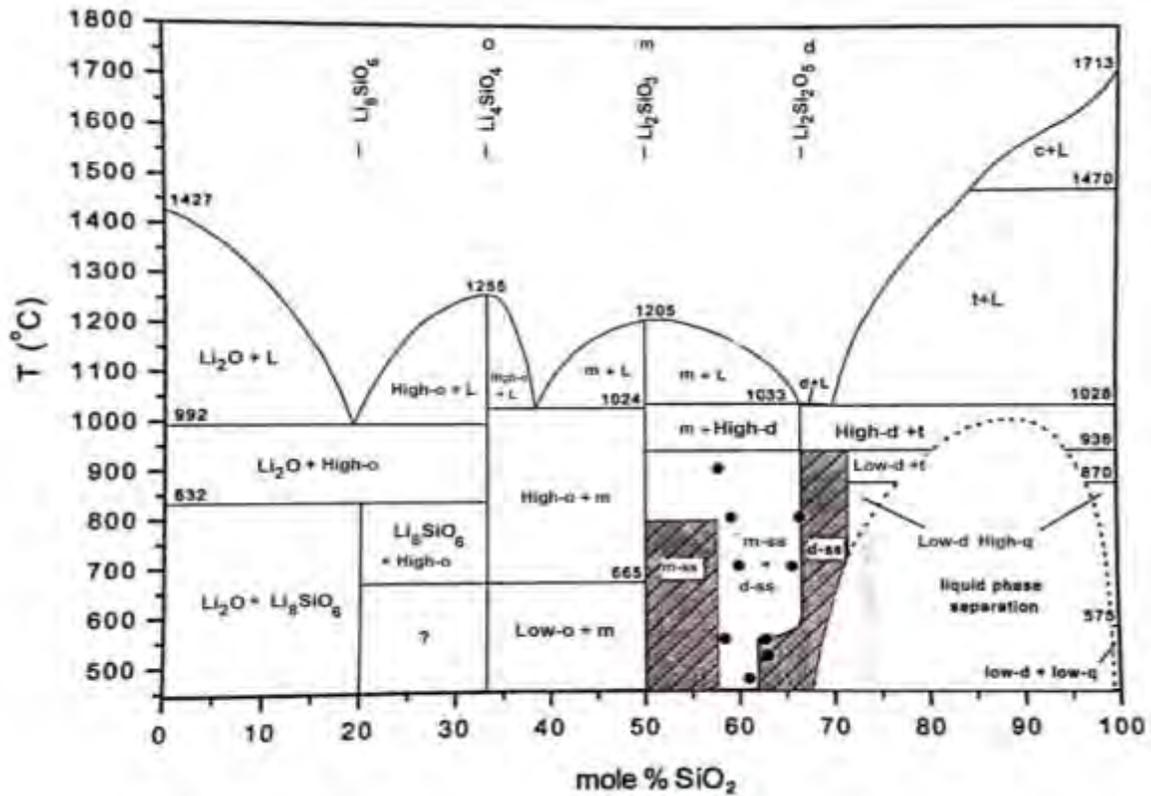
- Encontrar las condiciones de síntesis para obtener silicatos de litio, a partir del método sol-gel, utilizando como reactivos las cenizas de cáscara de arroz y el carbonato de litio.

- Evaluar el efecto de la disolución de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA), como director de estructura en la formación de fases cristalinas puras.
- Sintetizar silicatos de litio empleando el método sol-gel, variando la relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  y las condiciones de síntesis.
- Caracterizar las muestras obtenidas por espectroscopia de absorción infrarroja y difracción de rayos X de polvos.
- Evaluar el efecto directo de las modificaciones en el proceso de síntesis y de la relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  en la estructura cristalina de los materiales sintetizados.
- Determinar las propiedades superficiales de algunas muestras representativas.
- Analizar los espectros FT-IR por deconvolución de curvas y correlacionar los máximos obtenidos con las estructuras correspondientes de algunas muestras representativas.

## MARCO TEÓRICO

### Silicatos de litio

El ion litio ( $\text{Li}^+$ ) es un catión pequeño, electropositivo con números de coordinación de 4 o 6 [8]. En los silicatos de litio los iones de  $\text{Li}^+$  se intercalan entre las unidades estructurales de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y dependiendo de la relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  es posible obtener diversas estructuras cristalinas.



**Ilustración 1: Diagrama binario de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  en función de porcentaje molar de  $\text{SiO}_2$  [9]**

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de  $400^\circ\text{C}$  a  $1800^\circ\text{C}$  se forman estructuras cristalinas diferentes en función del porcentaje molar de  $\text{SiO}_2$  de 0-100%: el metasilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) en 50%, el disilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) en 66.6%, el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) en 33.3% y el oxosilicato de litio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ) en 20%, las áreas que se encuentran entre estos porcentajes nos indican mezclas de fases (ilustración 1) [9]. Otros autores publican la existencia de 2 fases cristalinas de silicato de litio adicionales, la fase  $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2=3:2$ ) que se considera como un intermediario entre el  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y la fase  $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3$ ) que se considera una fase meta-estable [10, 11]

## Metasilicato de Litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )

En la estructura cristalina del metasilicato de litio, las unidades estructurales de silicatos se enlazan formando cadenas infinitas de tipo  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$  a lo largo del eje c, rodeados por los iones litio que se encuentran coordinados con 4 oxígenos de dichas cadenas, como se muestra en la ilustración 1. [10, 12]

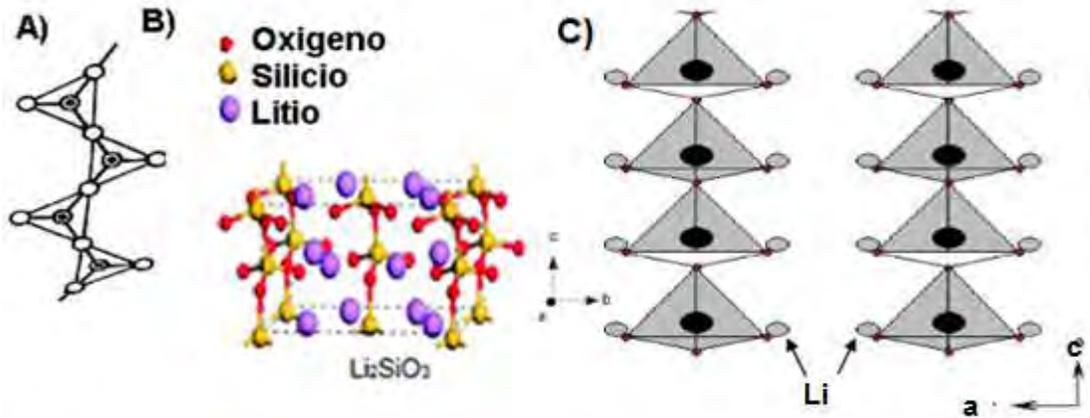
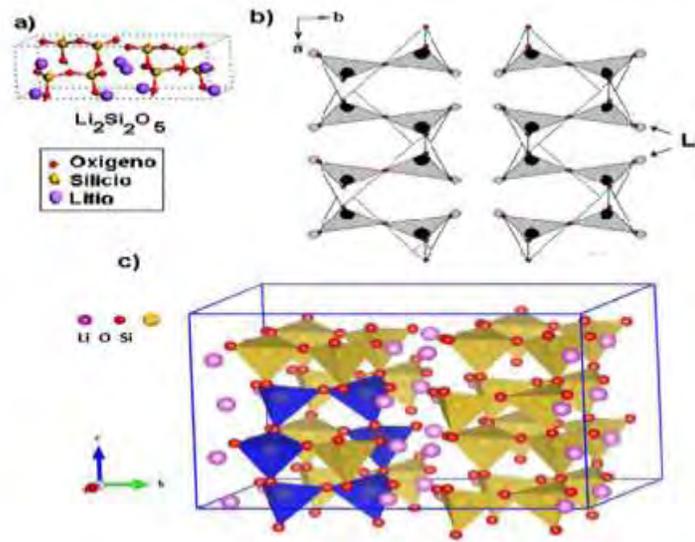


Ilustración 2: A) Estructura del silicato, cadena simple sobre eje c,  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$  [13]. B) Estructura cristalina metasilicato de litio [10] y C) Proyección en el plano (010) [14]

## *Disilicato de Litio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )*

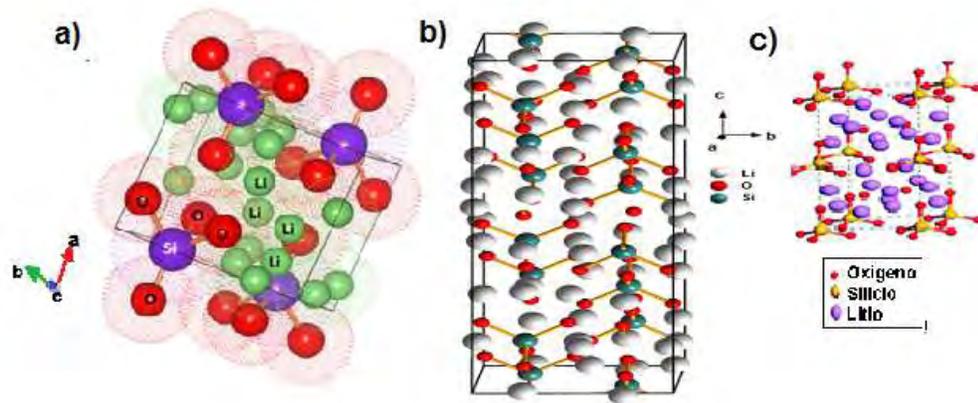
La estructura del disilicato de litio consiste en estructuras en capas del tipo de los filossilicatos sobre el eje c, donde los tetraedros de silicato comparten 3 oxígenos por cada uno, formando estructuras en 3 dimensiones, conformando anillos de 6 miembros paralelos al eje, rodeados de cationes  $\text{Li}^+$  [14, 15, 16].



**Ilustración 3: a)Celda unitaria  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [10], b)Proyección del compuesto  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a lo largo de la dirección (001) [14] c)Estructura del compuesto  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  vista en 3D resaltando los tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  que forman el anillo de 6 miembros [16]**

## Ortosilicato de Litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) y Oxosilicato de Litio ( $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ )

En el caso de los dos silicatos de litio que contienen una concentración mayor de iones litio, los tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  se encuentran en forma de neosilicatos, rodeados de cationes litio, no se presentan enlaces tipo Si-O-Si. En el caso del ortosilicato de litio  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , los tetraedros están rodeados por cationes litio con números de coordinación 4, 5 y 6 [17], no todas las posiciones están ocupadas [18] y la ubicación de estos átomos no es clara [19, 20, 21, 22]. En el caso del oxosilicato de litio  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ , al existir una cantidad mayor de litio se considera que su estructura es una combinación de dos unidades de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [10] (Ilustración 4).



**Ilustración 4: a) Estructura cristalina  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [17] b) Modelo cristalino de la súper estructura de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [21] c) Estructura cristalina del oxosilicato de litio  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  [10]**

## Aplicaciones

Las aplicaciones principales que se han publicado para los silicatos de litio son:

- Captores de  $\text{CO}_2$  a temperaturas altas; el material reacciona con el  $\text{CO}_2$  que se encuentra en el ambiente, llevando a cabo una quimiabsorción. Teniendo la ventaja de revertir el proceso de absorción, elevando la temperatura, para almacenar o utilizar el  $\text{CO}_2$  y así, evitar que llegue a la atmósfera [10].
- Material catódico para baterías en estado sólido, las cuales buscan remplazar los componentes orgánicos inflamables [23].
- Conductor iónico.
- Como guía de ondas ópticas [24].
- Material generador de tritio en reactores de fusión, por su capacidad de producir y liberar tritio, por reacciones nucleares con el litio presente en el cerámico [25, 26].
- En prótesis dentales, dopado con otros compuestos [27].

## Métodos de síntesis

Estas aplicaciones han llevado a investigaciones diversas sobre métodos de síntesis variados para la obtención de fases funcionales, empleando una gran variedad de materias primas.

Carella y Hernández [19] utilizan los métodos: estado sólido, secado por aspersión (spray drying), por reflujo en etanol y suspensión secada en un evaporador rotatorio. Como precursores indican el uso de sílice gel,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , solución acuosa de citrato de litio ( $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), sílice amorfa,  $\text{LiOH}$  y temperaturas diferentes de calcinación ( $950^\circ\text{C}$  para la síntesis de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $650^\circ\text{C}$  para  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$ ). Resultando el método de secado por aspersión idóneo para la síntesis del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , mientras que para el  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  fue el de estado sólido.

El método de estado sólido fue utilizado por Tang, et al. [28] en la síntesis de silicatos de litio, calcinando sílice amorfa y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  para  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y a  $800^\circ\text{C}$  para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Mientras que Pfeiffer et al. [29] sintetizaron  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , con un 94% de pureza, por el método sol-gel a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) con metóxido de litio y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , por estado sólido y coprecipitación usando  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-LiOH}$ , respectivamente.

Métodos diferentes han sido utilizados en la síntesis de silicatos de litio, aunados a la variación de temperaturas de reacción y de precursores de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Si}_2\text{O}$  que van desde los compuestos puros, disoluciones acidas, hasta las fuentes como son las cenizas volantes, diatomitas o RHA [1].

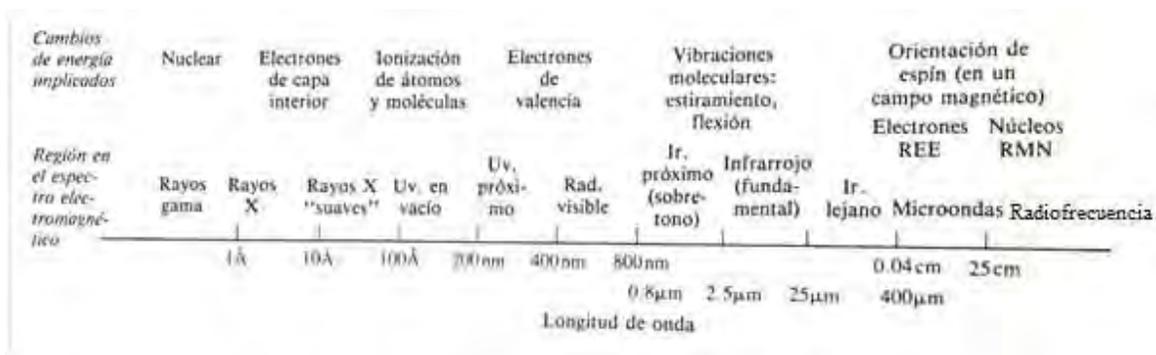
La síntesis de silicatos de litio utilizando RHA como precursor de sílice ha sido escasa. Wang et al. [30] utilizan RHA como fuente de  $\text{SiO}_2$  amorfa para la síntesis de ortosilicato de litio. La RHA se obtuvo quemando la cáscara de arroz a  $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ , las cenizas obtenidas se sometieron a dos diferentes procesos de lavados, uno con agua destilada (RHA-1) y otro con ácido clorhídrico (RHA-2). Se comprobó que al ser lavados con una solución de ácido clorhídrico se aumentó el

porcentaje de  $\text{SiO}_2$  amorfo ya que las impurezas como  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  se removieron. Las cenizas RHA-1 y RHA-2 junto con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , con una relación molar de 4.1:1, se sometieron a una reacción en estado sólido calcinándolos a  $800^\circ\text{C}$  por 4h. Con ambas cenizas tratadas se obtuvieron ortosilicato de litio, y trazas de otros elementos provenientes de la RHA que incrementan su área superficial ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -RHA1=6.2m<sup>2</sup>/g y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -RHA2=4.6m<sup>2</sup>/g). Por otra parte, Ke Wang et al. [1] utilizaron  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y cáscara de arroz tratada con ácido cítrico (CRHA), aerosilíce o cuarzo para sintetizar  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  por estado sólido. Calcinando a  $700^\circ\text{C}$  por 4h; obtuvieron una cristalinidad baja de la fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pura con RHA y un área superficial alta (3.7m<sup>2</sup>/g) en comparación con el área superficial del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - aerosil (1.8m<sup>2</sup>/g) y  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -cuarzo (1.0m<sup>2</sup>/g)

Choudhary et al. [31], trataron la cáscara de arroz con agua con la finalidad de eliminar impurezas, una vez seca la cáscara se hirvió con una solución de ácido clorhídrico por una hora y se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  por 6h. Las cenizas se molieron con alcohol isopropílico y la mezcla se secó toda la noche. Estas cenizas se utilizaron para la preparación de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  por la técnica de combustión, con  $\text{LiNO}_3$  y ácido cítrico. De la síntesis se obtuvieron la fase pura a una temperatura menor ( $650^\circ\text{C}$ ) que por reacciones en estado sólido ( $\geq 700^\circ\text{C}$ ) con un área superficial de 1.835 m<sup>2</sup>/g. Gorinta et al. [32] enfatizó que realizaron la síntesis de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  a  $650^\circ\text{C}$ , por el método de combustión a partir de RHA, sin tratamiento previo,  $\text{LiNO}_3$  y ácido cítrico.

## Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas e instrumentación para cada región del espectro electromagnético; que dependiendo de la energía y de la longitud de onda que utilicen, proporcionan información específica del material. En la ilustración 5 se encuentra las regiones del espectro electromagnético y los cambios de energía al interactuar con el material [33]



**Ilustración 5: Regiones de espectro electromagnético [33].**

Para el análisis y caracterización de las muestras obtenidas en este trabajo se realizaron difracciones de rayos X en polvos y espectroscopía de absorción infrarroja.

## Espectroscopía de absorción infrarroja. (FT-IR)

Las regiones del infrarrojo se denotan por su frecuencia expresada en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y se encuentra entre 14000 y  $20 \text{ cm}^{-1}$ , del espectro electromagnético. [34]. La región del infrarrojo se divide en tres, cercana ( $12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ), intermedia ( $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ) y lejana ( $200\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ ). [33].

El análisis por espectroscopía de absorción infrarroja se basa en los cambios en las vibraciones de los átomos de una estructura. Un espectro de infrarrojo se obtiene por el paso de la radiación infrarroja [34] a través de una muestra y refleja la radiación absorbida a una energía particular que, corresponde a la frecuencia de una vibración de un grupo funcional. Los modos vibracionales que se presentan son: deformación o tijereteo, flexión (plana y espacial) y torsión [33].

La espectroscopia infrarroja nos ayuda a conocer los grupos funcionales que se encuentran en una muestra, un grupo de átomos determinado solo absorbe radiación en determinadas frecuencias generando, dentro del espectro, bandas de absorción que son características y que ayudan a identificarlos [34]. Para caracterizar los grupos funcionales deben cumplir dos condiciones: debe de existir un cambio en el momento dipolar eléctrico y la energía de irradiación debe coincidir con la diferencia de energía, entre el estado basal y el estado excitado.

Esta última condición, indica que las absorciones de energía se presentaran en regiones específicas del espectro, relacionadas con las vibraciones del enlace [33].

En el caso particular de los silicatos de litio, las estructuras posibles a obtener, presentan entornos diferentes en los enlaces principales, obteniendo espectros de absorción infrarroja que difieren entre ellos.

En la literatura se analizaron diferentes fases de silicatos de litio por espectroscopía de absorción infrarroja, en su mayoría análisis teóricos, aunque las investigaciones son escasas y los intervalos de los números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas de absorción son grandes [34, 35, 36, 37, 38, 39]

En general en los espectros de FT-IR, las bandas de absorción menor a  $500\text{cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones de los enlaces LiO y SiO-Li [38, 39] mientras que la mayoría de las bandas de absorción se asignan a vibraciones diversas de los silicatos (enlaces Si-O-Si, O-Si-O y Si-O<sup>-</sup>). En los materiales que contienen mezcla de fases la distinción e identificación de las bandas de absorción de los espectros de infrarrojos se dificulta, ya que las bandas de absorción se encuentran próximas [18, 26, 35-42].

## Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se presenta cuando un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, choca con un material y se difracta. Los átomos, iones o moléculas (componentes químicos) del material analizado deben presentar un ordenamiento periódico (estructura cristalina).

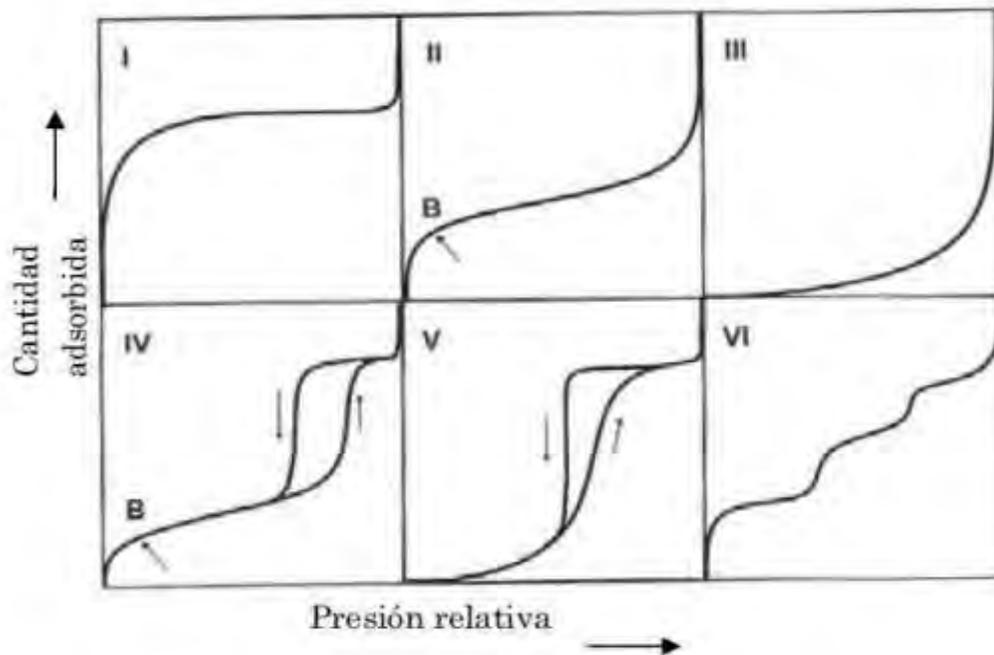
Existen dos técnicas para este análisis, el método de polvos y la difracción de un monocristal, y dependiendo de las características de la muestra es la técnica a utilizar. En este caso la técnica utilizada fue el método de polvos [35].

El polvo del material que se analiza mediante DRX se presenta en forma policristalina, los cristales se encuentran orientados aleatoriamente, permitiendo que todos los planos reticulares produzcan difracciones. El haz emitido que incide

en los polvos de forma continua variando el ángulo de emisión, genera un difractograma característico que permite identificar el material por medio de la ecuación de Bragg [45, 46].

## Medición de Porosidad y área de superficie (método BET)

La medición del área superficial o específica de un material está relacionada con la porosidad del mismo y se determina a partir de una isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ . Entre los métodos utilizados para realizar esta medición se encuentra el de Brunauer, Emmett y Teller (BET) que se basa en la adsorción física o fisisorción, que se produce por las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals entre las moléculas de un gas y la superficie de la muestra. Para esto, se mide la cantidad del gas que se adsorbe a una temperatura determinada, en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. La cantidad de gas que se adsorbe (eje Y) a diferentes presiones tomadas (eje X) a la misma temperatura, da como resultado isotermas de adsorción de diferentes formas. Existen 6 tipos de isotermas, de acuerdo con la IUPAC, con las que se infieren las características del material [36].



**Ilustración 6: Clasificación de las isothermas según la IUPAC.**

- Tipo I: sólido microporoso
- Tipo II: sólido macroporoso
- Tipo III: materiales sólidos macroporosos con baja afinidad entre el gas utilizado (adsorbato) y el adsorbente
- Tipo IV: materiales mesoporosos
- Tipo V: mesoporoso con poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.
- Tipo VI: material con superficie uniforme no porosa [37]

## EXPERIMENTACIÓN

### Obtención de la materia prima

La cáscara de arroz, donada por el Molino San José de Jojutla, Morelos, fue calcinada a 500°C por 24 horas. Las cenizas obtenidas son de color blanco y contienen aproximadamente 94% de sílice amorfa, junto con trazas de otros elementos. En la tabla 1 se muestra el análisis químico de la ceniza de cáscara de arroz (RHA, por sus siglas en inglés “rice hull ash”) previamente publicado [7].

**Tabla 1 Composición de la ceniza de cáscara de arroz determinada por Fluorescencia de Rayos X**

Compuesto	%	Compuesto	%
SiO <sub>2</sub>	93.914	CaO	0.493
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.414	Na <sub>2</sub> O	0.074
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.136	MgO	0.171
TiO <sub>2</sub>	0.014	MnO	0.067
K <sub>2</sub> O	1.304	Materia volátil	3.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.314		

## Método de síntesis

Para la síntesis de los silicatos de litio se tomó como base, el método utilizado para la obtención de aluminosilicatos cristalinos, a partir de ceniza de cáscara de arroz [48,49]. Este método consiste en la depolimerización de la sílice, en presencia de glicerol, formando un gel de alcóxidos de silicio que permiten la interacción de los silicatos con un director de estructura (hidróxido de tetrapropilamonio) para formar estructuras cristalinas porosas del tipo zeolita MFI.

Al gel obtenido por la depolimerización de la sílice de RHA se le agregó carbonato de litio, como fuente de litio. Los parámetros estudiados en la síntesis de silicatos de litio, fue el efecto del director de estructura (TPA), la temperatura de calcinado, el tiempo de reposo, el tiempo de depolimerización y la relación molar Li<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>.

## Procedimiento A: Preparación de gel con TPA

Para la síntesis de las muestras A se preparó un gel a partir de 60 ml de glicerol, 4g RHA y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (porcentajes molares de SiO<sub>2</sub> de 81%, 68%, 59% y 52%) a 200°C por dos horas. Transcurrido el tiempo se dejó enfriar el gel a temperatura ambiente y se mezcló con 35 ml de una disolución de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA) 1M durante 1 h. Posteriormente se vertió en un reactor y se calentó a 135°C por 72 h. La pasta obtenida se lavó con agua y se centrifugó a

5000 rpm para separar el sólido de las aguas de lavado. El sólido se calcinó a 700°C (tabla 2).

**Tabla 2 Condiciones de reacción, RHA y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con TPA**  
**PROCEDIMIENTO A**

Nombre. Relación molar Li <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub>	% molar de SiO <sub>2</sub>	Materia prima	Tiempo de reacción a 200°C (h)	Tiempo de Reacción con TPA (h)	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación (h)
A1 1:2.2	68%	4.0g RHA	2	72	700°C	24
		2.15g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
A2 1:1.4	59%	4.0g RHA	2	72	700°C	24
		3.20g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
A3 1:1.1	52%	4.0g RHA	2	72	700°C	24
		4.26g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
A4 1:4.3	81%	4.0g RHA	2	72	700°C	24
		1.07g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				

El cálculo de la cantidad de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilizada se detalla a continuación:

- Moles de SiO<sub>2</sub> presentes en 4g de RHA que se utilizaron en todas las muestras.

$$4g_{RHA} \left( \frac{93.9g_{SiO_2}}{100g_{RHA}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{60.08g_{SiO_2}} \right) = 0.0625 \text{ mol}_{SiO_2}$$

- Moles de Li<sub>2</sub>O, ejemplo para la muestra A1

$$0.0625 \text{ mol}_{SiO_2} \rightarrow 68\% \text{ de } SiO_2$$

$$0.0625 \text{ mol}_{SiO_2} \left( \frac{100}{68} \right) = 0.0919 \text{ mol}_{totales}$$

$$0.0919 \text{ mol}_{totales} - 0.0625 \text{ mol}_{SiO_2} = 0.029 \text{ mol}_{Li_2O}$$

- Cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , necesaria, considerando que por cada mol de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se obtiene una mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

$$0.029 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{O}} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{O}}} \right) \left( \frac{74 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} \right) = 2.146 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$$

## Procedimiento B: Preparación del gel sin TPA

Utilizando el método descrito en el Procedimiento A, se prepararon las muestras B, eliminando el uso del TPA y el tratamiento hidrotérmico a  $135^\circ\text{C}$  por 72 horas. El gel obtenido, con diferente tiempo de reposo, se dividió en dos partes y se calcinó cada parte a diferente temperatura,  $700^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  (tabla 3).

**Tabla 3 Condiciones de reacción, RHA y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  PROCEDIMIENTO B**

Nombre.	Relación molar $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	% molar de $\text{SiO}_2$	Materia prima	Tiempo de reacción a $200^\circ\text{C}$ (h)	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación (h)
B2	1:2.2	68%	4.0g RHA	2	$700^\circ\text{C}$	24
			2.15g $\text{Li}_2\text{CO}_3$		$800^\circ\text{C}$	
B3	1:1.4	59%	4.0g RHA	2	$700^\circ\text{C}$	24
			3.20g $\text{Li}_2\text{CO}_3$		$800^\circ\text{C}$	
B4	1:1.1	52%	4.0g RHA	2	$700^\circ\text{C}$	24
			4.26g $\text{Li}_2\text{CO}_3$		$800^\circ\text{C}$	
B5	1:4.3	81%	4.0g RHA	2	$700^\circ\text{C}$	24
			1.07g $\text{Li}_2\text{CO}_3$		$800^\circ\text{C}$	

## Procedimiento BB-1: Tiempo de reposo

Con la finalidad de conocer el efecto del tiempo de reposo, se preparó un gel a partir de 4g de RHA y 3.2g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (59%, % molar de  $\text{SiO}_2$ ) en 70 ml de glicerol a  $200^\circ\text{C}$  por 7 h. El gel se dividió en tres partes iguales, variando el tiempo de reposo, tiempo entre su formación y el proceso de calcinado. Posteriormente se sometió a calcinación a  $700^\circ\text{C}$ .

**Tabla 4 Condiciones de síntesis, RHA y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 700°C  
PROCEDIMIENTO BB-1: Tiempo de reposo**

Nombre de la muestra	Materia prima	Tiempo de reacción a 200°C	Gramos de gel	Tiempo de reposo	Temperatura de calcinación
BB1	4.0g RHA + 3.20g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	7 horas	4g	-	700°C
BB1-1sem			4g	1 semana	700°C
BB1-2sem			4g	2 semanas	700°C

## Procedimiento BB-2: Tiempo de depolimerización

Se prepararon 2 geles utilizando 4g de RHA y 4.26g de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (52% molar de SiO<sub>2</sub>) en 80 ml de glicerol. Manteniendo la temperatura de 200°C y variando el tiempo de depolimerizado, 6 y 10 h. Los geles obtenidos se dejaron reposar por dos semanas y posteriormente se calcinaron a 700°C.

**Tabla 5 Condiciones de reacción, RHA y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> A 700°C  
PROCEDIMIENTO BB-2: Tiempo de depolimerización**

Nombre de la muestra	Materia Prima	Tiempo de reacción a 200°C	Tiempo de reposo	Temperatura de calcinación
BB2-6	4.0g RHA	6 horas	2 semanas	700°C
	4.26g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
BB2-10	4.0g RHA	10 horas	2 semanas	700°C
	4.26g Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			

## Procedimiento C: Efecto de la concentración

Se prepararon 6 geles con relaciones molares Li<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> diferentes 1:1 (Li<sub>2</sub>Si), 1:2 (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>), 1:3 (Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>), 2:1 (Li<sub>4</sub>Si), 3:2 (Li<sub>6</sub>Si) y 4:1 (Li<sub>8</sub>Si). Las cantidades de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y de RHA que se ocuparon se basaron en la cantidad total de gramos de materia prima que se quería utilizar (aproximadamente 6g) en cada síntesis. La cantidad de glicerol debe presentar una relación de 10:1 con respecto a la cantidad de solido que se agrega.

Una vez pesados los compuestos, se calentó el glicerol a 200°C y se agregó primero el RHA y posteriormente el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, manteniendo dicha temperatura y bajo

agitación por 6 horas. Cada gel se dejó reposar por dos semanas, posteriormente se llevaron a sequedad en parrilla y se calcinaron a 800°C por 24 horas. Tabla 6

**Tabla 6 Cantidad en gramos de reactivos utilizados para cada síntesis**

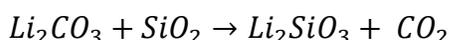
Nombre de la muestra	RHA (g)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
Li <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	4.002	1.544
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	4.001	2.326
Li <sub>2</sub> Si	3.012	3.467
Li <sub>4</sub> Si	2.004	4.626
Li <sub>6</sub> Si	2.006	3.462
Li <sub>8</sub> Si	1.088	4.661

Los cálculos realizados para conocer las masas a utilizar fueron los siguientes.

Moles de SiO<sub>2</sub>, considerando que la RHA contiene un aproximado de 94% de SiO<sub>2</sub> reportado en la tabla 1 [7]. Ejemplo para Li<sub>2</sub>Si

$$3g_{RHA} \left( \frac{94 g_{SiO_2}}{100g_{RHA}} \right) \left( \frac{1 mol_{SiO_2}}{60.09g} \right) = 0.0469 mol_{SiO_2}$$

Cantidad de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ejemplo para Li<sub>2</sub>Si. Se multiplicó el número de moles de SiO<sub>2</sub>, proveniente del RHA, con la relación molar SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O y por la masa molar de carbonato de litio.



Por lo tanto

$$0.0469 mol_{SiO_2} \left( \frac{1 mol_{Li_2CO_3}}{1 mol_{SiO_2}} \right) \left( \frac{73.88g}{1 mol_{Li_2CO_3}} \right) = 3.464g_{Li_2CO_3}$$

## Caracterización

### Espectroscopía de absorción infrarroja

Las muestras del procedimiento A, B, BB-1 y BB-2 (tablas 2 a 5) fueron analizados por la técnica de espectroscopia FT-IR, utilizando un espectrómetro modelo Nicolet Nexus 670 (FT-IR). Se utilizaron pastillas al 1% m/m, de muestra con KBr, utilizando 32 barridos por muestra, con resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los espectros

resultantes se analizaron con ayuda del programa OriginPro 8, al observar que no se encontraban máximos por arriba de  $2000\text{ cm}^{-1}$  y, para mejorar la visualización, los espectros se presentan en el intervalo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$

Las muestras del procedimiento C (tabla 6) fueron analizadas con el aditamento de reflectancia total atenuada, con diamante en el equipo Nicolet iS50R FT-IR ThermoScientific. Los parámetros para la medición utilizados fueron 32 barridos, velocidad de 0.4747 y un intervalo de  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados obtenidos fueron analizados mediante la ayuda del programa PEAKFIT.

## Difracción de Rayos X de polvos

Las muestras A1 (procedimiento A), B2-700°C, B2-800°C, B3-700°C y B3-800°C (procedimiento B), y las muestras del procedimiento C se analizaron en un difractómetro de Polvos marca Siemens P500, radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , velocidad de barrido de  $2^\circ 2\theta/\text{min}$  con un intervalo de  $5\text{-}70^\circ$  en escala de  $2\theta$ .

## Método BET

Las muestras del procedimiento C fueron analizadas por método BET. La medición del volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (eje Y) en función  $P/P_0$  (eje X) se llevó a cabo a  $100^\circ\text{C}$ , por alrededor de 5 h utilizando como gas de análisis nitrógeno, utilizando un equipo de quimisorción para la determinación de propiedades texturales de materiales marca Quantachrome Instruments.

# RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

## Procedimientos A y B

### Difracción de Rayos X de polvos

De acuerdo con las relaciones molares  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de las muestras sintetizadas y a las fases cristalinas indicadas en el diagrama de la ilustración 1, las fases de los procedimientos A, B, BB-1 y BB-2 (tablas 2 a 5) se indican en la tabla 7.

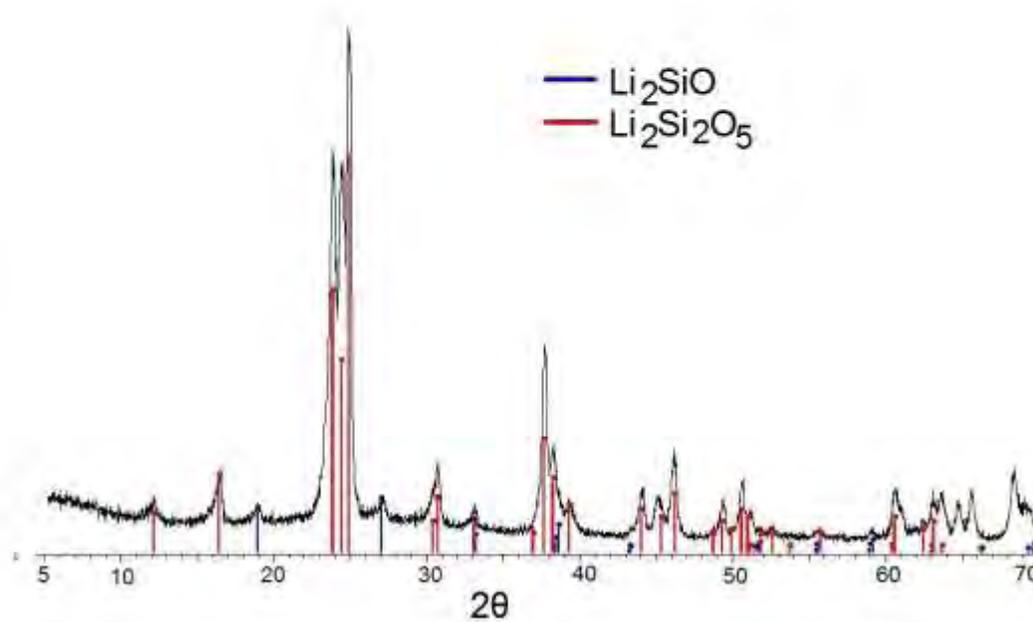
**Tabla 7 Porcentajes molares de SiO<sub>2</sub> y fases cristalinas presentes en el diagrama de fases.**

<b>% de SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fases cristalinas</b>
81%	Separación de fase líquida Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y SiO <sub>2</sub> cuarzo
68%	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (solución sólida)
59%	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (solución sólida) y Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (solución sólida)
52%	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (solución sólida)

## *Procedimiento A*

Los geles obtenidos durante el proceso de depolimerización fueron de color café claro. Posterior a las 72 h con TPA, se realizaron lavados con agua para eliminar las sustancias que no reaccionaron y el exceso de glicerol, consiguiendo pastas de color grisáceo que después del proceso de secado, formaron sólidos no porosos blancos, se molieron y se calcinaron. Los polvos mantuvieron el color blanco en el caso de las muestras A1 y A2, las muestras A3 y A4, se oscurecieron un poco.

La muestra A1 (68% de SiO<sub>2</sub>, con TPA, calcinado a 700°C) se analizó, por difracción de rayos X de polvos observándose la presencia predominante del disilicato de litio (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), acorde con la fase señalada en la tabla 7 (ilustración 7).



**Ilustración 7: Difracción de rayos X en escala de  $2\theta$  y análisis de fases de la muestra A1.**

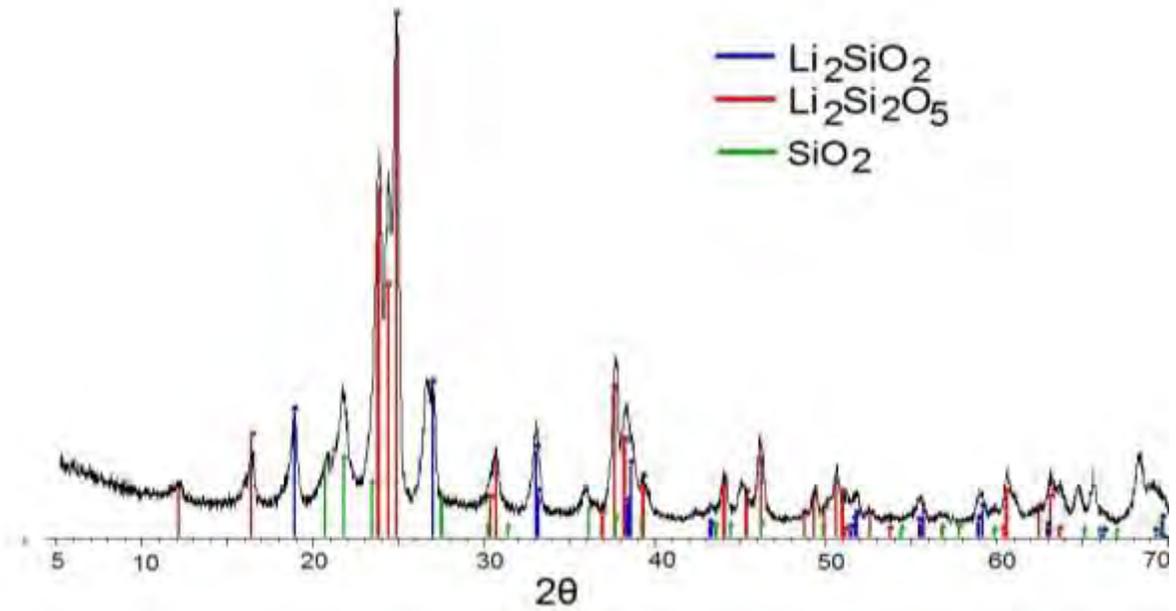
## *Procedimiento B*

Con la metodología utilizada en este procedimiento se obtuvieron geles color café de consistencia espesa, que al ser calcinados cambiaron a sólidos duros, porosos de color blanco. Al igual que en el procedimiento A, la muestra con 81% molar de  $\text{SiO}_2$  se oscureció después de ser calcinada a  $800^\circ\text{C}$ .

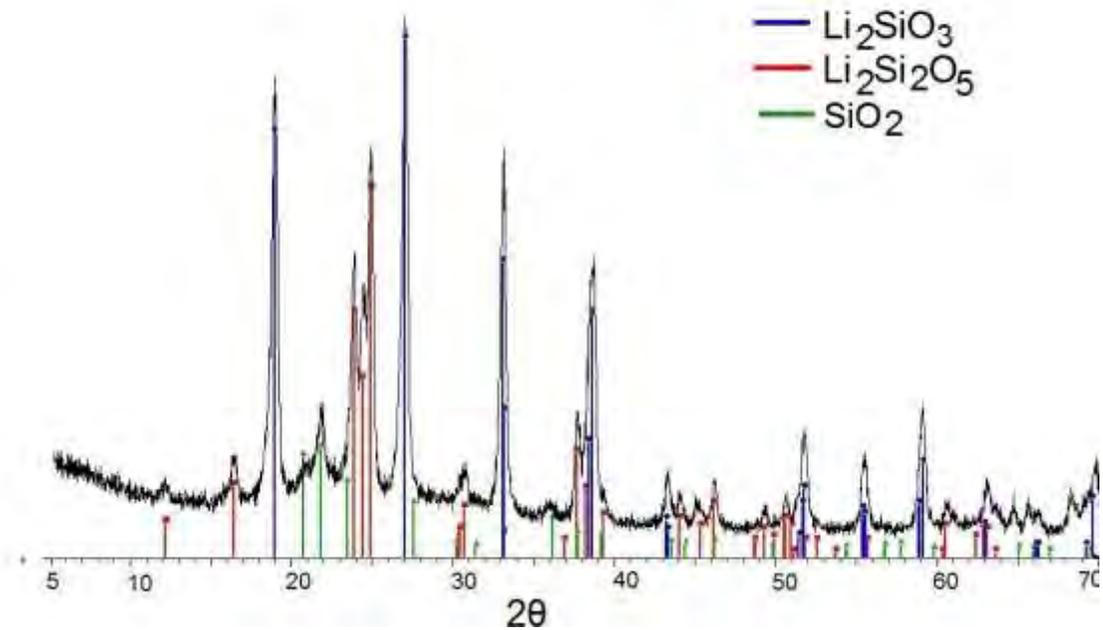
Físicamente los sólidos resultantes de la misma muestra, posterior a su calcinación a  $700^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ , fueron similares.

### *Muestras calcinadas a $700^\circ\text{C}$*

En los difractogramas de los compuestos B2 y B3 (68% y 59%  $\text{SiO}_2$  respectivamente, sin TPA, calcinado a  $700^\circ\text{C}$ ) se identificaron las fases meta- y disilicato de litio, acompañadas con trazas de sílice (tridimita). La intensidad de los máximos de difracción de cada fase varían dependiendo de la muestra (ilustraciones 8 y 9).



**Ilustración 8: Difracción de rayos X en escala de  $2\theta$  y análisis de fases de la muestra B2 a 700°C.**

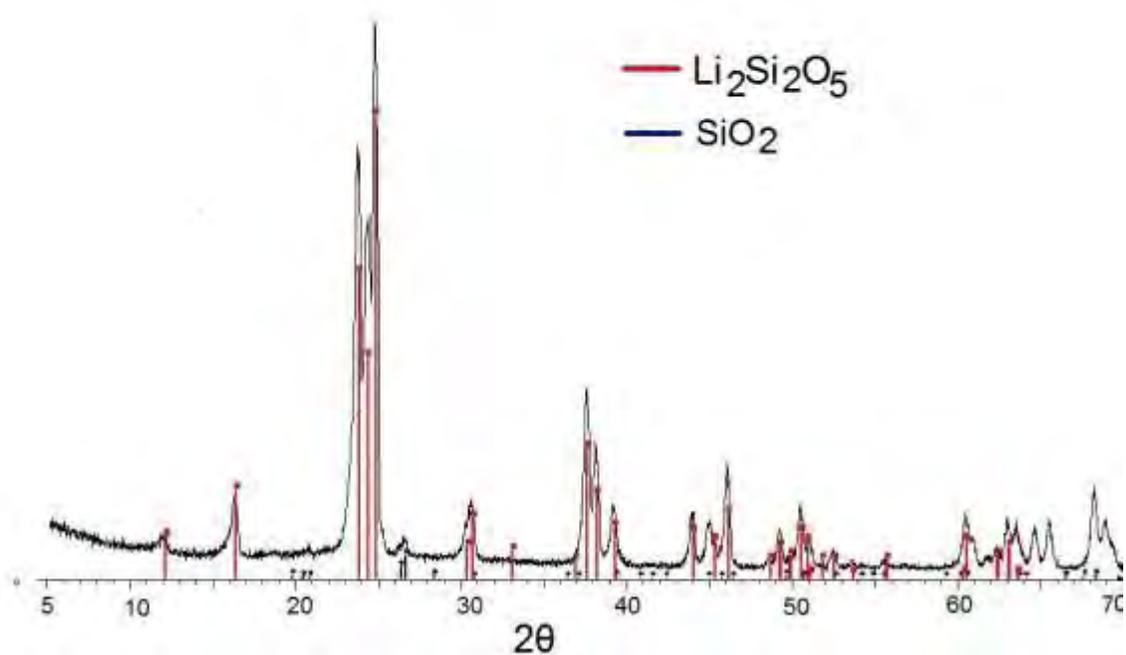


**Ilustración 9: Difracción de rayos X en escala de  $2\theta$  y análisis de fases de la muestra B3 a 700°C.**

En la muestra B2-700 se observó el predominio del disilicato de litio, mientras que en la muestra B3-700 es clara la presencia de una mezcla de fases. Las fases cristalinas en las muestras B2-700 y B3-700 mostraron residuos de sílice, lo que indicaría que no hubo una reacción completa.

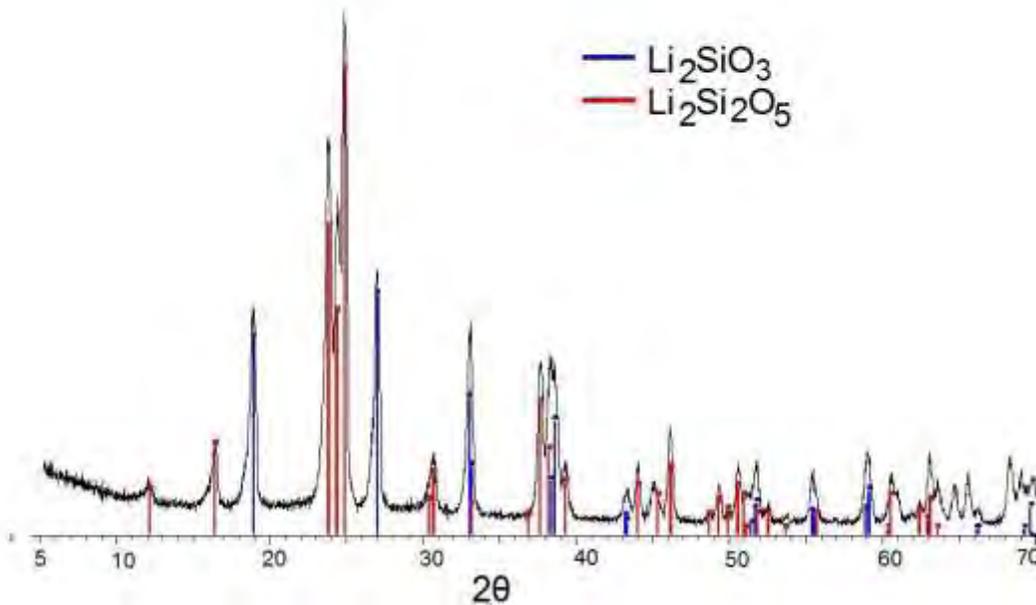
### *Muestras calcinadas a 800°C*

Para las muestras B2-800 y B3-800 (68% y 59% SiO<sub>2</sub> respectivamente, sin TPA, calcinado a 800°C) se presentan los difractogramas de rayos X en las ilustraciones 10 y 11)



**Ilustración 10: Difracción de rayos X en escala de 2θ y análisis de fases de la muestra B2 a 800°C**

Se observó que para la muestra B2-800 es predominante la presencia del Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se considerándose como una fase pura. Mientras que para la muestra B3-800 se distinguió una mezcla de fases que se manifiesta con intensidades significativas de las fases de Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Siendo ambos resultados concordantes con las fases teóricas reportadas en la tabla 7.



**Ilustración 11: Difracción de rayos X en escala de  $2\theta$  y análisis de fases de la muestra B3 a  $800^{\circ}\text{C}$**

Comparando las fases encontradas en las muestras B2 y B3 es claro el efecto de la temperatura de calcinación. En la muestra B2-800 al calcinarse a  $800^{\circ}\text{C}$  se eliminó la fase  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y las trazas de la fase  $\text{SiO}_2$  presentes en la muestra B2-700, lo que fue indicativo de que el incremento en la temperatura favorecía la formación del disilicato de litio puro. Por otra parte, en la muestra B3- $800^{\circ}\text{C}$  se eliminó la tridimita favoreciéndose la formación del disilicato, manteniéndose la presencia del metasilicato de litio.

La formación de la fase cristalina  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  más pura se benefició al calcinar la muestra B2 a  $800^{\circ}\text{C}$ , teniéndose un patrón similar al obtenido en la muestra A1. De aquí que se decidió sustituir el uso del director de estructura, por ser un compuesto caro, por el incremento de  $100^{\circ}\text{C}$  en la temperatura de calcinación.

# Espectroscopía de absorción Infrarroja

Los reactivos y muestras analizadas por difracción de rayos X se sometieron a un análisis por espectroscopía de absorción infrarroja con la finalidad de evaluar la viabilidad de identificar bandas características de cada fase cristalina.

## Reactivos

El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el RHA utilizados para las síntesis, se analizaron por espectroscopía de absorción infrarroja para la identificación de sus bandas de absorción (ilustraciones 12 y 13).

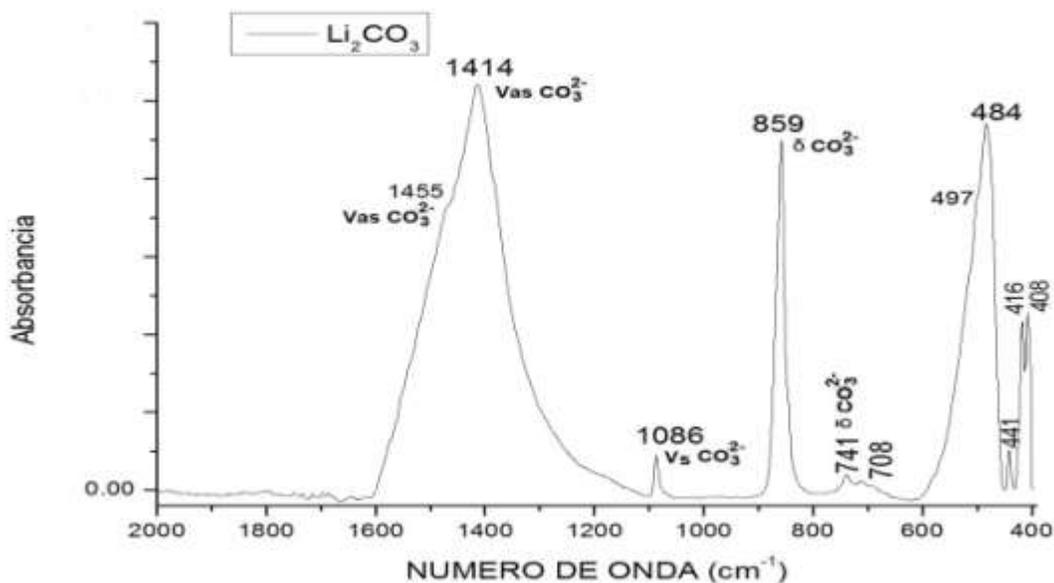
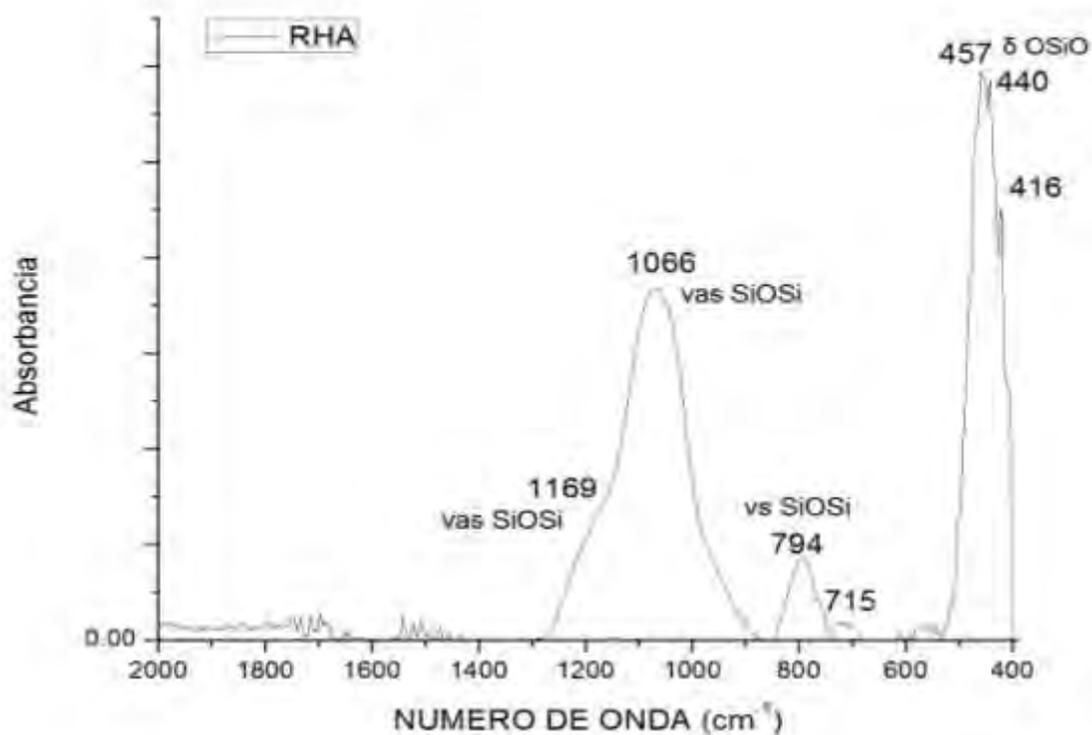


Ilustración 12: Espectro de FT-IR del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  utilizado en la reacción. [6] [21].



**Ilustración 13: Espectro de FT-IR del RHA utilizado en la reacción. [6] [7]**

## *Procedimiento A y B*

Se analizaron las muestras A1 (68% SiO<sub>2</sub>, con TPA, calcinado a 700°C), B2 y B3 (68% y 59% SiO<sub>2</sub>, respectivamente, sin TPA, calcinado a 700°C y 800°C) (tablas 2 y 3) por espectroscopía de absorción infrarroja. Las bandas de absorción que se destacaron de los espectros (ilustraciones 14 a 16) se asignan a las vibraciones estructurales (tabla 8) y se relacionan con las fases cristalinas identificadas por difracción de Rayos X.

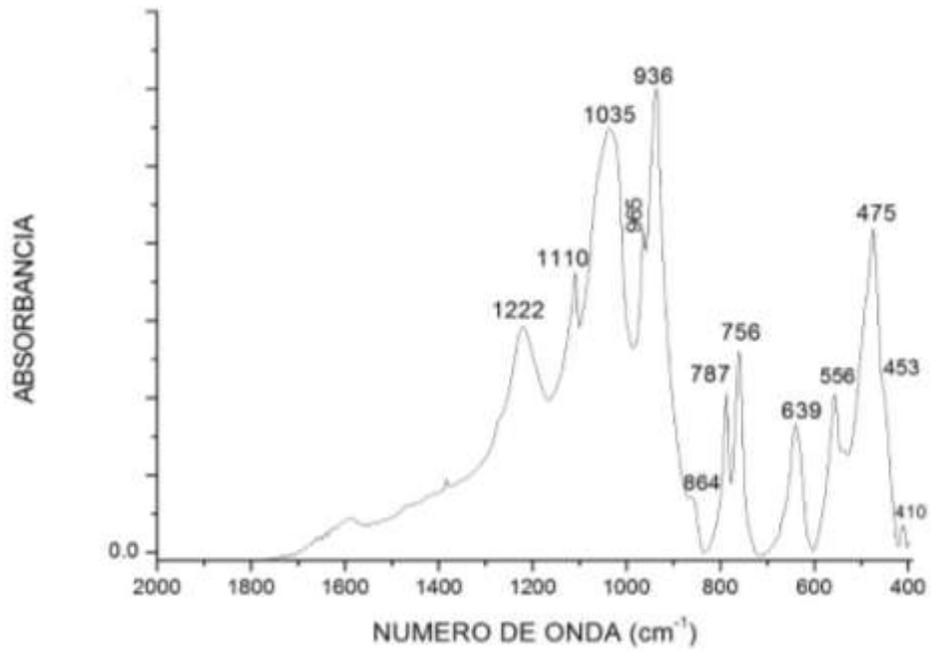


Ilustración 14: Espectros de FT-IR de la muestra A1-700°C.

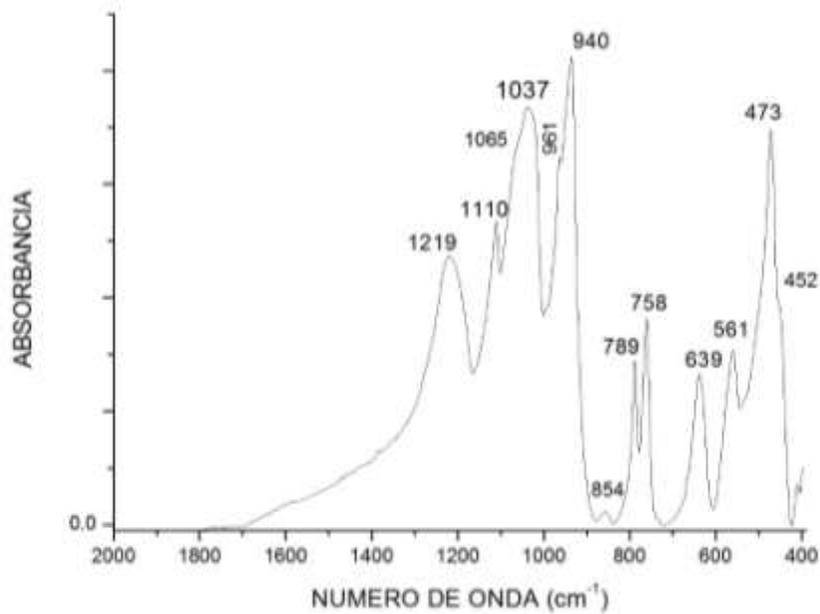
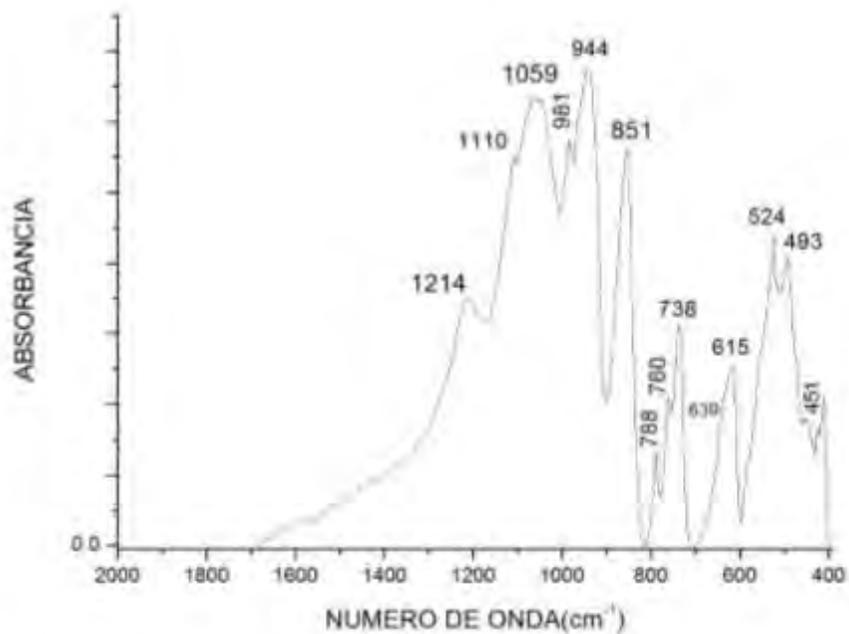
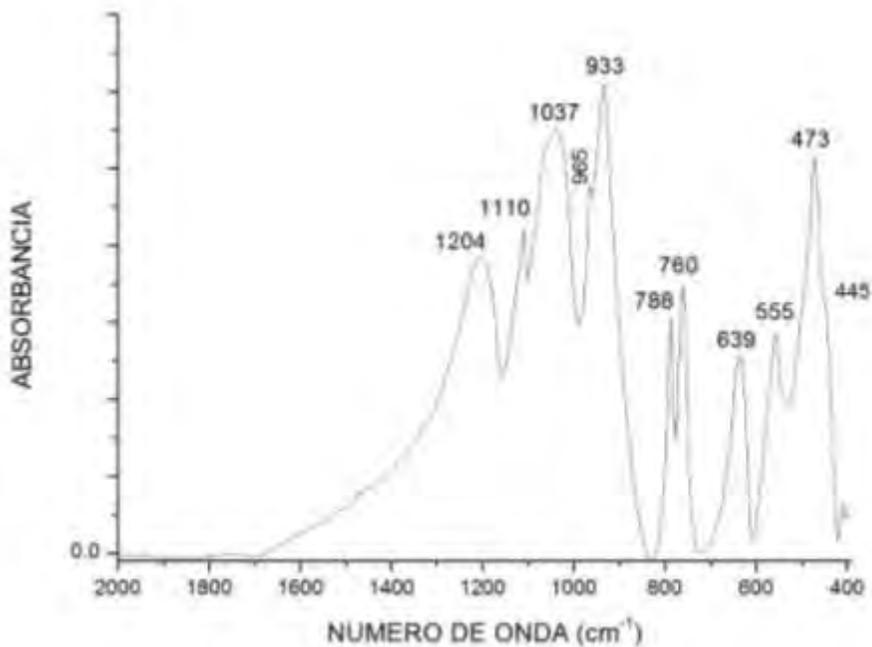


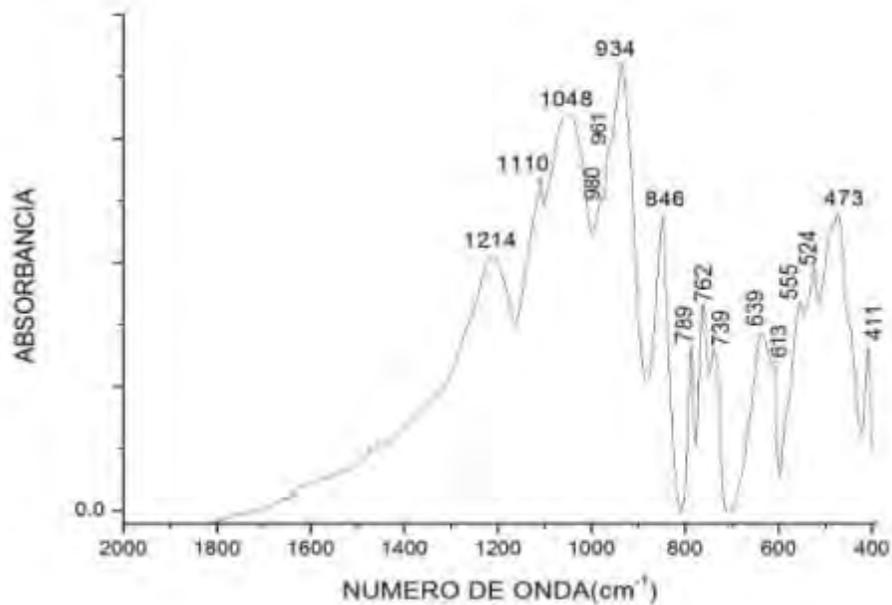
Ilustración 15: Espectros de FT-IR de la muestra B2-700°C.



**Ilustración 16: Espectros de FT-IR de la muestra B3-700°C.**



**Ilustración 17: Espectros de FT-IR de la muestra B2-800°C.**



**Ilustración 18: Espectros de FT-IR de la muestra B3-800°C.**

Considerando como fase pura de disilicato de litio la muestra B2-800, se asignaron las bandas vibracionales de esta muestra a dicha fase cristalina. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la fase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  predomina en las muestras A1 y B2-800 y sus espectros de FT-IR presentaron ligeras diferencias, que se adjudicaron a la presencia de trazas de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , bandas a  $846$  y  $410\text{cm}^{-1}$

Considerando que en la muestra B3-800, se identificó una mezcla de fases, di- y meta- silicato de litio fue posible discernir las bandas debidas a la presencia del metasilicato de litio. Para esto, las bandas no correspondientes al disilicato de litio se asignaron como bandas vibracionales del metasilicato de litio. Se observó desplazamiento de la banda a  $1204\text{cm}^{-1}$  por la presencia de metasilicato de litio y de  $\text{SiO}_2$  en las otras muestras. Mientras que la presencia de la sílice en las muestras B2-700 y B3-700 ensancha la banda a  $1048\text{cm}^{-1}$  y muestra un corrimiento de la señal a números de onda mayores, en correspondencia a la presencia de sílice.

**Tabla 8 Bandas de absorción de FT-IR con fases cristalinas destacadas (conforme a DRX)**

A1	B2-700	B3-700	B2-800	B3-800	Vibración asignada [38]
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (t)	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (m) $\text{SiO}_2$ (t)	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (m) $\text{SiO}_2$ (t)	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ (m)	
1222	1219	1214	1204	1214	vas (SiOSi)
1110	1110	1110	1110	1110	
	1065(h)	1059		1048	v (OSiO)
1035	1037		1037		
		981		980	v ( $\text{SiO}^-$ )
965	961(h)		965	961	
936	940	944	933	934	
864	854(t)	851		846	
787	789	788	788	789	
756	758	760	760	762	vas (SiOSi)
		738		737	
639	639	639(h)	639	639	vs (SiOSi)
		615		613	
556	561		555	555	$\delta$ (OSiO), $\delta$ (SiOSi)
		524		524	
		493			
475	473		473	473	$\delta$ (SiOSi), $\delta$ (OSiO)
453(h)	452 (h)	451	445 (h)		$\delta$ (Si-O-( $\text{Li}^+$ )), $\delta$ (Li-O)
410	411	411		411	

(m) medio, (t) traza, (h) hombro, (vas) alargamiento asimétrico, (vs) alargamiento simétrico, ( $\delta$ ) vibraciones de flexión.

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$
---------------------------	------------------------------------	----------------

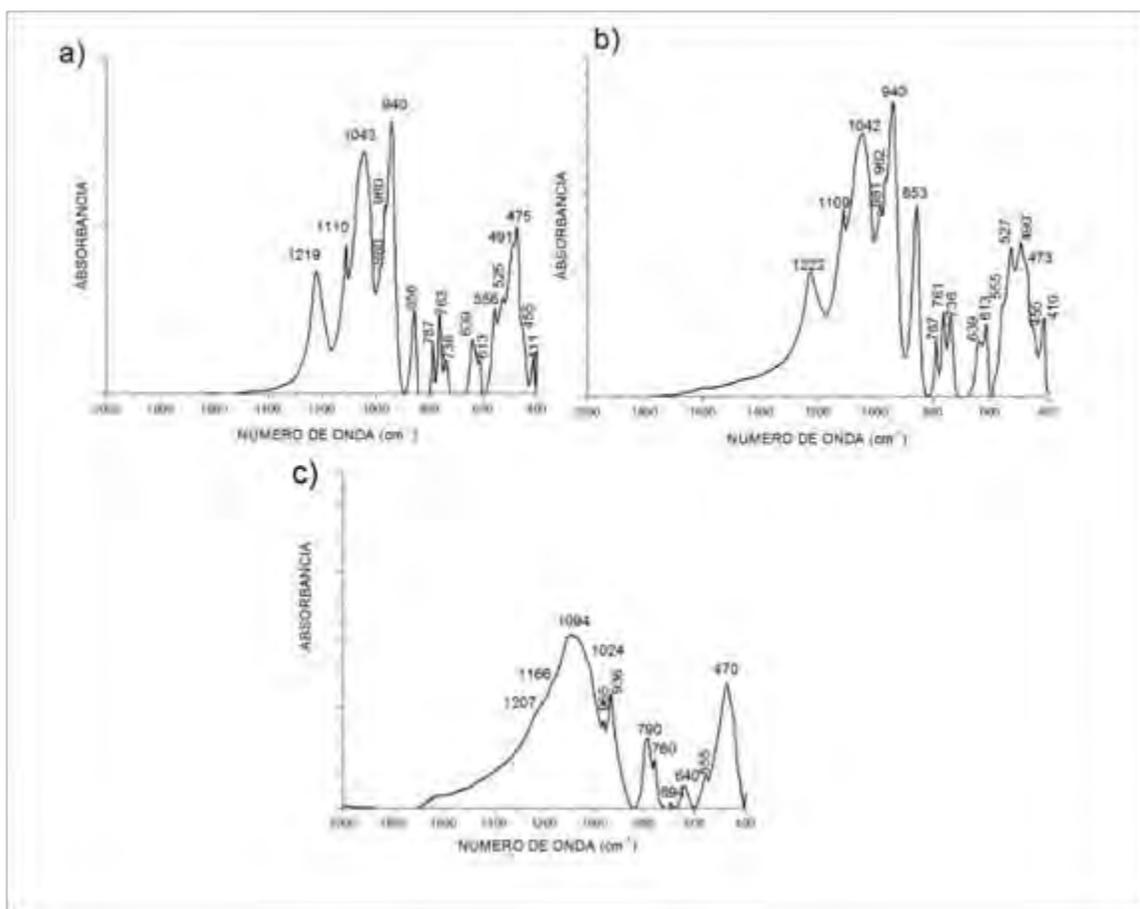
Se observó que la fase disilicato de litio se encontró presente en todos los casos, manifestándose con una intensidad variable en sus bandas de absorción y con ligeros desplazamientos de algunas bandas, por el efecto de la presencia simultánea de fases diferentes de silicatos de litio.

La formación del metasilicato de litio se favoreció con el incremento en la cantidad de litio agregada a la reacción. En la muestra B2-700, comparándola con la

muestra A1, se observó que la ausencia del director estructural (TPA) favorece la mezcla de fases que pudiera adjudicarse a una reacción incompleta.

## Muestras Procedimiento A

Con base a los resultados anteriores (muestras A1, B2-700, B3-700, B2-800 y B3-800) fue posible hacer una asignación de bandas de absorción para las muestras A2 (59% SiO<sub>2</sub>, con TPA, calcinado a 700°C), A3 (52% SiO<sub>2</sub>, con TPA, calcinado a 700°C) y A4 (81% SiO<sub>2</sub>, con TPA, calcinado a 700°C) (ilustración19) (tabla 9)



**Ilustración 19: Espectros de FT-IR de las muestras a) A2, b) A3 y c) A4**

En las muestras A2 y A3 fueron distinguibles las bandas de absorción de las fases meta- y di- silicato de litio, sin embargo, las bandas que se atribuyeron al metasilicato de litio fueron más intensas en A3. En la muestra A4 se identificaron bandas de absorción debidas a la presencia del disilicato de litio y al SiO<sub>2</sub>. El ensanchamiento de las bandas en la región entre 1500 y 800 cm<sup>-1</sup> y su semejanza

con el espectro de RHA (ilustración 13) confirmaron la formación de las fases  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y  $\text{SiO}_2$ . Las fases identificadas para A2 y A4 corresponden con las presentes en el diagrama de fases para dicho porcentaje molar (tabla 7).

**Tabla 9 Bandas de Absorción de FT-IR muestras procedimiento A**

A2	A3	A4	Vibración asignada [38]
1219	1222	1207(h)	$\nu_{\text{as}}$ (SiOSi)
		1166(h)	
1110	1109		
		1094	$\nu_{\text{s}}$ (OSiO)
1043	1042		
		1024(h)	
980(h)	981		$\nu$ ( $\text{SiO}^-$ )
961(h)	962(h)	965	
940	940	936	
856	853		
787	787	790	
763	761	760	$\nu_{\text{as}}$ (SiOSi)
738	736		
		694 (p)	$\delta$ (OSiO), $\delta$ (SiOSi)
639	639	640	$\nu_{\text{s}}$ SiOSi
613	613		
556	555(h)	555	$\delta$ (SiOSi) $\delta$ (OSiO)
525	527		
491(h)	490		
475	473(h)	470	$\delta$ (SiOSi), $\delta$ (OSiO)
455(h)	455		$\delta$ (Si-O-( $\text{Li}^+$ ))
411	410		$\delta$ (Li-O)

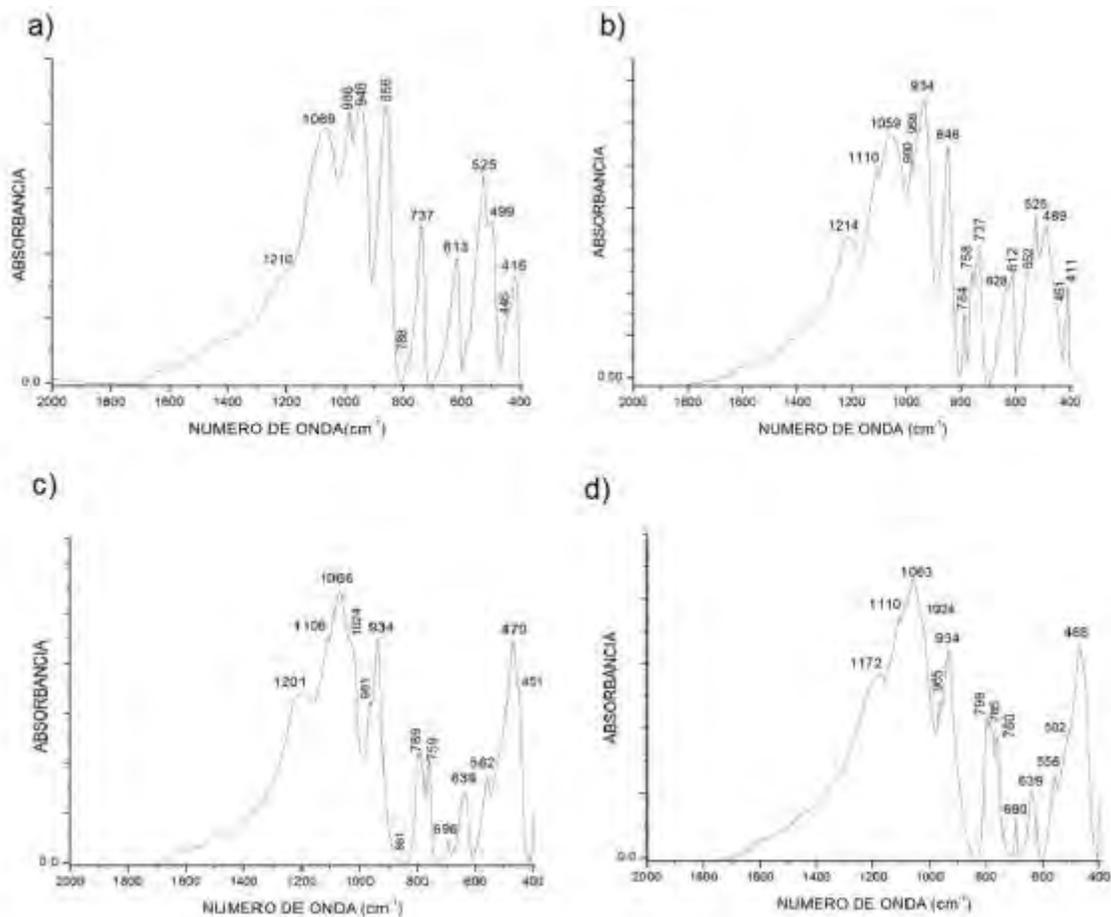
(h) hombro, (p) pequeño, ( $\nu_{\text{as}}$ ) alargamiento asimétrico, ( $\nu_{\text{s}}$ ) alargamiento simétrico, ( $\delta$ ) vibraciones de flexión.

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$
---------------------------	------------------------------------	----------------

## Muestras Procedimiento B

Se analizaron las muestras B4 (52%  $\text{SiO}_2$ , sin TPA) y B5 (81%  $\text{SiO}_2$ , sin TPA) calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  y a  $800^\circ\text{C}$ , por espectroscopía de absorción infrarroja (ilustración 20). En el espectro de la muestra B4-800 se observa un número mayor de bandas de absorción que en la B4-700, mientras que la B5-700 y B5-800 las

bandas de absorción están en posiciones similares con diferentes intensidades. En B4-800 y B4-700, acorde a las bandas de absorción se estableció la presencia de meta- y di- silicato de litio en ambas muestras, siendo las bandas de absorción de la fase disilicato de litio de menor intensidad (hombros) en B4-700. En B5-700 y B5-800 se identificaron bandas de la fase disilicato de litio y de sílice. A pesar de observarse en todas las muestras una mezcla de fases, en B4-800, B5-700 y B5-800 prevalecen las señales del disilicato de litio, mientras que en la muestra B4-700 prevalecen las del metasilicato de litio (tabla 10).



**Ilustración 20: Espectros de FT-IR a) B4-700, b) B4-800, c) B5-700 y d) B5-800**

**Tabla 10 Bandas de Absorción de FT-IR de muestras de procedimiento B**

B4-700	B5-700	B4-800	B5-800	Vibración asignada [38]
1210(h)	1201	1214		ν <sub>as</sub> (SiOSi)
			1172	
	1106	1110	1110	
1069	1066	1059	1063	ν <sub>s</sub> (OSiO)
	1024(h)		1024(h)	
986		980		ν (SiO <sup>-</sup> )
	961	958(h)	965	
946	934	934	934	
856	861(p)	846		
			793	ν <sub>s</sub> (SiOSi)
788(h)	789	784	785	ν <sub>as</sub> (SiOSi)
	759	758	760	
737		737		
	696		690	ν <sub>s</sub> (SiOSi)
	639	628	639	
613		612		
	562	552	556	δ (SiOSi) δ (OSiO)
525		525		
499		489	502	
	470		468	δ (SiOSi) δ (OSiO)
446(h)	451(h)			δ (Si-O-(Li <sup>+</sup> )) δ (Li-O)
416		411		

(h) hombro, (ν<sub>as</sub>) alargamiento asimétrico, (ν<sub>s</sub>) alargamiento simétrico, (δ) vibraciones de flexión.

<b>Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
--------------------------------------	--	------------------------

En los espectros de las muestras B5-700 y B5-800 obtenidos se notó una banda pequeña en 1024cm<sup>-1</sup>, que coincidió con el espectro de A4, que contiene la misma concentración de sílice (81%). En ambos casos la presencia alta de SiO<sub>2</sub> fue clara en los espectros de FT-IR de en las muestras, lo que coincide con los resultados esperados acorde al diagrama de fases (tabla 7).

De estas muestras se destacó que la temperatura a la que se calcina tiene un papel importante en la formación de las fases cristalinas, ya que a pesar de

contener concentraciones iguales de litio y de SiO<sub>2</sub> existió formación de fases diferentes.

## Procedimiento BB-1

Las muestras BB1 (59% SiO<sub>2</sub>, sin TPA, 7 horas de reacción y calcinado a 700°C) se prepararon con el fin de conocer el efecto de los tiempos de reacción y de reposo en la obtención de las diferentes fases de silicatos de litio (tabla 4).

Una mezcla homogénea de consistencia fluida, color café se tuvo al final de la depolimerización, que cambió a una consistencia espesa y se oscureció el color al dejar pasar la primera semana, manteniéndose el mismo aspecto durante la segunda semana. No se observó separación de fases.

Los sólidos resultantes de la calcinación, fueron blancos, porosos y similares entre ellos; fueron analizados por espectroscopia infrarroja acorde al análisis realizado con la Tabla 8 de los procedimientos A y B

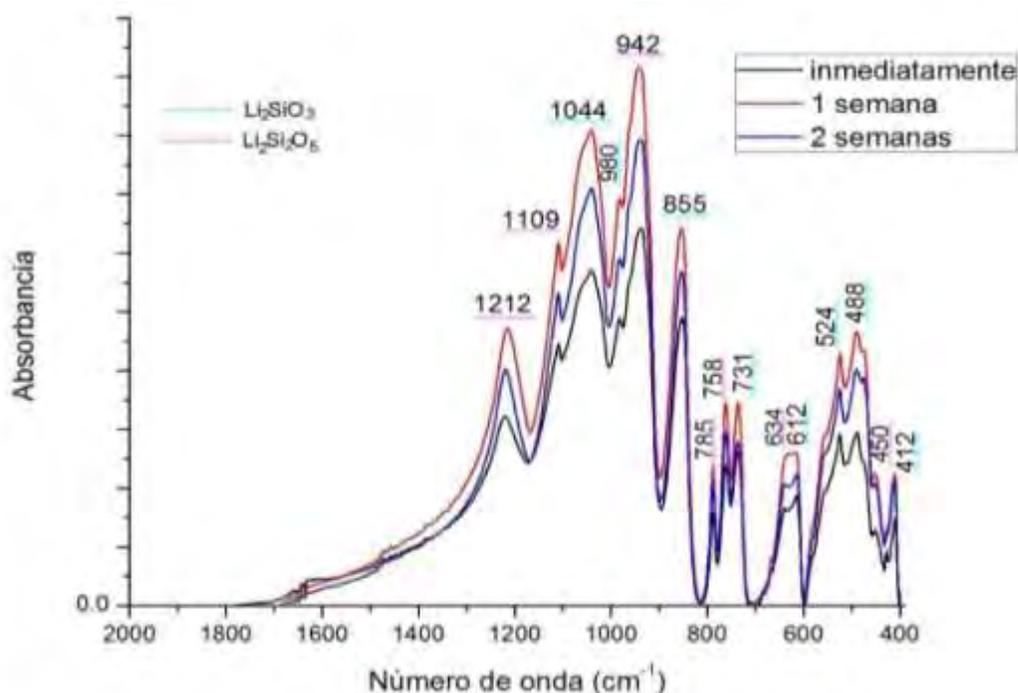


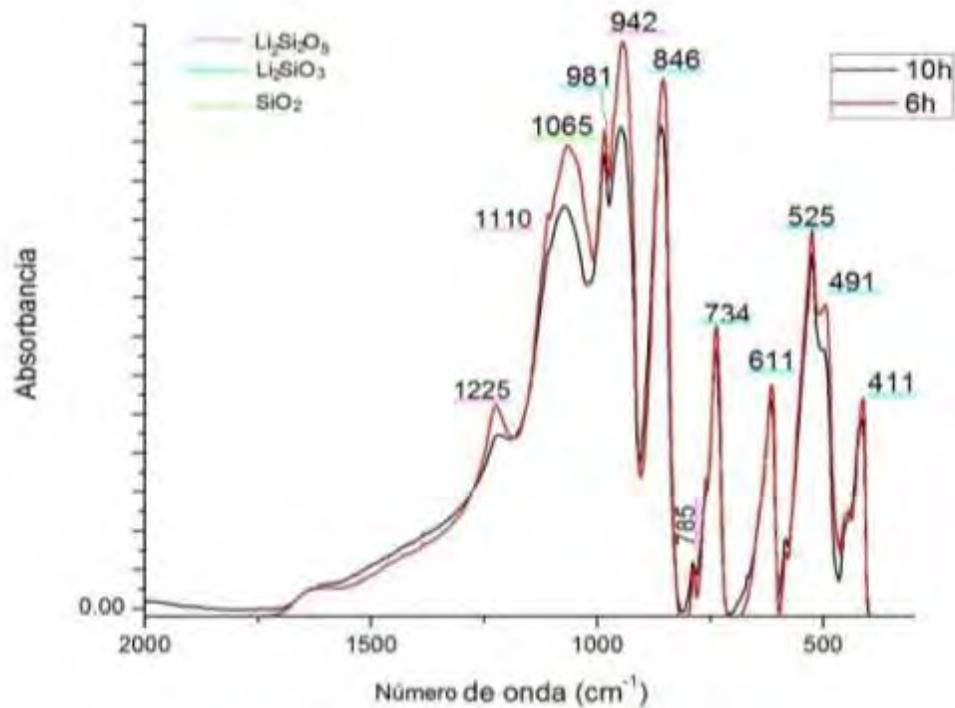
Ilustración 21: Espectros de FT-IR de las muestras del procedimiento BB1

Los espectros de FT-IR fueron similares entre sí en la región de  $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en la región de  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  los máximos de absorción en  $635\text{ cm}^{-1}$  y  $612\text{ cm}^{-1}$  mostraron una resolución mejor para las muestras calcinadas inmediatamente y a 2 semanas, denotando presencia de las fases meta- y disilicato de litio. En los espectros de la muestra que se calcinaron 1 y 2 semanas posteriores, se hicieron visibles dos hombros, en aproximadamente  $450$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al disilicato de litio.

En los espectros de las muestras del procedimiento BB-1 se diferenciaron máximos de absorción asignados a las fases  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (tabla 8). A diferencia de la muestra B3-700 preparada en las mismas condiciones de síntesis, con un tiempo de reacción de 2 h, la banda a  $1044\text{ cm}^{-1}$  se adjudica a la presencia del metasilicato de litio sin trazas de sílice residual. Los espectros obtenidos mostraron una resolución mejor con un tiempo de reposo de 2 semanas, por lo que se tomó este tiempo para la síntesis del procedimiento C.

## Procedimiento BB-2

Los geles BB-2 (52%  $\text{SiO}_2$ , sin TPA, calcinado a  $700^\circ\text{C}$ ) se prepararon con diferente tiempo de reacción (6 y 10 h) con la finalidad de evaluar su efecto en la composición de las muestras (tabla 5). Los geles obtenidos del proceso de depolimerización fueron de color café de consistencias viscosas, de ellos se obtuvieron sólidos blancos porosos sin distinciones físicas. Las muestras fueron analizadas por espectroscopía de absorción infrarroja (ilustración 22).



**Ilustración 22: Espectros de FT-IR de las muestras del procedimiento BB2**

En los espectros de la ilustración 22 se observa una mezcla de las fases  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , teniendo una resolución mejor en el espectro con un tiempo de 6 h de depolimerizado. Sin embargo, la presencia de la banda a  $1065\text{cm}^{-1}$  en la muestra a 6 h es indicativa de la presencia de trazas de sílice.

## Procedimiento C

Los resultados obtenidos del análisis de las muestras A y B, se tomaron como base para la preparación de las muestras C de una manera sistemática (6 h de depolimerizado, síntesis sin TPA, tiempo de reposo de 2 semanas, calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ), abarcando un intervalo amplio de relación molar  $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  para sintetizar las fases de los silicatos de litio (tabla 6). Las características físicas de las muestras obtenidas después del proceso de calcinación se presentan en la tabla 11.

En la muestra Li8Si se obtuvieron dos coloraciones diferentes, se obtuvo un sólido azul y con coloración naranja en las orillas del crisol, por lo que se decidió analizarlas por separado, la parte azul se nombró Li8SiO-A y la mezcla naranja-azul se nombró Li8Si-M.

**Tabla 11 Características físicas de las muestras obtenidas acorde al procedimiento C**

Muestra	Color	Aspecto	Foto
Li <sub>2</sub> Si (Li <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 1:1)	Naranja y una capa en la parte inferior blanco	Cerámico poroso, duro. Se formaron aglomerados tipo tubular.	
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (Li <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 1:2)	Blanco con tonalidades lila	Cerámico poroso, duro. Aglomerados tipo laminar	
Li <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (Li <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 1:3)	Blanco	Cerámico poroso, duro. Aglomerados tipo tubular.	

$\text{Li}_4\text{Si}$ $(\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2:1)$	Anaranjado claro	Cerámico poroso. Aglomerado tipo laminar	
$\text{Li}_6\text{Si}$ $(\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 3:2)$	Naranja	Cerámico poroso Aglomerado tipo laminar.	
$\text{Li}_8\text{Si}$ $(\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 4:1)$	Azul y naranja	Se presentó una separación de fases. Fase azul, porosa en forma de capas. Fase naranja en pequeñas cantidades alrededor del crisol en forma de escamas	

## Difracción de Rayos X de polvos.

Las muestras se analizaron por difracción de rayos X, las fases determinadas se muestran en la tabla Tabla 12 y se compararon con las fases indicadas en el diagrama de fases de Soares (ilustración 1)

Acorde con los resultados obtenidos se estableció que, con las condiciones experimentales utilizadas fue posible sintetizar diferentes fases de silicatos de litio. Las fases cristalinas obtenidas se compararon con el color de las muestras y se observó que la fase metasilicato de litio se presenta en tonalidades naranjas, el disilicato de litio en color blanco y el ortosilicato de litio en coloración azul.

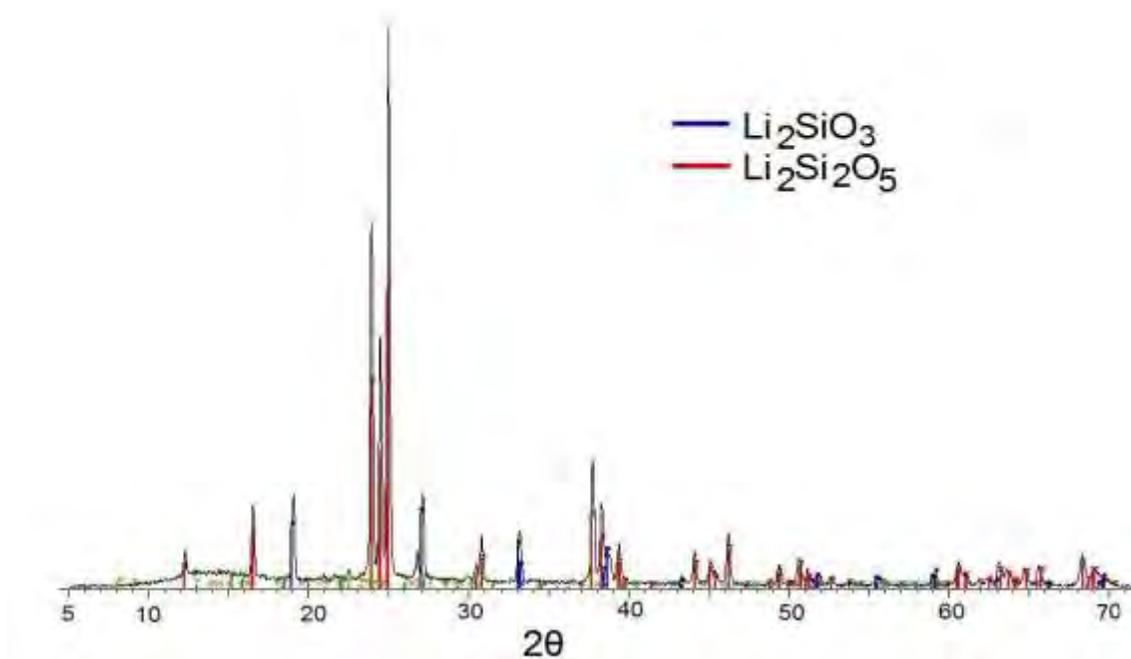
**Tabla 12 Resultados de análisis de difracción de rayos X**

Muestra	% Molar SiO <sub>2</sub>	Fases Experimental (DRX)	Diagrama de fase (Ilustración 1)
Li <sub>2</sub> Si (naranja)	50%	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (lila)	66.6%	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (t)	
Li <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (Blanco)	75%	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
		SiO <sub>2</sub> -Cuarzo (m)	SiO <sub>2</sub> -Cuarzo
Li <sub>4</sub> Si (naranja)	33.3%	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
		Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (m)	
Li <sub>6</sub> Si (naranja)	40%	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
		Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (m)	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
Li <sub>8</sub> Si-Mezcla	20%	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Li <sub>8</sub> SiO <sub>6</sub> ,
		Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (m)	
Li <sub>8</sub> SiO-Azul	20%	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	

(m) medio, (t) traza

Las fases que se obtuvieron puras fueron metasilicato de litio en la muestra Li<sub>2</sub>Si y ortosilicato de litio en la muestra Li<sub>8</sub>SiO-A. El disilicato de litio se obtuvo acompañado de trazas de metasilicato en la muestra Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (ilustración 23).

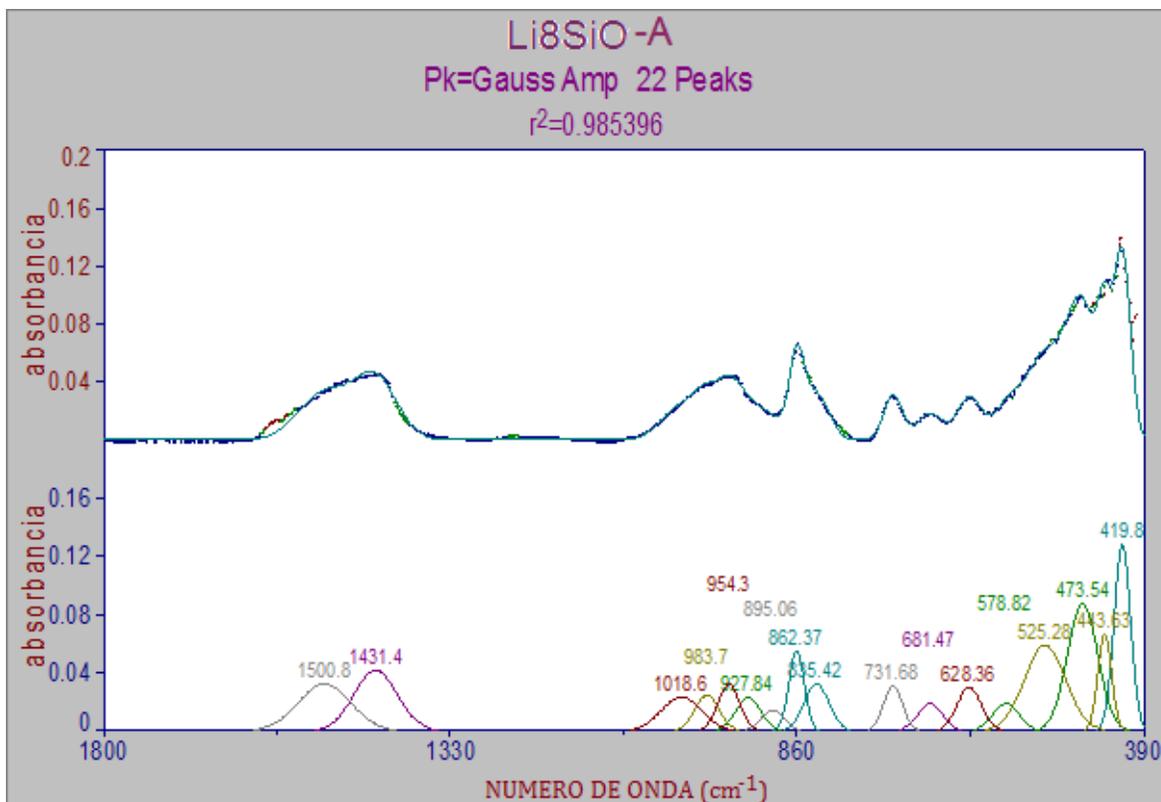
Las muestras con un contenido de sílice  $\geq 40\%$  muestran una correspondencia entre el diagrama de fases y las experimentales. Sin embargo, cuando el contenido de litio se incrementa se favorece la formación del ortosilicato de litio sin lograrse la formación del oxosilicato de litio, bajo dichas condiciones.



**Ilustración 23: Patrón de difracción de rayos X mostrando la formación predominante del disilicato de litio en la muestra Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

## Espectros de FT-IR

En los espectros de absorción infrarroja de las muestras del procedimiento C no se encontraron señales arriba de los  $2000\text{cm}^{-1}$ , por lo que los espectros se examinaron de  $1800$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  con el programa Peakfit (método de deconvolución de curvas utilizado en técnicas de espectroscopia), con la finalidad de definir adecuadamente la posición y el número de bandas de absorción, dentro de las bandas anchas, y así hacer una mejor correlación de bandas de absorción con las fases determinadas por DRX. La ilustración 24 se muestra como ejemplo del proceso de deconvolución realizado.



**Ilustración 24: Espectro de FT-IR obtenido con el programa Peakfit de la muestra Li<sub>8</sub>SiO-A**

La posición de las bandas de absorción obtenidos por deconvolución para cada muestra se desglosan en la tabla 13, resaltando las fases de silicato de litio identificadas por DRX. Acorde a datos publicados por diferentes autores [19, 27, 39-46] y tomando como base los datos de las muestras Li<sub>2</sub>Si, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y Li<sub>8</sub>SiO-A, se realizó la asignación de las bandas de vibración de cada fase cristalina (tablas 14 a 16).

**Tabla 13 Posición de las bandas de absorción identificados con el programa Peakfit de los espectros de FT-IR de las muestras sintetizadas (procedimiento C)**

Li2Si (cm <sup>-1</sup> )	Li2Si2 (cm <sup>-1</sup> )	Li2Si3 (cm <sup>-1</sup> )	Li4Si (cm <sup>-1</sup> )	Li6Si (cm <sup>-1</sup> )	Li8Si-M (cm <sup>-1</sup> )	Li8Si-A (cm <sup>-1</sup> )
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (t)	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub> (m)	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (m)	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (m)	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (m)	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
			1497.6	1494.2	1512.6	1500.8 a
			1430.2	1436.5	1440.4	1431.4
	1199.7	1207.5				
		1155.3				
	1109	1107.6				
1081.7	1085.7					
		1067.7		1073.4		
	1059		1058.9			
1046		1049.2		1040.2		
	1022.9	1022.4				
					1011	1018
1003			999.69	1002		
980	980.9		975.14	979.13	973.72	983.7
	961.22	968.44				
953.79			950.26	951.83	947.95	954.3
	933.01	937.13				
923.48			923.54	925.02	925.76	927.84
899.8		894.15	897.7	901.69	893.42	895.06
881.32			885.53	881.6		
866.24	862.13		864.86	868.42	863.3	862.37
847.08	848.34		838.12	844.58	844.24	835.42
812.42		800.88	802.34	818.68	821.63	
	785.93	785.51				
	759.29	759.65				
					742.33	
733.04	735.8		732.91	732.39	727.19	731.68
						681.47
	631.92	635.51				
						628.36

611.86	611.41		608.35	610.2	610.65	
583.83			582.03	582.46	579.82	578.82
	556.79	558.38			556.57	
546.43			547.28	542.78	537.92	
521.26	521.82		521.56	519.67	521.61	525.28
			501.99	502.2	507.54	
492.32		493.87	487.75	487.5	493.54	
	468.68	472.21	472.69	471.51	476.57	473.54
453.74		452.74	456.5	451.29	457.05	
			442.36	441.1	441.61	443.63
440.08	439.05	438.9				
			431.31	433.42		
418.39		420.52		419.2	420.46	419.8
	413.57					
406.78		407.47	407.62	406.42	403.63	

<b>Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>
--------------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------	-------------------------------------

**Tabla 14 Asignación de vibraciones para bandas teóricas reportadas para el compuesto Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.**

<b>Muestra Li<sub>2</sub>Si</b>	<b>Bandas Teóricas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación de las bandas [39], [27], [40], [41], [42], [43], [44].</b>
1081.7	1084-1076	υas SiOSi, υ SiO
1046	1045-1034	δ OSiO, υas SiOSi, υas OSiO <sup>-</sup> , υs <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup>
980	982-973	υas SiOSi, υas <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup> , υs <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup>
953.79	955-932	δ OSiO, υas SiOSi, υas <sup>-</sup> OSiO <sup>-</sup> , υs OSiO
866.24	869-866	υas OSiO <sup>-</sup>
847.08	850-846	υas SiOSi, υas OSiO <sup>-</sup> , υs OSiO <sup>-</sup>
733.04	739-734	υs SiOSi, υ SiO, υasSiOSi
611.86	609-604	υs SiOSi, δ OSiO y δSiOSi
583.83	592-584	υs SiOSi, δ OSiO, υSiO
521.26	525-518	υ SiO deformación por SiO-Li, υ SiO, δOSiO
492.32	505	υ SiO deformación por SiO-Li, δ OSiO, υ LiO
453.74	455-448	υ SiO deformación por SiO-Li, υ LiO,
440.08	439	υ LiO

(υas) alargamiento asimétrico, (υs) alargamiento simétrico, (δ) vibraciones de flexión.

**Tabla 15 Asignación de vibraciones para bandas teóricas reportadas para el compuesto  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .**

Muestra $\text{Li}_2\text{Si}_2$	Bandas Teóricas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de las bandas [39], [27], [40]
1199.7	1212-1209	$\nu \text{SiO}^-$ , $\nu_s \text{SiOSi}$
1109	1112-1108	$\nu \text{SiO}^-$ , $\nu_s \text{SiOSi}$ , $\nu \text{OSiO-Li}$
1059	1065-1050	$\nu_{as} \text{SiOSi}$
1022.9	1022-1013	$\nu_s \text{SiOSi}$ , $\nu \text{SiO}^-$
961.22	962	$\nu \text{SiO}^-$
933.01	936-934	$\nu_s \text{SiOSi}$ , $\nu \text{SiO}^-$
785.93	785-782	$\nu_s \text{SiOSi}$
759.29	758-756	$\nu_s \text{SiOSi}$
631.92	642	$\nu_s \text{SiOSi}$ , $\delta \text{OSiO}$ , $\delta \text{SiOSi}$
611.41	611-600 (h)	$\nu_s \text{SiOSi}$ , $\delta \text{OSiO}$ , $\delta \text{SiOSi}$
556.79	569-552	$\delta \text{SiOLi}$
468.68	480-450	$\delta \text{OSiO}$ , $\delta \text{SiOSi}$ , $\nu \text{SiO}$ deformación por $\text{SiO-Li}$ , $\nu \text{LiO}$
439.05	439	$\nu \text{Li-O}$

( $\nu_{as}$ ) alargamiento asimétrico, ( $\nu_s$ ) alargamiento simétrico, ( $\delta$ ) vibraciones de flexión.

**Tabla 16 Asignación de vibraciones para bandas teóricas reportadas para el compuesto  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$**

Muestra $\text{Li}_8\text{SiO-A}$	Bandas Teóricas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de las bandas [19], [45], [46], [27], [40]
1018.60	1067-1040	$\nu \text{SiOLi}$ , $\nu \text{SiO}_4$
983.7	985-980	$\nu \text{SiO}^-$ , $\nu \text{LiO}$
954.3	960-957	$\nu_{as} \text{SiO}$ en $\text{SiO}_4$ y $\text{SiO}^-$
927.84	936-930	$\nu \text{SiO}^-$
895.06	899-895	$\nu \text{SiO}^-$
862.37	863-860	$\nu \text{SiO}^-$ de la estructura $\text{SiO}_4$
835.42	846-836	
731.68	740	$\nu \text{SiO}^-$ de la estructura $\text{SiO}_4$
628.36	640	$\nu \text{LiO}_4$
578.82	600-585	$\nu \text{LiO}_4$ , $\delta \text{SiO}_4$
	565-560	$\nu \text{SiO-Li}$
525.28	524-527	$\nu \text{LiO}_4$ , $\nu \text{SiO}^-$ de la estructura $\text{SiO}_4$
473.54	476-475	Deformación de $\text{SiOSi}$ , $\nu \text{SiO}^-$ y $\nu \text{LiO}^-$
443.63	465-442	$\nu_{as}$ y $\nu_s \text{LiO}$ de la estructura $\text{LiO}_4$ , $\delta \text{SiO}^-$ de la estructura $\text{SiO}_4$

( $\nu_{as}$ ) alargamiento asimétrico, ( $\nu_s$ ) alargamiento simétrico, ( $\delta$ ) vibraciones de flexión.

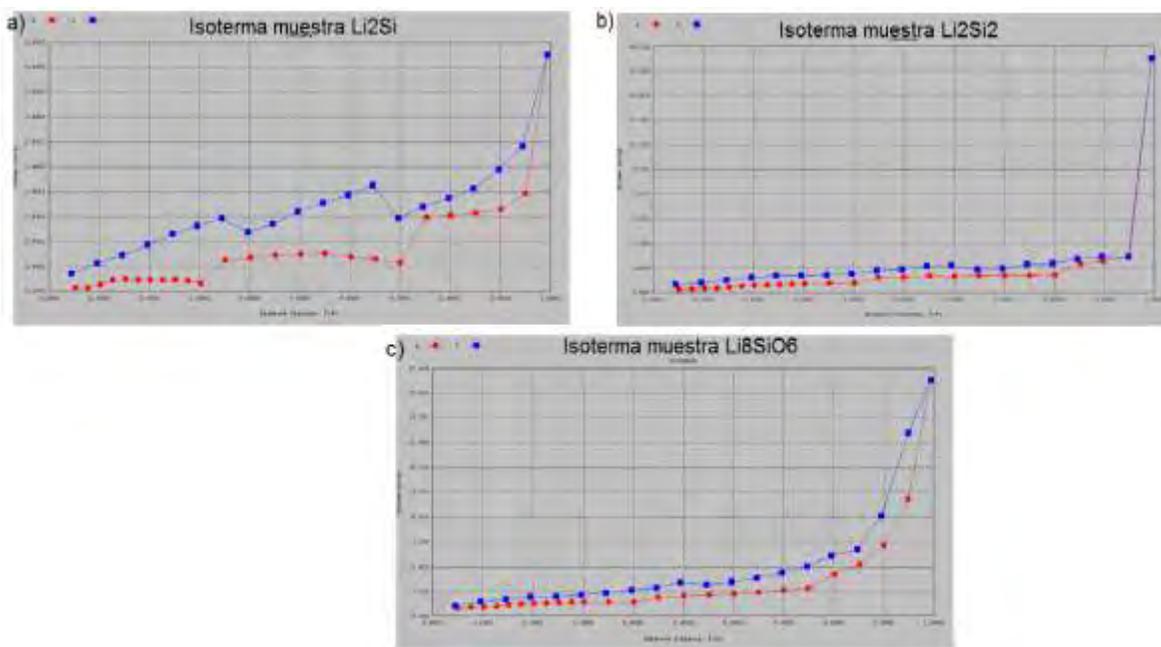
En la fase disilicato de litio se apreció la existencia de máximos de absorción que indican la presencia de dicha fase, que se diferencian con facilidad en los

espectros de las muestras, alrededor de 1200, 1110, 1022, 965, 935, 785 y 759  $\text{cm}^{-1}$  (tabla 15 ). Las bandas de absorción de meta- y orto- silicato de litio, con base a las bandas publicadas y señaladas en las tablas 14 y 16, se encontraron próximas entre ellas dificultando la distinción, sin embargo, se observó la presencia sistemática de bandas no identificadas alrededor de 1003 y 881 $\text{cm}^{-1}$  en muestras que contenían metasilicato de litio.

En las muestras Li<sub>4</sub>Si Li<sub>6</sub>Si, Li<sub>8</sub>Si-M y Li<sub>8</sub>SiO-A, máximos de absorción alrededor de 1500 y 1440 $\text{cm}^{-1}$  atribuidos a las vibraciones de estiramiento de  $\text{CO}_3^{2-}$  del carbonato de litio, fueron notables. En un estudio realizado por Ortiz Landeros y colaboradores [45] se demostró la capacidad que posee el ortosilicato de litio para absorber agua a temperaturas menores a 45°C, a nivel superficial, los cuales al interactuar con  $\text{CO}_2$  en el ambiente pueden reaccionar dando lugar a carbonato de litio. Considerando que las muestras que manifestaron la formación de carbonato de litio contenían ortosilicato de litio, dicho proceso pudo ser la causa de la aparición de dichas bandas en el espectro de FT-IR y por lo tanto ser consideradas como indicadores de la presencia del ortosilicato de litio.

## Análisis BET

Con la finalidad de conocer las propiedades superficiales de las muestras del procedimiento C se determinaron sus isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . En la ilustración 25 se muestran las isotermas obtenidas para las muestras con fases cristalinas puras, Li<sub>2</sub>Si ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ ), y Li<sub>8</sub>SiO-A ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). La forma de las isotermas obtenidas acorde a la clasificación de la IUPAC (ilustración 6) indicó que la muestra Li<sub>2</sub>Si presentó una isoterma tipo VI, mientras que las muestras Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y Li<sub>8</sub>SiO-A fueron de tipo III, correspondientes a sólidos macroporosos.



**Ilustración 25: Isothermas de las muestras Li<sub>2</sub>Si, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> y Li<sub>8</sub>SiO-A en función de presiones relativas (P/Po) de 0 a 1**

Las propiedades superficiales determinadas a partir de estas isothermas están señaladas en la tabla 17. Las muestras que mostraron un área superficial menor fueron las correspondientes a meta- y di- silicato de litio, Li<sub>2</sub>Si y Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> respectivamente, mostraron un área superficial por debajo de 1m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, cuando se tiene una mezcla de fases se observa un incremento en el área, que se acentuó con el ortosilicato de litio, ya que la muestra Li<sub>8</sub>SiO-A posee un área superficial mayor, 3.244m<sup>2</sup>/g, y con un volumen de poro alto en comparación de las otras muestras.

En la literatura se encontraron algunas áreas superficiales reportadas para el compuesto Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sintetizados con cáscara de arroz por estado sólido. Ke Wang reportó áreas superficiales de 6.2m<sup>2</sup>/g (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-RHA1), 4.6m<sup>2</sup>/g (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-RHA2) [30], 3.7m<sup>2</sup>/g (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-CRHA), 1.8m<sup>2</sup>/g (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>- aerosil) y 1.0m<sup>2</sup>/g (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>- Cuarzo) [1]. Por otro lado Choudhary y colaboradores [31], obtuvieron un área superficial de 1.835m<sup>2</sup>/gm. Lo que permite establecer que con el método utilizado, sol-gel, fue posible sintetizar el ortosilicato de litio con un área superficial que se encuentra dentro del intervalo de áreas superficiales publicadas.

**Tabla 17 Propiedades superficiales determinadas por análisis BET de muestras obtenidas por procedimiento C**

<b>Muestra</b>	<b>Fase Cristalina</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de Poro (cc/g)</b>	<b>Diametro promedio diámetro de Poro (Angstroms)</b>
Li2Si	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.6978	0.007266	416.5
Li2Si2	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *	2.522	0.02738	434.3
Li2Si3	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub>	0.8565	0.01343	627.2
Li4Si	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	2.397	0.01691	282.2
Li6Si	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	2.654	0.02082	313.7
Li8Si	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *	2.118	0.0135	254.9
Li8SiO-A	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	3.244	0.02529	311.8

(\*)Trazas

## CONCLUSIONES

Con el método sol-gel, fue posible sintetizar las fases Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> a partir de un producto de desecho, la cáscara de arroz, y carbonato de litio comercial. Las fases meta- y di- silicato de litio se obtuvieron acorde al diagrama de fases. La síntesis del ortosilicato se obtuvo con las condiciones experimentales establecidas y un excedente de litio.

El director de estructura (TPA) favoreció la formación de fases más puras y apoyó a la eliminación de residuos de SiO<sub>2</sub> en las muestras, sin embargo el mismo efecto fue observado con el incremento de la temperatura. Debido a que el costo del director de estructura es de \$2,620.00 por 100 ml de hidróxido de tetrapropilamonio (1.0 M), se optó por elevar la temperatura y eliminar el uso de esta disolución.

Con la finalidad de tener como primera herramienta de caracterización la espectroscopía de absorción infrarroja en la identificación de las diferentes fases

de silicatos de litio, se realizó un análisis exhaustivo de los espectros FT-IR de todas las muestras obtenidas y con base a los resultados obtenidos por DRX, se concluyó lo siguiente:

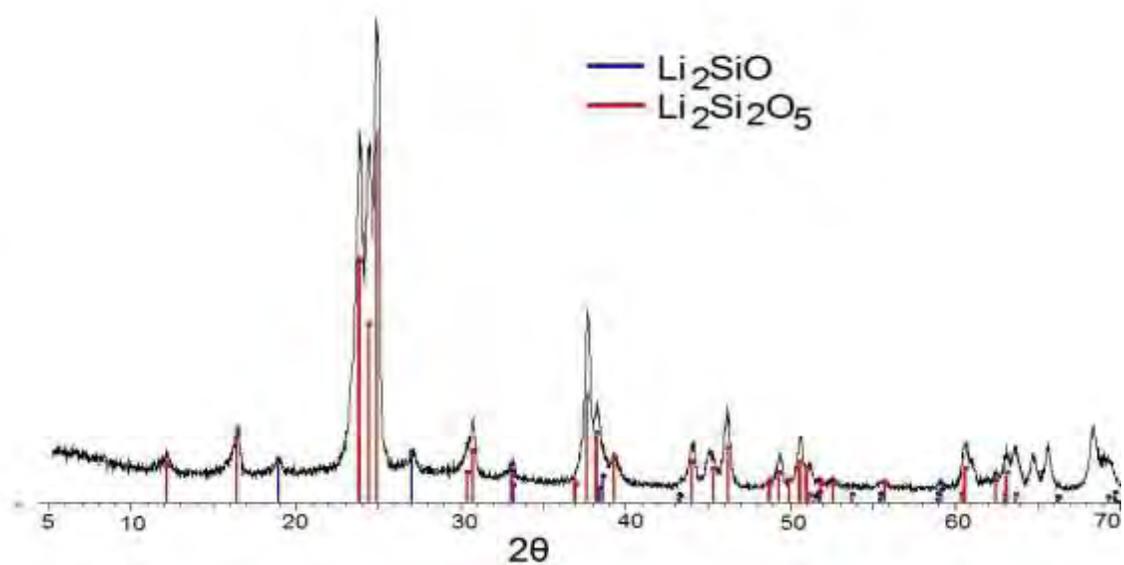
- Se hizo una distinción de las fases cristalinas que contenía cada muestra a partir del análisis de difracción de rayos X y de espectroscopia de absorción infrarroja.
- Las fases que presentaban intensidad mayor en sus máximos de difracción de rayos X, tenían bandas de absorción en los espectros de FT-IR con intensidad mayor y más distinguibles en algunos casos.
- Fue posible distinguir las diferentes fases de silicato de litio, acorde a lo siguiente:
  - El disilicato de litio muestra bandas de absorciones típicas y distinguibles aproximadamente en 1200, 1100, 1022, 965, 935, 785 y 759  $\text{cm}^{-1}$ .
  - Meta- y orto- silicato de litio mostraron bandas de absorción semejantes alrededor de 980, 954, 925, 864, 840, 732, 580 y 523  $\text{cm}^{-1}$ .
  - La presencia del ortosilicato de litio conllevaba a la formación de carbonato de litio que se manifiesta entre 1400 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ .
- Se apreciaron dos bandas de absorción alrededor de 1003 y 881  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras en las que se manifiesta el metasilicato de litio. Con base a la revisión bibliográfica realizada, estas bandas no han sido reportadas, por lo que es necesario un análisis posterior más profundo al respecto.

Las muestras puras sintetizadas se identificaron como sólidos macroporosos. Además, se observó que el área superficial se incrementa acorde a la fase obtenida: ortosilicato de litio > disilicato de litio > metasilicato de litio.

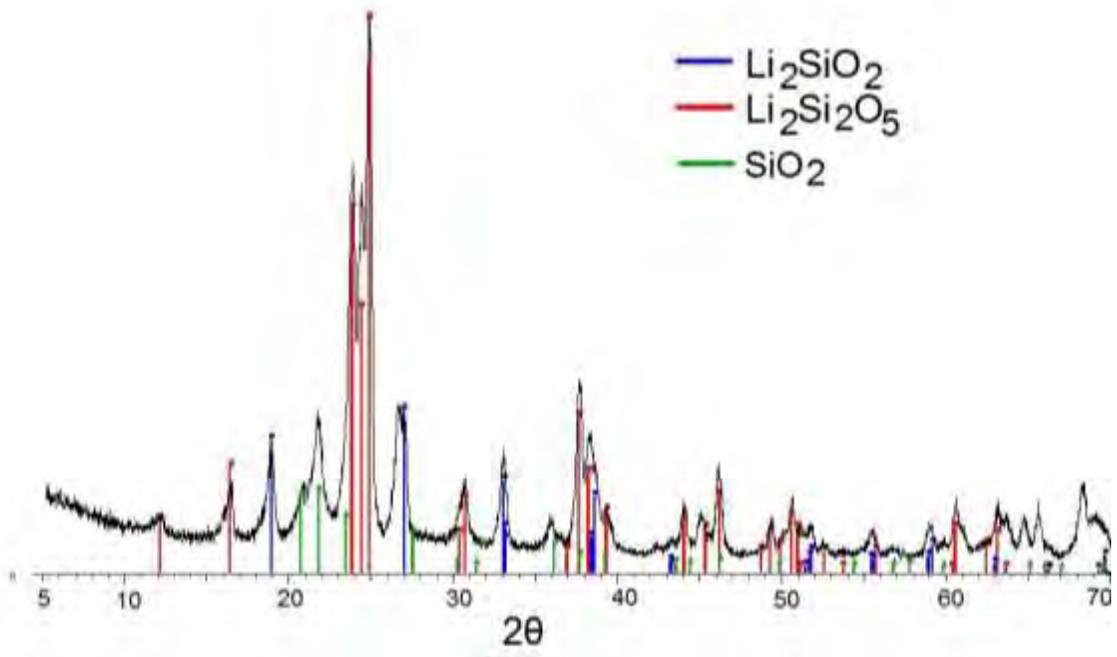
## Anexo A: Difracción de Rayos X

Los espectros de difracción de rayos X de polvos, junto con las fases identificadas de las muestras seleccionadas de los procedimientos A y B se presentan a continuación:

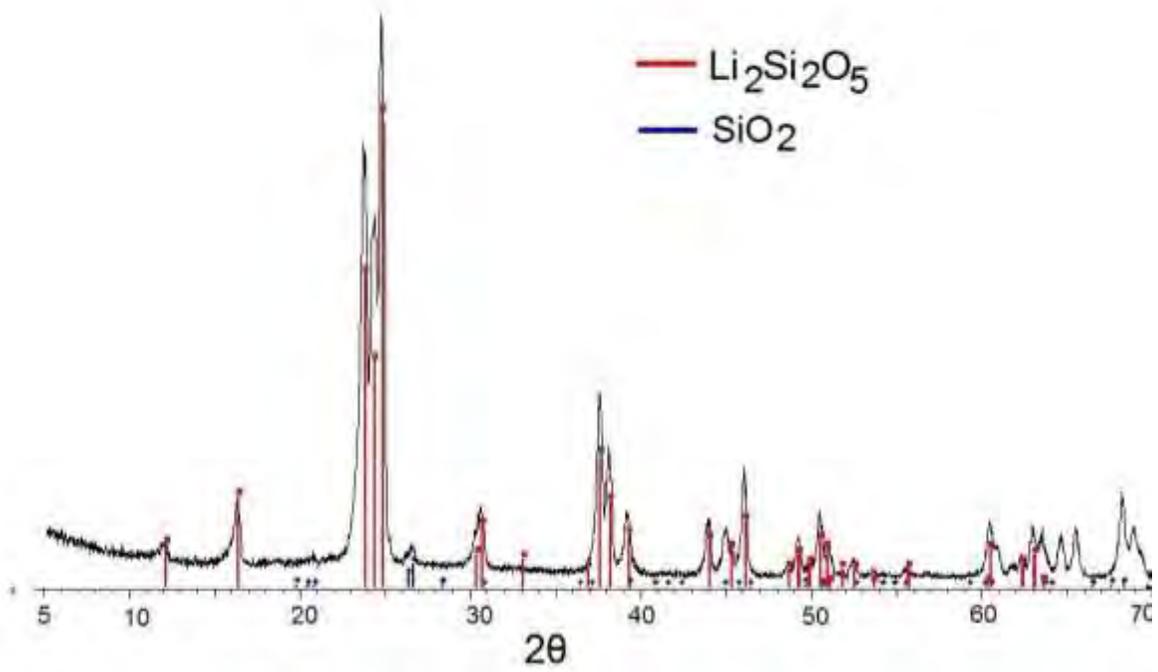
### A1, 68% $\text{SiO}_2$



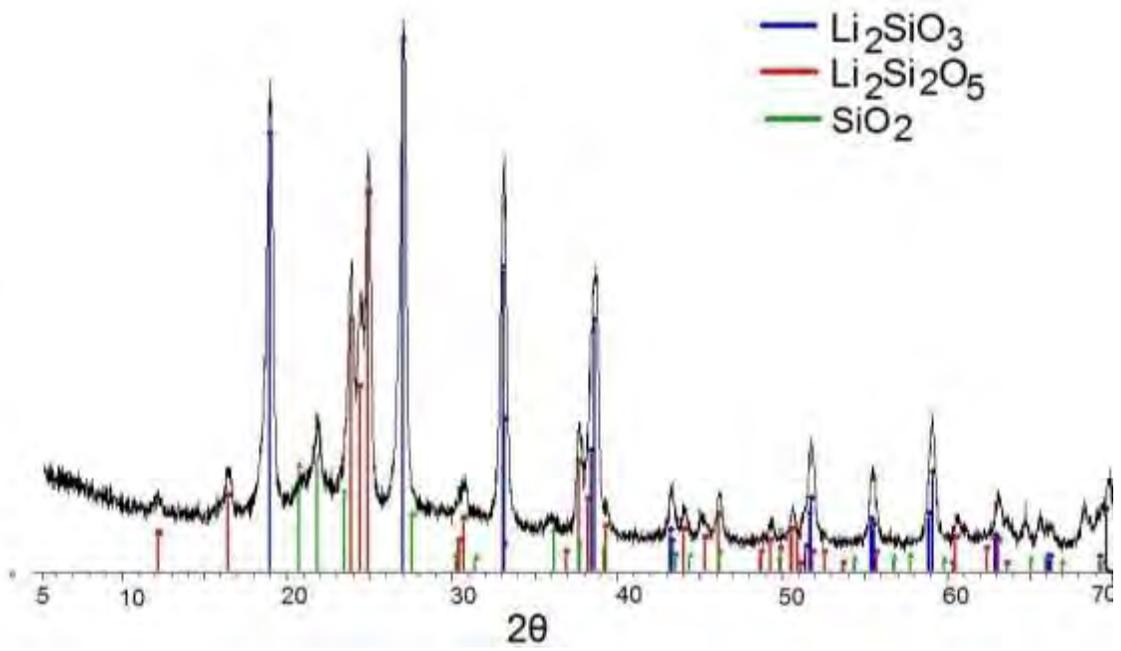
**B2-700, 68% SiO<sub>2</sub>**



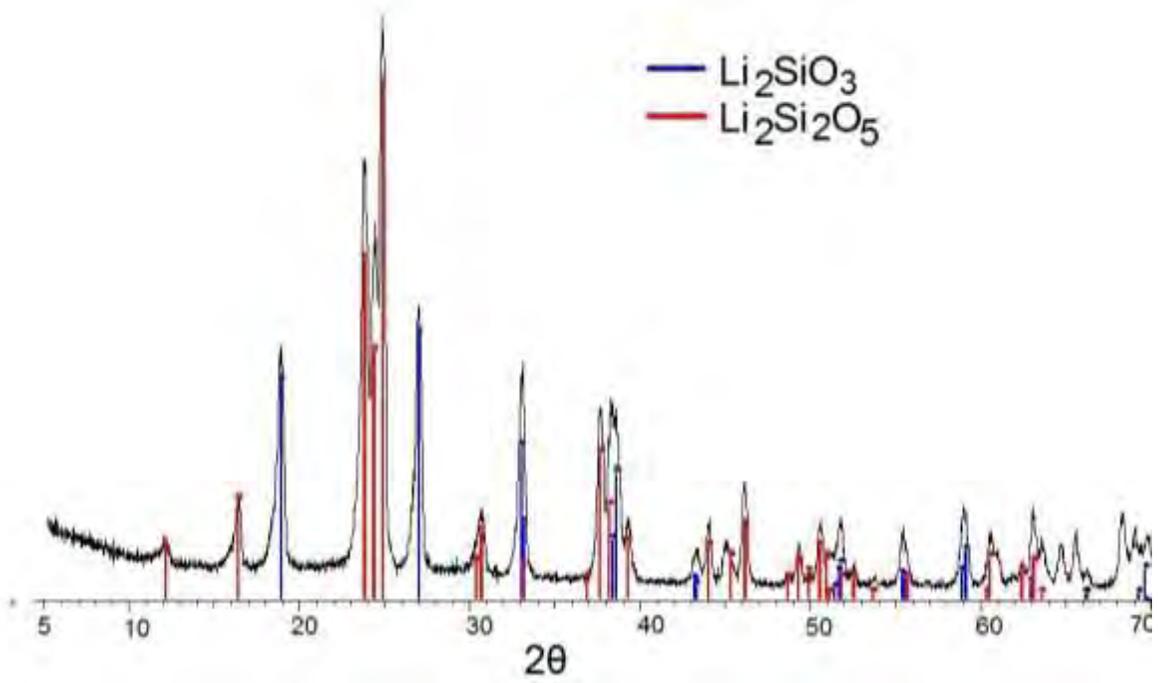
**B2-800, 68% SiO<sub>2</sub>**



**B3-700, 59% SiO<sub>2</sub>**

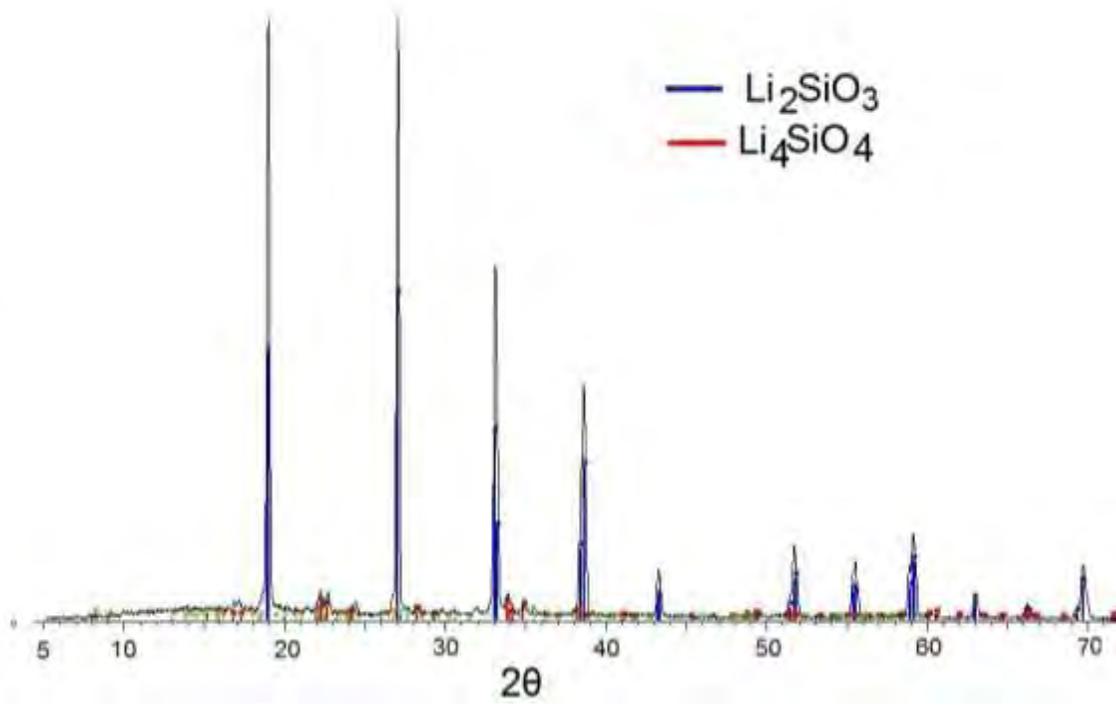


**B3-800, 59% SiO<sub>2</sub>**

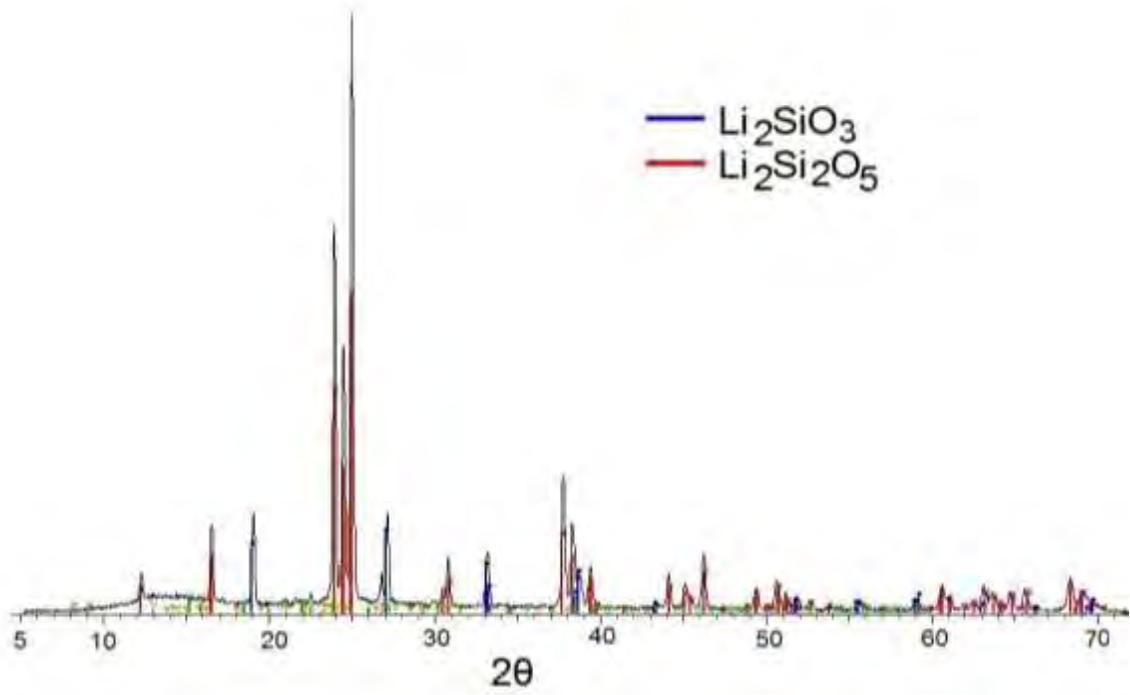


Difracción de rayos X de polvos de las muestras resultantes del procedimiento C:

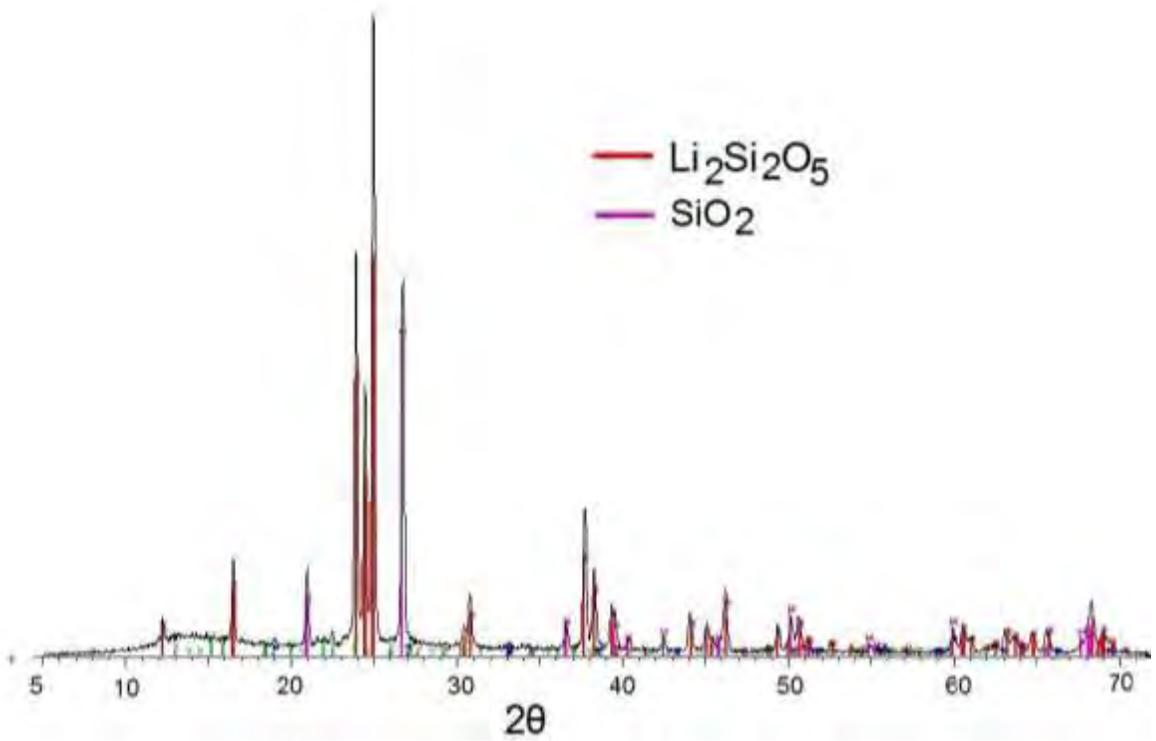
### Li<sub>2</sub>Si



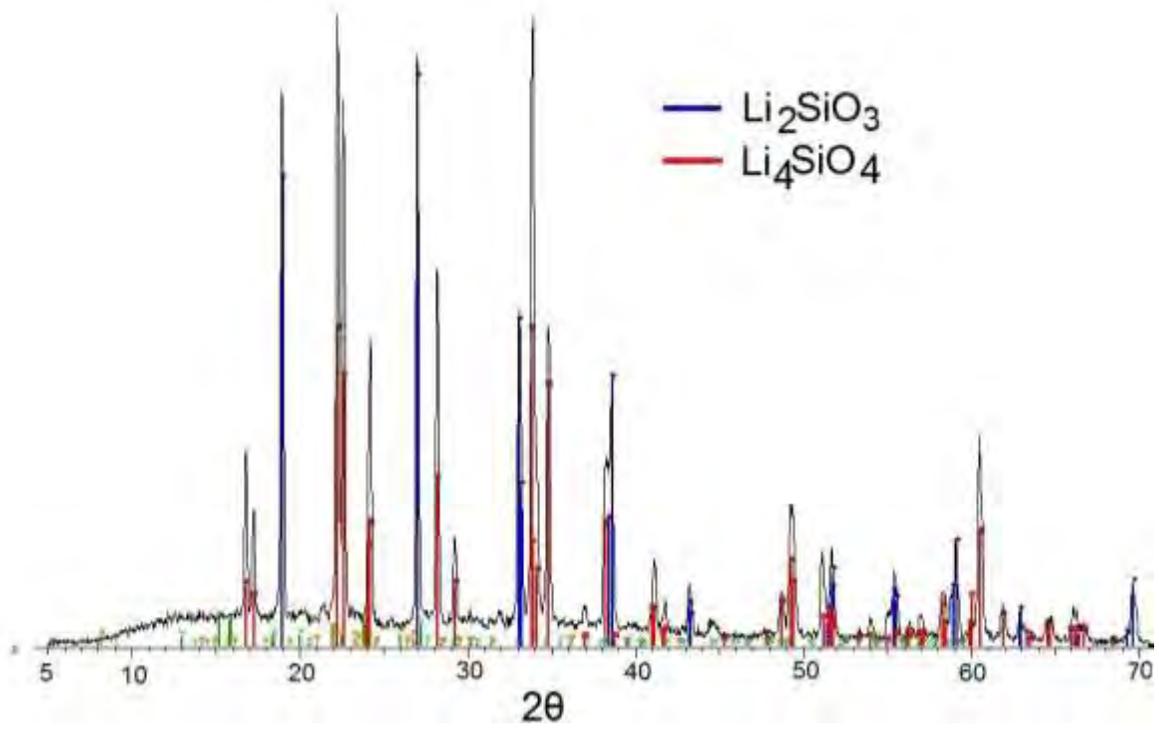
### Li2Si2



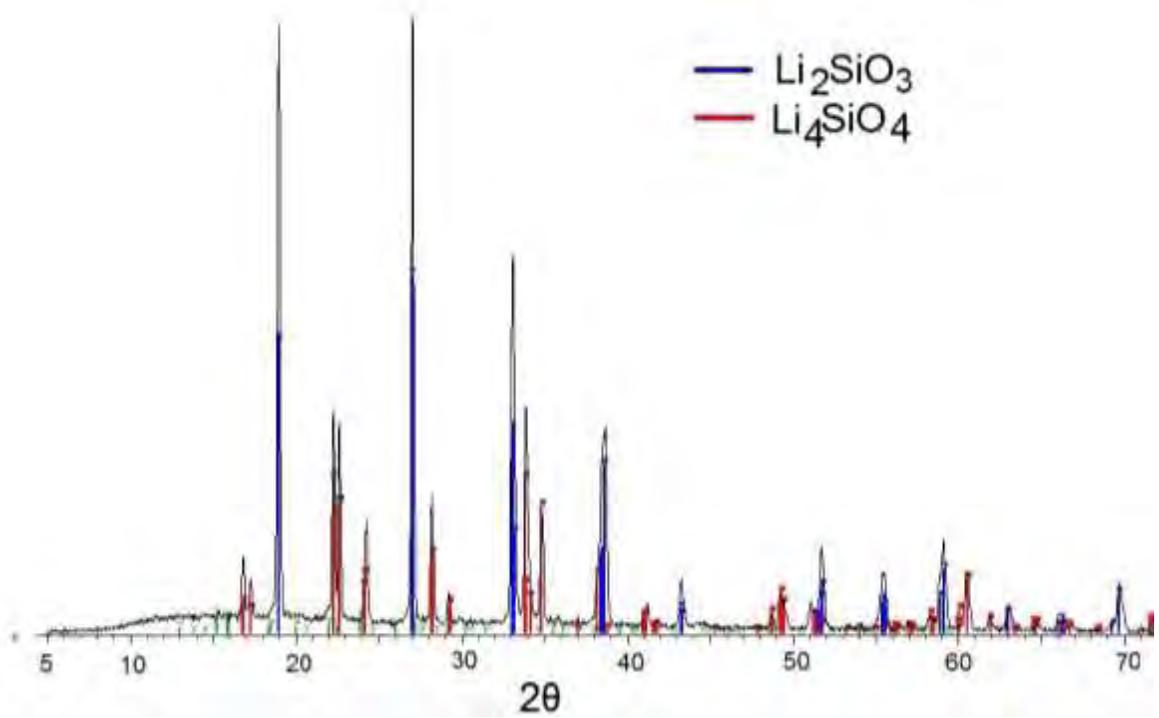
### Li2Si3



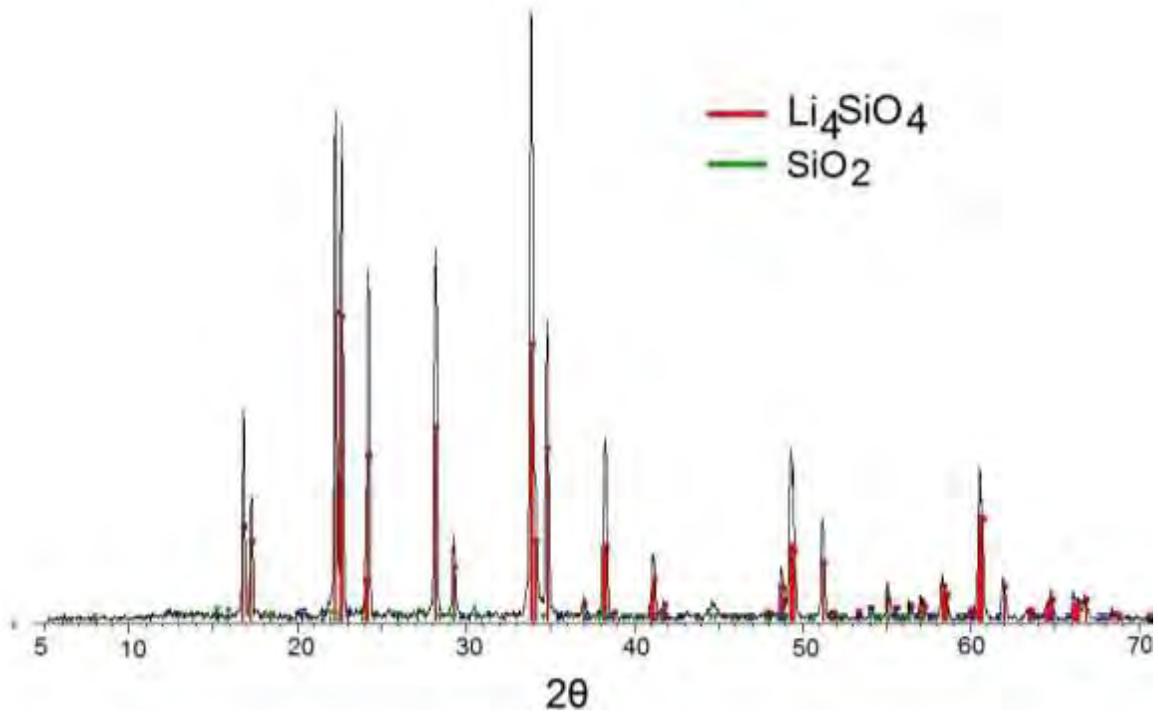
### Li4Si



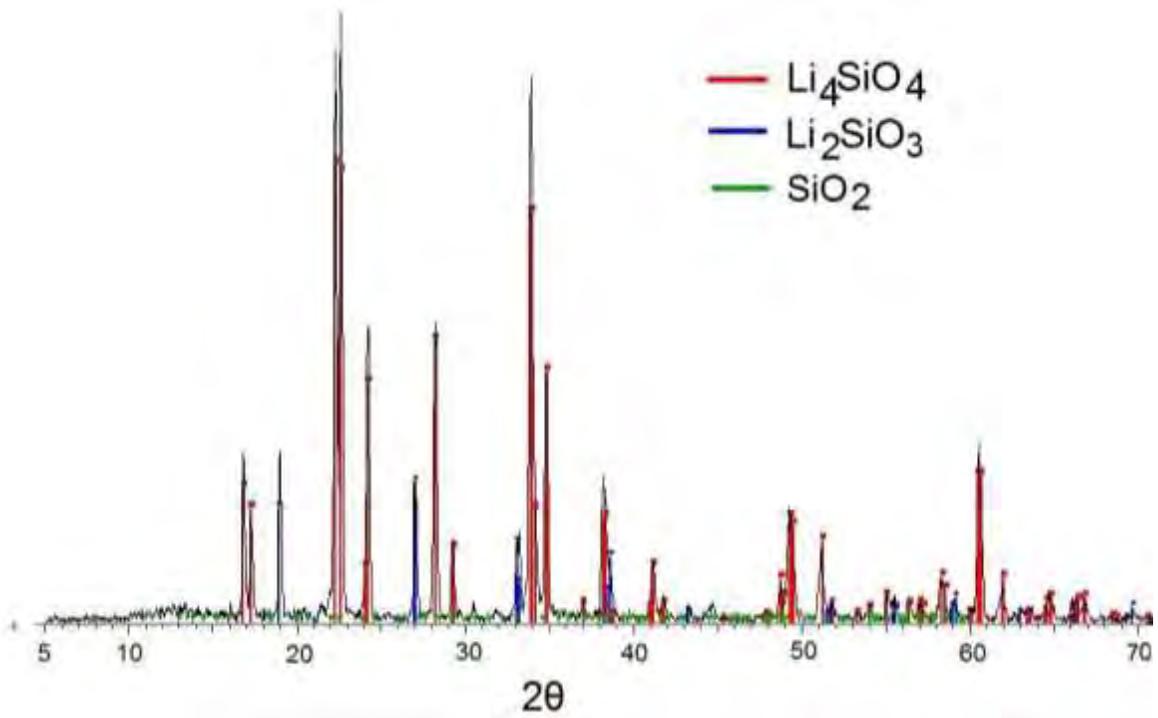
### Li6Si



### Li8Si-A

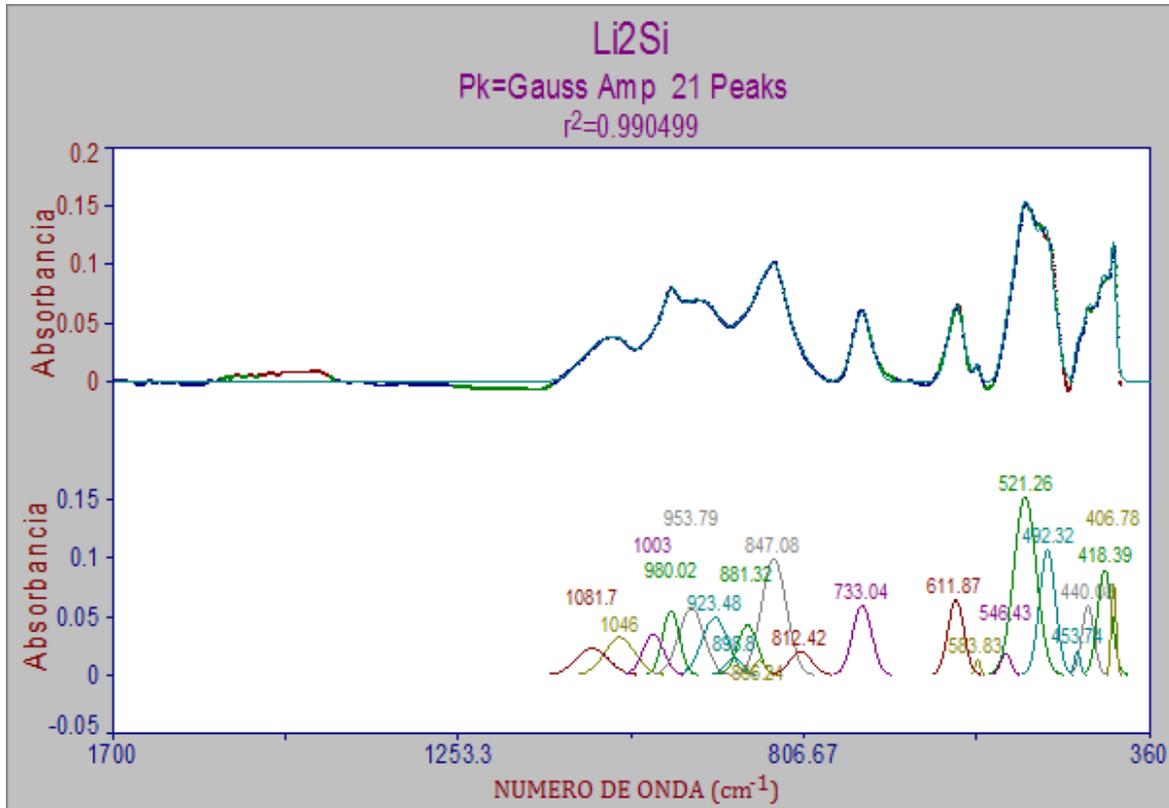


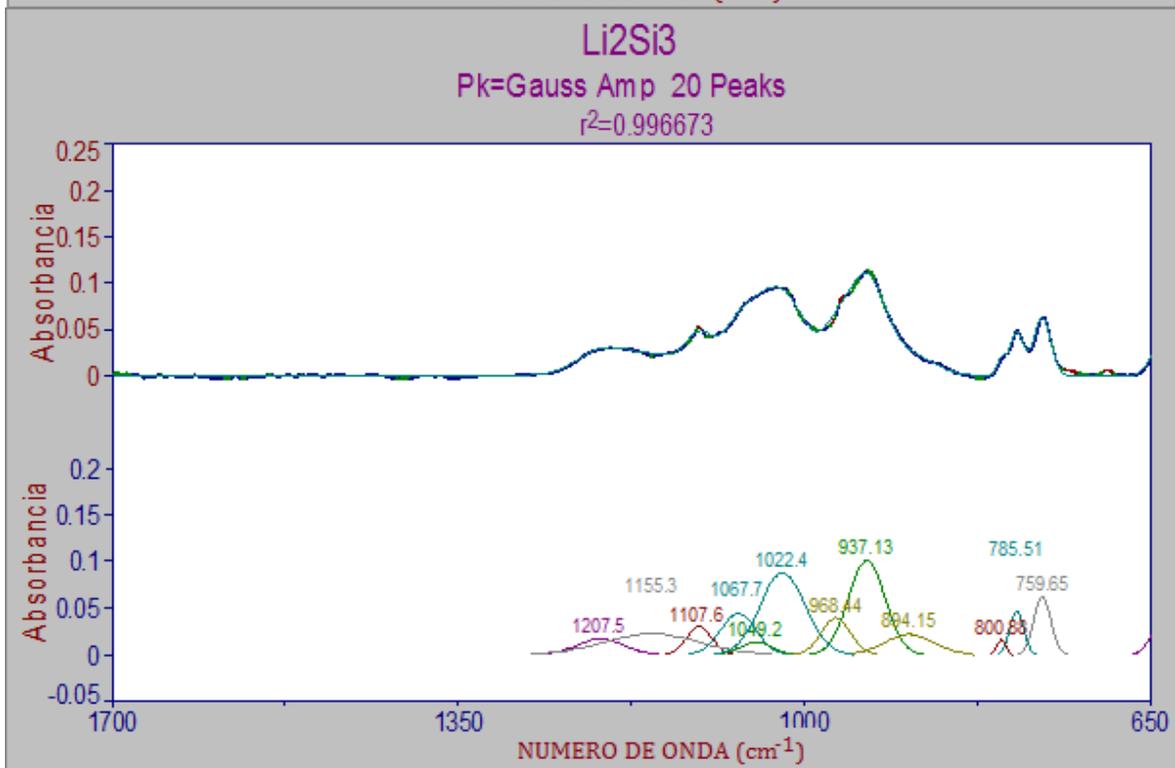
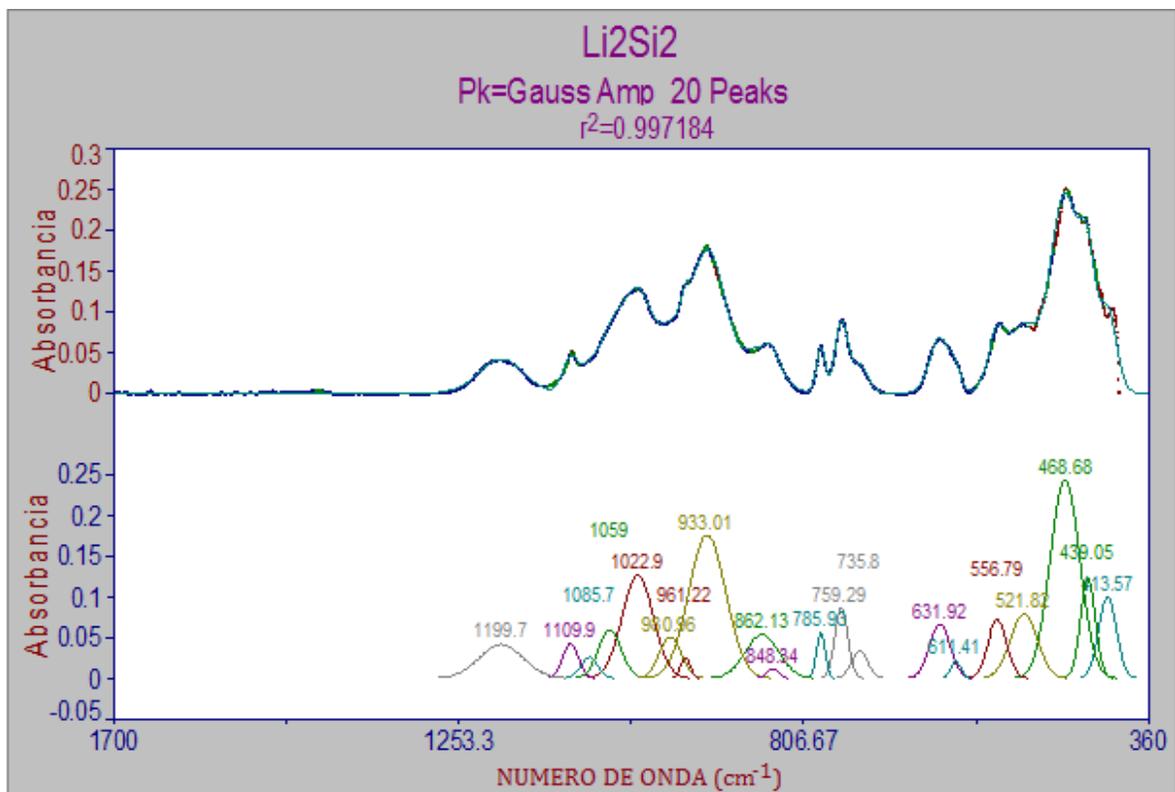
### Li8Si-M

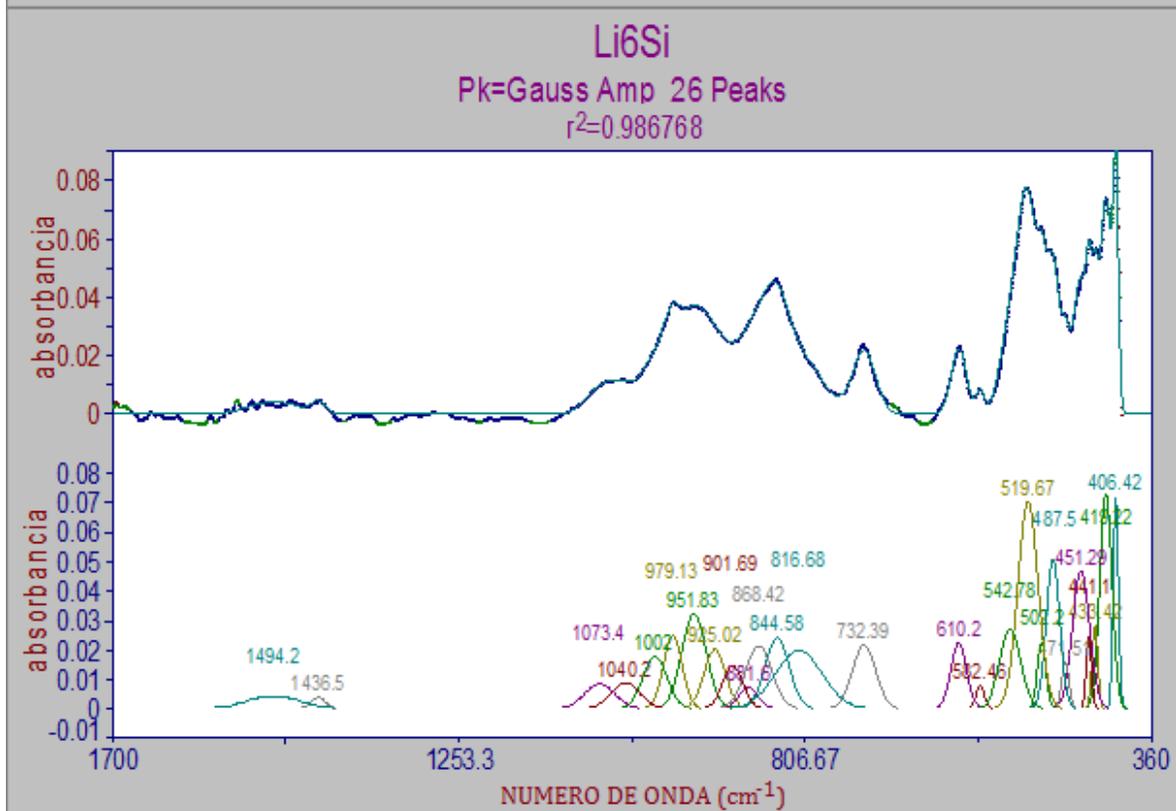
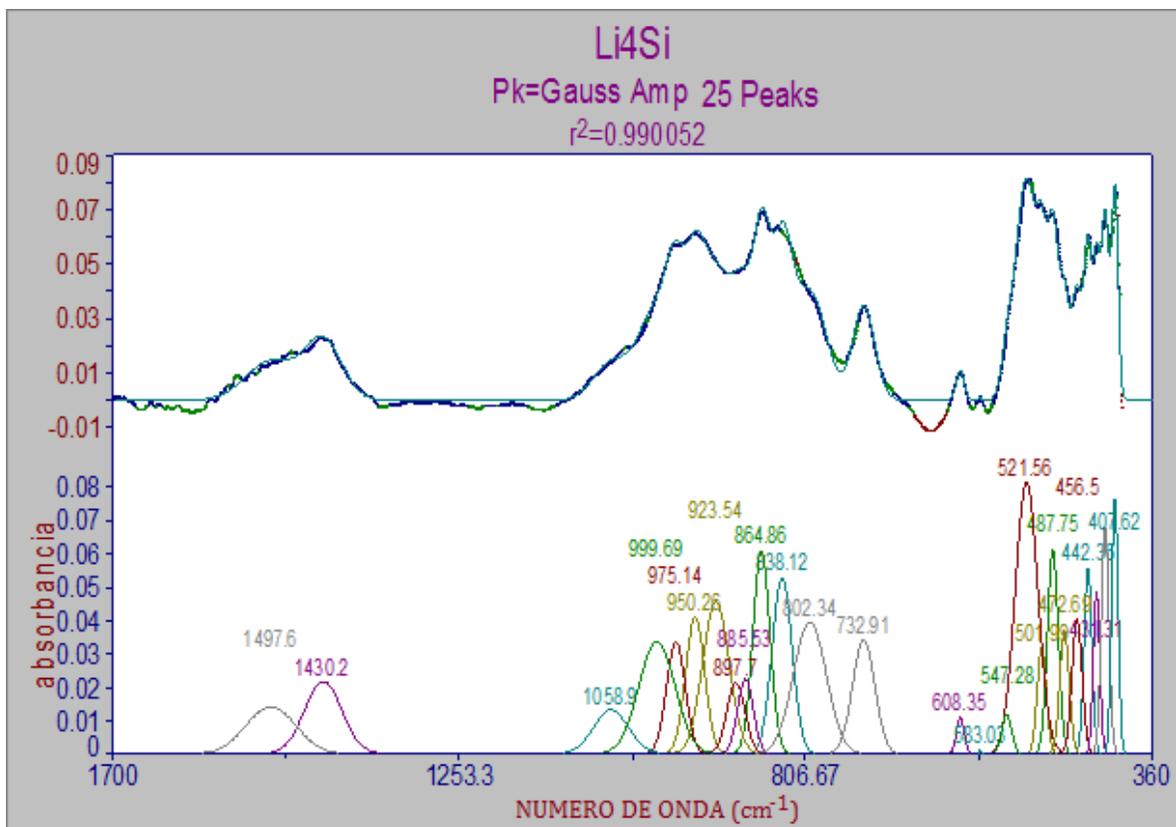


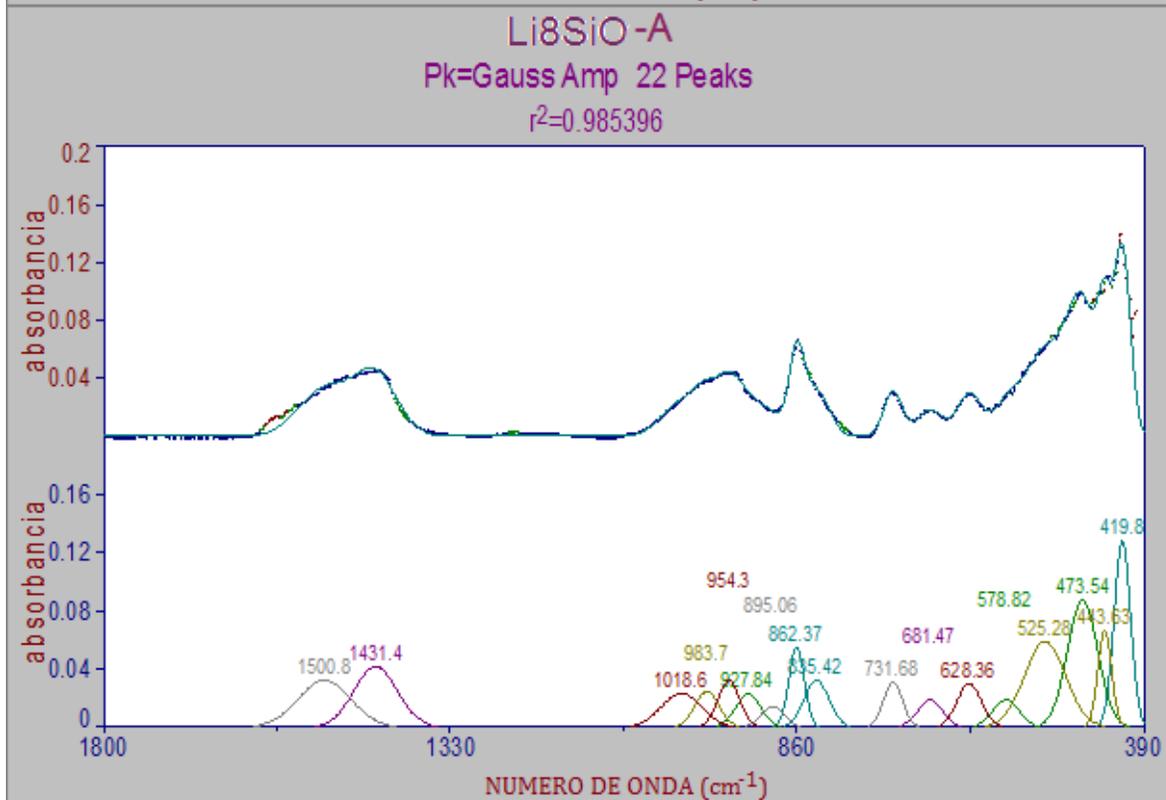
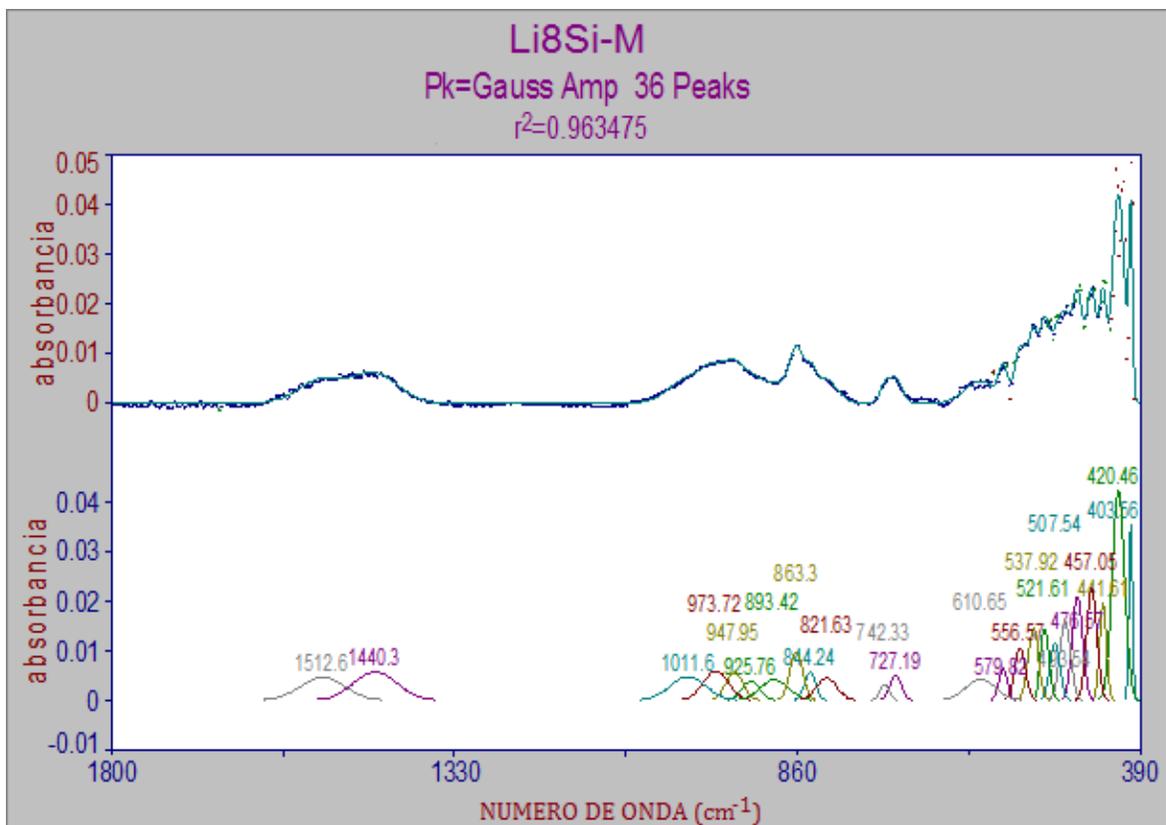
## Anexo B: Espectroscopia Infrarroja.

Espectros de FT-IR obtenidos a partir del programa Peakfit, de las muestras r del procedimiento C









# Bibliografía

- [1] K. Wang, Z. Pengfei, G. Xin, L. Yimin y H. Dongtai, «Enhancement of reactivity in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture,» *Energy Conversion and Management*, vol. 83, pp. 447-454, 2014.
- [2] «Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura,» 19 abril 2017. [En línea]. Available: <http://www.fao.org/economic/est/publications/publicaciones-sobre-el-arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/>. [Último acceso: 06 Marzo 2018].
- [3] A, L. M. Ahumada y J. E. Rodríguez-Páez, «USO DEL  $\text{SiO}_2$  OBTENIDO DE LA CASCARILLA DE ARROZ EN LA SÍNTESIS DE SILICATOS DE CALCIO,» *Revista Académica Colombia*, vol. XXX, n° 117, pp. 581-594, 2006.
- [4] V. H. Reyes Rodríguez, «Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico: Preparación de magnetita/Sílice a partir de cascara de arroz,» Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, México, 2016.
- [5] M. Bhagiyalakshmi, L. Ji Yun, R. Anuradha y H. Tae Jang, «Utilization of Rice Husk Ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to  $\text{CO}_2$  adsorption through TREN/TEPA grafting,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, pp. 928-938, 2010.
- [6] N. A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendariz, M. d. L. Guzmán-Castillo, J. M. Saniger y J. J. Fripiat, «Mesoporous silica from rice hull ash,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 82, pp. 614-619, 2007.
- [7] D. Maldonado Paniagua, «Tesis que para obtener el título de Ingeniera Química. Estudio del efecto de escalamiento en la producción de gel, etapa 1 de la síntesis de silicalita-1 a partir de cenizas de cáscara de arroz,» Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, México, 2014.
- [8] G. A. Carriedo, *La Química Inorgánica en Reacciones*, España: Editorial Sintesis, 2012, pp. 54-56.
- [9] P. C. Soares Jr, E. D. Zanotto, V. M. Forkin y H. Jain, «TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 33, pp. 217-227, 2003.
- [10] Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, D. C. Sourescu, I. C. Romero-Ibarra, D. R. Luebke y J. K. Halley, « $\text{CO}_2$  Capture properties of lithium silicate with different ratios  $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ : an ab initio thermodynamic and experimental approach,» *Physical Chemistry Chemical*

*Physics*, vol. 15, nº 32, pp. 13538-13558, 2013.

- [11] B. Konar, M.-A. Van Ende y I.-H. Jung, «Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li-O, and Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> systems,» *Journal of European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 2189-2207, 2017.
- [12] J. Du y L. R. Corrales, «Characterization of the Structural and Electronic Properties of Crystalline Lithium Silicates,» *J. Phys. Chem. B.*, vol. 110, pp. 22346-22352, 2006.
- [13] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, Cuarta ed., México: Editorial Oxford University Press Harla México, 1997, pp. 787-790.
- [14] K. B. Saad, H. Hamzaoui, A. Labidi y B. Bessaïs, «Growth of lithium silicate crystals inside porous silicon film,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3955-3958, 2008.
- [15] R. I. Smith, R. A. Howie, A. West, A. Aragón-Piña y M. E. Villafuerte-Castrejón, «The structure of Metastable Lithium Disilicate, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,» *Acta Cryst.*, vol. 46, pp. 363-365, 1990.
- [16] X. Lei, J. Wang y K. Huang, «Fast Li-Ion Transportation in Amorphous Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: An Ab Initio Molecular Dynamics Simulation,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, nº 7, pp. A1401-A1407, 2016.
- [17] E. Carella y T. Hernández, «The effect of  $\gamma$ -radiation in Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ceramic breeder blankets,» *Fusion Engineering and Design*, vol. 90, pp. 73-78, 2015.
- [18] V. V. Fomichev y E. V. Proskuryakova, «Vibrational Spectra and Energy Characteristics of the Superionics Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>,» *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 134, pp. 232-237, 1997.
- [19] E. Carella y M. T. Hernandez, «High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis,» *Ceramics International*, vol. 40, pp. 9499-9508, 2014.
- [20] K. Munakata y Y. Yokoyama, «Ab Initio Study of Electron State in Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> crystal,» *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 38, nº 10, pp. 915-918, 2001.
- [21] T. Tang, P. Chen, W. Luo, D. Lou y Y. Wang, «Crystalline and electronic structure of lithium silicates: A density functional theory study,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, pp. 31-38, 2012.
- [22] D. Tranqui, R. D. Shannon, H. Y. Chen, S. Iijima y W. H. Baur, «Crystal Structure of Ordered Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>,» *Acta Cryst.*, vol. B35, pp. 2479-2487, 1979.

- [23] A. Nakagawa , N. Kuwata, Y. Matsuda y J. Kawamura, «Thin Film Lithium Battery using Stable Solid Electrolyte  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Fabricated by PLD,» *ECS Transactions*, vol. 25, nº 36, pp. 155-161, 2010.
- [24] A. Alemi y S. Khademinia, «Part I: lithium metasilicate ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )—mild condition hydrothermal synthesis, characterization and optical properties,» *Int. Nano Lett*, vol. 5, pp. 15-20, 2015.
- [25] G. Mondragón-Gutiérrez , D. Cruz , H. Pfeiffer y S. Bulbulian, «Low Temperature Synthesis of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ : Effect on its Morphological Textural Properties,» *J. Solid State Chem*, vol. 179, pp. 909-911, 2008.
- [26] D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima y H. Pfeiffer, «Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, nº 3, pp. 909-916, 2006.
- [27] F. ElBatan, M. A. Azooz y Y. M. Hamdy , «Preparation and characterization of some multicomponent silicate glasses and their glass-ceramics derivatives for dental applications,» *Ceramics International*, vol. 35, pp. 1211-1218, 2009.
- [28] T. Tang, Z. Zhang, J.-B. Meng y D.-L. Luo, «Synthesis and characterization of lithium silicate powders,» *Fusion Engineering and Desing*, vol. 84, pp. 2124-2130, 2009.
- [29] H. Pfeiffer, P. Bosch y S. Bulbulian, «Synthesis of Lithium Silicates,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 257, nº 3, pp. 309-317, 1998.
- [30] K. Wang, P. Zhao, F. Wang y C. Zheng, «High temperature capture of  $\text{CO}_2$  on lithium-based sorbents from rice husk ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, pp. 301-307, 2011.
- [31] A. Choudhary, B. S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya y P. Chaudhuri, «Synthesis and sintering of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, pp. 440-445, 2014.
- [32] J. Gorinta, A. Choudhary, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri y R. Mazumber, «Synthesis of Lithium Orthosilicate by Solution Combustion Technique and Its Microwave Sintering,» *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 71, nº 4, pp. 229-231, 2012.
- [33] H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean y F. A. Settle, *Métodos Instrumentales de Análisis*, California: Grupo Editorial Iberoamérica S.A de C.V, 1991, pp. 95-98.
- [34] R. T. Morrison y R. N. Boyd, *Química Organica*, Quinta ed., New York: Pearson

Educación, 1998, pp. 564-566.

- [35] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller y F. Armstrong, Química Inorgánica, Cuarta edición ed., Mc Graw Hill, 2006, pp. 169-173.
- [36] I. Tuñón García de Vicuña, «Univèrsitat de València. Departamento de Química Física. Apuntes,» [En línea]. Available: [https://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf). [Último acceso: 18 Enero 2018].
- [37] M. I. Romero Hermida, «Tesis para título de Máster en Tecnología Química y Ambiental: Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO<sub>2</sub> por nanotubos de carbono: un estudio de simulación,» UNIVERSIDAD DE SEVILLA. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, España, 2012.
- [38] J. Coyle, C. Apblett, M. Brumbach, J. Ohlausen y C. Stoldt, «Structural and compositional characterization of RF magnetron cosputtered lithiumsilicates films: From Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to lithium-rich Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 35, nº 6, pp. 061509-1, 061509-7, 2017.
- [39] T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C. S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman y D. E. Day, «Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 4101-4111, 2006.
- [40] T. Nakazawa, D. Yamaki y Noda.K, «A study on irradiation-induced structural change of lithium orthosilicate by infrared spectroscopy analysis with MNDO calculation,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 248, pp. 121-127, 1997.
- [41] X. Li y H. Yang, «Morphology-controllable Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> nanostructures,» *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 4501-4507, 2014.
- [42] M. Nocún y M. Handke, «Identification of Li-O absorption bands based on lithium isotope substitutions,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 596, pp. 145-149, 2001.
- [43] V. Devarajan y H. Shurvell, «Vibrational spectra and normal coordinate analysis of crystalline lithium silicate,» *J. Chem*, vol. 55, pp. 2559-2563, 1977.
- [44] N. J. Coleman, A. P. Hurt y A. Raza, «HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF LITHIUM SILICATE FROM WASTE GLASS,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 51, nº 2, pp. 685-694, 2015.
- [45] J. Ortiz-Landeros, L. Martínez-dlCruz, C. Gómez-Yáñez y H. Pfeiffer, «Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>),»

*Termodinamica Acta*, vol. 515, pp. 73-78, 2011.

- [46] V. D. Khavryuchenko, O. V. Khavryuchenko y V. V. Lisnyak, «Quantum Chemical insight on vibration spectra of silica systems,» *Molecular Simulation*, vol. 33, n° 6, pp. 531-540, 2007.
- [47] N. A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendáriz, J. S. Valente, M. d. L. Guzmán-Castillo, J. Alcaraz, L. Baños, J. M. Saniger Blesa y J. J. Fripiat, «Synthesis of silicalite-1 from organo-silicic gels,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 323, pp. 359-364, 2008.
- [48] N. A. Sánchez-Flores, F. Granados-Correa y S. Bulbulian, «Influence of Textural Properties and Surface Fractal Dimensions on the Cobalt Adsorption Behavior of Rice Hull Ash Prepared via Solid Combustion,» *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, n° 4, pp. 641-648, 2017.
- [49] W. Gary., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, Sausalito, California: University Science Books, 1991, pp. 115-120.
- [50] P. J. Wheatley, *The Determination of Molecular Structure*, Londres: Oxford University Press, 1968, p. 102.
- [51] H. Krüger, V. Kahlenberg y R. Kaindl, «Li<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Crystal structure and Raman spectroscopy,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 922-928, 2007.
- [52] F. Liebau, «Silicates with branch anions: a crystallochemically distinct class,» *American Mineralogist*, vol. 63, pp. 918-923, 1978.
- [53] M. Pozo Rodriguez y M. I. Carreto León, *Minerología aplicada*, España: Thomson, 2008, pp. 85-89.
- [54] H. H. Bauer, G. D. Christian y J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, Boston, Massachusetts: Allyn and Bacon, 1978, pp. 201-222, 331-335.
- [55] «Sigma-ALdrich,» 10 Noviembre 2018. [En línea]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=4499-86-9+cassnumber&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=es&region=MX&focus=product>. [Último acceso: 2018 Marzo 6].
- [56] F. A. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 8va ed., México: LIMUSA Noriega Editoriales, 1999, pp. 472-475.
- [57] R. Chang y W. College, *Química*, Séptima ed., McGraw-Hill, 2003.

- [58] D. Cruz y S. Bulbulian, «Synthesis of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  by a Modified Combustion Method,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, nº 7, pp. 1720-1724, 2005.
- [59] M. Handke y M. Nocún, «Vibrational Spectroscopy of Lithium Silicates and Aluminosilicates in Crystalline Form,» *Progress in Fouier Transform Spectroscopy, Proceeding of the 10th International Conference*, vol. Mikrochimica Acta: Supplementum, nº 14, pp. 507-510, 1997.
- [60] J. C. Melgarejo, J. A. Proenza, S. Galí y X. Llovet, «Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera,» *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. 62, nº 1, pp. 1-23, 2010.
- [61] G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, N. A. Sánchez-Flores, M. L. Guzmán-Castillo, C. López-Franco, J. M. Saninger, F. Hernández-Beltrán y J. J. Fripiat, «Crystallization of Zeolites from Organo-Silicic Colloids,» *Inorganic Chemistry*, vol. 45, nº 8, pp. 3408-3414, 2006.
- [62] L. Rojo, I. Castro-Hurtado, M. C. Morant-Miñana, G. G. Mandayo y E. Castaño, «Enhanced features of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sputtered thin films induced by thickness and annealing time,» *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 1597-1602, 2015.
- [63] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita y M. Rekas, «Structural properties of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{BaCO}_3$  system derived from IR and Raman spectroscopy,» *Journal of Molecular structure*, vol. 596, pp. 151-156, 2001.