



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio comparativo de absorbentes tipo zirconato de litio modificados con carbonatos alcalinos y alcalinotérreos para la captura del CO_2 ”

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LUIS JAIR ORTEGA ROSAS



CIUDAD DE MÉXICO

2023



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: RODOLFO RUIZ TREJO
VOCAL: PROFESORA: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS
SECRETARIO: PROFESOR: JUAN ARTURO MENDOZA NIETO
1ER. SUPLENTE: PROFESORA: AMPARO MAYA ROMERO
2DO SUPLENTE: PROFESOR: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 111 DEL POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM.

ASESOR DE TEMA:

DR. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

SUSTENTANTE:

LUIS JAIR ORTEGA ROSAS

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, particularmente a la **Facultad de Química** y al **Instituto de Investigación de Materiales** por brindarme su infraestructura para desarrollar la investigación presente en este trabajo.

Al **Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto** por darme la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación, por siempre orientarme con sus consejos y vivencias, siendo de gran ayuda en mi camino académico, dándome las herramientas necesarias para desarrollarme como investigador y docente.

Al **Dr. Heriberto Pfeiffer** por permitirme trabajar en su laboratorio, donde se realizó parte de la parte experimental de la tesis.

El presente trabajo se realizó mediante el Programa de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica (**PAPIIT**) **IA-103223** y Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (**PAIP**) **5000-9177**.



**We deliver the present
ATTESTATION to:**

L. Jair Ortega-Rosas, J. Arturo Mendoza-Nieto

**For their participation with the
POSTER
presentation entitled:**

**“Comparative study of lithium zirconate type
absorbents modified with alkali and alkaline
earth carbonates for CO₂ capture”**

in the

**International Conference on Polymers and Advanced
Materials “Polymat-2022”**

Huatulco, Mexico. October 16-21, 2022.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA", with the word "POLYMAT" written in a stylized font below it.

**Prof. Ernesto Rivera Garcia
President of the Organizing Committee**

DEDICATORIAS

La vida me ha bendecido con 4 cuatro padres, **Selene Rosas** y **Luis Ortega**, **Noemi Rosas** y **Adrián Mares**, a ellos les debo todo lo que soy en ámbito personal, académico y profesional, gracias por siempre apoyarme, motivarme y guiarme durante este poco trayecto de vida que llevo, todos mis logros son y serán en honor a ustedes.

A mis 3 hermanas **Fernanda**, **Abril** y **Montserrat**, que siempre me han apoyado en mis decisiones, dándome un punto de vista nuevo y diferente. A mi hermano **Fernando Adrián**, por brindarme continuamente apoyo y motivación, siendo uno de mis mejores amigos.

A las amistades que coseché durante mi estancia en la facultad, **Jordan**, **Marco**, **Arturo**, **Toño**, **Diego** y **Roberto** por todas esas pláticas, por estar ahí cuando los necesitaba, por motivarme a mejorar, a **Diana** y **Montse** por aconsejarme y recordarme que debo ir a mi ritmo, a **Sofía R.** por ayudarme a trascender como persona.

Cambia lo superficial
Cambia también lo profundo
Cambia el modo de pensar
Cambia todo en este mundo

Cambia el clima con los años
Cambia el pastor su rebaño
Y así como todo cambia
Que yo cambie no es extraño

Julio Numhauser.

CONTENIDO

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Contaminación ambiental	3
1.1.1 Aire.....	4
1.1.2 Gases de efecto invernadero y sus efectos en el ambiente	6
1.2 Dióxido de Carbono (CO ₂)	7
1.2.1 Captura	8
1.2.2 Almacenamiento.....	9
1.3 Materiales cerámicos con Litio (Li).....	12
1.3.1 Zirconato de Litio.....	12
1.3.2 Formas de Síntesis.....	13
1.3.3 Estructuras cristalinas del zirconato de litio.....	14
1.3.4 Mecanismo de captura del zirconato de litio.....	16
1.4 Modificaciones estructurales del zirconato de litio y su impacto en la captura de CO ₂	17
1.4.1 Adición de metales alcalinos.....	17
1.4.2 Adición de metales alcalinotérreos	18
1.5 Adsorción de gases en sólidos	19
1.5.1 Fisisorción	20
1.5.2 Quimisorción.....	21
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS.....	22
2.1 HIPÓTESIS	23
2.2 OBJETIVOS	23
2.2.1 Objetivo general	23
2.2.2 Objetivos particulares.....	23
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	24
3.1 Síntesis del zirconato de litio	25
3.1.1 Adición mecánica de carbonatos.....	27
3.2 Técnicas de caracterización	27
3.2.1 Difracción de rayos X por el método de polvos.....	27
3.2.2 Espectroscopía Infrarroja	29
3.2.3 Fisisorción de nitrógeno	30

3.2.3.1 Método BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	32
3.3 Análisis termogravimétrico.....	33
3.4 Análisis cinético.....	34
3.4.1 Modelos cinéticos.....	34
3.4.1.1 Reacción paralelo	35
3.4.1.2 Reacciones consecutivas.....	37
3.4.1.3 Ecuación de Arrhenius.....	39
3.4.1.4 Ecuación de Eyring.....	39
3.4.1.5 Doble exponencial	42
3.4.1.6 Pseudo Orden.....	43
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Caracterización	46
4.1.1 Difracción de rayos X	46
4.1.2 Espectroscopía de infrarrojos	48
4.1.3 Fisisorción de nitrógeno	49
4.2 Captura de dióxido de carbono (CO ₂).....	51
4.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico	51
4.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	54
4.3 Análisis cinético de las isothermas	56
4.3.1 Modelo consecutivo	56
4.3.2 Ecuación de Arrhenius	58
4.3.3 Modelo de Eyring.....	59
4.3.4 Eficiencias	62
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	64
ANEXOS	67
ANEXO 1. Cálculo del área superficial específica (Ecuación de BET).....	67
ANEXO 2. Ajuste cinético a las isothermas de absorción de CO ₂	69
ANEXO 3. Ecuación de Arrhenius	80
ANEXO 4. Modelo de Eyring	81
ANEXO 5. Cálculo de las eficiencias de captura	83
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del aire.	4
Tabla 2. Parámetros de celda unidad para cada sistema de fase cristalina.	28
Tabla 3. Características texturales de los materiales tipo zirconato de litio.	50
Tabla 4. Parámetros ajustados según la ecuación 55.	57
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos por de los ajustes por los modelos de Arrhenius y Eyring para temperaturas bajas.	61
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos por de los ajustes de los modelos de Arrhenius y Eyring para temperaturas moderadas.	61
Tabla 7. Eficiencias normalizadas.	62
Tabla 8. Masas molares de reactivos y productos.	83
Tabla 9. Captura máxima de CO ₂ para cada Isoterma.	83
Tabla 10. Captura máxima para cada Isoterma.	84
Tabla 11. Captura normalizada para cada Isoterma.	84
Tabla 12. Eficiencia para cada Isoterma.	85

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Ciclo de emisiones de contaminantes del aire.	4
Ilustración 2. Tipos de contaminantes ambientales.	5
Ilustración 3. Clasificación de contaminantes del aire.	6
Ilustración 4. Esquema de los Gases de Efecto Invernadero (GEI).	7
Ilustración 5. Principales fuentes de emisión de CO ₂	8
Ilustración 6. Diagrama esquemático de posibles procesos de captura y almacenamiento de CO ₂	8
Ilustración 7. Principales procesos y sistemas de captura de CO ₂	9
Ilustración 8. Métodos de almacenamientos de CO ₂ en formaciones geológicas subterráneas profundas.	10
Ilustración 9. Métodos de almacenamiento oceánico.	11
Ilustración 10. Importancia de LZO en la transformación de la matriz energética y en el desarrollo de tecnologías sostenibles: fusión nuclear, baterías de litio, absorbentes de CO ₂ , biocombustibles, células fotovoltaicas y pilas de combustible aire-H ₂	12
Ilustración 11. Diagrama de fases del sistema binario de Li ₂ O-ZrO ₂	13
Ilustración 12. Estructura cristalina m-Li ₂ ZrO ₃	15
Ilustración 13. Estructura cristalina t-Li ₂ ZrO ₃	15

Ilustración 14. Formación de m-Li ₂ ZrO ₃ por reacción en estado sólido	16
Ilustración 15. Mecanismo de absorción de CO ₂ dentro de una partícula de Li ₂ ZrO ₃ a través de la formación de una doble capa de estado sólido alrededor de la partícula de Li ₂ ZrO ₃ ..	18
Ilustración 16. Diagrama de fases de Li ₂ ZrO ₃ -Li ₂ CO ₃	19
Ilustración 17. Diagrama de fases de m-Li ₂ ZrO ₃ -Li ₂ CO ₃	19
Ilustración 18. Diagrama del proceso de Adsorción-Desorción.....	20
Ilustración 19. Secuencia del proceso de adsorción mediante el método de fisisorción de N ₂	20
Ilustración 20. Adsorción de reactantes sobre la superficie	21
Ilustración 21. Desorción del producto sobre la superficie	21
Ilustración 22. Diagrama de Flujo de la síntesis del Zirconato de Litio.....	26
Ilustración 23. Simetría relacionada con los parámetros de la celda unidad.....	28
Ilustración 24. Vibraciones de tensión.	29
Ilustración 25. Vibraciones de flexión.....	30
Ilustración 26. Clasificación de la IUPAC de Isotermas de adsorción-desorción.....	31
Ilustración 27. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo..	31
Ilustración 28. Zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B.....	33
Ilustración 29. Perfil de concentraciones de reacciones en paralelo	37
Ilustración 30. Perfil de concentraciones de reacciones consecutivas.....	38
Ilustración 31. Diagrama energético de una reacción química.....	40
Ilustración 32. Patrón estándar de DRX para las estructuras tetragonal y monoclinica del Li ₂ ZrO ₃	46
Ilustración 33. Ventana del software OriginPro 8.	69
Ilustración 34. Ruta de acceso para el ajuste de curvas no lineales.....	69
Ilustración 35. Cuadro de diálogo de ajuste de curvas no lineales.	70
Ilustración 36. Selección de categoría en el cuadro de diálogo.....	70
Ilustración 37. Creación de una categoría.	71
Ilustración 38. Cuadro de diálogo para guardar cambios en la categoría creada.	71
Ilustración 39. Escritura del modelo a utilizar para el ajuste de datos.	72
Ilustración 40. Compilación del modelo. Parte 1.	73
Ilustración 41. Compilación del modelo. Parte 2.	73
Ilustración 42. Datos experimentales de tiempo y masa de la muestra tratada a 500 °C.	74
Ilustración 43. Isoterma de absorción a 500 °C.....	74

Ilustración 44. Ruta de acceso al modelo no lineal a utilizar para el ajuste de datos.	75
Ilustración 45. Venta inicial para el ajuste cinético.	75
Ilustración 46. Cuadro de parámetros del modelo cinético.	76
Ilustración 47. Establecimiento de los valores iniciales de los parámetros del modelo.	76
Ilustración 48. Cuadro de dialogo antes de la primera iteración de los parámetros.	77
Ilustración 49. Resultados de la primera iteración.	77
Ilustración 50. Resultados para la iteración de “c”. Parte 1.	78
Ilustración 51. Resultados para la iteración de “c”. Parte 2.	78
Ilustración 52. Visualización del primer ajuste a la isoterma.	78
Ilustración 53. Visualización del último ajuste a la isoterma.	79
Ilustración 54. Cuadro de diálogo para el ajuste.	79
Ilustración 55. Resultados del ajuste.	79

RESUMEN

Se han propuesto diversas alternativas para reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO_2); entre ellas, el uso de cerámicas alcalinas para su captura, evitando su emisión a la atmósfera. Para lograrlo, se han propuesto una gran variedad de materiales alcalinos, cuya síntesis sea tan simple, económica y factible como sea posible. La primera cerámica propuesta en la historia para capturar al CO_2 fue el zirconato de litio (Li_2ZrO_3). [1] Se ha comprobado que esta cerámica no logra una captura de CO_2 superior al 1% en masa. Por ello, en este trabajo se propone la adición de carbonatos alcalinos y alcalinotérreos (K, Na, Ca y Ba) al zirconato de litio, para conseguir un aumento en la captura del CO_2 .

En este trabajo, el Li_2ZrO_3 se sintetizó a partir de acetato de circonio ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_4$) y acetato de litio ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Para la síntesis, los reactivos se mezclaron, calcinaron en dos etapas: (1) 400°C durante 4 h y (2) 900°C por 6 h. Por último, el sólido se dividió en cuatro porciones: la primera se conservó pura; mientras que, al resto de las porciones se le agregó 10% en masa de carbonato de calcio (CaCO_3), bario (BaCO_3) y potasio (K_2CO_3). La caracterización estructural y microestructural de los materiales, a base de zirconato de litio, se realizó mediante DRX, FT-IR y fisisorción de N_2 . Posteriormente, para las pruebas de captura de CO_2 , se realizaron análisis dinámicos e isotérmicos, evaluando la habilidad del material Li_2ZrO_3 puro y de los modificados en el intervalo de $30\text{-}900^\circ\text{C}$, con una rampa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, y un flujo saturado de $60\text{ mL}/\text{min}$ de CO_2 .

Los resultados mostraron que la modificación mecánica con todos los carbonatos no modificó, ni alteró la estructura cristalina base del cerámico de litio. Por su parte, los materiales Na- y K- Li_2ZrO_3 presentaron los valores más altos para el proceso de captura de CO_2 , logrando un valor máximo de 9%wt. con el material modificado con potasio. Caso contrario, los materiales modificados con carbonatos de Ca y Ba, ocasionaron un decremento en la captura del CO_2 , bajando de 3%wt (compuesto puro) a 1 y 2%wt, respectivamente. De entre los carbonatos adicionados mecánicamente al zirconato de litio, la modificación con carbonato de potasio fue la óptima durante el proceso de captura de CO_2 . Específicamente, el estudio cinético desarrollado con base en las isothermas del material K- Li_2ZrO_3 mostraron que este material logró la mejor captura de CO_2 de hasta 20%wt, en el intervalo de temperatura de $450\text{ a }550^\circ\text{C}$, siendo la mejor condición térmica a 450°C .

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas relacionados con el medio ambiente han sido de gran relevancia en la última década, en especial, los vinculados con gases de efecto invernadero (GEI), entre ellos, se encuentra el dióxido de carbono (CO_2) que constituye el 0.04% de los gases presentes en la atmósfera. [2]

En particular, México emitió 683 millones de toneladas de dióxido de carbono en el 2015, correspondientes al 71% de las emisiones totales en nuestro país, seguido del metano (CH_4) con 21%. Del total de las emisiones, 64% correspondieron al consumo de combustibles fósiles; 10% se originaron por los sistemas de producción pecuaria; 8% provinieron de los procesos industriales; 7% se emitieron por el manejo de residuos; 6% por las emisiones fugitivas por extracción de petróleo, gas y minerías y 5% se generaron por actividades agrícolas. [3]

Considerando las elevadas emisiones de CO_2 al medio ambiente, la captura de este GEI, por medio del método absorción, es de las más estudiadas en la actualidad, sobre todo con materiales cerámicos que contienen litio (Li). Uno de los agentes de captura sintéticos de más relevancia en la actualidad es el zirconato de litio (Li_2ZrO_3). [1] Esto se debe a su capacidad de adsorción es significativamente superior en comparación a zeolitas, hidrotalcitas, materiales mesoporosos (sílice pura y formas metálicas); además de no presentar interacción alguna en presencia de nitrógeno. [4], [5]

Por ello, en este trabajo se estudia la posibilidad de aumentar la captura de CO_2 por medio del uso del zirconato de litio modificado con carbonatos con átomos de elementos alcalinos y alcalinotérreos, comparando de forma paralela sus características fisicoquímicas y eficiencias durante el proceso de captura de CO_2 . Siendo el zirconato de litio modificado con carbonato de potasio, el material que presentó la mayor captura de CO_2 a 450°C .

1.1 Contaminación ambiental

La contaminación ambiental se define como la presencia de toda materia, sustancia, sus combinaciones o compuestos, derivados químicos o biológicos; así como, toda forma de energía térmica, radiaciones, vibraciones, ruido, que al ingresar o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora o fauna o cualquier elemento ambiental, alteran o modifican su composición y afectan a la salud y bienestar del ser humano. [6]

1.1.1 Aire

El aire es el resultado de una mezcla de elementos y compuestos gaseosos o líquidos presentes en la atmósfera (tabla 1). Sus principales componentes son el nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, neón, helio, entre otros (ozono, argón, vapor de agua u óxidos de azufre). [7]

Tabla 1. *Composición química del aire.*

Componente	%Volumen
N ₂	78.08
O ₂	20.95
Ar	0.93
Otros	0.04

Teniendo en cuenta lo presentado en la tabla 1, se debe de anexar en “otros”, componentes minoritarios en la atmósfera, tales como partículas en suspensión (aerosol marino y terrígeno, bacterias, polen, etc.).

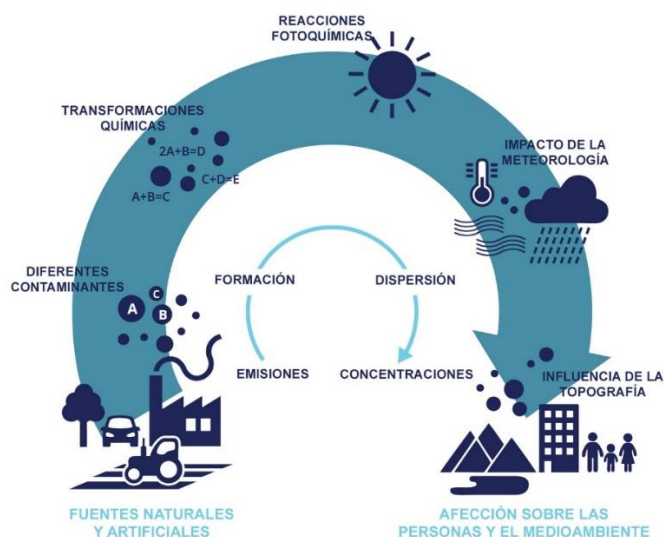


Ilustración 1. *Ciclo de emisiones de contaminantes del aire.* Fuente: Agencia Europea de Medio Ambiente CC BY 2.5 DK.

En particular, la contaminación del aire va directamente relacionada con problemas ambientales, el smog, efecto invernadero, lluvia ácida y la disminución de la capa de ozono. Las emisiones de contaminantes del aire afectan tanto al medioambiente como a la salud de

las personas, como se muestra en la ilustración 1. Las fuentes de contaminación se dividen en dos tipos:

- **Fuentes naturales** (incendios forestales que ocurren de manera natural, así como, a las descargas eléctricas, erupciones volcánicas y respiración anaerobia). [8]
- **Fuentes antropogénicas** (actividad industrial, el uso de vehículos, la generación de energía principalmente por la quema de combustibles fósiles): [9]
 - **Fuentes fijas:** En el lenguaje usado en contaminación del aire se define como un punto fijo de emisión de contaminantes en grandes cantidades, generalmente de origen industrial. [10]
 - **Fuentes móviles:** Cualquier máquina, aparato o dispositivo emisor de contaminantes a la atmósfera, al agua y al suelo que no tiene un lugar fijo. Se consideran fuentes móviles todos los vehículos como automóviles, barcos, aviones, entre otros. [11]
 - **Fuentes aéreas:** Incluyen una o varias actividades distribuidas en un área determinada, cuyas contribuciones particulares, a diferencia de las fuentes fijas puntuales, no pueden identificarse y evaluarse de forma precisa. [11]

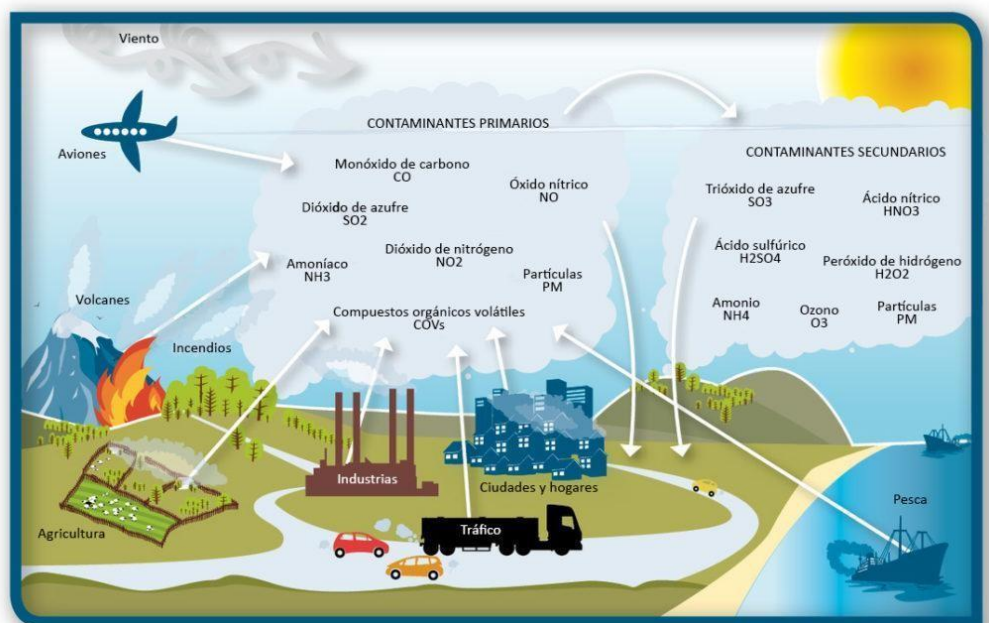


Ilustración 2. Tipos de contaminantes ambientales. *Envira IOT. (2021).*

Los contaminantes del aire pueden ser clasificados en dos categorías, primarios o secundarios como se muestra en la ilustración 2, esto en función del origen de sus emisiones a la atmósfera por fuentes naturales, actividades humanas o a interacciones químicas de los contaminantes secundarios: [12].

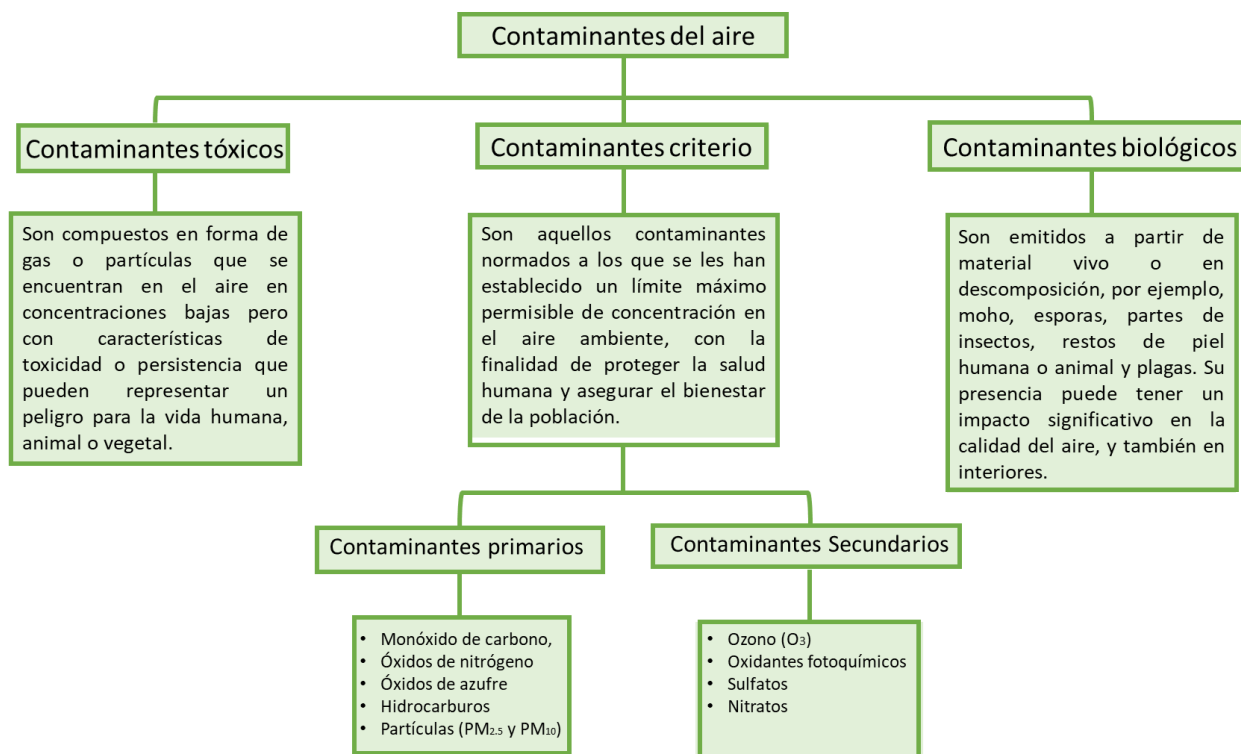


Ilustración 3. Clasificación de contaminantes del aire.

Actualmente, el aumento de los niveles de contaminación en el aire ha despertado el interés por investigar el vínculo existente entre la calidad del aire y sus posibles efectos en la salud humana, dependiendo del tipo de contaminante (ver ilustración 3). Se ha encontrado una amplia evidencia sobre los efectos que la contaminación del aire tiene sobre la salud de la población, en términos de mortalidad y morbilidad.

1.1.2 Gases de efecto invernadero y sus efectos en el ambiente

Un gas de efecto invernadero se refiere a cualquier constituyente gaseoso de la atmósfera que tiene la capacidad de absorber y reemitir radiación infrarroja (IR). Estos gases pueden clasificarse por generación natural o por emisión relacionada con las actividades socioeconómicas del hombre (INECC, 2006). [3] Los gases de efecto invernadero se muestran en la Ilustración 4:

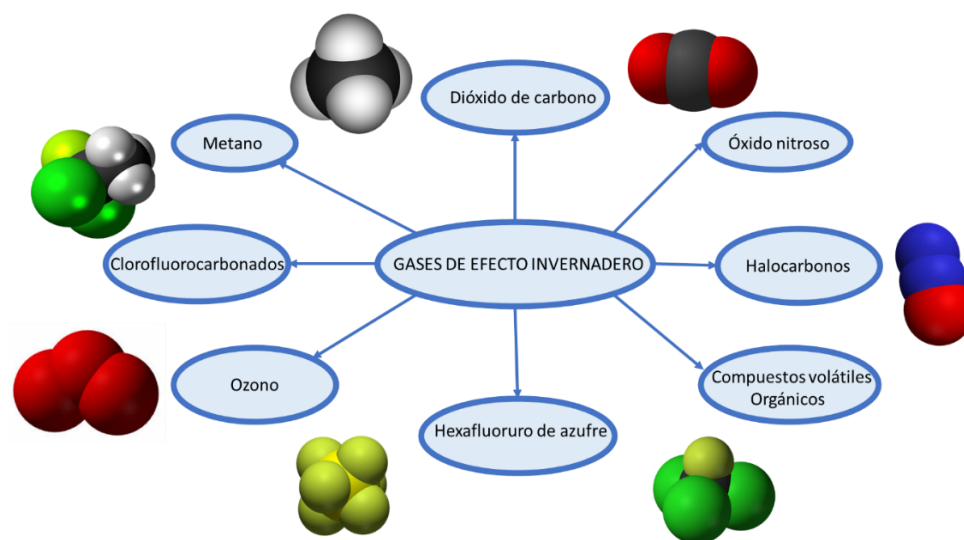


Ilustración 4. Esquema de los Gases de Efecto Invernadero (GEI).

Los gases de efecto invernadero (GEI) se emiten tanto por fuentes naturales como por las actividades humanas, dentro de las cuales la más importante es la quema de combustibles fósiles. La actividad industrial basada en el uso del petróleo y de carbón ha aumentado desde la revolución industrial (siglo XVIII), causando que el nivel de CO_2 presente en la atmósfera se dispare y provoque el fenómeno conocido como efecto invernadero intensificado. En consecuencia, alterando la adsorción, dispersión y emisión de la radiación dentro de la atmósfera y en la superficie de la tierra, impidiendo que los rayos del sol salgan de la tierra, impactando directamente en el aumento en la temperatura de la atmósfera terrestre y de los océanos en las últimas décadas. [13]

1.2 Dióxido de Carbono (CO_2)

El CO_2 es el principal gas de efecto invernadero de larga duración en la atmósfera. Se emite principalmente por la quema de combustibles fósiles, tanto en grandes unidades de combustión, como las que se utilizan para la generación de energía eléctrica, como en fuentes distribuidas más pequeñas, como motores de automóviles, procesos industriales y de extracción de recursos, así como se muestra en la ilustración 5. [14] En consecuencia, los temas ambientales relacionados con el CO_2 son de gran relevancia para la investigación, abarcando diversas áreas, tales como: 1) el desarrollo de nuevas formas monitoreo de emisiones de contaminantes a la atmósfera, 2) el vínculo entre el desarrollo de un país y sus

emisiones de CO₂ (dependencia de energías fósiles), 3) el impacto de la lluvia y 4) el suelo en el transporte de CO₂ a la atmósfera. Por tanto, es importante innovar en el desarrollo de nuevos materiales para la captura y almacenamiento.

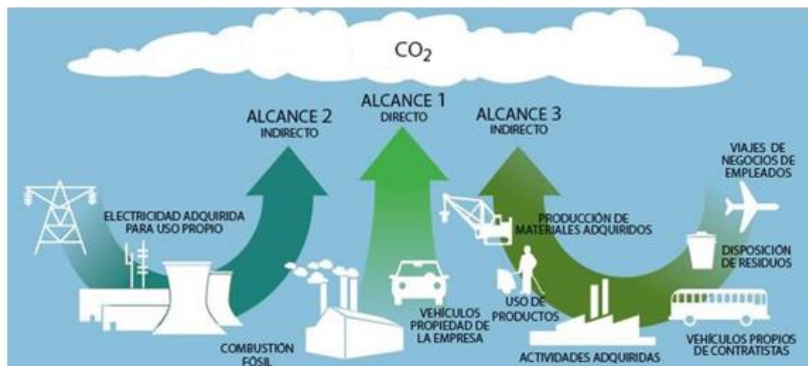


Ilustración 5. Principales fuentes de emisión de CO₂. Adaptado de GHG Protocol Standard (2018).

1.2.1 Captura

Los procesos de captura también se han utilizado para obtener cantidades comercialmente útiles de CO₂, a partir de corrientes de gas de combustión generadas por la combustión de carbón o gas natural. Sin embargo, hasta la fecha, no ha habido aplicaciones de captura de CO₂ en centrales eléctricas grandes como se muestra en la ilustración 6.

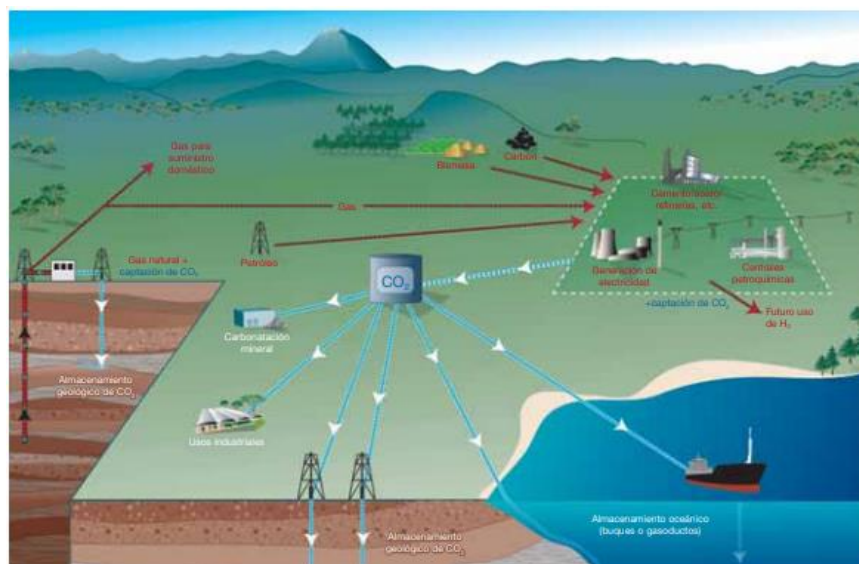


Ilustración 6. Diagrama esquemático de posibles procesos de captura y almacenamiento de CO₂. Retomado de Carbon dioxide capture and storage (2005).

Existen tres enfoques principales para capturar el CO₂ generado a partir de un combustible fósil primario (carbón, gas natural o petróleo), biomasa o mezclas de estos combustibles (ver ilustración 7):

- Los sistemas de postcombustión separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por la combustión del combustible primario en el aire.
- Los sistemas de combustión de oxicombustible utilizan oxígeno (O₂) en lugar de aire para la combustión del combustible primario para producir un gas de combustión, principalmente conformado por vapor de agua y CO₂.
- Los sistemas de precombustión procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste principalmente “gas de síntesis”, constituido por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂).

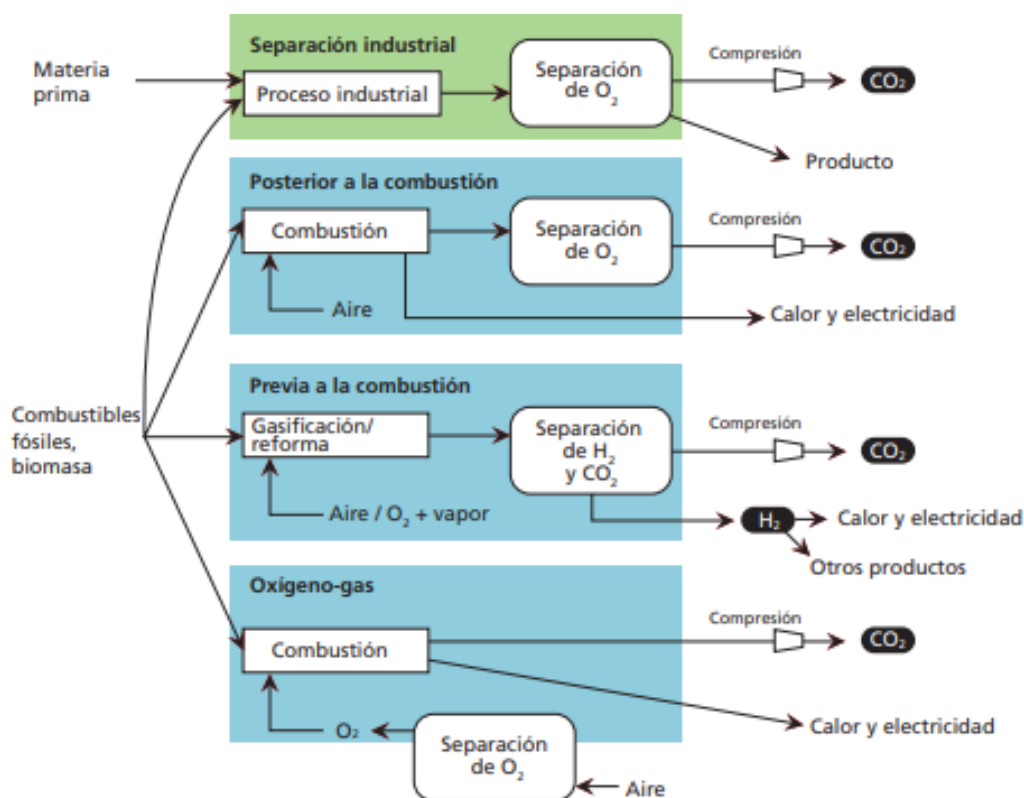


Ilustración 7. Principales procesos y sistemas de captura de CO₂. [15]

1.2.2 Almacenamiento

Existen diversas formas de almacenamiento geológico de CO₂, como lo son: yacimientos de hidrocarburos agotados, formaciones geológicas profundas con un alto

contenido de sales disueltas (acuíferos salinos profundos); además de capas de carbono no comerciables. [16] Se pueden encontrar una serie de mecanismos de confinamiento de CO_2 , las cuales se desarrollan en las formaciones geológicas previamente mencionadas. Estos mecanismos son:

- Confinamiento estructural o estratigráfico
- Mecanismos hidrodinámicos
- Residual
- Confinamiento por solubilidad
- Confinamiento mineral

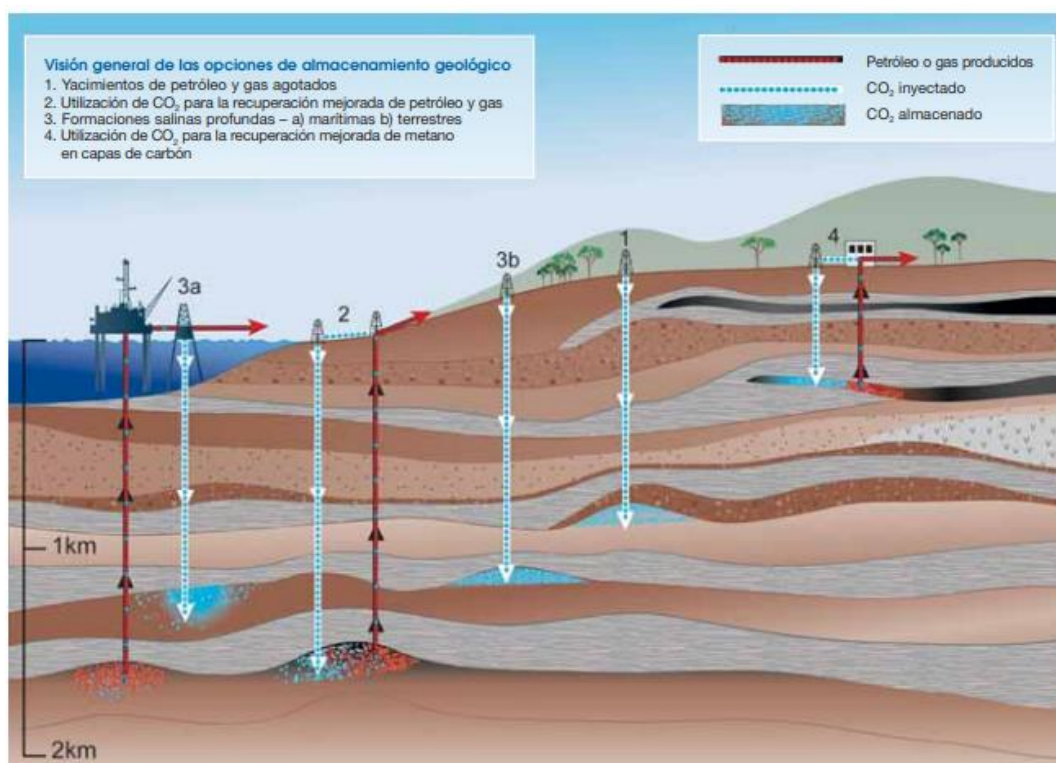


Ilustración 8. Métodos de almacenamientos de CO_2 en formaciones geológicas subterráneas profundas. Retomado de Carbon dioxide capture and storage (2005).

Gran parte del CO_2 que se inyecta para la recuperación mejorada de petróleo, se produce a partir de este último, del cual es separado y luego inyectado de nueva cuenta, este proceso es ejemplificado en la ilustración 8. Al final del proceso de recuperación del petróleo, el CO_2 puede ser retenido en diferentes tipos de yacimientos geológicos, que a continuación se describen. [16]

Particularmente, en la naturaleza se encuentran yacimientos naturales, donde el CO_2 ha permanecido almacenado durante miles de años, siendo análogos a los almacenamientos artificiales. Estos yacimientos naturales se consideran como candidatos a futuros lugares de almacenamiento geológico. El estudio de estos sistemas permite la adaptación y el desarrollo de metodologías y técnicas de monitorización que se pueden aplicar al almacenamiento geológico. Debido a que el dióxido de carbono es soluble en el agua, se producen intercambios naturales de CO_2 entre la atmósfera y las aguas en la superficie oceánica hasta que se alcanza un equilibrio. Si la concentración atmosférica de CO_2 aumenta, el océano absorbe CO_2 adicional gradualmente. Por ello, otro tipo de almacenamiento de CO_2 es el oceánico, el cual consiste en inyectar CO_2 en los fondos oceánicos (a más de 1,000 m de profundidad), consiguiendo así que el gas quede aislado de la atmósfera de la tierra durante cientos de años. El proceso inicia con el transporte de CO_2 por gasoductos o busques de almacenamiento oceánico, donde se inyecta en una columna de agua del océano o de los fondos marinos, tal como se muestra en la ilustración 9. [16]

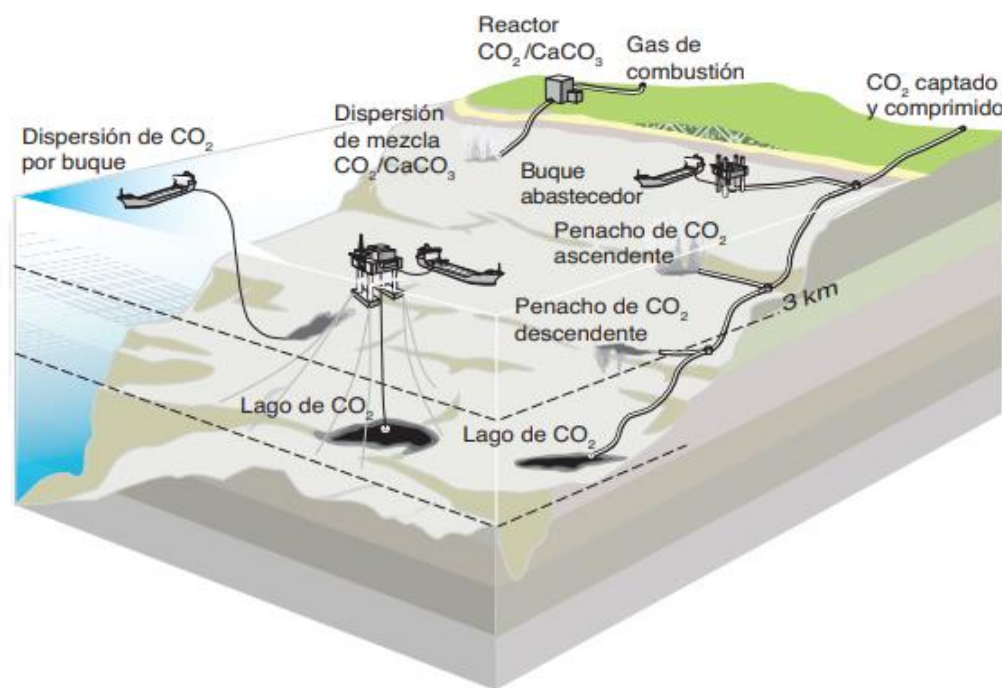


Ilustración 9. Métodos de almacenamiento oceánico. Retomado de Carbon dioxide capture and storage (2005).

Por ello, la importancia de experimentar y desarrollar nuevos materiales dirigidos a la captura y almacenamiento CO_2 , algunos de estos materiales son los cerámicos.

1.3 Materiales cerámicos con Litio (Li)

La captura de dióxido de carbono por medio del método absorción es de las técnicas más estudiadas para la eliminación del CO_2 de corrientes gaseosas. Actualmente, los materiales cerámicos son los más empleados (ver ilustración 10), ya que poseen propiedades óptimas en los procesos de captura de CO_2 a altas temperaturas, específicamente las cerámicas alcalinas, principalmente las que contienen litio. Por ejemplo, el cuprato de litio (Li_2CuO_2), zirconato de litio (Li_2ZrO_3), ferritas de litio (LiFeO_2 y Li_5FeO_4), cobaltato de litio (Li_6CoO_4), ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), entre otros. Este último, al interactuar con átomos metálicos de Nd, Na/K o Na/Br modificaron su estructura cristalina e intensificaron sus propiedades de captura. También, se tiene el caso de los itriatos de litio, cerámicos que reportaron una captura de CO_2 de hasta el 16%wt. [17]



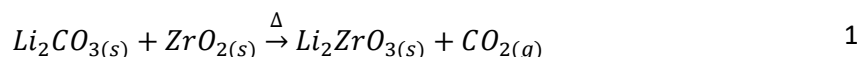
Ilustración 10. Importancia de LZO en la transformación de la matriz energética y en el desarrollo de tecnologías sostenibles: fusión nuclear, baterías de litio, absorbentes de CO_2 , biocombustibles, células fotovoltaicas y pilas de combustible aire- H_2 . [17]

1.3.1 Zirconato de Litio

Uno de los agentes de captura sintéticos de más relevancia en la actualidad es el zirconato de litio (Li_2ZrO_3). [18] Esto se debe a que su capacidad de adsorción es significativamente

superior en comparación a zeolitas, hidrotalcitas, materiales mesoporosos, además de su nula interacción en presencia de nitrógeno. Aunado a esto, se ha encontrado que en presencia de átomos metálicos su captura de CO₂ aumenta significativamente. [19]

La formación del zirconato de litio presenta la siguiente reacción química:



Cabe mencionar, el zirconato de litio presenta distintos tipos de estructuras (cubica, tetraédrica, monoclinica), las cuales están en función de la temperatura de reacción y de la cantidad de óxido de zirconio (ZrO₂) presente durante la síntesis del material, como se puede observar en la ilustración 11.

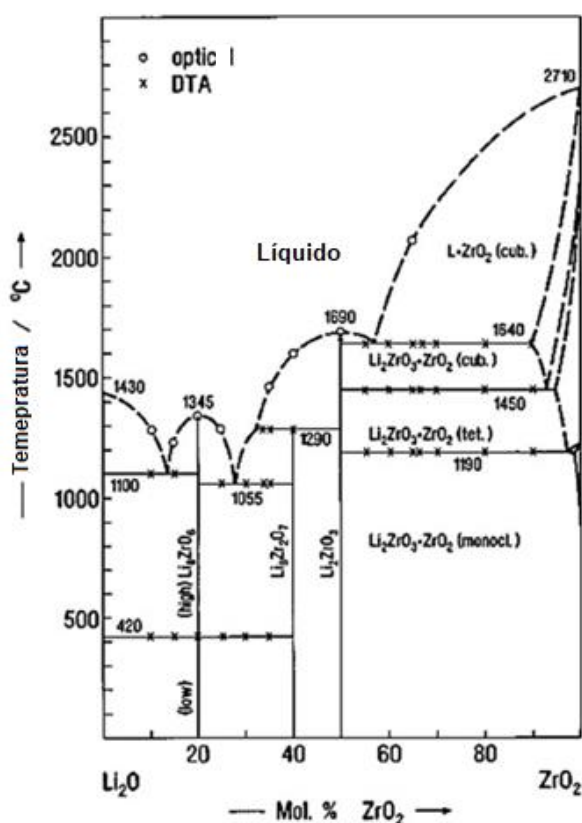


Ilustración 11. Diagrama de fases del sistema binario de Li₂O-ZrO₂. [17]

1.3.2 Formas de Síntesis

Existen diversos mecanismos de síntesis para obtener al zirconato de litio, tales como, la hidrólisis ácida o básica a partir de nitratos, mezcla de polvos (policristales tetragonal-zirconia estabilizados con magnesia, carbonatos de Li y K), coprecipitación, sol-gel,

combustión y reacciones de estado sólido, donde es posible doparlo partiendo de carbonatos, por ejemplo, con carbonato de potasio (KCO_3).

A continuación, se describen algunos de estos métodos de síntesis para el zirconato de litio:

- Hidrólisis ácida: a partir de nitrato de zirconilo y nitrato de litio, disueltos en agua destilada. A esta solución se le añade lentamente ácido nítrico (HNO_3), con el fin de tener un pH en el intervalo de 1-2. Por último, se debe de calcinar el polvo a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. [20]
- Sol-gel: como primer paso se obtiene ZrO a partir de alcóxido con agua, añadiendo lentamente una mezcla de alcohol isopropílico y propóxido de zirconio (IV), a esta mezcla se le vertió ácido nítrico (HNO_3) 1 M y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. La mezcla se calentó a 90°C con agitación y se mantuvo durante 3 h (el volumen se mantuvo añadiendo agua). [21]
- Coprecipitación: Se mezclan y disuelven cantidades estequiométricas de carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de potasio (K_2CO_3) y acetato de circonio ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$), para obtener la solución sólida nominal. Cada solución se agita en agua durante 2 h. Luego, la solución se calienta a $70\text{ }^\circ\text{C}$ hasta quedar solamente el precipitado. Finalmente, los polvos se trataron térmicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. [19]
- Estado sólido: Se lleva a cabo a partir de ZrO_2 sólido y Li_2CO_3 en estado líquido, se disolvieron por completo en una solución acuosa de ácido acético. Posteriormente, se añadió a la solución la suspensión coloidal de nanopartículas de ZrO_2 , se agitó la mezcla hasta obtener una pasta espumosa. Finalmente, el material se secó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y se calcinó a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. [22], [23]

1.3.3 Estructuras cristalinas del zirconato de litio

Existen dos tipos de fases para el zirconato de litio, las cuales están relacionadas con la temperatura en la que se desarrolló la síntesis del material. Estudios han demostrado que es posible la obtención de una fase estable de Li_2ZrO_3 , la cual es una estructura cristalina monoclinica ($\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, ilustración 12) y una segunda fase tetragonal ($\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$, ilustración 13). Inicialmente a temperaturas de aproximadamente $700\text{ }^\circ\text{C}$, la fase $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ predomina, y al superar esta temperatura comienza la conversión a $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, alcanzando la

transformación por completo a 900 °C. Además, el tamaño de las partículas aumenta al calentar a 750 °C, en paralelo al proceso de conversión de fase t-Li₂ZrO₃ a m-Li₂ZrO₃. [24]

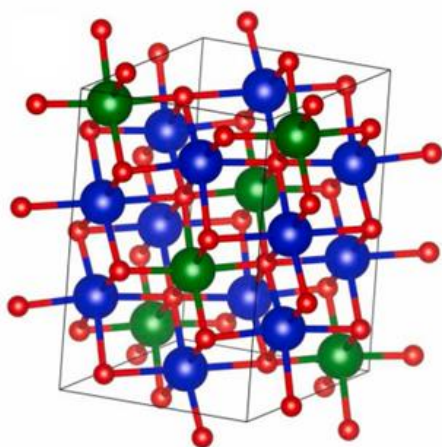


Ilustración 12. Estructura cristalina m-Li₂ZrO₃
(Azul = Li, Rojo = O, Verde = Zr). [17]

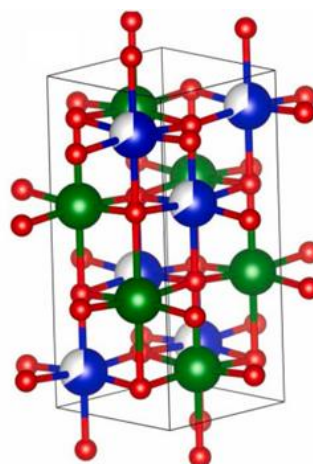


Ilustración 13. Estructura cristalina t-Li₂ZrO₃
(Azul = Li, Rojo = O, Verde = Zr). [17]

Un modelo de reacción microscópica de la formación de m-Li₂ZrO₃, propuesto por Yasnó et al. [25], indica que, durante el proceso de calcinación, el carbonato de litio se funde encerrando las partículas de óxido de zirconio, ocasionando que al reaccionar estos dos componentes se forme una capa tetragonal de Li₂ZrO₃ y Li₆ZrO₇ en la superficie, liberando CO₂, el cual se difunde a través del Li₂CO₃ fundido. Este proceso es continuo con la difusión de Li⁺, a través de la cubierta hasta el núcleo de ZrO₂, creando e incrementando una capa de producto, con el fin de completar la formación del zirconato de litio. Al incrementar la temperatura se favorece la transición de fase de Li₂ZrO₃ tetragonal a monoclinica, produciendo la descomposición del Li₆ZrO₇ para liberar Li₂O, dando como resultado la formación m-Li₂ZrO₃ puro en la muestra. Este proceso se representa en la ilustración 14.

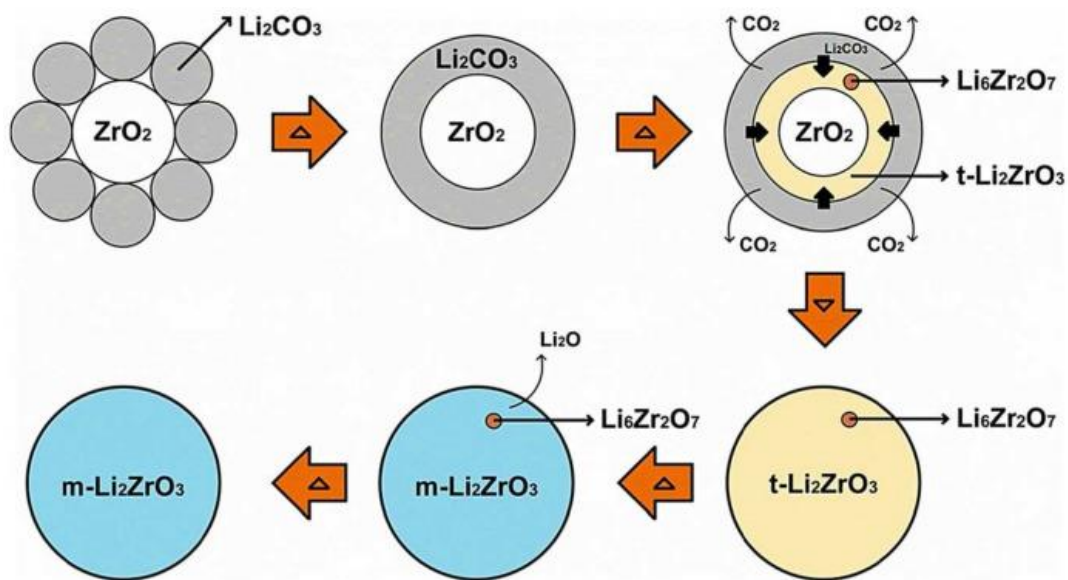


Ilustración 14. Formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ por reacción en estado sólido. [18]

1.3.4 Mecanismo de captura del zirconato de litio

La absorción de CO_2 se origina de la reacción química entre las moléculas de CO_2 y los iones Li^+ derivados de compuestos cerámicos tipo $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$. Por lo tanto, la reactividad y la capacidad de absorción del $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ hacia el CO_2 dependen en gran medida de la difusión y la cantidad de iones Li^+ presentes en su estructura cristalina. [17]

Teniendo en cuenta que el rendimiento de absorción de los absorbentes está determinado por los siguientes factores:

- Principalmente por su estructura interna.
- Los adsorbentes deben poseer una alta estabilidad térmica durante el reciclado.
- Por lo general, los absorbentes con una alta difusión de gas de CO_2 tienen las características de tamaños de partículas reducidos con áreas de superficie altas, lo que facilita el acceso de las moléculas de CO_2 a las capas internas de los sitios activos.

La capacidad de absorción de CO_2 y la cinética de $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ dependen en gran medida de la temperatura y la presión parcial o concentración de CO_2 en la atmósfera de estudio. Así, el proceso de absorción-desorción de CO_2 para Li_2ZrO_3 se atribuye a un modelo de reacción en el que el óxido de litio en la estructura de Li_2ZrO_3 reacciona reversiblemente con el CO_2 . [17]

La absorción de CO_2 por Li_2ZrO_3 y la difusión de CO_2 a través de la capa que contiene los productos de reacción (Li_2CO_3 y ZrO_2) juegan un papel fundamental en el control de la cinética del proceso.

1.4 Modificaciones estructurales del zirconato de litio y su impacto en la captura de CO_2

La tasa de transferencia de masa de CO_2 obtiene una mayor eficiencia, estableciendo mezclas de carbonatos alcalinos o alcalinotérreos con puntos de fusión mínimo por debajo de la temperatura de absorción del proceso. Modificando el material de zirconato de litio con una cantidad estequiométrica de algún carbonato. [26]

1.4.1 Adición de metales alcalinos

Los metales alcalinos o simplemente alcalinos son los siguientes elementos químicos: litio, **sodio**, **potasio**, rubidio, cesio y francio. Estos elementos, junto con el hidrógeno, constituyen el grupo I de la tabla periódica.

En general, los metales alcalinos tienen una gran reactividad por su tendencia a donar su único electrón de valencia, en consecuencia, se comportan como fuertes reductores.

Se ha demostrado que la adición de sodio o potasio (en forma de carbonatos) reduce la resistencia a la transferencia de masa. Por su parte, la adición de potasio aumenta la velocidad de difusión del CO_2 mientras se forma la capa externa de carbonato, ya sea formando una fase eutéctica o aumentando el área superficial específica. Cabe mencionar que la adición de carbonatos sirve como aditivo para facilitar la reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 durante la síntesis del zirconato de litio. [27]

Teniendo en cuenta este comportamiento, varios estudios concluyeron que la adición de iones K^+ , en las estructuras del zirconato de litio, acelera la tasa de absorción como resultado de la formación de una capa externa de carbonatos mixtos ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$) durante el proceso de captura de CO_2 en los intervalos de $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C} \geq 680\text{ }^\circ\text{C}$, este proceso se observa en la ilustración 15.

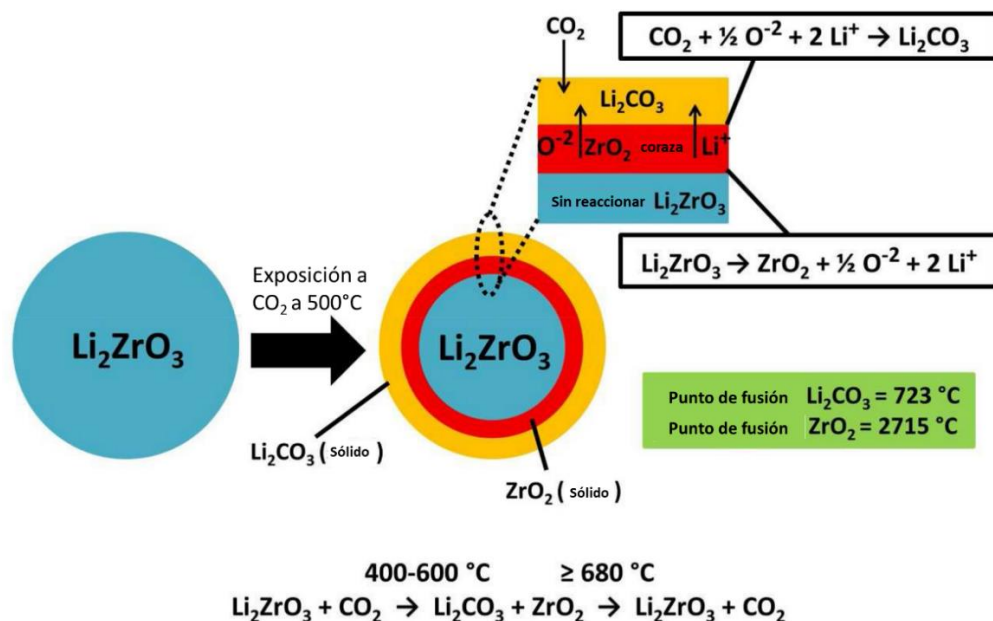


Ilustración 15. Mecanismo de absorción de CO_2 dentro de una partícula de Li_2ZrO_3 a través de la formación de una doble capa de estado sólido alrededor de la partícula de Li_2ZrO_3 . Adaptada[17]

1.4.2 Adición de metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos conforman la familia IIA de la tabla periódica. Los elementos que se encuentran situados en dicho grupo 2 son los siguientes: berilio (Be), magnesio (Mg), **calcio (Ca)**, estroncio (Sr), **bario (Ba)** y radio (Ra). Este último no siempre se considera, pues tiene un tiempo de vida corto.

Todos ellos poseen dos electrones de valencia, por lo que en comparación a los alcalinos son menos reactivos. Lo anterior, aplica también para las propiedades reductoras de los alcalinotérreos. [27]

El calcio se ha utilizado como adsorbente en procesos de capturar de CO_2 . En particular, se usa el carbonato de calcio (CaCO_3), dado que la temperatura de descomposición del CaCO_3 es de aproximadamente $825\text{ }^\circ\text{C}$, en consecuencia, el producto de descomposición se puede reutilizar para la adsorción de CO_2 . Al mismo tiempo, el CaCO_3 es un metal alcalinotérreo básico con una alta capacidad de adsorción de gas ácido CO_2 . [28]

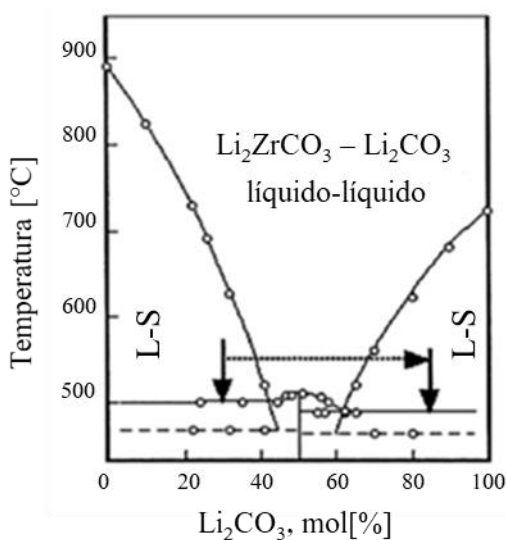


Ilustración 16. Diagrama de fases de Li_2ZrO_3 - Li_2CO_3 . [17]

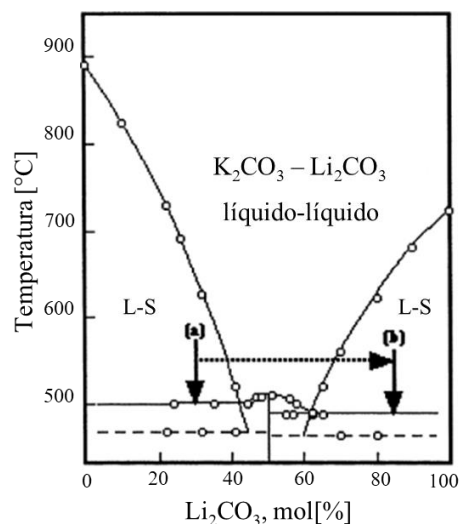


Ilustración 17. Diagrama de fases de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ - Li_2CO_3 . [29]

Los diagramas de fases de la ilustración 16 y 17, muestran un sistema eutéctico con un punto de fusión mínimo a 498 °C. En consecuencia, al realizar la absorción de CO_2 a 500 °C o más, la mezcla de carbonatos que recubre los granos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$ se funde y se forma una capa exterior líquida. En contra parte, no existe tanta información sobre la presencia de bario en procesos de adsorción de CO_2 .

1.5 Adsorción de gases en sólidos

La adsorción se refiere a la adhesión de las moléculas a una superficie, siendo una operación en los componentes de una fase fluida (gaseosa o líquida), en la que se adhiere a la superficie de un sólido. Los sitios del sólido donde se adsorben los gases se denominan sitios activos; mientras que el sólido sobre cuya superficie ocurre la adsorción se llama adsorbente (ver ilustración 18). Por otro lado, el gas adsorbido es conocido como el adsorbato. La adsorción es un proceso que ocurre en la interfase sólido-gas y tiene que distinguirse de la **absorción**, en la cual el gas penetra a través del volumen de la fase sólida.



Donde:

A: molécula del compuesto A en la fase fluida.

X: sitio activo disponible en el catalizador sólido.

AX: molécula del compuesto A adsorbido en la superficie del sólido.

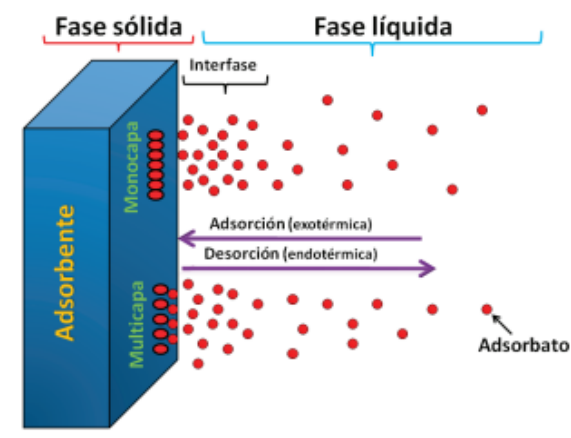


Ilustración 18. Diagrama del proceso de Adsorción-Desorción. [30]

La adsorción en sólidos se clasifica en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción). La distinción no siempre es clara, pero la adsorción física (fisisorción) generalmente se asocia con calores de adsorción de 10–25 kJ/mol, mientras que, la adsorción química (quimisorción) se asocia con calores de adsorción de 50–100 kJ/mol.

1.5.1 Fisisorción

En la adsorción física las moléculas del gas se mantienen en interacción con la superficie del sólido mediante fuerzas intermoleculares débiles de Van der Waals. La adsorción física no es específica, por ejemplo, el N_2 se adsorbe físicamente sobre cualquier sólido en tanto la temperatura sea lo bastante baja, este es el principio de método de fisisorción de nitrógeno, esta secuencia de adsorción se muestra en la ilustración 19. La fisisorción de N_2 se realiza a 77 K (-196 °C).

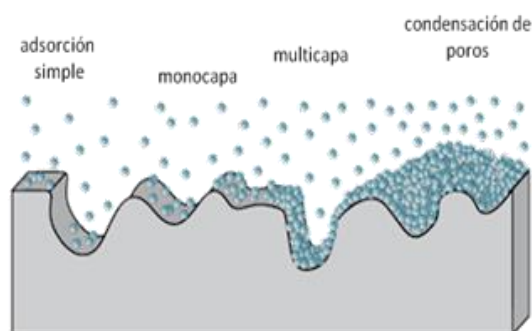


Ilustración 19. Secuencia del proceso de adsorción mediante el método de fisisorción de N_2 . [30]

En general, se cree que, en los casos de adsorción física, la unión a la superficie es tan débil que las moléculas adsorbentes se modifican muy poco por el proceso de adsorción. Por lo

tanto, la adsorción física no debilita significativamente los enlaces en las moléculas de adsorbato, y el adsorbente no funciona como catalizador.

1.5.2 Quimisorción

Considerada por primera vez en 1916 por el químico Irving Langmuir, quien mencionó que las moléculas adsorbidas se unen a la superficie mediante fuerzas covalentes del mismo tipo general que las que ocurren entre los átomos de las moléculas.

En la quimisorción ocurre una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene en la superficie mediante enlaces químicos relativamente fuertes, una vez que, una monocapa de gas adsorbido cubre la superficie del sólido, como se muestra en la ilustración 20, no es posible que ocurran reacciones químicas adicionales entre el gas y el sólido. Así, la quimisorción es similar a las reacciones químicas ordinarias, en otras palabras, es muy específica, además pueden romperse enlaces químicos o formarse, posteriormente ocurre la desorción de producto, esto se presenta en la ilustración 21. [31]

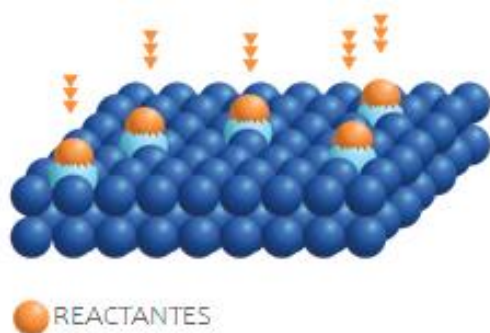


Ilustración 20. Adsorción de reactantes sobre la superficie. Retomado de Micromeritics (2015).

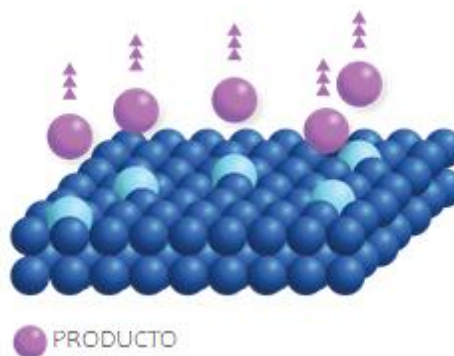


Ilustración 21. Desorción del producto sobre la superficie. Retomado de Micromeritics (2015).

CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS

2.1 HIPÓTESIS

La presencia de carbonatos con átomos de metales de los grupos I y II potencializarán el porcentaje de absorción de CO_2 en la superficie del zirconato de litio, promoviendo la reacción ácido-base entre el zirconato de litio y el dióxido de carbono, siendo el sólido quien actúe como la base. De forma paralela, se espera reducir a temperaturas menores el proceso de captura química.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo general

Analizar las propiedades estructurales y microestructurales del zirconato de litio (Li_2ZrO_3) modificado con carbonatos alcalinos (Na y K) y alcalinotérreos (Ca y Ba); así como, su capacidad durante el proceso de absorción de CO_2 como función de la temperatura.

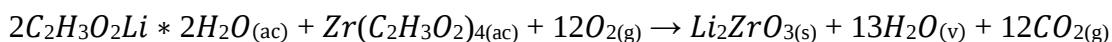
2.2.2 Objetivos particulares

- Modificar al zirconato de litio con diferentes carbonatos alcalinos y alcalinotérreos: K, Na, Ba y Ca.
- Analizar las propiedades estructurales y microestructurales del Li_2ZrO_3 modificado con carbonatos alcalinos y alcalinotérreos a partir de resultados experimentales obtenidos por las técnicas de caracterización de sólidos: espectroscopía IR, DRX y fisisorción de N_2 .
- Identificar y comparar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, a partir de los resultados experimentales de las técnicas de caracterización de sólidos.
- Comparar el efecto de la adición de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos sobre las propiedades de absorción de CO_2 en el Li_2ZrO_3 .

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis del zirconato de litio

El zirconato de litio (Li_2ZrO_3) puro se sintetizó a partir la reacción de una solución acuosa de acetato de zirconio en ácido acético ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_4$, (Aldrich, 16% de zirconio) y acetato de litio dihidratado ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%). La reacción global del proceso de síntesis es la siguiente:



A continuación, se describe paso a paso, la metodología para la síntesis del cerámico. En primera instancia, ambos acetatos (zirconio y litio) se mezclaron, considerando un exceso del 15% de acetato de litio, con respecto a lo requerido estequiométricamente para reaccionar con el acetato de zirconio. La mezcla se llevó a una temperatura de 90 °C con agitación magnética constante por un período de 2 h, hasta lograr la homogenización, obteniendo un fluido viscoso. Posteriormente, éste se trasladó a un crisol y se ingresó a una mufla para aumentar la temperatura con una rapa de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 400 °C, con el fin de llevar a cabo el proceso de descomposición de ambos acetatos. Así, la mezcla permaneció a 400 °C por un lapso de 4 h. Después, la muestra fue enfriada a temperatura ambiente para ser pulverizada sobre un mortero de porcelana durante 20 min, con el fin de favorecer el contacto entre las partículas de ambos compuestos. Este paso se realizó para mejorar el rendimiento de la reacción en estado sólido que se llevará a cabo en el siguiente tratamiento térmico. Por último, se realizó una segunda etapa de calentamiento, correspondiente a la reacción de estado sólido, calcinando con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta los 900 °C, manteniendo esta condición térmica por un periodo de 6 h. Terminado este tiempo, se enfrió la muestra a temperatura ambiente y se pulverizó hasta obtener un polvo fino de color blanco.

Cabe mencionar que, siguiendo la metodología anterior, se realizaron dos lotes de zirconato de litio para cumplir con la demanda requerida para la experimentación. Después de la síntesis del compuesto puro, se establecieron composiciones para modificar mecánicamente al cerámico zirconato de litio (Li_2ZrO_3) con diferentes cantidades de carbonatos de metales alcalinos (K y Na) y alcalinotérreos (Ca y Ba) con composiciones entre 5 y 10%wt, con respecto a la cantidad de zirconio de litio puro. Finalmente, todas las muestras resguardadas en tubos Falcon en un desecador, con el objetivo de evitar el contacto directo con el medio ambiente.

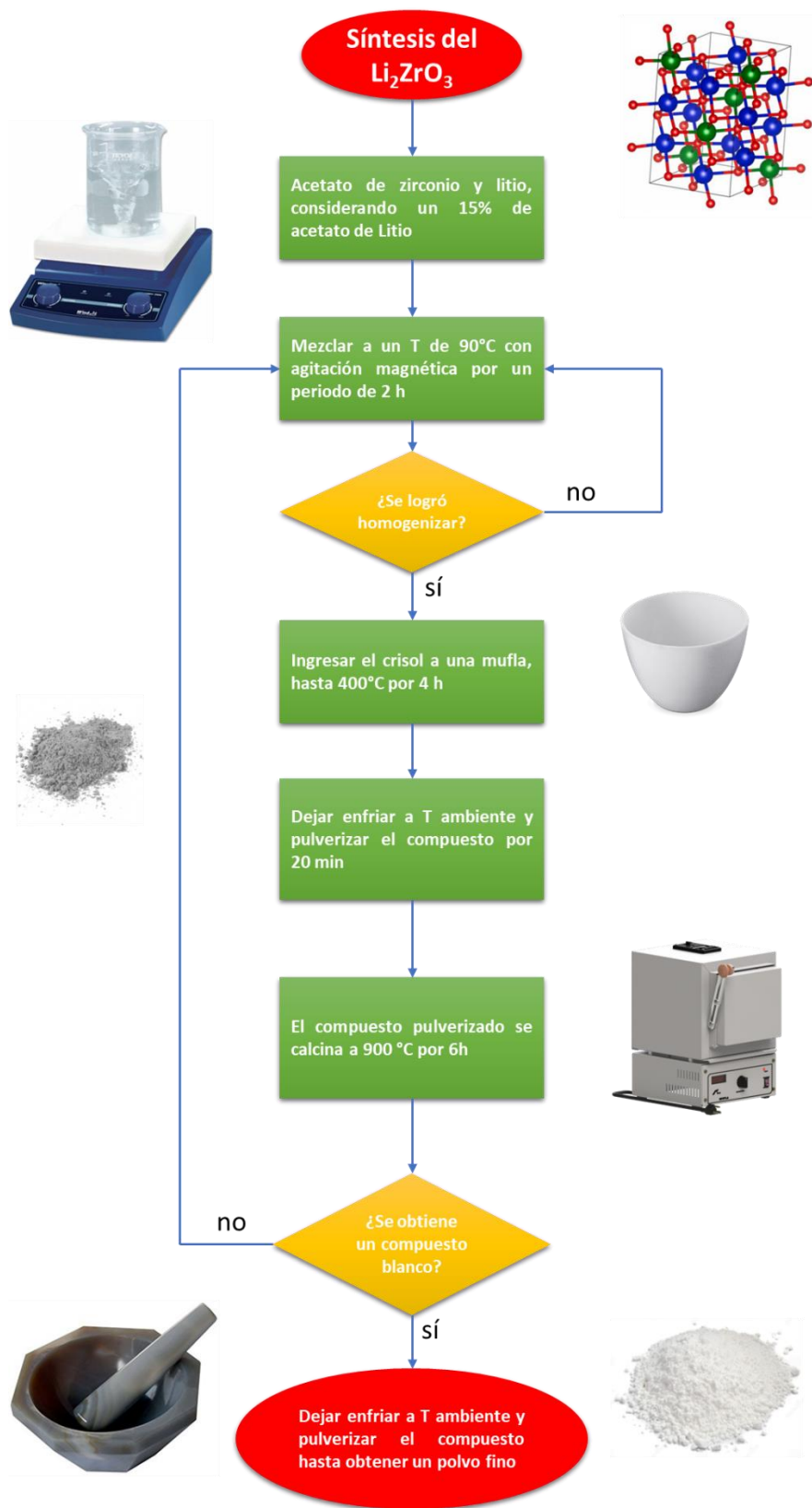


Ilustración 22. Diagrama de Flujo de la síntesis del Zirconato de Litio.

3.1.1 Adición mecánica de carbonatos

Posterior a la etapa de síntesis, los dos lotes del compuesto cerámico se mezclaron, dividiéndose en cinco porciones: la primera se conservó pura, a las restantes se les agregó cantidades entre 5 ó 10% en masa de los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos (potasio, sodio, calcio y bario), con respecto a la cantidad de zirconato de litio puro.

Los carbonatos fueron agregados al zirconato de litio de forma mecánica, es decir, se realizó la mezcla del zirconato de litio con la cantidad del carbonato correspondiente, moliéndolos en uno mortero de ágata por aproximadamente 30 min. Para ello, se emplearon como reactivos: carbonato de potasio (J.T Baker, 99%), carbonato de sodio (J.T Baker, 99.5%), carbonato calcio (J.T Baker, 99%) y carbonato de bario (J.T Baker, 99-101%). De aquí en adelante, las muestras modificadas con carbonatos serán identificadas con la siguiente nomenclatura: $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{Na-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Ba-Li}_2\text{ZrO}_3$.

3.2 Técnicas de caracterización

La caracterización estructural y microestructural de los materiales a base de zirconato de litio se realizó antes y después de los experimentos de captura del dióxido de carbono (CO_2), mediante las siguientes tres técnicas: difracción de rayos X (DRX) de polvos, espectroscopía de infrarroja (IR) y fisisorción de nitrógeno (N_2). A continuación, se aborda el fundamento teórico de cada una de ellas; asimismo, se mencionan las condiciones de análisis y los equipos empleados para cada técnica de caracterización.

3.2.1 Difracción de rayos X por el método de polvos

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son las siguientes:

- Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta.
- La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom ($\text{\AA}$), equivalente a 1×10^{-10} m; mientras que, los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el intervalo de 0.5-2.5 $\text{\AA}$; mientras que, la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6,000 $\text{\AA}$.

- Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libres de carga, éstos interactúan con la materia de una forma “suave”, ocasionando que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva.
- No requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para el análisis. [32]

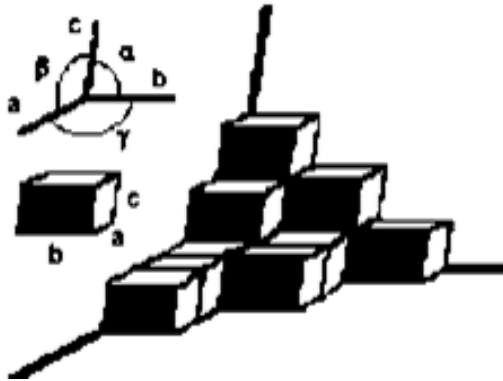


Ilustración 23. Simetría relacionada con los parámetros de la celda unidad. [32]

Así, todos los materiales cristalinos pueden adoptar una distribución regular y específica de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad, estas celdas son nombrados alfa, beta y gamma, formando un plano como se muestra en la ilustración 22. Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos enlistados en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de celda unidad para cada sistema de fase cristalina.

Parámetros de celda unidad	Sistema cristalino
$a \neq b \neq c \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico
$a \neq b \neq c \alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico
$a = b \neq c \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b = c \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico

En este trabajo, la estructura cristalina del zirconato de litio y de los materiales modificados con carbonatos, se determinó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Phaser Bruker D2, con lámpara de cobalto ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Posteriormente, para identificar las fases cristalinas presentes en cada muestra, ¡los difractogramas fueron comparados con la base de

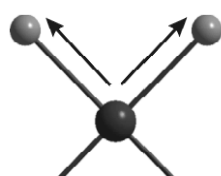
datos del programa “Match!”, encontrando que las reflexiones principales de todos los materiales empataban con el archivo JCPDS-ICDD (por sus siglas en inglés: Joint Committee on Powder Diffraction-International Centre for Diffraction Data) número 00-075-2157, correspondiente a la fase cristalina monoclinica del zirconato de litio ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$).

3.2.2 Espectroscopía Infrarroja

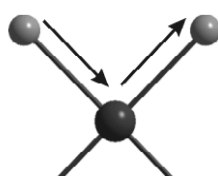
La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético se encuentra localizada entre $12,800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. Normalmente se divide en tres zonas: [33]

- IR cercano (NIR) correspondiente al intervalo de $12,800\text{-}4,000\text{ cm}^{-1}$.
- IR medio en la región de $4,000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.
- IR lejano de $400\text{ a }10\text{ cm}^{-1}$.

Es utilizada para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19 umas) y proporciona información



Simétrica



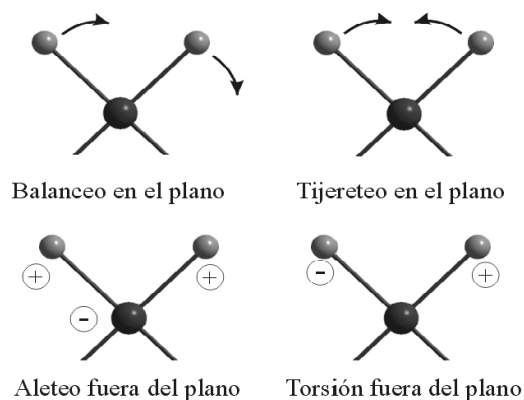
Antisimétrica

útil en estudios estructurales. Por ejemplo, si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos, esto por las señales de vibraciones de tensión (ilustración 23) o de flexión (ilustración

Ilustración 24. Vibraciones de tensión. Retomado de Ricardo Rojas 2005. [43]

24) que se encuentran presentes en los átomos. Esta técnica permite estudiar prácticamente cualquier muestra, independientemente del estado físico en que se encuentre (líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, películas o gases), ya que el espectro infrarrojo es único para cada sustancia. Con base en esto, se pueden inferir las estructuras moleculares presentes en el sistema de estudio. [33]

En particular en este trabajo, se utilizó espectroscopia infrarroja (IR) para confirmar la presencia de cada uno de los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos agregados a la muestra pura de zirconato de litio. La detección se hizo a través de la asociación de las bandas emitidas con las vibraciones de los grupos funcionales que conforman a cada material. Las pruebas se realizaron en un equipo Bruker acoplado a un módulo ATR.



*Ilustración 25. Vibraciones de flexión.
Retomado de Ricardo Rojas. [43]*

3.2.3 Fisisorción de nitrógeno

A partir de la fisisorción de nitrógeno se determina el área superficial específica (S_{BET}) de una muestra sólida; así como, la distribución del tamaño y porosidad. Para estos ensayos, la muestra pura y las modificadas con carbonatos se desgasificaron durante 12 h a temperatura ambiente en un equipo Bel-Prep II Vac. Posteriormente, se midió el valor del S_{BET} de todos los materiales en el equipo Belsorp II Mini, realizando una isoterma de adsorción-desorción a la temperatura del nitrógeno líquido, -196°C (77 K).

Específicamente, el método consiste en poner en contacto un gas con la superficie de un sólido, lo que produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, como función de la presión del gas y la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma. Ésta consta de un proceso de adsorción y otro de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce el fenómeno conocido como histéresis. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión, permitiendo calcular el S_{BET} , el tamaño y distribución de poros; así como, los calores de adsorción, etc.

Se pueden distinguir seis tipos de isotermas, que se corresponden a clases de sólidos diferentes (Ilustración 25). La clasificación se basa en las diferentes interacciones entre el sólido con el adsorbato, y, por tanto, está relacionada con la porosidad de este.

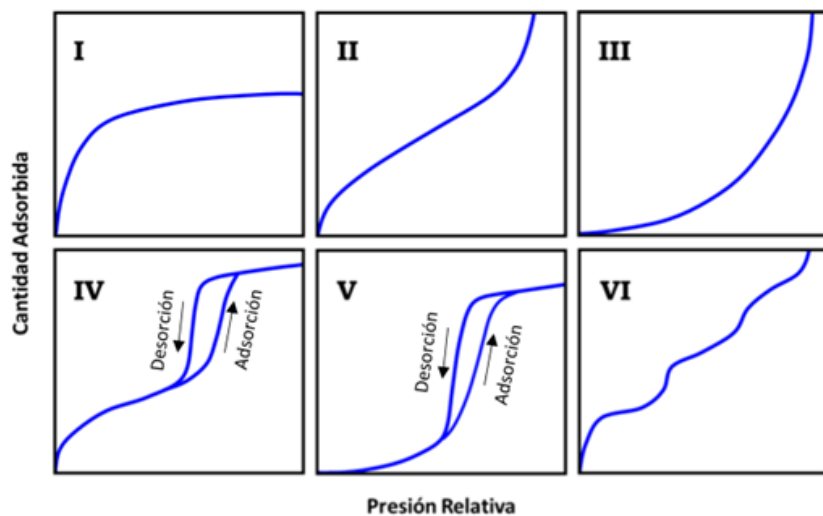


Ilustración 26. Clasificación de la IUPAC de Isotermas de adsorción-desorción.[30]

La clasificación de los poros según su medida, tomando como referencia la boca de poro (ilustración 26) es la siguiente:

- Microporo: inferiores a 20 Å
- Mesoporo: de 20 a 500 Å
- Macroporo: mayores de 500 Å

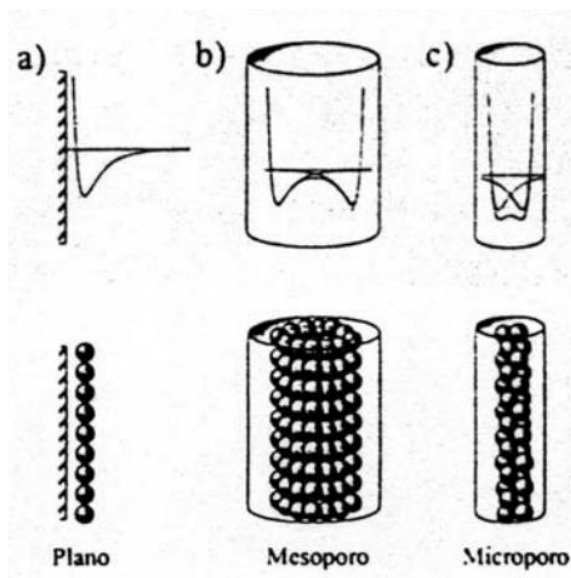


Ilustración 27. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo. Retomado de [34].

Tipos de Isotermas

En relación con el tipo de isoterma, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) las ha clasificado de acuerdo con las características del material y del proceso de adsorción observado:

Tipo I: Esta clase de isothermas corresponde a materiales microporosos, donde una alta energía de adsorción se produce para que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: Indica la formación de una capa adsorbida cuyo espesor incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión. En su isoterma se logra visualizar el inicio de formación de la multicapa en el punto de inflexión a presiones relativas (P/P°) menores a 0.25. Este tipo de isoterma corresponde a materiales sólidos no porosos o adsorbentes macroporosos.

Tipo III: Esta isoterma es característica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica experimental no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: Es común que este tipo de isothermas, a bajas presiones, se comporten de forma similar a la del Tipo II, formándose la monocapa en el intervalo de baja presión relativa. Además, el rasgo distintivo de esta isoterma es su marcado lazo de histéresis. Ésta es característica de sólidos mesoporosos.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: La isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se la asocia principalmente con la adsorción capa por capa sobre superficies altamente homogéneas respecto del adsorbato. [30], [35]

3.2.3.1 Método BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Este modelo de adsorción física está asociado con la formación de multicapas del adsorbato sobre el adsorbente. Este proceso se representado en la ilustración 27. La ecuación en su forma lineal describe la formación de la monocapa, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \frac{P}{P^\circ} \quad 3$$

Donde:

V: volumen de gas adsorbido en condiciones estándar de temperatura y presión (STP).

P: presión del gas.

P°: presión de vapor saturado del adsorbato.

V_m: volumen de la monocapa.

C: Constante de BET.

Esta representación es conocida como la ecuación de BET, llevando su nombre en honor de los científicos Brunauer, Emmett y Teller, quienes la desarrollaron. Específicamente, la constante C está relacionada con el calor de adsorción de una monocapa, E_{ad} , y el calor de licuefacción del gas, E_{liq} , mediante la siguiente relación: [36]

$$C = e^{\frac{(E_{ad} - E_{liq})}{RT}} \quad 4$$

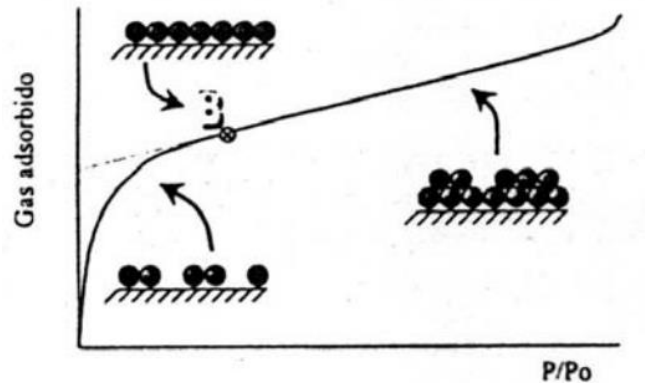
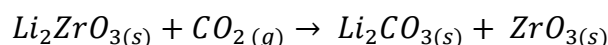


Ilustración 28. Zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B. [34]

3.3 Análisis termogravimétrico

En este trabajo para el análisis termogravimétrico (TG), se utilizó el equipo TGA Instruments Q500 en atmósfera de N_2 como portador y para purgar el equipo. Luego de iniciado el proceso de captura de datos, se utilizó una atmósfera de CO_2 saturada. Para el análisis de la habilidad de captura, se realizaron experimentos dinámicos e isotérmicos en presencia del zirconato de

litio puro y de los diferentes materiales modificados mecánicamente con carbonatos alcalinos y alcalinotérreos. Así, se evaluó la capacidad para capturar el CO₂, en un intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 4 °C por min y un caudal saturado de 60 mL de CO₂ por min. En la reacción química que toma lugar durante el proceso de captura, el CO₂ reacciona con los átomos de litio presentes en la estructura cristalina del zirconato de litio (Li₂ZrO₃), ocasionando su almacenamiento como carbonato de litio (Li₂CO₃) y la formación en paralelo del óxido correspondiente, en este caso, el óxido de zirconio (ZrO₂). La reacción química en presencia del material puro se expresa de la siguiente forma, donde se tiene que el CO₂ gaseoso al absorberse ocasiona un aumento en la masa de la muestra final:



3.4 Análisis cinético

La cinética química, denominada también cinética de reacciones, es el estudio de la rapidez de reacción y mecanismos de las reacciones químicas. Dado que un sistema reactivo no está en equilibrio, la cinética de la reacción no es parte de la termodinámica, sino una rama de la Fisicoquímica. [31] A través de esta disciplina se pueden plantear modelos matemáticos que muestran la evolución de reactantes y productos como función del tiempo.

3.4.1 Modelos cinéticos

Un modelo es un bosquejo que representa un conjunto real con cierto grado de precisión y en la forma más completa posible, pero sin pretender aportar una réplica de lo que existe en la realidad. Bajo esta premisa, se han creado diversos modelos para intentar describir procesos cinéticos presentes en las reacciones químicas.

El análisis cinético de la prueba de captura de CO₂ puede realizarse mediante diferentes modelos, tal como:

- Reacciones consecutivas
- Ecuación de Eyring
- Doble exponencial

3.4.1.1 Reacción paralelo

En este esquema de reacción un solo reactivo puede convertirse en varios productos diferentes simultáneamente, por ejemplo, se tiene el caso de la nitración del tolueno, donde en diferentes condiciones se puede dar lugar a diferentes cantidades de o-nitrotolueno y p-nitrotolueno, obteniéndose siempre una mezcla de estos dos productos. [31]

Suponiendo un componente A, al reaccionar forma tres productos diferentes B, C, y D, se tiene el siguiente sistema de reacción:



La tasa de consumo de A es la suma de tasas de formación de B, C, D, por lo que se escribe lo siguiente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] + k_3[A] = (k_1 + k_2 + k_3)[A] \quad 8$$

Escribiendo la ecuación en su forma diferencial:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) \int_0^t dt \quad 9$$

Resolviendo las integrales definidas se obtiene:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2 + k_3)t \quad 10$$

Escribiéndola en su forma exponencial se expresa el perfil de concentración de A como función del tiempo:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2 + k_3)t} \quad 11$$

Por otro lado, la tasa de formación del producto B es la siguiente:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad 12$$

Sustituyendo 11 en 12:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} \quad 13$$

Escribiendo su forma diferencial:

$$d[B] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t} dt \quad 14$$

Resolviendo las integrales:

$$\int_{[B]_0}^{[B]} d[B] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-(k_1+k_2+k_3)t} dt \quad 15$$

Resolviendo la integral definida se obtiene la expresión para el perfil de concentración de B como función del tiempo:

$$[B] = [B]_0 + \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad 16$$

Dado que la [B] no está presente al inicio de la reacción, por ende, $[B]_0 = 0$, simplificando la ecuación 16:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad 17$$

Análogamente se tienen las siguientes expresiones para las especies C y D:

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad 18$$

$$[D] = \frac{k_3[A]_0}{k_1 + k_2 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t}) \quad 19$$

Este modelo establece que mientras el reactante se va consumiendo (desaparece) los productos se van formando (aparecen), esto sucede hasta llegar al equilibrio químico. Esto se representa gráficamente en la ilustración 28.

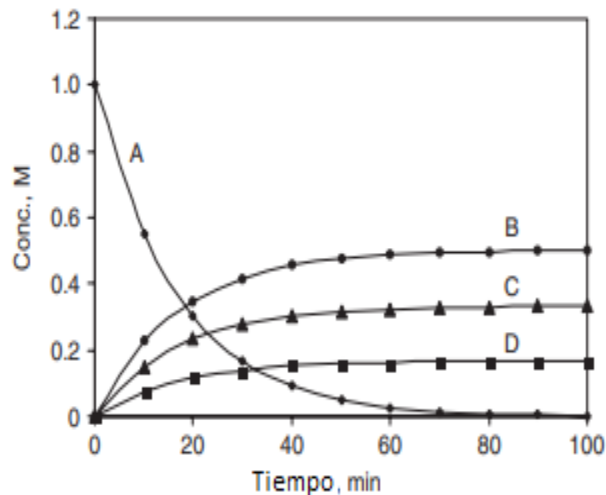


Ilustración 29. Perfil de concentraciones de reacciones en paralelo. Adaptado.[36]

3.4.1.2 Reacciones consecutivas

Con frecuencia el producto de una reacción se vuelve un reactivo en una reacción subsecuente. Esto sucede en mecanismos de reacción multietapa. Para el análisis de este tipo de sistemas de reacción, sólo se considerará el caso simple de dos reacciones irreversibles consecutivas de primer orden:



Tal secuencia se conoce como reacciones en serie o consecutivas. En este caso, a la especie B se le conoce como un producto intermedio, ya que esta especie da pie a la formación del producto final, la especie C.

Para este caso se tienen las siguientes expresiones para el cambio en la concentración con respecto del tiempo para las tres especies involucradas en el esquema de reacción:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad 21$$

A $t = 0$, solo está presente la concentración de A en el sistema:

$$[A]_0 \neq 0, \quad [B]_0 = 0, \quad [C]_0 = 0 \quad 22$$

Integrando la tasa de consumo de A se obtiene la expresión para el perfil de concentración de A como función del tiempo:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad 23$$

Sustituyendo A en la tasa de consumo de B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad 24$$

Integrando la ecuación 24 se encuentra la expresión para la evolución de B como función del tiempo:

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad 25$$

Sustituyendo B en la tasa de consumo de C:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad 26$$

Integrando la ecuación 26 se obtiene la expresión del perfil de concentración del producto final:

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad 27$$

El modelo consecutivo indica que mientras el reactante desaparece, el primer producto se forma, para posteriormente comportarse como un nuevo reactante, dando lugar a un nuevo producto, este modelo se representa gráficamente en la ilustración 29.

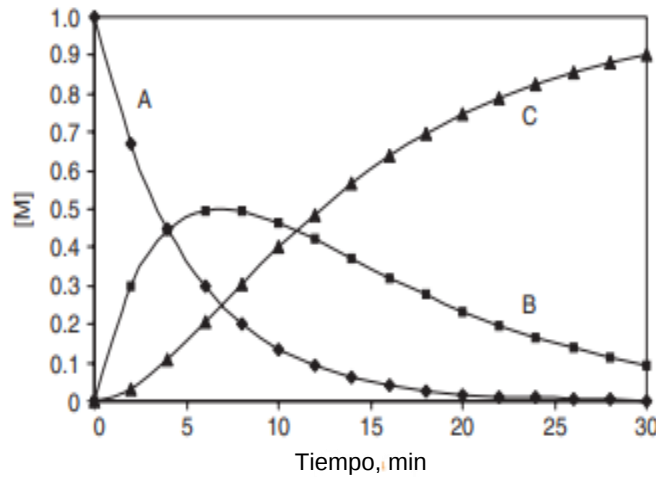


Ilustración 30. Perfil de concentraciones de reacciones consecutivas. Adaptado. [36]

3.4.1.3 Ecuación de Arrhenius

A la fecha es bien conocida la dependencia de la constante cinética (k) con la temperatura. Generalmente se incrementa la rapidez de una reacción con el aumento de temperatura (T); diversas reacciones se ajustan al siguiente modelo propuesto por el sueco Svante August Arrhenius en 1889:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 28$$

donde A y E_a corresponden a las constantes características de la reacción (factor preexponencial o factor de Arrhenius y energía de activación, respectivamente). Las unidades de A son las mismas que las unidades de la constante cinética, k . Para la E_a y el producto “ RT ” sus unidades son energía por mol, regularmente se expresan en kJ/mol. Su forma linealizada es la siguiente:

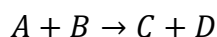
$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad 29$$

Esta expresión se le conoce como la ecuación de Arrhenius, la cual muestra una línea recta al realizar la gráfica del $\ln k$ vs $1/T$, donde la pendiente corresponde al cociente “ $-E_a/R$ ” y la ordenada al origen “ $\ln A$ ”:

$$\underbrace{\ln k}_{y} = \underbrace{-\frac{E_a}{R}}_m \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln A}_b \quad 30$$

3.4.1.4 Ecuación de Eyring

Este modelo parte de la teoría del complejo activado. Esta teoría aplica para sistemas líquidos y gaseoso, estableciendo que para pasar de reactantes a productos se necesita igualar un máximo energético, en donde se tendrá la formación de un complejo activado $[TS^\ddagger]$, siendo una especie químicamente inestable. Considerando el siguiente esquema de reacción:



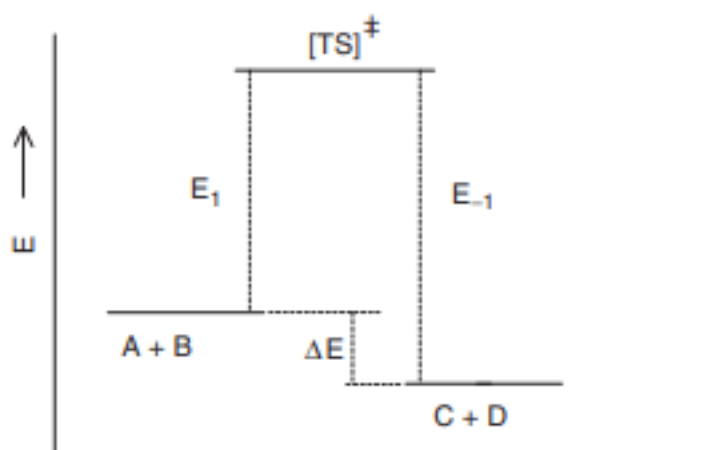


Ilustración 31. Diagrama energético de una reacción química. Adaptado. [36]

Partiendo de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A T^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 31$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la igualdad:

$$\ln k = \ln A + n \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad 32$$

Observando la ilustración 30, E_1 corresponde a la energía de activación de la reacción directa, mientras que E_{-1} es la energía de activación de la reacción inversa. De la termodinámica se sabe la relación entre la constante de equilibrio K y los potenciales termodinámicos energía de Gibbs (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS):

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 33$$

Considerando el diagrama de energía, la entalpía es igual a:

$$\Delta H = E_1 - E_{-1} \quad 34$$

Dado que la constante de equilibrio de una reacción está relacionada con el ΔG a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -R T \ln K \quad 35$$

Reescribiendo K , y teniendo en cuenta la teoría del complejo activo:

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad 36$$

Por lo tanto, al considerar la ecuación 33 se tiene la siguiente expresión:

$$K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad 37$$

Recordando que esta teoría propone un esquema de reacciones consecutivas, teniendo en cuenta la formación del complejo activado ($[TS]^\ddagger$). Por tanto, se puede escribir lo siguiente:



Recapitulando los postulados de esta teoría del complejo activado:

1. Aplica para sistemas en estado líquido o gaseoso.
2. El complejo activado se encuentra en equilibrio sólo con los reactantes A y B.
3. La expresión del consumo del complejo activado es:

$$r = -\frac{d[TS^\ddagger]}{dt} = v[TS^\ddagger] \quad 39$$

Donde:

v es el coeficiente de proporcionalidad asociado a la frecuencia de vibración.

$[TS]^\ddagger$ concentración del complejo activado.

v es función de la temperatura, está dado por:

$$v = \frac{k_B T}{h} \quad 40$$

Donde:

k_B es la constante de Boltzmann: 1.381×10^{-23} J/K

h es la constante de Planck: 6.626×10^{-34} J·s

T es la temperatura en K

La formación del complejo activado es una reacción en equilibrio, por lo que:

$$K^\ddagger = \left(\frac{[TS^\ddagger]}{[A][B]} \right)_{eq} \quad 41$$

Despejando $[TS^\ddagger]$:

$$[TS^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \quad 42$$

Sustituyendo la ec. 42 en 39:

$$r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) K^\ddagger [A][B] \quad 43$$

Sustituyendo 37 en 43:

$$r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} [A][B] \quad 44$$

Analizando los tres primeros términos de la ecuación 44, se observa que están relacionados con una constante de rapidez de reacción (k):

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad 45$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por 1/T:

$$\frac{k}{T} = \left(\frac{k_B}{h}\right) e^{\frac{-\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad 46$$

Aplicando logaritmo natural:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad 47$$

Reescribiendo la ecuación anterior:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad 48$$

Esta expresión se le conoce como la ecuación de Eyring, la cual tiene una forma lineal cuando se gráfica el $\ln k/T$ vs $1/T$,

$$\underbrace{\ln \frac{k}{T}}_y = - \underbrace{\left(\frac{\Delta H_1^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \right)}_{m \cdot x} + \underbrace{\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S_1^\ddagger}{R}}_b \quad 49$$

Mediante una regresión lineal se puede conocer la entalpía, para posteriormente calcular la entropía por medio de la ecuación 49. La entropía de activación es una propiedad útil que se basa en la elección de estados estándar, cabe señalar que la Ec. 36 se aplica estrictamente solo a los procesos de primer orden. [36]

3.4.1.5 Doble exponencial

El modelo cinético de doble exponencial proviene de la propuesta de dos procesos de captura de CO₂ independientes que tienen lugar sobre la superficie y el bulto del material absorbente,

asociados a los procesos de captura superficial y de difusión, respectivamente. El proceso de sorción química del CO₂ ocurre directamente sobre la superficie del absorbente y, después de que ocurre el proceso de difusión, se forma una capa de un carbonato alcalino más el óxido correspondiente al metal del cerámico. El modelo de la doble exponencial es el siguiente:

$$y = Aexp^{-k_1t} + Bexp^{-k_2t} + C \quad 50$$

donde la variable dependiente (y) se refiere a la absorción de CO₂ (porcentaje de masa), t representa el tiempo de sorción (s), k₁ se refiere al parámetro cinético de la reacción de captura química (quimisorción); mientras que k₂ se refiere al parámetro cinético del proceso de difusión masiva. Los factores exponenciales anteriores A y B están relacionados con el porcentaje de CO₂ capturado en cada uno de los procesos presentes, y C indica la máxima captura de CO₂. [37] También se les relaciona con el intervalo de tiempo donde una de la etapa controla todo el proceso de sorción de CO₂, mientras C representa la intersección del eje de las ordenadas. [38]

3.4.1.6 Pseudo Orden

Generalmente, el pseudo orden está implicado en reacciones catalizadas. Un catalizador afecta la rapidez sin que éste consuma durante la reacción.

En esta situación la concentración de unos de los reactivos se considera como una constante, aunque reaccione una cantidad insignificante. Se asume a la concentración de dicha especie como constante, porque la cantidad que reacciona en comparación con la cantidad presente es muy pequeña. Por tanto, el orden de la reacción cambia, por ende, se las llaman reacciones de Pseudo orden, que pueden ser del:

- Pseudo orden cero
- Pseudo primer orden
- Pseudo segundo orden

Por ejemplo, una reacción en la que uno de los reactivos está presente en gran exceso muestra un orden diferente al orden real. El orden experimental que no es el real se denomina pseudo-orden. [39]

Considerando el ejemplo anterior:



Asumiendo que el reactivo B se encuentra en exceso, dado que se trata de una reacción elemental, su ley de rapidez se puede escribir:

$$r = k[A][B] \quad 52$$

B se encuentra en exceso, por ende, su concentración permanece prácticamente constante durante toda la reacción. Por lo tanto, la ley de rapidez se puede escribir:

$$r = k'[A] \quad 53$$

Donde la nueva constante de rapidez $k'=k[B]$ (constante aparente). Con lo anterior, se sabe que el orden real de la reacción es de segundo orden, sin embargo, experimentalmente será de primer orden. Por ello, se dice que la reacción es de pseudo primer orden.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

En esta sección, se muestran los resultados de caracterización a los materiales tipo zirconato de litio (Li_2ZrO_3), a través de las técnicas de difracción de rayos X de polvos, espectroscopía de infrarrojo y fisisorción de nitrógeno. A través de estas técnicas de caracterización, se estableció el efecto de la adición de los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos sobre las propiedades del material de partida, Li_2ZrO_3 .

4.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se empleó para determinar si después del proceso de síntesis, descrito en la sección 3.1 de la metodología, se obtuvo la fase monoclinica del zirconato de litio. En la Figura 1, se muestran los difractogramas de las muestras de zirconato de litio puro y modificadas (con 10% en peso de carbonatos de Na, K, Ca y Ba).

Primero, se observa que para el material puro (Li_2ZrO_3 , línea negra), su patrón de DRX muestra que todas las reflexiones presentes en el difractograma son asociadas con los planos cristalinos de la fase monoclinica zirconato de litio. Lo anterior se determinó, tomando como referencia la tarjeta JCPDS número 00-075-2157 de la ilustración 31.

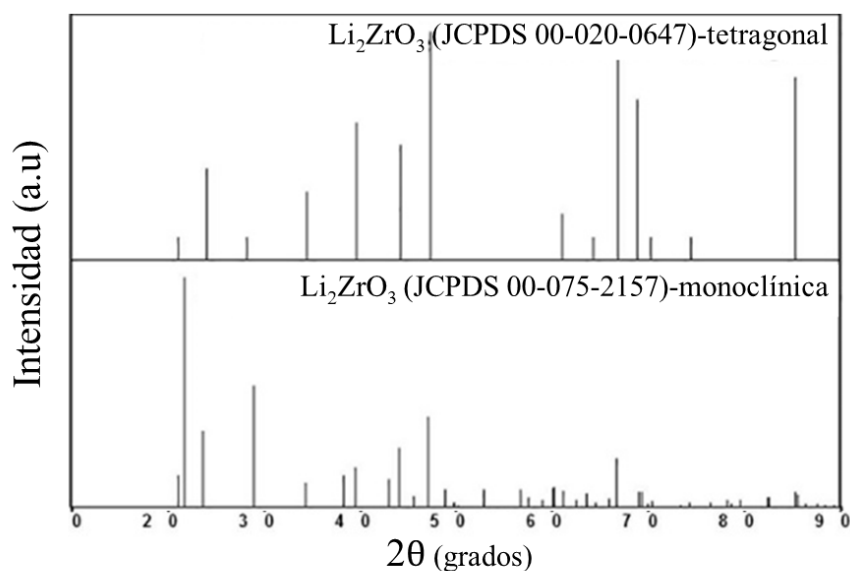


Ilustración 32. Patrón estándar de DRX para las estructuras tetragonal y monoclinica del Li_2ZrO_3 . Adaptado. [40]

La presencia de esta estructura cristalina se debe a la alta temperatura de síntesis del zirconato de litio, 900 °C. Asimismo, en el patrón de difracción del material puro, no se detectaron reflexiones relacionadas con residuos de los reactivos (acetato de litio o acetato de zirconio), u otras fases cristalinas de óxidos de zirconio o litio remanentes. Por lo tanto, se puede establecer que se obtuvo el cerámico de litio con alta pureza.

Al comparar los patrones de difracción de las muestras modificadas, se observa que las muestras modificadas con carbonatos de Na y K presentan las mismas reflexiones, aunado al hecho que su posición no se vio modificada. [25] Por tanto, puede establecerse que la adición de los carbonatos alcalinos no alteró la estructura cristalina del material base: el zirconato de litio.

Por el contrario, en los patrones de difracción de las muestras modificadas con carbonatos de Ca y Ba, se observó la presencia de señales adicionales a las detectadas previamente en el material puro. Estas señales son atribuidas a la presencia del carbonato alcalinotérreo correspondiente a cada muestra. La asignación de estas señales se realizó de acuerdo con las tarjetas JCPDS 00-047-1743 y 00-044-1487 para carbonato de Ca y Ba, respectivamente. Sin embargo, se puede mencionar que la estructura cristalina base no cambió por la adición de estos carbonatos alcalinotérreos.

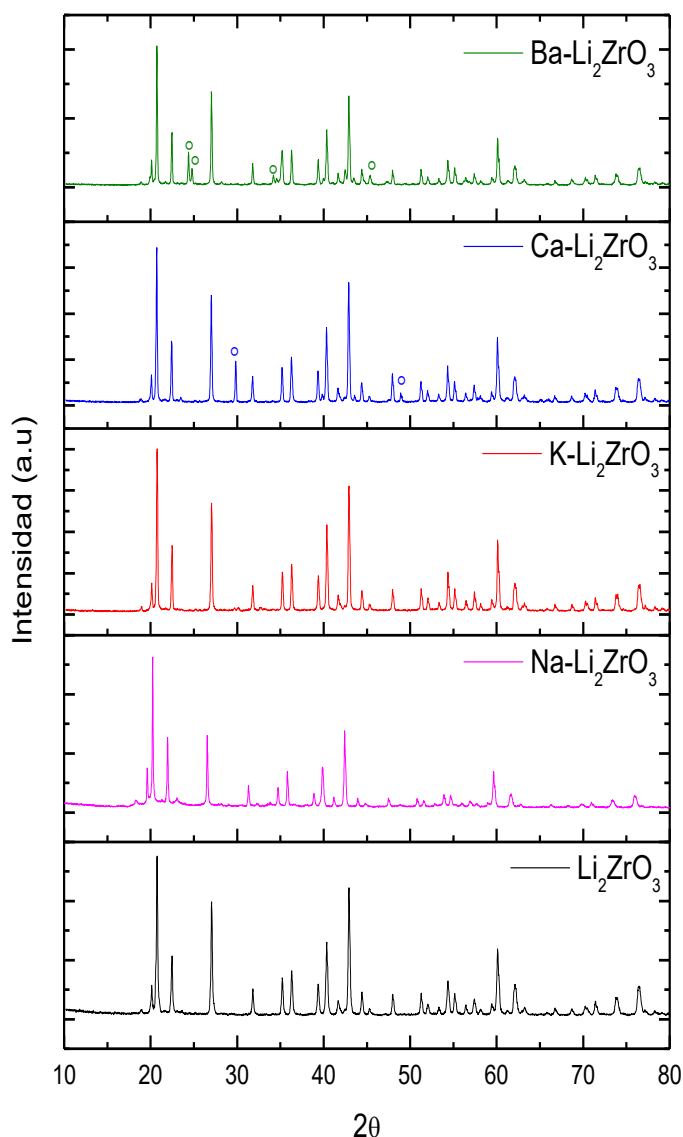


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X en muestras de Li_2ZrO_3 que contienen átomos metálicos de K, Na, Ca y Ba.

4.1.2 Espectroscopía de infrarrojos

En la figura 2, se muestran los espectros de infrarrojo para las cinco muestras sintetizadas. En ella, se observa que el material puro presenta señales de vibración a longitudes de onda por debajo de 1750 cm^{-1} . Los picos de longitudes de onda entre 501 y 750 cm^{-1} corresponden a un movimiento del enlace Zr-O de flexión y vibración de tensión de la banda de estiramiento, respectivamente. Por lo anterior, se confirma la presencia del zirconato de litio en todas las muestras sintetizadas. Por su parte, los espectros de las muestras modificadas presentan una señal adicional por debajo de los 1500 cm^{-1} . Esta señal corresponde a las bandas de vibración de tensión del enlace C=O. Este enlace es típico de los carbonatos añadidos mecánicamente

(carbonato de sodio, potasio, calcio y bario). El material puro también presenta esta señal por debajo de 1500 cm^{-1} , debido a la formación de una pequeña cantidad de carbonato de lito, a consecuencia de su contacto con el CO_2 presente en el medio ambiente.

En lo que resta del intervalo (longitudes de onda mayores a 1700 cm^{-1}), se nota una ausencia de bandas, descartando la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de los cerámicos, tales como grupos -OH. De acuerdo con el análisis de IR, se demuestra la presencia del Li_2ZrO_3 en cada una de las muestras, además de la presencia de los carbonatos de Li, Na, K, Ca y Ba, mismos que no modifican la estructura base del Li_2ZrO_3 .

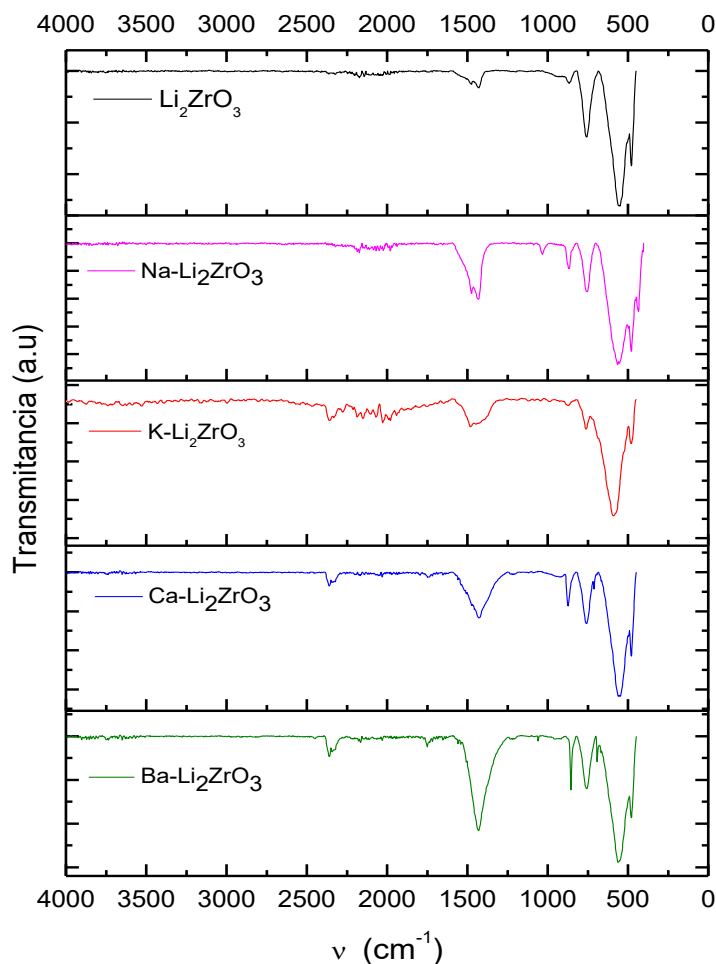


Figura 2. Espectro infrarrojo del contenido de atómicos metálicos de K, Na, Ca y Ba, en muestras de Li_2ZrO_3 .

4.1.3 Fisisorción de nitrógeno

A continuación, se presentan las isothermas de adsorción-desorción (figura 3) para el material base y los modificados mecánicamente con carbonatos alcalinos (Nay K) y alcalinotérreos (Ca y Ba). Posteriormente, se determinó el área superficial específica de los sólidos, el volumen de la monocapa y tamaño de poro, utilizando datos de la isoterma de adsorción. Éstos fueron tomados a condiciones de estándar de presión y temperatura (STP de N_2).

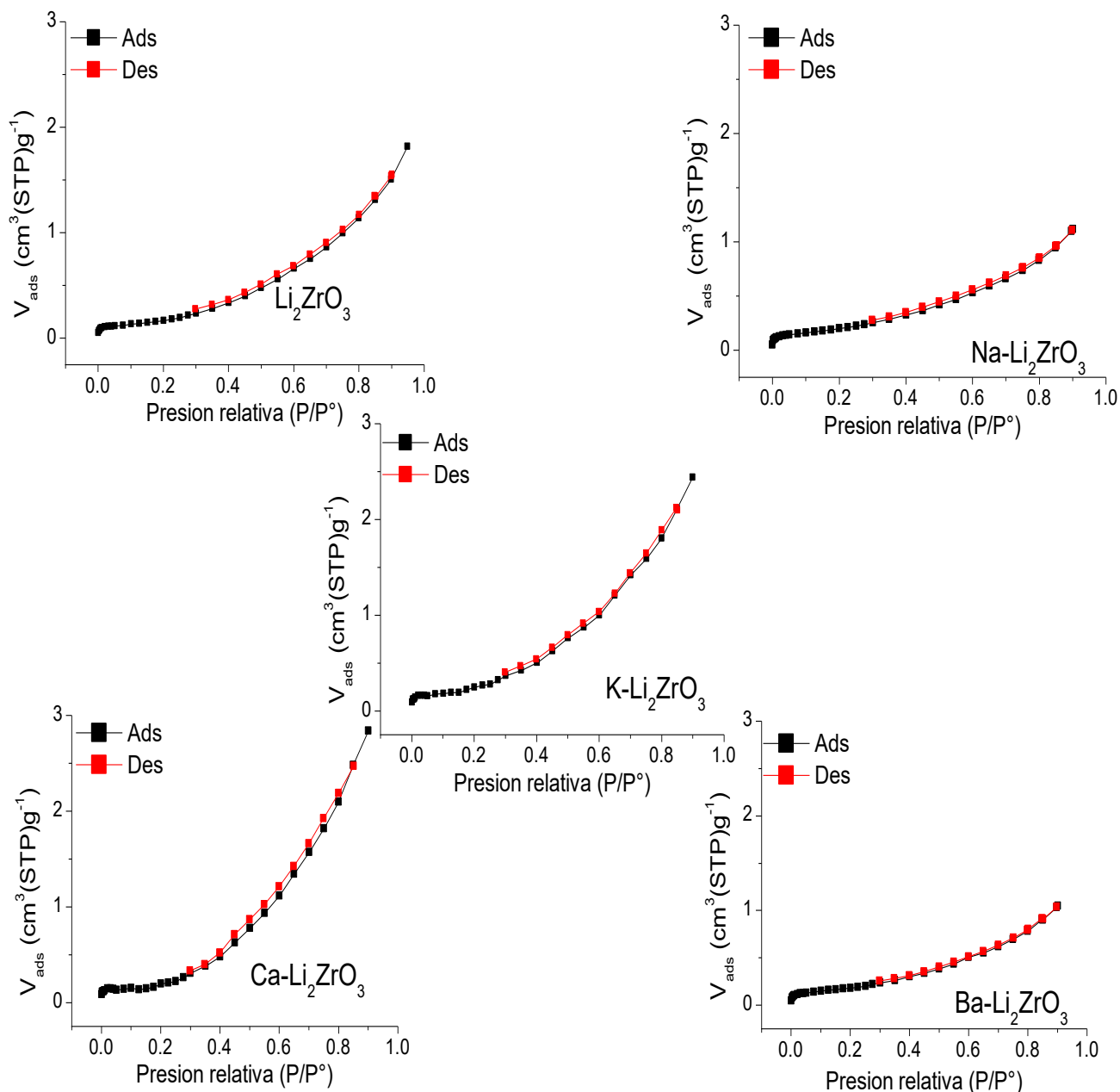


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en función del contenido de K, Na, Ca y Ba en muestras de Li_2ZrO_3 .

Haciendo una comparación con la clasificación de isothermas de adsorción-desorción de la IUPAC, todas las isothermas tienen un comportamiento similar al reportado para la isoterma de tipo II. Estos casos tienen como característica principal el punto de inflexión a presiones relativas (P/P°) menores a 0.25, asociado con la formación de la monocapa. De acuerdo con lo anterior, todos los materiales son clasificados como no porosos, al presentar volúmenes de adsorción de nitrógeno menores a cm^3/g (V_m , Tabla 3). En general, las isothermas presentan un incremento importante en la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, donde ocurre la adsorción en multicapas.

Tabla 3. Características texturales de los materiales tipo zirconato de litio.

S_{BET} : Área superficial específica y V_m : Volumen de la monocapa.

Muestra	S_{BET} [m^2g^{-1}]	$V_m \times 10^2$ [cm^3g^{-1}]
Li_2ZrO_3	0.66	15.23
$\text{Na-Li}_2\text{ZrO}_3$	0.82	18.88
$\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$	0.77	17.70
$\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$	0.54	12.45
$\text{Ba-Li}_2\text{ZrO}_3$	0.68	15.66

En la tabla 3, se muestran el área superficial específica (S_{BET}) y volumen en el monocapa (V_m) del material: $0.66 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Particularmente, el material modificado con carbonato de sodio ($\text{Na-Li}_2\text{ZrO}_3$) es el que tiene los mayores valores de S_{BET} y V_m , en comparación del resto de los materiales, mostrando que la adición del carbonato de sodio fue benéfica para las características texturales del material. Por el contrario, el material $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ posee la menor área superficial específica y de volumen de la monocapa, entre todos los materiales mostrados. Mientras que, el material puro y el modificado con carbonato de Ba tienen características texturales intermedias. Lo anterior indica que sólo la adición de los carbonatos de Na y K, permitieron un aumento significativo en el valor de S_{BET} . Cabe mencionar que en estos materiales no se puede hablar de diámetro de poro, ya que no los poseen porque cuentan con una estructura irregular, donde posteriormente se desarrollarán los procesos de sorción del dióxido de carbono.

4.2 Captura de dióxido de carbono (CO₂)

4.2.1 Análisis termogravimétrico dinámico

En la figura 4 se muestran los termogramas para la captura de CO₂ en presencia del material puro y los modificados con los diferentes carbonatos alcalinos y alcalinotérreos. En este tipo de gráficos de termogravimetría (TG), los aumentos en la masa son debidos a la captura del CO₂ sobre la superficie del material cerámico, de acuerdo con la reacción 50. Por el contrario, un decremento en la masa de la muestra es debido a la activación del proceso de desorción del CO₂. Este proceso ocurre cuando el carbonato de litio, formado a consecuencia de la reacción 50, se descompone en CO₂, que es liberado a la atmósfera, y el óxido correspondiente, en este caso, óxido de litio (Li₂O).

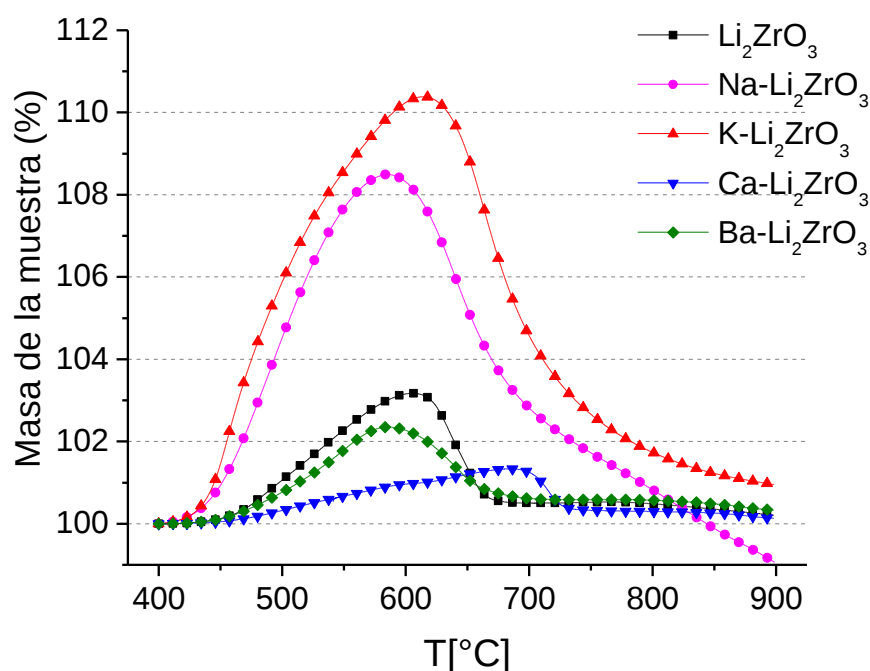
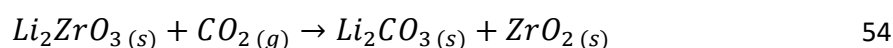


Figura 4. Perfiles termogravimétricos en función del contenido de K, Na, Ca, Ba en muestras de Li₂ZrO₃, normalizados a 400°C.

En primera instancia, el comportamiento del material puro muestra que la absorción de CO₂ inicia a 450 °C, para alcanzar la máxima absorción química a 605 °C (~3%wt.). Por el contrario, los termogramas de los materiales modificados con carbonatos alcalinos, K-Li₂ZrO₃ y Na-Li₂ZrO₃, muestran que la absorción del CO₂ comenzó a partir 400 °C, es decir, 50 °C antes que el material puro. Posteriormente, para ambos materiales en el intervalo de 450 a 650 °C, la captura aumentó rápidamente, hasta alcanzar las capturas máximas de 10.5%wt y 8.4%wt, respectivamente. Este incremento en la captura de CO₂ se explica con

base en la teoría de Lux-Flood para ácidos-bases y el proceso de fundición conjunta de los carbonatos de Li-K o Li-Na.

En particular, la definición de ácidos-base de Lux-Flood determina que en las fusiones iónicas la designación de donante-aceptor esta referida con la transferencia de iones óxidos (O^{2-}). Por lo anterior, se propuso definir a los ácidos como aceptores de iones de óxido; por su parte, los donantes serían definidos como bases, donde este tipo de interacciones ácido-base se le conoce como “Oxoacidez”. [41] Basado en la definición de Lux-Flood, en el proceso de captura de CO_2 sobre el zirconato de litio puro:



se establece que el CO_2 se comporta como un aceptor de O^{2-} , por ello, funge como ácido en este proceso; mientras que, el zirconato de litio es un donador de O^{2-} , comportándose como una base. A partir de esta reacción ácido-base se lleva a cabo el proceso de captura del dióxido de carbono, formando como consecuencia al carbonato de litio. La formación de este carbonato permite la eliminación del CO_2 de fuentes gaseosas. Por otro lado, al agregar mecánicamente los carbonatos de K y Na, se intensifica este proceso, por la razón de poseer propiedades básicas. En consecuencia, aumenta las interacciones ácido-base entre gas-sólido, favoreciendo la formación del carbonato de litio, aumentando así, la captura del CO_2 .

Adicionalmente, la fusión del carbonato agregado mecánicamente crea una cubierta en torno al zirconato de litio, cuando se mezcla con el carbonato de litio, alcanzando en algunos casos la formación de fases eutécticas. Esta capa exterior semilíquida recubre las irregularidades presentes en la superficie del material, permitiendo a las moléculas de CO_2 una mayor difusión a través de la capa semilíquida, alcanzando la interfase de ZrO_2 -carbonatos con mayor rapidez. Así, al continuar reaccionando el CO_2 con los iones Li^+ , K^+/Na^+ y O^{2-} se promueve la formación de mayor cantidad de carbonato de litio, incrementando el tamaño de la capa semilíquida entre el carbonato de litio y el carbonato añadido durante la síntesis (Na_2CO_3 o K_2CO_3). Lo anterior explica porque con la adición de carbonatos alcalinos, en la composición del m- Li_2ZrO_3 , se intensifica la tasa de absorción del gas.

Retomando los diagramas de fases mostrados en las ilustraciones 16 y 17, se observa la existencia de un punto eutéctico con un punto de fusión mínimo a 498 °C, por lo cual se

recomienda realizar la absorción de CO_2 a $T \geq 500^\circ\text{C}$. En este caso, los procesos de absorción para las muestras con carbonatos de K y Na iniciaron desde los 400°C (ver figura 4), debido a la adición mecánica de los carbonatos.

En contra parte, para los materiales $\text{Ba-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ existe una disminución en la captura de CO_2 con respecto al material puro, siendo el $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ el que presenta la menor tasa de captura. Esto se debe a las propiedades de los alcalinotérreos, ya que poseen una baja reactividad, limitando así la formación de carbonato de litio, disminuyendo a su vez, la tasa de transferencia del CO_2 en el material e incluso fungiendo como una capa obstructora en la superficie del cerámico, entorpeciendo la difusión de CO_2 y su posterior proceso de captura. Además, sus puntos de fusión son altos (811°C para BaCO_3 y 825°C para CaCO_3), evitando así su fundición sobre la superficie y la posterior formación de la capa semilíquida, que podría aumentar la difusión del CO_2 desde la fase gaseosa hasta la superficie del cerámico de litio.

Regresando a la tabla 3, se observa que los resultados de los termogramas son congruentes, ya que el $\text{Na-Li}_2\text{ZrO}_3$ y el $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$, al tener la mayor área superficial específica, son capaces de absorber más moléculas de CO_2 . Lo anterior puede ser sustentado con los valores para el volumen en la monocapa, donde también presentan el mayor valor con respecto a los otros materiales. En particular, el material $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ tiene la mayor captura de CO_2 con respecto al material modificado con sodio. Lo anterior puede deberse a las propiedades básicas de los alcalinos, donde el potasio es el metal con el mayor carácter básico de entre ambos elementos. En contra parte, se tiene a los materiales $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ y al $\text{Ba-Li}_2\text{ZrO}_3$, que poseen los valores más bajos de S_{BET} y V_m , por ende, se obtuvo una mínima captura de CO_2 en comparación con los otros materiales.

Otro factor importante para destacar, en los termogramas de la figura 4, es el proceso de desorción, el cual varía dependiendo de la composición química de los materiales. Para el caso del compuesto puro este proceso ocurre entre $605\text{-}670^\circ\text{C}$; mientras que, para los materiales modificados con K y Na, el proceso inició aproximadamente a 620 y 585°C , respectivamente. En contra parte, en los materiales modificados mecánicamente con Ba y Ca, la desorción comenzó aproximadamente a 590 y 700°C , respectivamente. Por ello, no es recomendable utilizar a ninguno de estos materiales tipo zirconato de litio, en temperaturas superiores a 600°C , ya que, en ningún caso, el proceso de adsorción de CO_2 tendrá lugar.

Finalmente, el termograma del material modificado con carbonato de potasio ($\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$) fue el que presentó el mejor desempeño durante la captura del CO_2 . Por ello, únicamente con este material se elaborarán termogramas isotérmicos a distintas temperaturas (400, 425, 450, 500, 550, 600 y 650 °C), con el fin de determinar el intervalo óptimo de temperatura para el proceso de absorción de CO_2 .

4.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico

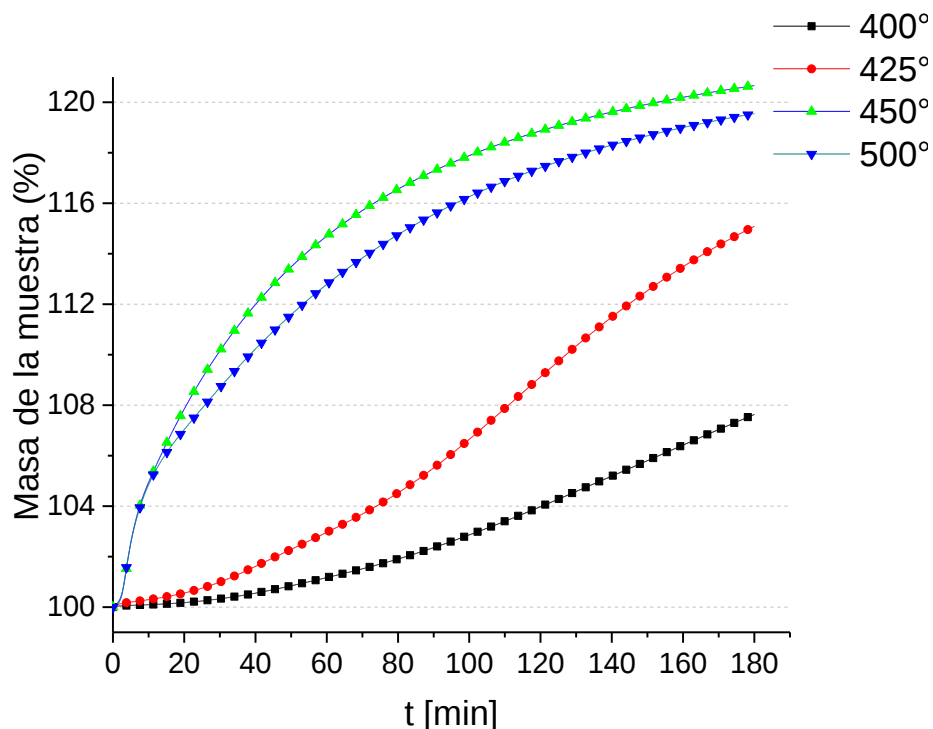


Figura 5. Perfiles isotérmicos normalizados para muestras de Li_2ZrO_3 modificado con K para la captura de CO_2 e un intervalo de T de 400-500 °C.

Las isothermas de la figura 5 están dentro del intervalo de temperaturas de baja temperatura que se examinó, 400 a 500 °C. En general, se observa que la masa de la muestra aumenta de forma exponencial como función del tiempo y la temperatura. El aumento en la masa es consecuencia de la captura del CO_2 sobre la superficie de las muestras cerámicas. Específicamente para las isothermas de 400 y 425 °C, a $t < 60$ min, se tiene un proceso de absorción lento, por tanto, una captura baja en comparación a las otras isothermas de la figura 5. La captura máxima en ambas isothermas se logró al final del experimento, 180 min, momento en el que se registró un aumento de masa de 7.6 y 15.1 %wt., respectivamente. En cambio, para las isothermas realizadas a 450 y 500 °C, se observa un proceso de absorción

rápido y similar dentro de los primeros 25 min del experimento. Después de ese tiempo, el proceso de absorción comienza a ser más lento para la muestra tratada a 500 °C. La captura máxima para ambas isoterma es cercana, obteniéndose 20.5 y 19.5 %wt., respectivamente para 450 y 500 °C. Este incremento en la rapidez del proceso de captura está relacionado estrechamente con el diagrama de fases de la ilustración 16, donde se establece que aproximadamente a 498 °C, se tiene la presencia del zirconato de litio y una fase semilíquida proveniente de la fusión del carbonato de litio, formado durante el proceso de captura. Cabe señalar que este diagrama no contempla la modificación del zirconato de litio. En contra parte, la ilustración 17 muestra un diagrama de fases muy similar con el de la ilustración 16, con una modificación con carbonato de potasio. En este diagrama, el punto de fusión mínimo se conserva a 498 °C; sin embargo, dado que la adición del carbonato de potasio (K_2CO_3) se realiza desde la síntesis del material, éste debe fundirse al mismo tiempo que el carbonato de litio se forma, dando lugar a la fase eutéctica descrita en el diagrama. Esta fase semilíquida permite una mayor difusión del CO_2 de la fase fluida hacia la superficie del cerámico, aumentando la cantidad de moléculas de CO_2 absorbidas a 450 y 500 °C.

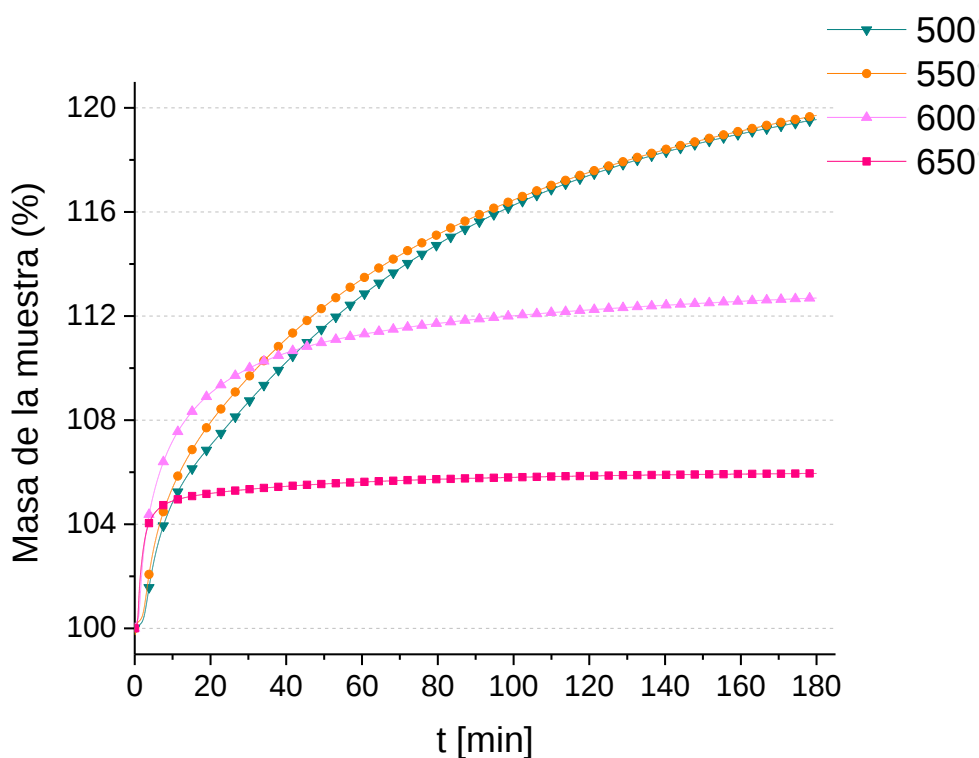


Figura 6. Perfiles isotérmicos para muestras de Li_2ZrO_3 modificado con K para la captura de CO_2 e un intervalo de T de 500-600 °C.

Posteriormente, se evaluaron las isothermas en el intervalo de temperatura moderada entre 500 y 650 °C. En la figura 6 se observa un comportamiento opuesto al de la figura 5. En este intervalo de temperatura, la captura de CO₂ disminuye como función de la temperatura. Específicamente, se observó un comportamiento similar a 500 y 550 °C, durante los primeros 30 min del experimento. Sin embargo, en el intervalo de 30 a 90 min, se nota que la isoterma de 550 °C es más rápida en comparación a la de 500 °C; aunque ambas isothermas al término del experimento (t = 180 min) alcanzan un porcentaje de captura similar, 19.5 %wt. Por otro lado, para las isothermas de 600 y 650 °C se ve un comportamiento muy particular, ya que la rapidez en el proceso de absorción es tan rápida que antes de los primeros 60 min del experimento, se llega a una condición de equilibrio, donde la masa de la muestra deja de aumentar, manteniéndose prácticamente constante durante el resto de la prueba. Para el caso de la isoterma a 600 °C se logró una captura máxima de 12.7 %wt.; mientras que, la isoterma a 650 °C alcanzó el equilibrio con la mayor rapidez, logrando la menor captura de CO₂ (4%wt.) de entre todas las isothermas mostradas. Los resultados anteriores están estrechamente relacionados con los resultados dinámicos de la figura 4, donde se detectó que el proceso de desorción comienza a temperaturas mayores de 600 °C para todas las muestras, teniendo como consecuencia directa, un decremento en la captura de CO₂.

4.3 Análisis cinético de las isothermas

4.3.1 Modelo consecutivo

Una vez obtenidas las isothermas de absorción, éstas fueron analizadas a través de un modelo cinético de captura consecutivo, que fue descrito anteriormente en la sección 3.4.1.2. Este modelo cinético considera que la captura de CO₂ ocurre a través de dos procesos consecutivos: uno superficial y otro volumétrico. En específico, se considera que el proceso de captura superficial es muy pequeño, en comparación a la captura de CO₂ por difusión. La ecuación del modelo matemático se muestra a continuación:

$$\text{Difusión wt\%} = C \left[1 - e^{-k_1 t} - \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] \quad 55$$

Donde:

C: captura máxima de la isoterma en porcentaje.

k_1 : constante de rapidez de reacción de primer orden para el proceso de captura superficial.
 k_2 : constante de rapidez de reacción de primer orden para el proceso de captura volumétrica.
 t : tiempo del experimento.

A continuación, se muestran los resultados (k_1 y k_2) obtenidos del ajuste cinético para las isotermas de las figuras 5 y 6, por medio del modelo consecutivo propuesto en la ecuación 55. Además, se incluye el valor del coeficiente de correlación (R^2) de cada ajuste. Un ejemplo del ajuste cinético se muestra en el Anexo 2.

Tabla 4. Parámetros ajustados según la ecuación 55.

T_{Isoterma} [°C]	k₁ [s⁻¹]	k₂ [s⁻¹]	R²
400	0.0073	0.0043	0.9977
425	0.0135	0.0072	0.9952
450	0.0228	0.1999	0.9500
500	0.0179	1.3675	0.9805
550	0.0212	1.7456	0.9906
600	0.0606	1.9846	0.9484
650	0.4753	2.5060	0.9900

En las isotermas de 400, 425 450°C, se observa una clara tendencia de aumento para la constante cinética vinculada al proceso de captura superficial (k_1). Al aumentar la temperatura de 400 a 450 °C, el valor de la constante k_1 se triplicó, indicando que los procesos superficiales son los que gobiernan la captura de CO₂ en el sistema. Este resultado evidencia un punto importante que de acuerdo con el diagrama de fases de la ilustración 16, las fases del zirconato de litio y carbonato de potasio, aún se encuentra en su gran mayoría en la fase sólida de modo que la captura es menor en comparación a la isoterma de 450 °C. En específico, en la isoterma de 450 °C sucede algo particular, la tendencia para los procesos superficiales se mantiene con un aumento, sin embargo, para las constantes de los procesos difusivos se rompe esta tendencia, en esta isoterma la constante k_2 se dispara, al grado de ser mayor que la constante k_1 , sugiriendo que los procesos por difusión aumentan debido a la fundición de los carbonatos de litio y potasio, incrementando la difusión del gas, a través de la fase semilíquida, hacia la superficie del sólido. Dado que, a 450 °C, se encuentra mucho más cerca al punto mínimo de fusión de la mezcla de zirconato de litio con los carbonatos

(498 °C), en consecuencia, se obtiene la captura más alta de entre todas las muestras. Por tanto, el valor de k_2 para esta isoterma está en línea con lo observado en la figura 5. Así, se puede inferir que la fusión de los carbonatos comienza desde los 450 °C.

En contra parte, para las isotermas de 500, 550, 600 y 650 °C, se logra asociar una tendencia creciente para la constante cinética del proceso de difusión (k_2). Lo anterior puede ser causado por el aumento de la fase semilíquida a consecuencia de la continua formación de carbonato de litio. Lo anterior ocasiona que la difusión sea el proceso que gobierna el mecanismo de captura de CO₂. En las isotermas de 600 y 650 °C, se observa un claro decaimiento en la absorción de CO₂; sin embargo, en los primeros instantes de la isoterma se logra capturar rápidamente al CO₂, lo que se ve reflejado con el rápido aumento del valor de k_2 entre 500 y 650 °C. En esta última condición térmica, es donde se alcanza con mayor rapidez el equilibrio químico, ya que el proceso de difusión del CO₂ es el que predomina. Por ello, el valor de k_2 es el más de entre todas las condiciones térmicas evaluadas.

Finalmente, el análisis hecho para las constantes cinéticas de rapidez de reacción permitió mostrar que, en el intervalo de temperatura bajo, la captura superficial es la que predominó durante el proceso global; mientras que, en el intervalo de temperatura moderada, la difusión del CO₂, a través de la capa formada por los carbonatos fundidos, es el proceso prioritario para la captura. Así, se separaron a las constantes cinéticas en dos grupos, donde en el primero se englobó a las constante k_1 de las isotermas de 400, 425 y 450 °C; mientras que, en el segundo grupo se abarcó a las constantes k_2 de las isotermas de 500, 550, 600 y 650 °C. A partir de los valores reportados en la tabla 4, se emplearon los modelos de la ecuación de Arrhenius y del modelo de Eyring, con los cuales se obtendrán los valores de la energía de activación (E_a) y factor preexponencial (A) de cada proceso de captura (superficial o por difusión); así como, el valor de los potenciales termodinámicos ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ y $\Delta G^\ddagger$) para la formación del complejo activado, respectivamente.

4.3.2 Ecuación de Arrhenius

A continuación, se muestran los ajustes lineales (Figura 7 y 8) obtenidos por medio del modelo de la ecuación de Arrhenius (ecuación 30), para cada uno de los dos grupos previamente definidos. En el Anexo 3 se muestra el procedimiento realizado.

Temperaturas bajas

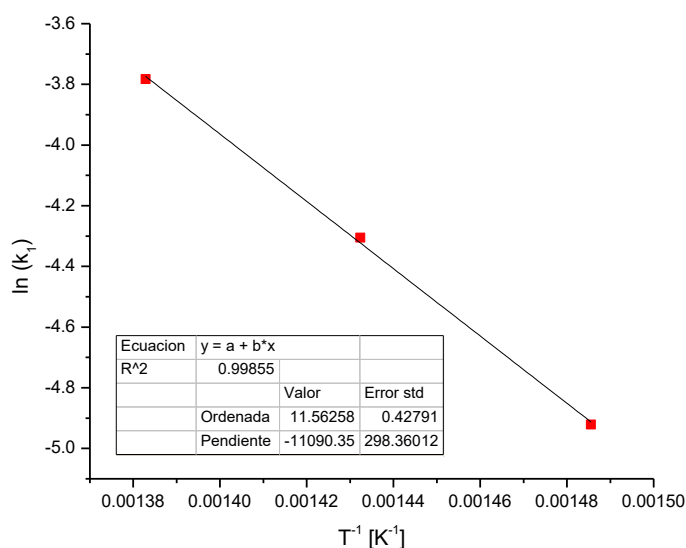


Figura 7. Regresión lineal, por medio del modelo de Arrhenius para las temperaturas de 400, 425 y 450 °C.

Temperaturas moderadas

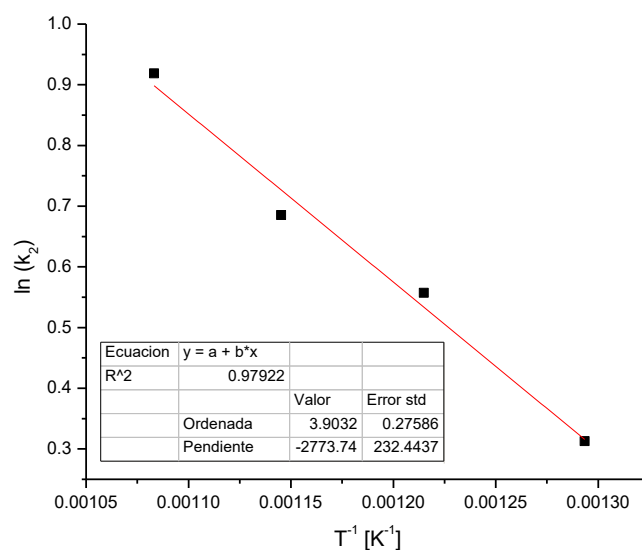


Figura 8. Regresión lineal, por medio del modelo de Arrhenius para las temperaturas de 500, 550, 600, 650 °C.

4.3.3 Modelo de Eyring

A continuación, se muestran los ajustes lineales obtenidos (Figura 9 y 10) por medio del modelo de la ecuación de Eyring (ecuación 49), para cada uno de los dos grupos previamente definidos. En el Anexo 4 se muestra el procedimiento realizado.

Temperaturas bajas

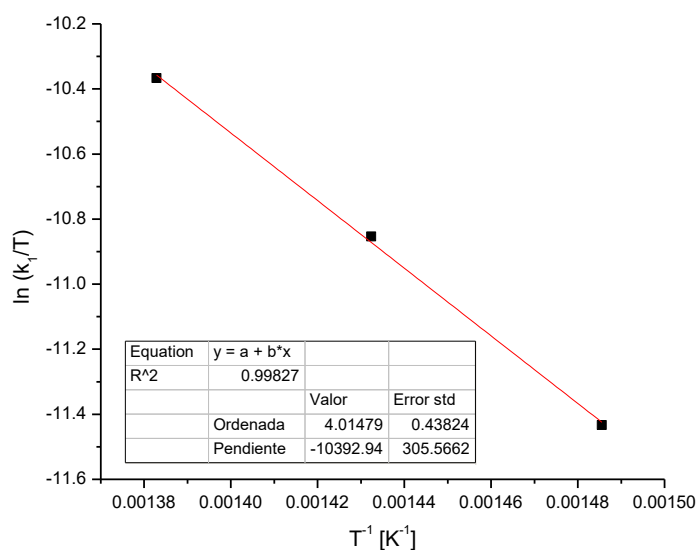


Figura 9. Regresión lineal empleando el modelo de la ecuación de Eyring para las temperaturas de 400, 425 y 450 °C.

Temperaturas moderadas

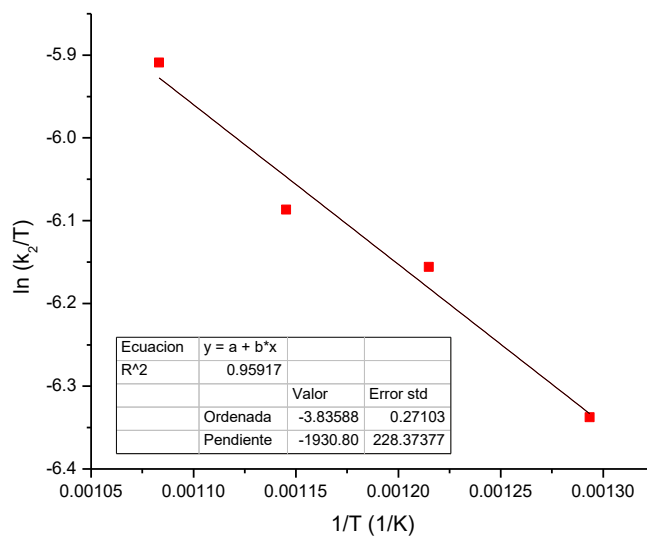


Figura 10. Regresión lineal empleando el modelo de la ecuación de Eyring para las temperaturas de 500, 550, 600, 650 °C.

Mediante el modelo de Arrhenius y Eyring se obtuvieron los siguientes parámetros cinéticos y potenciales termodinámicos (tablas 5 y 6), para cada uno de los dos grupos establecidos: Temperaturas bajas y moderadas.

Tabla 5. *Parámetros cinéticos obtenidos por de los ajustes por los modelos de Arrhenius y Eyring para temperaturas bajas.*

Ln A	Ea kJ•mol⁻¹	ΔH[‡] kJ•mol⁻¹	ΔS[‡] kJ•mol⁻¹• K⁻¹	ΔG[‡] kJ•mol⁻¹
11.56	92.20	86.41	-0.1641	135.35

Tabla 6. *Parámetros cinéticos obtenidos por de los ajustes de los modelos de Arrhenius y Eyring para temperaturas moderadas.*

Ln A	Ea kJ•mol⁻¹	ΔH[‡] kJ•mol⁻¹	ΔS[‡] kJ•mol⁻¹• K⁻¹	ΔG[‡] kJ•mol⁻¹
3.9	23.06	16.05	-0.2294	84.46

Comparando las tablas 5 y 6, se tiene que, aunque se trata de la misma reacción, se determinaron dos energías de activación, una para cada uno de los procesos involucrados en la captura consecutiva del CO₂, a través de los procesos superficial y difusional.

Para ambos procesos, la entalpía posee un signo positivo, por lo que la formación del complejo activado es un proceso endotérmico, siendo el proceso difusional el que requiere la menor cantidad de energía desde los alrededores (16.05 kJ/mol), en comparación al proceso de captura superficial. En este último caso, se puede interpretar como una entalpía compuesta, englobando la energía necesaria para fundir a los carbonatos presentes más la energía de la reacción de captura superficial, resultando en un valor de 86.41 kJ/mol. Siguiendo la idea anterior, la disminución en la entalpía de formación del complejo activado se debe a que la entalpía a temperaturas moderadas (16.05 kJ/mol), no está contemplando la energía necesaria para fundir a los carbonatos, ya que, en este intervalo los carbonatos ya se encuentran fundidos. Adicionalmente, pasar de una entalpía de 86 a una de 16 kJ/mol, indica que hubo un decremento en la energía necesaria para realizar el proceso de captura correspondiente. Por ello, durante la obtención de los experimentos dinámicos e isothermas se elevó temperatura, ya que se debía de suministrar energía al sistema para que las reacciones de captura superficial y volumétrica sucedieran. Por otra parte, se tiene que la entropía posee un signo negativo en ambos casos. El proceso superficial es el que tiene el valor menos favorecido desde el punto de vista entrópico (-0.16 kJ/mol•K), ya que resultó ser casi el doble en magnitud que el obtenido para el proceso difusional. Esto indica que hubo un cambio a un sistema más ordenado, recordando que al inicio se tiene como reactivos, al zirconato de litio modificado con carbonato de potasio en estado sólido y al dióxido de carbono en estado

gaseoso; mientras que al final del proceso consecutivo, se tiene sólidos como productos. [42] Por lo anterior, se establece que, en presencia de un gas, en este caso CO_2 , implica un mayor desorden, por lo que los reactivos poseen un mayor desorden en comparación a los productos de la reacción global de captura de CO_2 .

Por último, los valores de la energía libre de Gibbs resultaron ambas con signo positivo, indicando que se trata de una reacción globalmente no espontánea, ya que se encuentra desfavorecida, tanto entálpicamente (reacción endotérmica), como entrópicamente (entropía negativa), por lo que es necesario aumentar la temperatura para que ambos procesos (superficial y difusional) se activen, para que la captura del CO_2 se logre en presencia del cerámico alcalino de litio.

4.3.4 Eficiencias

A partir de la captura máxima ($W_{\text{máxima}}$) lograda en cada isoterma de las figuras 5 y 6, se determinó la eficiencia de captura, denotado como η . Este parámetro es una medida de la cantidad de CO_2 absorbido con respecto al máximo teórico. Para el zirconato de litio puro la captura máxima teórica es de 28.75%. En el Anexo 5 se muestra un ejemplo del procedimiento realizado para determinar su valor, ya que es necesario considerar la reacción global de captura de CO_2 ; así como, la composición de la muestra. Por lo anterior, después de obtener el valor de η , éste fue normalizado, considerando que la muestra de zirconato de litio fue modificada con 10%wt. de carbonato de potasio y, por tanto, únicamente el 90% de la muestra es capaz de capturar al CO_2 , ya que el K_2CO_3 no tiene la posibilidad de capturarlos.

Los valores obtenidos de la eficiencia se muestran en la Tabla 7. Se observa que la eficiencia aumenta rápidamente como función de la temperatura, de 29.27 a 79.88%, entre 400 y 450 °C. En este intervalo, la eficiencia se triplica por efecto de haber aumentado la temperatura en 50 °C; aunado, al hecho de que la fundición de los carbonatos de litio y potasio toma lugar, favoreciendo la difusión del CO_2 hacia el sólido.

Tabla 7. Eficiencias normalizadas.

T [°C]	$W_{\text{máxima}}$ (%)	η (%)
400	8.41	29.27
425	16.76	58.31

450	22.96	79.88
500	21.73	75.58
550	21.90	76.20
600	14.10	49.04
650	6.61	23.01

Posteriormente, entre 450 y 550 °C, la eficiencia tuvo un comportamiento similar entre 75-79%, mostrando estabilidad térmica en este intervalo de temperatura. Finalmente, entre 550 y 650 °C es claro un decremento drástico en la eficiencia de captura del CO₂, disminuyendo de 76 a 23% en tan sólo 100 °C. Lo anterior indica que, en este intervalo, la captura de CO₂ está estrechamente ligada con la temperatura de trabajo, debido a la activación del proceso de desorción de CO₂.

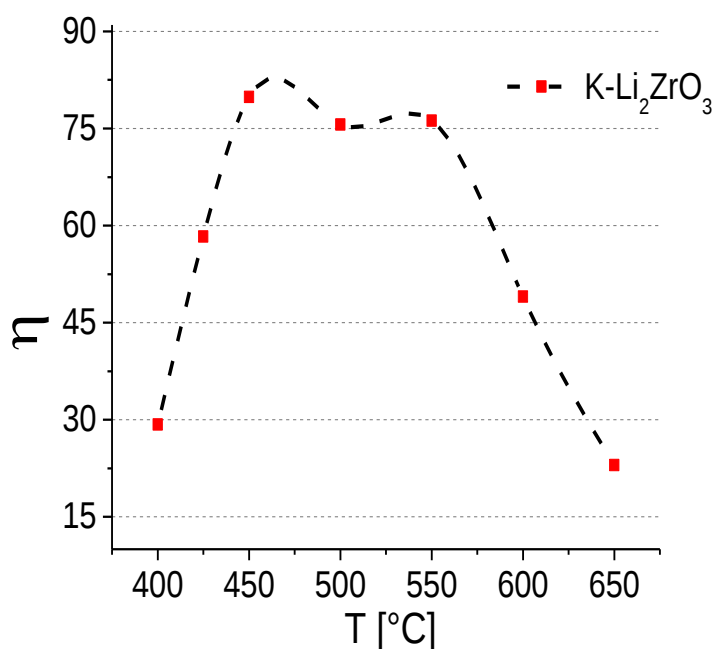


Figura 11. Eficiencias de captura de CO₂ para cada una de las isotermas presentadas. La línea punteada muestra la posible tendencia entre cada punto determinado.

Para fines prácticos, en la figura 11 se muestra gráficamente el comportamiento de la eficiencia como función de la temperatura de trabajo. De acuerdo con dicha figura, el intervalo de temperatura óptimo para los procesos de adsorción de CO₂ es de 450 a 550 °C, ya que es un intervalo estable térmicamente hablando para llevar a cabo la absorción del dióxido de carbono. Finalmente, la temperatura de 450 °C fue la condición térmica que permitió alcanzar la eficiencia mayor entre todas las pruebas realizadas, cerca del 80%.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se sintetizó el Li_2ZrO_3 por medio de una reacción de descomposición de acetatos, utilizando como precursores al acetato de litio y acetato de zirconio, con un exceso del 15% de acetato de litio con respecto al el acetato de zirconio. La caracterización por DRX de polvos mostró sólo la presencia de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, siendo éste, material de partida para la obtención de las muestras mezclados con los carbonatos: $\text{Na-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{Ca-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Ba-Li}_2\text{ZrO}_3$.

La estructura de las diferentes muestras fue caracterizada por distintos métodos. Los difractogramas por DRX mostraron que los materiales preparados con carbonatos no modifican la fase cristalina monoclinica de material puro. Los espectros de infrarrojo para las cinco muestras presentan longitudes de onda características del enlace Zr-O , confirmando la presencia del zirconato de litio. Por otra parte, se identificaron bandas correspondientes a vibraciones del enlace C=O , relacionado con la presencia de los carbonatos en las muestras modificadas.

En cuanto a la fisisorción de N_2 se determinó, tanto para el material puro como para los mezclados con carbonatos, que las isothermas son del tipo II de acuerdo con la clasificación de la UIPAC. Estas isothermas se relacionan a materiales no porosos o macroporosos, entendiendo como no poros, que el material posee una morfología densa irregular. Asimismo, se tiene que para las muestras mezcladas con carbonato de Na, K y Ba, se detectó un incremento tanto en el área superficial específica, como en el volumen de la monocapa, respecto al material puro. En contra parte, la muestra modificada con carbonato de Ca mostró los valores más bajos para las características texturales mencionados anteriormente.

Los cinco materiales fueron sometidos a pruebas termogravimétricas (TG) dinámicas e isotérmicas, con el fin de evaluar su desempeño en la captura de CO_2 . Para los dinámicos se obtuvo que todas las muestras son capaces de capturar CO_2 en un intervalo de temperatura entre 400 y 600 °C. La captura ocurrió a través de dos procesos: el primero correspondiente a la captura superficial; mientras que, el segundo está vinculado al proceso por difusión. En todos los casos, el proceso de desorción inició a partir de los 600 °C.

En el TG dinámico se observó un incremento en la captura de CO_2 para las muestras modificadas con carbonatos de elementos alcalinos (Na y K). En específico, para la muestra $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ se observó que la captura máxima de 10.5% en masa se registró a 610 °C; mientras

que, para la muestra Na-Li₂ZrO₃ se obtuvo un porcentaje de captura del 8.5% en masa a 590 °C. Caso contrario, las muestras modificadas con carbonatos de elementos alcalinotérreos (Ba y Ca) se ve un decaimiento en los procesos de captura. Para las muestras de Ba- y Ca-Li₂ZrO₃ se observó la captura máxima de 2.3% en masa a 600 °C y 1.3% en masa a 700 °C, respectivamente. Ambos valores fueron menores con respecto al material puro, el cual presentó una captura de 3.2% en masa a 605 °C. En este grupo de muestras, el proceso de desorción inició aproximadamente a 600 °C para la muestra pura y la modificada con Ba; mientras que, la muestra modificada con Ca presentó un corrimiento de 100 °C para este proceso.

Finalmente, para los TG isotérmicos, se seleccionó la muestra K-Li₂ZrO₃, ya que presentó el mayor porcentaje de captura de CO₂. Con las isothermas obtenidas y mediante el modelo de reacción consecutiva para la captura de CO₂ se calcularon dos constantes cinéticas: la primera relacionada con el proceso de captura superficial (k_1), y la segunda vinculada al proceso de captura por difusión (k_2). Ambas constantes cinéticas pertenecen al orden 1. La constante k_1 tuvo una tendencia a aumentar a medida que la temperatura aumentó; mientras que, la constante k_2 , tuvo un aumento mayor al incrementarse la temperatura de operación.

Dichas constantes fueron puntos de partida para obtener los parámetros cinéticos presentes durante el proceso de adsorción del CO₂. Al usar el modelo matemático de las ecuaciones de Arrhenius y Eyring, se determinaron dos tendencias marcadas. Por ello, se establecieron dos grupos: el primero conformado por las isothermas de 400, 425 y 450 °C, y el segundo por las isothermas de 500, 550, 600 y 650 °C. De entre los parámetros calculados se puede destacar: (1) el proceso difusional tiene un valor de energía de activación (E_a) menor al calculado para el proceso superficial, (2) la entalpía para ambos grupos fue positiva, por ende, se trata de una reacción endotérmica y (3) la entropía resultó negativa, indicando que el proceso de captura no está favorecido entrópicamente.

Finalmente, a partir de estas pruebas, se determinó que la isoterma que presentó el mayor porcentaje de captura fue a 450 °C con un 20% de ganancia en masa, teniendo una eficiencia de captura del 79.88%. Esta condición térmica se estableció como la temperatura óptima de trabajo para el proceso de absorción de CO₂.

ANEXOS

ANEXO 1. Cálculo del área superficial específica (Ecuación de BET)

El modelo lineal de la ecuación de BET:

$$\frac{P}{V(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \frac{P}{P^{\circ}} \quad 3$$

Mediante datos experimentales se construye la gráfica de $\frac{P}{V(P^{\circ} - P)}$ vs $\frac{P}{P^{\circ}}$. A partir de la cual se debe de realizar una regresión lineal, recordando que:

$$\underbrace{\frac{P}{V(P^{\circ} - P)}}_y = \underbrace{\frac{1}{V_m C}}_b + \underbrace{\left(\frac{C - 1}{V_m C} \right)}_m \underbrace{\frac{P}{P^{\circ}}}_x$$

56

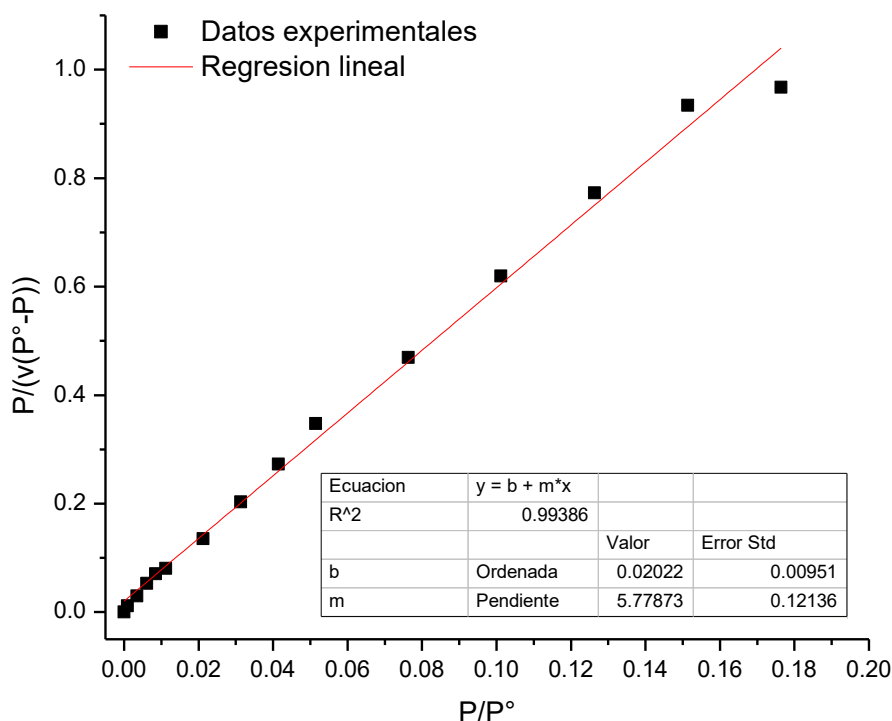


Figura 12. Regresión lineal del modelo de BET.

Para este caso, se tomarán los resultados de volumen adsorbido de N_2 como función de la presión relativa, para la muestra $K-Li_2ZrO_3$ de la Figura 3. Para este análisis, sólo se toman

en consideración los datos de la isoterma de adsorción hasta presiones relativas menores a 0.25. En la Figura 12 se ve el ajuste lineal realizado a los datos de adsorción.

La ordenada al origen (b) y la pendiente (m) se encuentran relacionadas con el volumen de la monocapa (V_m) y la constante de la ecuación de BET, de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$b = \frac{1}{V_m * C} = 0.02022 \frac{g}{cm^3} \quad 57$$

$$m = \frac{C - 1}{V_m * C} = 5.77873 \frac{g}{cm^3} \quad 58$$

A partir de las ecuaciones anteriores, se realiza el cociente entre la ecuación 58 y 57:

$$\frac{m}{b} = \frac{\frac{C - 1}{V_m * C}}{\frac{1}{V_m * C}} = C - 1 \quad 59$$

Al sustituir los valores:

$$\frac{m}{b} = \frac{5.77873}{0.02022} = 286 \quad 60$$

Empleando la ecuación 59, se determina la constante C:

$$C - 1 = 286$$

$$\therefore C = 287$$

A partir del valor de C, se obtiene el valor del volumen de la monocapa (V_m):

$$V_m = \frac{1}{0.02022 * 286} = 17.25 \times 10^{-2} cm^3 g^{-1}$$

Finalmente, el S_{BET} se calcula considerando que la molécula absorbida es nitrógeno. En específico, el área superficial de la muestra analizada es de $0.75 m^2$ por g:

$$S_{BET} = 4.3537 \frac{m^2}{cm^3} * 17.25 \times 10^{-2} \frac{cm^3}{g} = 0.75 \frac{m^2}{g}$$

ANEXO 2. Ajuste cinético a las isotermas de absorción de CO₂

Para el ajuste de las constantes cinéticas de rapidez de reacción, se empleó el software OriginPro 8. Se siguieron las siguientes instrucciones para elaborar el ajuste cinético de las isotermas de la captura del CO₂ (ver figuras 5 y 6).

1. Programar el modelo cinético en OriginPro 8. Al abrir el programa, se localiza el apartado en la barra de tareas “Analysis”, como se muestra en la Ilustración 32.

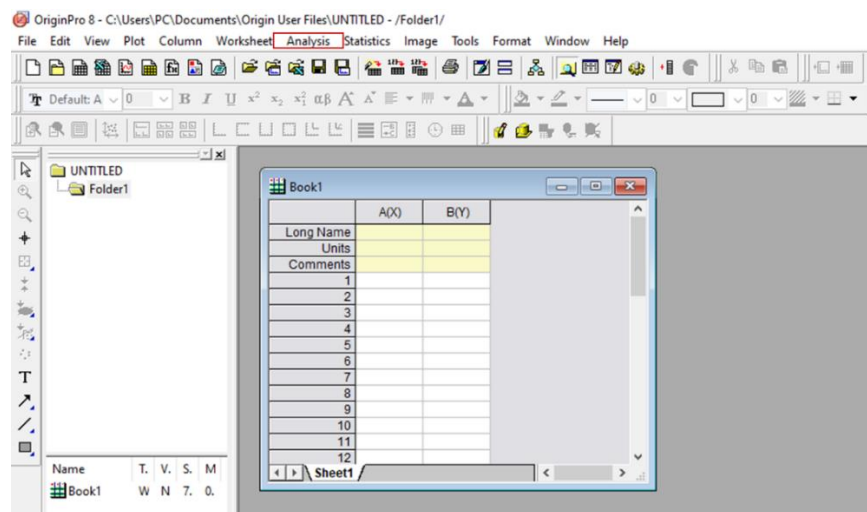


Ilustración 32. Ventana del software OriginPro 8.

2. Al dar clic, aparecerá una serie de opciones, seleccionar “Fitting”. Posteriormente, se desplegará otro apartado, donde se selecciona la opción “Nonlinear Curve Fit”, para finalmente seleccionar “Open Dialog...”, como se muestra en la Ilustración 33:

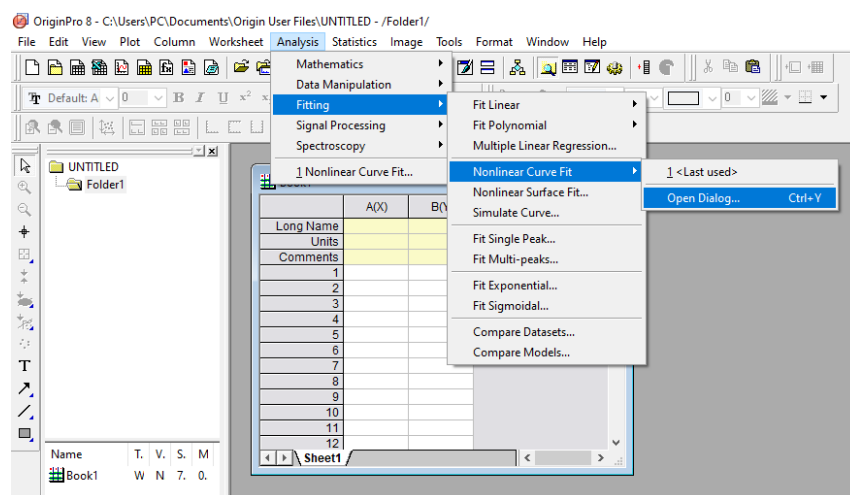


Ilustración 33. Ruta de acceso para el ajuste de curvas no lineales.

3. La opción seleccionada abre el siguiente cuadro, Ilustración 34:

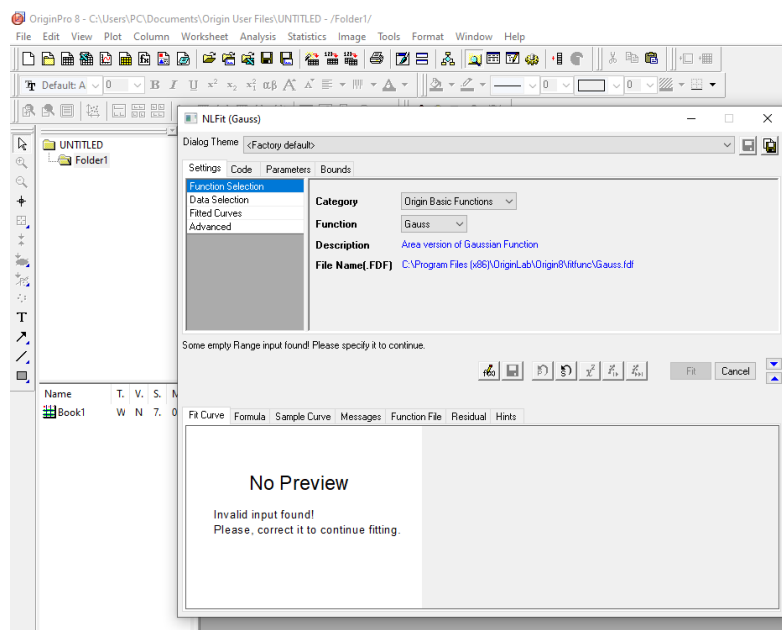


Ilustración 35. Cuadro de diálogo de ajuste de curvas no lineales.

4. Seleccionar “Category”. Posteriormente, dar clic en la opción “New” (Ilustración 35).

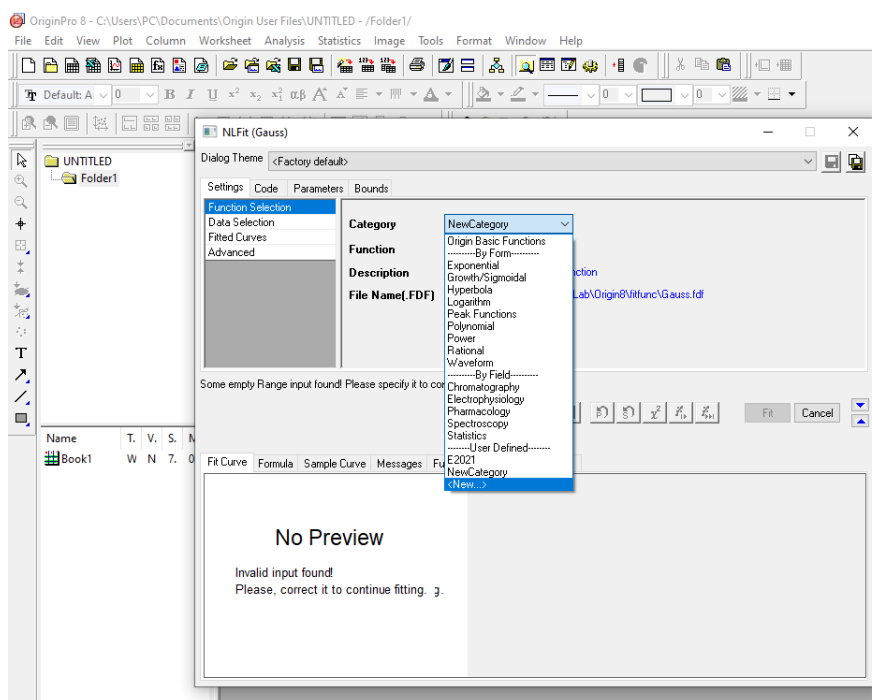


Ilustración 36. Selección de categoría en el cuadro de diálogo.

5. En el cuadro anterior, se pedirá un nombre para esta nueva categoría. En este caso, se eligió el nombre de “E2021”, como se muestra en la Ilustración 36:

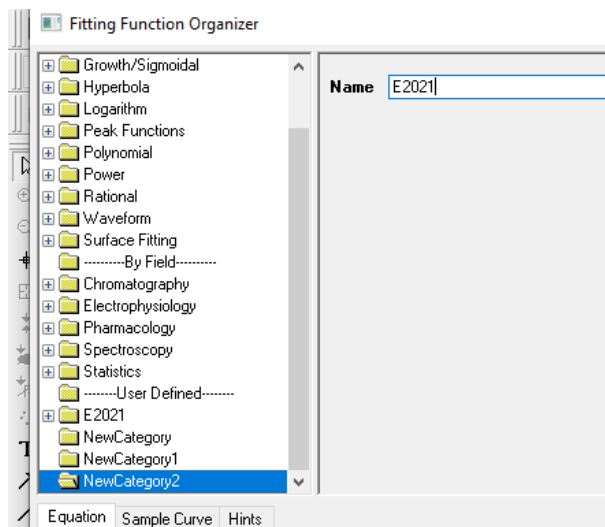


Ilustración 37. Creación de una categoría.

- Una vez nombrada la categoría, se guardan los cambios, enfocándose en la opción de “Function”. Se selecciona la opción “New”, abriendo el siguiente cuadro de la Ilustración 37:

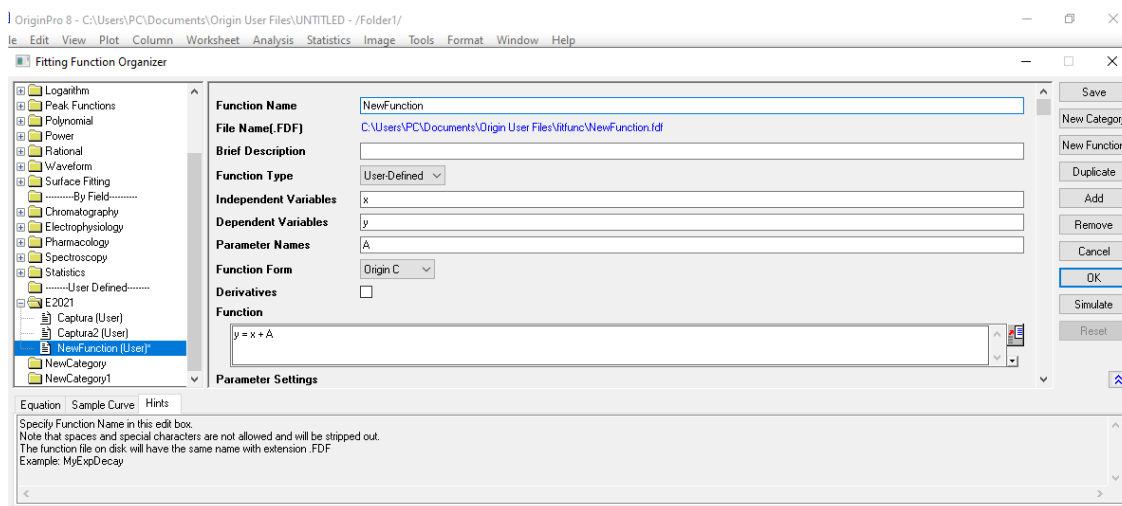


Ilustración 38. Cuadro de diálogo para guardar cambios en la categoría creada.

- En este paso se le asignará un nombre a la función, por ejemplo “Captura”. Los apartados del recuadro se completarán de la siguiente forma:

Independent variables: **x**

Dependent Variables: **y**

Parameter Names: a, b, c, d, f

Function From Origin C

- Posteriormente, para el apartado de la función, se adaptó el modelo de captura en la ecuación 55, quedando de la siguiente manera (ver Ilustración 38):

$$y = a + b * (1 - \exp(-1 * c * (x - f))) - \left(\frac{c}{d - c}\right) * (\exp(-1 * c * (x - f)) - \exp(-1 * d * (x - f)))$$

61

Donde los parámetros son:

a = Punto en el intervalo del eje de las ordenadas en donde inicia el ajuste

b = Captura máxima del material

c = Constante de rapidez de reacción k_1 asociada al proceso superficial

d = Constante de rapidez de reacción k_2 asociada al proceso difusivo

f = Punto en el intervalo del eje de las abscisas en donde inicia el ajuste

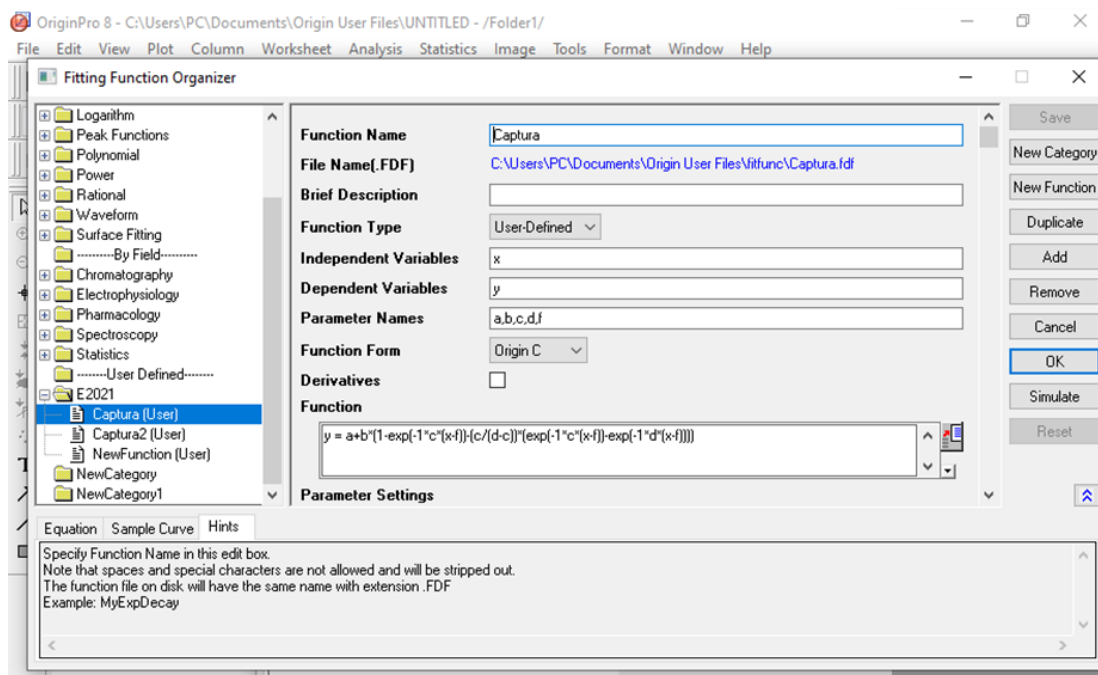


Ilustración 39. Escritura del modelo a utilizar para el ajuste de datos.

- Una vez realizado lo anterior, se compiló la función, dando clic en el recuadro señalado en la Ilustración 38, obteniéndose el cuadro de dialogo de la Ilustración 39:

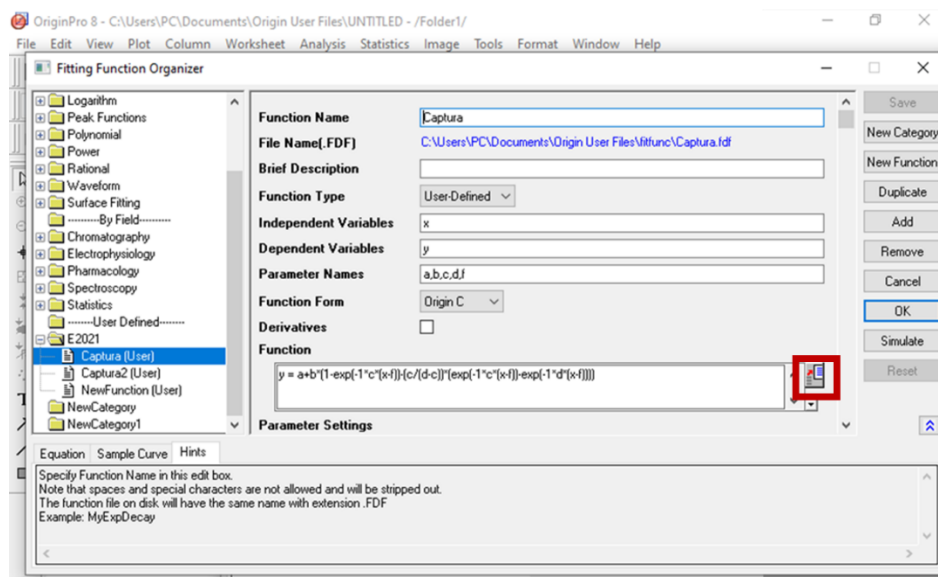


Ilustración 40. Compilación del modelo. Parte 1.

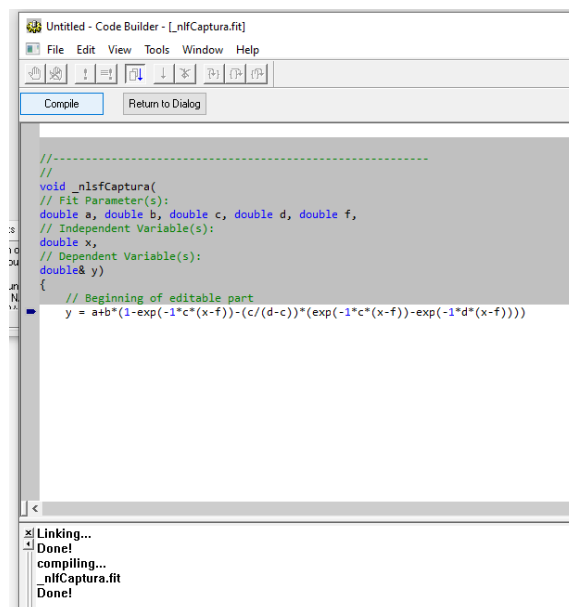


Ilustración 41. Compilación del modelo. Parte 2.

10. Con esto (ilustración 40), el modelo para el ajuste de las constantes cinéticas está completo. Así, se procede al ajuste de las isotermas de captura de CO₂, mostradas en las Figuras 5 y 6.

Para el fin de este anexo, se tomará como ejemplo la isoterma obtenida a 500 °C. A continuación, se describen los pasos para el ajuste de las isotermas.

- a. Primero, se realizó una gráfica de W% vs t con los datos experimentales obtenidos mediante las pruebas termogravimétricas, seleccionando las dos columnas, dando clic a la opción de “line”, como se muestra en la Ilustración 41:

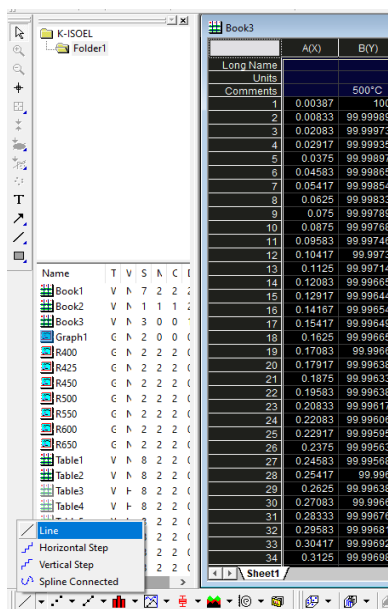


Ilustración 42. Datos experimentales de tiempo y masa de la muestra tratada a 500 °C.

- b. A continuación, se obtiene la isoterma de absorción (Ilustración 42):

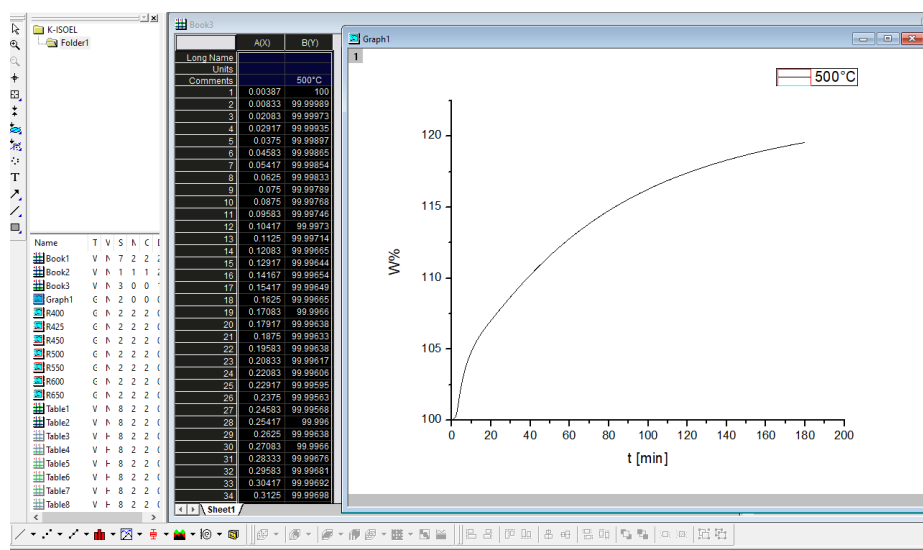


Ilustración 43. Isotherma de absorción a 500 °C.

- c. Posteriormente, se localiza la opción “Fitting”, para seleccionar los apartados “Nonlinear Curve Fit” y “Open Dialog...”, tal como, se muestra en la Ilustración 43:

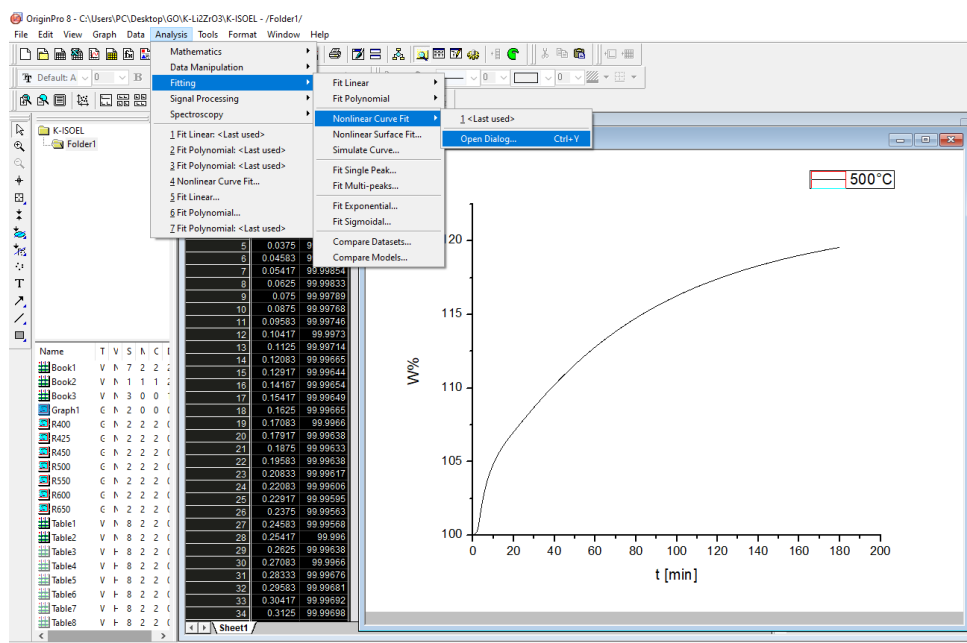


Ilustración 44. Ruta de acceso al modelo no lineal a utilizar para el ajuste de datos.

- d. Seleccionar la categoría previamente programada (E2021) y automáticamente se elige la función “Captura”, como se muestra en la Ilustración 44.

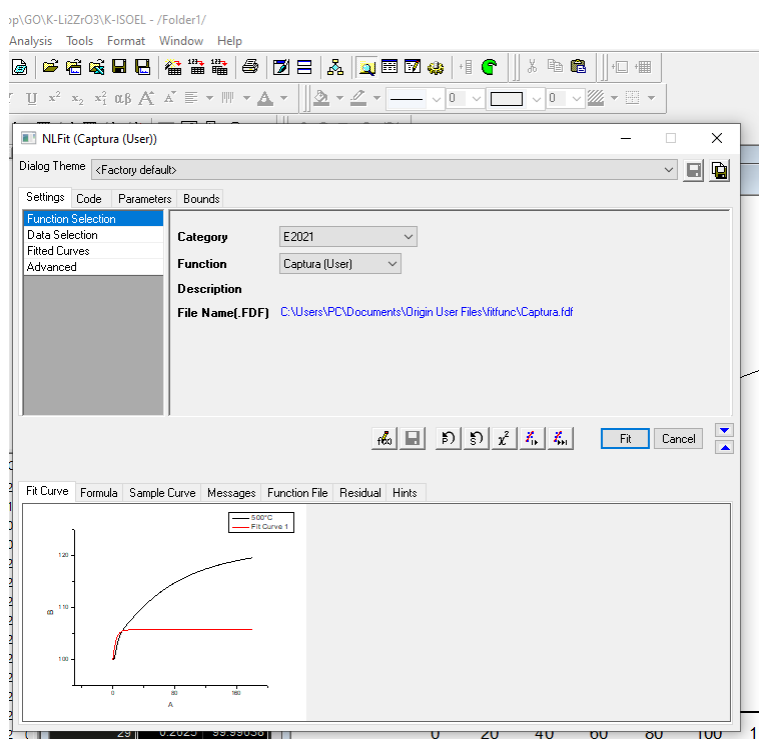
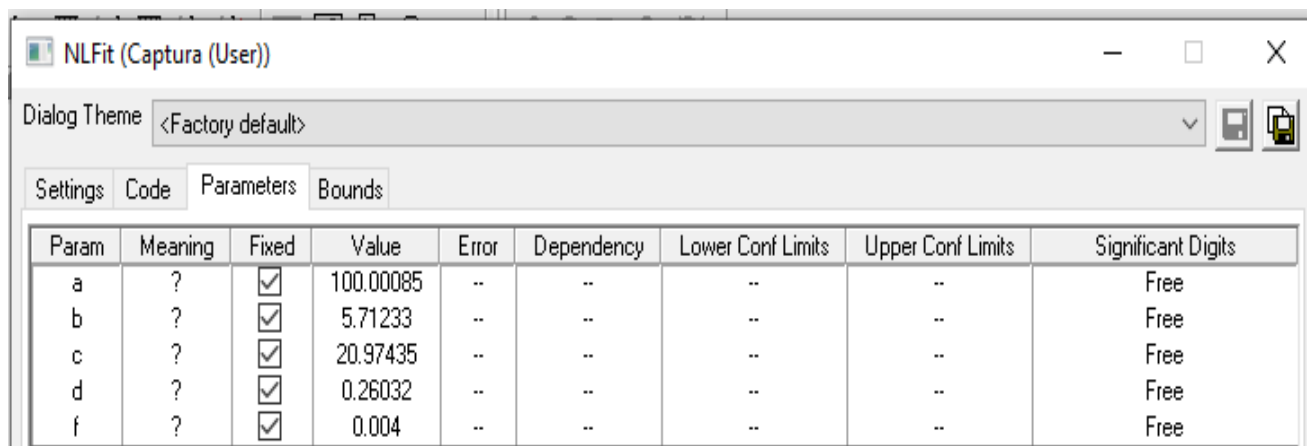


Ilustración 45. Venta inicial para el ajuste cinético.

- e. Clic en la sección de “Parameters”, desplegándose el cuadro de la Ilustración 45:



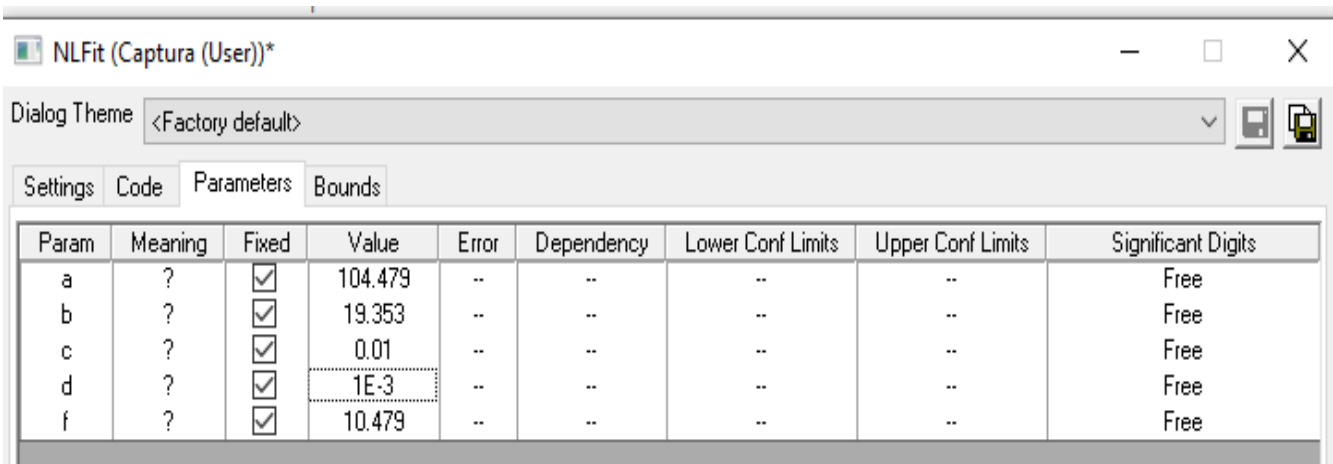
Dialog Theme: <Factory default>

Settings Code Parameters Bounds

Param	Meaning	Fixed	Value	Error	Dependency	Lower Conf Limits	Upper Conf Limits	Significant Digits
a	?	☒	100.00085	--	--	--	--	Free
b	?	☒	5.71233	--	--	--	--	Free
c	?	☒	20.97435	--	--	--	--	Free
d	?	☒	0.26032	--	--	--	--	Free
f	?	☒	0.004	--	--	--	--	Free

Ilustración 46. Cuadro de parámetros del modelo cinético.

- f. Inicialmente, los parámetros se asignan con la información presente en la isoterma. Para el caso de a y f, se determinan en el primer punto del intervalo establecido en la gráfica. Por ejemplo, para este caso se toma el intervalo a partir del minuto 10.5; a este tiempo, le corresponde el valor de 104.479% en el eje de las ordenadas. Para el parámetro b es necesario determinar la captura máxima de CO₂ a esta temperatura, siendo de 19.35%. Con esta información, sólo quedan los parámetros c y d, que corresponden a las constantes cinéticas de reacción, k_1 y k_2 . Para determinar sus valores es necesario realizar el ajuste con el modelo previamente programado. Es recomendable iniciar el ajuste con valores pequeños para c y d, ya que con cada iteración que se haga, se acercará al valor real, como se muestra en la Ilustración 46.



Dialog Theme: <Factory default>

Settings Code Parameters Bounds

Param	Meaning	Fixed	Value	Error	Dependency	Lower Conf Limits	Upper Conf Limits	Significant Digits
a	?	☒	104.479	--	--	--	--	Free
b	?	☒	19.353	--	--	--	--	Free
c	?	☒	0.01	--	--	--	--	Free
d	?	☒	1E-3	--	--	--	--	Free
f	?	☒	10.479	--	--	--	--	Free

Ilustración 47. Establecimiento de los valores iniciales de los parámetros del modelo.

- g. Se recomienda iniciar las iteraciones de la siguiente forma, manteniendo fijas todos los parámetros, excepto d, como se tiene en la Ilustración 47.

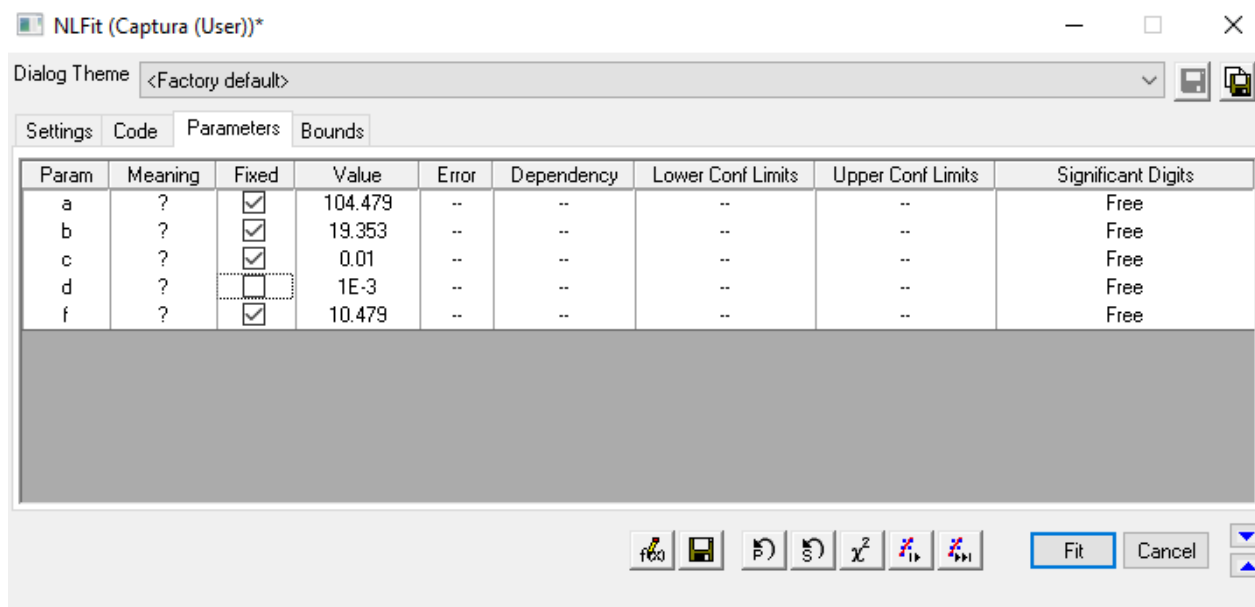


Ilustración 48. Cuadro de dialogo antes de la primera iteración de los parámetros.

- h. Al presionar el botón del recuadro de la siguiente imagen (Ilustración 48), se realizará una iteración para ese parámetro.

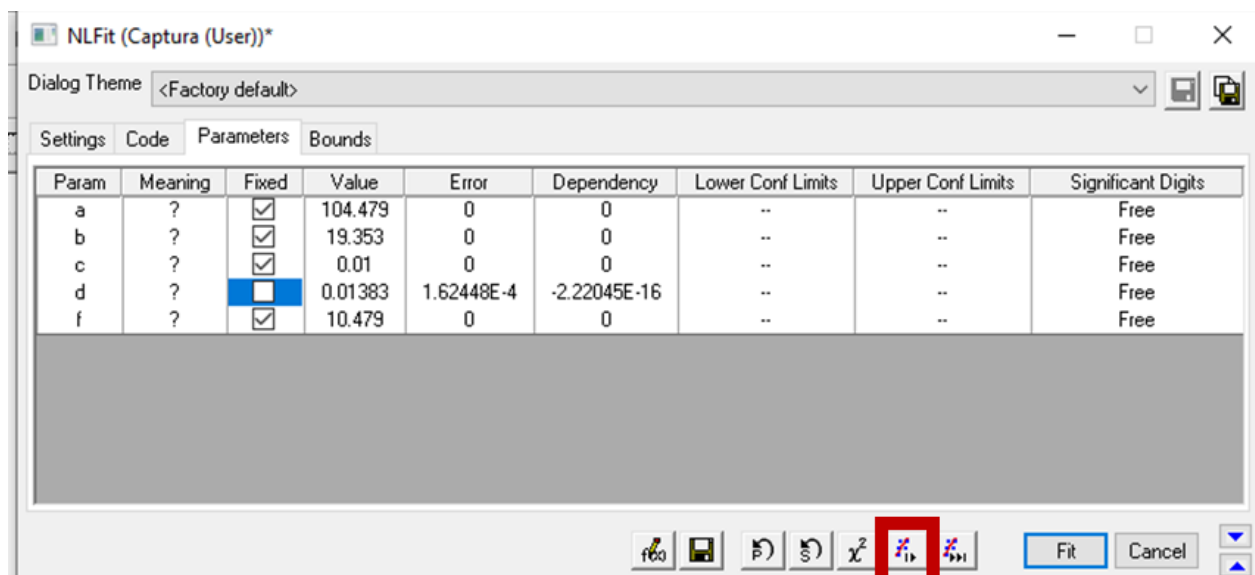


Ilustración 49. Resultados de la primera iteración.

- i. Después, se fija el parámetro b, y se realizar una iteración para el parámetro c. Ver ilustraciones 49 y 50.

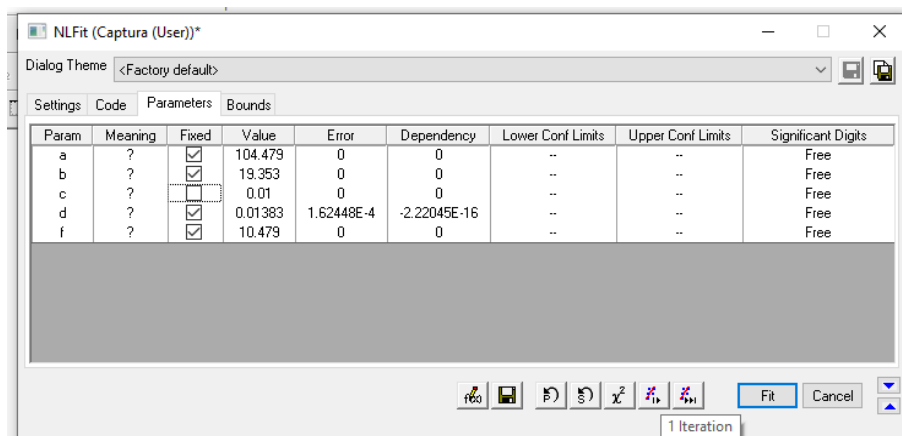


Ilustración 50. Resultados para la iteración de “c”. Parte 1.

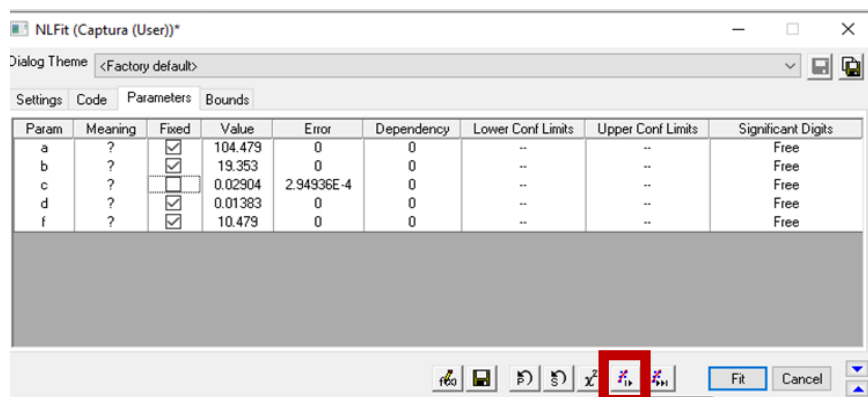


Ilustración 51. Resultados para la iteración de “c”. Parte 2.

- j. Como guía se tiene a los apartados de “Fit Curve” y “Messages”. Los cuales indican tanto visualmente como por medio de la R^2 , la calidad del ajuste, representado en la ilustración 51.

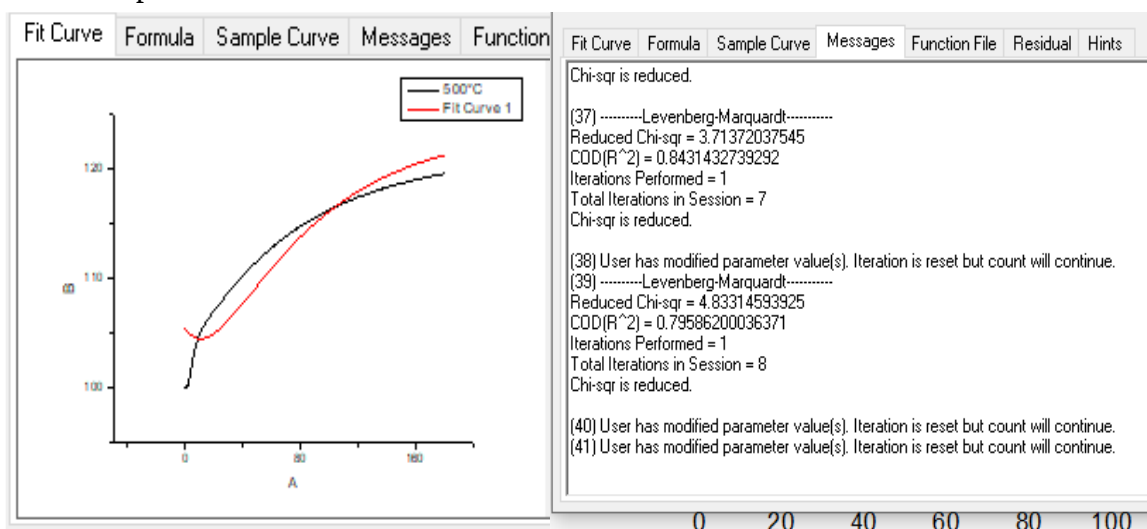


Ilustración 52. Visualización del primer ajuste a la isoterma.

- k. El procedimiento se repite hasta que no haya cambios en el valor de los parámetros c y d , o hasta que la R^2 de la línea de ajuste no tenga cambios significativos, como se observa en la Ilustración 52.

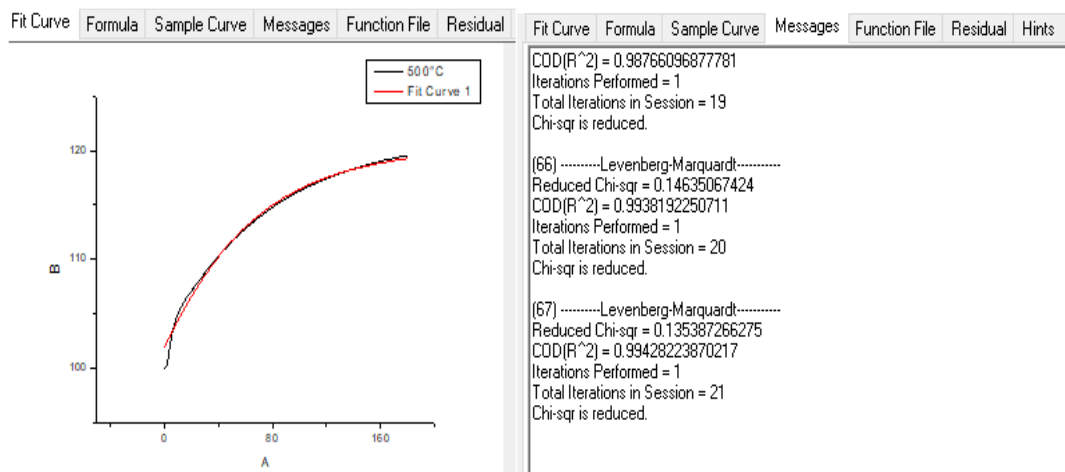


Ilustración 53. Visualización del último ajuste a la isoterma.

- l. Como último paso se debe de pulsar el botón de Fit (Ilustración 53).



Ilustración 54. Cuadro de diálogo para el ajuste.

- m. La Ilustración 54 muestra el ajuste del modelo, a través de una tabla con el valor de cada uno de los parámetros, acompañados por el valor del coeficiente R^2 .

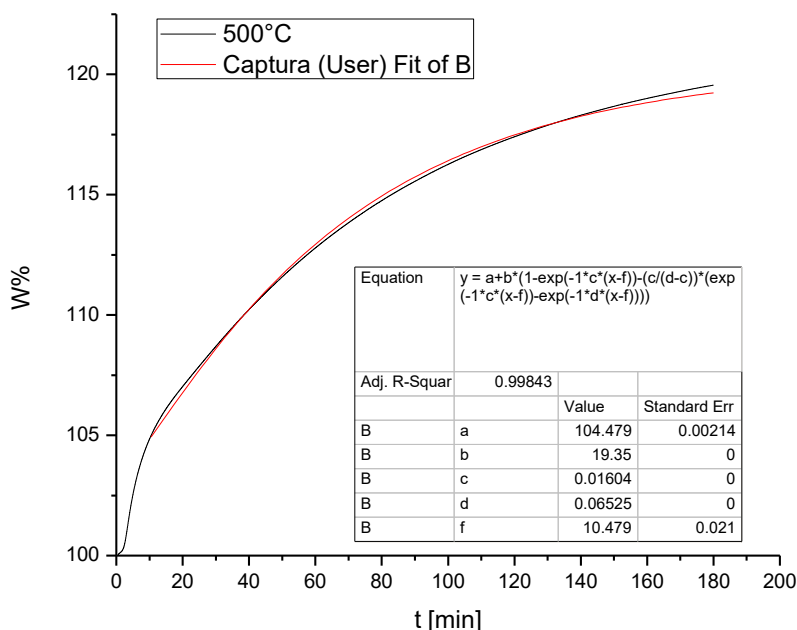


Ilustración 55. Resultados del ajuste.

ANEXO 3. Ecuación de Arrhenius

El modelo lineal para la ecuación de Arrhenius se muestra a continuación:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad 62$$

Se construye una gráfica $\ln k$ vs $1/T$, realizando la regresión lineal (ver figura 13) se obtiene que:

$$\underbrace{\ln k}_{y} = -\underbrace{\frac{E_a}{R}}_m \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln A}_b \quad 30$$

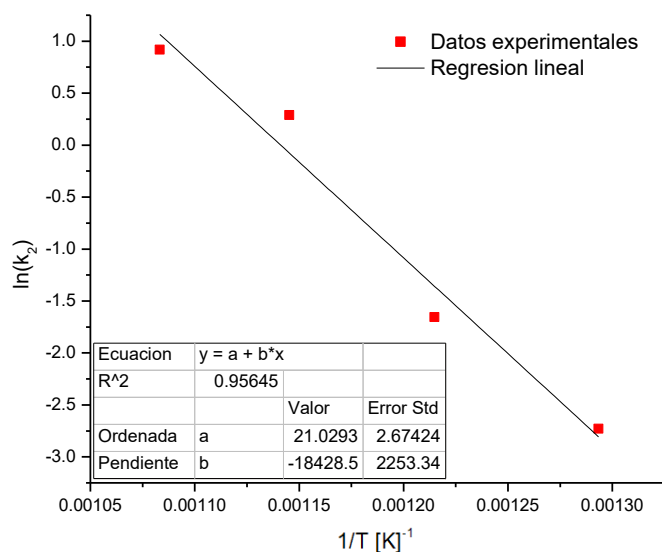


Figura 13 Ajuste lineal a través de la ecuación de Arrhenius (ec. 30).

Retomando los resultados para k_2 de la sección 4.3.2, se sabe que la pendiente de la ec. 63:

$$m = -\frac{E_a}{R} = -18428.5 \text{ K}$$

Por tanto: $E_a = -mR = (-18428.5 \text{ K}) \left(8.314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right) = 153.215 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Para obtener el factor preexponencial, se considera que el orden de reacción es igual a 1. Del valor de la ordenada al origen de la regresión lineal, se tiene que $b = \ln A$.

Por tanto: $A = e^b = e^{21.029} = 1.36 \times 10^9 \frac{1}{s}$

ANEXO 4. Modelo de Eyring

El modelo lineal de la teoría del complejo activado, propuesto por Eyring, es descrito de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad 63$$

Construyendo una gráfica $\ln k/T$ vs $1/T$, se realiza una regresión lineal (ver figura 14), donde:

$$\underbrace{\ln \frac{k}{T}}_y = - \left(\underbrace{\frac{\Delta H_1^\ddagger}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x \right) + \underbrace{\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S_1^\ddagger}{R}}_b \quad 49$$

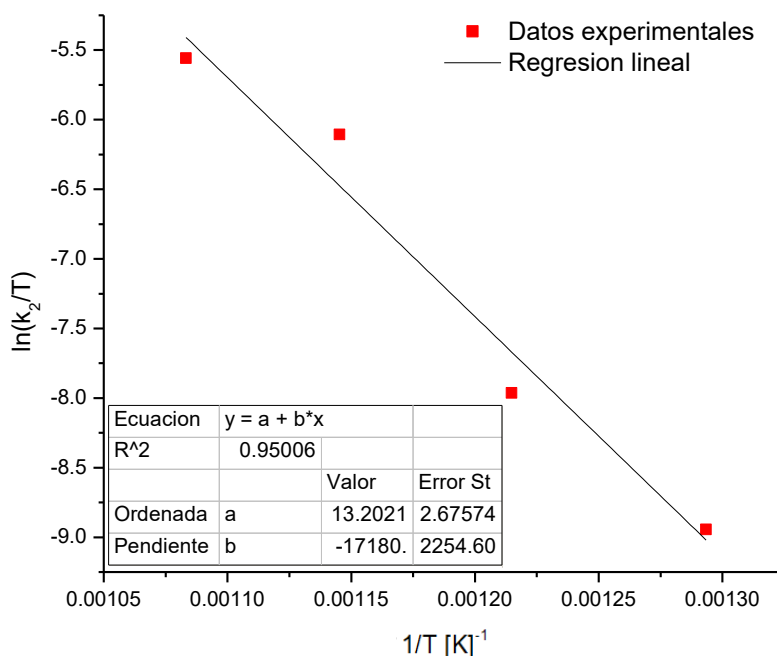


Figura 14 Ajuste lineal a través de la ecuación de Eyring (ec. 49).

Retomando los resultados para k_2 de la sección 4.3.3, se sabe que a partir de la pendiente de la ec. 68, se determina la entalpía del estado de transición:

$$m = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} = -17180.87 \frac{1}{K}$$

Por tanto: $\Delta H^\ddagger = -mR = -(-17180.87K) \left(8.314 \times 10^{-3} \frac{kJ}{mol K}\right) = 142.842 \frac{kJ}{mol}$

Para conocer el valor de la entropía del estado de transición, se debe de seguir el siguiente procedimiento, considerando el valor de la ordenada al origen del ajuste lineal:

$$b = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = 13.2021$$

Despejando a la entropía del estado de transición, se obtiene:

$$\Delta S^\ddagger = \left(b - \ln \frac{k_B}{h}\right) * R = \left(13.2021 - \ln \frac{1.381 \times 10^{-23}}{6.626 \times 10^{-34}}\right) \left(8.314 \times 10^{-3} \frac{kJ}{mol K}\right) = -0.0877 \frac{kJ}{mol K}$$

Finalmente, conociendo los valores de la entalpía y entropía de transición, se puede calcular el valor de la energía libre de Gibbs para la formación del complejo activado, mediante la siguiente ecuación termodinámica:

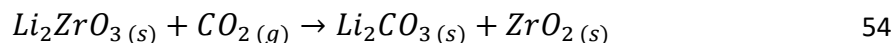
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Tomando, la temperatura de 25 °C:

$$\Delta G^\ddagger = 142.842 \frac{kJ}{mol} - (25 + 273.15)K * -0.0877 \frac{kJ}{mol K} = 149.61 \frac{kJ}{mol}$$

ANEXO 5. Cálculo de las eficiencias de captura

En un principio es necesario determinar la captura máxima del material puro. Para ello, se debe de retomar la ecuación de reacción número 54:



Se debe determinar, la masa molar del zirconato de litio y de cada uno de los productos.

Tabla 8. Masas molares de reactivos y productos.

Li₂ZrO₃ [g/mol]	Li₂CO₃ [g/mol]	ZrO₂ [g/mol]
153.103	73.889	123.222

Con los datos de la tabla 8, se determina la captura máxima de CO₂ en el material. Ésta se determina de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Masa molar de } Li_2CO_3 + ZrO_2}{\text{Masa molar de } Li_2ZrO_3} = \frac{(73.889 + 123.222)}{153.103} * 100 = 128.745\%$$

Por ende, la captura máxima que el material puro debe experimentar es de 28%, considerando como 100% a la masa inicial del zirconato de litio. El siguiente paso consiste en identificar, en la gráfica de las isothermas (Figuras 5 y 6), la captura máxima alcanzada para cada temperatura. Los resultados se enlistan en la siguiente tabla 9.

Tabla 9. Captura máxima de CO₂ para cada Isotherma.

T_{Isotherma} [°C]	W%
400	107.573
425	115.084
450	120.664
500	119.553
550	119.713
600	112.687
650	105.952

Cabe señalar que, para obtener el porcentaje real de captura, se debe de hacer lo siguiente:

$$W\%_{Real} = W\% - 100 \quad 64$$

- Ejemplo de cálculo a partir de los datos de la isoterma a 400 °C:

$$W\%_{Real} = 107.573 - 100 = 7.573\%$$

Los resultados de captura real para cada temperatura se enlistan en la tabla 10.

Tabla 10. Captura máxima para cada Isoterma.

T_{Isoterma} [°C]	W%	W%_{Real}
400	107.573	7.573
425	115.084	15.084
450	120.664	20.664
500	119.553	19.553
550	119.713	19.713
600	112.687	12.687
650	105.952	5.952

Recordando que, para las muestras modificadas con carbonato de potasio, del peso total de la muestra, sólo el 90% del peso, corresponde al zirconato de litio, ya que se adicionó el 10% en peso de carbonato de potasio. En consecuencia, se debe de hacer una normalización al W%_{Real}, considerando la siguiente relación:

$$W\%_{Real0.9} = \frac{W\%_{Real}}{0.9} \quad 65$$

Para la isoterma de 400 °C, se tiene:

$$W\%_{Real0.9} = \frac{7.573\%}{0.9} = 8.414\%$$

Los resultados normalizados para cada temperatura se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Captura normalizada para cada Isoterma.

T_{isoterma} [°C]	W%	W%_{Real}	W%_{Real 0.9}
400	107.573	7.573	8.414
425	115.084	15.084	16.760
450	120.664	20.664	22.961
500	119.553	19.553	21.726
550	119.713	19.713	21.903
600	112.687	12.687	14.097
650	105.952	5.952	6.613

Una vez realizado lo anterior, se puede calcular la eficiencia de captura (η), para cada una de las isotermas, utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{W\%_{Real0.9}}{W\%_{Máx}} = \frac{W\%_{Real0.9}}{28.745\%}$$

Para la isoterma de 400 °C, se tiene:

$$\eta = \frac{8.414\%}{28.745\%} = 29.272$$

Finalmente, se construye la tabla con cada una de las eficiencias obtenidas para el zirconato de litio modificado con carbonato de litio para cada temperatura (Tabla 12):

Tabla 12. Eficiencia para cada Isotherma.

$T_{isoterma}$ [°C]	W%	W% _{Real}	W% _{Real 0.9}	η
400	107.573	7.573	8.414	29.272
425	115.084	15.084	16.760	58.307
450	120.664	20.664	22.961	79.878
500	119.553	19.553	21.726	75.583
550	119.713	19.713	21.903	76.199
600	112.687	12.687	14.097	49.042
650	105.952	5.952	6.613	23.007

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Nakagawa and T. Ohashi, “A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 4, pp. 1344–1346, 1998, DOI: 10.1149/1.1838462.
- [2] S. A. Elias, *History of Greenhouse Gas Warming: CO₂*, 2nd ed. Elsevier Ltd., 2021.
- [3] “Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero,” *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*, 2018. <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>.
- [4] Z. Yong and E. Rodrigues, “2002-YongRodrigues-Hydrotalcite-like compounds as adsorbents.pdf,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, pp. 1865–1876, 2002.
- [5] S. K. Wirawan and D. Creaser, “CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 196–205, 2006, DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.11.047.
- [6] J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, and M. Iborra, *Cinética de las Reacciones Químicas*, EDICIONS U. Barcelona, 2004.
- [7] M. Encinas, *Medio Ambiente Y Contamianción. Principios Básicos*. 2011.
- [8] J. C. Mora, J. P. Sibaja, and H. Borbón, “Fuentes antropogénicas y naturales de contaminación atmosférica: estado del arte de su impacto en la calidad fisicoquímica del agua de lluvia y de niebla,” *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 34, no. 1, pp. 92–103, 2021.
- [9] J. C. Mora-Barrantes, J. P. Sibaja- Brenes, and H. Borbón- Alpizar, “Fuentes antropogénicas y naturales de contaminación atmosférica: estado del arte de su impacto en la calidad fisicoquímica en el agua de lluvia y de niebla,” *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 34, no. 1, pp. 92–103, 2021, DOI: 10.18845/tm.v34i1.4806.
- [10] R. Pacchiano, M. Garcíarivas, and R. Lacy, “Estrategia Nacional Calidad del Aire,” *Secr. Medio Ambient. y Recur. Nat.*, vol. 1, p. 70, 2017, [Online]. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/195809/Estrategia_Nacional_Calid

ad_del_Aire.pdf.

- [11] R. Pacchiano, M. Garcíarivas, and R. Lacy, “Estrategia Nacional Calidad del Aire,” *Secr. Medio Ambient. y Recur. Nat.*, vol. 1, p. 70, 2017.
- [12] R. S. (Comisión Federal para la Protección, “Clasificación de los contaminantes del aire ambiente.” Ciudad de México, p. 1, 2017, [Online]. Available: [https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/2-clasificacion-de-los-contaminantes-del-aire-ambiente#:~:text=Se miden de manera continua,en suspensi3n \(PM10%2C PM2\).](https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/2-clasificacion-de-los-contaminantes-del-aire-ambiente#:~:text=Se miden de manera continua,en suspensi3n (PM10%2C PM2).)
- [13] H. O. Benavides, “Informaci3n t3cnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio clim3tico.,” *Ideam*, pp. 1–102, 2007, DOI: IDEAM–METEO/008-2007.
- [14] I. Ozturk, “Measuring the impact of alternative and nuclear energy consumption, carbon dioxide emissions and oil rents on specific growth factors in the panel of Latin American countries,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 100, pp. 71–81, 2017, DOI: 10.1016/j.pnucene.2017.05.030.
- [15] S. A. Rackley and Butterworth-Heinemmann, *Carbon Capture and Strage*, Second Edi. Amsterdam, 2010.
- [16] M. L. Bert M., Ogunlade D., Coninck H., Loos M., *La captaci3n y el almacenamiento de di3xido de carbono*, vol. 17, no. 4. 2005.
- [17] N. G. Orsetti, M. Gamba, S. G3mez, J. P. Yasn3, and G. Su3rez, “The transcendental role of lithium zirconates in the development of modern energy technologies,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 7, pp. 8930–8959, 2022, DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.056.
- [18] S. Nair and R. Raghavan, “Synthesis and CO₂ sorption kinetics of lithium zirconate,” *Thermochim. Acta*, vol. 706, no. September, p. 179074, 2021, DOI: 10.1016/j.tca.2021.179074.
- [19] M. Y. Veliz-Enriquez, G. Gonzalez, and H. Pfeiffer, “Synthesis and CO₂ capture evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ solid solutions and crystal structure of a new lithium-potassium zirconate phase,” *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 9, pp. 2485–2492, 2007, DOI: 10.1016/j.jssc.2007.06.023.

- [20] K. Narasimharao and T. T. Ali, “Effect of preparation conditions on structural and catalytic properties of lithium zirconate,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1318–1331, 2016, DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.068.
- [21] B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S. I. Nakao, and K. Nakagawa, “Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: Structure and properties of the powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 1, pp. 68–74, 2004, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00068.x.
- [22] R. Xiong, J. Ida, and Y. S. Lin, “Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 19, pp. 4377–4385, 2003, DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00319-1.
- [23] D. Peltzer, J. Mùnera, L. Cornaglia, and M. Strumendo, “Characterization of potassium doped Li_2ZrO_3 based CO_2 sorbents: Stability properties and CO_2 desorption kinetics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 336, no. October 2017, pp. 1–11, 2018, DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.177.
- [24] L. Montanaro, A. Negro, and J. P. Lecompte, “Lithium metazirconate for nuclear application: physical and mechanical properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 17, pp. 4335–4338, 1995, DOI: 10.1007/BF00361513.
- [25] J. P. Yasnó, S. Conconi, A. Visintin, and G. Suárez, “Non-isothermal reaction mechanism and kinetic analysis for the synthesis of monoclinic lithium zirconate ($\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$) during solid-state reaction,” *J. Anal. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, 2021, DOI: 10.1186/s40543-021-00267-5.
- [26] A. Iwan, H. Stephenson, W. C. Ketchie, and A. A. Lapkin, “High temperature sequestration of CO_2 using lithium zirconates,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 249–258, 2009, DOI: 10.1016/j.cej.2008.06.006.
- [27] S. Holguín, D. Estrada-Guerrero, and Chávez Margarita, *Los metales alcalinos y alcalinotérreos*, 2da. Edici. Ciudad de México, 2007.
- [28] Y. Q. Geng, Y. X. Guo, B. Fan, F. Q. Cheng, and H. G. Cheng, “Research progress of calcium-based adsorbents for CO_2 capture and anti-sintering modification,” *Ranliao*

Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol., vol. 49, no. 7, pp. 998–1013, 2021, DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60040-3.

- [29] J. I. Ida and Y. S. Lin, “Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1999–2004, 2003, DOI: 10.1021/es0259032.
- [30] R. Lopez, “Adsorción en Sólidos Mesoporosos,” *Univ. Nac. San Luis. Argentina*, vol. Capitulo 3, pp. 19–51, 2004.
- [31] E. P. T. Kerja, *Principios de Fisicoquímica*, vol. 13, no. April. 1967.
- [32] J. Perez, “Difracción de rayos X. Introducción,” *Univ. Politec. Cart.*, pp. 8–11, 2012.
- [33] J. L. Serrano, “Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos,” *Instrum. y métodos análisis Quim.*, p. 35, 2009.
- [34] T. Adsorción, “TEMA 4. Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad,” pp. 1–17.
- [35] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface*. 2013.
- [36] J. E. House, *Kinetics of Reactions in Solid State*. 2007.
- [37] J. A. Mendoza-Nieto, H. Martínez-Hernández, H. Pfeiffer, and J. F. Gómez-García, “A new kinetic model for CO₂ capture on sodium zirconate (Na₂ZrO₃): An analysis under different flow rates,” *J. CO₂ Util.*, vol. 56, no. December 2021, 2022, DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101862.
- [38] W. Fan, W. Gao, L. Huang, S. Lu, C. Song, T. Ramirez, B. Louis, Q. Wang, “Scalable synthesis of KNaTiO₃-based high-temperature CO₂ capture material from high titanium slag: CO₂ uptake, kinetics, regenerability and mechanism study,” *J. CO₂ Util.*, vol. 49, no. March, p. 101578, 2021, DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101578.
- [39] Technique Primer, “Pseudo-first Order Kinetics – Determination of a rate law,” *Tech. Prim.*, vol. 1, no. 4, pp. 4–6, 2012, [Online]. Available: http://sitesmedia.s3.amazonaws.com/chem/files/2012/08/Pseudo_first_order_Primer.

pdf.

- [40] Y. J. Kim, R. Rajagopal, S. Kang, and K. S. Ryu, “Novel dry deposition of LiNbO_3 or Li_2ZrO_3 on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for high performance all-solid-state lithium batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 386, no. October 2019, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2019.123975.
- [41] V. Cherginets, *Acid-base processes in high-temperature ionic solvents*, Second Edi., vol. 1. ChemTec Publishing, 2014.
- [42] T. S. Law, *The Second Law of Thermodynamics and Entropy*, no. 1865. 2013.
- [43] R. Rojas, “Hidroxisales de Ni y Zn: Propiedades de intercambio y productos de descomposición,” 2005.