



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

“Desarrollo de Materiales Cerámicos del Sistema $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ y su uso como Absorbentes para la Captura Selectiva de Dióxido de Carbono”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN

INGENIERÍA METALÚRGICA

Presenta

Q. A. Eva Marina Briz López

Asesores

Dra. Issis Claudette Romero Ibarra

Dr. José Ortiz Landeros



México, D.F.

Agosto 2016



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 14:00 horas del día 3 del mes de Junio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Desarrollo de Materiales Cerámicos del Sistema Li₂O-Bi₂O₃ para la Captura Selectiva de CO₂"

Presentada por el alumno:

BRIZ

Apellido paterno

LÓPEZ

Apellido materno

EVA MARINA

Nombre(s)

Con registro:

B	1	4	0	2	9	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:


MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JOSÉ ORTIZ LANDEROS


DRA. ISSIS CLAUDETTE ROMERO IBARRA


DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO



DR. HEBERTO ANTONIO M. BALMORI RAMÍREZ


DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ


DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. ELÍAS WANGEL SALINAS


ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 20 del mes de junio del año 2016, la que suscribe Eva Marina Briz López, alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro B140299, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José Ortiz Landeros y la Dra. Issis Claudete Romero Ibarra y cede los derechos del trabajo titulado “Desarrollo de Materiales Cerámicos del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ y su uso como Absorbentes para la Captura Selectiva de Dióxido de Carbono”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones jortizla@ipn.mx y evamarinabriz@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eva Marina Briz López

ÍNDICE

Introducción	VII
Objetivo	IX
I. Antecedentes	1
1. 1 Generalidades	1
1. 2 Efecto Invernadero	2
1. 3 Alternativas para mitigar las emisiones de CO ₂	8
1. 4 Captura de CO ₂	9
1. 5 Materiales empleados para la captura de CO ₂	12
II. Estado del arte	15
2. 1 Materiales cerámicos para la captura de CO ₂	15
2. 2 Modelos de los mecanismos de captura de CO ₂	18
2. 3 Diseño y fabricación de absorbentes cerámicos de litio	23
2. 3. 1 Efecto de las características microestructurales, tamaño de partícula	24
2. 3. 2 Efecto de las características estructurales	25
2. 3. 3 Efecto de la conductividad iónica	26
III. Metodología Experimental	28
3. 1 Síntesis de los bismutatos de litio Li ₇ BiO ₆ , Li ₅ BiO ₅ , Li ₃ BiO ₄ y LiBiO ₂	28
3. 2 Caracterización estructural y microestructural	29
3. 3 Evaluación de la capacidad y cinética de captura de CO ₂	29
3. 4 Evaluación de la presión parcial en la eficiencia de captura de CO ₂	30
3. 5 Evaluación de la captura-regeneración cíclica de CO ₂	31
3. 6 Evaluación de la capacidad y eficiencia de captura de CO ₂ en presencia de vapor de agua a baja temperatura	31

IV. Resultados	33
4. 1 Síntesis y caracterización de los polvo del sistema $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ y análisis general del proceso de captura de CO_2	33
4. 2 Análisis de la cinética de captura	43
4. 3 Efecto de la presión parcial de CO_2 en la carbonatación	50
4. 4 Análisis de la regeneración cíclica carbonatación-descarbonatación del material	54
4. 5 Análisis de la capacidad de y cinética de captura de CO_2 en presencia de vapor de agua	56
V. Conclusiones	63
VI. Referencias	65

Lista de Tablas

Tablas	Título	Página
1.1	Información relativa a algunos gases invernadero.	4
2.1	Modelos cinéticos para la captura de CO ₂ en absorbentes sólidos.	23
4.1	Propiedades de quimisorción de los materiales durante el calentamiento a 5 °C/min en flujo de 100% CO ₂ .	39
4.2	Parámetros cinéticos para la reacción de carbonatación de la muestra Li ₇ BiO ₆ , Li ₄ SiO ₄ y Li ₅ AlO ₄ materiales reportados con el Modelo de la Doble Exponencial.	47
4.3	Parámetros obtenidos en el proceso de captura de CO ₂ en las muestras Li ₇ BiO ₆ y Li ₄ SiO ₄ con base en el Modelo de Avrami-Erofeev.	54
4.4	Parámetros cinéticos (k_1 , k_2) obtenidos para el proceso de captura de CO ₂ en presencia de vapor de agua para la muestra de Li ₇ BiO ₆ con base en el Modelo de Shih.	62
4.5	Parámetros cinéticos (k_1 , k_2) obtenidos para el proceso de captura de CO ₂ en presencia de vapor de agua para la muestra de Li ₇ BiO ₆ con base en el Modelo de Shih.	62

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Esquema de mecanismo del efecto invernadero.	2
1.2	Momento dipolar de una molécula.	3
1.3	Evolución de las emisiones antropogénicas anuales de GEI (GtCO ₂ /año) de 1970 a 2010, procedentes de la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales.	6
1.4	Distribución de las emisiones de CO ₂ en México por los diferentes sectores.	7
1.5	Esquema general de los sistemas de captura de CO ₂ .	10
1.6	Algunos materiales usados en la captura de CO ₂ .	13
2.1	(a) Cambios en la energía libre de Gibbs en la reacción de absorción de CO ₂ en Li ₄ SiO ₄ en función de la temperatura y (b) Termogramas (ATG) obtenidos a 500 °C bajo atmósfera de 20% de CO ₂ .	17
2.2	Rendimiento multi-ciclo de absorción/desorción de CO ₂ en muestras de Li ₄ SiO ₄ , durante 30 minutos.	18
2.3	Modelo de la doble capa para la absorción de CO ₂ en el Li ₂ ZrO ₃ .	19
2.4	Modelo de la doble exponencial, para la captura de CO ₂ en el Li ₂ ZrO ₃ .	20
2.5	Modelo del núcleo que se reduce, para la captura de CO ₂ en el Li ₂ SiO ₄ .	22
2.6	Isotermas de absorción de CO ₂ en polvos de Li ₄ SiO ₄ de diferentes tamaños de partícula.	24
2.7	Modelo de las estructuras cristalinas correspondientes al Li ₂ ZrO ₃ y Na ₂ ZrO ₃ .	25
2.8	Termogramas correspondientes al Li ₂ ZrO ₃ y Na ₂ ZrO ₃ en flujo de CO ₂	26

Figura	Título	Página
2.9	Análisis dinámicos TG comparativos de Li_4SiO_4 y dos diferentes soluciones sólidas de $\text{Li}_{4.2}\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ y $\text{Li}_{3.8}\text{Si}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	27
4.1	Difractogramas de rayos-X de los materiales sintetizados por reacción de estado sólido.	34
4.2	Imágenes de MEB de las diferentes fases obtenidas de los bismutatos de litio: (a) Li_7BiO_6 , (b) Li_5BiO_5 , (c) Li_3BiO_4 y (d) LiBiO_2 .	36
4.3	Termogramas dinámicos de los materiales cerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$.	38
4.4	Curvas comparativas TG de las muestras Li_7BiO_6 y Li_4SiO_4 en un flujo de CO_2 a 100% volumen. (a) En el inserto se muestra las isotermas de adsorción de N_2 .	40
4.5	Patrones de difracción de rayos X de una muestra fresca de Li_7BiO_6 (abajo) y sus productos de carbonatación después de la quimisorción (superior).	42
4.6	Análisis comparativo de carbonatación de las isotermas obtenidas experimentalmente por TGA (símbolo) de Li_7BiO_6 y las curvas de TG obtenidas con el modelo de la doble exponencial	44
4.7	Gráfica de Eyring para las constantes de velocidad de los procesos de quimisorción (k_1) y difusión (k_2) para Li_7BiO_6 .	48
4.8	Gráfica de Arrhenius para las constantes de velocidad de los procesos quimisorción (k_1) y difusión (k_2) para Li_7BiO_6 .	49
4.9	Análisis TG del cambio de peso de Li_7BiO_6 durante la carbonatación a altas temperaturas y diferentes valores de P_{CO_2} : (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.2 y (d) 1.	50
4.10a	Curvas TG isotérmicas de carbonatación de Li_7BiO_6 a diferentes presiones parciales de CO_2 y 620 °C.	51

Figura	Descripción	Página
4.10b	Curva del $\ln(\ln(1-\alpha))$ vs $\ln t$ obtenida de los datos experimentales del ensayo isotérmico realizado a una P_{CO_2} de 0.1.	53
4.11	Ensayos cíclicos de carbonatación-desorción del Li_7BiO_6 en el 100 vol % de CO_2 (carbonatación) y 100 vol % de N_2 (descarbonatación).	55
4.12	Isotermas de sorción de vapor de agua en Li_7BiO_6 obtenidas a diferentes temperaturas y variando los valores de HR del sistema.	57
4.13a	Datos experimentales de: (a) Isotermas obtenidas a valores de HR constantes (80 %HR) y variando la temperatura en el intervalo de 40 a 70 °C.	59
4.13b	Isotermas obtenidas a valores de temperatura constantes (70 °C) y variando la humedad relativa el intervalo de 20 a 80 %.	60
4.14	Ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo de Shih.	61

I. Introducción

El calentamiento global es un problema que cada día cobra mayor importancia debido a las consecuencias que éste genera. El aumento en la temperatura del globo terrestre es el resultado de un incremento en la producción de gases de efecto invernadero (GEI) que se relaciona directamente con la quema de combustibles fósiles, lo que ha dado lugar a la problemática actual del cambio climático. Estos gases están constituidos por una mezcla de compuestos entre los cuales se encuentra en mayor proporción al CO₂ que es el principal gas causante del efecto invernadero ⁽¹⁾.

Entre los principales países contribuyentes en la generación de GEI se encuentra México, el cual en el 2012 tuvo una emisión aproximada de 500 Mt de GEI, constituidos por 83 % de CO₂ ^(2, 3). El CO₂ proviene de numerosos procesos industriales tales como las plantas de generación de energía eléctrica, refinerías, cementeras e industria metalúrgica, entre otras ^(4, 5).

Con base en lo anterior, es necesario diseñar estrategias y tomar medidas para no acrecentar este problema en el futuro. Es muy importante comprender que no existe una solución única para este problema, sino que es un conjunto de acciones las que deben tomarse, desde aquellas que involucren una menor dependencia de los combustibles fósiles para la generación de energía, hasta el manejo adecuado de emisiones de GEI, especialmente el CO₂.

Existen diferentes alternativas para mitigar las emisiones de CO₂ al ambiente; entre estas, una de las más viables es la captura y el posterior uso o confinamiento del CO₂ ⁽⁶⁾. Con esta finalidad se han utilizado diferentes materiales capaces de separar y capturar CO₂. Ejemplo de ello son las aminas soportadas, los líquidos iónicos, las zeolitas e hidrotalcitas, las membranas poliméricas, las membranas cerámicas, entre otros ⁽⁷⁾. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías actuales aún presentan ciertas limitantes relacionadas principalmente con baja selectividad y baja estabilidad térmica y química de los materiales usados.

Entre los diversos materiales cerámicos empleados para la captura de CO₂, los óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos como los cerámicos de litio, calcio y magnesio han mostrado propiedades interesantes ^(7, 8). Estos absorbentes presentan la capacidad de capturar (absorber) CO₂ en un intervalo amplio de temperaturas, presión y concentración de éste, así como su factibilidad para ser usados en procesos multi-ciclo (reutilización).

En el presente proyecto de investigación, se propone la fabricación de nuevos materiales cerámicos del sistema Li₂O-Bi₂O₃ y la evaluación de su velocidad (cinética) y eficiencia de absorción de CO₂.

Algunos compuestos del sistema Li₂O-Bi₂O₃ tales como Li₅BiO₅ y Li₇BiO₆ poseen una relación Li:Bi alta y propiedades de alta conductividad iónica, por lo que son compuestos con potencial aplicación como absorbentes ^(9, 10). Estas fases no han sido previamente estudiadas y por lo tanto la realización de estudios básicos sobre esta serie de cerámicos se enfocó hacia el desarrollo de nuevos materiales absorbentes para la captura de CO₂ y otros gases contaminantes con carácter ácido tales como los óxidos nitrosos y el dióxido de azufre.

De manera específica, se realizó un estudio sobre la síntesis de los bismutatos por reacción de estado sólido y la evaluación de sus propiedades de captura de CO₂ mediante el análisis del efecto de diferentes condiciones del proceso, tales como temperatura y presiones parciales en la velocidad y eficiencia de absorción de CO₂ en los materiales cerámicos sintetizados.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar diferentes materiales cerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ y demostrar que si los bismutatos de litio son capaces de capturar CO_2 a través de un mecanismo similar al de carbonatación al reportado previamente para otros materiales cerámicos que contienen litio.

Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar las fases puras de los compuestos Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 y LiBiO_2 por medio de reacción en estado sólido.
- Evaluar la serie de bismutatos sintetizados como posibles absorbentes cerámicos para captura de CO_2 a elevadas temperaturas.
- Evaluar la cinética y la eficiencia de absorción de CO_2 en los materiales sintetizados por análisis termogravimétrico.
- Analizar la influencia de las condiciones del proceso de captura, tales como la temperatura, la presión parcial de CO_2 y la presencia de otras especies tales como el vapor de agua en la velocidad y eficiencia de absorción de CO_2 en los materiales cerámicos sintetizados.

I. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades

El progreso de la sociedad humana hace evolucionar y revolucionar muchos aspectos de la vida cotidiana. Los aspectos ambientales y climáticos no son una excepción. La contaminación del aire debido a compuestos dañinos en la atmósfera es un problema antiguo, ya que los procesos de contaminación atmosférica originados a partir de las actividades humanas se pueden encontrar desde los principios de la civilización. Por lo que, conforme se ha avanzado en cuanto a tecnología, la contaminación atmosférica ha aumentado.

Los contaminantes atmosféricos que causan el deterioro de la atmósfera consisten en una gran variedad de sólidos, líquidos y gases, los cuales al ser emitidos sin ningún control directamente a la atmósfera alteran y modifican las propiedades fisicoquímicas del agua, suelo y aire, causando importantes problemas de contaminación. En consecuencia, dependiendo de las propiedades que poseen dichos contaminantes, así como el medio en donde son vertidos, estos pueden tener un efecto de carácter local, es decir, solo afectan un lugar determinado, o bien, pueden alterar el equilibrio ambiental del planeta entero ⁽¹¹⁾. Un ejemplo de este último punto es el denominado efecto invernadero, el cual posee la capacidad de elevar la temperatura promedio del planeta, y por consiguiente propiciar un cambio climático, dañando a todo ser vivo que habite la Tierra. Este fenómeno natural que hasta hace unas décadas era sumamente benéfico para el desarrollo de la vida en el planeta, hoy en día se ha convertido en un problema ambiental muy serio. Esto es debido al incremento de la concentración de diversos gases conocidos como gases de efecto invernadero (por sus siglas GEI). De todos los GEI, el dióxido de carbono (CO₂) es el que genera mayor interés, ya que es uno de los principales gases que se producen en cualquier tipo de combustión orgánica y actividad antropogénica ⁽⁶⁾.

1.2 Efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno natural, el cual provoca un calentamiento de la atmósfera en sus capas más bajas; los gases que lo producen, son compuestos naturales de la atmósfera donde su concentración y distribución está regulada por los ciclos de carbono y nitrógeno ⁽¹²⁾.

La Tierra recibe energía del sol, en forma de energía UV-Vis, y la reemite nuevamente hacia el espacio, en forma de energía infrarroja durante el enfriamiento nocturno. En la atmósfera, parte de esta radiación infrarroja es absorbida y reflejada nuevamente a la Tierra por el vapor de agua, el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y otros gases como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidrofurocarbonos (HFC), el hexafluoruro de azufre (SF₆) y el óxido nitroso (N₂O), entre los más importantes ⁽¹²⁾. En la figura 1.1 se ilustra el mecanismo del fenómeno del efecto invernadero.

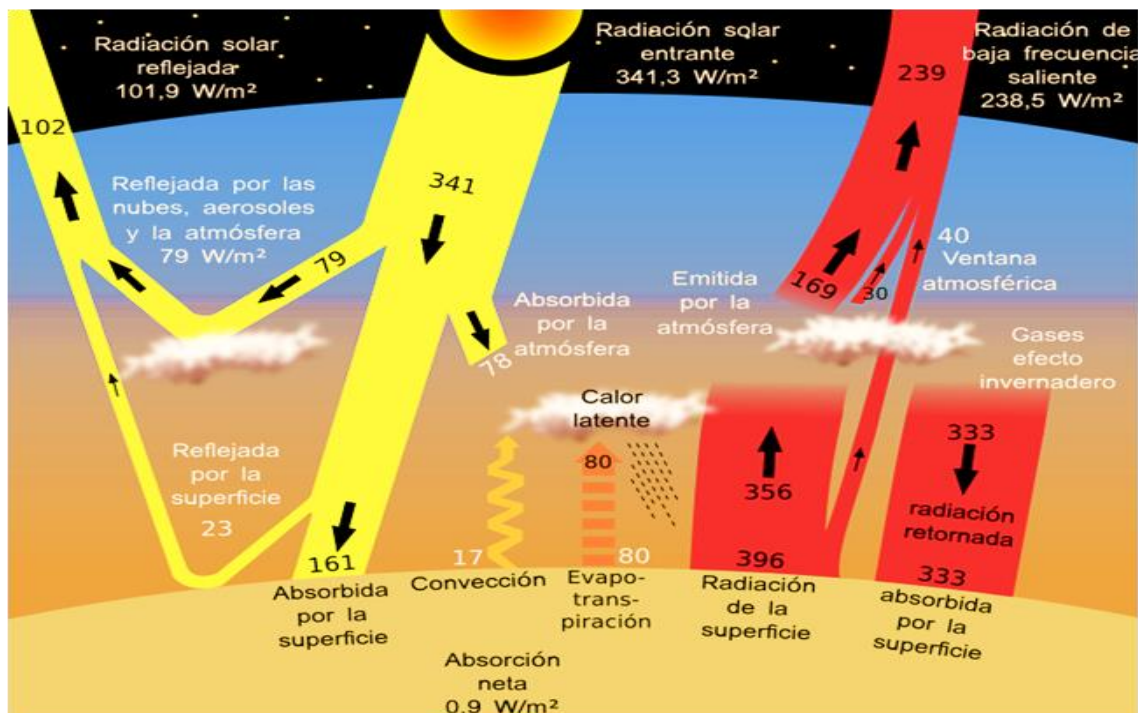


Figura 1.1. Esquema del mecanismo del efecto Invernadero ^[12]

Estos gases absorben los fotones infrarrojos emitidos por el suelo calentado por el sol, los cuales interactúan a nivel molecular con los gases de la atmósfera. Estos fotones no reaccionan químicamente con las moléculas, pero tienen suficiente energía para causar una rotación o vibración (o ambas) en las moléculas, haciendo que aumente la energía en ellas. Este exceso de energía es a continuación transferido a otras moléculas, por las colisiones moleculares, en forma de energía cinética, es decir, de calor; aumentando la temperatura del aire. Para que una molécula adquiera cierta energía de rotación de la radiación infrarroja debe tener un dipolo permanente, es decir, debe tener una separación de cargas en sus enlaces polares permanentes. Los principales gases en nuestra atmósfera consisten en moléculas que tienen dos átomos idénticos en cada uno de ellas. Los dos gases principales en la composición del aire, nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), cuyas moléculas son totalmente simétricas por estar formadas por dos átomos iguales, al vibrar no adquieren cargas positivas y negativas. Es decir, carecen de cualquier momento dipolar (figura 1.2) y es por eso que no son gases de efecto invernadero ⁽¹³⁾.

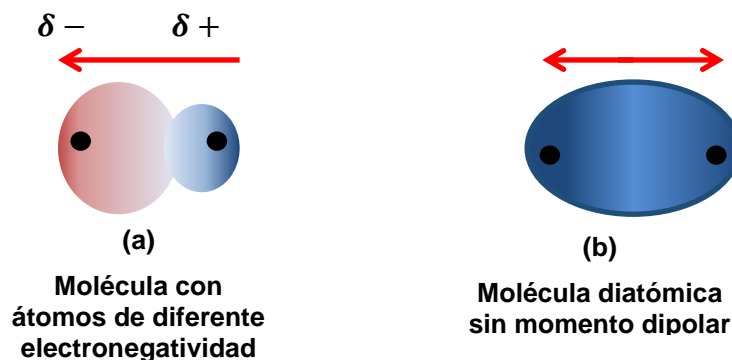


Figura 1.2. Momento dipolar de una molécula.

En la figura 1.2 se ejemplifica la distorsión de la nube electrónica de dos moléculas con momento dipolar (a) en donde se tiene una molécula con dos átomos enlazados químicamente, cuyas electronegatividades son distintas, por lo que el átomo de mayor electronegatividad atraerá a los electrones hacia sí, dando lugar a dos cargas opuestas en el enlace formando así el momento dipolar. Por otro lado, una molécula eléctricamente neutra (b), es decir con carga neta de cero, posee una distribución de

cargas homogénea. Esto se debe a que los átomos que las forman tienen la misma electronegatividad, de tal forma que cuando se crea un enlace covalente, los dos electrones del enlace son atraídos con la misma fuerza por los átomos que los comparten anulando la carga.

Las moléculas de más de dos átomos pueden vibrar de manera que, en ciertos casos, se producen dipolos, razón por la cual interaccionan con la radiación infrarroja procedente de la superficie terrestre. Estos gases tienen diversos tipos de vibración, y van a absorber diferentes cantidades de radiación infrarroja, dependiendo de los átomos por las que estén compuestas y del tipo de enlace que presenten. En la tabla 1.1 se indica el potencial de calentamiento global de los gases de efecto invernadero, en comparación con el dióxido de carbono, determinados hasta el momento y en un periodo de 100 años ⁽¹³⁾.

Tabla 1. Información relativa a algunos gases invernadero ⁽⁴⁾.

Según United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC),2007

Gas	Concentración actual	Taza de incremento (1990 – 2000)	Tiempo de residencia (años)	Potencial de Calentamiento Global (PCG CO ₂ =1)	
				Actual	En 100 años
CO ₂	365 ppm	1.5 ppm/año	50 – 200	1	1
CH ₄	1745 ppb	7.0 ppm/año	7 – 20	21	9
N ₂ O	312 ppb	0.8 ppm/año	140 – 190	230	320
CFC	0.27 ppb	0	65 – 110	12400	12500
HFC	2 ppb	n/a	15	9400	3000

El potencial de calentamiento indicado en la tabla es una medida del efecto comparado con el CO₂, ya que no todos los gases absorben la radiación infrarroja de la misma manera ni todos tienen el mismo valor de vida media en la atmósfera. Cuanto mayor sea esa capacidad, mayor será su Potencial de Calentamiento Global (PCG). Por lo que, un gramo de algunos compuestos como por ejemplo los clorofluorocarbonos (CFC)

producen un efecto de unas 12 mil veces mayor que un gramo de CO₂, pero como la cantidad de CO₂ en la atmósfera es mucho mayor que la del resto de los gases de la tabla se toma esta sustancia como referencia ⁽¹⁾.

Los gases de efecto invernadero (GEI) representan aproximadamente el 1 % de la atmósfera; sin embargo, los niveles naturales de estos gases se ven incrementados por las emisiones provocadas por actividades humanas, por ejemplo:

- a) El CO₂ emitido de la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y metano), cambios de uso de suelo y producción de cemento.
- b) El óxido nitroso (N₂O) producido por las actividades agrícolas y los cambios en el uso de la tierra.
- c) El metano (CH₄) producto de la quema de combustibles fósiles, la agricultura, ganadería y manejo de residuos.
- d) Varios gases industriales de larga vida que no se producen de forma natural, como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidrofluorocarbonos (HFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆) provenientes de diferentes productos como refrigerantes, productos en aerosol, repelentes y espumas plásticas ⁽¹⁴⁾.

Esto provoca que la capacidad de la atmósfera de retener parte de la energía reflejada por la Tierra aumente, lo cual produce finalmente el calentamiento global. Un ejemplo más claro de la magnitud del problema es que las emisiones totales de GEI antropogénicas han aumentado más rápidamente del 2000 hasta el 2010 en comparación con las tres décadas anteriores. Estos índices llegaron a concentraciones de CO₂ en la atmósfera de 49 (± 4.5) gigatoneladas de CO₂ por año (GtCO₂eq/año) en 2010, 379 partes por millón (ppm), lo cual representó un aumento del 3.5 % de este gas en comparación con la concentración que se tenía hace 50 años ⁽¹⁵⁾. El crecimiento de las emisiones de GEI se ha producido a pesar de la presencia de instituciones multilaterales, encargadas de regular la producción

de estos, así como de las políticas internacionales encaminadas a mitigar los niveles de los GEI. Del 2000 al 2010, las emisiones de gases de efecto invernadero crecieron en promedio un 1.0 GtCO₂ (2,2%) por año en comparación con el período de 1970 a 2000 de 0,4 GtCO₂ (1,3%) por año (figura 1.3) ^(15, 16).

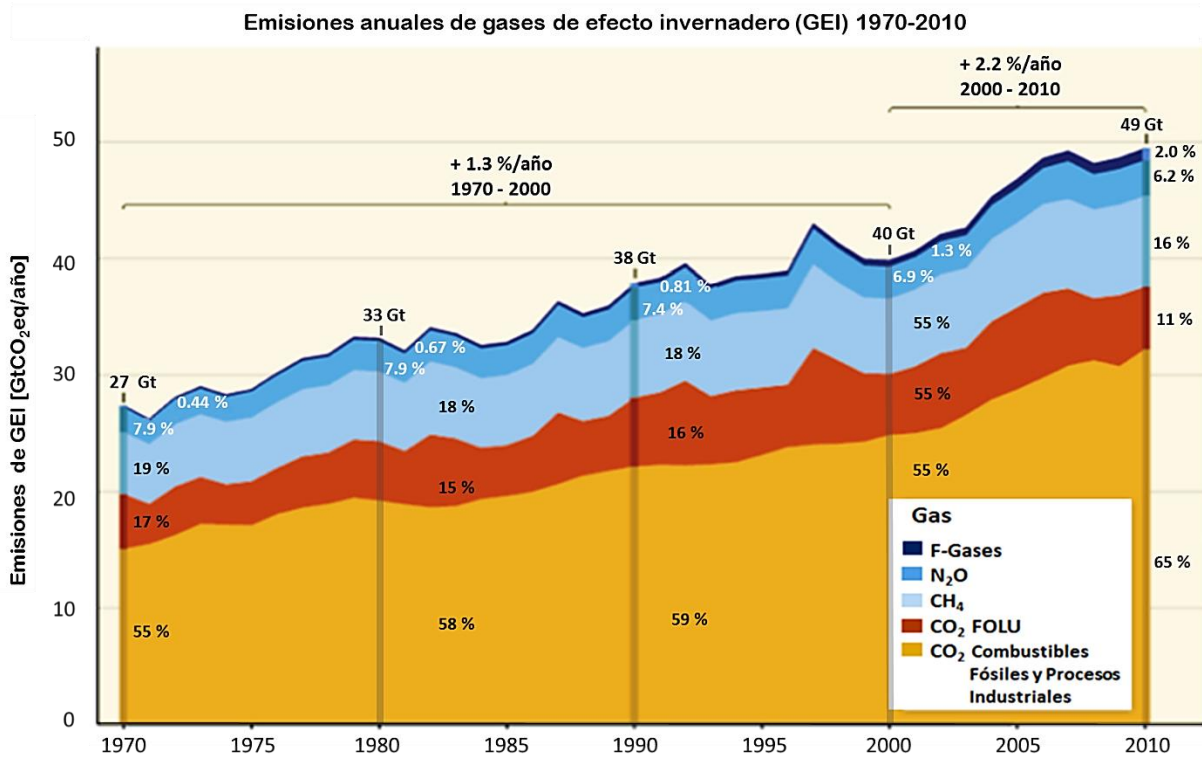


Figura 1.3. Evolución de las emisiones antropogénicas anuales de GEI (GtCO₂/año) de 1970 a 2010, procedentes de la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales ⁽¹⁵⁾.

Estos cambios en la química de la atmósfera han dado como resultado un incremento en la temperatura promedio de la superficie terrestre de alrededor 0.7 °C en los últimos 100 años ⁽¹⁷⁾.

Sumado a lo mencionado anteriormente, y dado que la demanda energética es muy elevada, se estima que para el año 2050 la concentración de CO₂ en la atmósfera podría alcanzar concentraciones alarmantes del orden de 550 ppm ⁽¹⁰⁾. Por lo que es imprescindible hacer uso de combustibles no fósiles, para ello, es de suma importancia generar nuevas tecnologías que ayuden a reducir los altos porcentajes presentes de

este gas en la atmósfera, así como controlar la emisión de gases invernadero a la atmósfera y prevenir de este modo una desestabilización del sistema climático.

Para el caso de México, las emisiones de CO₂ durante el 2012 se estimaron en 500 megatoneladas (Mt), éstas representan el 1.4 % de las emisiones globales de CO₂ ⁽²⁾. En la figura 1.4 se muestra la distribución de las emisiones por sector. De este gráfico se puede observar claramente que el sector de generación de electricidad y calor es el que está en mayor proporción, el cual representa el 35 % de las emisiones; le siguen las categorías de transporte con el 34 %, la industria de manufactura y construcción con el 13 %; las emisiones fugitivas con el 11 % y finalmente, el 7 % para otros, que incluyen al sector residencial, las actividades comerciales y la agricultura, entre otras no especificadas. Además, con base en la información de la Secretaria de Energía (SENER) ⁽³⁾, se tiene que el CO₂ es el principal GEI que se emite durante los procesos de generación de energía con el 96.4 %, le siguen el N₂O con una participación del 3.2 % y el CH₄ con el 0.4 % del total.

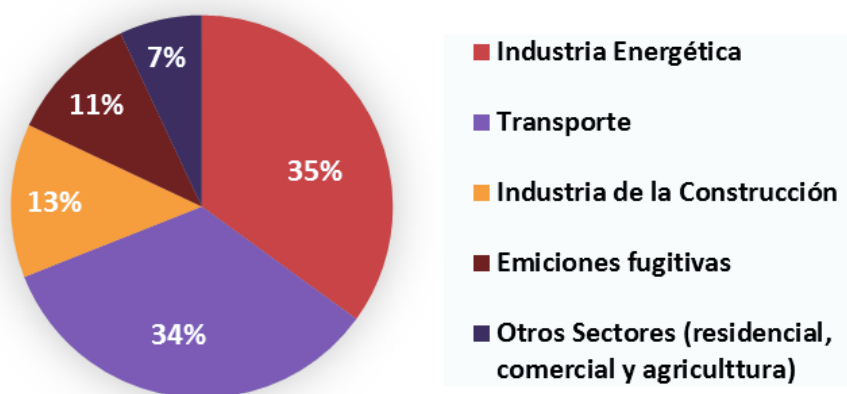


Figura 1.4. Distribución de las emisiones de CO₂ en México por los diferentes sectores ⁽⁵⁾.

En la figura 1.4 se puede observar que en México, el sector energético es el mayor contribuyente de las emisiones de CO₂, esto se debe a que aproximadamente el 90 % de la demanda de energía es suministrada por la quema de combustibles fósiles ⁽¹²⁻¹⁵⁾.

1.3 Alternativas para mitigar las emisiones de CO₂

El reto actual es abatir los altos porcentajes de CO₂ presentes en la atmósfera, hecho que ha despertado el interés en diferentes sectores sociales, políticos y científicos. En el contexto científico, se han propuesto diferentes alternativas para la reducción de la concentración de CO₂ atmosférico entre las que se pueden mencionar las siguientes ⁽³⁻⁵⁾:

- Mejoramiento de la eficiencia en los medios de producción y consumo energético.
- Desarrollo y uso de diferentes fuentes de producción de energía limpia (celdas de combustible, celdas solares, energía eólica, energía hidráulica, energía nuclear, etcétera).
- Reducción de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera por medios naturales (programas de reforestación y reducción de la deforestación).
- Separación y uso del CO₂ en la fabricación de combustibles y otros compuestos químicos.
- Aplicación de métodos de captura del CO₂ producido por las centrales de combustibles fósiles para el posterior uso y confinamiento del gas.

Con respecto a las energías renovables, es muy importante tener en cuenta que aunque se emplearan exclusivamente para abastecer la demanda de energía, su coste es elevado y su fiabilidad de suministro está estrechamente asociada a condiciones meteorológicas que no permiten mantener garantías de suministro; además, su impacto ambiental no es nulo ⁽¹⁸⁾. Debido a lo cual las primeras alternativas involucran no solo fuertes aspectos tecnológicos, sino también aspectos económicos y sociales. Por otra parte, las alternativas restantes como son la reducción de las concentraciones de CO₂ por medios naturales, la separación y uso del CO₂ en la fabricación de combustibles y

la captura y posterior uso o confinamiento del CO₂, pueden considerarse viables especialmente a corto y mediano plazo. Estas estrategias se pueden considerar mientras se lleva a cabo la transición hacia el desarrollo y uso de fuentes energéticas ambientales más amigables. Por lo tanto, es fundamental desarrollar tecnologías que no utilicen carbón u otros combustibles fósiles para la producción de electricidad y que al mismo tiempo permitan evitar emisiones de CO₂ en la atmósfera, es decir, tecnologías de captura y almacenamiento (CAC) ^(6, 10, 14-17).

1.4 Captura de CO₂

Como se mencionó anteriormente, la captación y posterior uso o almacenamiento del CO₂ constituye una medida viable para la mitigación de emisiones y estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero. La procedencia del CO₂ emitido a la atmósfera es muy diversa, aunque la mayor parte de las emisiones provienen de tres sectores: la generación de energía, el transporte y la industria. Las emisiones debidas al transporte, al ser muy dispersas, se descartan por su poca viabilidad para realizar operaciones de captura y almacenamiento, por lo que las investigaciones sobre captura de CO₂ se centran en grandes puntos de emisión de CO₂, como es el caso de las plantas generadoras de energía eléctrica, la industria de la producción de cemento, las refinerías, las industrias siderúrgicas y petroquímica, entre otras ^(7, 14-19).

El objetivo de estos sistemas de captura, consiste en separar el CO₂ producido por la industria, hasta obtener una corriente de gas con una concentración suficientemente elevada de CO₂. Una vez que se dispone de esta corriente altamente concentrada en CO₂ se procede a su compresión para su posterior uso como reactivo en diversos procesos industriales ^(10, 14-18); o bien de su transporte a un lugar de almacenamiento con el fin de evitar su emisión a la atmósfera. En este último caso, el CO₂ una vez capturado sería comprimido y transportado para ser confinado en formaciones geológicas u océanos profundos. De forma general los sistemas de captura de CO₂ se pueden clasificar en tres sistemas principales, tal como se muestra en la figura 1.5.

Cada uno de estos sistemas se basa en diferentes procesos físicos y/o químicos, como por ejemplo la absorción química, la adsorción física, la separación por membranas y la separación criogénica. La selección de la tecnología de captura más adecuada depende entre otras cosas de la concentración de CO_2 en la corriente de gas a atrapar, que a su vez depende del tipo de combustible empleado, de la presión y la temperatura del gas, además de la presencia de otros gases de combustión (típicamente SO_x , NO_x , CO , H_2O y O_2), etcétera ⁽²⁰⁾. La concentración de CO_2 en la corriente de salida de una planta térmica puede variar entre un 3% si el combustible es metano a un 15 % si el combustible es carbón.

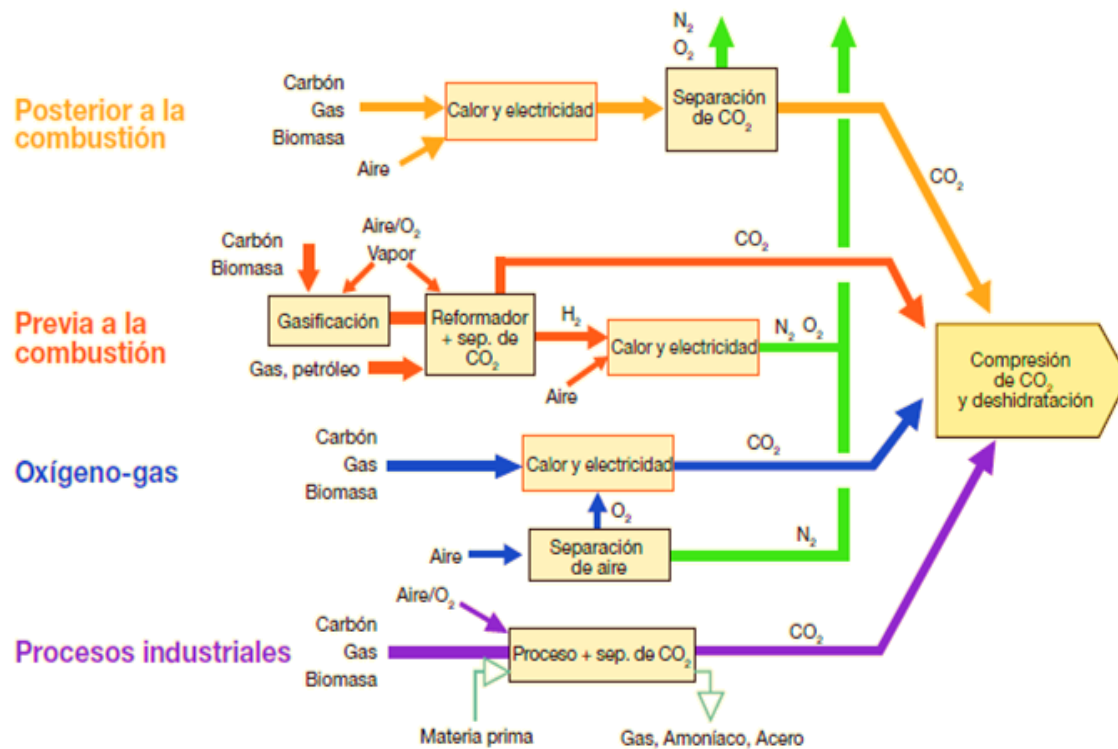


Figura 1.5. Esquema general de los sistemas de captura de CO_2 ⁽⁶⁾.

Existen muchas tecnologías que se pueden combinar para la conversión de energía y captura de CO_2 concebibles, por lo cual surge la necesidad de clasificar de una forma más clara cada una de ellas. Dependiendo del tipo de configuración de la planta generadora de energía, existen tres diferentes tecnologías para la captura de emisiones

de CO₂ provenientes de las mismas. A continuación, se describe brevemente cada una de ellas.

Post-combustión: En estos procesos se separa el CO₂ de una corriente de gases producida por la combustión de combustibles fósiles o biomasa en aire. El CO₂ diluido en los gases de combustión se hace pasar a través de un equipo capaz de separar el CO₂ con alta eficacia, en forma de corriente concentrada en CO₂, mientras que el resto de gases con un bajo contenido en CO₂ se descargaría a la atmósfera. La mayor parte de la infraestructura energética a nivel mundial se basa en la combustión con aire, por lo que estas tecnologías serían las únicas viables para centrales existentes de reciente construcción.

Pre-combustión: se denomina así a los sistemas que presentan la etapa de separación de gases previamente a la combustión. Bajo este término se agrupan los procesos que producen combustibles bajos en carbono, como el caso del H₂, que se quema en turbinas o en pilas de combustible. Las dos reacciones químicas fundamentales son la del combustible con vapor de agua u oxígeno, dando como resultado H₂ y CO, y la llamada reacción de desplazamiento de gas de agua, que convierte el CO en CO₂ y H₂. La etapa de separación consistiría en separar el CO₂ del H₂. La mezcla de estos gases suele estar a alta presión, facilitando el rendimiento energético de la separación de gases. A este proceso se le concede una alta importancia debido a que favorece la llamada economía del hidrógeno, o la producción de combustibles de automoción con bajo contenido en carbono, si se captura el CO₂ durante la producción de dichos combustibles.

Oxi-combustión: consiste en la combustión del combustible en una mezcla de O₂ y CO₂ en lugar de aire, lo que resulta en un gas de combustión muy rico en CO₂ y en consecuencia se facilita la etapa de purificación final antes del transporte y almacenamiento. La etapa característica de separación de gases en estos sistemas sería la de separación de O₂ del aire.

1.5 Materiales empleados para la captura de CO₂

En la actualidad se realiza una gran cantidad de estudios enfocados al desarrollo de nuevas tecnologías dirigidas a la captura de CO₂, principalmente en sistemas de pre-combustión y post-combustión.

La captura de CO₂ por medio de materiales se puede realizar física (**adsorción**) o químicamente (**absorción**). En algunos casos se pueden presentar ambos procesos o desconocer cuál de ellos ocurre, en esos casos se le conoce como **sorción**. Es decir, el término de **sorción** se refiere tanto a la acción de absorción como de adsorción que se pueden, o no, llevar a cabo simultáneamente. Como tal, es el efecto de gases o líquidos que están incorporados en un material de un estado de agregación diferente para adherirse a la superficie de otra molécula. La absorción es la incorporación de una sustancia de un estado a otro estado diferente (por ejemplo, líquidos siendo absorbidos por un sólido o gases absorbidos por un líquido). La adsorción es la adhesión o unión física de iones y/o moléculas en la superficie de otra molécula ⁽²¹⁾.

Las propiedades que se buscan para considerar que un material puede ser empleado en un sistema de captura son ⁽²²⁾:

- Alta selectividad y capacidad de absorción de CO₂ a elevadas temperaturas.
- Una adecuada cinética del proceso de absorción/desorción para el CO₂.
- Buena regeneración del material en los procesos de absorción/desorción.
- Buenas propiedades de estabilidad térmica y mecánica.

En este contexto, los materiales cerámicos alcalinos cubren estas propiedades para su potencial aplicación como captadores de CO₂.

Con la finalidad de capturar CO₂, se han utilizado diferentes materiales como absorbentes en fase líquida, membranas poliméricas, sistemas biológicos mediante el uso de enzimas, materiales híbridos (*metal organic frameworks* o MOFs), membranas y

absorbentes sólidos, entre los que se encuentran a las zeolitas, carbones activados y cerámicos alcalinos y alcalinotérreos, entre otros ⁽¹⁵⁾ (figura 1.6). Entre estos últimos, los materiales cerámicos han sido una opción alternativa, con gran potencial en sistemas de pre-combustión y post-combustión como materiales absorbentes de CO₂, por tener una alta capacidad de captura de CO₂ (de hasta 13 mmol/g), y ser funcionales a altas temperaturas (en un rango de 450 a 1000 °C) ^(9, 20, 21, 23-25).

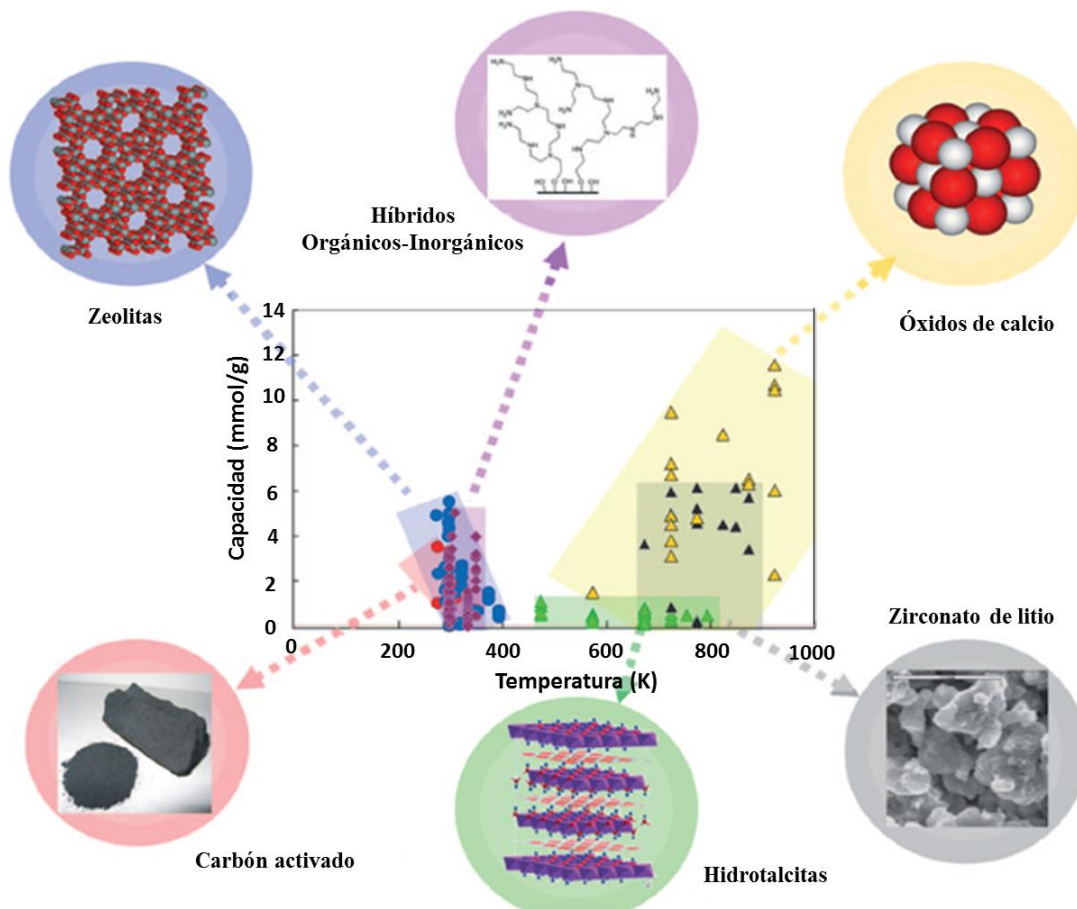


Figura 1.6. Algunos materiales usados en la captura de CO₂ ⁽²⁵⁾.

En la figura 1.6 se hace un análisis comparativo de la capacidad de captura de CO₂ en función de la temperatura para los diferentes materiales empleados hasta ahora. En esta figura se puede apreciar que los materiales cerámicos base litio presentan buena capacidad de captura (6 mmol/g) aún a temperaturas elevadas (entre 650 y 900 °C).

Esta característica es requerida para materiales que requieran ser utilizados para la captura de CO₂ en la industria energética; es por ello que esta familia de materiales constituye una opción viable para ser empleados en la industria, a diferencia de otros materiales como, las zeolitas las cuales presentan una capacidad de absorción de CO₂ muy baja a altas temperaturas (1 mmol/g a 400 °C), las aminas y las membranas poliméricas, que son excelentes captosres de CO₂. Sin embargo, en ambos casos requiere que los gases de combustión sean enfriados a una temperatura menor o igual a los 200 °C; de lo contrario, estos materiales se descomponen. Por último, los óxidos de calcio o calcitas presentan un rendimiento alto de captura de CO₂, sin embargo, el material no es reutilizable al igual que los otros materiales mencionados ^(7, 16-18).

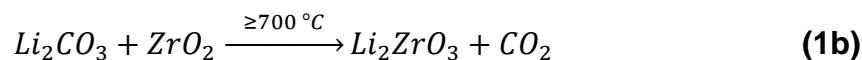
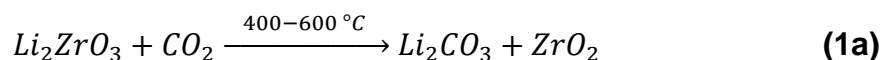
II. ESTADO DEL ARTE.

La aplicación de materiales captadores de CO₂, tiene como prioridad el sector industrial, lugar en el cual combustiones a gran escala son llevadas a cabo, en donde se tienen dos problemas principales; la separación de la mezcla de gases producida y las altas temperaturas a las cuales son emitidos estos gases, ya que en ocasiones es necesario enfriar el gas de combustión antes de ser capturado. Por lo que los nuevos materiales captadores de CO₂ deberán cubrir estas y otras características mencionadas previamente, para poder ser tomados en consideración.

2.1 Materiales cerámicos para la captura de CO₂

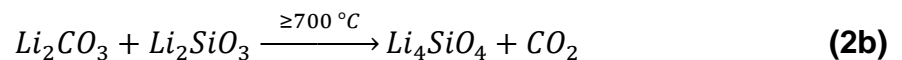
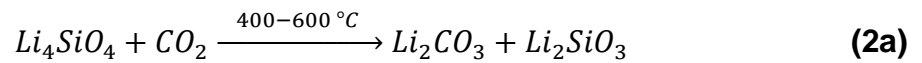
Entre los materiales empleados para la captura de CO₂ a temperaturas relativamente altas (por encima de 450 °C, temperatura a la cual los gases de chimenea son liberados), se encuentran las hidrotalcitas, los óxidos de calcio y los cerámicos a base de litio. Se ha considerado a estos últimos como una potencial opción debido a su excelente funcionalidad en un amplio intervalo de temperaturas, así como su buena capacidad de captura y estabilidad cíclica o de reutilización ⁽²³⁾.

Dentro de los primeros registros que se tiene sobre la síntesis de este tipo de materiales cerámicos para la captura de CO₂, el metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) fue uno de los primeros en ser sintetizado. En 1998 Nakagawa y Ohashi ⁽⁹⁾ publicaron un artículo en el cual se presentó un nuevo método de captura de CO₂, mediante el empleo de Li₂ZrO₃. Ellos encontraron que el Li₂ZrO₃ puede reaccionar reversiblemente con el CO₂, tal como se muestra en las ecuaciones 1a y 1b.



En estas reacciones se plantea una quimisorción del CO₂ en el Li₂ZrO₃ en un intervalo de temperatura entre los 400 y 600 °C, obteniendo como productos Li₂CO₃ y ZrO₂. Para posteriormente, producirse la regeneración del material a temperaturas más elevadas (≥ 700 °C). Teniendo finalmente una reversibilidad en la reacción con el CO₂ como se aprecia en la reacción 1b.

A partir de esta publicación, diferentes autores han estudiado diversos materiales cerámicos de litio como potenciales absorbentes de CO₂, entre los que se pueden mencionar el aluminato de litio (Li₅AlO₄), el titanato de litio (Li₂TiO₃), el cuprato de litio (Li₂CuO₂), y los silicatos de litio (Li₄SiO₄, Li₂SiO₃)^(8, 9, 26) entre otros. Varios de estos materiales han mostrado propiedades interesantes^(23, 24) con respecto a su capacidad de captura de CO₂ de manera selectiva en un intervalo amplio de temperaturas, presión y concentración de CO₂. Asimismo, como en su facilidad para ser usados en procesos regenerativos o de reutilización (multiciclos)^(7, 9, 27), como es el caso del ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) cuya reacción química se presenta de la siguiente manera:



En trabajos previamente revisados se ha reportado que el Li₄SiO₄ presenta una capacidad teórica de absorción química mayor (36.7 % en peso) en comparación con el Li₂ZrO₃ (28.7%)^(7, 9), así como una cinética de reacción que permite la posibilidad de llevar a cabo el proceso de absorción desde temperatura ambiente hasta 550 °C, con concentraciones de CO₂ entre 2 y 100 % y presiones de CO₂ de entre 0 y 20 atm⁽⁷⁾.

Estos sistemas basados en Li₄SiO₄ han dado mejores resultados que el Li₂ZrO₃ como se puede apreciar en la figura 2.1a, en donde se evalúa el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura y presión parcial de CO₂ a 1 atm, para las reacciones (1a) y (2a). Los valores negativos de energía indican que las reacciones se llevan a cabo de izquierda a derecha; es decir, se realiza el proceso de absorción de CO₂.

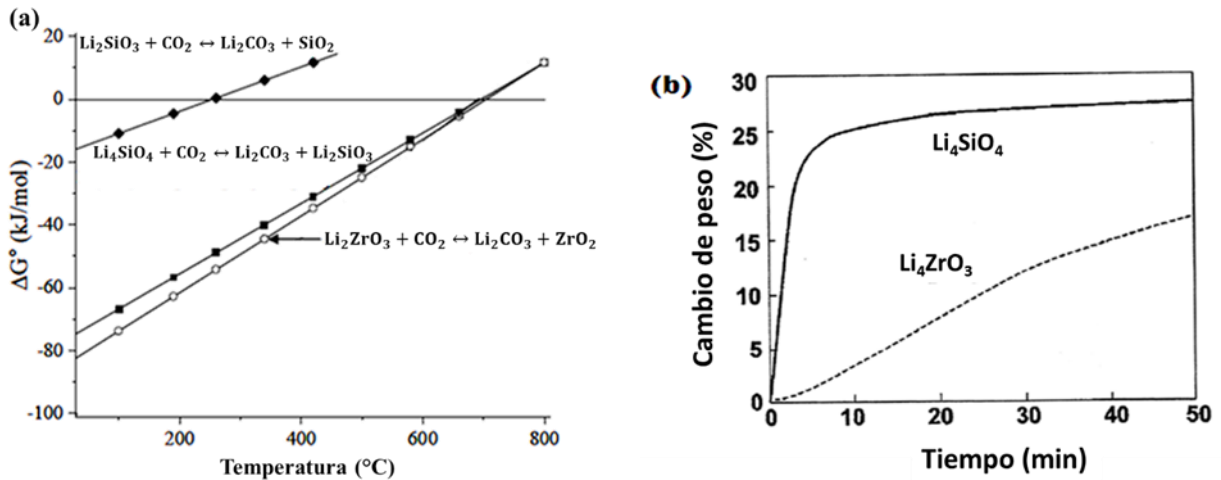


Figura 2.1. (a) Cambios en la energía libre de Gibbs en la reacción de absorción de CO_2 en Li_4SiO_4 en función de la temperatura y **(b)** Termogramas (ATG) obtenidos a 500 °C bajo atmósfera de 20% de CO_2 ⁽²⁸⁾.

Así también, en la figura 2.1a se puede observar que la temperatura de equilibrio ($\Delta G=0$) para la reacción de Li_4SiO_4 con CO_2 es ligeramente menor, que en el caso del metazirconato de litio, lo cual indica que el proceso regenerativo de este material (desorción) se efectuará a menor temperatura.

Por otra parte, analizando los resultados obtenidos de la captura de CO_2 mediante las curvas de análisis termogravimétrico a 500 °C para ambos materiales (figura 2.1b), en donde los incrementos en el peso corresponden a la absorción de CO_2 , se tiene que la velocidad de absorción o cinética de captura es mejor para el ortosilicato de litio.

En lo que respecta a este tipo de materiales, además de evaluar su potencial aplicación en procesos de captura de CO_2 a altas temperaturas, otra de las principales ventajas que presentan, como se mencionó anteriormente es su capacidad para ser utilizados en procesos regenerativos.

La capacidad de regeneración del material se determina con base en ciclos de absorción y desorción de CO_2 , como se puede apreciar en la figura 2.2 ⁽²⁹⁾, en donde se evalúan las propiedades de absorción del ortosilicato de litio, a través de diez ciclos de absorción-desorción. En cada ciclo se tiene un incremento de peso correspondiente

al proceso de absorción de CO₂ durante 180 minutos, seguido de una pérdida de peso del material correspondiente al proceso de desorción del material durante 180 minutos.

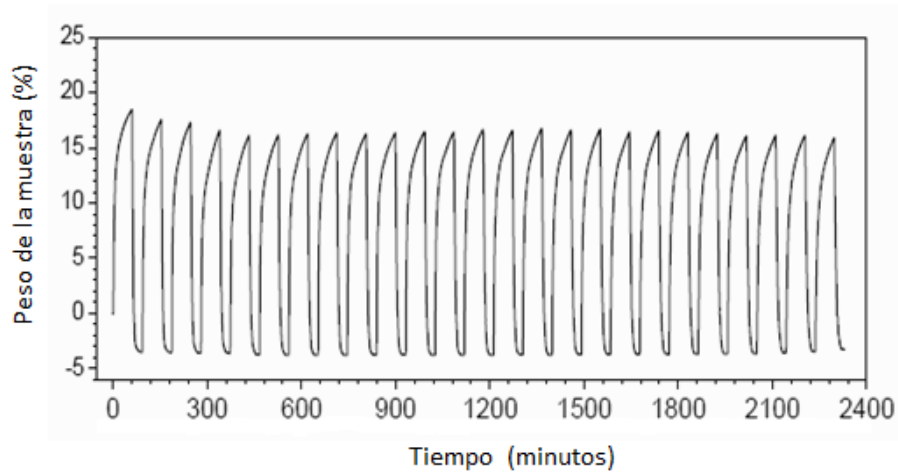


Figura 2.2. Rendimiento multi-ciclo de absorción/desorción de CO₂ en muestras de Li₄SiO₄, durante 30 minutos ⁽²⁹⁾.

Con base a lo mencionado anteriormente, el empleo de este tipo de materiales cerámicos a base de silicatos de litio puede ser una opción viable para la captura de CO₂ en plantas generadoras de energía eléctrica. Sin embargo, el uso a gran escala de este tipo de materiales presenta dos limitaciones relacionadas con sus relativamente bajas velocidades de reacción y con la cinética ⁽⁹⁾.

2.2 Modelos de los mecanismos de captura de CO₂

Con respecto al mecanismo de reacción por el cual se presenta el fenómeno de absorción captura de CO₂ en este tipo de materiales cerámicos para, se han reportado diferentes modelos que describen este proceso ⁽³⁰⁾. Uno de los cuales, propone un mecanismo de absorción de CO₂ en el Li₂ZrO₃, representado en la figura 2.3 ⁽³¹⁾.

En el modelo se propone la formación de una doble capa de productos y un núcleo no reaccionante que se reduce (figura 2.3a y 2.3b). El modelo establece:

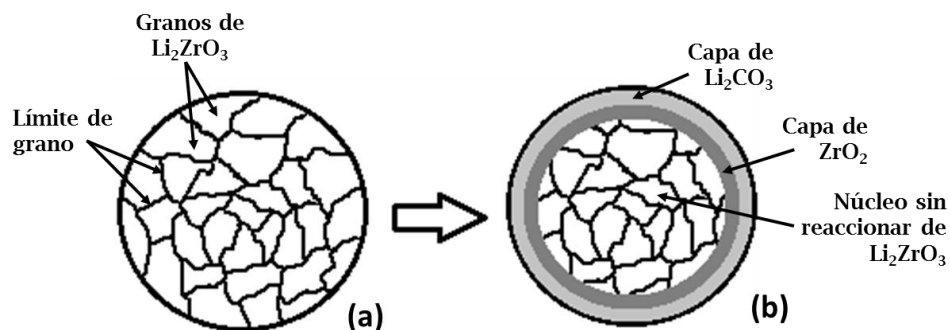


Figura 2.3. Modelo de la doble capa para la absorción de CO₂ en el Li₂ZrO₃ ⁽³⁰⁾.

- a)** En la primera etapa ocurre la reacción entre el CO₂ con la superficie del metazirconato de litio, en un intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C, para formar la capa más externa de carbonato de litio (Li₂CO₃) y formar gradualmente una capa interna de óxido de zirconio (ZrO₂) que se produce por efecto de la difusión del litio, formación y crecimiento de la capa de Li₂CO₃.
- b)** Posteriormente, el proceso de absorción continúa por la difusión de las moléculas de CO₂ a través de la capa de Li₂CO₃ hacia el interior y la difusión de iones, Li⁺ y O²⁻, a través de la capa formada de ZrO₂ hacia el exterior.

Finalmente, los autores ^(30, 31) describen que la etapa limitante para este modelo, está dada por la difusión del CO₂, que es más lenta a través de la capa formada de Li₂CO₃.

Un segundo modelo propone la formación de una sola capa de productos, la cual va a estar compuesta por una mezcla de Li₂SiO₃ y Li₂CO₃. En este modelo se considera que el proceso de quimisorción se lleva a cabo en dos etapas como se muestra en la figura 2.4 ^(32, 33).

- a)** En la primera etapa, el CO₂ reacciona en la superficie de la partícula, la cual está formada de Li₄SiO₄, dando como resultado la formación de una capa de productos constituida por una mezcla de Li₂CO₃ y Li₂SiO₃. Estos compuestos químicos son formados a partir del litio presente en el material; generándose así, estructuras tipo núcleo-coraza o *core-shell*, con un núcleo constituido de Li₄SiO₄ sin reaccionar.
- b)** En la segunda etapa, una vez que se forma la capa de productos, la reacción de carbonatación continúa con una cinética distinta, favoreciendo los procesos de

difusión del litio a través de cristal. En dependencia de las características microestructurales de la capa de productos, los procesos difusivos pueden incluir el transporte del CO₂ hacia el interior de la partícula, o puede promoverse la difusión del Li⁺ a través del cristal (por medio de vacancias) hacia la superficie reaccionando así con el CO₂ ⁽³³⁾. Por lo tanto, la difusión de ión Li⁺ constituye un factor importante en el diseño de absorbentes cerámicos de litio.

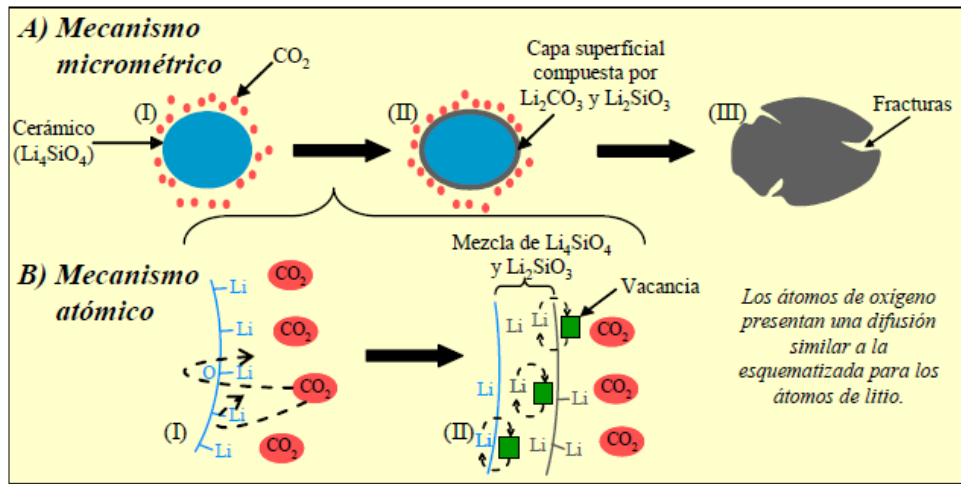


Figura 2.4. Modelo de la doble exponencial, para la captura de CO₂ en el Li₂ZrO₃ ⁽³²⁾.

Este modelo es evaluado por un correspondiente estudio cinético, en el cual los datos obtenidos experimentalmente se ajustan a un modelo de doble exponencial, el cual se expresa en la ecuación 1.

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (1)$$

En donde y representa el porcentaje en peso de CO₂ absorbido, x es el tiempo, k_1 (quimisorción directa en superficie) y k_2 (quimisorción controlada por procesos difusivos) son las constantes exponenciales; A y B son los factores exponenciales, y C es la ordenada al origen ^(33, 34).

En este modelo también se toman en consideración la presencia de cambios microestructurales en la superficie del material que se pueden ocasionar debido a los cambios dimensionales que experimenta el material al transcurrir la reacción.

Un tercer modelo considera que, al igual que el modelo de la doble exponencial, la formación de una capa de productos con ciertas características de resistencia al transporte de especies (figura 2.5) ⁽³⁵⁾. El mecanismo propuesto por este modelo del núcleo que se reduce, considera la presencia de partículas no porosas o densas con distribución del tamaño de partícula uniforme que inicialmente reaccionan en superficie. La reacción de carbonatación se describe para el Li_4SiO_4 como sigue:

- a) En una primera etapa se lleva a cabo la reacción de quimisorción de la fase gaseosa en la superficie del material, en donde la cinética es influenciada por las características microestructurales del sólido. Las moléculas de CO_2 quimisorbidas reaccionan con el litio disponible en la superficie, formando una capa compuesta por una mezcla de metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y carbonato de litio (Li_2CO_3).
- b) Una vez formada esta capa, la reacción continua por la difusión de CO_2 hacia la parte interna de la capa de productos. El radio total de la partícula permanece constante, mientras que el radio del núcleo sin reaccionar y el radio interno de los productos (disminuye/aumenta) varía conforme transcurren las reacciones de carbonatación/descarbonatación en función del tiempo.

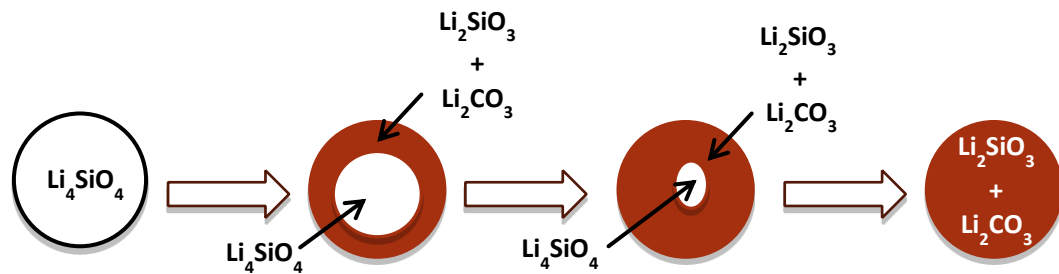


Figura 2.5. Modelo del núcleo que se reduce para la captura de CO_2 en el Li_2SiO_4 ⁽³⁵⁾.

En este caso la cinética de la reacción que se produce para la captura de CO_2 , está descrita por la ecuación 4.

$$t = \frac{1}{s_m} X + \frac{1}{s_g} [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)] + \frac{1}{s_r} [1(1 - X)^{1/3}] \quad (4)$$

En donde S_m , S_g y S_r representan la resistencia a la transferencia de masa externa, la resistencia de la capa de producto a la difusión y la resistencia a la reacción química, respectivamente, y X es la fracción de conversión.

En este modelo las consideraciones que se deben tener en cuenta, como etapa limitante, son una combinación de las resistencias que pueden ocurrir simultáneamente en una partícula bajo reacción. Estas características van a estar dadas por:

- La difusión de CO_2 en la capa de gas que rodea a la partícula,
- La difusión de CO_2 a través de la capa de producto alrededor del núcleo que no ha reaccionado.
- La reacción química en la superficie del núcleo sin reaccionar.

Estos tres modelos cinéticos son los más empleados en estudios realizados previamente. Sin embargo, existen otros modelos cinéticos empleados que ayudan a comprender el mecanismo de reacción de este tipo de materiales. Los modelos se mencionan brevemente en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Modelos cinéticos para la captura de CO₂ en absorbentes sólidos ^(34, 36).

Modelo	Material	Condiciones	Expresión
<i>Shih's model</i> ⁽³⁶⁾	Li ₂ SiO ₃	El modelo asume que la carbonatación se controla mediante la reacción superficial, y que esta reacción se produce sobre una superficie reactiva que no está cubierta por los productos formados. Este modelo ha sido utilizado con éxito para estudiar la carbonatación de Ca(OH) ₂ en presencia de vapor de agua, así como para el Li ₂ SiO ₃ ; en donde también se presentan mejores resultados en presencia de vapor de agua debido a la formación de especies intermedias más reactivas en la superficie lo que facilita la reacción del material con el CO ₂ .	$X = \frac{[1 - \exp(-K_1 K_2 t)]}{K_2}$
<i>Shrinking core model (SCM)</i> ⁽³⁴⁾	Li ₄ SiO ₄	El SCM, supone que la velocidad de reacción es controlada por la velocidad de reacción química. Este modelo se utiliza comúnmente en materiales sólidos no porosos, en un intervalo de temperatura reducido. Algunos autores han propuesto un modelo mejorado, es decir, cambiando el factor exponencial de 2/3 a 2, para ajustar mejor los datos. Para el caso del Li ₄ SiO ₄ el rango de temperaturas con los cuales se trabajó no ajustan con este modelo cinético, lo que indica que el proceso de carbonatación para este material no está controlado simplemente por la reacción química.	$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^{2/3}$
<i>Avrami-Erofeev</i> ⁽³⁴⁾	Li ₄ SiO ₄	El modelo de Avrami-Erofeev, describe la cinética asociada con el mecanismo de reacción en la formación y crecimiento de cristales como producto de reacción, se ha utilizado para reactivos con estructuras altamente cristalinas. El modelo de Avrami-Erofeev se basa en el modelo típico para reacciones gas-sólido. Se logró explicar la carbonatación para el Li ₄ SiO ₄ por medio de este modelo cinético, indicando que el proceso ocurre en dos etapas. La primera a bajas temperaturas (<650 °C) teniendo una reacción rápida de carbonatación y la segunda etapa se da a temperaturas mayores a 650 °C en donde se presenta un proceso de difusión.	$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$

2.3 Diseño y fabricación de absorbentes cerámicos de litio

Se han realizado diversos estudios enfocados a nuevas rutas de síntesis de materiales cerámicos alcalinos que permitan la obtención de absorbentes con características tales como el tamaño de partícula mejoren el desempeño de dichos materiales ⁽³⁷⁾. Además,

se ha demostrado que la modificación de diferentes propiedades físicas y/o químicas de los cerámicos puede mejorar sus capacidades, su velocidad y su eficiencia de absorción de CO₂, entre otras propiedades ^(32, 38).

2. 3. 1 Efecto de las características microestructurales, tamaño de partícula

Entre las modificaciones físicas estudiadas, uno de los factores de mayor interés implica el cambio en el tamaño de partícula. Un ejemplo, es el del metasilicato de litio (Li₂SiO₃), el cual al ser sintetizado con diferentes tamaños de partícula muestra diferencias considerables en la absorción de CO₂. Como se puede observar en la figura 2.6, la eficiencia en la absorción mejora alrededor de un 15 % al disminuir el tamaño de partícula (en este caso de 36 a 3 μm) ⁽³⁷⁾.

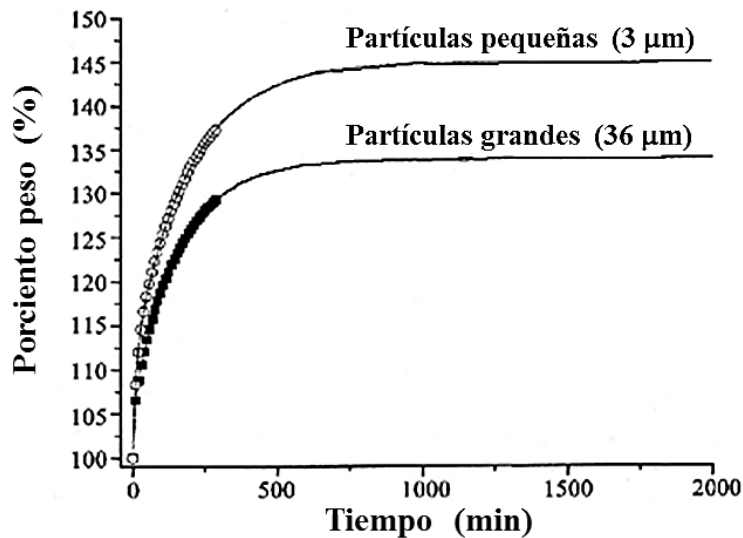


Figura 2.6. Isotermas de absorción de CO₂ en polvos de Li₄SiO₄ de diferentes tamaños de partícula ⁽³⁷⁾.

Se ha demostrado experimentalmente que al trabajar con partículas de menor tamaño se incrementa la capacidad de absorción del CO₂, así como la cinética de captura del mismo que también se ve mejorada ^(32, 37). Por ello, se busca que en la síntesis del material se tenga control del tamaño de partícula, buscando también tener superficies específicas grandes, lo que promoverá una mejor cinética de reacción con el CO₂.

2. 3. 2 Efecto de las características estructurales

Otro parámetro que se toma en cuenta es la estructura cristalina del compuesto, ya que, con base a ésta, se obtendrá una mejor difusión del catión. Para ejemplificar esto, en la figura 2.7 se presenta el modelo de las estructuras cristalinas del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y el zirconato de litio (Li_2ZrO_3) ⁽³⁸⁾. Las diferencias observadas en ambos materiales son atribuidas a sus respectivas estructuras y a la movilidad de los átomos de litio o sodio en dichas estructuras.

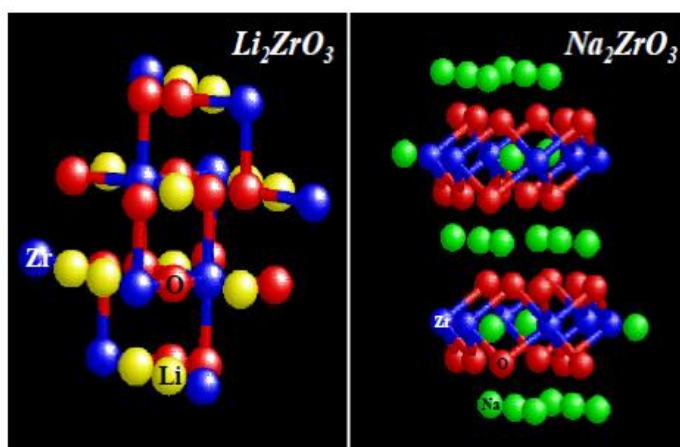


Figura 2.7. Modelo de las estructuras cristalinas correspondientes al Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 . Los átomos se representan como esferas rígidas: zirconio (azul), oxígeno (rojo) litio (amarillo) y sodio (verde).

A diferencia del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), el cual posee una estructura tipo laminar a través de la cual se facilita el movimiento de los átomos de Li, el zirconato de litio (Li_2ZrO_3), presenta una estructura más compacta. Por lo tanto, no se verá favorecida la difusión del Li (figura 2.7) y se verá reflejado en su capacidad de captura de CO_2 , a temperaturas mayores de $200\text{ }^\circ\text{C}$, como se puede apreciar en la figura 2.8 ⁽³⁸⁾.

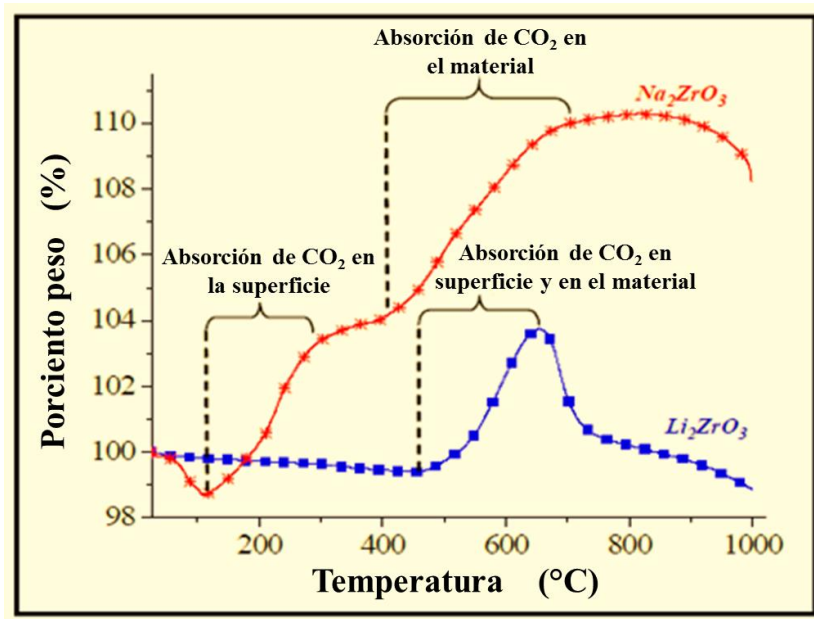


Figura 2.8. Termogramas correspondientes al Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 en flujo de CO_2 .

2. 3. 3 Efecto de la conductividad iónica del absorbente

Al igual que las características estructurales y microestructurales de los absorbentes, también las modificaciones químicas han mejorado las propiedades de absorción de CO_2 en los cerámicos alcalinos. Como se ha observado previamente, la quimisorción de CO_2 en los materiales cerámicos de litio está controlada por diferentes factores. Inicialmente, la quimisorción del CO_2 es controlada por la reactividad del material cerámico. Sin embargo, una vez que las partículas de cerámica de litio reaccionan con el CO_2 en la superficie se produce una capa externa que controla el proceso de quimisorción de CO_2 por medio de la difusión del Li^+ a través de esta capa ^(37, 39, 40). Por lo tanto, la formación de subproductos puede inhibir o detener la reacción.

En un estudio previo ⁽²⁶⁾, se evaluaron diferentes soluciones sólidas basadas en la estructura del ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) para los sistemas $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. Estos sistemas fueron propuestos como adsorbentes potenciales de CO_2 , en donde la sustitución parcial del Si^{4+} por un catión metálico en la estructura

puede mejorar o disminuir las propiedades de difusión del ión Li^+ en los materiales, de tal manera que promueva el proceso de quimisorción del CO_2 . Los resultados mostraron que los procesos de quimisorción del CO_2 mejoraron de forma significativa a altas temperaturas en donde se promueve la formación de las fases secundarias de litio, dándose la difusión de litio a través de estas. Esto se ve reflejado en el termograma realizado (figura 2.9), en donde se compara la capacidad de captura de los tres diferentes materiales.

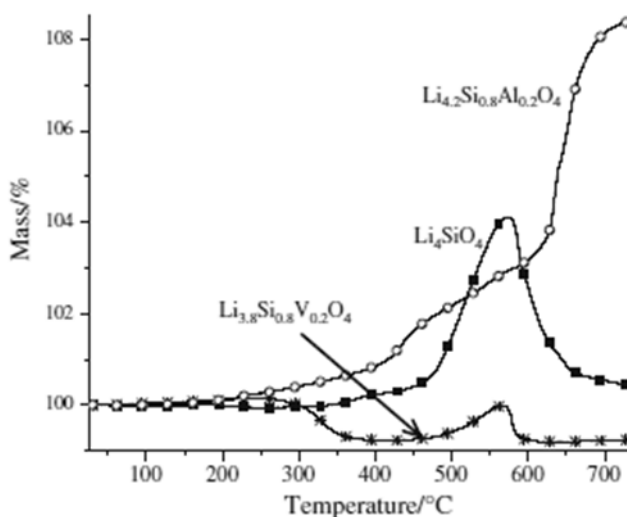


Figura 2.9. Análisis dinámicos TG comparativos de Li_4SiO_4 y dos diferentes soluciones sólidas de $\text{Li}_{4.2}\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ y $\text{Li}_{3.8}\text{Si}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ⁽²⁶⁾.

En la figura 2.15 se observa que la incorporación de aluminio y vanadio en las soluciones sólidas del Li_4SiO_4 modificaron significativamente el proceso de captura de CO_2 . Cualitativamente, la adición de Al incrementó la quimisorción de CO_2 . En este caso, los procesos de quimisorción de CO_2 por difusión en el $\text{Li}_{4.2}(\text{Si}_{0.8}\text{Al}_{0.2})\text{O}_4$ se pueden dividir en dos procesos diferentes que se producen entre 415 y 570 °C, y entre 600 y 720 °C, en donde se observan incrementos porcentuales en masa significativos. Por lo tanto, se puede decir que la adición de Al además de mejorar la reacción superficial de CO_2 , también modifica los procesos de difusión en la capa externa de litio, la cual está compuesta por los productos de la reacción.

III. Metodología Experimental

En este capítulo se describen las características de los materiales y equipos utilizados. Se explica el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la síntesis de los bismutatos de litio (Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 y LiBiO_2). También, se describe el procedimiento para evaluar a cada una de las diferentes fases como captoreadores de CO_2 y las condiciones de reacción utilizadas. Finalmente, se plantea la caracterización estructural y microestructural de los bismutatos de litio antes y después del proceso de carbonatación.

3.1 Síntesis de los bismutatos de litio Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 y LiBiO_2

Los compuestos cerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ fueron sintetizados por la técnica convencional de reacción en estado sólido, utilizando como precursores el óxido de litio (Li_2O , Sigma Aldrich) y el óxido de bismuto (Bi_2O_3 , Sigma Aldrich). Las diferentes muestras de bismutatos de litio (Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 y LiBiO_2) fueron obtenidas mezclando las cantidades estequiométricas de los reactivos, utilizando un mortero de ágata. En el proceso de síntesis se utilizó un exceso del 5% en peso de las cantidades estequiométricas de Li_2O , debido a que durante el proceso de calcinación parte del litio sublima disminuyendo el rendimiento de la reacción. Una vez homogenizada la muestra, los polvos obtenidos se prensaron (5 ton/cm^2) para así promover la reacción entre los óxidos durante la calcinación de la muestra en flujo de aire seco a 650, 700 y 750 °C durante 20 horas siguiendo una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La síntesis de las muestras se llevó a cabo en un horno tubular Carbolite con un controlador digital de temperatura programable. Una vez obtenidas las pastillas de cada uno de los bismutatos, estas son molidas nuevamente para así proceder con su caracterización y evaluación de cada uno de los mismos.

3. 2 Caracterización estructural y microestructural

La caracterización estructural y microestructural de los materiales de estudio se llevó a cabo por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), adsorción volumétrica de nitrógeno (BET) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

La identificación de la fase cristalina y la pureza de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Focus, con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.54187 \text{ \AA})$. El voltaje de aceleración y la corriente fueron de 35 kV y 25 mA respectivamente. Los patrones de difracción se reportan en un intervalo 2-theta de 10–80° con un tamaño de paso de 0.02 ° y fueron identificados por medio de las cartas cristalográficas JCPDS (por sus siglas en Inglés Joint Committee Powder Diffraction Standards) correspondientes.

Las características microestructurales de las muestras frescas y los productos obtenidos, se determinaron usando MEB y adsorción volumétrica de N_2 . El tamaño de partícula y morfología se determinaron por MEB utilizando un microscopio JEOL JMS-7600F. Las características texturales de la superficie se determinaron por la técnica de adsorción volumétrica de nitrógeno mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas de la aplicación del modelo BET (área superficial, tamaño de poro y volumen de poro). Se utilizó un equipo analizador de área específica y porosidad BEL Japan modelo Belsorp-mini. Todas las muestras fueron desgasificadas a temperatura ambiente bajo alto vacío por 24 horas antes de las pruebas de adsorción-desorción de N_2 .

3. 3 Evaluación de la capacidad y cinética de captura de CO_2

Se evaluó la capacidad de captura de CO_2 en las diferentes fases de los bismutatos de litio mediante análisis termogravimétrico (ATG). Se estableció la influencia de la estructura y la microestructura en el proceso de sorción química de CO_2 de los

materiales sintetizados durante los procesos de adsorción-desorción multiciclo y de larga duración.

Los estudios se realizaron utilizando una termobalanza modelo SETARAM Instrumentos SETSYS Evolution, haciendo ensayos de absorción de CO₂ en función de la temperatura (dinámicos), en un intervalo entre 30-750°C. La finalidad de la isoterma obtenida del experimento dinámico fue determinar los intervalos de temperatura a los cuales absorben los materiales sintetizados. Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de CO₂ con un flujo de 50 mL/min (Praxair, grado 3.0) y presión atmosférica, determinando si el proceso de captura se lleva a cabo o no. Con base en los resultados obtenidos en los estudios dinámicos se realizaron experimentos isotérmicos. Las isotermas de adsorción-desorción fueron construidas a las temperaturas correspondientes según los resultados de los experimentos dinámicos previos. Para la obtención de cada isoterma, las muestras frescas se calentaron bajo atmósfera de N₂ (Praxair, grado 4.0) hasta la temperatura de análisis deseada. Una vez alcanzadas las condiciones experimentales de temperatura, el gas se cambió de gas inerte Ar al gas reactivo CO₂.

Todos los resultados experimentales fueron analizados para determinar los diferentes parámetros cinéticos como las constantes de velocidad (k) y las entalpías de activación (ΔH^\ddagger), a fin de establecer el efecto de las variables que se estudiaron en el proceso de absorción.

3. 4 Evaluación de la presión parcial en la eficiencia de absorción de CO₂

De igual forma, se analizó la influencia de la presión parcial de CO₂ en el proceso. En estos experimentos se utilizó un equipo Q500HR de TA Instruments, equipado con un mezclador de gases. Los estudios de captura de CO₂ a diferentes presiones parciales se realizaron en los polvos de la muestra de Li₇BiO₆. Se evaluó el efecto de la presión parcial de CO₂ (P_{CO_2}) sobre el comportamiento de captura de la muestra seleccionada. En esta serie de experimentos se realizaron los análisis dinámicos de adsorción-

desorción a diferentes valores de P_{CO_2} entre 0.05-1 atm, alimentando la termobalanza con las mezclas adecuadas de gases CO_2/N_2 , para así obtener diferentes curvas de absorción de CO_2 en función de la presión parcial del mismo.

3. 5 Evaluación de la captura-regeneración cíclica de CO_2

La estabilidad del material durante el proceso de carbonatación-descarbonatación cíclica se evaluó mediante un análisis termogravimétrico. Para la carbonatación (captura), las pruebas isotérmicas se realizaron a 570 °C durante 45 min a una tasa de flujo de gas de CO_2 total de 60 mL/min. Posteriormente, para la descarbonatación (regeneración) del material, la atmósfera se cambió de CO_2 a N_2 y la muestra se calentó hasta 640 °C. Este proceso de descarbonatación se llevó a cabo durante 120 min, usando una tasa de flujo de gas N_2 total de 60 mL/min. Este ciclo de carbonatación-descarbonatación se repitió cuatro veces.

3. 6 Evaluación de la capacidad de captura y cinética de absorción de CO_2 en presencia de vapor de agua a baja temperatura

Los estudios de captura de CO_2 en presencia de vapor de agua se realizaron en los polvos de Li_7BiO_6 sintetizados y previamente caracterizados.

Primeramente, para identificar la posible reacción entre los materiales y el vapor de agua, se construyeron las curvas de sorción de vapor de agua haciendo uso de una termobalanza con control de humedad TA Instruments modelo Q5000SA. En esta serie de experimentos se tomaron como variables la temperatura y los valores de humedad relativa (HR) usando N_2 como gas de arrastre. En esta primera etapa se construyeron las isotermas de adsorción/desorción a temperaturas de 30 y 70 °C, variando la HR entre 10 y 80 %. Posteriormente, estos mismos experimentos se realizaron usando CO_2 como gas de arrastre. En una segunda etapa, se obtuvieron diferentes curvas de absorción a valores de HR constantes (80 %HR), pero en este caso variando la temperatura en el intervalo de 40 a 70 °C. Finalmente, para obtener datos cinéticos del

proceso, se realizaron experimentos isotérmicos a una temperatura de 70°C y valores de HR en un intervalo de 20–80 %. En todos los experimentos realizados las muestras fueron previamente calentadas a 70 °C en la termobalanza, utilizando flujo de nitrógeno hasta registrar valores de HR igual a cero. Esto se hizo para evitar la presencia previa de agua adsorbida en las muestras.

Finalmente, se obtuvieron valores cinéticos del proceso de captura de CO₂-H₂O al ajustar los datos experimentales al modelo cinético propuesto por Shih ⁽⁴¹⁾. Este modelo ha sido utilizado con éxito para estudiar la carbonatación de Ca(OH)₂ ⁽⁴²⁾ y del Li₂SiO₃ ⁽³⁶⁾ en presencia de vapor de agua. El modelo asume que la carbonatación se controla mediante la reacción superficial, y que esta reacción se produce sobre una superficie reactiva que no está cubierta por los productos formados en la reacción.

IV. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos, así como el respectivo análisis de cada una de las pruebas de caracterización obtenidas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinación del área específica superficial. Las muestras de bismutato de litio se sometieron a un análisis termogravimétrico de tipo dinámico e isotérmico, con la finalidad de realizar la evaluación de sorción de CO₂. Asimismo, se determinó la cinética del proceso de captura del CO₂ mediante estudios dinámicos y la influencia de las presiones parciales del CO₂ en la capacidad de captura.

4.1 Síntesis y caracterización de los polvos del sistema Li₂O-Bi₂O₃ y análisis general del proceso de captura de CO₂

Se sintetizó 1 gramo de muestra de cada uno de los compuestos de bismutatos de litio (Li₇BiO₆, Li₅BiO₅, Li₃BiO₄ y LiBiO₂) por medio de una reacción en estado sólido, para realizar las pruebas descritas. Cabe señalar que las técnicas de caracterización empleadas (DRX y la adsorción volumétrica de nitrógeno) no son de tipo destructivas y para el análisis termogravimetro (TGA) se requiere una cantidad de muestra del orden de 5 miligramos aproximadamente por cada análisis. Las muestras se trabajaron en forma de polvo para todas las pruebas realizadas.

Tal como se describió en las técnicas experimentales, la difracción de rayos X (DRX) es una técnica que ayuda a identificar las fases presentes en materiales cristalinos. En este caso, se busca identificar las fases obtenidas y la presencia de precursores (pureza) en el material sintetizado, y comparar los resultados obtenidos después de haber realizado los ciclos de carbonatación-descarbonatación de captura de CO₂ (reutilización del material cerámico).

La figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las diferentes muestras sintetizadas por el método de estado sólido. Las fases cristalinas observadas de las muestras Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_4BiO_3 y LiBiO_2 fueron identificadas en las cartas cristalográficas 026-0841, 084-2002, 018-0716, 027-1221 respectivamente, de la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards por sus siglas en inglés).

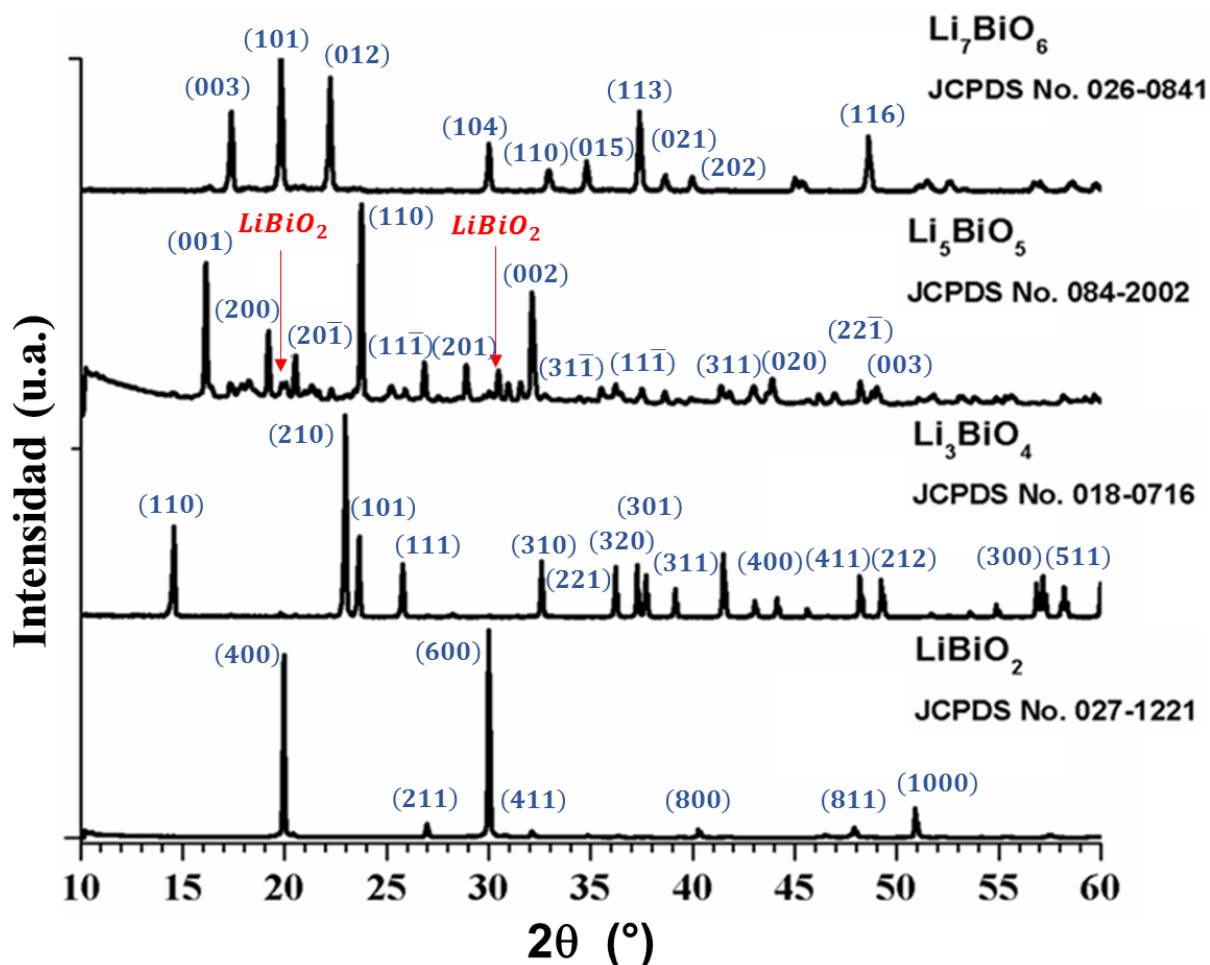


Figura 4.1. Difractogramas de rayos-X de los materiales sintetizados por reacción de estado sólido.

Por medio del método convencional de reacción en estado sólido empleado para la síntesis de los materiales se obtuvieron las fases puras para el caso de las especies Li_7BiO_6 , Li_4BiO_3 y LiBiO_2 , ya que no se observan fases secundarias o la presencia de los precursores (óxido de bismuto y óxido de litio). Asimismo, los valores 2 theta de las

reflexiones obtenidas en los difractogramas concuerdan con la base de datos JCPDS. Con respecto a la especie Li_5BiO_5 , el análisis del patrón de DRX, reveló la presencia de una segunda fase. Se observó la presencia de una fase secundaria identificada como la sub especie LiBiO_2 . Es importante mencionar que la especie LiBiO_2 se obtuvo sobre la fase LiBiO_3 , lo cual posiblemente se atribuya a que el Bi^{3+} no se oxida a Bi^{5+} . Otra posible explicación podría asociarse a la inestabilidad térmica de la especie LiBiO_3 bajo las condiciones de síntesis usadas. Se ha reportado ⁽⁴³⁾ que el LiBiO_3 se transforma a LiBiO_2 por la liberación del oxígeno a temperaturas mayores de 300 °C.

El análisis de la morfología de los materiales obtenidos se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las micrográficas obtenidas por MEB, de la figura 4.2, se presentan los compuestos sintetizados para las fases de LiBiO_2 , Li_3BiO_4 , Li_5BiO_5 y Li_7BiO_6 . En la figura 4.2a se puede observar la imagen de MEB del compuesto Li_7BiO_6 , la cual presenta aglomerados de partículas con un tamaño entre 5–16 μm . La figura 4.2b corresponde al Li_5BiO_5 en donde se observan aglomerados de conformación irregular, con un tamaño de aglomerado de entre 2–20 μm . En esta muestra se puede observar que los aglomerados son más compactos. En la figura 4.2c, la cual pertenece al Li_3BiO_4 , se observan aglomerados más grandes con un tamaño entre 10 y 40 μm , los cuales presentan una superficie más densa y lisa. Finalmente, en la fase LiBiO_2 (figura 4.d) se obtuvieron partículas aglomeradas de un tamaño aproximado entre 8 y 30 μm con una apariencia un poco plana.

De manera general, en todos los casos los polvos obtenidos son partículas no porosas que presentan una morfología irregular. Las muestras están conformadas de partículas grandes del orden de micrómetros entre 2 y 40 μm . Las características microestructurales antes mencionados son típicas de los materiales cerámicos que contienen litio y son acordes al método de síntesis empleado (reacción en estado sólido).

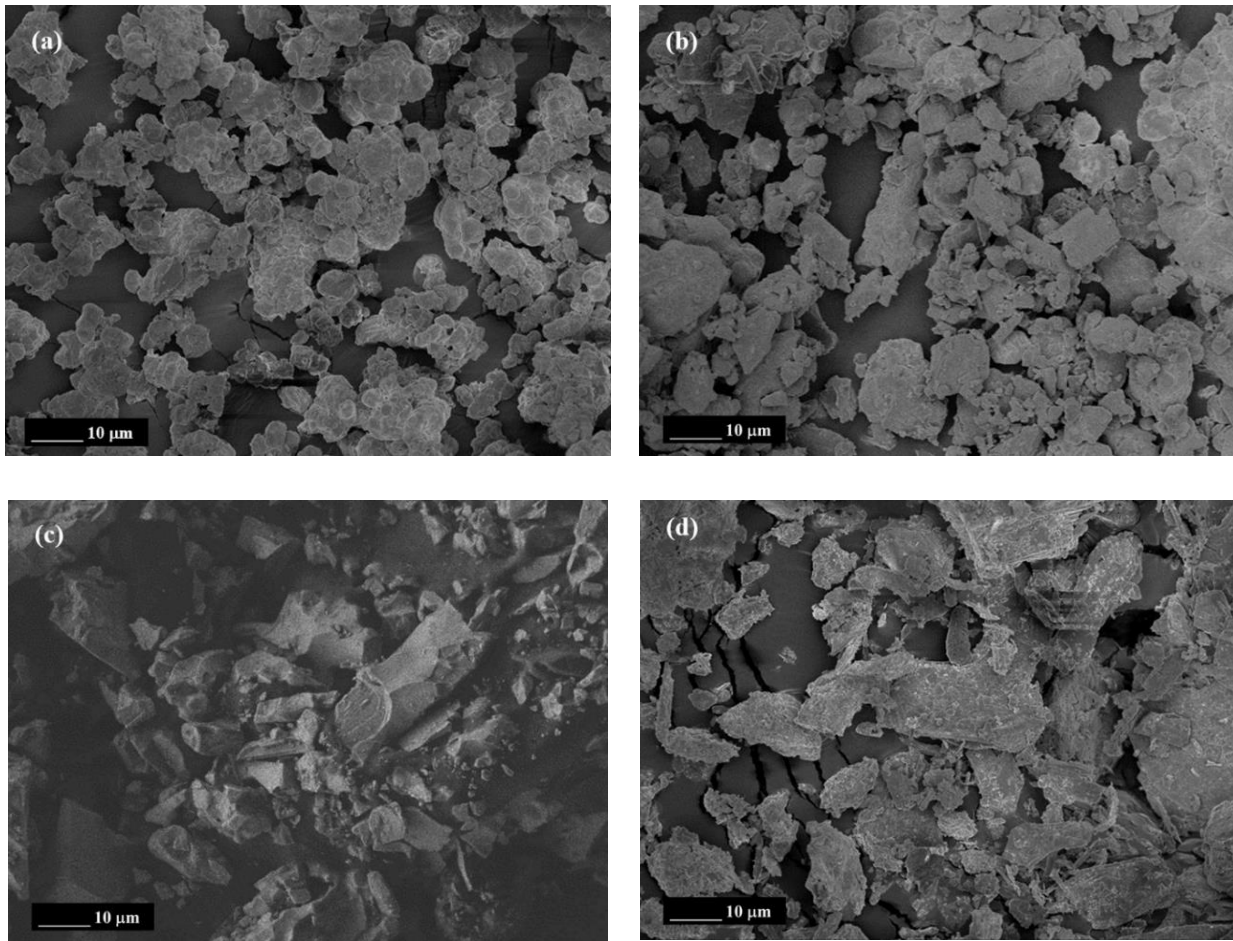


Figura 4.2. Imágenes de MEB de las diferentes fases obtenidas de los bismutatos de litio: (a) Li_7BiO_6 , (b) Li_5BiO_5 , (c) Li_3BiO_4 y (d) LiBiO_2 .

Una vez caracterizadas las muestras de Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_4BiO_3 y LiBiO_2 por DRX, éstas fueron tratadas térmicamente por medio de un análisis termogravimétrico en un intervalo de temperaturas entre 40 y 750 °C de manera dinámica. El objetivo del estudio fue determinar su estabilidad térmica, elucidar la carbonatación de los bismutatos y evaluar su capacidad de absorción de CO_2 de manera cualitativa.

En la figura 4.3, se muestran los termogramas dinámicos obtenidos de cada una de las muestras sintetizadas, en donde se observa de manera general la absorción de CO_2 en una atmósfera de CO_2 (100 %vol.), en un intervalo de temperatura de 40 hasta 750 °C aproximadamente.

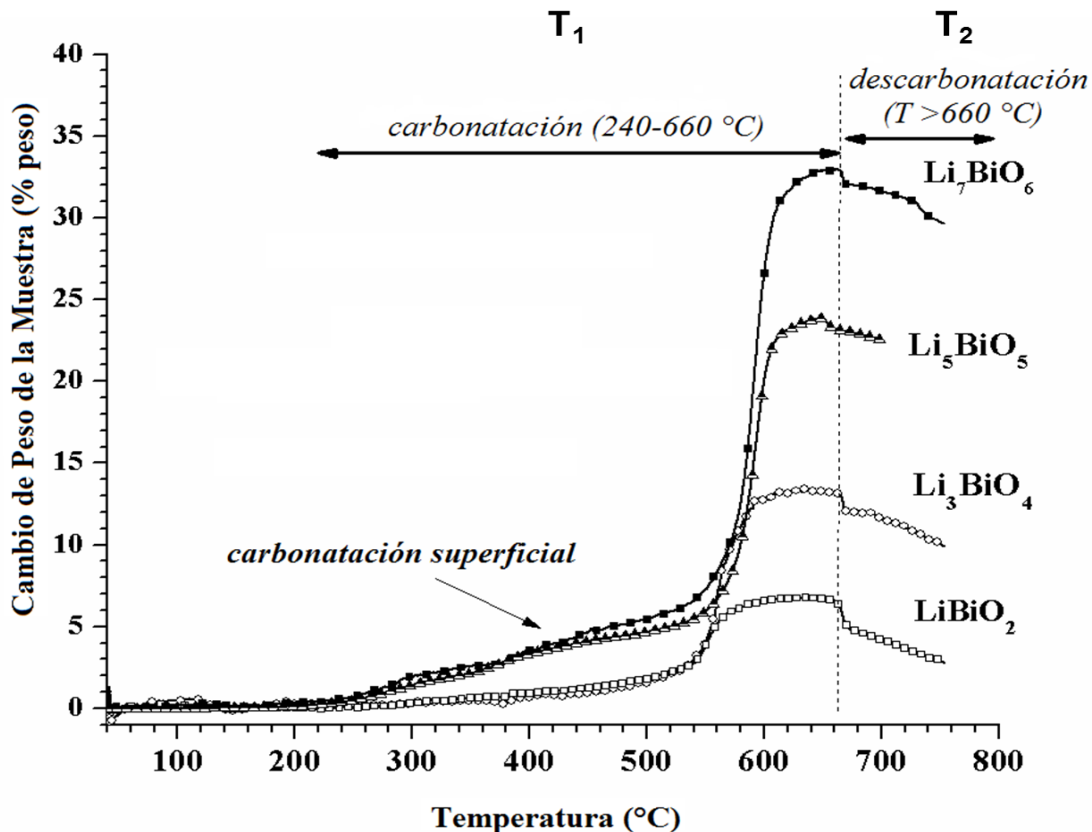


Figura 4.3. Termogramas dinámicos de los materiales cerámicos del

En general, a temperaturas por debajo de 660 °C ($T_1 < \sim 660$ °C), se observa una ganancia en peso del proceso de carbonatación y a temperaturas mayores de 600 °C ($T > 660$ °C) la disminución de peso se atribuye al equilibrio de carbonatación-descarbonatación. Las curvas termogravimétricas muestran dos etapas o procesos diferentes durante la carbonatación. En los cuatro bismutatos de litio evaluados se presenta la misma tendencia. En la primera etapa, en el intervalo de 240 – 660 °C, se puede observar un aumento en peso de cada uno de los materiales analizados. El primer incremento de peso inicial moderado se observa entre los 240 y hasta los 540 °C aproximadamente que corresponde a la formación de los carbonatos. El comportamiento de la curva indica que la reacción ocurre primero en la superficie del material formando una capa alrededor de la partícula compuesta de los productos de reacción, es decir Li_2CO_3 y Bi_2O_3 . En esta primera etapa, las muestras presentan diferentes grados de carbonatación en función del contenido de litio. Cualitativamente,

la muestra que presenta mayor ganancia en peso es el Li_7BiO_6 (~5.7 % en peso). Sin embargo, cuantitativamente, el LiBiO_3 es el que presenta la mayor carbonatación. La isoterma del LiBiO_3 muestra un incremento de peso del 2 % en peso, que es aproximadamente 0.91 mmol/g o el 24.2 % de la capacidad de captura de CO_2 teórica del material. Por el contrario, el Li_7BiO_6 , que es la muestra con la mayor cantidad de litio, así como la que presenta la mayor área específica superficial ($1.10 \text{ m}^2/\text{g}$) de todas las muestras, sólo exhibe un incremento de peso correspondiente al 13.7 % de la capacidad de captura del material (tabla 4.1). Esto sugiere, que probablemente existen diferencias en la reactividad de los materiales a bajas temperaturas debido a las diferentes cantidades de litio en la superficie, el cual puede reaccionar directamente con el CO_2 para formar una capa de productos compuesta por Li_2CO_3 . Una vez formada esta capa se activa el proceso de difusión, el cual controla la cinética de la reacción de carbonatación subsecuente, siendo ésta, la segunda etapa la que limita la reacción. En una segunda etapa de la carbonatación superficial en un intervalo de temperaturas entre 540 y 660 °C aproximadamente, todos los bismutatos presentan un aumento de peso considerable. La velocidad máxima de carbonatación se observa durante esta etapa, la cual se encuentra relacionada con la activación térmica de la conducción iónica del Li^+ a través de la fase formada de Li_2CO_3 ⁽⁴⁰⁾.

Posteriormente en una segunda etapa, a partir de esta temperatura máxima ($T_2 > \sim 660^\circ\text{C}$), se observa una pérdida de peso en los materiales. Este comportamiento puede atribuirse a la temperatura de equilibrio de carbonatación/descarbonatación (regeneración) de los materiales, lo que sugiere un comportamiento característico que exhiben otros compuestos que contienen litio durante la captura de CO_2 ⁽⁴⁰⁾. Por lo tanto, se puede decir que se presenta una reversibilidad en la reacción.

Así también se puede observar que durante la reacción no se tiene la formación de especies que pudieran inhibir la quimisorción del CO_2 por el material, por lo que se lleva a cabo una reacción completa del material con el CO_2 . La tabla 4.1 resume las propiedades de quimisorción de los diferentes bismutatos bajo un calentamiento de 5

°C/min en flujo de 100 vol% CO₂. Esta tabla muestra la capacidad de captura de CO₂ observada durante los análisis dinámicos realizados por termogravimetría.

Tabla 4.1. Propiedades de quimisorción de los materiales durante el calentamiento a 5 °C/min en flujo de 100% CO₂.

Material	Reacción	Capacidad de captura de CO ₂ teórica (mmol/g)	Capacidad de captura de CO ₂ observada (240-520 °C) (mmol/g)	Capacidad de captura de CO ₂ observada (660 °C) (mmol/g)	Temperatura máxima de absorción observada (°C)	Área superficial (m ² /g)
Li ₇ BiO ₆	2Li ₇ BiO ₆ +7CO ₂ ↔ 7Li ₂ CO ₃ +Bi ₂ O ₃ +O ₂	9.4	1.29	7.1	591	1.10
Li ₅ BiO ₅	2Li ₅ BiO ₆ +5CO ₂ ↔ 5Li ₂ CO ₃ +Bi ₂ O ₃ +O ₂	7.7	1.13	5.4	589	0.94
Li ₃ BiO ₄	2Li ₃ BiO ₄ +3CO ₂ ↔ 3Li ₂ CO ₃ +Bi ₂ O ₃ +O ₂	5.1	0.45	3.1	560	0.23
LiBiO ₃	2LiBiO ₃ + CO ₂ ↔ Li ₂ CO ₃ + Bi ₂ O ₃	3.8	0.91	1.5	552	0.21

En la tabla 4.1 se pueden apreciar las reacciones de quimisorción de CO₂ en las diferentes fases de los bismutatos sintetizados, en donde los productos finales son Li₂CO₃ y Bi₂O₃. Así también, se muestran los valores teóricos y experimentales de la capacidad de captura de cada uno de los materiales, los cuales exhiben cierta diferencia. Estas diferencias se atribuyen a que la capacidad de captura experimental fue estimada a partir de los análisis dinámicos, lo que implica un menor tiempo de reacción entre los materiales sintetizados y el CO₂, por lo que no podría llevarse por completo la reacción. Por lo tanto, de realizarse un estudio isotérmico, el cual involucraría un mayor tiempo de reacción entre los materiales propuestos y el CO₂, probablemente se podría llegar a obtener los valores teóricos. Por otro lado, los materiales también podrían presentar una modificación en la relación de litio y modificar la reactividad del material final en función de las condiciones, como la temperatura y otros factores, a los cuales se lleva a cabo el ensayo.

Para tener más clara la eficiencia de los materiales sintetizados, con respecto a la capacidad de captura de CO₂ de estos, se muestra una comparación de los datos

obtenidos en las pruebas dinámicas de carbonatación realizadas en Li_7BiO_6 y Li_4SiO_4 , como se muestra en la figura 4.4. El Li_4SiO_4 es uno de los materiales cerámicos que contiene litio y ha sido ampliamente estudiado hasta la fecha (23, 31, 34, 37).

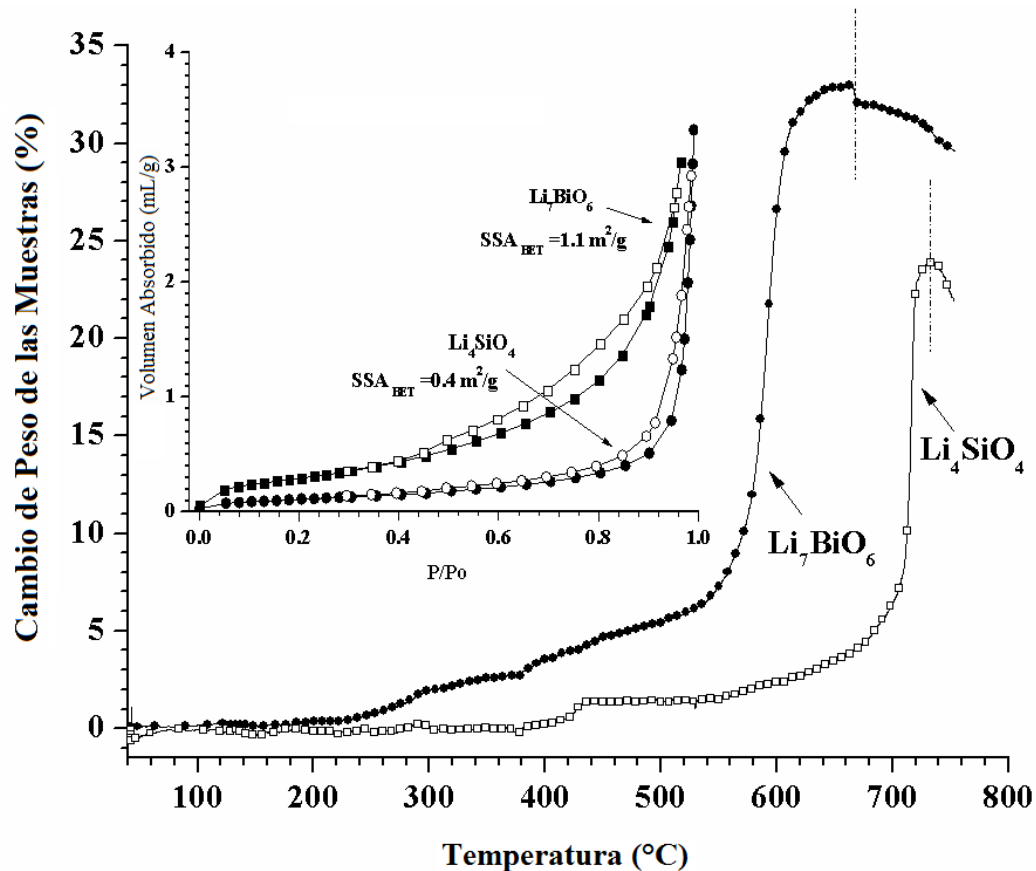


Figura 4.4. Curvas comparativas TG de las muestras Li_7BiO_6 y Li_4SiO_4 en un flujo de CO_2 a 100% volumen. En el recuadro muestra las isotermas de adsorción de N_2 .

En el termograma se observa que a bajas temperaturas ($T < 520^\circ\text{C}$) ambos cerámicos muestran una baja carbonatación, de 5.17% para el Li_7BiO_6 y de 13.77% para el Li_4SiO_4 . Por otra parte, a altas temperaturas ($T > 520^\circ\text{C}$) las curvas termogravimétricas muestran claras diferencias con respecto al comportamiento de carbonatación. El bismutato alcanza una velocidad de quimisorción a menores temperaturas (590–600 °C) en comparación con el ortosilicato de litio (690–720 °C). En particular, el Li_7BiO_6 tiene un incremento máximo de peso de 32.9 % en peso que corresponde aproximadamente al 75.5 % de su capacidad de captura de CO_2 teórica. Por el contrario, el aumento de

peso experimentado por la muestra de Li_4SiO_4 (23.8 % peso) corresponde únicamente al 64.8 % de la capacidad de captura de CO_2 del material. En este punto es importante señalar que la capacidad de captura de CO_2 o carbonatación se ve expresada en el cambio de masa de las muestras. Por lo tanto, las diferencias entre los pesos atómicos de los elementos metálicos estructurales, como el bismuto (208.9 g/mol) y el silicio (28.08 g/mol), podría simular el verdadero potencial de este bismutato. Se espera que la capacidad de quimisorción de CO_2 en Li_7BiO_6 sea mucho mayor en comparación con Li_4SiO_4 y otros materiales de captura de CO_2 , ya que este bismutato es capaz de liberar 7 átomos de litio por molécula para atrapar 3.5 moles de CO_2 por mol de material, a diferencia del ortosilicato de litio, el cual sólo atrapa 1 mol de CO_2 .

En la figura 4.4 también se muestran, en la gráfica interna, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de Li_7BiO_6 y Li_4SiO_4 . Las isotermas obtenidas son de tipo II de acuerdo a la clasificación de la IUPAC ⁽⁴⁴⁾, cuyo comportamiento corresponde a materiales sólidos densos no porosos. Con base en las características texturales de las muestras se determinó el área específica empleando el modelo de BET. El resultado del área superficial obtenida para el ortosilicato de litio es de $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para el bismutato se tiene un valor de área superficial de $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ (tabla 4.1). Por lo tanto, las diferencias observadas en la carbonatación podrían estar relacionadas con las características del área específica superficial de las muestras.

Durante el proceso de carbonatación, se debe tener en cuenta la formación de compuestos como los carbonatos de litio y óxidos metálicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, previamente mencionados. Este es un punto importante, ya que la formación de estos óxidos metálicos como fases secundarias pueden mejorar o dificultar el proceso de carbonatación, evitando que se complete la reacción del material con el CO_2 ⁽³⁸⁾. En el presente trabajo, los resultados obtenidos sugieren que ninguno de los óxidos de litio formados (Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 , LiBiO_2) impiden que se lleve a cabo la reacción, sino por el contrario posiblemente promuevan la reacción de carbonatación subsecuente (figura 4.3). Esto puede ser un hecho importante, ya que la formación de fases secundarias de óxidos metálicos puede mejorar o dificultar el proceso de carbonatación, dependiendo

de su reactividad y de las capacidades de conducción del litio ⁽⁴⁰⁾ en el proceso global de captura de CO₂.

Una vez realizada la evaluación del proceso de captura de CO₂, las muestras fueron analizadas nuevamente por DRX. Con el objetivo de demostrar que los productos obtenidos del proceso de quimisorción se componen principalmente de los carbonatos de litio y una mezcla de las fases cristalinas tetragonal (T) y monoclinica (M) del óxido de bismuto. Para poder ejemplificar lo antes mencionado, en la figura 4.5, se muestran los patrones de difracción de rayos X de una muestra fresca de Li₇BiO₆ (B) y de esa muestra una vez sometida al proceso de quimisorción de CO₂.

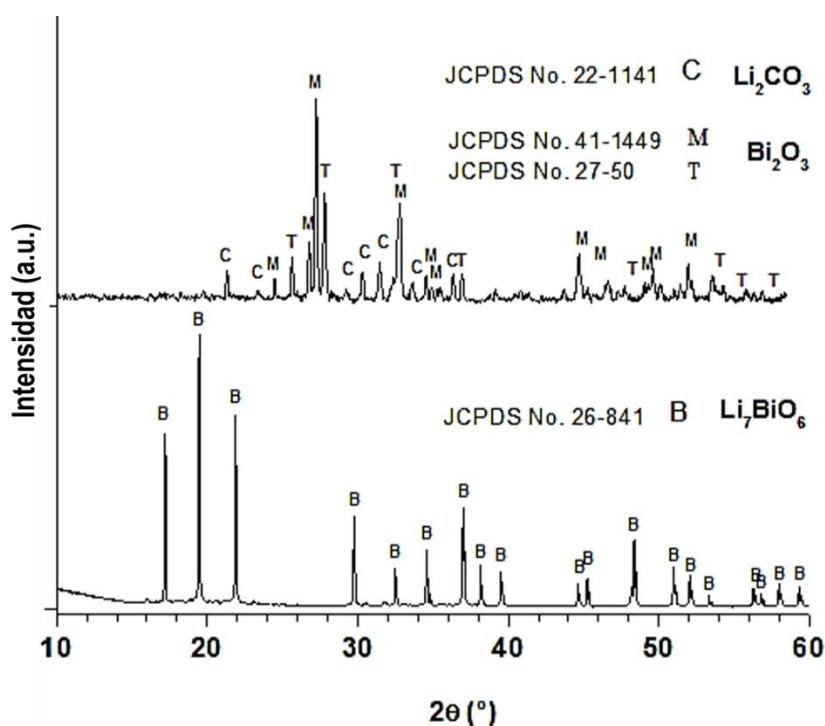
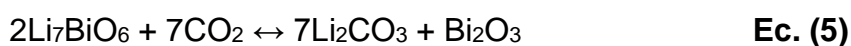


Figura 4.5. Patrones de difracción de rayos X de una muestra fresca de Li₇BiO₆ (abajo) y sus productos de carbonatación después de la quimisorción (superior).

En el difractograma obtenido de la muestra carbonatada (figura 4.5), las fases esperadas de Li₂CO₃ (C) y Bi₂O₃ se encuentran presentes de acuerdo a la reacción de quimisorción (Ec. 5). La muestra está constituida por tres diferentes fases, de las cuales dos pertenecen a la fase monoclinica (α) y tetragonal (β) del Bi₂O₃. Se encuentra en mayor proporción la fase monoclinica (α) ya que es una fase más estable a bajas

temperaturas en comparación a la fase tetragonal (β). La fase tetragonal es una fase meta estable intermedia, la cual se forma aproximadamente a los 650 °C y que por lo general se descompone en la fase α ⁽⁴⁵⁾. Así también, en el difractograma de la muestra carbonatada no se observan picos pertenecientes al bismutato de litio (Li_7BiO_6), debido a que posiblemente reaccionó por completo con el CO_2 o las trazas de material que pudieron haber quedado sin reaccionar y que producen reflexiones que resultan despreciables en comparación con las de los compuestos formados, por lo cual desaparecen. Por otro lado, la cantidad de material sin reaccionar posiblemente se encuentre en un menor porcentaje y esté por debajo de la resolución del equipo de DRX (5%).

Estos resultados indican que durante el proceso de quimisorción de CO_2 , en el intervalo de temperatura del experimento, el Li_7BiO_6 reacciona casi completamente con CO_2 mediante la siguiente reacción general:



Por lo tanto, los materiales propuestos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3$, pueden ser considerados dentro de los materiales cerámicos con potencial aplicación para la captura de CO_2 .

4. 2 Análisis de la cinética de captura de CO_2

Para comprender a profundidad las reacciones que ocurren durante el proceso de carbonatación en el Li_7BiO_6 , se realizaron diferentes experimentos isotérmicos, los cuales se ajustaron a los modelos cinéticos previamente descritos ^(26, 28, 37, 46).

Basado en el análisis termodinámico realizado por termogravimetría, por medio del cual se determinaron las temperaturas óptimas a las cuales se llevan a cabo los procesos de quimisorción en los materiales. Se estableció un intervalo de temperaturas de operación de entre 560 °C y 640 °C para la realización de los análisis isotérmicos.

En la figura 4.6 se muestran las isothermas realizadas de Li_7BiO_6 a 560, 580, 600, 620 y 640 °C en una atmósfera saturada de CO_2 (100 vol %) por medio de un análisis termogravimétrico.

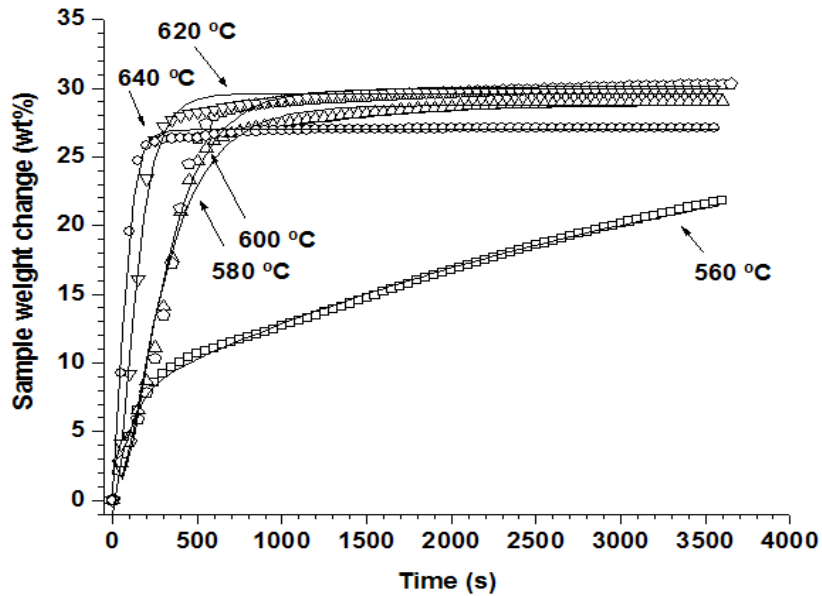


Figura 4.6. Análisis comparativo de carbonatación de las isothermas obtenidas experimentalmente por TGA (símbolo) de Li_7BiO_6 y las curvas de TG obtenidas con el modelo de la doble exponencial ^(32, 33).

Como se puede observar, todas las isothermas presentan una ganancia de peso en función del tiempo y la temperatura, las cuales van desde un 22 % a una temperatura de 560 °C hasta un 31 % en peso a una temperatura de 620 °C. Las isothermas presentan diferentes cinéticas de reacción descrito por un comportamiento de tipo exponencial en el cual el aumento de peso total tiene lugar en dos etapas. En la primera etapa de reacción, se lleva a cabo un proceso de carbonatación en la superficie del material que se produce rápidamente (a tiempos cortos). Por otra parte, durante la segunda etapa de reacción, la carbonatación de la muestra parece ser más lenta debido a la que la cinética es controla mediante los procesos de difusión (a tiempos largos de reacción).

En trabajos previamente revisados, los datos experimentales obtenidos por el análisis termogravimétrico han sido ajustados al modelo de la doble exponencial, en el cual se utiliza el modelo matemático previamente descrito (Ec. 3) para describir correctamente

el proceso de carbonatación debido a la quimisorción de CO₂ que sufren los absorbentes que contienen litio tales como Li₄SiO₄ ^(17, 35), Li₆Zr₂O₇ ^(30, 33) y Li₅AlO₄ ⁽²⁶⁾ entre otros:

$$W = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad \text{Ec. 3}$$

En donde **W** representa el cambio de peso de la muestra debido a la quimisorción de CO₂, **t** es el tiempo, **k₁** es la constante cinética para la reacción de carbonatación asociada al proceso de captura superficial y **k₂** es la constante cinética para la quimisorción de CO₂, una vez que la cinética de carbonatación es controlada por procesos de difusión. Mientras que **A** y **B**, son los factores pre-exponenciales que indican el intervalo en el que cada proceso controla toda la reacción ⁽³²⁾.

Las curvas isotérmicas obtenidas se ajustaron al modelo de la doble exponencial antes mencionada, obteniendo los siguientes valores para **k₁** y **k₂** (los cuales se presentan en la tabla 4.2).

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos con los reportados previamente en la literatura ^(34, 46), en la tabla 4.2 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos anteriormente por otros autores para la captura de CO₂ en las fases de Li₄SiO₄ y Li₅AlO₄. Los resultados demuestran que el Li₇BiO₆ presenta una cinética de carbonatación significativamente mayor en todo el intervalo de temperaturas estudiadas. Con respecto a la **k₁** los valores obtenidos para el bismutato de litio son considerablemente más altos que los obtenidos para el silicato ⁽³⁴⁾ y el aluminato ⁽⁴⁶⁾ en el mismo proceso de carbonatación. Este hecho podría estar relacionado con la estructura cristalina de los compuestos. Para el caso del bismutato, los átomos de litio en el cristal deben estar más débilmente enlazados en la red, lo que facilita la reactividad del material con el CO₂, a diferencia del silicato y el aluminato en el cual el litio podría encontrarse más fuertemente enlazado a la estructura cristalina del material dificultando así que reaccione con el CO₂.

En el caso de los valores reportados para k_2 , se presenta una tendencia similar a la observada para k_1 . Para esta constante se tienen valores de al menos un orden de magnitud mayores del bismutato con relación a las muestras de silicato y aluminato. La variable cinética de k_2 se encuentra relacionada con las propiedades de difusión que presenta la capa de productos, formada a partir de la reacción de carbonatación que se lleva a cabo entre el cerámico y el CO_2 . En el caso del Li_7BiO_6 se debe de tomar en cuenta la alta relación molar que se tiene entre el Li:Bi, por lo cual los carbonatos de litio formados tiene la capacidad de transportar más fácilmente los iones Li^+ a través del cristal ⁽⁴⁰⁾, así también esta misma propiedad permite el transporte de moléculas de CO_2 a través de los poros interconectados entre la capa de productos y el material, siempre y cuando las temperaturas sean menores a la temperatura de sinterización o fusión de los carbonatos.

De la tabla 4.2, se observa que el parámetro k_1 presenta valores de orden de magnitud mayor que el parámetro k_2 , ya que es la primera etapa del proceso, en la cual la reacción ocurre en la superficie del material, comenzando a formar una capa de productos alrededor de la partícula. Por lo tanto, la temperatura promueve la cinética de reacción. Estos datos concuerdan con los resultados reportados por estudios previos ^(32, 33), en los que se sugiere que los procesos de difusión (descrito por k_2) son el paso limitante de la reacción de carbonatación.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos para la reacción de carbonatación de la muestra Li_7BiO_6 , Li_4SiO_4 ⁽³⁴⁾ y Li_5AlO_4 ⁽⁴⁶⁾ materiales reportados con el Modelo de la Doble Exponencial.

Li_7BiO_6	T (°C)	$k_1(\text{s}^{-1})$	$k_2(\text{s}^{-1})$	R^2
	560	0.01064	0.0005	0.99
	580	0.0139	0.0040	0.98
	600	0.0171	0.0049	0.98
	620	0.0255	0.0099	0.98
	640	0.0518	0.0188	0.99

Li_4SiO_4				
<i>Parámetros cinéticos reportados por Qi y colaboradores⁽³⁴⁾.</i>				
	550	0.00407	0.00012	0.99
	575	0.0086	0.00014	0.99
	600	0.00851	0.00016	0.99
	650	0.00441	0.00026	0.99
	700	0.00198	0.00197	0.96

Li_5AlO_4				
<i>Parámetros cinéticos reportados por Ávalos-Rendón y colaboradores⁽⁴⁶⁾.</i>				
	500	0.00175	3×10^{-5}	--
	550	0.00153	8×10^{-5}	--
	600	0.00276	2.7×10^{-4}	--
	650	0.00257	2.7×10^{-4}	--
	675	0.00736	6.8×10^{-4}	--

Con la finalidad de explicar la dependencia de la cinética de carbonatación con respecto a la temperatura, los valores de las constantes k_1 y k_2 se ajustaron al modelo de Eyring (Ec. 6). En donde la ecuación es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son la entalpía y la entropía de activación, respectivamente, y R es la constante universal de los gases. Con los valores obtenidos de K , se pueden obtener la gráfica de $\ln(k/T)$ contra $1/T$ para calcular ΔH^\ddagger a partir de la pendiente (figura 4.7). Los valores obtenidos de ΔH^\ddagger para el proceso de carbonatación superficial y difusión fueron 80.1 y 163.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, este resultado sugiere que el proceso de difusión es mucho más dependiente de la temperatura que el proceso de carbonatación superficial (quimisorción de CO_2 en la superficie) en Li_7BiO_6 .

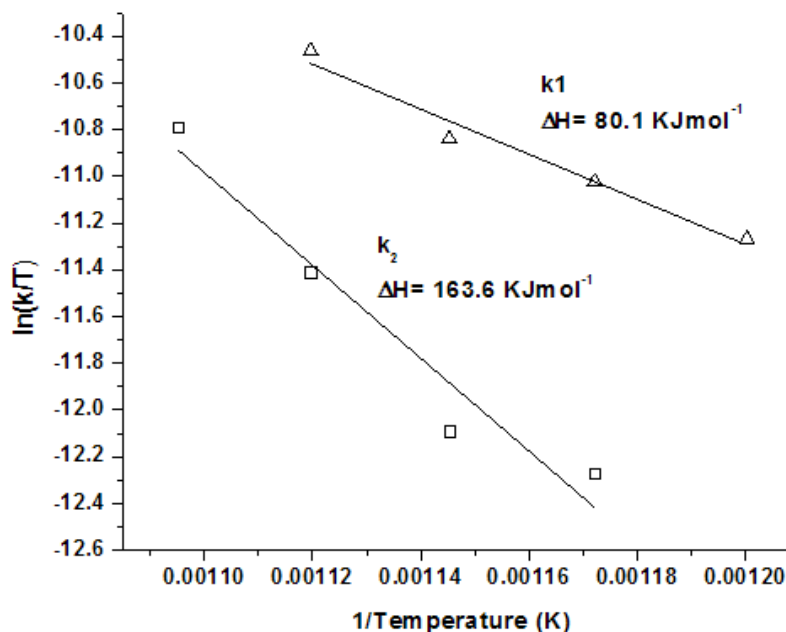


Figura 4.7. Gráfica de Eyring para las constantes de velocidad de los procesos de quimisorción (k_1) y difusión (k_2) para Li_7BiO_6 .

Como ya se mencionó anteriormente, por tratarse de un proceso térmicamente activado se determina la energía de activación para cada una de las etapas empleando el ajuste por medio de la ecuación de Arrhenius la cual se describe a continuación:

$$E_a = RT^2 d \ln(k)/dT \quad \text{Ec. (7)}$$

En donde E_a es la energía mínima que requiere un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases.

Con los valores obtenidos de K, se pueden obtener la gráfica de $\ln(k)$ contra $1/T$ para calcular E_a partir de la pendiente (figura 4.8). Los valores obtenidos de E_a para el proceso de quimisorción y difusión fueron 81.28 y $172.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, este resultado sugiere que el proceso de difusión va a requerir una mayor cantidad de energía para poder iniciarse, que el proceso superficial de quimisorción de CO_2 para el Li_7BiO_6 .

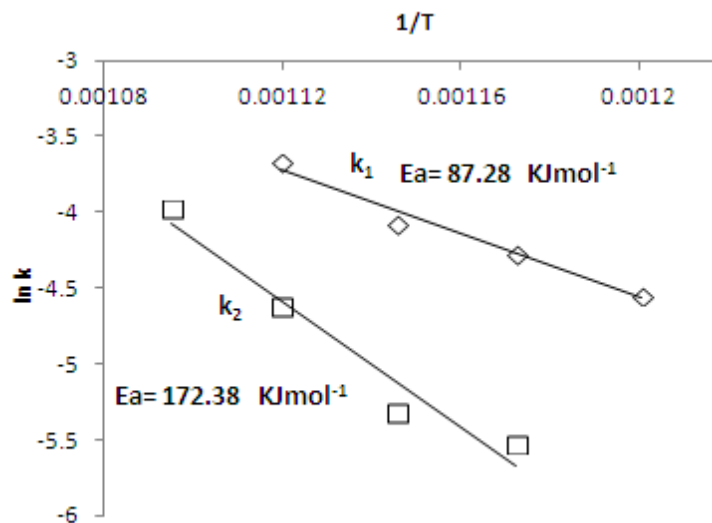


Figura 4.8. Gráfica de Arrhenius para las constantes de velocidad de los procesos quimisorción (k_1) y difusión (k_2) para Li_7BiO_6 .

4.4 Efecto de la presión parcial de CO₂ en la carbonatación

En la figura 4.9 se muestra el cambio de peso de los polvos de Li₇BiO₆ obtenidos a partir de un análisis dinámico realizado en un intervalo de temperatura de 40 a 750 °C a diferentes presiones parciales de CO₂. Como se ha mencionado anteriormente, el aumento y la disminución de peso observado en las curvas termogravimétricas se deben a la carbonatación y regeneración del material respectivamente.

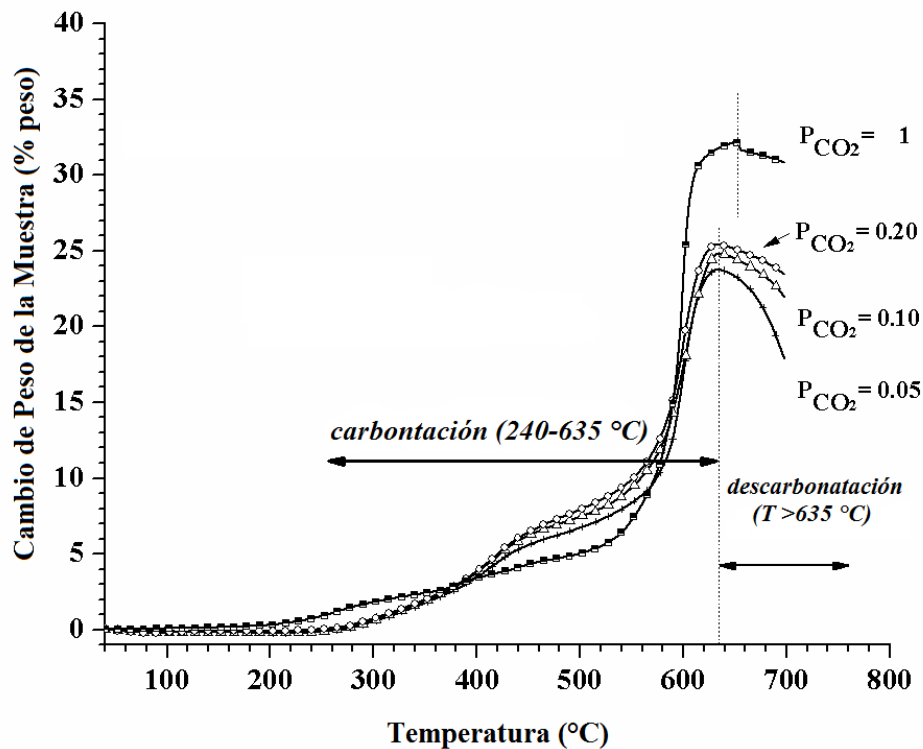


Figura 4.9. Análisis TG del cambio de peso de Li₇BiO₆ durante la carbonatación a altas temperaturas y diferentes valores de P_{CO₂}: (a) 0,05, (b) 0,1, (c) 0,2 y (d) 1.

En este proceso se pueden observar ciertas diferencias en función de las condiciones experimentales. Para este caso, se observa que a bajas presiones parciales el material presenta un ligero desplazamiento de temperatura en las reacciones de quimisorción-desorción, teniendo que a estas condiciones la reacción de quimisorción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 240 y 635 °C. A partir de esta temperatura se comienza el proceso de desorción en el material, esto debido a un cambio del equilibrio

termodinámico relacionado con las condiciones en que se realizó el estudio. Además de la temperatura a la cual se captura el CO_2 , la capacidad de captura de CO_2 también se ve disminuida cuando la presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) disminuye. Este comportamiento está relacionado con un cambio en la cinética de la reacción; de hecho, este fenómeno ha sido explicado para el caso de Li_4SiO_4 en términos de las limitaciones en la difusión del CO_2 a través de la capa formada de productos de acuerdo con la ley de Fick ⁽⁴⁷⁾. Un comportamiento similar fue reportado previamente para otros materiales ⁽⁷⁾. Por ejemplo, la capacidad de captura de CO_2 del Li_2ZrO_3 disminuyó aproximadamente de 35.5% a 16.6%, cuando los experimentos dinámicos de carbonatación se realizaron a presiones P_{CO_2} con valores de 0.7 y 0.2, respectivamente. Sin embargo, para el caso de los absorbentes de Li_7BiO_6 es notable el hecho de que aun teniendo presiones parciales P_{CO_2} tan bajo como 0.05, presentan una alta capacidad de captura (de $5.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Además, se puede observar como el proceso de regeneración del material se promueve cuando disminuye P_{CO_2} .

El efecto observado de la concentración de CO_2 en las reacciones cinéticas de carbonatación concuerdan con los resultados obtenidos por el análisis isotérmico a diferentes presiones parciales de CO_2 (figura 4.10a).

En esta serie de experimentos el Li_7BiO_6 presenta una ganancia de peso de 26.8 % (%

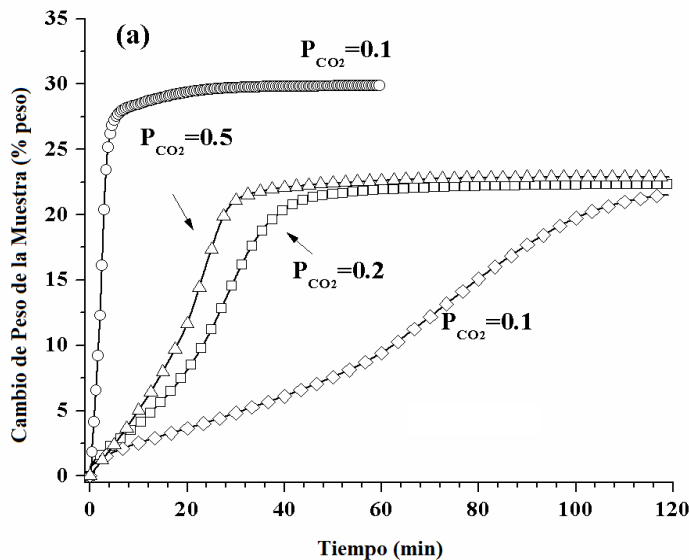


Figura 4.10. (a) Curvas TG isotérmicas de carbonatación de Li_7BiO_6 a diferentes presiones parciales de CO_2 y $620 \text{ }^\circ\text{C}$.

en peso) después de los primeros 4.4 minutos de estar expuesto a una presión P_{CO_2} parcial de 1 y $620 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, la muestra presenta nuevamente una ganancia

de peso máxima de 30.4 % (% en peso) después de haber transcurrido 60 minutos del proceso de carbonatación. Así también se puede observar que a presiones P_{CO_2} menores a 0.1 atm el incremento máximo de peso del material es de 22.5 % (% en peso) el cual comienza después de haber transcurrido los primeros 120 minutos de la reacción.

Una vez evaluadas las isotermas obtenidas, se seleccionó una de ellas para realizar un análisis cinético aplicando el modelo de Avramy-Erofeev ⁽⁴⁸⁾ y analizar su comportamiento. La ecuación utilizada para el modelo es la siguiente:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad \text{Ec. (8)}$$

En donde $k=K^n$, y K es la constante cinética, α es el factor de conversión, n es el parámetro cinético cuya magnitud proporciona la velocidad de reacción que es controlada por la velocidad de formación de los productos de la carbonatación y t es el tiempo ⁽³⁴⁾.

En la figura 4.10b se presenta la curva que ejemplifica el comportamiento cinético del compuesto en función de la presión P_{CO_2} . De los datos experimentales obtenidos del ensayo isotérmico de carbonatación realizado a 620 °C y a una presión parcial P_{CO_2} de 0.1, se graficó $\ln(-\ln(1-\alpha))$ contra $\ln t$.

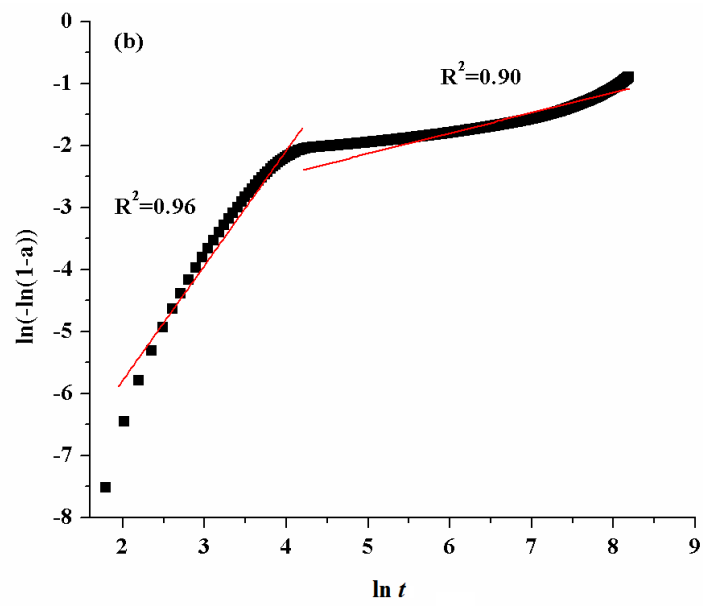


Figura 5.10. (b) Curva del $\ln(-\ln(1-\alpha))$ vs $\ln t$ obtenida de los datos experimentales del ensayo isotérmico realizado a una P_{CO_2} de 0.1atm

La curva muestra claramente un punto de inflexión, cuyo comportamiento sugiere que la reacción ocurre en dos etapas diferentes; teniendo que la primera reacción se representa una carbonatación rápida y en la segunda etapa se tiene un proceso de difusión controlada ⁽³⁴⁾.

Los parámetros n y K fueron obtenidos para cada una de las etapas presentes en el proceso de carbonatación, realizando el correspondiente ajuste lineal. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.3. Como se puede observar, los valores obtenidos del parámetro cinético K corresponden a la primera etapa de reacción y presenta un orden de magnitud mayor que los obtenidos en la segunda etapa (proceso de difusión). Este comportamiento ha sido reportado en estudios previamente realizados con otros materiales ⁽³⁴⁾.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos en el proceso de captura de CO₂ en las muestras Li₇BiO₆ y Li₄SiO₄ con base en el Modelo de Avrami-Erofeev.

Muestras	Temperatura (°C)	Concentración de CO ₂ (%)	Etapa de Reacción Rápida (Carbonatación superficial)			Etapa controlada por difusión			Ref.
			<i>n</i>	<i>K</i> E ⁻⁴	R ²	<i>n</i>	<i>K</i> E ⁻⁷	R ²	
Li ₄ SiO ₄	575	10	1.10	0.48	0.93	0.27	0.38	0.95	(31)
K-dopado	575	10	1.40	4.20	0.96	0.26	4.07	0.99	(31)
Li ₇ BiO ₆	620	10	1.85	62.1	0.96	0.32	95.10	0.90	Este trabajo

En la tabla 5.3 se presentan los valores de los parámetros cinéticos **n** y **K** obtenidos con de la ecuación de Avrami-Erofeev, reportados previamente por otros autores para la captura de CO₂ en Li₄SiO₄ y en la fase Li₄SiO₄-dopada con potasio. El propósito es comparar los valores de otros sistemas reportados con los resultados obtenidos para el bismutato. Los resultados muestran velocidades de reacción mayores para el Li₇BiO₆ en comparación con las reportadas para el Li₄SiO₄. Con base en lo anterior, se hace evidente la mayor capacidad de captura de CO₂ y velocidad de reacción de los bismutatos de litio, con relación a los silicatos de litio.

4.5 Análisis de regeneración cíclica del material de carbonatación-descarbonatación.

Con la finalidad de caracterizar de manera más amplia al bismutato de litio se evaluó la capacidad de regeneración del material por medio de ensayos cíclicos de captura-regeneración. En este sentido, se realizaron cuatro ensayos cíclicos de carbonatación-descarbonatación a 640 °C, el termograma generado se presenta en la figura 4.11.

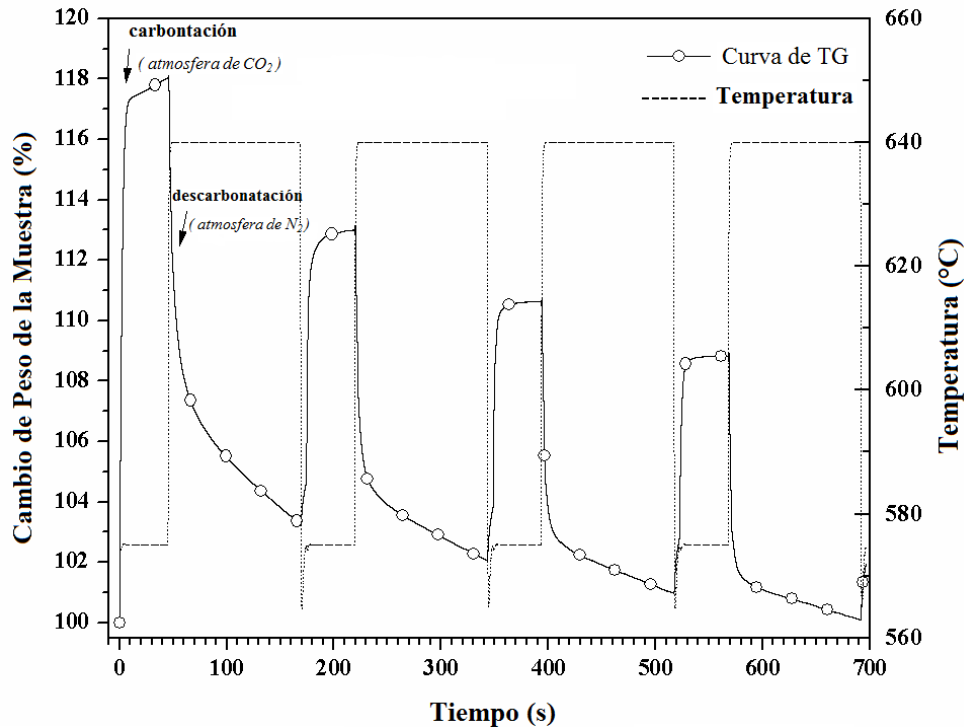


Figura 4.11. Ensayos cíclicos de carbonatación-desorción del Li_7BiO_6 en el 100 vol % de CO_2 (carbonatación) y 100 vol % de N_2 (descarbonatación).

La línea sólida indica los cambios de peso en la muestra debido a los procesos de carbonatación-descarbonatación, y la línea punteada corresponde a los cambios de temperatura necesarios para que se puedan llevar a cabo las reacciones. Los resultados termogravimétricos obtenidos sugieren que el material está sufriendo una regeneración incompleta durante el proceso de descarbonatación, en las condiciones experimentales en las que se realizó el estudio. El termograma (figura 4.11) muestra de manera global el proceso de regeneración del material, en donde se puede apreciar que la muestra durante el primer ciclo alcanza un incremento de peso del 18.8 %. Sin embargo, durante la correspondiente descarbonatación, únicamente pierde el 14.6 % en peso. Además, la eficiencia en la captura de CO_2 del material disminuye gradualmente al aumentar el número de ciclos de captura-regeneración. Este comportamiento puede explicarse debido a la ausencia de oxígeno durante la reacción, ya que como se describió previamente en las reacciones presentadas en la tabla 4.1, el material requiere la presencia de oxígeno en la atmósfera para llevar a cabo las reacciones de reversibilidad

del Li_7BiO_6 de manera completa. Ya que la capacidad de regeneración es uno de los factores más importantes que describe la calidad de los absorbentes de CO_2 que contienen litio; es importante mencionar que se deben realizar estudios adicionales que ayuden a comprender la estabilidad cíclica que presentan los materiales propuestos. Los resultados obtenidos hasta el momento, indican que entre las condiciones óptimas de experimentación durante el proceso de captura-regeneración del CO_2 se requiere la presencia del oxígeno.

4.6 Análisis de la capacidad de captura y cinética de absorción de CO_2 en presencia de vapor agua

Como se mencionó previamente (sección 3.6), en una primera etapa, y con el fin de identificar la posible reacción del Li_7BiO_6 con el vapor de agua, los polvos sintetizados fueron expuestos a diferentes condiciones de HR (0-80%) y temperaturas (30 y 70°C), usando N_2 , o bien, CO_2 como gas de arrastre. En la figura 4.12 se muestran las curvas obtenidas.

En todos los casos, las isotermas muestran un aumento significativo en el peso de la muestra al incrementarse la HR en el sistema. En esta primera etapa del experimento, dichos incrementos en peso son más evidentes a valores de HR mayores a 20%. Después, durante la segunda etapa del experimento, en la cual se disminuye la HR del sistema desde 80% hasta 0%, todas las muestras experimentan una pérdida en peso, la cual es menor al peso previamente ganado. Entonces, asumiendo que la pérdida en peso durante la segunda etapa se debe a la desorción de agua y considerando que, en todos los casos, se observó, un aumento significativo de peso final en la muestra, estos resultados indican que no solo se lleva a cabo la adsorción física de agua sino también tiene lugar un proceso químico. Además, dependiendo del gas de arrastre usado, estos cambios en peso registrados pueden atribuirse a diferentes procesos. Al usar un gas de arrastre como lo es el N_2 (en este caso inerte), el incremento en peso inicial de las muestras ocurre debido tanto a la fisisorción de agua como la reacción del material. Este hecho también se observa al usar CO_2 como gas de arrastre; sin embargo, en este caso, la presencia de CO_2 como un gas reactivo promueve además la reacción de

carbonatación del material. Así, al terminar la segunda etapa del experimento se puede asumir que el peso final ganado por las muestras se debe únicamente a la formación de los productos de reacción del material.

Es importante notar que la reactividad del material ya sea con la mezcla gaseosa de N_2-H_2O o bien con CO_2-H_2O aumenta considerablemente en función de la temperatura. De hecho, los incrementos en peso finales de la muestra son de 7.2 y 11.8 % peso al usar la mezcla de N_2-H_2O a 30 y 70 °C respectivamente y de 18.8 y 24.5 % peso al usar la mezcla de CO_2-H_2O a 30 y 70 °C respectivamente.

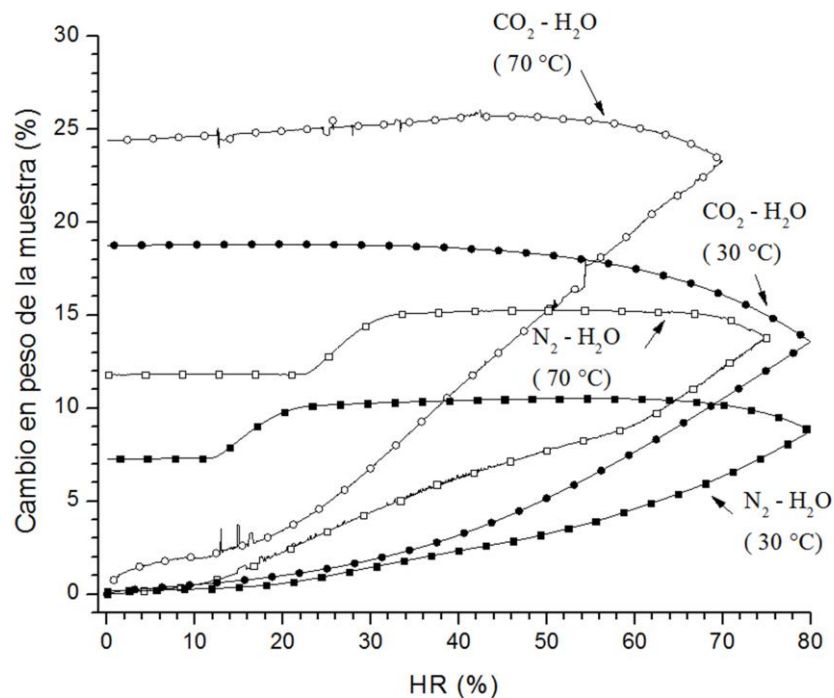


Figura 4.12. Isotermas de sorción de vapor de agua en Li_7BiO_6 obtenidas a diferentes temperaturas y variando los valores de HR del sistema.

Existen varios modelos cinéticos que han sido usados para describir el proceso de carbonatación en materiales cerámicos en presencia de vapor de agua ^(36, 41, 43, 44, 49). En el presente trabajo se usó el modelo propuesto por Shih ⁽⁴¹⁾ para describir el comportamiento cinético del proceso de carbonatación (captura de CO_2) a baja temperatura (40-70 °C) y condiciones de humedad relativa de 20 a 80%.

De manera breve, dicho modelo asume que la carbonatación del material está cinéticamente controlada por la reacción en superficie la cual paulatinamente se va cubriendo con los productos de reacción. La relación entre la conversión molar (X) de productos a reactivos y el tiempo de reacción (t) es:

$$X = [1 - \exp(-k_1 k_2 t)] / k_2 \quad \text{Ec. (9)}$$

k_1 y k_2 están definidas como:

$$k_1 = K_s S_g M \quad \text{Ec. (10)}$$

$$k_2 = K_p S_g M \quad \text{Ec. (11)}$$

y a su vez, K_s y K_p son una función de la temperatura, la concentración de las especies reactantes, y la humedad relativa HR. Finalmente, S_g y M son los valores iniciales de superficie específica del sólido y su peso molecular del material respectivamente.

Con base en lo anterior, los valores de K_1 y K_2 están en función de la superficie específica del absorbente, la temperatura, y la humedad relativa. En este estudio se considera que K_1 y K_2 son independientes de la concentración de CO_2 puesto que se trabajó con un flujo constante de 100% CO_2 puro. La conversión de Li_7BiO_6 debida a la captura de CO_2 se determinó por termogravimetría, y se calculó como sigue:

$$X_{\text{Li}_7\text{BiO}_6} = 1 - \left[\frac{(n_{\text{Li}_7\text{BiO}_6}(t=t))}{(n_{\text{Li}_7\text{BiO}_6}(t=0))} \right] \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde $n_{\text{Li}_7\text{BiO}_6}(t=0)$ y $n_{\text{Li}_7\text{BiO}_6}(t=t)$ son los contenidos molares de Li_7BiO_6 al inicio y a un determinado tiempo de la reacción.

En la figura 4.13 se muestran los datos experimentales de las isothermas obtenidas variando la temperatura en el intervalo de 40 a 70 °C y aquellas isothermas obtenidas variando la humedad relativa el intervalo de 20 a 80 %. Los resultados muestran claramente que todas las isothermas, obtenidas también a valores de HR constantes, presentan una ganancia de peso en función del tiempo y que dichos cambios en peso varían entre 4 y 34 % peso, dependiendo de las condiciones experimentales de temperatura y HR. De hecho, es evidente que las ganancias en peso son mayores al incrementar tanto la temperatura (Fig. 4.13a), como la humedad relativa (Fig. 4.13b). Puede además mencionarse, que los resultados sugieren un cambio en la cinética de reacción por efecto de las condiciones experimentales.

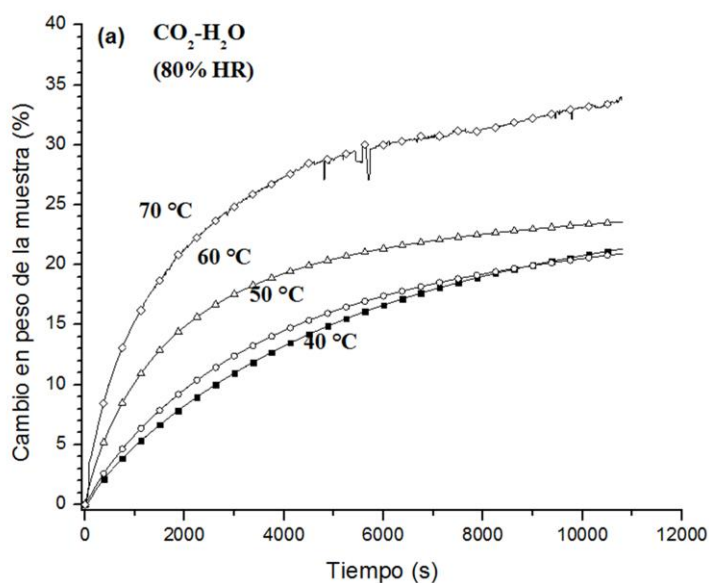


Figura 4.13a. Datos experimentales de las Isothermas obtenidas a valores de HR constantes (80 %HR) y variando la temperatura en el intervalo de 40 a 70 °C.

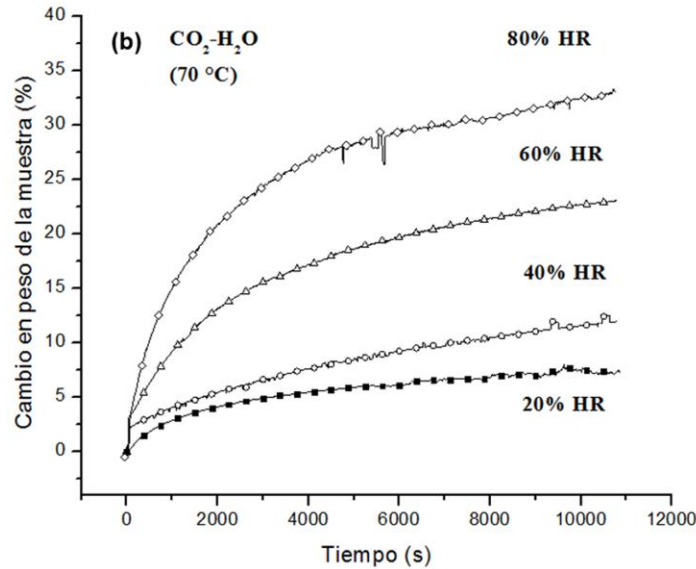


Figura 4.13b. Datos experimentales de Isotermas obtenidas a valores de temperatura constantes ($70\text{ }^\circ\text{C}$) y variando la humedad relativa el intervalo de 20 a 80 %.

En la figura 4.14 se muestran los datos experimentales de las isotermas obtenidas variando la temperatura en el intervalo de 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$, y aquellas isotermas obtenidas variando la humedad relativa el intervalo de 20 a 80 %. De igual manera se presenta el ajuste de dichos datos experimentales al modelo de Shih, el cual ha sido previamente descrito. De manera general, el modelo usado ajusta de manera correcta a los datos experimentales.

Los valores de k_1 , k_2 y R^2 se agrupan en las tablas 4.4 y 4.5. Los valores de k_1 presentan un incremento con la temperatura y con la humedad relativa; por otra parte, los valores de k_2 disminuyen. Estos resultados son congruentes con lo expresado con el modelo de Shih Ec. 9.

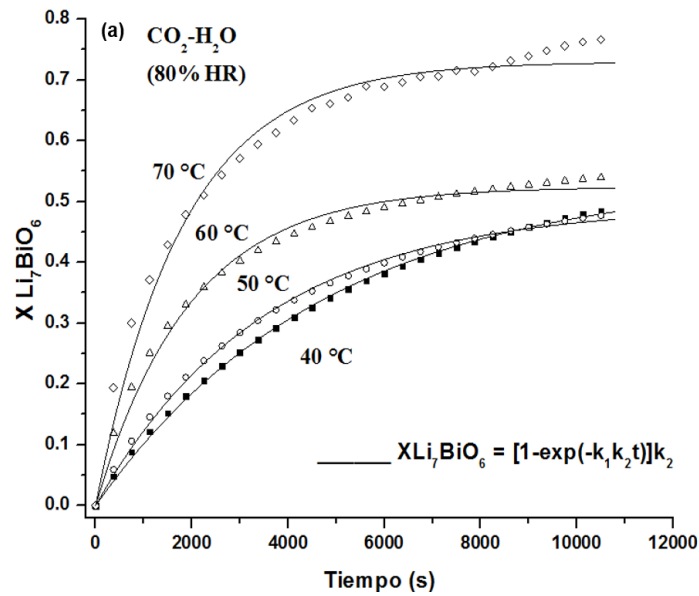
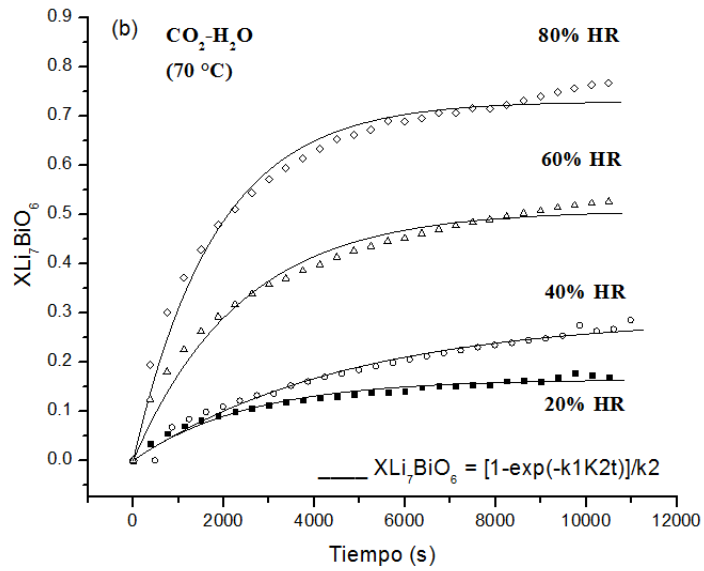


Figura 4.14. Ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo de Shih. (a) Isotermas obtenidas a valores de HR constantes (80 %HR) y variando la temperatura en el intervalo de 40 a 70 °C. (b) Isotermas obtenidas a valores de temperatura constantes (70 °C) y variando la humedad relativa el intervalo de 20 a 80 %.

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos (k_1 , k_2) obtenidos para el proceso de captura de CO₂ en presencia de vapor de agua para la muestra de Li₇BiO₆ con base en el Modelo de Shih.

Temperatura (°C)	$k_1 \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	k_2	R ²
40	1.12	1.85	0.998
50	1.41	2.2	0.998
60	2.68	1.98	0.988
70	4.0	1.37	0.976

Tabla 4.5. Parámetros cinéticos (k_1 , k_2) obtenidos para el proceso de captura de CO₂ en presencia de vapor de agua para la muestra de Li₇BiO₆ con base en el Modelo de Shih.

Humedad Relativa (%)	$k_1 \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	k_2	R ²
20	0.64	6.06	0.970
40	0.61	3.42	0.981
60	2.1	1.96	0.968
80	4.0	1.37	0.976

Con base en lo anterior, se puede argumentar que, en la primera etapa de reacción, se lleva a cabo un proceso de carbonatación en la superficie del material que se produce rápidamente y que es promovido por la presencia de vapor de agua. Después, durante la segunda etapa de reacción, la carbonatación de la muestra parece ser más lenta debido a la formación de los productos de la reacción, los cuales cubren la superficie reactiva del material. De hecho, en este punto, la cinética debe ser controlada mediante los procesos de difusión de los reactivos a través de la capa de productos (a tiempos largos de reacción). Finalmente, de manera general pudo observarse, que la velocidad de la reacción se incrementa al aumentar tanto la temperatura como la humedad relativa en el sistema. De hecho, se pudo observar una conversión de Li₇BiO₆ a productos ($X_{Li_7BiO_6}$) de 0.76 a condiciones de temperatura y HR de 70°C y 80% respectivamente.

V. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron las fases puras de diferentes bismutatos de litio (Li_7BiO_6 , Li_5BiO_5 , Li_3BiO_4 y LiBiO_3) por el método convencional de reacción en estado sólido.
- El análisis termogravimétrico muestra las propiedades de captura de CO_2 en los materiales sintetizados; además indica que la capacidad de capturar CO_2 de los diferentes materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$, no se inhibe por los productos de reacción resultantes del proceso de la carbonatación.
- Los modelos de la doble exponencial y el de Avramy-Erofeev se utilizaron satisfactoriamente para describir los procesos de carbonatación del Li_7BiO_6 . Los resultados de ambos modelos mostraron que la difusión de litio a través de la capa de productos es el paso limitante en todo el proceso de carbonatación.
- El comportamiento de carbonatación observado para los óxidos cerámicos $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ sugiere que estos materiales son capaces de capturar CO_2 a través del mismo mecanismo de carbonatación-descarbonatación (regeneración) reportado previamente por otros materiales cerámicos que contienen litio.
- Con base en los estudios realizados por el análisis termogravimétrico se observa que la capacidad de captura de CO_2 del Li_7BiO_6 es de $7,5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, por lo se consideraría como una potencial alternativa para la captura de CO_2 en un amplio intervalo de temperaturas ($240\text{-}660 \text{ }^\circ\text{C}$) y presiones parciales CO_2 ($P_{\text{CO}_2}=0.05\text{-}1$).
- Se corroboró que la presencia de vapor de agua promueve la reacción entre el CO_2 y el Li_7BiO_6 aún a bajas temperaturas ($30\text{-}70^\circ\text{C}$). Los resultados obtenidos sugieren que la eficiencia de captura de CO_2 en estas condiciones experimentales, está

relacionada con la capacidad del material para reaccionar con el vapor de agua. Este mismo comportamiento ha sido reportado en otros estudios y es atribuido a las características higroscópicas de los cerámicos de litio y su capacidad para formar especies intermedias (Me-OH), las cuales reaccionan con mayor facilidad con el CO_2 . Además, se aplicó satisfactoriamente el modelo de Shih para describir el efecto de la temperatura y la humedad relativa en la cinética del proceso de carbonatación.

- De manera general, los resultados muestran un incremento en la velocidad de reacción al aumentar la temperatura y la humedad relativa del sistema.

VI. Bibliografía

1. Gases que más contribuyen al calentamiento global. Revisado 2015 de <http://www.tuimpacto.org/alto-potencial-de-calentamiento-global.php>.
2. Lindstrom P. Energy-related carbon dioxide emissions increase in past two years. APRIL 20, 2015; Available from: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=20872#>.
3. Rodríguez LB. Balance Nacional de Energía 2013. México2014; Available from: www.energia.gob.mx
4. SEMARNAT. El inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos es un instrumento estratégico para la gestión de la calidad del aire. 28 de noviembre de 2015; Available from: <http://www.gob.mx/semarnat/documentos/inventario-de-emisiones>.
5. Powers L. C., Miller W. L.; *Photochemical production of CO and CO₂ in the Northern Gulf of Mexico: Estimates and challenges for quantifying the impact of photochemistry on carbon cycles*; Marine Chemistry. 2015;171:21-35.
6. Pachauri R. K., Reisinger A. IPCC; 2007: *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*; Ginebra, Suiza, (OMM) OMM;2008.
7. Figueroa J. D., Fout T., Plasynski S., Mcllvried H., Srivastava R. D.; *Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*; International Journal of Greenhouse Gas Control. 2008;2(1):9-20.
8. Choi S., Drese J. H., Jones C. W.; *Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*; ChemSusChem. 2009;2(9):796-854.
9. Ramírez-Moreno M. J., Romero-Ibarra I. C., Ortiz-Landeros J., Pfeiffer H.; *Alkaline and alkaline-earth ceramic oxides for CO₂ capture, separation and subsequent catalytic chemical conversion*; InTech Open Acces; 2014.
10. Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A.; *CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends*; Energy & Environmental Science. [10.1039/C0EE00064G]. 2011;4(1):42-55.
11. Manahan S. E., Leyva I. M.; *Introducción a la química ambiental*; Ciudad de México, México: Reverté; 2006.

12. Proyecto de ciudadanía ambiental global; Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente; Ciudad de México, México 2005.
13. Graedel T. E., Crutzen P. J., editors. Atmospheric change. An Earth System perspective. New York 1993.
14. Rivero A.; *El cambio climático: el calentamiento de la Tierra*; Debate S.A.; 2000.
15. Edenhofe O, PichsMadruga R, Sokona Y, Farahani E, Kadner S, Seyboth K, et al. Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: IPCC, editor. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 2014.
16. Energy Technology Perspectives: *Pathways to a Clean Energy System*; EIA editor; Paris, Francia 2012.
17. Srinivasan J.; *Resonance*; Journal of Science Education. 2008; 13; 1148 -1155.
18. Yegulalp T., Lackner K., Ziock H.; *A review of emerging technologies for sustainable use of coal for power generation*; Science Direct; 2000; 375 - 382.
19. Gough C. *State of the art in carbon dioxide capture and storage in the UK: An experts*; International Journal of Greenhouse Gas Control; 2008; 2(1); 155 - 168.
20. Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J. M., Bouallou C.; *Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture*; Applied Thermal Engineering; 2010; 30(1); 53-62.
21. Surhone L. M., Timpledon M. T., Marseken S. F.; *Sorption*; VDM Verlag Dr Muller AG & Co Kg; 2010.
22. Pfeiffer H., Bosch P.; *Thermal stability and high-temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇)*. Chemistry of Materials. 2005;17(7):1704 - 1710.
23. Wang K., Zhao P., Guo X., Li Y., Han D., Chao Y.; *Enhancement of reactivity in Li₄SiO₄-based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO₂ capture*; Energy Conversion and Management; 2014; 81; 447- 454.
24. Nair B. N., Burwood R. P., Goh V. J., Nakagawa K., Yamaguchi T.; *Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation*; Progress in Materials Science; 2009; 54; 511 - 541.

25. Lee S. C., Choi B. Y., Lee S. J., Jung S. Y., Ryu C. K., Kim J. C.; *CO₂ Absorption and Regeneration using Na and K Based Sorbents*; Sang-Eon Park J-SC, Kyu-Wan L, editors. Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier; 2004; 527 - 530.
26. Ortiz Landeros J., Romero Ibarra I. C., Gómez Yáñez C., Lima E., Pfeiffer H.; *Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ Solid Solution Mechano-synthesis and Kinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption Process*; The Journal of Physical Chemistry C. 2013; 117(12); 6303 - 6311.
27. Ávalos Rendón T., Flores T., Martínez L., Ortiz Landeros J., Pfeiffer H.; *Lithium Ceramics as an alternative for the CO₂ capture*; Tabarés FL, editor; LithiumTechnology, Performance and Safety; México DF, México; Nova Science Publishers; 2013.
28. Kato M., Nakagawa K., Essaki K., Maezawa Y., Sh T., Kogo R., et al.; *Novel CO₂ absorbents using lithium containing oxide*; J. Appl Ceram Technol; 2005; 2; 467 - 475.
29. Puccini M., Seggiani M., Vitolo S.; *CO₂ capture at high temperature and low concentration on Li₄SiO₄ based sorbents*; Chemical Engineering Transactions; 2013; 32; 1279 - 1284.
30. Xiong R., Ida J., Lin Y. S.; *Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate*; Chemical Engineering Science; 2003; 58 (19); 4377 - 4385.
31. Venegas M. J., Fregoso Israel E., Escamilla R., Pfeiffer H.; *Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect*; Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007; 46 (8); 2407 - 2412.
32. Pfeiffer H. *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*; ACS Symposium Series; 2010; Capitulo 15; 233-253.
33. Yin X. S., Song M., Zhang Q. H., Yu J. G.; *High-Temperature CO₂ Capture on Li₆Zr₂O₇: Experimental and Modeling Studies*; Ind Eng Chem Res; 2010; 49 6593 - 6598.
34. Qi Z., Daying H., Yang L., Qian Y., Zibin Z.; *Analysis of CO₂ sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄*; AIChE Journal; 2013; 59(3); 901 - 911.
35. Amorim S. M., Domenico M. D., Dantas T. L., José H. J., Moreira R. F.; *Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions*; Chemical Engineering Journal; 2016; 283; 388-396.

36. Ortiz-Landeros J., López-Juárez R., Romero-Ibarra I. C., Pfeiffer H., Balmori-Ramírez H., Gómez-Yáñez C.; *Li₂SiO₃ fast microwave-assisted hydrothermal synthesis and evaluation of its water vapor and CO₂ absorption properties*; Particuology; 2016; 24; 129 - 137.
37. Romero-Ibarra I. C., Ortiz-Landeros J., Pfeiffer H.; *Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process*. Thermochemica Acta. 2013;567:118-24.
38. Díaz-Herrera P. R., Ramírez-Moreno M. J., Pfeiffer H.; *The effects of high-pressure on the chemisorption process of CO₂ on lithium oxosilicate (Li₈SiO₆)*; Chemical Engineering Journal; 2015; 264; 10 - 5.
39. M en C Ortiz Landeros J. *Fabricación de materiales basados en silicatos de litio (Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃) para captura de CO₂*; Tesis de doctorado; Instituto Politécnico Nacional, ESQIE; México; 2011.
40. Ortiz Landeros J., Ávalos Rendón T. L., Gómez Yáñez C., Pfeiffer H.; *Analysis and perspectives concerning CO₂ chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 2012; 108 (2); 647 - 655.
41. Nikulshina V., Steinfeld A.; *CO₂ capture from air via CaO-carbonation using a solar-driven fluidized bed reactor—Effect of temperature and water vapor concentration*; Chemical Engineering Journal; 2009; 155 (3); 867 - 873.
42. Lowell S., Thomas M. A., and Thommes M.; *Characterization of Porous Solids and Powders; Surface Area, Pore Size and Density* Journal of the American Chemical Society; 2005; 127 (40); 14117-.
43. Kumada N, Takahashi N, Kinomura N, Sleight AW. Preparation and Crystal Structure of a New Lithium Bismuth Oxide: LiBiO₃. Journal of Solid State Chemistry. 1996 1996/10/01;126(1):121-6.
44. Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density Journal of the American Chemical Society. 2005; 127 (40); 14117.
45. Ortiz M.; *Recubrimientos de bismuto depositados por la técnica sputtering DC pulsado*; Tesis de Maestría; Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica. Bogotá; 2012.
46. Ávalos-Rendón T., Casa-Madrid J., Pfeiffer H.; *Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption*; The Journal of Physical Chemistry A; 2009; 113 (25); 6919 - 6923.

47. López Ortiz A., Escobedo Bretado M. A., Guzmán Velderrain V., Meléndez Zaragoza M., Salinas Gutiérrez J., Lardizábal Gutiérrez D., et al.; *Experimental and modeling kinetic study of the CO₂ absorption by Li₄SiO₄*. International Journal of Hydrogen Energy; 2014; 39 (29); 16656 - 16666.
48. Zagorowsky G., Prikhod'ko G., Ogenko V., Koval'chuk G.; *Investigation of kinetics of solid-phase synthesis of lithium orthosilicate*; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 1999; 55 (2); 699 - 705.
49. Nikulshina V., Gálvez M. E., Steinfeld A.; *Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle*; Chemical Engineering Journal; 2007; 129 (1–3); 75 - 83.