

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POR ZEOLITAS-
Y MODIFICADAS CON CERIO PARA LA ADSORCIÓN DE CO₂**

PRESENTA

ALAN ALEXIS CAMACHO INZUNZA

DIRECTOR

DR. JOSÉ SALMONES BLÁSQUEZ

MÉXICO D.F.

DICIEMBRE DE 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 20 del mes de Noviembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“Síntesis y caracterización de materiales compuestos por zeolitas-Y modificadas con cerio para la adsorción de CO₂”

Presentada por el alumno:

CAMACHO
Apellido paterno

INZUNZA
Apellido materno

ALAN ALEXIS
Nombre(s)

Con registro:

B	1	2	0	7	5	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ

DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE



DR. IVÁN ALEJANDRO CORDOVA REYES

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS




INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 1 del mes de Diciembre del año 2014, el (la) que suscribe Alan Alexis Camacho Inzunza alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro B120750, adscrito(a) al **Instituto Politécnico Nacional**, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. José Salmenes Blásquez y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis y caracterización de Materiales Compuestos por Zeolitas-Y Modificadas con Cerio Para la Adsorción de CO₂, 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 del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones alexis_camacho@live.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Alan Alexis Camacho Inzunza
Nombre y firma del alumno(a)

Agradecimientos

Primero, quisiera expresar mi más sincera y profunda gratitud a mis padres: Leonel Camacho Santos y Josefina Inzunza Vizcarra, por darme soporte a lo largo de mi vida sin más beneficio que el verme exitoso y feliz.

Agradezco a mi asesor, Dr. José Salmenes Blásquez por el apoyo brindado a lo largo de la maestría, al Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata y al grupo de trabajo del Laboratorio de catálisis y materiales de la ESIQIE, a la Dra. Beatriz Zeifert y al Dr. Armando Vázquez por apoyarnos con algunas de las técnicas de caracterización, agradezco al IPN y a la ESIQIE.

También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada con el número de registro 487419 para la realización de mis estudios de maestría.

Por último agradezco a Dios...

Resumen

Se estudió la modificación, caracterización y evaluación en la captura de CO₂ de materiales zeolíticos. Se modificaron las zeolitas tipo NaY y HY comerciales (CBV100 y CBV720 respectivamente) de Zeolyst International, mediante impregnación húmeda con diferentes cantidades de Ce(NO₃)₃·6H₂O. Posteriormente las muestras se calcinaron a 550 °C y se evaluaron en la adsorción de CO₂ mediante desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂). Adicionalmente a los anteriores estudios, los materiales fueron estudiados por diferentes métodos de caracterización (como TG/DSC, DRX, UV-vis, FTIR, fisisorción de N₂, SEM y EDS). Además, se investigó el efecto que tiene la reducción de las muestras calcinadas (especies reducidas de cerio) en la captura de CO₂.

La zeolita que presentó mayor capacidad de adsorción de CO₂ fue la NaY y la adición de Ce favoreció la captura para las muestras en base a esta zeolita, esto es debido a la fuerza básica del CeO₂ que promueve una fuerte interacción con CO₂. Sin embargo, para la zeolita HY, la captura disminuyó al añadir Ce, lo cual puede deberse a que el cerio se depositó en esta zeolita sólo en forma iónica.

Palabras clave: CO₂, zeolita, cerio, adsorción.

Abstract

Modification, characterization and evaluation in CO₂ capture in zeolitic materials was studied. The commercial NaY and HY zeolites (CBV720 and CBV100 respectively) from Zeolyst International were modified by wet impregnation using Ce(NO₃)₃·6H₂O as precursor at different percentages. The samples were calcined at 550 °C for evaluation in the adsorption of CO₂ by means of temperature programmed desorption of CO₂ (TPD-CO₂). In addition to the above studies, materials were studied by various characterization methods (such as TG/DSC, DRX, UV-vis, FTIR, N₂ physisorption, SEM and EDS). Furthermore, the effect of reducing the calcined samples (cerium reduced species) in CO₂ capture was investigated.

The zeolite which showed higher adsorption capacity was NaY and adding Ce favored the CO₂ capture for samples based on this zeolite, this is due to the basic strength of CeO₂ in modified samples which promotes a strong interaction with CO₂. However, for the HY, the

CO₂ capture decreased by adding Ce, this could be because the cerium was deposited in the zeolite only in ionic form.

Keywords: CO₂, zeolite, cerium, adsorption.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ESTADO DEL ARTE	3
1.1 ESTADO DEL ARTE DE LA CAPTURA DE CO ₂	3
1.2 OPCIONES DE CAPTURA DE CO ₂	4
1.2.1 <i>Captura de CO₂ en Pre-combustión</i>	4
1.2.2 <i>Captura de CO₂ en Post-combustión</i>	5
1.2.2.1 Absorción química.....	6
1.2.2.2 Ciclo de calcinación/carbonatación	6
1.2.2.3 Adsorción física	7
1.2.2.4 Procesos de adsorción	7
1.2.2.5 Membranas.....	8
1.2.2.6 Destilación criogénica.....	8
1.2.3 <i>Captura de CO₂ en Oxi-combustión</i>	8
1.3 ESTADO DEL ARTE DEL USO DE ZEOLITAS PARA LA ADSORCIÓN DE CO ₂	11
1.4 ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA-Y	14
1.4.1 <i>Modificación de zeolitas</i>	16
1.5 CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES DEL CERIO EN LA ADSORCIÓN DE CO ₂	17
1.6 USOS DEL CO ₂	19
1.7 FISISORCIÓN DE CO ₂	19
1.7.1 <i>Fisisorción en óxidos metálicos</i>	20
1.7.2 <i>Fisisorción vs quimisorción</i>	21
OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO	22
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
JUSTIFICACIÓN	23
HIPÓTESIS	24
ALCANCES	24

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
2.1 MATERIAL UTILIZADO.....	26
2.1.1 Gases	26
2.1.2 Reactivos y solventes.....	26
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	26
2.2.1 Descripción experimental de la preparación.....	26
2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS	30
2.3.1 Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores	30
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	31
2.4.1 Descripción experimental del método de fisisorción de N ₂	31
2.4.2 Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).....	32
2.4.2.1 Condiciones experimentales del método de XRD	33
2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	33
2.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	34
2.4.5 Espectroscopia UV-Vis	34
2.4.6 Reducción a temperatura Programada (TPR).....	34
2.4.7 Ensayos de Desorción a Temperatura Programada.....	34
2.4.7.1 Descripción del equipo de TPD de CO ₂ y de TPR	34
2.4.7.2 Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	35
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1 PREPARACIÓN	37
3.2 ESTUDIOS TÉRMICOS	37
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	40
3.4 UV-VIS DRS	44
3.5 ESPECTROSCOPIA IR POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	47
3.6 FISISORCIÓN DE N ₂	50
3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	56
3.7.1 EDS resultados.....	63
3.8 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ (TPD- CO ₂).....	65

3.8.1 Integración de picos.....	67
3.9 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	68
3.9.1 TPD de las muestras reducidas.....	71
CONCLUSIONES	74
TRABAJO A FUTURO	76
REFERENCIAS	77
PRESENTACIONES EN CONGRESOS.....	84
APÉNDICE A. ESQUEMA DEL EQUIPO AUTOCHEM II 2920.....	85
APÉNDICE B. DEDUCCIÓN DE LA FÓRMULA DEL TRAPECIO.....	86

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Diseño planta con tecnología de captura en pre combustión.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2. Diseño planta con tecnología de captura de Post-Combustión (absorción química).</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3. (a) anillo de 6 miembros contenido 2 átomos de Al y 4 de Si, (b) modelo computacional del anillo de 6 miembros y (c) versión simple de la misma.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4. Prisma hexagonal.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 5. Sodalita.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6. Estructura de zeolita Y vista a lo largo del plano [111] (superior derecha: proyección hacia abajo).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 7. Localización de los sitios I, II y III en una faujasita.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 8. Estructura cúbica tipo fluorita del óxido de cerio. En color oscuro se ilustran los átomos de oxígeno y en color claro los átomos de cerio.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9. CO₂ fisisorbido y quimisorbido con sus modos vibracionales.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 10. Diagrama de flujo de la preparación de los materiales.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 11. Fenómeno de difracción.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 12. TGA/DSC de NaY.</i>	<i>38</i>

<i>Figura 13. TGA/DSC de HY.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 14. TGA/DSC de Ce(NO₃)₃.6H₂O.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15. Patrón XRD de: (a) NaY y (b) HY.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16. Patrón XRD de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20Ce/ NaY.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 17. Identificación de las fases en las muestras: (a) NaY, (b) 15Ce/NaY y (c) 20Ce/NaY.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 18. Patrón XRD de: (a) HY, (b) 15Ce/ HY y (c) 20Ce/ HY.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 19. UV-vis del óxido de cerio puro.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 20. . UV-Vis de: a) NaY, b) 15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 21. UV-Vis de: a) HY, b) 15Ce/ HY y c) 20Ce/ HY.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 22. FTIR de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20 Ce/ NaY.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 23. FTIR de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20Ce/ NaY.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 24. FTIR CeO₂.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 25. Isotermas de adsorción desorción de (a) NaY y (b) HY.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 26. Isoterma de adsorción desorción de (a) NaY, (b) 15Ce/NaY y (c) 20Ce/NaY..</i>	<i>52</i>
<i>Figura 27. Isotermas de adsorción desorción de: (a) HY, (b) 15Ce/HY y (c) 20Ce/HY.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 28. Diámetro de poro BJH de NaY y HY.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 29. Diámetro de poro BJH muestras nCe/NaY.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 30. Diámetro de poro BJH muestras nCe/HY.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 31. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/NaY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 32. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/NaY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 33. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/NaY TPD. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 34. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/NaY TPD. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 35. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/HY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 36. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/HY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.....</i>	<i>62</i>

<i>Figura 37. Espectros EDS para las muestras; (a) 15Ce/NaY, (b) 20Ce/NaY, (c) 15Ce/NaY TPD y (d) 20Ce/NaY TPD.</i>	64
<i>Figura 38. TPD-CO₂ de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20Ce/ NaY.</i>	66
<i>Figura 39. TPD- CO₂ de: (a) HY, (b) 15Ce/ HY y (c) 20 Ce/ HY.</i>	67
<i>Figura 40. TPR del CeO₂.</i>	69
<i>Figura 41. TPR's para: a) NaY, b) 15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.</i>	70
<i>Figura 42. TPR's para: a) HY, b) 15Ce/HY y c) 20Ce/HY.</i>	71
<i>Figura 43. TPD-CO₂ muestras reducidas de: a) NaY, b)15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.</i>	72
<i>Figura 44. TPD-CO₂ muestras reducidas de: a) HY, b) 15Ce/HY y c) 20Ce/HY.</i>	73

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Evolución de las emisiones globales de CO₂ por sector, 2000-2005.</i>	4
<i>Tabla 2. Solventes más utilizados en la absorción química</i>	6
<i>Tabla 3. Captura de CO₂: tecnologías actuales y futuras.</i>	10
<i>Tabla 4. Capacidad de adsorción de CO₂ de Zeolitas</i>	13
<i>Tabla 5. Muestras obtenidas.</i>	37
<i>Tabla 6. Características texturales de las muestras nCe/NaY.</i>	55
<i>Tabla 7. Características texturales de las muestras nCe/HY.</i>	55
<i>Tabla 8. Resumen de SEM</i>	63
<i>Tabla 9. Resultados EDS</i>	64
<i>Tabla 10. Capacidades de captura de CO₂ en las muestras.</i>	68

Lista de abreviaturas

DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
FTIR	Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier
DRX	Difracción de rayos X
UV-vis	Ultravioleta visible
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
TPR	Reducción a temperatura programada
TPD	Desorción a temperatura programada
ALPOs	Aluminofosfatos
MOFs	Estructuras metal orgánicas

Introducción

El dióxido de carbono (CO_2) es parte importante en el ciclo de carbono, por ejemplo en la fotosíntesis se usa la energía proveniente de la luz del sol para fotosintetizar carbohidratos a partir de CO_2 y agua. Sin embargo, por las noches las plantas y microorganismos que hacen la fotosíntesis desprenden una cantidad menor de CO_2 debido a la respiración celular. No solo las plantas y microorganismos si no la mayoría de seres vivos en la tierra que respiran expulsan CO_2 . La producción de CO_2 se da en la combustión de compuestos que contienen carbono y es emitido de manera natural por volcanes, geisers, océanos, entre otros. Los efectos ambientales del CO_2 atmosférico generan un creciente interés. Actualmente existe una gran controversia sobre el calentamiento global y el papel que el CO_2 desempeña con éste [1]. El CO_2 junto con otros gases, regula el calentamiento global. Su concentración en la atmósfera se había mantenido constante desde el final del Precámbrico hasta la Revolución Industrial, pero debido al aumento desmedido de la combustión de combustibles fósiles la concentración está aumentando, con lo cual se dice que ha incrementado el calentamiento global y está causando un cambio climático antropogénico. Sin embargo, existe un grupo de investigadores escépticos con esta teoría quienes sostienen que faltan evidencias científicas significativas que soporten el argumento de que el CO_2 es el principal causante del calentamiento global, o incluso, tenga alguna relación con ésta [2].

De cualquier manera, en el 2013, las emisiones globales de CO_2 debido a combustibles fósiles y cementeras fueron de 36 Gigatoneladas, esto es 61% mayores a las reportadas en 1990, a las cuales les pertenece el siguiente porcentaje de acuerdo al combustible empleado: carbón (61%), aceite (43%), gas (18%), cemento (5.5%) y quema de gases de emisión (0.6%), [3].

Se han regularizado las emisiones de CO_2 a tal grado que los países en vías de desarrollo tienen restricciones para la producción de energía a base de combustibles fósiles, por lo tanto se requiere mitigar lo más posible las emisiones de CO_2 con una tecnología que tenga buena eficiencia y a su vez que no aumente en demasía el costo de la producción de energía, hablando para plantas de producción de energía a base de combustibles fósiles.

Aunque las actuales tecnologías de captura tienen buenas eficiencias y captan con gran pureza en CO_2 , [4] elevan el costo de la energía en gran porcentaje, por lo que se siguen estudiando y mejorando las tecnologías para intentar reducir los costos.

Las tecnologías de captura se desarrollan de acuerdo a la fase en que participa el CO₂, habiendo tres tipos de captura: Pre-combustión, Post-combustión y Oxi-combustión. Actualmente se debe mencionar que las más desarrolladas son las de post-combustión.

Este estudio se motiva por la necesidad de generar y desarrollar más alternativas para la captura de CO₂ en la fase de Post-combustión, cuyo propósito es modificar zeolitas con cerio y evaluarlas en la adsorción del CO₂.

Capítulo I. Estado del arte

En este capítulo se resume la revisión bibliográfica que se analizó para la realización del trabajo, un buen análisis bibliográfico es de gran ayuda para empezar con un proyecto de este tipo, ya que se evita caer en la repetición de experimentos, ayuda en los criterios de selección de reactivos, condiciones, variables, comparaciones, justificaciones, entre muchas otras cosas.

1.1 Estado del arte de la captura de CO₂

La captura de CO₂ se ha sugerido como una forma posible de mitigar el cambio climático relacionado con el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera. La captura y almacenamiento de CO₂ es un proceso que consiste en la separación del CO₂ de fuentes relacionadas con la industria y la energía, el transporte del CO₂ ya comprimido y la disposición final en un depósito aislado del ambiente.

Otras opciones de mitigación son las mejoras en eficiencias energéticas, disminuir el uso de combustibles fósiles, optar por energía nuclear, fuentes de energía renovable, entre otras. La aplicación de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ dependerá de la madurez técnica, los costos, difusión y transferencia de la tecnología, aspectos regulatorios, temas ambientales y percepción pública. La mayoría de los escenarios sugieren que la fuente primaria de energía seguirá siendo dominada por los combustibles fósiles por lo menos hasta mediados del siglo.

La Tabla 1 muestra las emisiones mundiales de CO₂ por sector. La producción de electricidad y calor, industria y transporte aportan más del 80% del total de emisiones [5].

Tabla 1. Evolución de las emisiones globales de CO₂ por sector, 2000-2005.

Emisiones de CO₂ por sector	Emisiones en el 2000 (Gt CO₂)	Emisiones en el 2005 (Gt CO₂)	% de cambio 2000-2005
Producción electricidad y de calor	8	9.6	19.6
Industria	6.3	6.8	7.1
Transporte	5	5.2	3.8
Residencial	1.9	2.2	18.2
Transformación de combustibles	0.7	0.9	43.1
Comercial	0.7	0.9	33.9
Agricultura	0.6	0.7	7.1
Total	23.2	26.3	13.4

Las tecnologías disponibles capturan alrededor del 85-90% del CO₂ procesado. Una planta de energía equipada con un sistema de captura (con acceso a almacenamiento geológico u oceánico) necesitará entre el 10 y 40% más energía que una planta equivalente sin sistema de captura. Un sistema de captura con almacenamiento de CO₂ como carbonatos minerales necesitará un 60-180% más de energía que una planta equivalente sin sistema de captura [6].

1.2 Opciones de captura de CO₂

Hay tres principales tecnologías para capturar el CO₂: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión. La concentración de CO₂ en la corriente de gas, la presión de la corriente y el tipo de combustible (sólido o gas) son factores importantes en la elección del sistema de captura.

1.2.1 Captura de CO₂ en Pre-combustión

Este proceso está muy relacionado con la producción de hidrógeno, [5]. Básicamente consiste en producir, a partir de gas natural o gas sintético (proveniente de la gasificación de carbón u otros hidrocarburos), una mezcla gaseosa compuesta principalmente del hidrógeno y CO₂ para posteriormente separar estos dos gases. La separación se basa en la descarbonización

del combustible antes de la combustión mediante técnicas de gasificación del carbón o reformado del gas natural. En la Figura 1 se muestra un proceso típico donde se captura el CO₂ en pre-combustión.

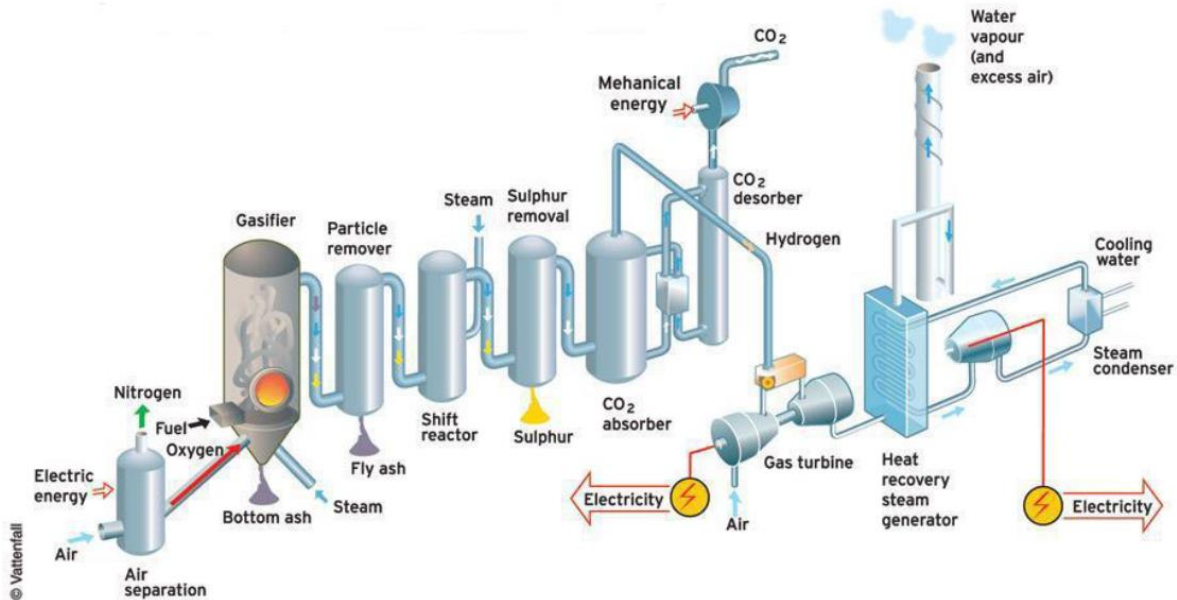


Figura 1. Diseño planta con tecnología de captura en pre combustión.

Los gases separados se pueden capturar con diferentes métodos como separación criogénica, absorción química, absorción física, membranas, entre otros.

1.2.2 Captura de CO₂ en Post-combustión

En éste tipo de captura de CO₂, se trabaja con los gases de escape producidos durante la combustión para su captura posterior [7], entre los procesos más viables se encuentran el ciclo de calcinación – carbonatación y la absorción química con aminas. El resto de las opciones es menos utilizado ya sea por su bajo desarrollo o por los altos costos que implican. Dentro de ellas se encuentran la adsorción física, la destilación criogénica y las membranas.

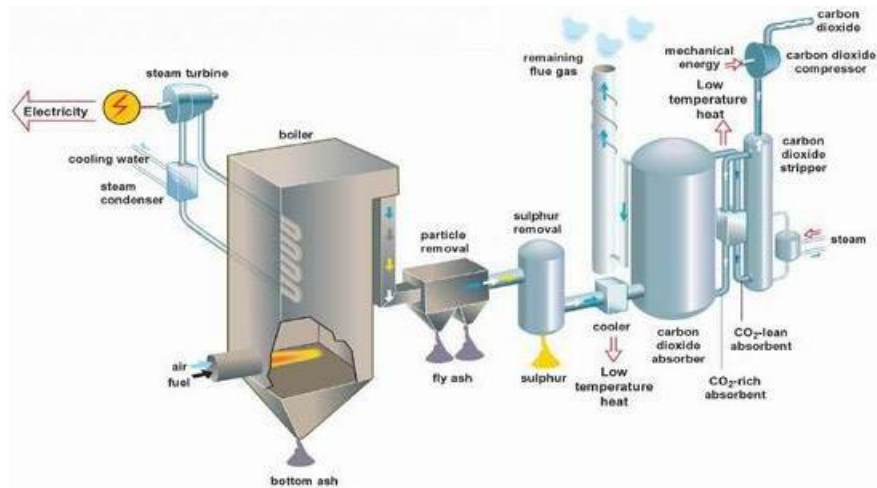


Figura 2. Diseño planta con tecnología de captura de Post-Combustión (absorción química).

1.2.2.1 Absorción química

En este proceso el CO_2 reacciona con un líquido de absorción. Para ello se utilizan compuestos químicos (aminas y nuevos absorbentes en investigación), [7] con gran afinidad de compuestos ácidos (CO_2) y se usan como solventes formulados, en una mezcla especial para atenerse a la tarea de separación. Algunos de ellos también contienen activadores para promover la transferencia de masa en la absorción. En la Tabla 2 se muestran solventes usados comúnmente para llevar a cabo esta tarea.

Tabla 2. Solventes más utilizados en la absorción química

Tipo de solvente	Ejemplo
Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA) Diglicolamina (DGA)
Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA) Diisopropanolamina (DIPA)
Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDEA) Trietanolamina (TEA)
Soluciones de sal alcalina	Carbonato de potasio

1.2.2.2 Ciclo de calcinación/carbonatación

Esta combinación de procesos se basa en la absorción química, usando como absorbente a la caliza [8]. Definiendo separadamente, la carbonatación es una reacción exotérmica donde los reactivos CO_2 y CaO reaccionan para producir CaCO_3 . La energía que se desprende de esta reacción es de 430 kcal/kg CaCO_3 . La calcinación en cambio es el proceso inverso, pues produce la desorción del CO_2 y CaO mediante la descomposición de la caliza en presencia de calor.

1.2.2.3 Adsorción física

Los adsorbentes con gran área superficial y con buenas propiedades superficiales que han sido reportados para la captura de CO_2 incluyen zeolitas, [9, 10, 11] carbones activados, [12] tamices moleculares, [13] estructuras metal orgánicas (MOFs), [14] aluminofosfatos (ALPOs) y óxidos metálicos, [15].

Los carbones activados son atractivos debido a que muestran alta capacidad de adsorción de CO_2 pero presentan baja selectividad CO_2 sobre N_2 . Los MOFs muestran gran capacidad de captura también, incluso es mayor a la que presentan los carbones, pero la mayoría de los MOFs reportados presentan baja estabilidad térmica y la captura decae cuando se utilizan presiones bajas.

Basados en las propiedades requeridas para la eficiente separación de CO_2 , estabilidad térmica, mecánica y química, las zeolitas son prometedores materiales para el proceso de captura de CO_2 .

La adsorción física básicamente se encarga de utilizar materiales capaces de adsorber el CO_2 generalmente a altas temperaturas, para luego recuperarlo mediante procesos de cambio de temperatura o presión.

Para que esta tecnología sea viable en la captura de CO_2 , hay que dirigir los esfuerzos hacia el desarrollo de adsorbentes que tengan una buena selectividad, alta capacidad de adsorción de CO_2 , fácilmente regenerables (para que la penalización energética sea mínima), buena estabilidad y bajo coste.

1.2.2.4 Procesos de adsorción

En estos procesos se utilizan tamices moleculares o carbón activo para adsorber el CO_2 . La desorción del CO_2 se realiza variando las condiciones de presión y temperatura, normalmente

se utiliza la variación de las condiciones de presión debido a la mayor cantidad de tiempo necesario para realizar el ciclo completo de desorción durante la regeneración. Los procesos de adsorción se han utilizado en la eliminación del CO₂ del gas de síntesis para la producción de H₂. Todavía no se ha alcanzado una etapa comercial para la utilización de esta tecnología.

1.2.2.5 Membranas

Este proceso se utiliza para la captura de altas concentraciones de CO₂ en gas natural a alta presión, [7] de lo contrario (a baja presión) la fuerza de separación necesaria para el gas sería muy baja. Dentro de las limitaciones de este sistema vemos que resulta en un mayor gasto de energía y por tanto es ineficiente frente a la absorción química, así como también incurre en un menor porcentaje de remoción de CO₂. Esto indica principalmente que el sistema no está muy desarrollado y las membranas más eficientes aún no se han encontrado, pero como sistema es prometedor dado las ventajas operacionales que posee como: los flujos de gas y líquido son independientes, lo que evita problemas en las columnas, no se necesita un lavado posterior al absorbente para recuperar líquido de absorción que es sacado hacia fuera, la operación es a condiciones termodinámicamente óptimas y el equipamiento es compacto a través del uso de fibra porosa de membrana.

1.2.2.6 Destilación criogénica

La información sobre este sistema es básica, y consiste a grandes rasgos en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión, en las cuales los componentes del gas se pueden separar en una columna de destilación. Esta tecnología se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO₂ de alta pureza. Sobre su aplicación se puede decir que no se ha utilizado a la escala y condiciones óptimas, por lo que aún no se ha considerado que sea un sistemas de captura de CO₂ recomendable, además de ser altamente costoso, [16].

1.2.3 Captura de CO₂ en Oxi-combustión

Éste proceso se realiza durante la combustión y tiene un largo recorrido como tecnología aplicada. Básicamente consiste en la utilización de oxígeno en lugar de aire para la

combustión, de ahí que los gases de escape están compuestos principalmente de H_2O y CO_2 , que puede separarse fácilmente del vapor de agua mediante condensación.

Esta tecnología es utilizada en centrales de nueva generación con ciclos agua-vapor extremadamente crítico, así como también en Turbinas de Gas con o sin calderas de recuperación.

La Tabla 3 ofrece una visión general de las opciones de captura actual de CO_2 y su potencial. En las tres principales opciones tecnológicas, las membranas, la absorción química y física, métodos de separación criogénica y adsorbentes sólidos juegan un papel potencial, [6].

Tabla 3. Captura de CO₂: tecnologías actuales y futuras.

Método de captura	Post-combustión		Pre-combustión		Oxicombustión	
	Actual	Futuro	Actual	Futuro	Actual	Futuro
Membranas	Polimérica	Transporte facilitado de cerámicos Tamiz molecular de carbón	Polimérica	Cerámica Paladio Reactores Contactores	Polimérica	Transporte facilitado de iones
Solventes, absorción	Solventes químicos	Diseño de procesos mejorados Solventes mejorados Equipos de contacto	Solventes químicos y físicos	Diseño de procesos mejorados Solventes mejorados Equipos de contacto	NA	Solventes biomiméticos
Criogénico	Licuefacción	Proceso híbrido Anti-sublimación	Licuefacción	Proceso híbrido	Destilación	Destilación mejorada
Adsorbentes solidos	Zeolitas y carbones activados	Carbonatos Solventes basados en carbón	Zeolitas Carbón activado Alúmina	Dolomitas Hidrotalcitas Zirconatos	Zeolitas Carbón activado	Carbonatos Hidrotalcitas Silicatos
Biotecnología		Producción de algas		Alta presión		Biomimética

1.3 Estado del arte del uso de zeolitas para la adsorción de CO₂

Materiales microporosos de estructura cristalina tales como zeolitas sintéticas y naturales son ampliamente utilizados en el campo de la separación y purificación de gases. Las zeolitas convencionales están basadas en estructuras de silicatos en la cual la sustitución de Si con Al (u otros metales) conduce a una carga negativa en la estructura, con cationes (por lo general Na u otro metal alcalina o alcalinotérreo) dentro de la estructura de poros. Estos cationes pueden intercambiarse para afinar el tamaño de los poros.

Las zeolitas han mostrado resultados prometedores para la separación de CO₂ de corrientes de gas. Hay mucha literatura publicada sobre la adsorción de CO₂ sobre diferentes tipos de zeolitas tales como zeolita A, X, Y, y otras zeolitas naturales, tales como chabacitas, clinoptilolitas, ferrieritas, mordenitas, etc. La Tabla 4 muestra algunas zeolitas evaluados en la captura de CO₂, como podemos ver, las zeolitas que adsorben más CO₂ son la NaX y NaY, estos estudios se realizaron por diferentes métodos como análisis gravimétricos, lechos fluidizados, aparatos volumétricos y desorción a temperatura programada [17].

Debido a sus estructuras cristalinas definidas, estos sorbentes tienen tamaños de poro uniformes en el intervalo de 0,5 nm a 1,2 nm, [18] que es una propiedad que permite que se separen moléculas por medio del efecto de tamizado molecular.

La separación de gases en zeolitas también puede ocurrir a través del mecanismo de adsorción selectiva de aquellas moléculas que tienen un relativamente gran dipolo y cuadrupolo energético. Los gases que tienen alto momento cuadrupolar, como el CO₂ ($-14.9 \times 10^{-40} \text{ C.m}^2$), [19] interactúan fuertemente con el campo eléctrico creado por los cationes estructurales de zeolitas, y esto favorece su adsorción. La separación de los gases por parte de zeolitas depende de varios factores: estructura y composición de la estructura, forma catiónica, pureza, tamaño y forma de las moléculas y la polaridad molecular.

Una de las características más importantes de las zeolitas es su acidez, y está dada por la capacidad de aceptar un par electrónico (Lewis) o de donar un protón (Brönsted). Los sitios ácidos Brönsted, se generan al sustituir los Si⁺⁴ por Al⁺³ creándose una carga negativa en la red que deberá ser compensada por un catión, en el caso de las zeolitas NaY y HY los cationes son Na⁺ y H⁺ [20].

Teóricamente se necesita un protón por cada Al en la red, por lo que el número potencial de centros ácidos Brönsted amentará al aumentar los Al. Sin embargo resultados IR y RMN [21] han mostrado que la fuerza acida en la zeolita HY aumenta al disminuir Al, por lo que a mayor relación Si/Al, será mayor la acidez. No obstante, para aplicar las zeolitas en la adsorción de CO₂, se requieren características básicas, ya que el CO₂ es un óxido ácido y su adsorción se ve favorecida en superficies con carácter básico [22].

Tabla 4. Capacidad de adsorción de CO₂ de Zeolitas

Adsorbente	Temperatura, T (K)	Presión, p _{CO2} (atm)	Capacidad de adsorción (mmol/g)
Zeolita 13X	293	0.15	2.63
Zeolita 13X	295	1	4.61
Zeolita 13X	298	1	4.66
NaX	305	1	5.71
NaY	305	1	5.5
NaY	295	1	4.06
NaM	298	1	2.95
Silicalita	303	0.15	0.48
Na-ZSM-5	303	1	0.75
Tamiz molecular 13X	298	1	2.8-3.6
Tamiz molecular 4A	298	1	2.3-3.1
Tamiz molecular 13X	293	0.15	2.18
Tamiz molecular 4A	293	0.15	1.65
Tamiz molecular 13X		0.1	2.33
Tamiz molecular 5A		0.1	2.35
Erionita (ZAPS)	290	1	2.8
Modernta (ZNT)	290	1	1.8
Clinoptilolita (ZN-19)	290	1	1.7
ZSM-5	313	0.1	0.32
HZSM-5-30	295	1	1.9
HiSiv 3000	295	1	1.44
HY-5	295	1	1.13

1.4 Estructura de la zeolita-Y

Las unidades principales de construcción de zeolitas son los tetraedros conformados por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos entre sí formando puentes de oxígeno. Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan juntos en una red tridimensional como en el cuarzo, SiO_2 . Por esta razón la sustitución de Si(IV) por Al(III) en una estructura de este tipo, crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica global, cada tetraedro $[\text{AlO}_4]$ necesita un equilibrio de carga positiva. Este equilibrio es proporcionado por cationes intercambiables tales como Na^+ , lo que ocurre electrostáticamente dentro de la zeolita [23].

Es posible que los enlaces entre los tetraedros sucedan mediante el intercambio de dos, tres o las cuatro esquinas, formando así una gran variedad de estructuras. La unión entre tetraedros generalmente se ilustra dibujando una línea recta para representar el puente de oxígeno que conecta dos unidades tetraédricas. De esta manera, los seis tetraedros unidos en la Figura 3a) y 3b) son representados de forma simplificada por un hexágono (Figura 3c). Esto se conoce como un anillo de 6 miembros, donde un átomo produce una coordinación tetraédrica en cada intersección entre dos líneas rectas [23].

Muchas estructuras de zeolita se basan en unidades de construcción secundaria que se compone de 24 tetraedros de sílice o alúmina unidos entre sí; por lo general, conformaciones de anillos de 4 y 6 miembros unidos entre sí para formar una estructura de “cesta” llamada la unidad de sodalita (también conocido como la β -jaula) representado en la Figura 5, la cual tiene la forma de un octaedro truncado. Varias de las estructuras de zeolita más importantes se basan en la unidad de sodalita.

La zeolita-Y, así como la zeolita-X, tienen la estructura de la faujasita, ésta estructura está conformada a través de anillos de 6 miembros, teniendo una estructura cristalográfica cubica [24], Figura 6.

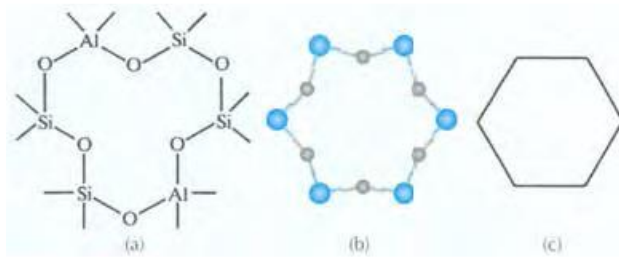


Figura 3. (a) anillo de 6 miembros contenido 2 átomos de Al y 4 de Si, (b) modelo computacional del anillo de 6 miembros y (c) versión simple de la misma.

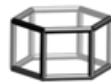


Figura 4. Prisma hexagonal

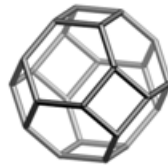


Figura 5. Sodalita

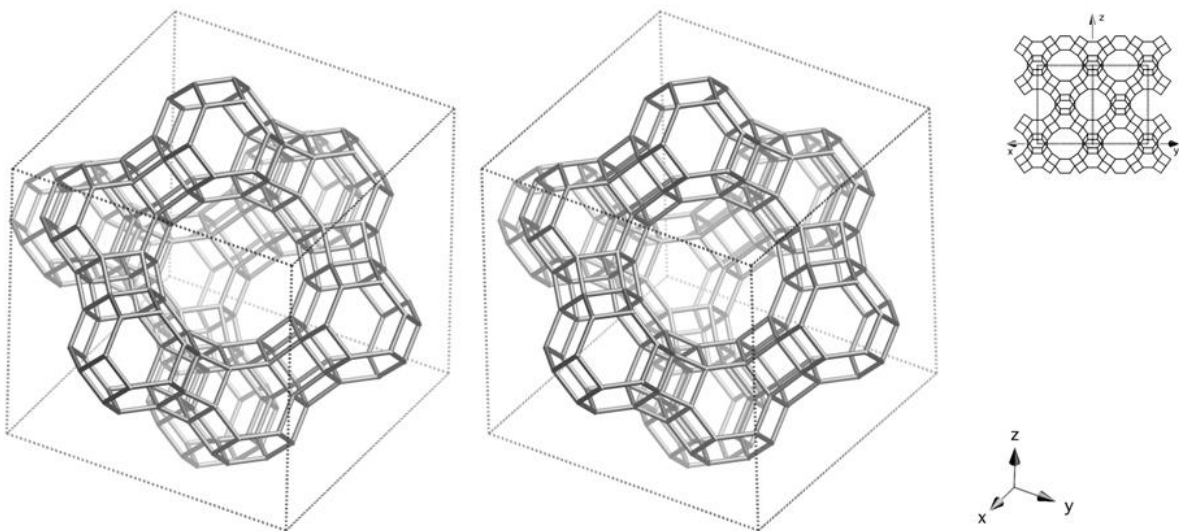


Figura 6. Estructura de zeolita Y vista a lo largo del plano [111] (superior derecha: proyección hacia abajo).

1.4.1 Modificación de zeolitas

En dependencia de lo que se desee, se pueden modificar zeolitas para obtener propiedades diferentes, se puede recurrir al intercambio catiónico para sustituir los iones de compensación por otros en la estructura zeolítica, impregnación por medio de una sal precursora para obtener un óxido posterior a la calcinación, soportar un metal en un estado reducido por medio de activación con H₂, etc.

Estudios recientes también se han centraron en la modificación de las zeolitas mediante la introducción de cationes electropositivos, polivalentes para mejorar la adsorción de CO₂. Khelifa y otros [25] demostraron que la zeolita NaX (Si/Al = 1,21) intercambiada con Ni²⁺ y Cr³⁺ había mostrado una disminución en la capacidad de adsorción de CO₂, en comparación con la matriz de zeolita NaX, debido a una débil interacción CO₂-sorbente. Zeolitas NaX, NaY y las que resultan de iones intercambiados con Cs, ya que es el metal más electropositivo de la tabla periódica, se ensayaron con respecto a la adsorción de CO₂ por Díaz et al. [26, 27]. Estos autores reportaron que las zeolitas tratadas con Cs obtenido mejores resultados y fueron muy activas para la adsorción a temperaturas más altas (100 °C). Zhang et al. [28] preparó zeolitas chabacita (CHA) (Si/Al<2.5) y las intercambió con cationes alcalinos (Li, Na y K) y cationes alcalinotérreos (Mg, Ca, Ba) para evaluar su potencial de captura de CO₂. De la isoterma de adsorción, se encontró que Na-CHA y Ca-CHA tienen ventajas comparativas para temperaturas altas (>100 °C) de separación de CO₂, mientras que el NaX zeolita muestra un rendimiento superior a temperaturas relativamente bajas.

Según Katoh et al. [29] la selectividad de iones intercambiados en zeolitas ZSM-5, M-ZSM-5 (M = Li, Na, K, Rb, Cs) podría ser debido asociarse al hecho de que casi todas las moléculas de CO₂ adsorben fuertemente de la sitios de cationes, mientras que N₂ interactuó con la pared de los H-ZMS-5.

La estructura de la faujasita y los sitios cristalográficos de localización de los cationes se muestran en la Figura 7, son llamados sitios I, II y III. En promedio, por celda unitaria, 7.5 iones de Na⁺ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na⁺ en el II y alrededor de 20 Na⁺ en sitios I', [30] aunque hay ciertos iones como el Cs⁺² que prefieren los sitios I y puede ocurrir

también que los cationes se muevan de sitio con variaciones grandes de temperatura. La Figura 7 muestra los principales sitios de la zeolita faujasita.

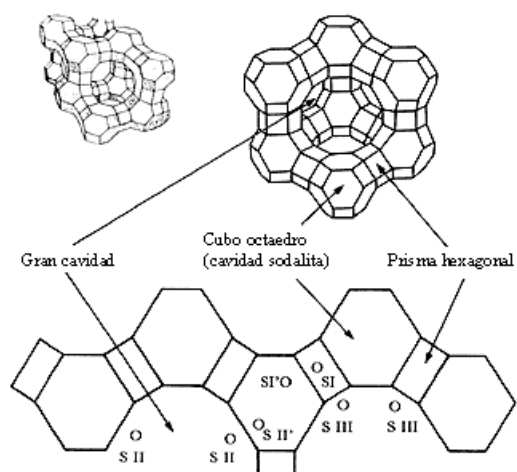


Figura 7. Localización de los sitios I, II y III en una faujasita.

1.5 Características importantes del cerio en la adsorción de CO₂

El elemento cerio forma parte del grupo de los 17 elementos que representan a las tierras raras en la tabla periódica de los elementos, es el vigesimoquinto elemento más abundante de la corteza terrestre de un total de 92 que conforman el suelo de nuestro planeta. Este elemento puede formar dos principales estructuras cristalinas, Óxido de Cerio (IV) (CeO₂) y Óxido de Cerio (III) (Ce₂O₃), siendo el CeO₂ la fase más estable en condiciones atmosféricas y temperatura ambiente.

Actualmente, el CeO₂ ya se está aplicando en una variedad de campos tecnológicos y biomédicos: como convertidor catalítico en la industria del automóvil para la reducción de emisiones contaminantes de los motores de combustión interna, como antioxidante en biomedicina para el tratamiento de los trastornos causados por los llamados radicales libres de oxígeno, aditivo en células de combustible, protector solar, entre otros. Todas estas aplicaciones se deben a la peculiar capacidad de este material de almacenar o liberar átomos de oxígeno dependiendo del entorno en el que se encuentra. A su vez, esta capacidad depende

del tamaño de las partículas de óxido de cerio. La estructura del CeO_2 se muestra en la Figura 8.

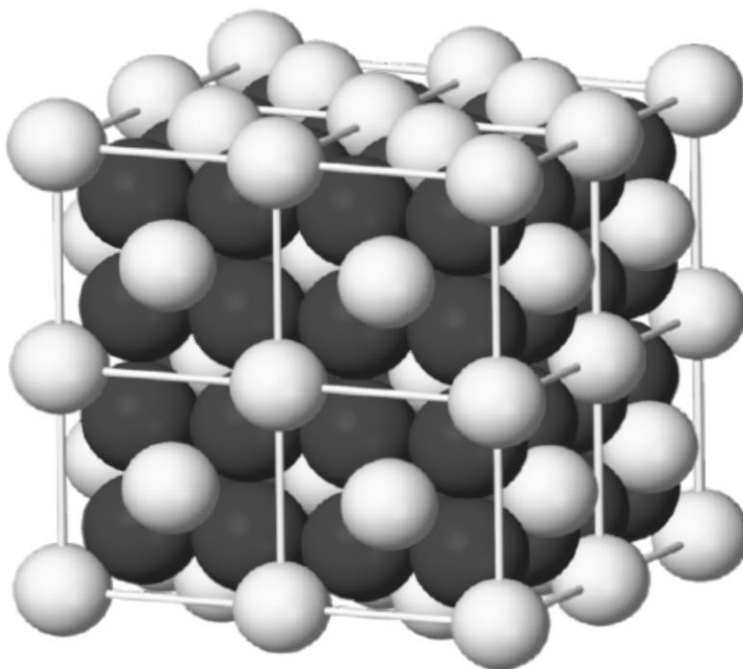


Figura 8. Estructura cúbica tipo fluorita del óxido de cerio. En color oscuro se ilustran los átomos de oxígeno y en color claro los átomos de cerio.

Dentro de las nuevas aplicaciones que se le ha dado al CeO_2 se encuentra la adsorción de CO_2 , diversos trabajos se han enfocado en este acto para aplicar sistemas de materiales sólidos porosos en la tecnología de post-combustión.

La fuerza básica del CeO_2 promueve una fuerte interacción con CO_2 y esto ha sido demostrado en varias publicaciones donde se han reportado estudios de catálisis y adsorción de gases. Reimers & Baltanás [31] simularon mediante DFT la adsorción de CO_2 y otros gases en CeO_2 y ZnO y encontraron que la ceria es mucho más reactiva hacia la molécula de CO_2 . Chuncheng Li, Xiaohui Liu, Guanzhong Lu & Yanqin Wang [32], sintetizaron nanopartículas de ceria por diferentes métodos y las evaluaron en la captura de CO_2 y encontraron que el CeO_2 con más vacancias de oxígeno en la superficie y mayor área

específica presentó mayor adsorción de CO₂, además encontraron la formación de carbonatos bidentados en la superficie debido a la quimisorción del CO₂.

Sabiendo las buenas propiedades adsorptivas que presentan las zeolitas y la ceria para el CO₂ resulta interesante estudiar el sistema CeO₂-zeolita. Algunos estudios demuestran que las zeolitas promovidas con cerio mejoran la capacidad de adsorción de CO₂ [33].

1.6 Usos del CO₂

Los usos del CO₂ en la industria son muy variados, como primer ejemplo está la hidrogenación de CO₂ a metanol [34, 35] a gran escala. Otro ejemplo es el gas de síntesis (syngas), que se utiliza en algunos tipos de síntesis de metanol, el cual es una mezcla de CO₂, CO e hidrógeno. Sin embargo, parece claro que la fuente de carbono en metanol proviene de CO₂ y no del CO [36]. De manera resumida los siguientes son algunos usos del CO₂.

- Síntesis de alcoholes vía hidrogenación de CO₂ [37].
- Reacción de Sabatier ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$) para la síntesis de metano de CO₂.
- Reformación de metano con CO₂, de acuerdo a la siguiente ecuación: $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2 + 2CO$, puede usarse para obtener syngas para la síntesis de metanol o hidrógeno para la síntesis de amoníaco.
- Síntesis de dimetil-éter (CH₃OCH₃) vía metanol, o algunas veces un proceso de paso simple via hidrogenación de CO₂.
- Reacción de Fisher-Tropsch puede ser usada para reciclar CO₂ [38].
- Reducción electroquímica de CO₂ en electrolitos acuosos para formar metano, etileno y alcoholes [39, 40].
- Adsorción/secuestro de CO₂ en varios materiales ha sido intensamente estudiada [41].

1.7 Fisisorción de CO₂

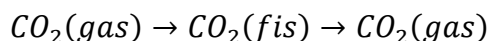
La adsorción más simple del CO₂ en superficies es la fisisorción, caracterizada por pequeñas energías de enlace y grandes distancias de enlace entre el CO₂ y la superficie. Este último se

utiliza típicamente en los estudios teóricos como criterios de fisisorción porque no existe ningún umbral estricto de las energías de enlace de quimisorción.

La fisisorción se define formalmente como un proceso en el que la estructura electrónica del adsorbato es perturbada sólo ligeramente con respecto a las especies en fase gaseosa libres. La fisisorción se rige por las fuerzas de van der Waals y debe, como tal, bajo la mayoría de condiciones de ser insensible a una superficie dada. La energía de enlace típica de la fisisorción es en el intervalo de 10-100 meV (1-10kJ/mol) [42].

A veces sigue siendo una cuestión de opinión si un sistema se describe como “quimisorción débil”, “fuerte fisisorción”, “fisisorción”, “verdadera fisisorción”, etc., a menos que los detalles precisos de la estructura electrónica sean conocidos.

El término de fuerzas de van der Waals también se aplica a menudo a diferentes fenómenos, pero típicamente incluye fuerzas entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, fuerzas entre dos dipolos permanentes y dipolos inducidos instantáneamente. En la mayoría de las superficies metálicas, el CO₂ se une sólo muy débilmente, como se ilustra en la siguiente ecuación:



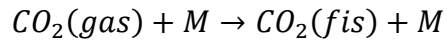
Donde *gas* y *fis* se refieren a la fase gaseosa y las especies adsorbidas, respectivamente.

Además, las interacciones laterales CO₂- CO₂ son evidentes [43]. Debido a que el CO₂ en fase gaseosa tiene un momento dipolar cero, las interacciones laterales en capas de fisisorción a menudo se considera que son causadas por la polarizabilidad del soporte. Tenga en cuenta también que el CO₂ tiene un momento cuadrupolar distinto de cero [44].

La disociación de CO₂ ha sido reportada en estudios sobre polvos, superficies de Ni, Cu y algunos otros sistemas [45, 46]. Sin embargo, hay pruebas contradictorias en la literatura, por lo menos para algunos de los sistemas.

1.7.1 Fisisorción en óxidos metálicos

Para óxidos metálicos, la interacción con los sitios metálicos (M) en la superficie puede resultar en la fisisorción descrita como:



Mientras que la adsorción en los sitios de oxígeno, a menudo conduce a la formación de carbonatos. La fisisorción en óxidos metálicos parece un poco más fuerte que en los metales, esto debido a las altas temperaturas de desorción térmica típicos.

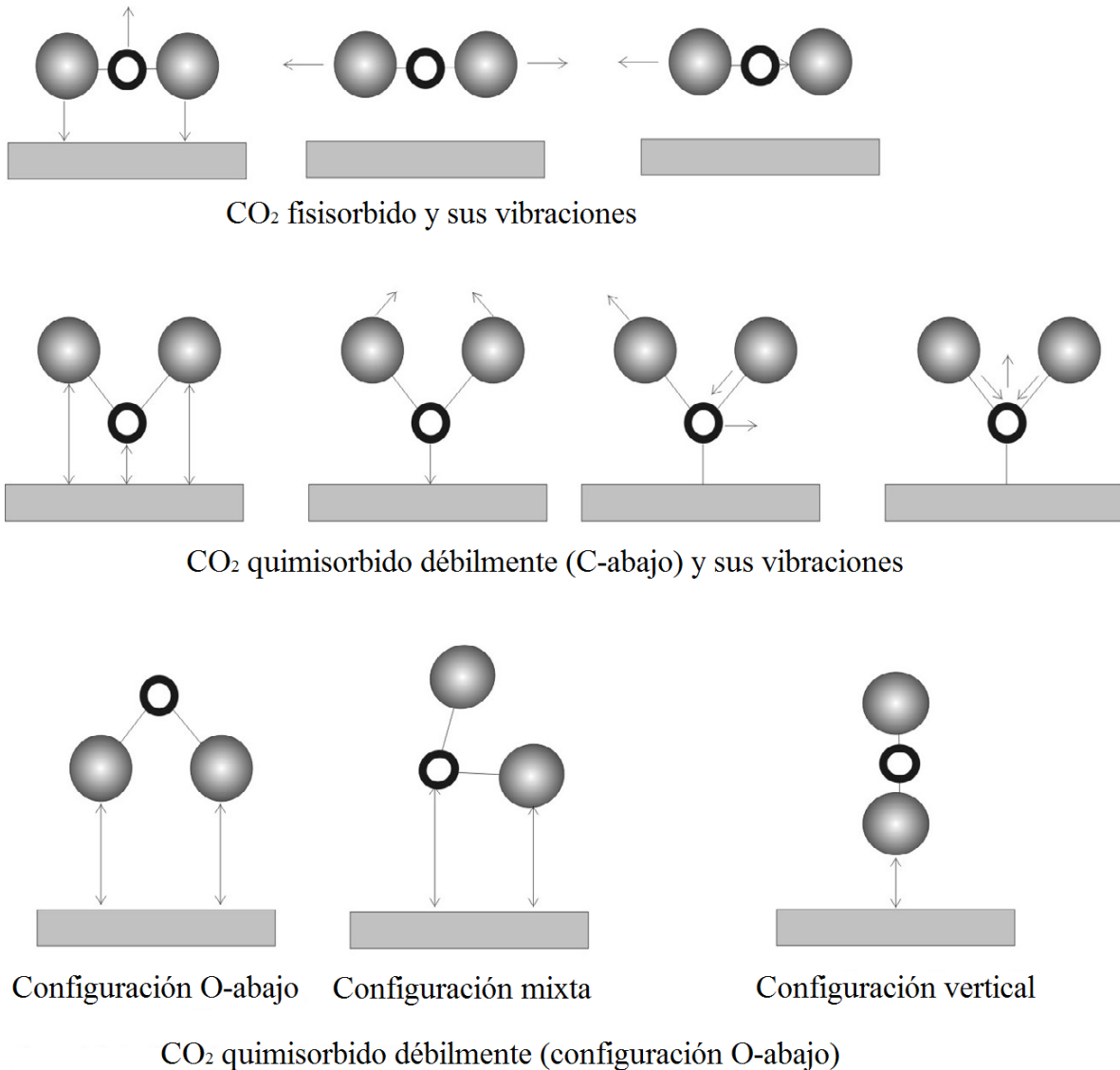


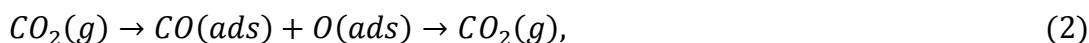
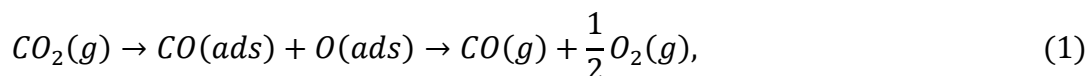
Figura 9. CO₂ fisisorbido y quimisorbido con sus modos vibracionales

1.7.2 Fisisorción vs quimisorción

La quimisorción es generalmente asignada a las interacciones de enlace corto entre adsorbato y adsorbente, grandes energías de enlace y transferencia de carga entre ambos.

Ha habido un largo debate sobre si la interacción es quimisorción débil o fisorción. No existen reglas firmes. Los sistemas de quimisorción CO_2 incluyen diversos carbonatos, así como especies aniónicas de CO_2 .

El CO_2 puede descomponerse de la siguiente manera:



Todos los procesos arriba mencionados se han propuesto para gran variedad de sistemas, [47, 48, 49, 50, 51, 52, 53].

La disociación de CO_2 se puede verificar detectando la disociación de productos o gases intermediarios. Para la mayoría de estos sistemas, la literatura incluye discusiones bastante extensas y controvertidas acerca de si el CO_2 se disocia totalmente. Generalmente, la descomposición directa de CO_2 en carbono adsorbido (Ec. (3)) es una reacción poco probable.

La disociación de CO_2 directa en CO y oxígeno normalmente se ha considerado en lugar de la formación de carbono. Obviamente, se puede especular que la adsorción disociativa de CO_2 se refiere a la descomposición de una especie de carbonatos formados en pequeñas concentraciones, en lugar de dirigir la disociación CO_2 .

Objetivo general del proyecto

Estudiar la adsorción de CO_2 en materiales/catalizadores de cerio soportado en las zeolitas-Y en su forma sódica (NaY) y en su forma protónica (HY), llamadas comercialmente CBV100 y CBV720 respectivamente de Zeolyst International, a diferentes cargas de cerio (0, 15 y 20 %) con el fin de determinar que carga de cerio y que zeolita son la mejor opción para una mayor adsorción de CO_2 a una temperatura de saturación de 100 °C.

Objetivos específicos

- Modificar las zeolitas NaY y HY con cerio a las proporciones de 15 y 20% en peso por el método de impregnación húmeda.
- Realizar las caracterizaciones: Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC/TGA) a las muestras fresca como pauta para la posterior calcinación, Fisisorción de N₂ (Modelo de Langmuir) con la finalidad de conocer y cuantificar la estructura porosa de las mismas (Micro-mesoporosa), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para las características micro estructurales, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de las principales bandas vibracionales de la zeolita, Difracción de Rayos X (XRD) para la caracterización estructural, Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) para identificar la banda de adsorción de iones metálicos, más precisamente para el óxido de cerio, Reducción a Temperatura programada (TPR) para determinar la temperatura a la cual se reduce el óxido de cerio y evaluar las muestras reducidas en la adsorción de CO₂ y la Desorción a Temperatura Programada (TPD) como evaluación de captura de CO₂ y determinación de sitios básicos.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales obtenidos.

Justificación

La necesidad de nuevas tecnologías para la captura de CO₂ se debe principalmente a los altos costos de los procesos comerciales y la falta de métodos alternativos para la captura de dicho contaminante.

En una central con un sistema de captura y almacenamiento de carbono, la necesidad de aumento del consumo energético (entre un 11% y un 22% mayor) implica un aumento de la producción de CO₂ y en los costes del Kwh producido en la central. Comparando una central convencional de gas natural de ciclo combinado con un sistema de captura y recuperación de petróleo, los costes varían entre el 19% y el 63%. Los costes por tonelada de CO₂ emitido varían sustancialmente tanto con el tipo de instalación de producción como con el tipo de sistema de captura y almacenamiento implementado. Sin embargo, tomando como referencia una central de ciclo combinado de gas natural, estos costes se sitúan entre los 40-90 US\$/t de CO₂ evitado, aunque en algunos casos pueden sobrepasar los 200 US\$/t. En general el coste

de la electricidad aumenta un 39,6%, en el caso de la central de carbón, respecto al coste sin captura y un 37,2% en el caso del ciclo combinado [54].

Estas grandes sumas de dinero que se requieren invertir para evitar el derramamiento en exceso de CO₂ es la principal razón por la que se tiene que desarrollar una o diversas tecnologías capaces de abatir los altos niveles de CO₂ emitido a la atmósfera.

La utilización de zeolitas modificadas es una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂. Hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies naturales y varias sintéticas, en la sexta edición del Atlas de la zeolita, se presentaron 176 tipos únicos de estructuras zeolíticas [24]. De las zeolitas que se han utilizado para la adsorción de CO₂ las de tipo NaY y NaX son las que han presentado mejores resultados, por ello se eligió la zeolita NaY para este trabajo y el carácter básico del CeO₂ promueve una fuerte interacción con el CO₂, por lo que el sistema zeolita-CeO₂ resulta interesante.

Hipótesis

Con el propósito de desarrollar avances en las tecnologías emergentes de captura de CO₂, de acuerdo a los objetivos planteados se formulan las siguientes hipótesis:

Las zeolitas-Y cuentan con características físicas y químicas afines para la adsorción de gases a bajas presiones y temperaturas, su difusión microporosa es la que controla la adsorción de CO₂ [55], alrededor del 50% de su volumen es espacio vacío lo que permite tener gran capacidad de adsorción, cuentan con gran estabilidad térmica ya que se han probado a temperaturas de 1000 °C y aún conservan su estructura, entre otras [56].

La hipótesis que sustenta la presente investigación surge precisamente en intentar aprovechar al máximo el espacio vacío de las zeolitas para poder capturar CO₂, esto se debe lograr realizando un depósito del cerio con buena dispersión y sin afectar en demasía el volumen disponible, es decir, evitar la sinterización, el método de impregnación es práctico, barato y ha cumplido con éstos parámetros.

Alcances

Este trabajo tiene como fin presentar la síntesis, caracterización y estudio de la adsorción de CO₂ de materiales zeolíticos modificados con cerio, además de ahondar en el estado del arte de los materiales y tecnologías que se utilizan para capturar dicho gas contaminante. Las principales aportaciones del presente trabajo son:

- Obtención de datos importantes en la adsorción de CO₂ en medios porosos a las condiciones establecidas de síntesis y evaluación, determinadas en base a las necesidades que existen a nivel industrial en plantas de producción de energía, cementeras y demás fuentes de emisión de CO₂.
- Avanzar en el estudio de las tecnologías emergentes de adsorción en post-combustión utilizando medios porosos, zeolitas en éste caso, comparando sus variantes y modificaciones como se realizó con cerio.
- Formación académica y práctica a nivel laboratorio, para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química.
- Trasmisión del conocimiento mediante un documento (tesis) que puede ayudar a futuros trabajos que tengan alguna relación con éste.

Capítulo II. Parte experimental

En este capítulo se mencionan y detallan los reactivos, material de laboratorio, equipos y dispositivos que se emplearon para obtener los resultados experimentales, indicándose las características de los mismos y la forma en que fueron utilizados.

2.1 Material utilizado

2.1.1 Gases

- Dióxido de carbono (CO_2) extra seco 99.8%, marca INFRA.
- Argón (Ar) cromatográfico, marca INFRA.
- Mezcla H_2/Ar (10:90), marca INFRA

2.1.2 Reactivos y solventes

- Nitrato de cerio hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza 99%, marca Sigma Aldrich.
- Zeolita tipo Y CBV100, pureza 100%, marca Zeolyst.
- Zeolita tipo Y CBV720, pureza 100%, marca Zeolyst.
- Agua desionizada en un equipo MILLIPORE

2.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores empleados en éste trabajo fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente.

A continuación se describen los principales fundamentos de los métodos empleados, como así también el equipamiento empleado para la síntesis de los catalizadores antes mencionados.

2.2.1 Descripción experimental de la preparación

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte [57]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y

se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante puede ser demorado por la presencia de aire en los mismos. Este procedimiento permite modificar la superficie de un catalizador con diferentes fases activas de manera de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del precursor.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- Volumen de mojado: Es importante conocer la cantidad de solvente necesaria para saturar los poros de la zeolita. Hay una sencilla prueba para su determinación, consiste en secar cierta cantidad de soporte, en este caso zeolita, saturar gota a gota manteniendo agitación con el solvente en que se disolverá la sal precursora hasta que se forme una pasta y calcular la relación mL de solvente/g de solución, así podremos aplicar esa relación para saber que volumen necesitamos para mojar por completo la zeolita.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se necesitaría un volumen de

solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría casi impracticable, por lo cual la sal precursora se diluye en el doble de solvente que se requiere para mojar el soporte.

El procedimiento experimental de preparación se describe a continuación:

La impregnación de la zeolita con cerio se realizó en fase acuosa, utilizando agua desionizada como solvente, donde el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tiene una solubilidad de 1.754 g/l, la solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se puso en contacto con la zeolita, se agitó, se secó y posteriormente se calcinó para degradar la sal y oxidar el cerio. Los pasos detallados de la preparación son los siguientes:

1. Se secó la zeolita a modificar con cerio en una estufa durante tres horas a 200 °C para desorber los gases y agua de la zeolita, una vez seca inmediatamente se pesó en un vaso de precipitado la cantidad necesaria para obtener el porcentaje deseado.
2. Se diluyó el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada en un matraz aforado y se adicionó a la zeolita contenida en el vaso.
3. La mezcla zeolita- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa se agitó y calentó hasta 60 °C en una parrilla con una bala magnética por 3 h.
4. Concluida la agitación, se deja añejar 1 hora a temperatura ambiente para posteriormente secarse por la noche a 80 °C.
5. El último paso para obtener las muestras fue la calcinación a 550 °C por 3 h, en una mufla marca JELRUS con una rampa de 10 °C/min.

Por medio de este procedimiento se prepararon todas las muestras para etiquetarlas como nCe/NaY y nCe/HY, donde n=%w, NaY y HY son las zeolitas CBV100 y CBV720 respectivamente. En la Figura 10 se muestra el diagrama de flujo de la preparación de los materiales.

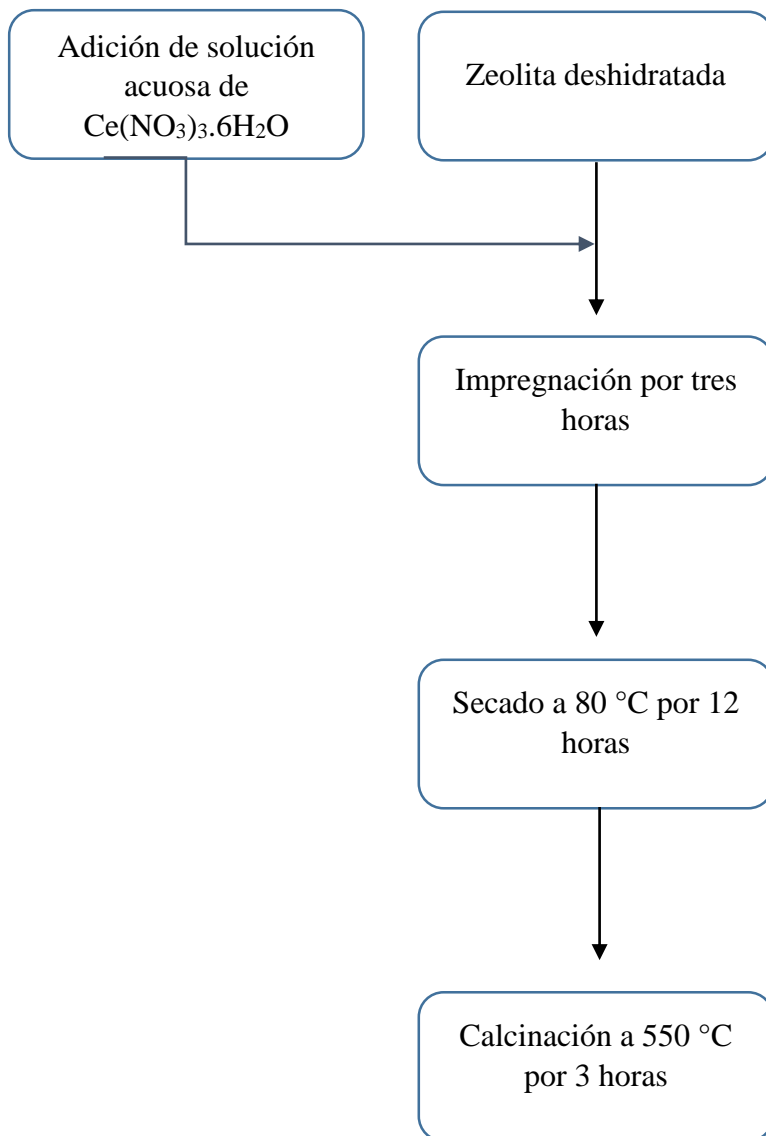


Figura 10. Diagrama de flujo de la preparación de los materiales.

2.3 Tratamiento térmico de los catalizadores sólidos

El principal objetivo del tratamiento térmico es descomponer el precursor, previamente secado, en el catalizador final, de manera tal que el mismo posea las características texturales y estructurales deseadas. Si bien no hay una definición universalmente aceptada para las diferentes etapas en los tratamientos térmicos, podría decirse que estos provocan la transformación del precursor en dos etapas consecutivas:

1. Descomposición térmica del precursor: esta etapa, la cual se realiza en atmósfera y temperatura controlada, resulta ser de suma importancia para la creación de la porosidad y textura del catalizador. Este proceso debe llevarse a cabo a temperaturas y velocidades de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados, evitando transformaciones perjudiciales tales como el colapso de la estructura porosa.

2. Estabilización: con este término, se entiende al tratamiento térmico llevado a cabo con la meta de estabilizar la estructura y textura del catalizador, posteriormente a la descomposición térmica o calcinación. Este proceso generalmente se realiza a temperatura constante, siendo la misma la máxima temperatura alcanzada en la calcinación. La etapa de estabilización es consecutiva a la etapa de descomposición térmica y transcurre manteniendo la temperatura final de la etapa de descomposición térmica por un período de tiempo proporcionado. Esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas obtenidas en la etapa de descomposición térmica, razón por la cual se deja al sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera de permitir que el mismo evolucione hacia el equilibrio.

2.3.1 Descripción experimental del tratamiento térmico de precursores y catalizadores

Las muestras previamente secadas, se introducen a la mufla la cual programó con una rampa de temperatura de 10 °C/min, hasta llegar a una temperatura final de 550 °C, la cual estará constante por 3 h. Ocurrido esto, la muestra se enfría hasta temperatura ambiente y se dispone en un vial previamente etiquetado donde se mantiene fuera de contacto del ambiente.

2.4 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas de caracterización fisicoquímica, las cuales permitieron conocer la estructura y propiedades fisicoquímicas de los mismos. Las técnicas utilizadas fueron las siguientes:

- Medición de propiedades texturales por adsorción de nitrógeno.
- Difracción de rayos X (XRD) para identificación estructural.
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para las características morfológicas y composicionales (EDS).
- Espectroscopia IR por Transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de vibraciones de los grupos.
- Espectroscopia UV-Vis como técnica identificadora del Ce.
- Reducción a Temperatura Programada (TPR) para determinar la temperatura a la cual se reduce el CeO₂.
- Desorción a Temperatura Programada de CO₂ (TPD de CO₂) para la determinación de propiedades básicas y capacidades de adsorción.

2.4.1 Descripción experimental del método de fisisorción de N₂

Las mediciones de superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física (fisisorción) de nitrógeno a 77 K se realizaron en un equipo Asap 2405 Micromeritics.

Previamente a las determinaciones, las muestras fueron desgasificadas a 573 K en vacío por 12 h. Durante la determinación de la isoterma de adsorción, se introdujeron sucesivas cargas de gas (N₂) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejándose un tiempo suficiente (30 s) para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5% a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas, obteniéndose de esta manera una isoterma de adsorción que es característica de cada sólido.

En las muestras en que se determinó distribución de tamaño de poro, las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se obtuvieron en forma completa, considerándose la rama de adsorción y desorción.

Finalmente, con los resultados obtenidos por regresión lineal de la ecuación de Langmuir se determinó la superficie específica. A su vez, se utilizó el método de BJH para la determinación de la distribución de tamaño de poros, basado en un modelo de poro cilíndrico, empleándose los datos obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción.

2.4.2 Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta utilizada para la determinación de la estructura cristalina de materiales. Por medio de dicha técnica es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa, comparando el difractograma de rayos X de dicha muestra con los difractogramas de patrones de composición conocida.

La técnica de Difracción de Rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . En la difracción, los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva, cumpliéndose la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å).

λ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).

n : orden de reflexión (número entero).

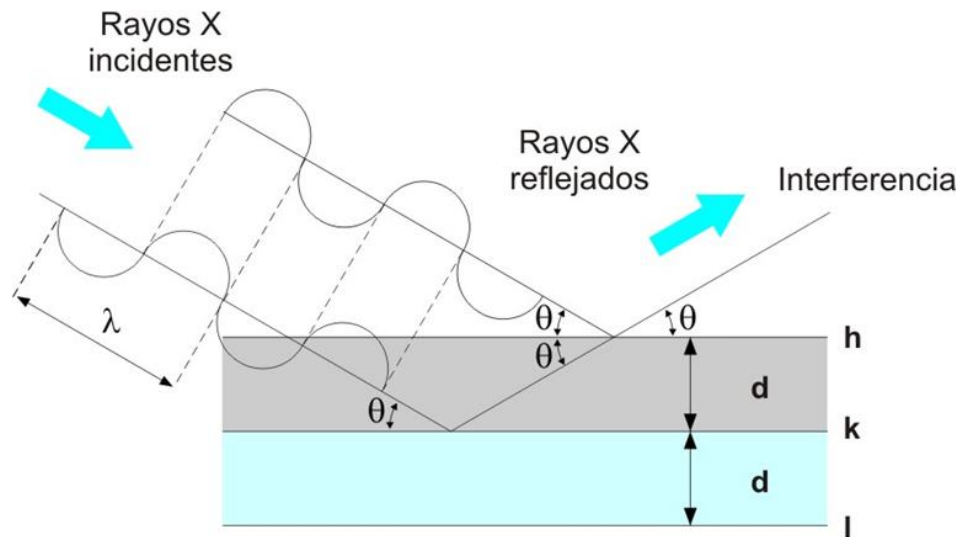


Figura 11. Fenómeno de difracción

2.4.2.1 Condiciones experimentales del método de XRD

Se utilizó un Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo.

Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 5 a 60 grados con un tamaño de paso de 0.02 y una velocidad de 4 grados/min.

2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La observación de los materiales en polvo y la obtención de imágenes se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de Emisión de Campo, de alta resolución, modelo JFM 6701 F, marca Jeol, empleándose electrones secundarios, ubicado en el Depto. de Ingeniería en Metalurgia y Materiales (DIMM) de la ESIQIE, en el Instituto Politécnico Nacional.

Tanto el análisis químico cualitativo y sus espectros correspondientes, como el análisis químico cuantitativo se obtuvieron acoplado una sonda con el sistema EDS (espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X) y el SEM.

La preparación de cada una de las muestras en polvo para el SEM consistió en esparcir la muestra sobre una cinta de grafito con pegamento en doble cara, y posteriormente se evaporó una mezcla de Au y Pd sobre la muestra, para hacerla conductora, condición necesaria para la obtención de imágenes.

2.4.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

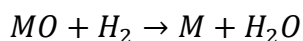
Los FTIR se realizaron en un equipo Espectrofotómetro de Infrarrojo FTIR Spectrum 400 (PerkinElmer), en un intervalo de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1} a todas las muestras.

2.4.5 Espectroscopia UV-Vis

El espectro de absorción de reflectancia difusa UV-Vis fue realizado en un espectrofotómetro UV-vis (CINTRA) a temperatura ambiente con una velocidad de escaneo de 300 nm/min en un intervalo de 200 a 800 nm.

2.4.6 Reducción a temperatura Programada (TPR)

El TPR consiste en hacer que un gas reductor (H_2) interactúe con un óxido metálico, para que dicho óxido se reduzca al reaccionar con el hidrógeno.



Donde M es un metal.

2.4.7 Ensayos de Desorción a Temperatura Programada

La Desorción a Temperatura Programada (TPD) esencialmente consiste en la adsorción de un gas de interés (quimisorción) sobre un catalizador sólido a una determinada temperatura hasta saturación de su superficie, realizándose luego la desorción del gas adsorbido por calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada.

Dependiendo de las características superficiales del sólido a analizar se pueden caracterizar distintos tipos de sitios mediante el empleo de moléculas sonda. Es por eso que para determinar sitios básicos se utiliza CO_2 como sonda (TPD de CO_2).

2.4.7.1 Descripción del equipo de TPD de CO_2 y de TPR

El equipo utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO₂ fueron realizadas en un equipo Micromeritics AtuChem II 2920 (Apéndice A), el cuál consta de un reactor de cuarzo de flujo pasante, donde se carga el catalizador a ensayar. La temperatura del lecho del catalizador es controlada a través de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura, que registra la temperatura del sistema. Para el caso del TPD, los gases pasan a través de la muestra para pretratarla (Ar) o para ser adsorbido (CO₂), en la desorción se utiliza Ar, conforme se eleva la temperatura en CO₂ se desorbe y pasa por el detector, la señal que nos da el TCD es de las variaciones de voltaje, ya que se requiere mantener la temperatura constante y debido a cambios en la conductividad térmica de la mezcla CO₂/Ar, el TCD registra los requerimientos de voltaje.

Para el caso de TPR, los gases utilizados son mezcla 10H₂/90Ar como gas de tratamiento y Ar como gas de arrastre.

2.4.7.2 Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

El procedimiento utilizado para realizar las experiencias de TPD de CO₂ consta de las siguientes etapas:

a) Etapa de pretratamiento de la muestra a analizar

Las muestras de catalizadores a analizar fueron previamente pretratadas térmicamente bajo atmósfera de argón, a los fines de desorber de la superficie las impurezas adsorbidas que la misma puede tener.

Para tal fin, 100 mg de la muestra fueron calentados desde temperatura ambiente a razón de 10 °C/min hasta la temperatura de 250 °C, manteniéndola luego a dicha temperatura durante 1 h. El flujo de argón utilizado fue de 50 cm³/min. Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra se enfrió a temperatura ambiente con circulación de argón.

b) Etapa de adsorción de CO₂

Finalizada la etapa de pretratamiento, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a la temperatura de 100 °C. La misma se llevó a cabo, alimentando al reactor con una

corriente de CO₂, bajo un caudal de 50 cm³/min durante 1 h, lográndose la saturación de la superficie del catalizador.

c) Etapa de desorción de CO₂ a temperatura programada

Para realizar dicha etapa, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 750 °C, con una rampa de velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando un flujo de argón de 50 cm³/min. El CO₂ desorbido se registró por el TCD.

Capítulo III. Resultados y discusión

3.1 Preparación

Las muestras se obtuvieron por impregnación vía húmeda, una vez realizado el contacto de la fase acuosa que contenía a la sal precursora con la zeolita, se secaron durante 16 horas a temperatura de 120 °C, posteriormente se calcinaron a 550 °C, como se describe en el capítulo II.

Las muestras obtenidas se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Muestras obtenidas.

Muestra	%Ce
NaY	0
15Ce/NaY	15
20Ce/NaY	20
HY	0
15Ce/HY	15
20Ce/HY	20

3.2 Estudios térmicos

Los termogramas TG/DSC para las zeolitas puras NaY, HY y el $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se muestran en las figuras 12, 13 y 14 respectivamente.

Para la zeolita NaY (Figura 12) el TGA refleja un máximo de pérdida de 25% peso a la temperatura de 350°C aproximadamente, la cual es referente a la evaporación de agua que la zeolita naturalmente adsorbe del ambiente, no aparece ningún efecto considerable en el intervalo de temperatura de 350 a 800°C. Los eventos exotérmicos y endotérmicos se muestran en la misma figura del análisis DSC, el flujo de calor se muestra en el eje vertical en mW, para un evento exotérmico debe haber un pico hacia arriba y para uno endotérmico hacia abajo. Para la figura uno, existe una línea que desciende en el intervalo de 25 a 200°C

y sube de manera lineal, se puede considerar como un evento endotérmico por estar hacia abajo. Comparándolo el DSC con el TGA, donde observamos una pérdida de peso a abajas temperaturas debido a la evaporación del agua y sabiendo que la evaporación es un proceso endotérmico ya que requiere de calor para llevarse a cabo, reforzamos la idea del evento endotérmico.

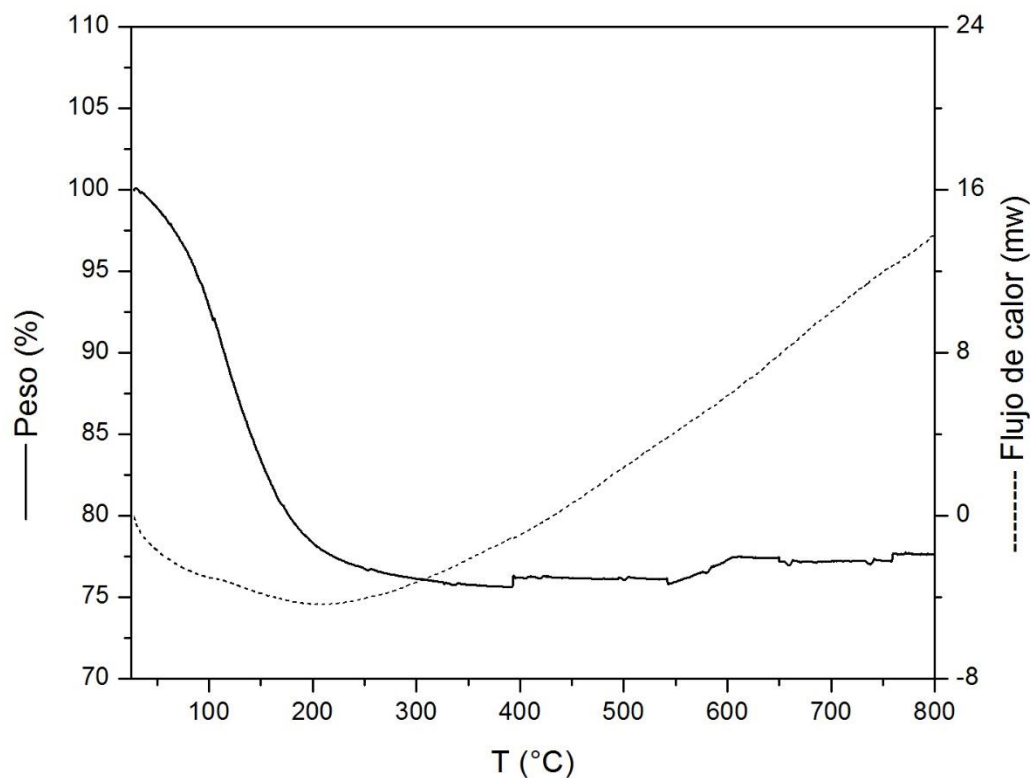


Figura 12. TGA/DSC de NaY.

Para la zeolita HY (Figura 13) se observa una pérdida de peso hasta el 87% aproximadamente a diferencia de la zeolita NaY que obtuvo una pérdida al 75%, lo cual se debe a que la zeolita NaY tiene mayor capacidad de adsorción de agua.

Al igual que en la Figura 12, se observa solo un evento endotérmico debido a la deshidratación de la zeolita, la temperatura a la cual se encuentra la zeolita totalmente deshidratada es a los 350°C aproximadamente.

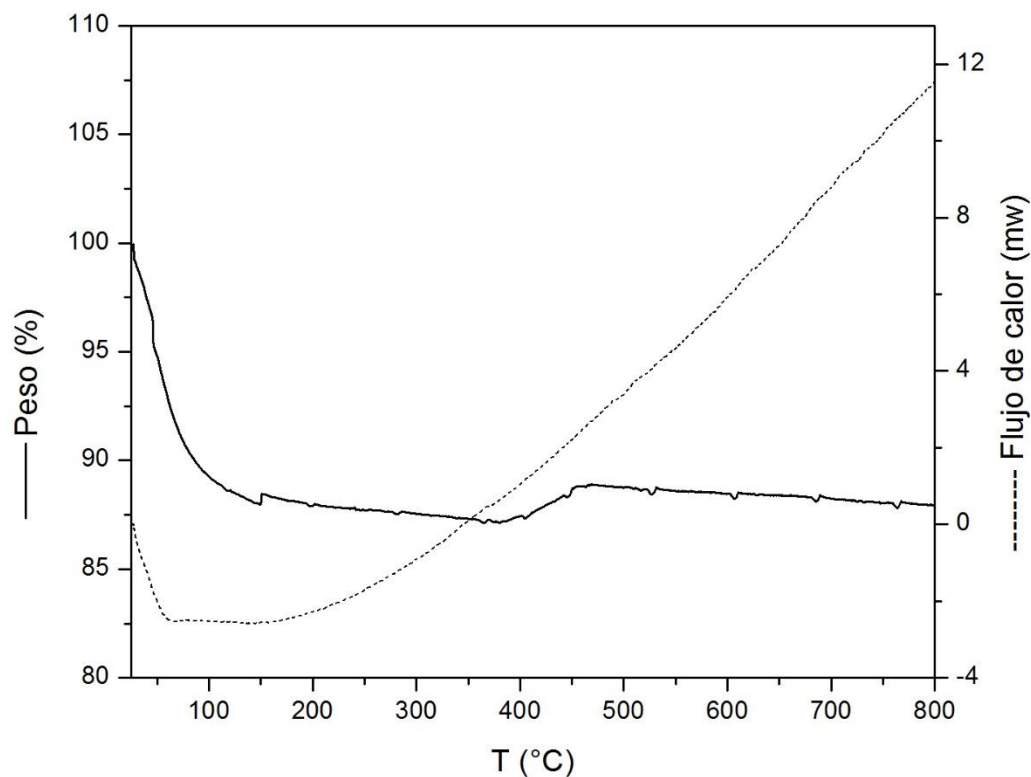


Figura 13. TGA/DSC de HY.

En la Figura 14 se encuentra el análisis TGA/DSC para la sal precursora $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Del TGA se observa una descomposición de un solo paso aunque existen algunos hombros poco definidos, tiene rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado debidos a la pérdida de agua que contiene la sal. De la gráfica DSC observamos un pico endotérmico como primer evento localizado a 67°C que posiblemente se debe a la evaporación del agua contenida en la sal como se ve en el TGA, para seguir otro pico endotérmico a 150°C que podría deberse a la fusión de los cristales de la sal, después se encuentra un pico exotérmico el cual está a 267°C aproximadamente, que podría ser del inicio de la cristalización del CeO_2 , el último pico se encuentra a 300°C y es un evento endotérmico.

La descomposición de la sal precursora se refleja en la pérdida de masa en un intervalo de temperatura entre 230 y 360 °C, lo cual se considera una reacción redox [58] descrita de la siguiente manera:



La pérdida de masa observada fue de 60%

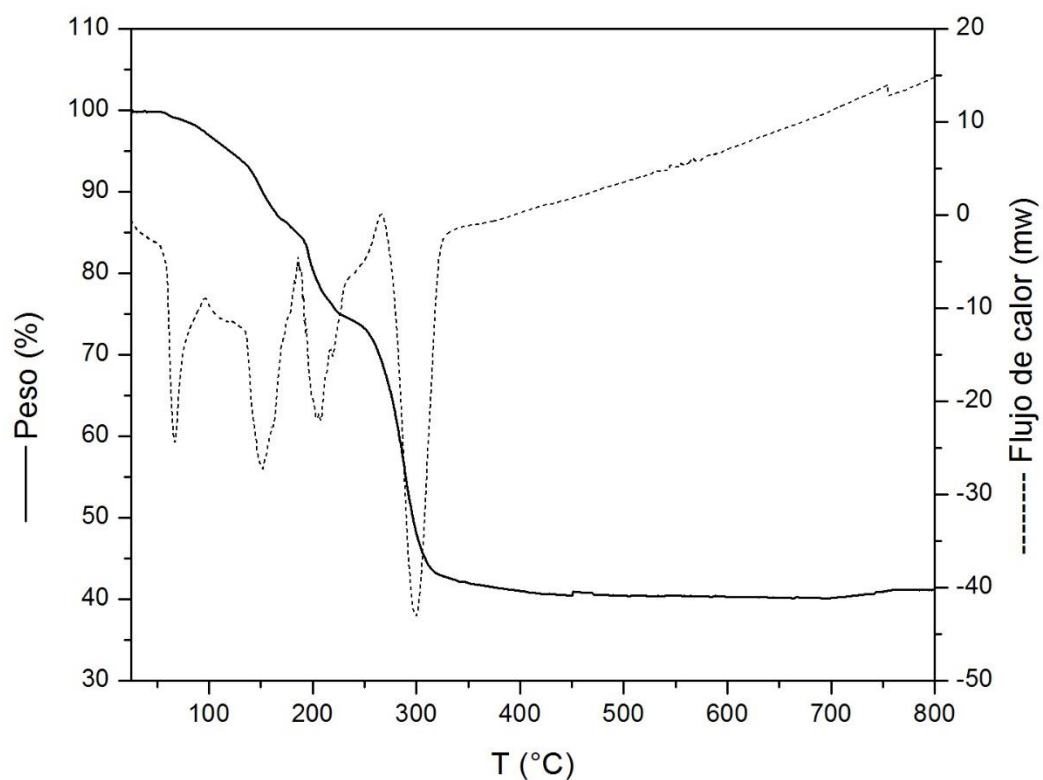


Figura 14. TGA/DSC de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

En las Figuras 15 a 18 se muestran los patrones de difracción para las muestras de zeolitas NaY y HY puras, nCe/NaY y nCe/HY modificadas al 0, 15 y 20 % en Ce respectivamente.

Para los patrones de NaY y HY se observa un ligero corrimiento a la derecha de la zeolita HY respecto a la NaY debido a las diferencias que presentan como relación Si/Al y diferencia entre iones de sodio e hidrógeno principalmente.

Todos los patrones fueron esencialmente similares en las posiciones e intensidades de los picos característicos de la estructura FAU. En estas muestras la estructura FAU fue caracterizada por la intensidad de reflexiones más intensas a $2\theta=6.21^\circ$ (111), 10.15° (220), 11.91° (222), 15.67° (422) 18.7° (531), 20.38° (620), 23.67° (642), 27.08° (660) y 31.44° (931).

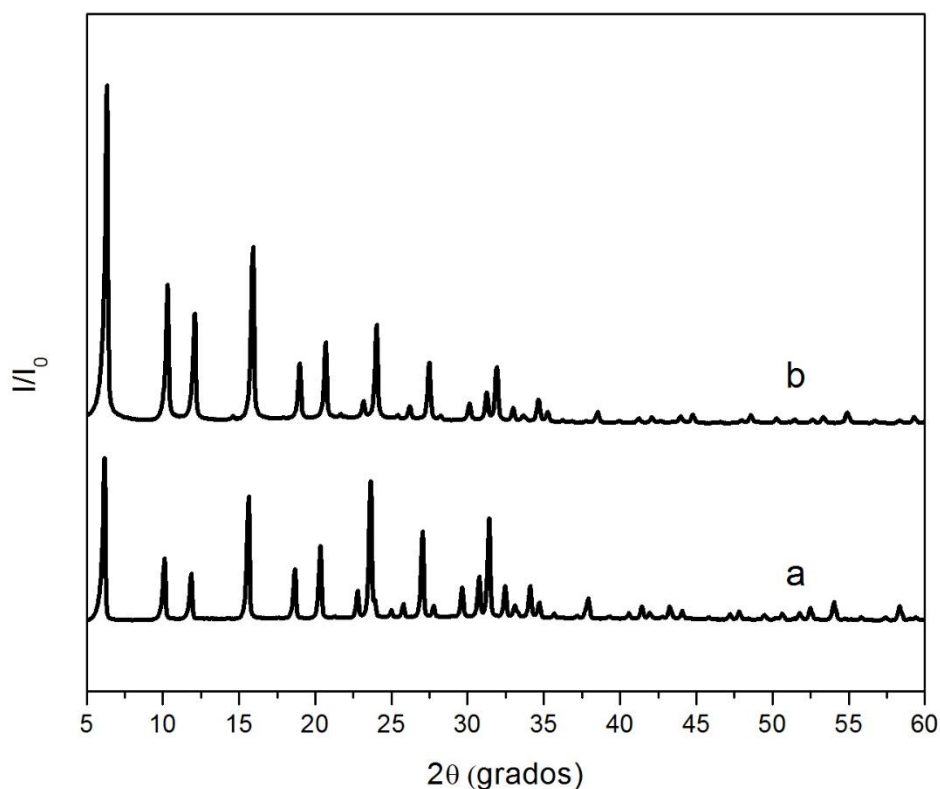


Figura 15. Patrón XRD de: (a) NaY y (b) HY.

Para la serie nCe/NaY (Figura 16) la intensidad de los picos bajan conforme aumenta la carga de cerio, especialmente los picos a bajos ángulos, esto es debido a la dilución de la zeolita y a la inclusión del cerio en forma de óxido y de ion en el centro de los poros de la zeolita ya

que cuando una molécula o ion llena el espacio vacío de una zeolita, contribuyendo a la densidad de la dispersión que está cerca de los centros de los poros, por lo que se obtiene una menor intensidad en estos ángulos.

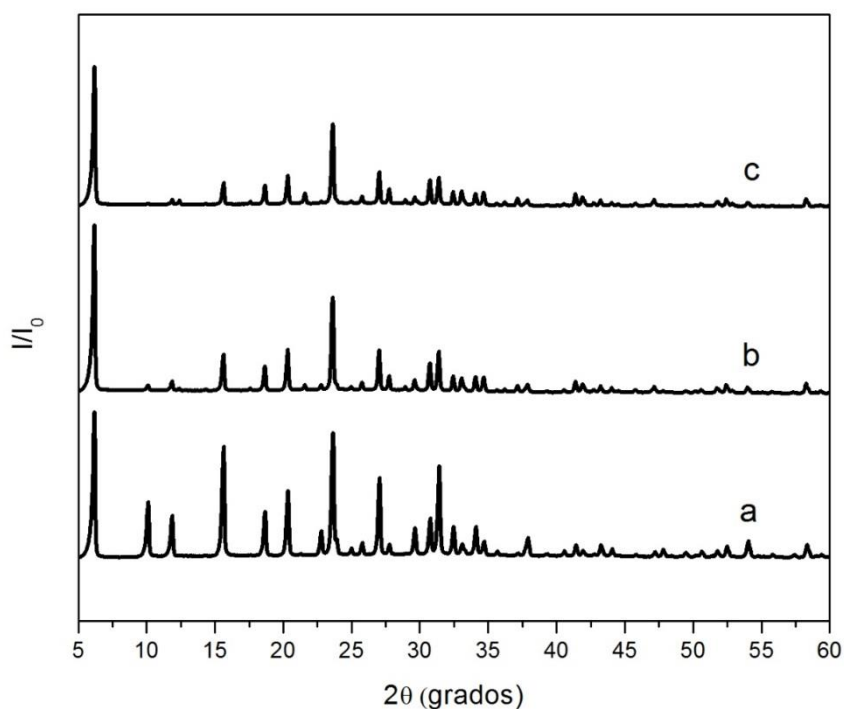


Figura 16. Patrón XRD de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20Ce/ NaY.

La razón por la que los picos correspondientes al óxido de cerio ($2\theta = 28.6, 33.3, 47.5$ y 56.4) no se detectan en su totalidad puede atribuirse a que los cationes de Ce se intercambiaron por los cationes de Na y H para las zeolitas NaY y HY respectivamente [59], y el cerio en su fase oxidada, se encuentra en bajas cantidades, con tamaño de cristal muy pequeño y disperso de tal manera que solo se detecta el pico de mayor intensidad de la fase de CeO_2 con estructura cúbica centrada en las caras, el pico a 28.6° , correspondiente al plano (111), [60, 61] Figura 17.

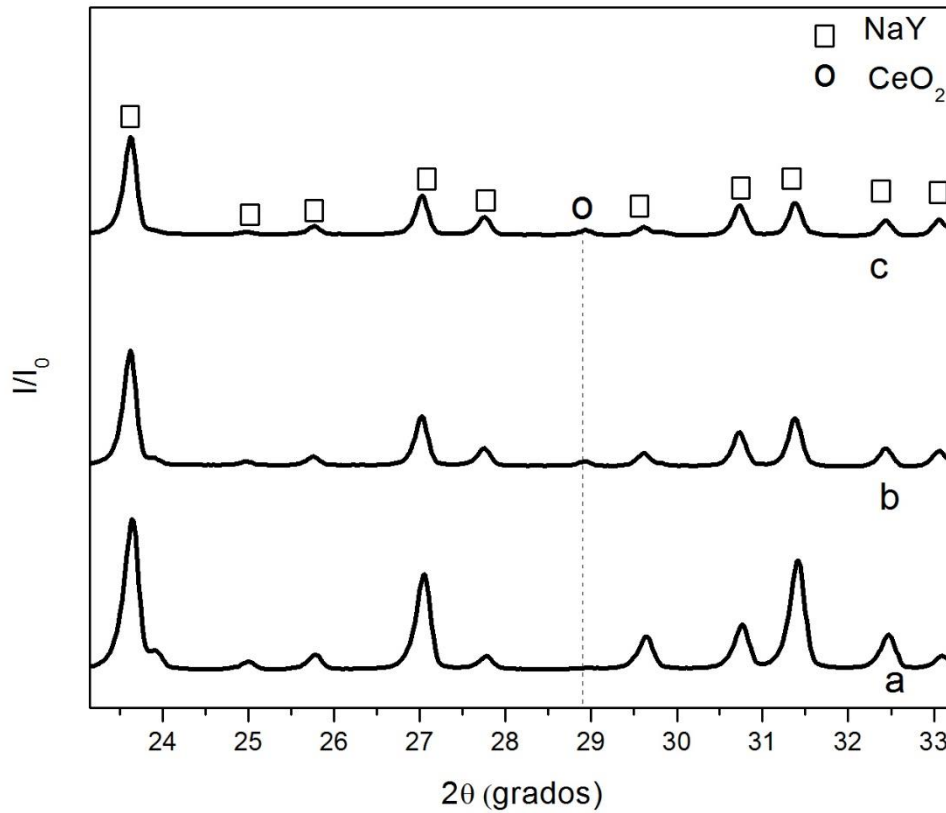


Figura 17. Identificación de las fases en las muestras: (a) NaY, (b) 15Ce/NaY y (c) 20Ce/NaY.

En trabajos previos se ha comentado que la impregnación de óxidos de cerio sobre zeolita-Y disminuye el contenido de zeolita y por lo tanto hace que se debiliten sus picos de difracción característicos con forme aumenta la carga de cerio [62].

La serie nCe/HY (Figura 18) mostró poca modificación, las intensidades de los picos disminuyeron pero en menor proporción, comparado con la serie nCe/NaY.

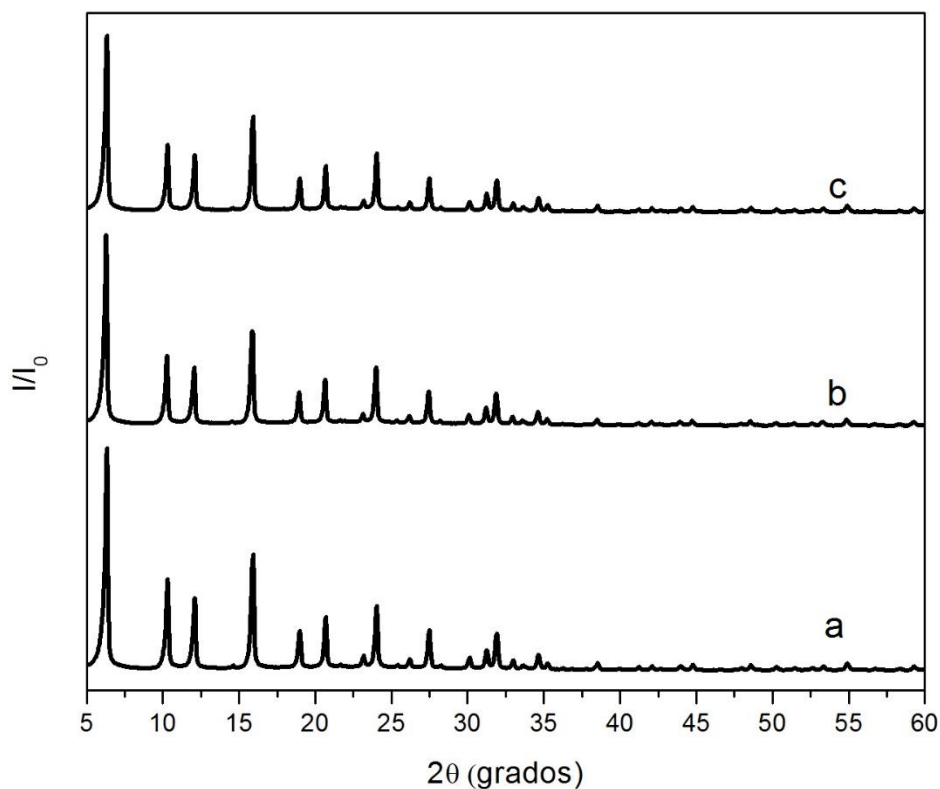


Figura 18. Patrón XRD de: (a) HY, (b) 15Ce/HY y (c) 20Ce/HY.

3.4 UV-vis DRS

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) es una técnica conocida por ser muy sensible para la identificación de la banda de absorción de iones metálicos. El DRS de CeO_2 puro se muestra en la Figura 19, mientras que el CeO_2 y cerio iónico disperso sobre las zeolitas NaY y HY se muestran en las Figuras 20 y 21 respectivamente. El CeO_2 puro (Figura 19) muestra una gran banda de adsorción alrededor de 370 nm debido a la transferencia de carga entre O (banda de valencia) y Ce (banda de conducción) [63]. En la incorporación de pequeñas cantidades de cerio en el soporte de zeolita, una banda alrededor de 290-300 nm se observa en todas las zeolitas con cerio soportado.

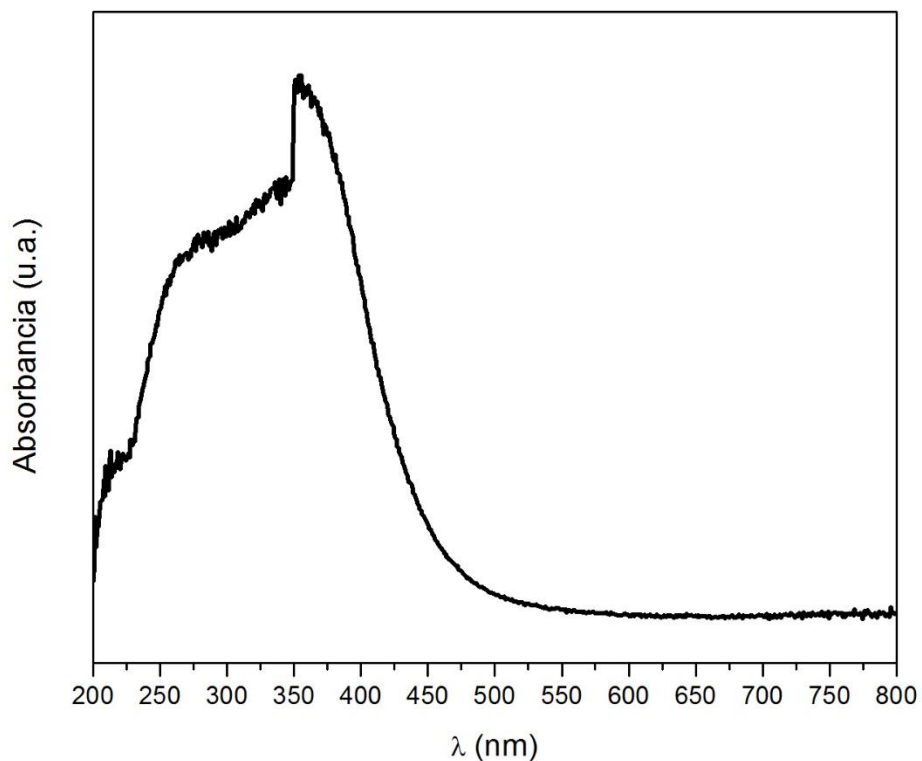


Figura 19. UV-vis del óxido de cerio puro.

Trabajos anteriores sobre la dispersión de óxido de cerio con cargas bajas confirmaron que las bandas alrededor de 300 nm se deben a la transición 4f-5d de los iones Ce^{3+} [62]. A mayor carga de cerio, esta banda se desplaza hacia la de óxido de cerio puro (370 nm). La variación del borde de la banda se muestra en diferentes cargas de cerio debido al tamaño del efecto de cuantificación [64]. Desde el resultado DRS es claro que el ambiente químico del cerio a bajas cargas es diferente de la de las muestras con cargas altas.

Las Figuras 20 y 21 para las zeolitas NaY y HY modificadas muestran una banda de adsorción a un λ igual al óxido de cerio (Figura 19), lo que nos indica la incorporación del cerio a la zeolita, ya que la zeolita pura no absorbe esta radiación.

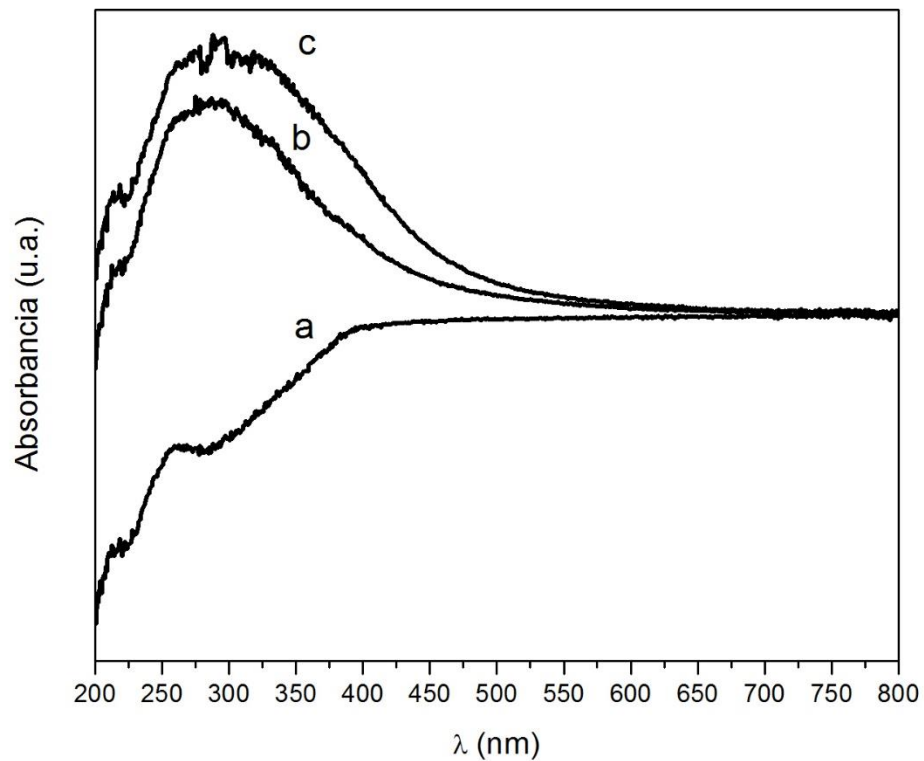


Figura 20. . UV-Vis de: a) NaY, b) 15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.

En los dos sistemas zeolíticos se detectó la incorporación de Ce, existe una pequeña diferencia entre las bandas de adsorción del cerio iónico y el óxido de cerio, pero no puede detectarse en los espectros UV-vis ya que las bandas para las especies iónicas y oxidadas se traslapan entre sí.

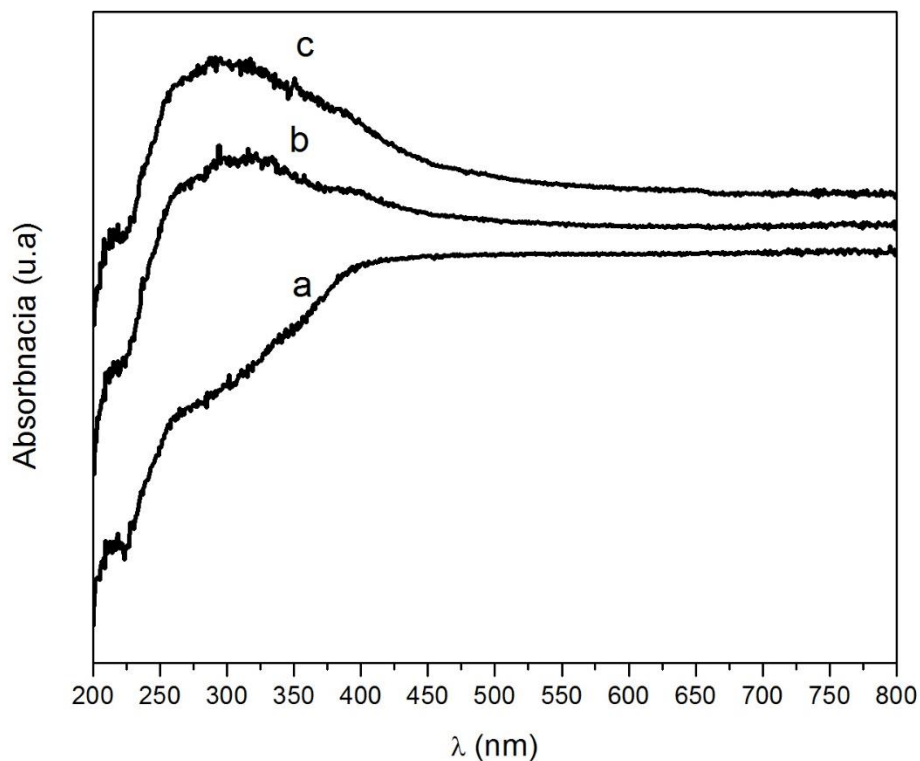


Figura 21. UV-Vis de: a) HY, b) 15Ce/HY y c) 20Ce/HY.

3.5 Espectroscopia IR por Transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados de FTIR para las zeolitas puras se muestran en la Figura 22, las bandas a 1210 y 1055 cm^{-1} están relacionadas a estiramiento asimétrico de la estructura TO_4 (T=Si, Al). Las bandas a 835 y 790 cm^{-1} pueden asignarse a estiramiento simétrico, la banda a 669 cm^{-1} es debida a vibraciones externas, las cuales son sensibles a la topología de la estructura [65].

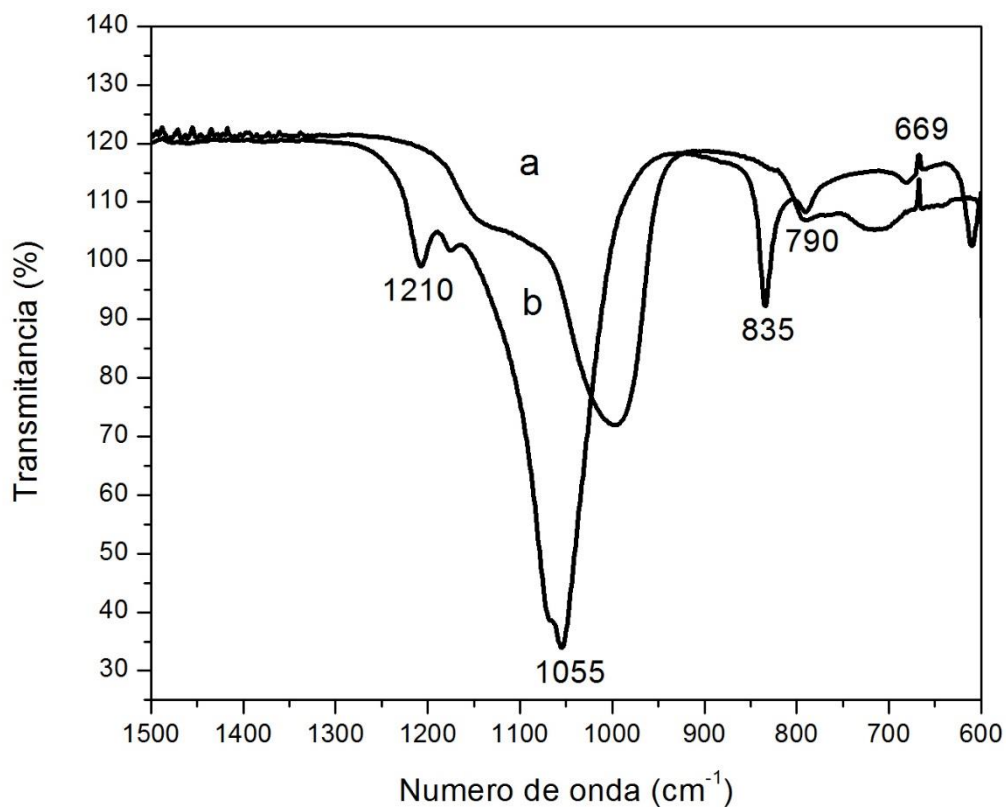


Figura 22. FTIR de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20 Ce/ NaY.

Los espectros FTIR de las muestras de zeolita NaY, 15Ce/NaY y 20Ce/NaY se presentan en la Figura 23, donde, las bandas a 1140 y 1015 cm^{-1} están relacionadas a estiramiento asimétrico de la estructura TO_4 (T=Si, Al), principalmente la banda a 1140 cm^{-1} decrece al añadir cerio, esto podría ser influenciado por la locación de las especies de cerio en los sitios de la zeolita. Las bandas a 790 y 710 cm^{-1} pueden asignarse a estiramiento simétrico, La banda a 570 cm^{-1} está asociada con la vibración del doble anillo, es muy sensible a los cambios estructurales de la zeolita, se ha usado para calcular la relación de Si/Al [60].

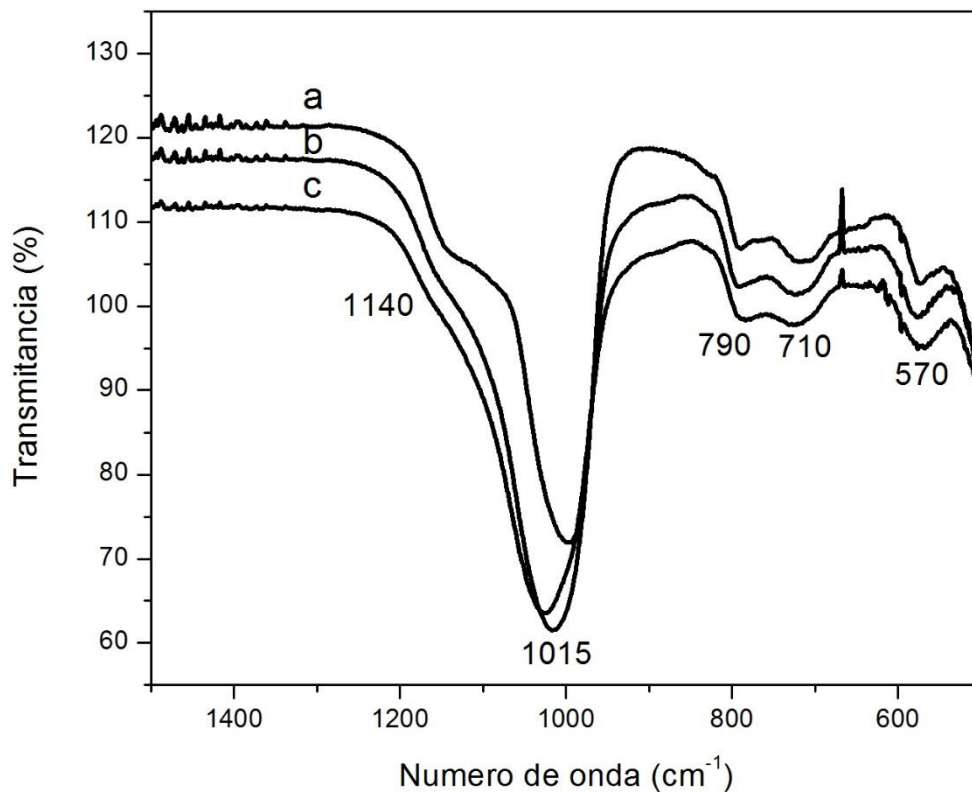


Figura 23. FTIR de: (a) NaY, (b) 15Ce/NaY y (c) 20Ce/NaY.

Algunas de las bandas son referentes vibraciones del enlace Si-O y al mismo tiempo para enlaces Si-O-Ce, por lo tanto por ésta técnica no se puede indicar la incorporación de cerio [66].

En la Figura 24 se presenta el FTIR del CeO₂, [67] se observan bandas en el intervalo de 400 a 400 cm⁻¹, la banda de absorción localizada a 3400 cm⁻¹ corresponde a la vibración de estiramiento de agua y grupos hidroxilo residuales mientras que la banda de absorción a 1630 cm⁻¹ se debe a la flexión de agua asociada. Las bandas complejas observadas en alrededor de 1518, 1350 y 1053 cm⁻¹ son debido a los residuos no deseados en la muestra. La banda a 848 cm⁻¹ corresponde al enlace metal-oxígeno.

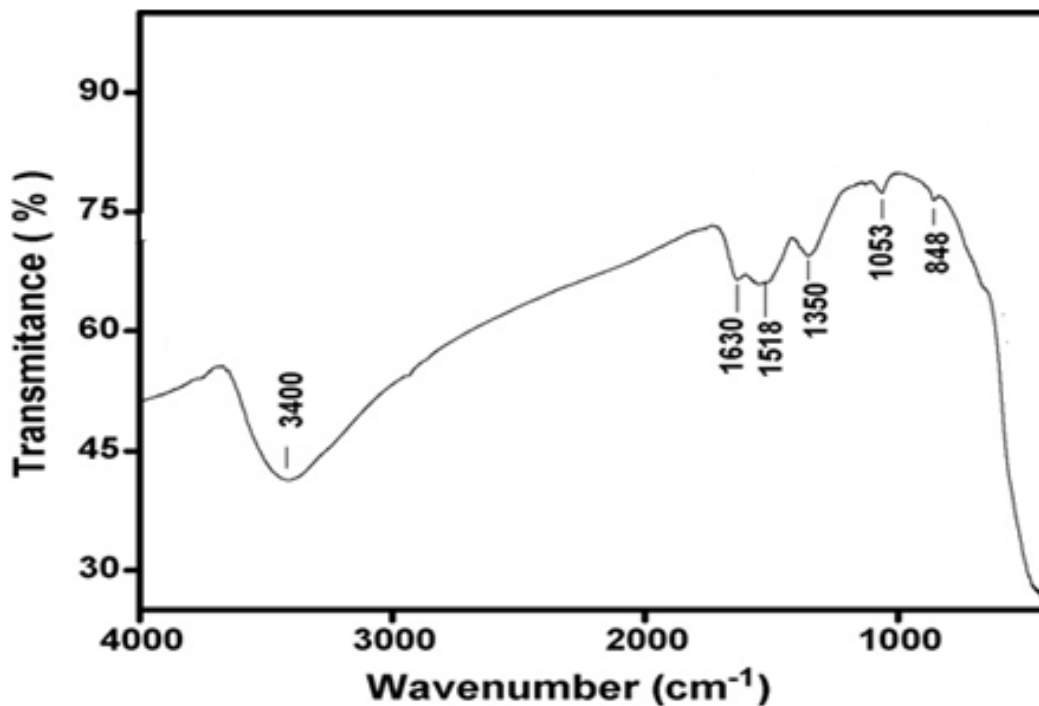


Figura 24. FTIR CeO₂.

3.6 Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las zeolitas NaY y HY se muestran en la Figura 25. Se puede ver que hay una diferencia entre las isothermas, para la zeolita NaY vemos una isoterma del tipo I, típica de un material microporoso y la isoterma de la zeolita HY es de tipo IV, típica de sólidos mesoporosos, donde también se observa una marcada histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden [68]. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. La IUPAC clasifica 4 tipos de histéresis, H1, H2, H3 y H4. Los dos sistemas zeolíticos presentan una histéresis tipo H4. El Tipo H4 es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras. Un rasgo común de muchos ciclos de histéresis es cuando la rama de desorción se une bruscamente con la de adsorción, lo cual conduce al cierre del ciclo, a una

presión relativa independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende de la naturaleza del adsorbible (por ejemplo, para nitrógeno en su punto de ebullición la rama de desorción cae súbitamente alrededor de $P/P_0 = 0.42$), [69]. En la tabla 6 y 7 están los resultados de área superficial y tamaño de poro, la zeolita HY con un diámetro de poro de 20 Å, podemos decir que está en el límite entre micro y meso poros.

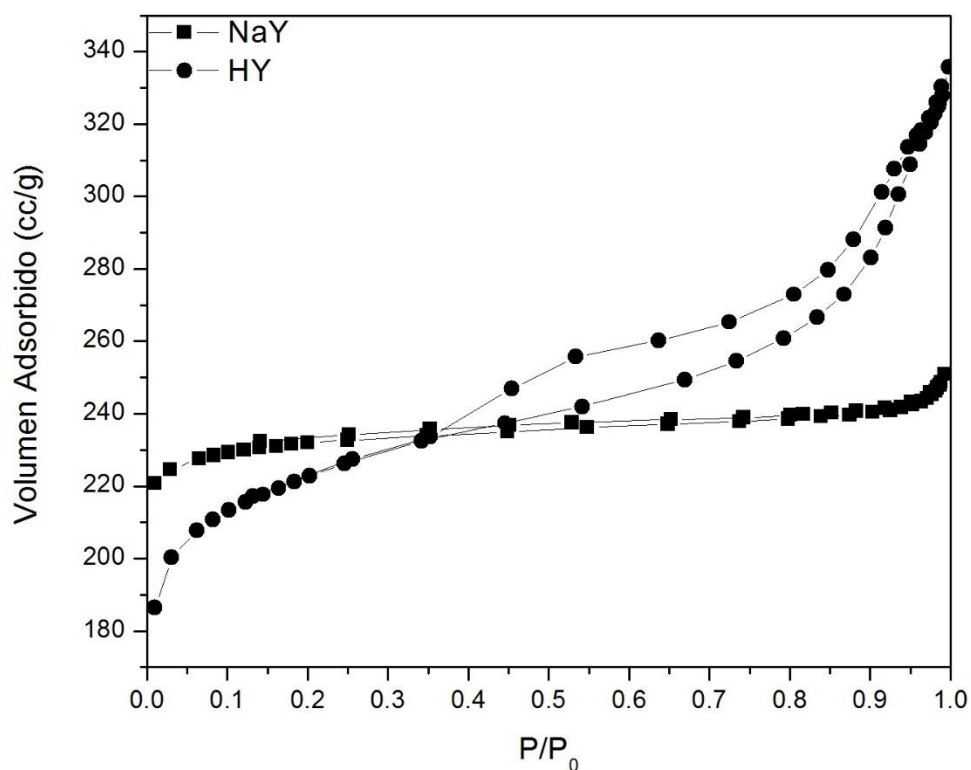


Figura 25. Isotermas de adsorción desorción de (a) NaY y (b) HY.

Las isotermas de adsorción-desorción de NaY, 15Ce/NaY y 20Ce/NaY se muestran en la Figura 26, en todas las muestras exhiben isotermas tipo I, características de materiales microporosos, donde la adsorción de N₂ aumentó rápidamente a baja presión relativa (P/P₀) debido a la adsorción en microporos y la superficie externa. Después de la adsorción de la

monocapa a baja P/P_0 , la absorción de N_2 fue casi constante que indica que el presencia de mesoporos fue insignificante [70].

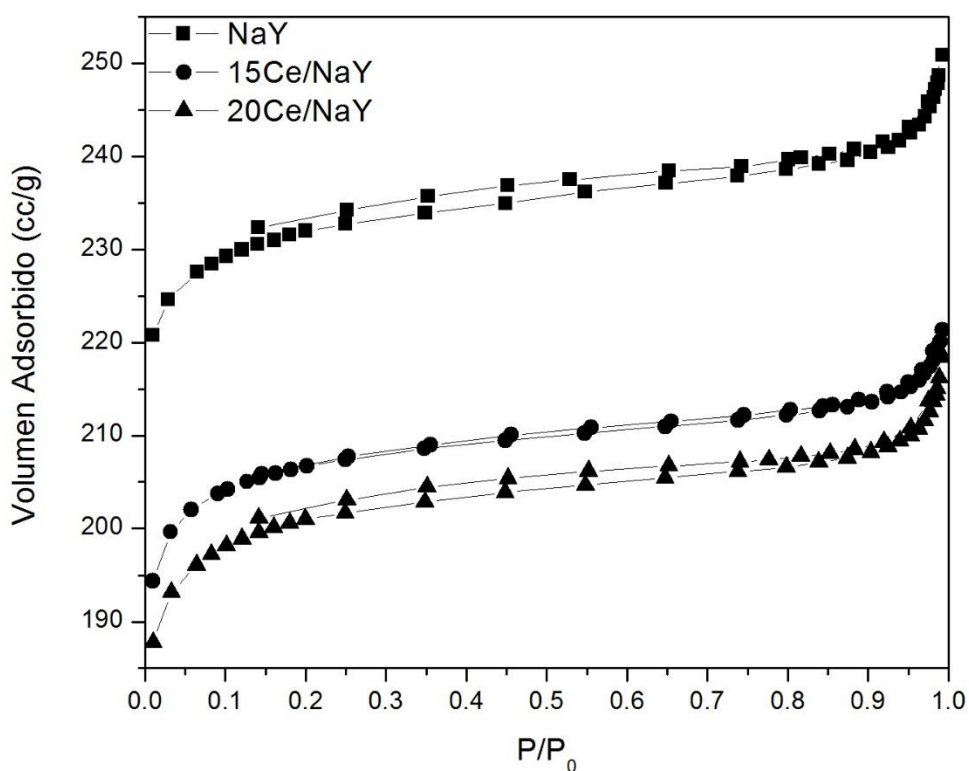


Figura 26. Isotherma de adsorción-desorción de (a) NaY, (b) 15Ce/NaY y (c) 20Ce/NaY.

Para las muestras HY, 15Ce/HY y 20Ce/HY (Figura 27), observamos una gran similitud en todos los casos, las isothermas casi se traslapan, no hubo gran modificación en la forma de la isoterma, solo hay un ligero desplazamiento conforme aumentaba la carga de cerio, disminuyendo la cantidad de N_2 adsorbido para las muestras al 15 y 20% en Ce.

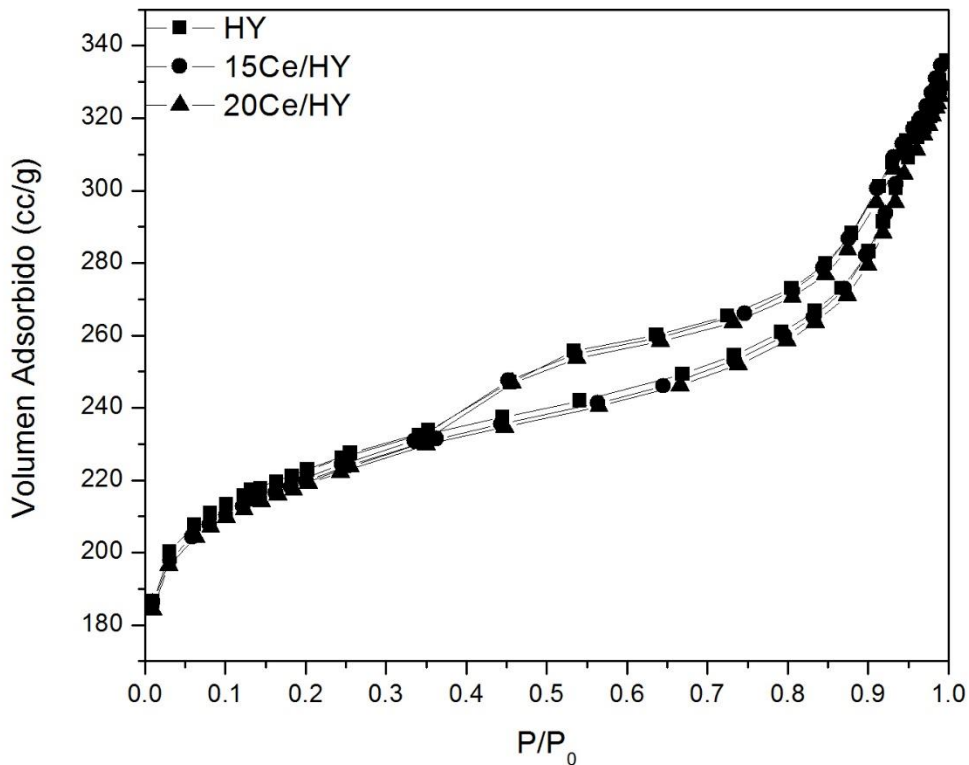


Figura 27. Isothermas de adsorción desorción de: (a) HY, (b) 15Ce/HY y (c) 20Ce/HY

Las distribuciones de diámetros de poro se muestran en las Figuras 28, 29 y 30. En la Figura 28 se muestran las distribuciones de tamaño de poro para las zeolitas NaY y HY, como se puede ver existe una diferencia en las distribuciones, mientras que para la zeolita NaY tenemos una mayor distribución de diámetros a 2 nm o menos, para la zeolita HY encontramos el máximo alrededor de 3 nm y aparece una marcada distribución entre 10 y 30 nm, lo que la identifica como zeolita mesoporosa,

Para la serie de nCe/NaY (Figura 29) observamos una marcada distribución microporosa, propias de la naturaleza de las zeolitas, el máximo de distribución se observa a 2 nm o menos.

Para la serie nCe/HY (Figura 30) vemos que la distribución de diámetros de poro está en el límite micro/meso poros, 2 nm, pero predominan los mesoporos.

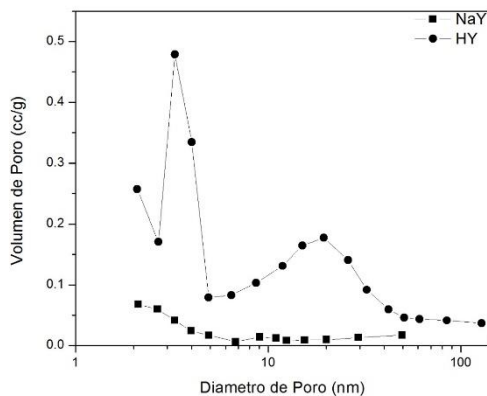


Figura 28. Diámetro de poro BJH de NaY y HY.

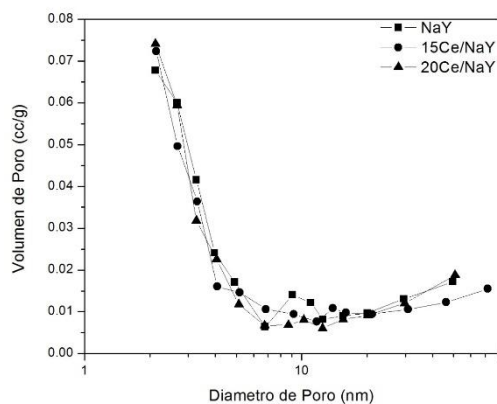


Figura 29. Diámetro de poro BJH muestras nCe/NaY.

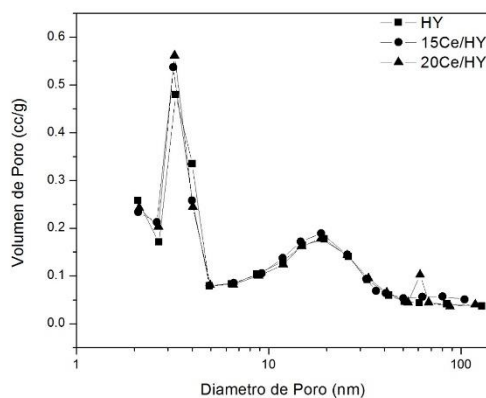


Figura 30. Diámetro de poro BJH muestras nCe/HY.

De la Tabla 6 se observa que el área superficial para la muestra 15Ce/NaY disminuyó respecto a la muestra NaY, esto se debe a que las especies de cerio pudieron haberse depositado en los poros. Los óxidos de cerio tal vez formaron agregados con áreas superficiales menores y esto contribuyó a la disminución del área superficial. La muestra 20Ce/NaY tuvo el mismo efecto, el área superficial disminuyó conforme la carga de cerio aumentó. El diámetro de poro disminuyó en las dos muestras respecto a la zeolita pura, pero la de mayor carga de cerio (20%) se mantuvo constante respecto a la de 15%.

Tabla 6. Características texturales de las muestras nCe/NaY.

Muestra	Area superficial Langmuir (m ² /g)	Díametro de poro (Å)
NaY	1019	15
15Ce/NaY	908	14
20Ce/NaY	885	14

La Tabla 7 muestra las áreas superficiales específicas y diámetros de poro promedio para la serie nCe/HY. Las áreas superficiales disminuyeron conforme aumentó la carga de cerio, pero los diámetros de poro se mantuvieron constantes.

La variación del área superficial en todas las muestras modificadas pueden deberse a las diferencias entre el diámetro atómico del Ce y del H, ya que pudieron intercambiarse en uno de los sitios disponibles para el intercambio iónico de la zeolita, los cuales se encuentran situados en las cavidades de la zeolita y el sitio catiónico con mayor capacidad de intercambio es el sitio II en zeolitas Y, localizado en la gran cavidad, arriba de la cavidad hexagonal, la ocupación de este sitio minimiza la repulsión electrostática, [71]. Durante la preparación de los materiales, también las cargas de los iones intercambiados juegan un papel importante. La zeolita pura es eléctricamente estable con cierta cantidad de iones H⁺, cuando estos se intercambian por iones Ce⁺³ y Ce⁺⁴, el diámetro de poro de la zeolita cambia por efecto del diámetro atómico y la cantidad de iones necesarios para estabilizar la carga, por ejemplo, por cada ion Ce⁺⁴ se necesitan 4 iones H⁺ para estabilizar la carga, pero el radio del cerio es 7.4 veces más grande que el radio del hidrógeno, es por eso que con el intercambio iónico podemos controlar de cierta manera el diámetro de las cavidades de la zeolita.

Tabla 7. Características texturales de las muestras nCe/HY.

Muestra	Area superficial Langmuir (m ² /g)	Díametro de poro (Å)
HY	1001	20
15Ce/HY	986	20
20Ce/HY	985	20

3.7 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 31 a 36 se muestran las micrografías de las zeolitas 15Ce/NaY, 20Ce/NaY, 15Ce/HY y 20Ce/HY. Éste estudio se le realizó también a las muestras de 15Ce/NaY y 20Ce/NaY después de la adsorción de CO₂ en el TPD, con el fin de observar los cambios morfológicos que ocurren después de la adsorción del gas.

En la Figura 31 podemos ver las morfologías de la muestra 15Ce/NaY, las imágenes tienen 10 mil, 80 mil y 30 mil aumentos para las incisos a, b y c respectivamente, se encontraron tamaños de cristal de 115.7, 529.7, 721.9 y 921.5 nm de acuerdo a la imagen c.

En la Figura 32 podemos ver las morfologías de la muestra 20Ce/NaY, las imágenes tienen 10 mil, 80 mil y 30 mil aumentos para las incisos a, b y c respectivamente, se encontraron tamaños de cristal de 121.6, 642.3 y 737.3 nm de acuerdo a la imagen c.

En la Figura 33 tenemos las morfologías de la muestra 15Ce/NaY después del TPD, a los aumentos de 10 mil, 80 mil y 30 mil, se encontraron tamaños de cristal de 532.7, 669.7 y 712.5 nm.

De la figura 34, muestra 20Ce/NaY después del TPD, observamos tamaños de cristal de 369.5 y 564.1 nm.

En la Figura 35 podemos ver las morfologías de la muestra 15Ce/HY, las imágenes tienen 10 mil, 80 mil y 30 mil aumentos para las incisos a, b y c respectivamente, se encontraron tamaños de cristal de 122.8, 410.9, 515.9 y 568.9 nm de acuerdo a la imagen c.

En la Figura 36 podemos ver las morfologías de la muestra 20Ce/HY, las imágenes tienen 10 mil, 80 mil y 30 mil aumentos para las incisos a, b y c respectivamente, se encontraron tamaños de cristal de 191.9, 315.6, 552, 613 y 736.8 nm de acuerdo a la imagen c.

En la Tabla 8 tenemos los resultados simplificados de MEB.

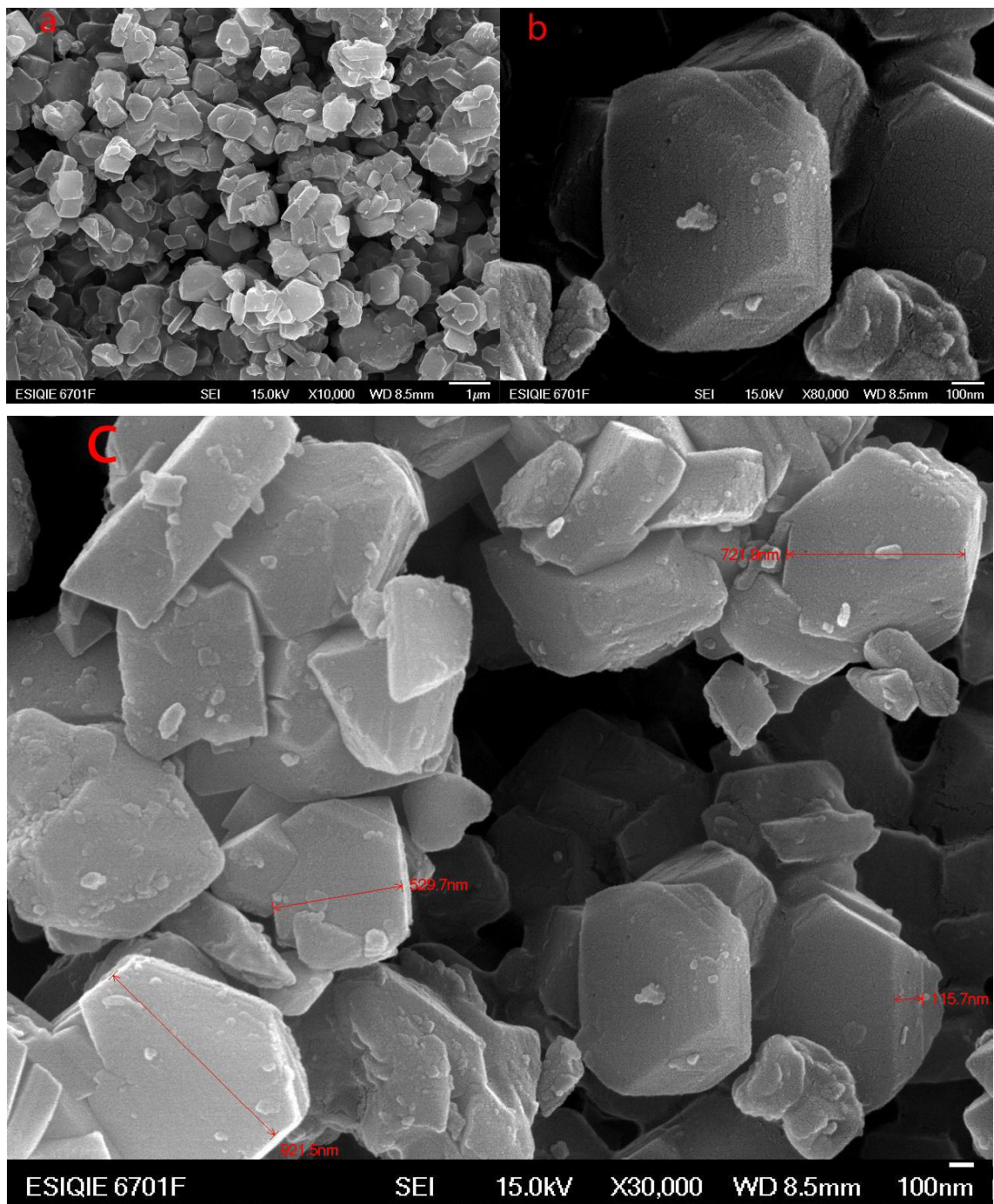


Figura 31. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/NaY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

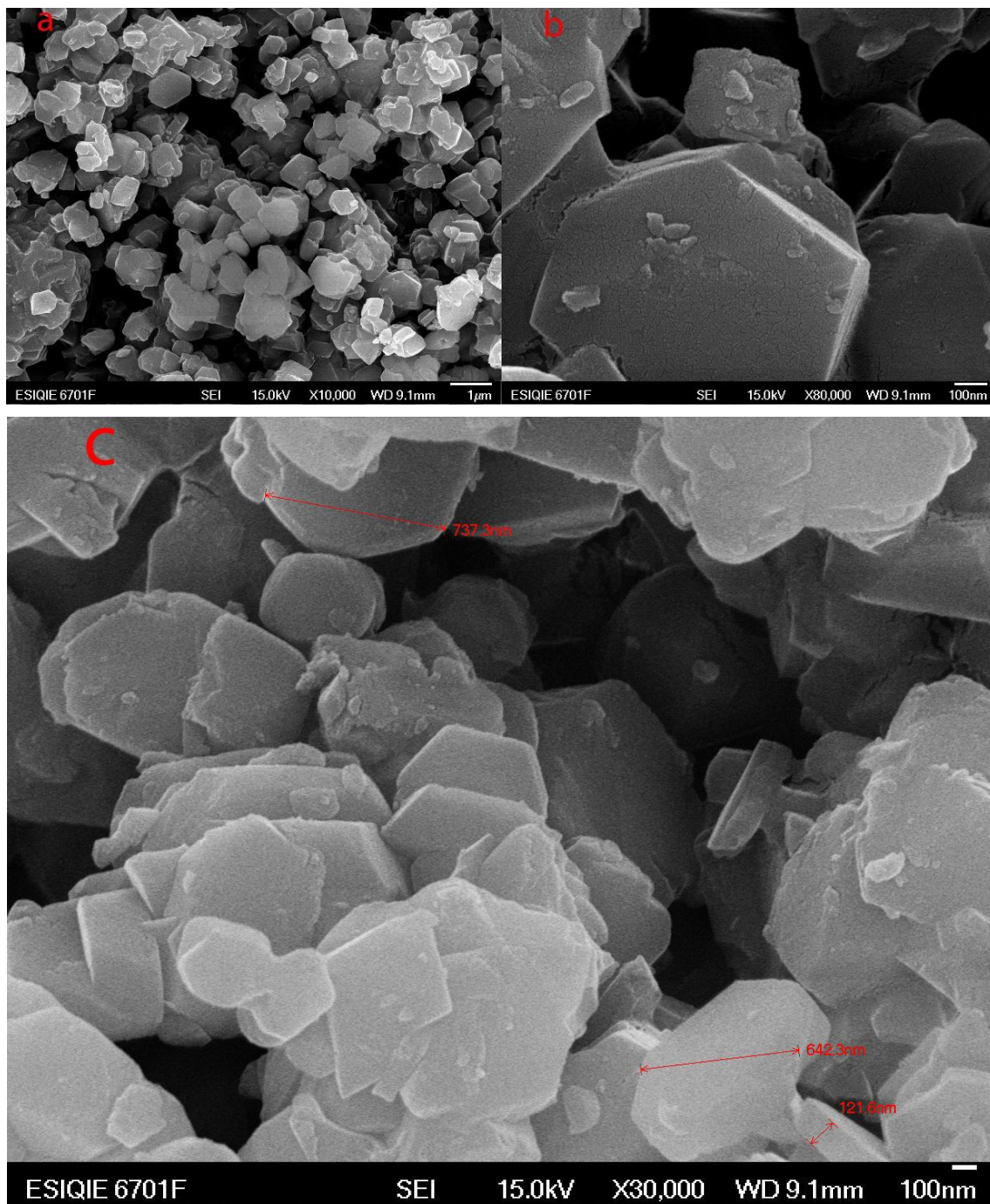


Figura 32. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/NaY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

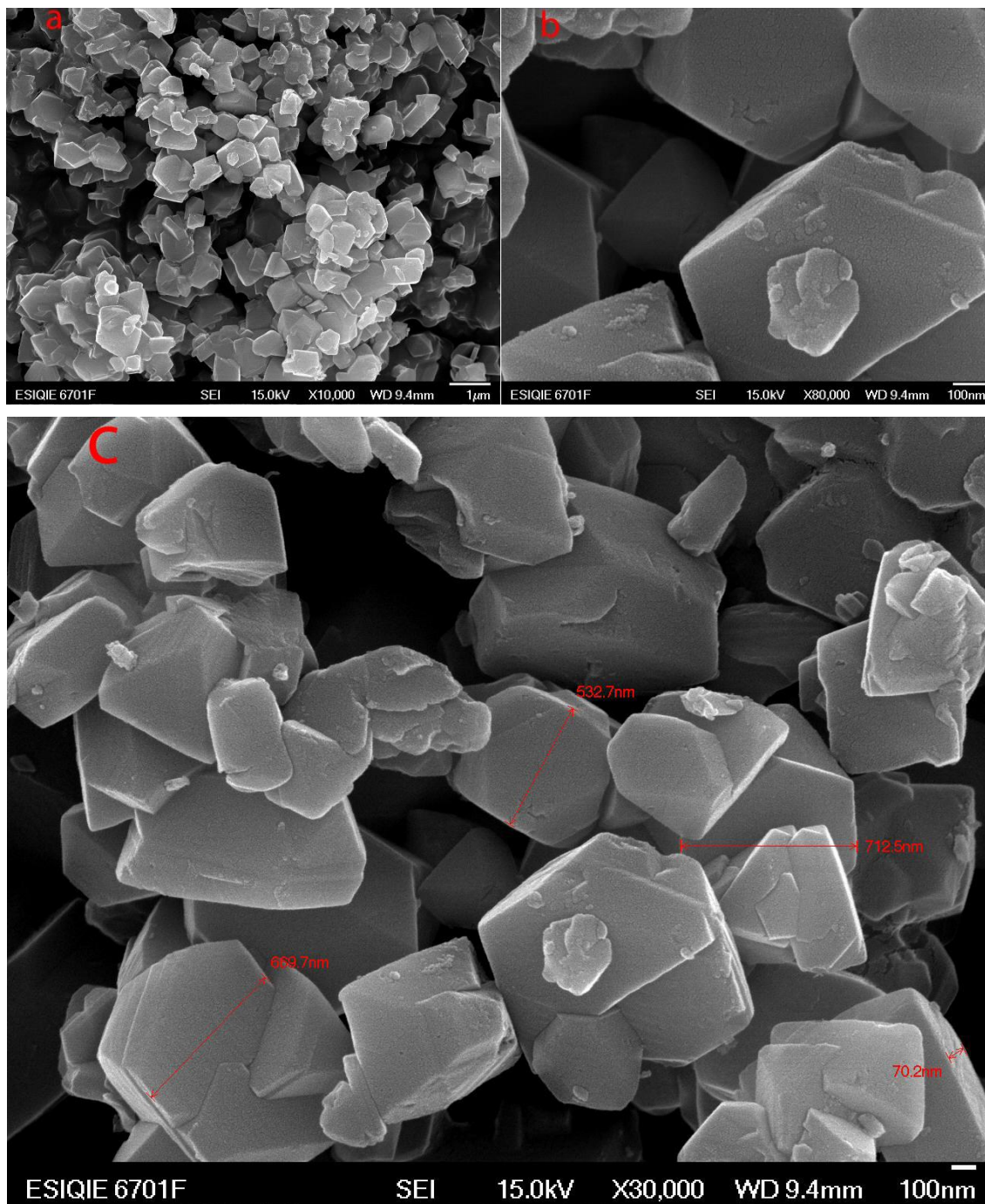


Figura 33. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/NaY TPD. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

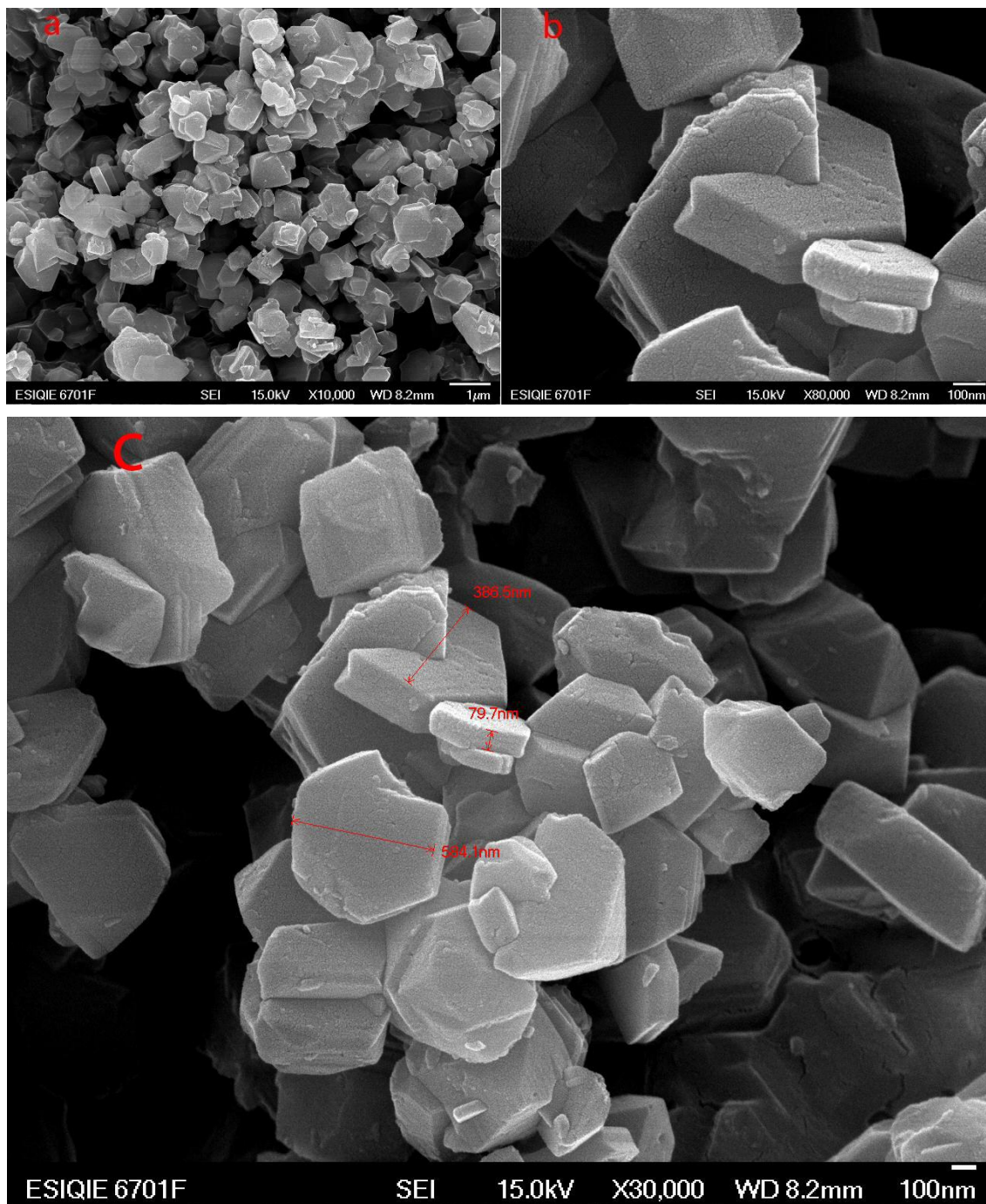


Figura 34. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/NaY TPD. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

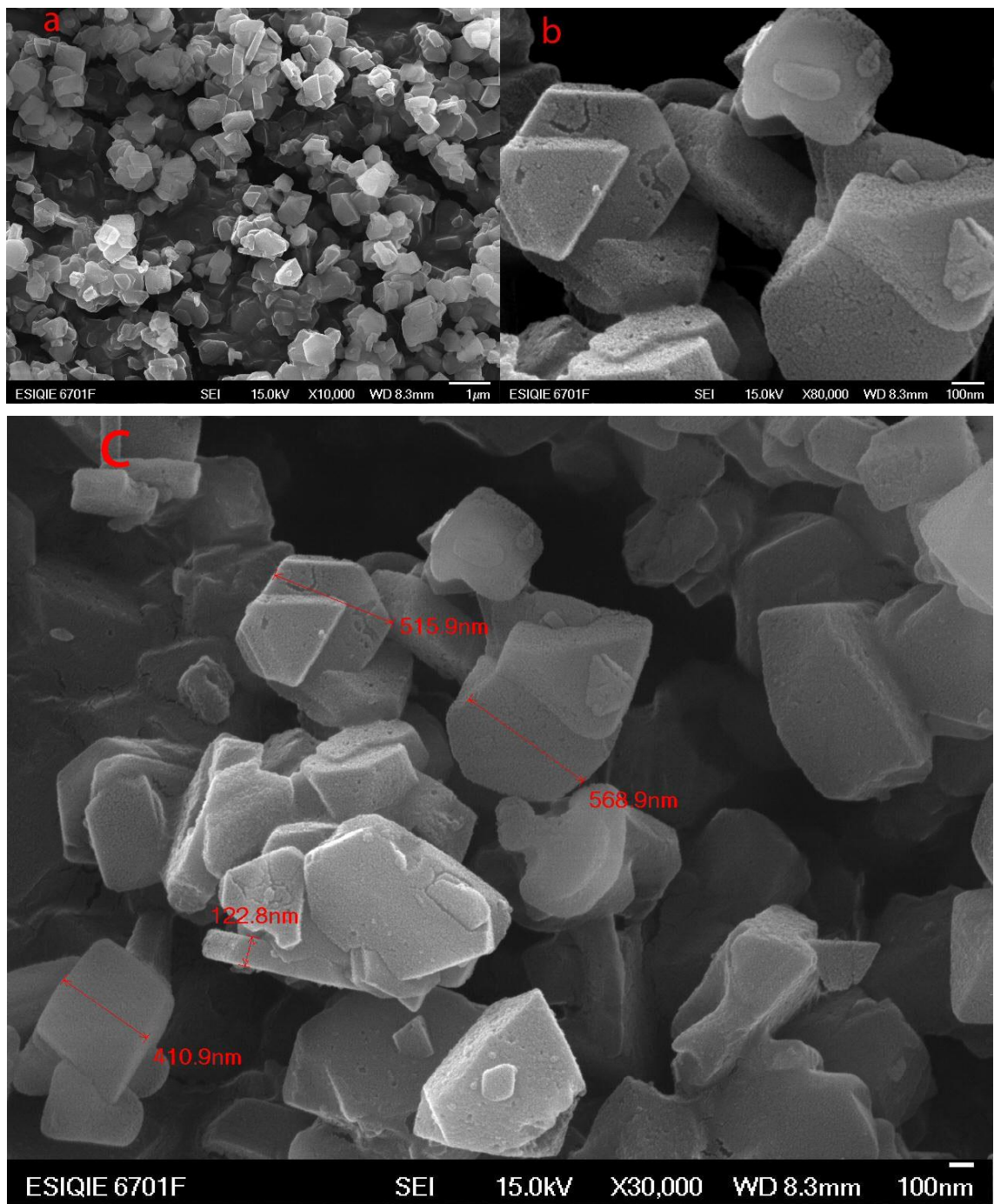


Figura 35. Imágenes SEM para la muestra 15Ce/HY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

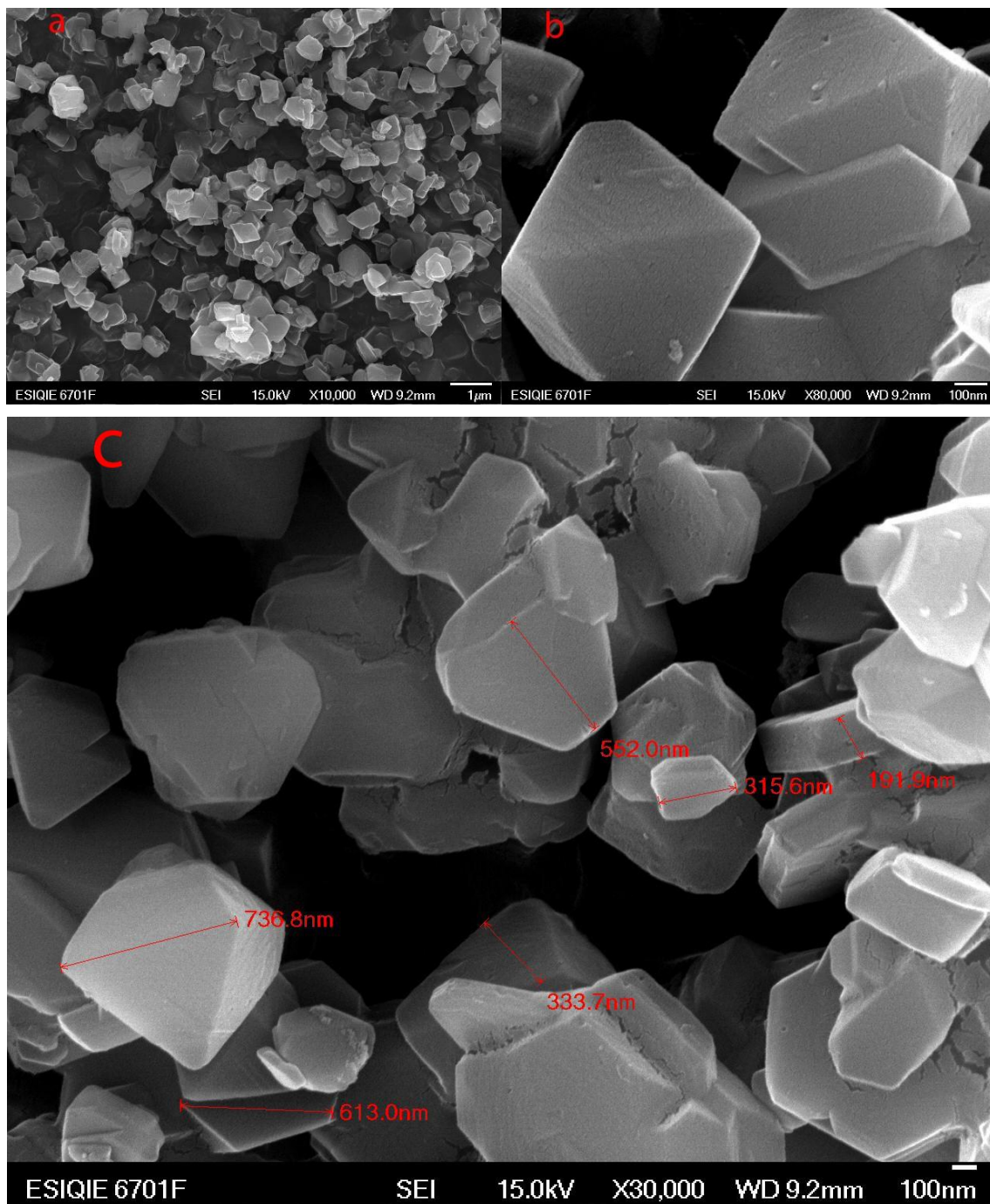


Figura 36. Imágenes SEM para la muestra 20Ce/HY. (a) X10 000, (b) X80 000 y (c) X30 000 aumentos.

Tabla 8. Resumen de SEM

Muestra	Morfologías	Comentarios
15Ce/NaY	Partículas con morfología poligonal, placas hexagonales y angulares	Fracturadas, tamaños mayores a 700 nm, partículas porosas.
15Ce/NaY TPD	Poligonales, placas hexagonales y angulares	Aglomerados de partículas pequeñas en partículas grandes, partículas porosas.
20Ce/NaY	Poligonales, placas hexagonales y angulares	Partículas porosas y fracturadas
20Ce/NaY TPD	Poligonales Placas hexagonales y angulares	Partículas porosas y fracturadas
15Ce/HY	Poligonales, algunas hexagonales angulares	Fracturas en los polvos
20Ce/HY	Poligonales, algunas hexagonales, angulares, porosas.	Morfologías bien definidas como cubooctaedros

3.7.1 EDS resultados

Los espectros EDS se muestran en la Figura 37 y los porcentajes en la Tabla 9, donde se muestra que los principales elementos químicos de la zeolita (Na, Al y Si) están presentes junto con el elemento que se impregnó, el Ce. El porcentaje encontrado de cerio es muy cercano al valor añadido (15 y 20%), el aumento de porcentaje puede ser debido al proceso de preparación, durante la agitación, cierta cantidad de zeolita quedó adherida al recipiente donde se agitaba.

Tabla 9. Resultados EDS

Elemento	%Peso de			
	15Ce/NaY	20Ce/NaY	15Ce/NaY TPD	20Ce/NaY TPD
Na K	7.44	4.89	8.44	5.02
Al K	17.68	17.03	17.73	17.04
Si K	58.73	55.47	59.5	55.78
Ce L	16.14	22.61	14.67	22.15

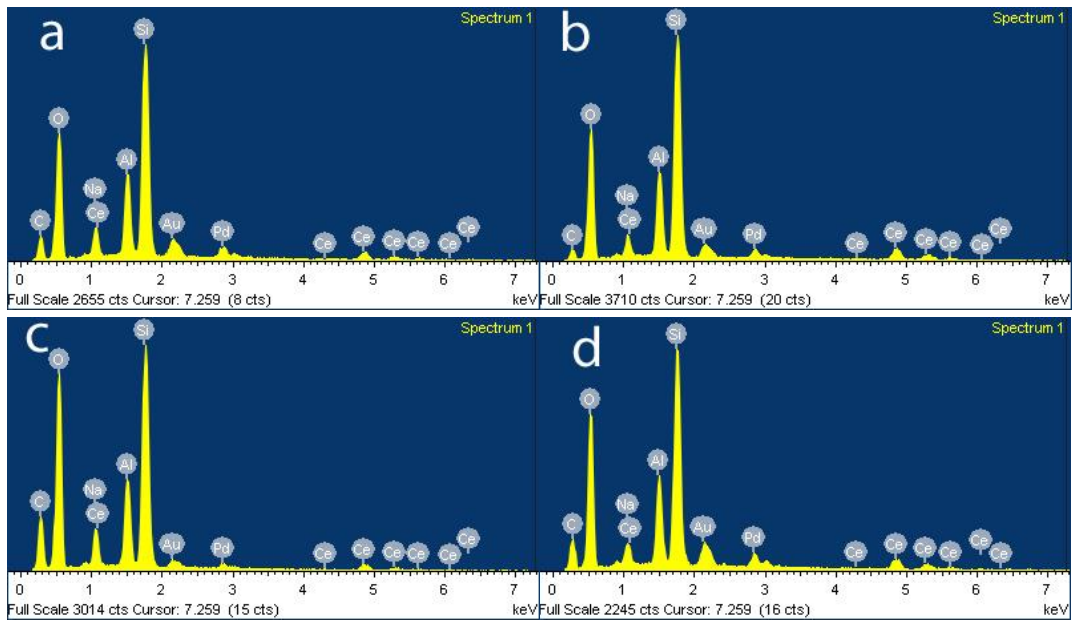


Figura 37. Espectros EDS para las muestras; (a) 15Ce/NaY, (b) 20Ce/NaY, (c) 15Ce/NaY TPD y (d) 20Ce/NaY TPD.

3.8 Desorción a Temperatura Programada de CO₂ (TPD- CO₂)

La temperatura a la cual las especies son adsorbidas de la superficie de un sólido calentado obviamente refleja la fuerza del enlace superficial, a mayor temperatura el enlace es más fuerte.

Cuando la muestra es calentada, el gas preadsorbido se desorbe progresivamente, y algunas veces se descompone. Con el incremento de la temperatura, la velocidad de desorción crece, llega un máximo y finalmente regresa a cero. Un espectro de adsorción se obtiene de la concentración del gas desorbido en función de la temperatura. El área bajo los picos del TPD es proporcional al número de sitios donde se ha adsorbido del CO₂.

El procedimiento consiste en cargar determinada cantidad de muestra, 100 mg en nuestro caso, hacer un pretratamiento a 250 °C con una corriente de un gas inerte (Ar) por 30 min para eliminar impurezas y gases adsorbidos del ambiente, posteriormente se hace la saturación con CO₂ a una temperatura de 100 °C por una hora, como paso final el CO₂ adsorbido se desorbe elevando la temperatura hasta 600 °C con un flujo de Ar como gas de arrastre. Todos los flujos de los gases se mantiene a 50 cm³/min.

Los resultados se muestran en la siguiente gráfica de donde podemos caracterizar los sitios básicos de acuerdo a la temperatura donde se encuentra el máximo de desorción para cada pico (T_D). La basicidad de un catalizador está en función de la temperatura a la cual está el máximo de desorción., entonces hay sitios débiles (T_D < 400 °C), medios (T_D entre 400 y 600 °C) y fuertes (T_D entre 600 y 900 °C) [72]. Otro dato que obtenemos del TPD es la capacidad de adsorción de CO₂, la cual está en función del área bajo la curva la señal.

En la Figura 38 se muestran los perfiles de TPD-CO₂ para la serie nCe/NaY Para la muestra de zeolita pura (a), tenemos el máximo de pico a 250 °C asociado a sitios débiles de adsorción que la zeolita presenta debido a la porosidad y las características básicas débiles. En el caso particular de la muestra de composición 15% de cerio, se presenta 2 inflexiones de los picos, el primero corresponde a una temperatura de 250 °C, asociado con sitios de adsorción débiles que presenta la zeolita, modificados por la adición de cerio y un ligero pico a 600 °C, asociado a sitios de adsorción medios que se relacionan a la basicidad del CeO₂. Para la muestra 20Ce/NaY se mantiene el pico de desorción a 250 °C, y el segundo pico, alrededor de 650

°C, se incrementa ligeramente respecto a la muestra 15Ce/NaY, manteniéndose una correlación entre cantidad de cerio e intensidad de sitios básicos.

Si bien es cierto que no existe un umbral que diferencie entre la quimisorción y la fisisorción, la diferencia de temperatura entre los picos de desorción para los dos sitios básicos encontrados en las muestras modificadas al 15 y 20% en cerio, nos hace pensar que existe una interacción química entre el CO₂ y la superficie del CeO₂, trabajos previos [73, 33, 74] han mostrado que el CO₂ se adsorbe físicamente debido a interacciones débiles con el soporte y químicamente debido a la formación de diferentes tipos de carbonatos en la superficie del CeO₂.

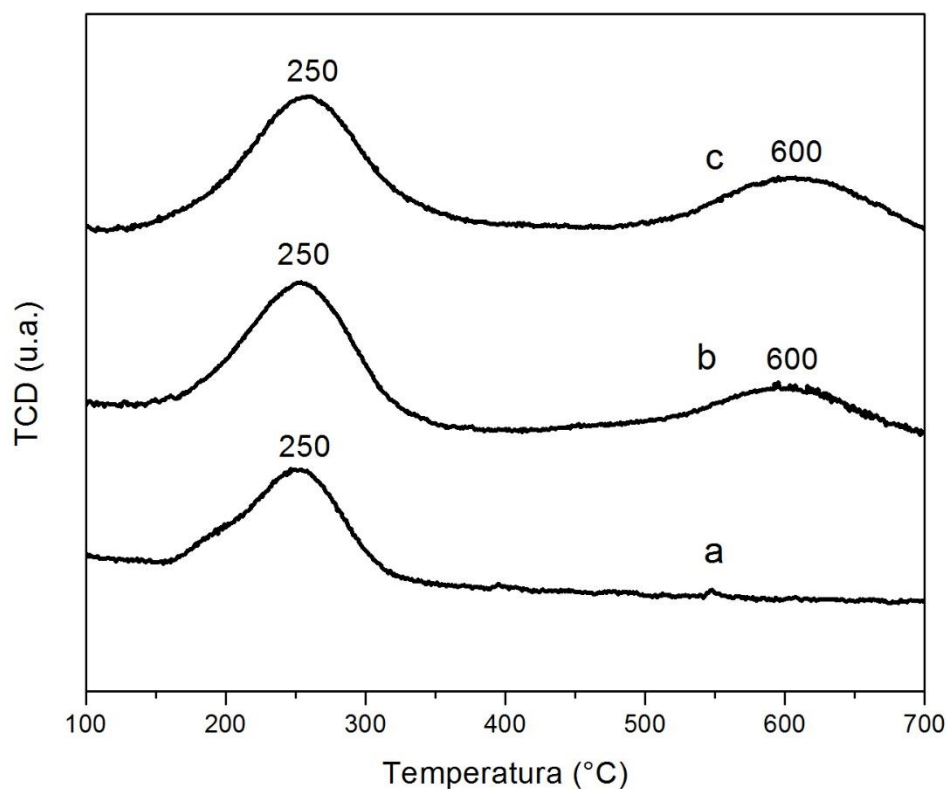


Figura 38. TPD-CO₂ de: (a) NaY, (b) 15Ce/ NaY y (c) 20Ce/ NaY.

De la serie de muestras nCe/HY, Figura 39, para la muestra de zeolita pura (a) tenemos el máximo de pico alrededor de 160°C asociado a sitios débiles de adsorción que la zeolita

presenta debido a la porosidad y las características básicas débiles. En el caso de la muestra de composición 15% de cerio, se presenta 2 inflexiones de los picos, muy cercanas a la temperatura a la cual se dio el máximo de desorción para la muestra (a), esto quiere decir que hubo una modificación en los sitios básicos débiles de la zeolita por la adición de cerio, los picos están, el primero a 140 °C y el segundo a 270 °C aproximadamente. Para la muestra (c) vemos una diferencia también respecto a la muestra (a), pero solo encontramos un pico a 127 °C.

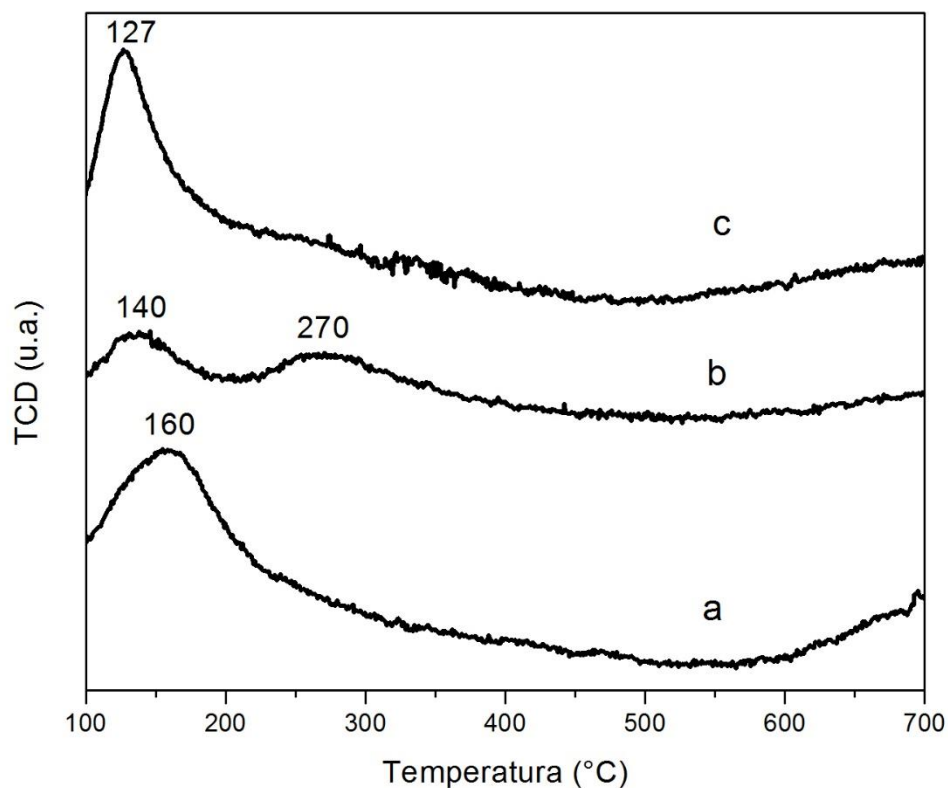


Figura 39. TPD- CO₂ de: (a) HY, (b) 15Ce/HY y (c) 20 Ce/HY.

3.8.1 Integración de picos

El área de cada pico (Tabla 10) se obtuvo mediante un software que utiliza el método de los trapecios (Apéndice B). Como la cantidad de CO₂ adsorbida por las muestras está en función

de estas áreas, comparando estos datos, podemos decir que la serie de muestras que obtuvo mejor capacidad de adsorción de CO₂ son las muestras soportadas en zeolita NaY y dentro de estas, la 20Ce/NaY fue la mejor, entonces hasta este porcentaje, 20%, la capacidad de adsorción se eleva a mayor carga de cerio, algo que no sucede para las muestras Ce/HY, la cantidad de gas adsorbida fue mayor para la muestra sin cerio y menor fue para la muestra 15Ce/HY.

Tabla 10. Capacidades de captura de CO₂ en las muestras.

Muestra	Área			Gramos de muestra	CO ₂ adsorbido (cc/g)
	Pico 1	Pico 2	Total		
NaY	0.26283	-	0.26283	0.108	2.43361111
15Ce/NaY	0.39194	0.12821	0.52015	0.111	4.68603604
20Ce/NaY	0.41299	0.8114	0.59413	0.119	4.99268908
HY	0.09868	-	0.09868	0.110	0.89709091
15Ce/HY	0.03067	0.03331	0.06398	0.113	0.56619469
20Ce/HY	0.09094	-	0.09094	0.105	0.86609524

3.9 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de CO₂ en las muestras sometidas al TPR, se realizó el análisis con las mismas condiciones para todas las muestras, de ésta manera sabremos cuál de los dos estados de oxidación del cerio es la más favorable para la adsorción de CO₂.

La reducción a temperatura programada (TPR) determina el número de especies reducibles presentes en el catalizador y revela la temperatura a la cual la reducción ocurre. Un aspecto importante del TPR es que la muestra no necesita tener ninguna característica especial a excepción de especies metálicas reducibles. El análisis TPR empieza con un flujo de gas (H₂ en Ar) a través de la muestra, a temperatura ambiente. Mientras el gas fluye, la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo manteniendo una rampa de 10 °C/min, mientras que el consumo de H₂ por adsorción o reacción es monitoreado. Las siguientes Figuras (40 a 42) muestran los perfiles de TPR para las zeolitas-Y modificadas con cerio.

En la Figura 40 se muestra el TPR del CeO_2 obtenido por la calcinación del $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la temperatura a la cual se reduce el CeO_2 a Ce_2O_3 es 462°C aproximadamente, esto sirve para comparar esta temperatura de reducción con las resultantes en las zeolitas modificadas.

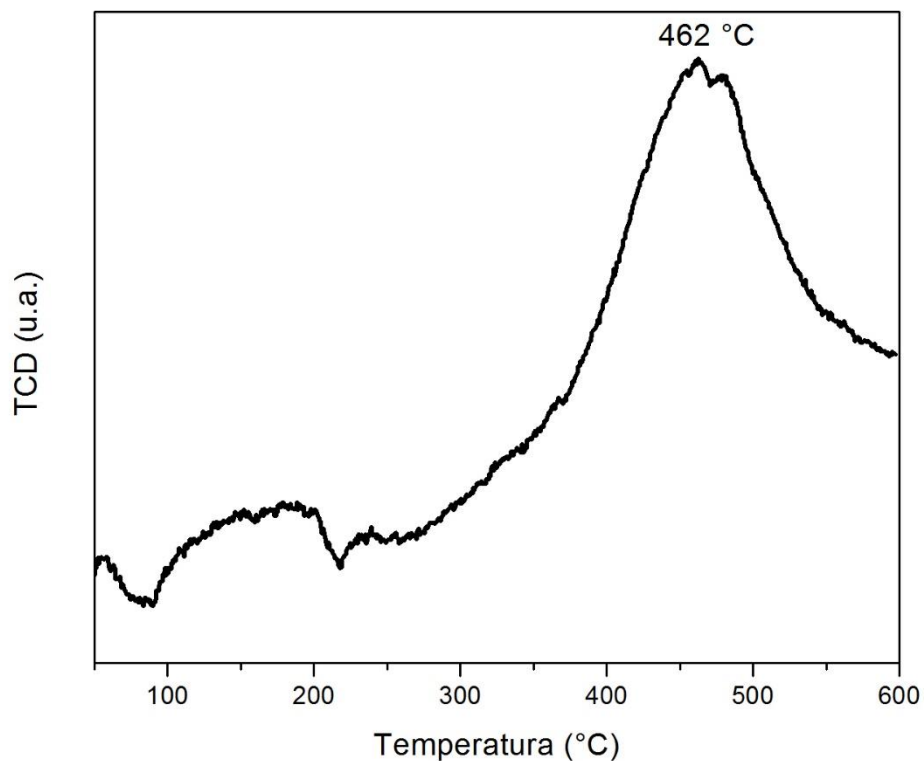


Figura 40. TPR del CeO_2 .

En la Figura 41 tenemos los TPR de la serie nCe/NaY y observamos un máximo de la señal del TCD prácticamente a la misma temperatura en las muestras modificadas con cerio, para la zeolita pura no encontramos especies reducibles, lo cual queda comprobado en el TPR, no hay señal relevante que indique la reducción de alguna especie en la zeolita, si bien es cierto que la zeolita está formada por óxidos de aluminio y silicio, estos óxidos forma una estructura en conjunto de gran estabilidad que evita la deducibilidad de los óxidos.

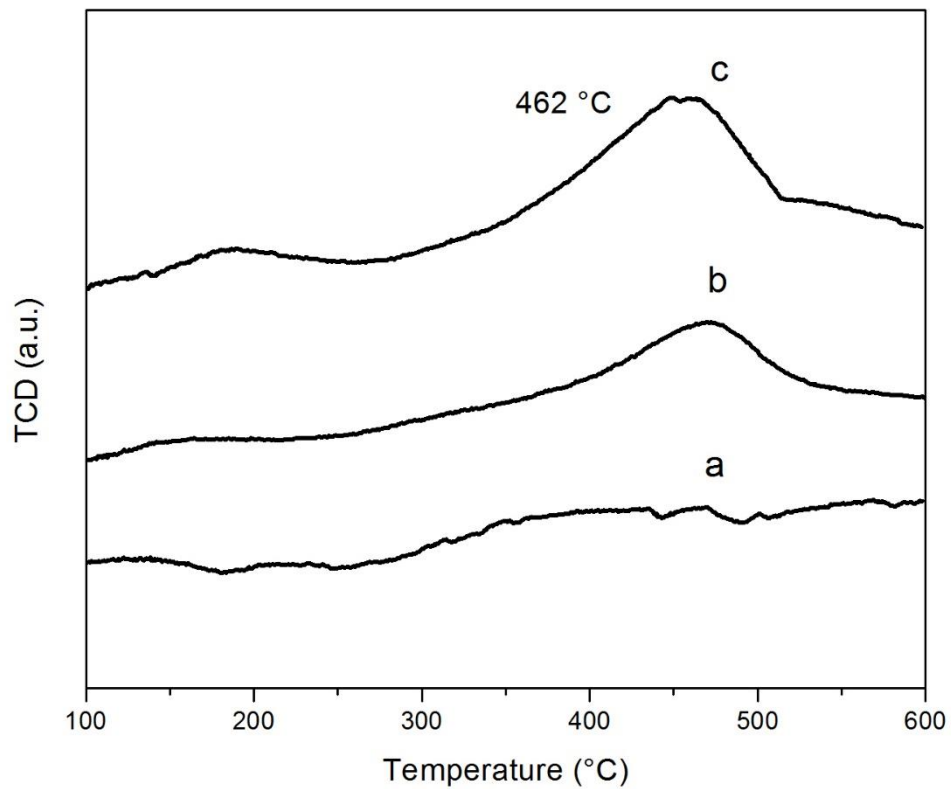


Figura 41. TPR's para: a) NaY, b) 15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.

En las muestras basadas en la zeolita HY, Figura 42, prácticamente no encontramos señal alguna de consumo de hidrógeno, esto se debe a la falta de especies de óxidos en el sistema, como en otras técnicas lo hemos visto, el cerio se encuentra casi en su totalidad intercambiado en la zeolita, por tal motivo no puede haber alguna reducción.

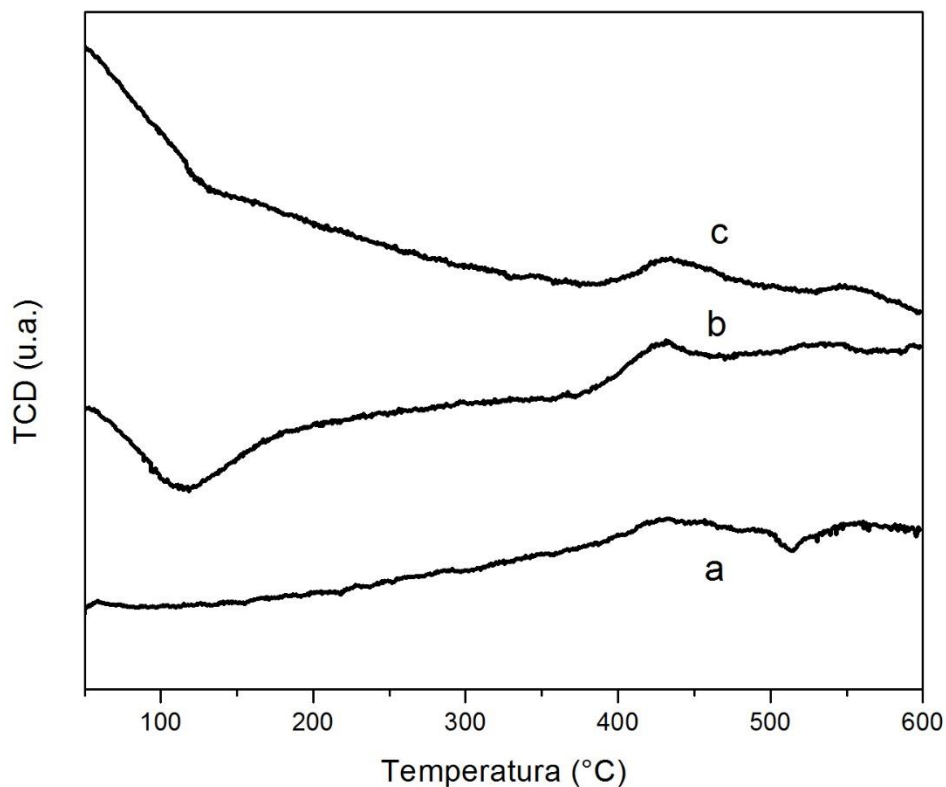


Figura 42. TPR's para: a) HY, b) 15Ce/HY y c) 20Ce/HY.

3.9.1 TPD de las muestras reducidas

La evaluación de las muestras reducidas se realizó bajo las mismas condiciones a las muestras oxidadas, es decir, temperatura de saturación de 100 °C, se empleó 100 mg de catalizador, los flujos de gases se mantuvieron a 50 ml/min y la rampa de temperatura a 10 °C/min.

En este caso la capacidad de adsorción de CO₂ disminuyó considerablemente, incluso la señal que está relacionada con la fisisorción de CO₂ en las cavidades de la zeolita, que representa sitios básicos débiles a la temperatura de 250 °C, Figura 43, disminuyó para la zeolita pura, probablemente debido a el colapso de la estructura, en las muestras con contenido de cerio (15 y 20%), estos sitios básicos desaparecieron completamente, pero en

la muestra 20Ce/NaY, permanece una distribución de sitios básicos fuertes (>600 °C) que son debidos al CeO₂.

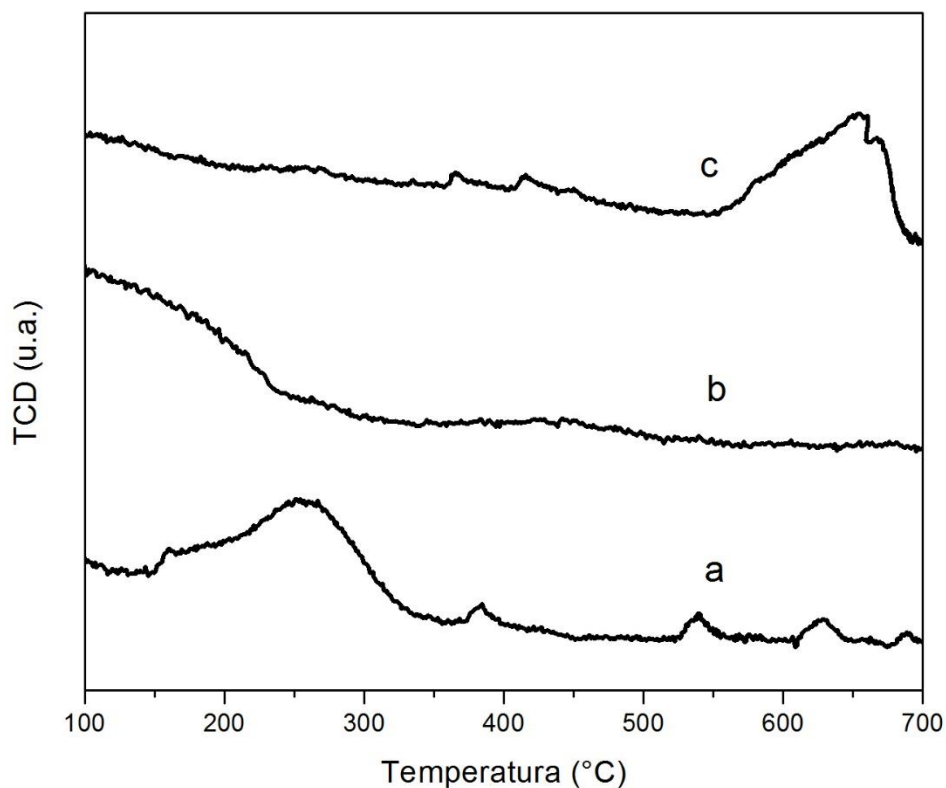


Figura 43. TPD-CO₂ muestras reducidas de: a) NaY, b) 15Ce/NaY y c) 20Ce/NaY.

Para las muestras de nCe/HY, Figura 44, observamos algo parecido, la señal del TPD de los sitios básicos débiles de la zeolita pura a T=160°C desaparece totalmente después del TPR, pero para la zeolita modificada con cerio, se observa una ligera señal, lo cual sugiere que la estructura se conserva de mejor manera comparada con la zeolita NaY.

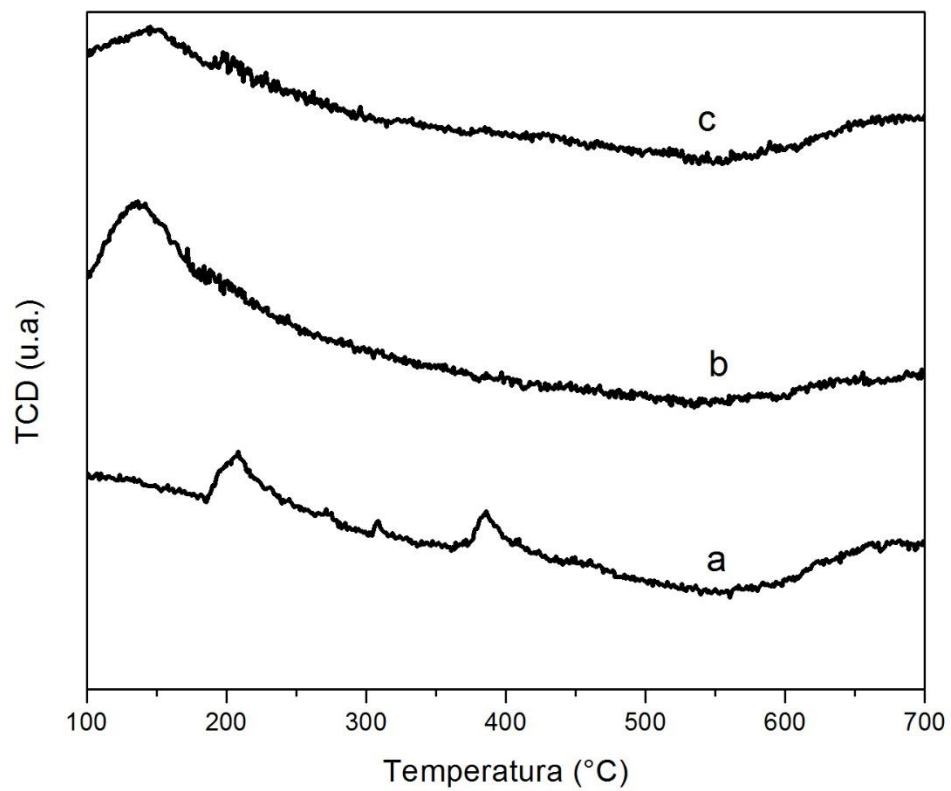


Figura 44. TPD-CO₂ muestras reducidas de: a) HY, b) 15Ce/HY y c) 20Ce/HY.

Conclusiones

- Todos los materiales obtenidos fueron capaces de adsorber CO_2 a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica.
- La fisisorción de CO_2 se da por las propiedades adsorptivas de este tipo de zeolitas previamente comentadas en el Capítulo I, la señal de fisisorción de CO_2 se dio a una temperatura igual a $240\text{ }^\circ\text{C}$ para la serie de muestras nCe/NaY y alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$ par la serie nCe/HY.
- Las zeolitas modificadas con Ce de la serie nCe/NaY fueron capaces de quimisorber CO_2 a la temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, esto debido a la fuerte interacción entre los sitios básicos del CeO_2 formado en la superficie de la zeolita y el CO_2 .
- En la serie nCe/HY el cerio adicionado se intercambi6 por los iones H^+ de la zeolita HY, por lo que la formación de CeO_2 fue mínima o nula, el TPR nos da muestra de ello, no existe señal relevante que pueda indicarnos la reducción del CeO_2 .
- En los perfiles de TPD- CO_2 para las muestras nCe/HY no se detectaron sitios básicos medios y fuertes, como pudo verse para la serie nCe/NaY a la temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$.
- En las isotermas de adsorción/desorción se observa que las muestras basadas en la zeolita HY presentaron poca modificación, las zeolitas al 15 y 20% en Ce son muy similares a la zeolita pura HY. Las isotermas de las muestras basadas en la zeolita NaY mostraron que la forma de la isoterma se conserv6 en las muestras modificadas, s6lo hubo una disminuci6n en la cantidad de N_2 adsorbido al aumentar la cantidad de cerio.
- El 6rea superficial espec6fica para todas las muestras disminuy6 conforme aument6 la carga de cerio debido a la incorporaci6n de las especies de cerio en las zeolitas, la obstrucci6n de poros de la zeolita pudo haber causado la disminuci6n del 6rea superficial.
- Las diferencias entre las capacidades de adsorción entre las zeolitas puras, NaY y HY, puede deberse a la relaci6n Si/Al, para la zeolita NaY es de 2.55 y para la zeolita HY es de 15, como se coment6 en el cap6tulo I, la acidez est6 en funci6n de la relaci6n Si/Al y el CO_2 al ser un 6xido 6cido, tiene la facilidad de adsorberse en superficies b6sicas, por lo que la zeolita NaY tiene mayor afinidad para capturar el gas debido a una menor relaci6n Si/Al.

- La capacidad de adsorción de CO₂ se vio favorecida al agregar Ce a la zeolita NaY, mostrando capacidades de adsorción 2.433, 4.686 y 4.992 cc/g para las muestras NaY, 15Ce/NaY y 20Ce/NaY respectivamente. Para la zeolita HY ocurrió lo contrario, la muestra que obtuvo la mayor capacidad de adsorción fue la zeolita pura, con una capacidad de adsorción de 0.897 cc/g.
- Las muestras reducidas obtuvieron señales del TCD para la desorción del CO₂ muy débiles, por lo tanto estas muestras presentan una capacidad de adsorción muy baja.
- Trabajos previos han mostrado que la adsorción de gases generalmente disminuye con el aumento de la temperatura, especialmente la fisisorción, la mayoría de las publicaciones han reportado capacidades de adsorción a temperaturas bajas (ambiente), en este trabajo se utilizó una temperatura de 100 °C, por lo que los valores obtenidos para el CO₂ adsorbido son aceptables para la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de adsorción.

Trabajo a futuro

- Seguir sintetizando y modificando absorbentes potenciales para mejorar el rendimiento, en términos de capacidad, tiempo de ciclo y durabilidad multiciclo.
- Empelar otras técnicas de análisis acopladas al TPD que sean capaces de analizar los productos y estudiar de esta manera el tipo de quimisorción del CO₂, tales técnicas pueden ser FTIR y espectroscopia de masas.
- Extensión de este trabajo para obtener otros datos importantes y necesarios para una posterior aplicación de la tecnología, tales datos pueden ser cinética de adsorción, obtención de las isothermas de adsorción de CO₂, estudiar la regeneración de los materiales, entre otros.
- De previos trabajos en los que se han utilizado zeolitas o zeolitas modificadas, obtener el mejor o los mejores sistemas y aplicarlos a una planta piloto para conocer el comportamiento de la adsorción de CO₂ a una escala mayor y a condiciones más realistas.

Referencias

- [1] E. Kennedy, «What Climate Change Changes: Controversy, Knowledge, and the Politics of Carbon Futures,» *Geopolitics*, pp. 718-725, 2012.
- [2] G. S. S. Mufti, "Solar-geomagnetic activity influence on Earth's climate," *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, p. 1607–1615, 2011.
- [3] P. Olivier, "Trends in global CO₂ emissions: 2013 report," European commission, Netherlands, 2013.
- [4] C. Marcello De Falco, CO₂: A Valuable Source of Carbon, London: Springer, 2013.
- [5] L. M. Bert Metz, Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. IPCC, New York: Cambridge university press, 2005.
- [6] C. T. Neil hirst, CO₂ capture and storage. A key carbon abatement option, Paris: OECD, 2008.
- [7] R. César Bartolomé M., "Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ en la industria del cemento," Agrupación de fabricantes de cemento de España, Madrid, 2011.
- [8] S. H. Tomita T, "Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane," *Microporous mesoporous materials*, pp. 71-76, 2004.
- [9] M. F. Merel J, "Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite," *Environmental progress*, pp. 327-333, 2006.
- [10] H. R. Bonenfant D, "Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites," *Science and technology in advanced materials*, pp. 1-7, 2008.
- [11] W. A. M. I. Page SC, "Carbon capture and storage: fundamental thermodynamics and current technology," *Energy policy*, pp. 14-24, 2009.

- [12] L.W. K. Chen J, "High pressure CO₂ adsorption on polymer derived carbon molecular sieve," *Journal of chemical engineering*, pp. 2-4, 2008.
- [13] W. R. Yazaydin AO, "Enhanced CO₂ adsorption in metal-organic frameworks via occupation of open-metal sites by coordinated water molecules," *Chemistry of Materials*, pp. 25-30, 2009.
- [14] W. P. Deroche I, "Adsorption of carbon dioxide on SAPO STA-7 and ALPO-18: grand canonical ensemble monte carlo simulations and microcalorimetry measurements," *Adsorption*, pp. 7-13, 2008.
- [15] L. Y. Yang Q, "Kinetics of carbon dioxide sorption on perovskite type metal oxides," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 2-10, 2006.
- [16] J. A. V. P. Scott Northrop, "The CFZ™ process: A cryogenic method for handling high-CO₂ and H₂S gas reserves and facilitating geosequestration of CO₂ and acid gases," *Energy Procedia*, vol. 1, p. 171–177, 2009.
- [17] R. G. Arunkumar Samanta, "Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review," *American Chemical Society*, pp. 1438-1463, 2011.
- [18] D. Arthur W. Chester, *Zeolite Characterization*, London: Springer, 2009.
- [19] R. K. Coriani S, "On the molecular electric quadrupole moment and the electric-field-gradient-induced birefringence of CO₂ and CS₂," *Chemical Physics Letters*, pp. 269-676, 2000.
- [20] F. J. Sánchez, "Influencia de la impregnación con aluminio [Al(NO)₃]₃ en la zeolita beta sobre la acidez," *Revista ingeniería e investigación*, vol. 55, pp. 51-61, 2004.
- [21] Freude, "solid state NRM studies of the geometry of Bronsted acid sites in zeolite catalysts," *Chemical Physics Letters*, vol. 149, p. 355, 1988.
- [22] J. Thote, "In situ nitrogen enriched carbon for carbon dioxide capture," *Carbon*, vol. 48, p. 396-402, 2010.

- [23] S. & Moore, Solid state chemistry, New York: Taylor & Francis, 2005.
- [24] Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite framework types, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [25] D. Z. Khelifa A, "Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with Ni²⁺ and Cr³⁺: isotherms and isosteric heat," *Journal of colloid interface science*, pp. 9-17, 2004.
- [26] Diaz E, "Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatment," *Chemosphere*, p. 2008, 1375–1382.
- [27] Diaz E, "Enhancement of the CO₂ retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatment: Effect of adsorption temperature and water treatment," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 412-418, 2008.
- [28] J. Zhang, R. Singh and P. A. Webley, "Alkali and alkaline earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture," *Microporous Mesoporous Materials*, p. 478–487, 2008.
- [29] Y. Katoh M, "Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂ /N₂ mixtures," *Journal of colloid interface science*, p. 145–150, 2000.
- [30] S. Bosh, La zeolita una piedra que hierve, Méxoco D.F: Fondo de cultura económica, 1998.
- [31] B. B. Reimers, "CO, CO₂ and H₂ adsorption on ZnO, CeO₂, and ZnO/CeO₂ surfaces: DFT simulations," *Journal of Molecular Modeling.*, 2014.
- [32] Y. W. Chuncheng Li, "Redox properties and CO₂ capture ability of CeO₂ prepared by a glycol solvothermal method," *Chinese Journal of Catalysis*, p. 1364–1375, 2014.
- [33] M. B. Pushparaj Hemalatha, "Role of ceria in CO₂ adsorption on NaZSM-5 synthesized using rice husk," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, p. 260–265, 2012.
- [34] T.S. Askgaard, "A kinetic model of methanol synthesis," *Journal of catalysis*, p. 229–242, 1955.

- [35] W. M. Bowker, "Mechanism and kinetics of methanol synthesis on zinc oxide," *Journal of chemical society*, pp. 3023-3036, 1981.
- [36] G.C. Chinchin, "Promotion of methanol synthesis and the water–gas shift reactions," *Journal of the Chemical Society*, pp. 2193-2212, 1987.
- [37] U. Burghaus, *New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide*, Elsevier, 2013.
- [38] D. M. Martinelli, "CO₂ reactivity on Fe–Zn–Cu–K Fischer–Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings," *Catalysis today*, p. 77–88, 2014.
- [39] J.J. Teesdale, "Reduction of CO₂ using a rhenium bipyridine complex containing ancillary BODIPY moieties," *Catalysis today*, p. 149–157, 2013.
- [40] K. Li, "A critical review of CO₂ photoconversion: catalysts and reactors," *Catalysis Today*, pp. 3-12, 2014.
- [41] S. K. Uzun, "Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption," *Progress in Surface Science*, pp. 56-79, 2014.
- [42] U. Burghaus, "Surface chemistry of CO₂ – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum," *Progress in Surface Science*, vol. 2, no. 89, pp. 161-217, 2004.
- [43] K.H. Ernst, "Adsorption of carbon dioxide on Cu(110) and on hydrogen and oxygen covered Cu(110) surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 4105-4112, 1999.
- [44] U. B. Chakradhar, "Adsorption and dissociation kinetics of alkanes on CaO(100)," *Surface Science*, p. 1537–1543, 2011.
- [45] S.S. Fu, "Interactions of O₂, CO, CO₂, and D₂ with the stepped Cu(311) crystal face: comparison to Cu(110)," *Surface Science*, p. 68–76, 1993.

- [46] C. J. Nakamura, "Does CO₂ dissociatively adsorb on Cu surfaces?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1989.
- [47] A. Rodriguez, "Adsorption of CO, H₂, O₂, and CO₂, on clean and Cu-covered Re(0001): an XPS study," *Surface science*, p. 211–220, 1991.
- [48] S. M. Asscher, "High-resolution electron energy loss spectroscopic study of CO₂ adsorbed on Re(0001)," *The Journal of Physical Chemistry*, 1998.
- [49] D.W. Goodman, "CO₂ dissociation on rhodium: measurement of the specific rates on Rh(111)," *Surface science*, 1984.
- [50] F.H. Tol, "The striking difference in the behavior of Rh and Pt towards their interaction with CO₂," *Surface science*, 1993.
- [51] L. S. L.R. Clavenna, "Decomposition of CO₂ on W(100)," *Surface science*, 1972.
- [52] L.D. Lopez-Carrefio, "Adsorption and dissociation of CO₂ on polycrystalline Mo," *Surface science*, p. 377–379, 1997.
- [53] R.I.R. Blyth, "Molecular adsorption on the (0001) surfaces of rare-earth metals," *Physical Review Letters*, 2003.
- [54] B. R. Edward S. Rubin, "Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage," *Energy Policy* 35, pp. 4444-4454, 2007.
- [55] H. L. Honghong Yi, "Adsorption equilibrium and kinetics for SO₂, NO, CO₂ on zeolites FAU and LTA," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 111-117, 2012.
- [56] A. H. Guoxing Niu, "Thermal and hydrothermal stability of siliceous Y zeolite and its application to high-temperature catalytic combustion," *Applied Catalysis*, pp. 63-70, 1999.
- [57] M.S. Alexiou, "Aspects of the preparation of heterogeneous catalyst by impregnation," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, pp. 1-7, 1993.

- [58] J. v. Vuuren, "The thermal decomposition of cerium(III) nitrate," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 32, pp. 157-160, 1987.
- [59] W. Xianglin Ge, "Dechlorination of Reformate via Chemical Adsorption Reactions by," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 6351–6357, 2014.
- [60] F. Fillipe A. C. Garcia, "Effect of Cerium Loading on Structure and Morphology of Modified," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp. 1894-1902, 2011.
- [61] G. M.-C. X. Horng-Huey Ko, "Thermal behavior and crystallization kinetics of cerium dioxide," *Ceramics International*, vol. 40, p. 13953–13959, 2014.
- [62] S. J. Krishna Reddy, "Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water.," *Catalysis Today*, p. 89–93, 2009.
- [63] G. R. R. a. H. R. Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂–ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method," *Indian Academy of Sciences*, vol. 113, p. 651–658, 2001.
- [64] S. L. Chunman Ho, "Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Microstructures," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 4514-4522, 2005.
- [65] C. Yuzhong Zhann, "Phase and morphology control of LTA/FAU zeolites by adding trace amounts of inorganic ions," *Ceramics International*, p. 997–6003, 2013.
- [66] J. C. H. Gregory T. Neumann, "Novel Hierarchical Cerium-Incorporated MFI Zeolite Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass," *ACS Catalysis*, p. 5997–6003, 2012.
- [67] P. S. E. Kumar, "Preparation and studies of cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles by microwave-assisted solution method," *Recent Research in Science and Technology*, vol. 2, pp. 37-41, 2010.
- [68] R. S. Jürgen U. Keller, *Gas adsorption equilibria*, Boston: Springer, 2005.

- [69] E. Schulz, "Estudio experimental numérico de la adsorción de N₂. (Tesis inédita de doctorado)," UAM-I, Edo. México, 2007.
- [70] W. Jan-Jezreel F. Saceda, "Properties of zeolite Y in various forms and utilization as catalysts or supports for cerium oxide in ethanol oxidation," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 420–424, 2012.
- [71] G. D. Pirngruber, "The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y," *Physical Chemistry Chemical Physics*, p. 13534–13546, 2010.
- [72] U. María A. Aramendía, "Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD–MS and test reactions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p. 81–90, 2004.
- [73] L. G. Appel, "The CO₂-CeO₂ interaction and its role in the CeO₂ reactivity," *Catalysis Letters*, vol. 56, pp. 199-202, 1998.
- [74] L. K. a. J. S. Yu, "Cooper ion catalysis of complete and partial oxidation of propilene on X and y zeolites: correlation of electron spin resonance and product analysis," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 15, pp. 67-80, 1991.

Presentaciones en congresos

- A. A. Camacho, J. Salmones, M. A. Valenzuela, B. Zeifert, T. Vázquez, J. L. Contreras. *Captura de CO₂ en muestras impregnadas de Zr y Ce en zeolitas beta*. V Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. Septiembre 2013 (México D.F).
- A. A. Camacho, J. Salmones, M. A. Valenzuela, B. Zeifert, T. Vázquez, J. L. Contreras. *Captura de CO₂ en muestras impregnadas de Zr y Ce en zeolitas beta*. XXXV Encuentro Nacional AMIDIQ, “La Interdisciplinariedad en la Ingeniería Química”. Mayo 2014 (Puerto Vallarta, México).
- A. A. Camacho, J. Salmones, M. A. Valenzuela, B. Zeifert, T. Vázquez, J. L. Contreras. *Synthesis and characterization of Ce supported Y-zeolites for CO₂ capture*. International Congress in Application of Nanotechnology. Octubre 2014 (México D.F).

Apéndice A. Esquema del equipo AutoChem II 2920



Ilustración 1A. Autochem II 2920

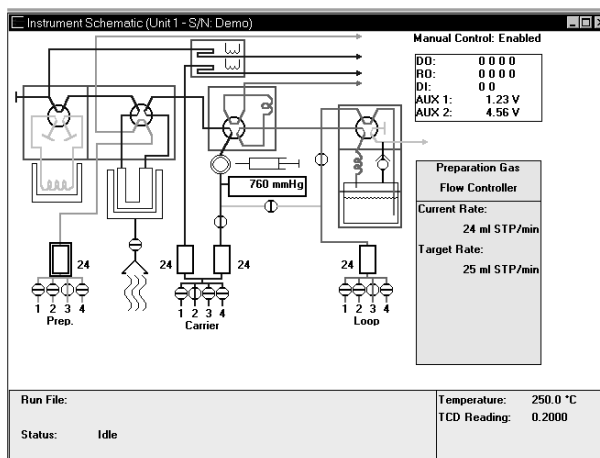


Ilustración 2A. Esquema del Autochem II 2920

El AutoChem II 2920 es un sistema de caracterización de catalizadores altamente automatizado. Se puede realizar los siguientes experimentos individualmente o en diversas secuencias:

- Desorción a Temperatura Programada (TPD)
- Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- Oxidación a Temperatura Programada (TPO)
- Reacción a Temperatura Programada
- Pulsos de Quimisorción
- Área Superficial BET

Apéndice B. Deducción de la fórmula del trapecio

Estamos interesados en estimar la integral definida

$$I = \int_a^b f(x)dx$$

Para ello dividimos el intervalo de integración $[a, b]$ en un número N par de subintervalos de ancho h ,

$$h = \frac{b - a}{N}$$

Nos centraremos en obtener una fórmula para la integral entre $-h$ y h ya que siempre podemos dividir (“discretizar”) el intervalo de integración $[a, b]$ en un conjunto de subintervalos elementales de ancho $2h$:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^{a+2h} f(x)dx + \int_{a+2h}^{a+4h} f(x)dx + \cdots + \int_{b-2h}^b f(x)dx$$

La idea básica de las fórmulas que deduciremos a continuación consiste en aproximar $f(x)$ en cada intervalo elemental $[(n-1)h, (n+1)h]$ por una función que pueda ser integrada de modo exacto.

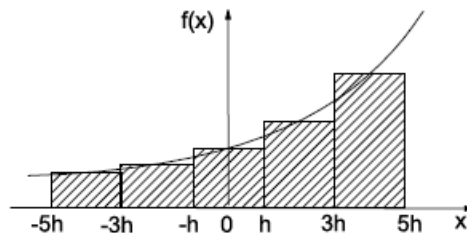


Ilustración 1B. Interpretación geométrica de la regla del rectángulo.

Regla del rectángulo

En este procedimiento de integración numérica se aproxima el valor de $f(x)$ en el interior de cada subintervalo de ancho $2h$ por el valor de la función $f(x)$ en el punto medio del subintervalo:

$$\begin{aligned}\int_{-h}^h f(x)dx &= \int_{-h}^h \left[f_0 + f'x + \frac{f''}{2}x^2 + \dots \right] dx = 2hf_0 + f' \frac{x^2}{2} \Big|_{-h}^h + \frac{f''}{2} \left(\frac{x^3}{3} \right) \Big|_{-h}^h + \dots \\ &= 2hf_0 + f' \left(\frac{x^2}{2} \right) \Big|_{-h}^h + \frac{f''}{2} \left(\frac{x^3}{3} \right) \Big|_{-h}^h + \dots = 2hf_0 + O(h^3)\end{aligned}$$

Manipulando la ecuación anterior podemos obtener:

$$\begin{aligned}\int_{-h}^h f(x)dx &= 2h[f(a+h) + f(a+3h) + \dots + f(b-3h) + f(b-h)] + O(h^2) \\ &= 2h[f(a+h) + f(a+3h) + \dots + f(b-3h) + f(b-h)]\end{aligned}$$

Esta fórmula es conocida como regla del rectángulo. La interpretación geométrica de esta regla puede verse en la figura 1A, aproximamos el área bajo la curva $f(x)$ por el área de los rectángulos de ancho $2h$ y altura $f(a + (2n + 1)h)$ con $n = 0, 1, 2, \dots$

Regla del trapecio

Podemos mejorar la fórmula anterior si aproximamos $f(x)$ por una línea recta (interpolación lineal) en el intervalo $x [-h, 0]$, y por otra línea recta en el intervalo $x [0, h]$. Veámoslo con Detalle.

Expresamos la integral $\int_{-h}^h f(x)dx$ como suma de dos integrales

$$\begin{aligned}I_- &= \int_{-h}^0 f(x)dx \\ I_+ &= \int_0^h f(x)dx\end{aligned}$$

Evaluaremos I_- e I_+ por separado. Empezaremos escribiendo el desarrollo de Taylor de la función $f(x)$ en torno a $x=0$.

$$f(x) = f_0 + f'x + \frac{f''x^2}{2} + \dots$$

Manipulando las anteriores ecuaciones llegamos a la fórmula del trapecio:

$$\int_{-h}^h f(x)dx = \frac{h}{2}(f_{-1} + 2f_0 + f_1) + O(h^3)$$

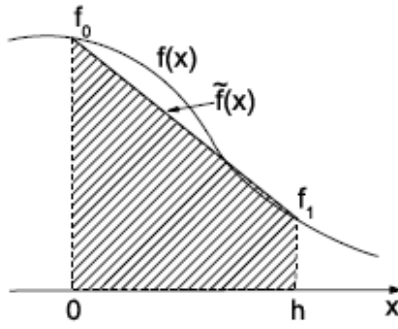


Ilustración 2B. Interpretación geométrica de la regla del trapecio

Este es el método que se utilizó para integrar las áreas bajo los picos de los TPD's de todas las muestras.