



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD TERMOQUÍMICA DE
DIFERENTES VITROCERÁMICOS DE Na, K, Mg Y Ca EN PRESENCIA
DE CO₂.**

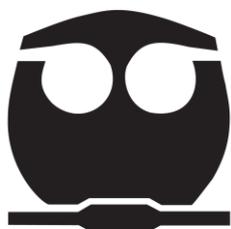
TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

HEBER GONZÁLEZ LAURRABAQUIO

MÉXICO, D.F.

AÑO 2012.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: FELIPE ALBERTO KELLER TORRES

VOCAL: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA.

SECRETARIO: HERIBERTO PFEIFFER PEREA.

1ER. SUPLENTE: RAFAEL HERRERA NAJERA.

**2DO. SUPLENTE: MARIA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y
CASTREJON**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.

SUSTENTANTE:

HEBER GONZÁLEZ LAURRABAQUIO.

JHWH es mi pastor; nada me faltará.

Sal. 23:1

*Sí sobrevives, sí persistes, canta,
sueña, emborráchate.
Es el tiempo del frío: ama,
apresúrate. El viento de las horas
barre las calles, los caminos.
Los árboles esperan: tú no esperes,
éste es el tiempo de vivir, el único.*

J. Sabines

*Yo como tú
amo el amor,
la vida,
el dulce encanto de las cosas
el paisaje celeste de los días de enero.*

*También mi sangre bulle
y río por los ojos
que han conocido el brote de las lágrimas.
Creo que el mundo es bello,
que la poesía es como el pan,
de todos.*

*Y que mis venas no terminan en mí,
sino en la sangre unánime
de los que luchan por la vida,
el amor,
las cosas,
el paisaje y el pan,
la poesía de todos.*

R. Dalton

AGRADECIMIENTOS.

Quisiera expresar todo el beneplácito que tengo hacia los innumerables personajes que han llenado mi espíritu y mi mente con su amor, cariño, con su sabiduría, sus conocimientos y sus vivencias, entre otras, sin embargo estas líneas no bastaran para ello.

Por sobre todos, agradecer a mi maestro, mi amigo, mi Dios JHWH por su amor, por aquel conocimiento supremo que me da la oportunidad de experimentar y sentirle día a día.

A mis padres, Elva Lurrabaquío y César González, por su amor, quienes me supieron encaminar en mis estudios, en mis años de infancia y en esta etapa de juventud. Por el conocimiento que me han compartido y por mostrarme los muchos colores de que esta hecha la vida. Esto es un logro más de ustedes. Los amo.

A mis abuelos, Parrucho y Machica; Palalín y Chiquis, quienes viven y vivirán en mi ser, gracias por todas aquellas asombrosas historias, pláticas y anécdotas, por sus enseñanzas, sus sabios consejos, por su cariño, por ser el mejor ejemplo de superación y trabajo, por todo el legado que dejan. Porque son inmortales para mí. Los admiro!

A mis mejores amigos desde que llegue a este mundo: mis hermanos, Julio Cesar y Perlita, con quienes he compartido grandes momentos de mi vida, innumerables travesuras y risas, gracias por su amor y apoyo en momentos difíciles así como por los valiosos consejos y por todos aquellos sueños compartidos. Por todo el impulso y estímulos recibidos.

A Marcelo y Julieta, quienes llegaron a este mundo para traernos risas y enseñanzas, gracias por todas las bendiciones que traen consigo. los amo.

A Byby, aquella mujer maravillosa e inteligente que me ha permitido conocerle, la mejor amiga, por todos los viajes oníricos, por todos aquellos momentos inolvidables, por ser realidad y fantasía, por las risas, por todo el amor que eres y representas, y porque todo IQ necesita a su QFB.

A la familia Ramírez Laurrabaquío por sus consejos, ejemplos y por todo su apoyo. A mi tío Alfredo Ramírez que me enseñó el mundo fascinante de las letras y a experimentar viajes sin fin, en esta vida y en la otra, muchas gracias!

A todos mis tíos y primos, por la alta estima, por su comprensión, cariño y amistad, por las vivencias y enseñanzas. En hora buena!

A mis todos mis amigos, en especial: Andrés R. Paulino, Iván García, Isis Torres, Erika Pérez, Alfredo Villar, Rodrigo Torres, Moisés Alwarenga, Erika Pineda. Gracias por todos aquellos momentos inolvidables dentro y fuera de la universidad. Gracias por compartir su tiempo, su experiencia y sus conocimientos. Por todo su apoyo y por ser más que amigos.

A mis amigos del servicio social: Namibia Arenas, Sandra Solano, Yahira Parra, Isela Juárez, Esteban Narváez y a todo el pueblo de la montaña de Guerrero, por todas aquellas vivencias, aquellas caminatas en la montaña, descubrir mundos desconocidos, y sobre todo por soñar con mundos mejores.

A mi asesor de tesis, Dr. Heriberto Pfeiffer y al jurado calificador por su atención, comprensión y apoyo recibido en el desarrollo y revisiones del presente.

A todos mis maestros y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación recibida dentro y fuera de sus aulas, y sobre todo por el conocimiento y las amistades conformadas en este ciclo.

“Por mi raza hablará el espíritu”

Índice.

Resumen.....	1
Capítulo 1. Objetivos.	2
Objetivo General:	2
Objetivos Particulares:	2
Capítulo 2. Introducción.	3
2.1 Materiales Vitrocerámicos.	3
2.2 Aplicaciones utilizando propiedades mecánicas.....	6
2.3 Aplicaciones utilizando Propiedades Térmicas.	8
2.4. Aplicaciones utilizando propiedades eléctricas.....	12
2.5. Estabilidad termo-química de los Vitrocerámicos.	15
2.6. Adsorción de gases mediante materiales sólidos.	16
2.7. Atmósfera y Problemática Ambiental.	17
Capítulo 3. Metodología.....	22
3.1 Materiales y Métodos.	22
3.2 Técnicas de Caracterización.	23
3.2.1 Difracción de Rayos X.....	23
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	26
3.2.3 Análisis térmico.....	28
3.2.4 Área superficial.....	31
Capítulo 4. Resultados y Análisis.	33
4.1 Difracción de Rayos X.....	33
4.1.1. Vitrocerámico de Calcio (VC-Ca).....	33
4.1.2 Vitrocerámico de Magnesio (VC-Mg).....	34
4.1.3 Vitrocerámico de Potasio (VC-K).....	35
4.1.4 Vitrocerámico de Sodio (VC-Na).....	36
4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	37
4.2.1. MEB de Vitrocerámico de Calcio.....	37
4.2.2 MEB de Vitrocerámico de Magnesio.	38
4.2.3 Vitrocerámico de Potasio.....	39
4.2.4. Vitrocerámico de Sodio.....	40

4.3 Determinación del área superficial.....	41
4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte de nitrógeno N ₂	42
4.5 Análisis Termogravimétrico en atmósfera de Dióxido de Carbono CO ₂	45
4.6 Análisis Termogravimétrico Isotérmico en Atmósfera de Dióxido de Carbono CO ₂	47
4.7 Análisis Termogravimétrico en Atmósfera de Vapor de Agua y Dióxido de Carbono.	55
4.8 Análisis Cinético de los resultados.....	58
Capítulo 5. Conclusiones.....	62
BIBLIOGRAFIA.....	64

Resumen.

Actualmente la humanidad se enfrenta con un problema ambiental dramático. El llamado efecto invernadero que conlleva al sobrecalentamiento de nuestro planeta, es generado entre otros factores, por la quema indiscriminada de combustibles, los cuales en su proceso de combustión generan grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). Datos recientes indican que las cantidades de estos gases contaminantes en la atmósfera están llegando a los límites establecidos por el protocolo de Kyoto. Otro aspecto que se considera alarmante es el crecimiento de la población, la cual incrementa la demanda de energía y por lo tanto la contaminación tanto de suelo, agua y aire.

Una manera de reducir el efecto invernadero es mediante la captura, separación y eliminación de los gases antes mencionados. Para tal caso, se han experimentado con diversos materiales como captores de CO_2 , entre ellos se encuentran: las zeolitas, las membranas poliméricas y diversos óxidos laminares de tipo Hidrotalcita. Una nueva y posible alternativa para la solución de este problema es el uso de materiales vitrocerámicos, los cuales poseen cationes alcalinos y/o alcalinotérreos. Por lo tanto, estos materiales son atractivos para su estudio como posibles captores de CO_2 .

El presente trabajo escrito se encuentra dividido en cuatro capítulos; en el primero se abordan brevemente los antecedentes de los materiales vitrocerámicos: características, propiedades y principales usos conocidos; así también se aborda el problema del calentamiento global. En este mismo capítulo se incluyen los objetivos de la investigación. En el capítulo 2 se desarrolla una breve descripción de los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo así como de aquellas para evaluar la posible captación de dióxido de carbono. Además se describen las condiciones en las cuales se realizó esta investigación. El capítulo 3 presenta los resultados obtenidos así como el análisis de los mismos. En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones del proyecto.

Capítulo 1. Objetivos.

Objetivo General:

Evaluar la estabilidad termoquímica de diferentes vitrocerámicos en presencia de dióxido de carbono y evaluar la posible carbonatación de estos materiales.

Objetivos Particulares:

- ✓ Caracterizar y determinar las características estructurales de los materiales vitrocerámicos mediante la técnica de difracción de rayos X.
- ✓ Determinar las propiedades texturales y morfológicas de los materiales vitrocerámicos mediante Microscopia Electrónica de Barrido y adsorción de de nitrógeno.
- ✓ Determinar el comportamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno de los materiales vitrocerámicos.
- ✓ Llevar a cabo análisis termogravimétricos, tanto dinámicos como isotérmicos, de los vitrocerámicos en presencia de CO₂.
- ✓ Realizar estudios termogravimétricos en una atmosfera de vapor de agua y dióxido de carbono para determinar si la reactividad de los materiales vitrocerámicos y el CO₂ aumenta debido a la presencia de H₂O en forma de vapor.

Capítulo 2. Introducción.

En el presente capítulo se mencionan las propiedades de los vitrocerámicos así como algunos de sus usos industriales y una breve revisión de la adsorción de gases. Por otro lado se hace referencia a la problemática ambiental referente al cambio climático debido al aumento de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico.

2.1 Materiales Vitrocerámicos.

Los materiales vitrocerámicos constituyen una nueva generación de materiales que combinan las propiedades de los productos cristalinos con las correspondientes a los vidrios. ⁽¹⁾

El interés especial que rodea a los vitrocerámicos se debe a que poseen características peculiares, tales como la capacidad de la fase vítrea para englobar en su red metales pesados, estabilidad química, mecánica, dureza de superficie y coeficientes bajos de expansión térmica. Estos aspectos hacen que estos materiales se puedan adaptar fácilmente para fines de reciclado de residuos industriales. ⁽²⁾

Los vitrocerámicos son sólidos policristalinos de grano muy fino conteniendo una fase vítrea residual preparada mediante vidrio fundido y formándose dentro productos que son sometidos a una cristalización controlada. ⁽³⁾

Se denomina cristalización o también desvitrificación a la formación lenta de zonas ordenadas (cristalinas) en el seno de sustancias vítreas y es consecuencia de una cierta inestabilidad del estado vítreo.

Este fenómeno aparece frecuentemente al calentar el vidrio hasta temperaturas cercanas a las de su reblandecimiento o más elevadas.

Al aumentar su temperatura se aumenta la movilidad de las moléculas y en consecuencia la posibilidad de que estas puedan separarse y posteriormente alcanzar una estructura ordenada. ⁽⁴⁾

Así, el concepto de cristalización controlada de vidrios designa la separación de una fase cristalina desde la fase madre en forma de cristales diminutos, donde el número de cristales, su rango de crecimiento y su tamaño final son controlados por un tratamiento térmico adecuado, lo que resulta en la nucleación y crecimiento de fases cristalinas dentro del vidrio. ⁽¹⁾

Estos consisten en una gran proporción, típicamente de 95-98% de pequeños vidrios los cuales son generalmente menores a 1 micra. En muchos casos, el proceso de cristalización puede ser considerado casi completo, sin embargo una pequeña proporción de la fase vítrea residual a menudo está presente.

En vitrocerámicos, las fases cristalinas son completamente producidas por el crecimiento cristalino desde una fase vítrea homogénea, lo cual distingue a estos materiales de los materiales cerámicos tradicionales, donde muchos de los materiales cristalinos se introducen cuando la composición cerámica se prepara a pesar de que alguna recristalización puede ocurrir o nuevos tipos de cristales pueden aparecer debido a reacciones de estado sólido.

Los vitrocerámicos se distinguen de los vidrios por la presencia de cantidades mayores de cristales ya que los vidrios son amorfos o no cristalinos. ⁽⁵⁾

Los materiales vitrocerámicos son menos porosos lo que aumenta la densidad y la resistencia mecánica, disminuye la capacidad de absorción de agua y dado que los cristales están orientados al azar, sus propiedades son independientes de la dirección u orientación en la cual son medidas, incluso, se supone que los cristales ocasionan diferentes propiedades en el material en las diversas direcciones cristalográficas. ⁽⁶⁾

Las propiedades únicas de los vitrocerámicos los hacen aptos para aplicaciones no sólo en los ámbitos técnicos y de ingeniería, sino también en la producción de bienes de consumo.

Sin embargo no todas las posibles aplicaciones de los vitrocerámicos han sido realizadas, aunque hay campos importantes en los que los vitrocerámicos ya han tenido mucho éxito también hay muchas otras aplicaciones donde su explotación apenas está comenzando.

Como se mencionó anteriormente el proceso de producción de materiales vitrocerámicos se perfila también como una alternativa real y útil para el reciclado de residuos industriales y urbanos ya que los enlaces de los cuerpos cristalinos son más sólidos que los correspondientes a los vidrios y, en consecuencia, la capacidad de lixiviación es inferior.⁽⁷⁾

Según la naturaleza de las materias primas utilizadas en la fabricación de vitrocerámicos, éstos pueden clasificarse como ⁽⁸⁾:

- a) Vitrocerámicos técnicos. Son generalmente blancos y se obtienen a partir de materias primas utilizadas en la fabricación de la mayoría de vidrios comerciales. Se agrupan según el componente mayoritario: Li, Mg, B, Ba, etc. Es frecuente la adición de otros óxidos con el fin de variar las propiedades del material.
- b) Vitrocerámicos para usos arquitectónico o industrial del tipo de materiales petrúrgicos. Cuya materia prima está constituida por rocas, minerales y mezclas de ambos y que pueden obtenerse incluso por procesos de sinterización.
- c) Vitrocerámicos de usos arquitectónicos a partir de residuos industriales. Fabricados a partir de escorias y desechos de origen metalúrgico, o bien fabricados a partir de las cenizas de combustión de sólidos y residuos industriales.

En muchos casos, la selección de un vitrocerámico para una aplicación en particular se basa sobre todo en alguna característica física.

Sus propiedades más características son:

- Bajo coeficiente de expansión térmica.
- Alta resistencia mecánica.
- Alta conductividad térmica.
- Facilidad de fabricación a escala industrial.

Por otra parte en podemos mencionar de manera breve y en general algunas aplicaciones de los materiales vitrocerámicos.

2.2 Aplicaciones utilizando propiedades mecánicas.

La gran resistencia mecánica así como la resistencia a la abrasión hace aptos a los vitrocerámicos para una serie de aplicaciones en la ingeniería mecánica; aunque los casos en que sólo dependen de las características mecánicas y no solo sobre las propiedades eléctricas o térmicas son bastante limitados.

a) Rodamientos.

Los vitrocerámicos tienen alto potencial para la fabricación de rodamientos y, además de la alta resistencia mecánica que es necesaria para esta aplicación, estos materiales poseen otras propiedades deseables como resistencia a la abrasión y la capacidad de tomar un acabado de superficie muy lisa.

En este aspecto los vitrocerámicos son superiores a los materiales cerámicos convencionales, ya que tienen un mejor acabado de superficie, esto alrededor de las decenas de nanómetros. El uso de vitrocerámicos para rodamientos probablemente se limite a aquellas aplicaciones donde las condiciones de trabajo son especialmente rigurosas.

Las superficies de rodamiento con materiales vitrocerámicos son resistentes al ataque de líquidos corrosivos (por ejemplo, agua de mar) y por lo tanto esto podría simplificar la construcción de los cojinetes en bombas para el manejo de tales líquidos.

La alta resistencia a la abrasión de los vitrocerámicos comparada con ciertos metales podría permitir que los rodamientos operaran con lubricación mínima y esto sería una ventaja donde la lubricación es complicada debido al difícil acceso al rodamiento durante la operación o bien bajo condiciones donde los lubricantes normales no funcionan satisfactoriamente debido a temperaturas elevadas o por otras causas.

b) Bombas.

La alta dureza y excelente resistencia a la abrasión de los vitrocerámicos sugieren que estos materiales son convenientes para los impulsores y los forros de las bombas diseñadas para el manejo de lodos abrasivos.

Los vitrocerámicos pueden ser usados para manufacturar los componentes en su totalidad sin embargo el uso de técnicas que permitan la firme adhesión de las partes metálicas al vitrocerámico o el revestimiento de componentes metálicos con una capa de material vitrocerámico resistente a la abrasión simplificaría en gran medida el diseño y la construcción de una bomba.

c) Diversas aplicaciones utilizando propiedades mecánicas.

Otras aplicaciones donde la resistencia a la abrasión y la durabilidad de los vitrocerámicos, es que pueden ser utilizadas en guías de hilos y ruedas en equipos textiles.

Otra posible aplicación donde el requerimiento es principalmente por sus buenas características mecánicas, es en el uso de partes fabricadas con estos materiales en motores de combustión interna. Las coronas a base de vitrocerámicos en los pistones pueden llevar a los motores a incrementar su vida útil.

Los vitrocerámicos, debido a su durabilidad y al hecho de que pueden ser fácilmente producidos en una amplia variedad de formas y tamaños, pueden encontrar aplicaciones en arquitectura, especialmente como revestimiento en muros para grandes edificios. ^{(9), (10)}



a)

b)

Figura 2.1. Aplicaciones de los vitrocerámicos utilizando propiedades mecánicas:
a) Rodamientos b) Partes de una bomba.

2.3 Aplicaciones utilizando Propiedades Térmicas.

a) Utensilios de Cocina.

Una de las mayores aplicaciones realizada hasta el momento para los vitrocerámicos ha sido en la producción de utensilios de cocina. Uno de los principales requisitos aquí, es poseer una buena resistencia al choque térmico debido a los cambios rápidos de temperatura que ocurren cuando el calor se aplica o se quita en los diferentes utensilios.

Los vitrocerámicos tienen coeficientes de expansión térmica menores a $15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ y alta resistencia mecánica, además poseen la suficiente resistencia al choque térmico para esta aplicación.

b) Intercambiadores de Calor.

Hay una alta demanda por mejorar los intercambiadores de calor, que sean fabricados a base de materiales que son resistentes a la oxidación o a gases corrosivos. Debido a su alta estabilidad química, los vitrocerámicos ofrecen distintas posibilidades en este rubro, y ya que estos materiales se pueden hacer para tener muy bajos (o incluso cero) coeficientes de expansión térmica que pueden soportar cambios bruscos de temperatura sin fallo alguno.

La fabricación de un intercambiador de calor a base de tubos de vitrocerámicos es posible, sin embargo un tipo más ingenioso ha sido descrito por Goss. Este tiene una estructura tipo panal hecho de un vitrocerámico Pyroceram®. El material descrito por Goss tiene propiedades valiosas, por ejemplo su coeficiente de expansión térmica es muy bajo ($-2 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, 25-300°C) lo que favorece la estabilidad dimensional así como la alta resistencia al choque térmico.

El material es químicamente estable y apto para operaciones a largo plazo en temperaturas hasta de 1100°C, tiene un valor elevado de calor específico que permite el almacenamiento de grandes cantidades de calor. Además de sus usos en intercambiadores de calor, los materiales vitrocerámicos se pueden aplicar en la manufactura de quemadores infrarrojos, como soporte de catalizador para procesos químicos y como intercambiadores de calor en criogenia.

c) Reactores Nucleares.

En el campo de la producción de energía atómica existe una necesidad por nuevos materiales con propiedades inusuales, y algunos de estos requerimientos pueden ser cubiertos por los vitrocerámicos.

Una aplicación interesante para los materiales vitrocerámicos que sufren un tratamiento especial es como materiales de alta absorción de neutrones en la manufactura de barras de control en reactores. Un gran número de materiales han sido usados para este fin, incluyendo aceros que contienen boro, sin embargo estos tienen la desventaja de que sólo una pequeña parte de boro, que es el elemento que absorbe los neutrones, se puede incorporar en el acero lo que resulta en barras de control voluminosas y pesadas.

Vidrios formados a partir de estos óxidos son lo suficientemente resistentes para hacer una barra de control satisfactoria, en cambio si estos se convierten a vitrocerámicos se produce una ganancia en la resistencia y las características de absorción de neutrones no se ve alterada.

En el reactor atómico el vitrocerámico tendría que ser encapsulado en una cubierta de acero fino para prevenir el envenenamiento accidental del reactor si ocurriera una fractura en el material vitrocerámico.

Para permitir remover el calor generado dentro del vitrocerámico por la absorción de neutrones, el vitrocerámico tendría que mantener un buen contacto térmico con la cubierta de acero. Por esta razón los grandes coeficientes de expansión térmica de algunos de los vitrocerámicos para absorción de neutrones tienen la ventaja de expandirse o contraerse en aproximadamente la misma proporción que la cubierta de acero, por lo que el contacto térmico se mantendrá aun cuando existan variaciones de temperatura.

Adicional al uso de los vitrocerámicos en las barras de control, estos materiales con capacidad de absorción de neutrones pueden ser útiles como materiales de blindaje biológico, especialmente en casos donde el espacio es limitado.

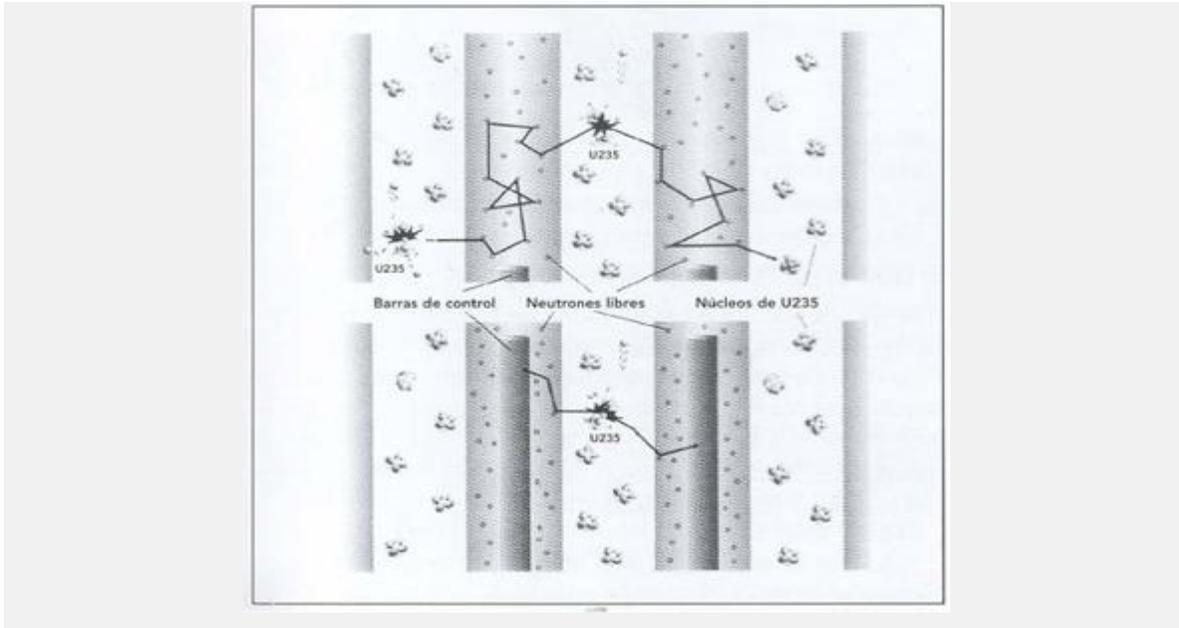


Fig. 2.2. Función de las barras de control en la captura de electrones libres.

d) Sellado y Unión.

Una aplicación de los vitrocerámicos que depende de sus características térmicas es como sellador o cemento de fraguado térmico para su uso en construcción de tubos de varios diseños donde es necesario hacer juntas herméticas al vacío. Estas juntas pueden estar entre cerámicos o metal, o entre dos piezas de vidrio.

Hasta hace muy poco, las juntas eran hechas simplemente por fusión a nivel local a fin de que fluyera y sellara en el metal o en otro elemento. Existen ciertas desventajas con respecto a este método, puesto que la pérdida de precisión dimensional puede ocurrir debido al ablandamiento del material por las altas temperaturas involucradas y por ende causar daños a la estructura interna de los componentes del dispositivo.

Por esta razón una técnica desarrollada hace algunos años, conocida como soldadura de sellado vítrea, ha entrado en uso. En este proceso una capa vítrea muy fina de bajo punto de fusión (a menudo del tipo plomo-zinc-borato) se utiliza como un medio de unión y sellado entre las partes adyacentes, realizándose a

temperaturas relativamente bajas. La soldadura fluye y “moja” las piezas involucradas a temperaturas donde las partes principales de la envoltura son todavía rígidas. Sin embargo los sellos producidos no son capaces de soportar un recalentamiento a temperaturas mayores a las de sellado, ya que esto podría causar un ablandamiento.

Si la soldadura se desvitrifica para convertirla en una vitrocerámica, sería posible recalentar el sello a una temperatura considerablemente más elevada, lo que confiere grandes ventajas técnicas, porque lograr un alto vacío depende de que la tubería sea capaz de evacuar el gas a temperaturas lo más altas posibles.

e) Diversas aplicaciones utilizando propiedades térmicas.

Existen otros campos en los que las características térmicas de los vitrocerámicos son importantes, por ejemplo en plantillas y accesorios para su uso en el manejo y funcionamiento de hornos, donde su buena resistencia al choque térmico y su estabilidad contra la corrosión a temperaturas elevadas son necesarias.

Ciertos artículos de laboratorio pueden ser hechos de vitrocerámicos, especialmente donde hay necesidad de una buena resistencia al choque térmico.

Los vitrocerámicos también pueden ser utilizados en el campo de la ingeniería química en forma de tuberías que manejan líquidos corrosivos.

2.4. Aplicaciones utilizando propiedades eléctricas.

En el campo de la ingeniería eléctrica y electrónica existe una constante demanda de materiales aislantes capaces de operar dentro de un amplio rango de frecuencias y en algunos casos para su uso bajo tensiones de alto voltaje. Los vitrocerámicos poseen una combinación importante de propiedades que los hacen idóneos en aplicaciones de estos campos.

a) *Aislantes.*

A pesar de que los vitrocerámicos todavía no sean ampliamente usados para la fabricación de aislantes, no hay duda de que poseen las características requeridas para esta aplicación ya que tienen un gran volumen de resistividades. Su ruptura dieléctrica y alta resistencia mecánica, comparada con aquellas de porcelana normal, permiten el uso de secciones más delgadas lo que resulta en ahorro de peso y da mayor libertad a los diseñadores. Las superficies lisas de los vitrocerámicos no requieren de acristalamiento lo que constituye una de sus características más valiosas, ya que los aislantes que se requieren para operar bajo condiciones de contaminación se pueden limpiar fácilmente para restablecer sus características aislantes.

En muchos casos, los vitrocerámicos se utilizan como aislantes en sencillas formas requeridas pero regularmente es necesario unirlos a componentes metálicos. Dichos componentes pueden ser requeridos para actuar como conductores, soportes mecánicos o como accesorios. Ejemplos de este tipo de construcciones metal-aislante incluyen: bujes herméticos para transformadores y capacitores así como varios tipos de aislantes de disco. ⁽¹⁰⁾

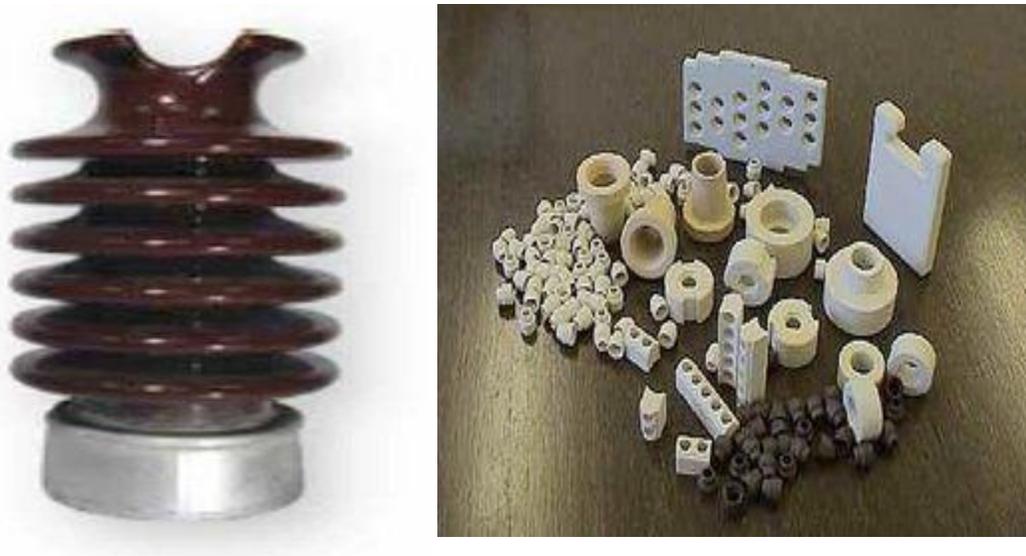


Figura 2.3. Bujes y partes aislantes a base de vitrocerámicos de diferentes formas y tamaños, utilizadas en la industria eléctrica.

b) Circuitos Impresos.

Existe una demanda por tarjetas de circuitos impresos que demuestren mayor estabilidad que las basadas en fibra de vidrio y a base de resinas, especialmente bajo condiciones donde prevalecen temperaturas elevadas, tales condiciones pueden ocurrir en sistemas de guía de misiles, por citar un ejemplo. Estas son hechas a base de un vitrocerámico foto sensitivo que puede ser tratado químicamente, y de esta manera la perforación de un gran número de finos agujeros que son necesarios para el montado de componentes en la tarjeta se logran rápidamente y a un bajo costo.

c) Capacitores.

Existen ciertos vitrocerámicos especiales que contienen fases cristalinas ferro-eléctricas, las cuales poseen altos valores de permitividades dieléctricas.

Una de las principales ventajas para esta aplicación es la composición de los vitrocerámicos, ya que en su estado vítreo se pueden extraer dentro de una película muy fina mediante un proceso continuo, mientras que la manufactura de placas finas de cerámicos convencionales es extremadamente difícil.

d) Radomos.

En aviones y misiles de alta velocidad es necesario proteger las antenas de radar encapsulándolas en un medio conocido como radomo. Los radomos de misiles forman la nariz del misil y son hechos en forma de ojiva; los radomos de aviones se pueden llevar debajo o arriba del fuselaje o bien en la punta y son hechos de forma aerodinámica.

Una de las características esenciales de un radomo es que deberá ser transparente a las ondas de radar, por ejemplo sus pérdidas dieléctricas a frecuencias de radar deben ser razonablemente bajas. En suma, los radomos no deben distorsionar las señales de radar que pasan a través de él, esto significa

que el espesor y la forma del radomo deben ser controladas con mucho cuidado y que la constante dieléctrica del material no varíe de un punto a otro.

El material también debe ser resistente a la erosión de la lluvia; este es un fenómeno que llega a ser muy problemático en vuelos a altas velocidades ya que un misil que pasa a través de una tormenta se somete a impactos muy graves ya que es golpeada por las gotas de lluvia en la línea de vuelo.



Figura 2.4. Radomos en misiles y debajo del fuselaje de un avión.

2.5. Estabilidad termo-química de los Vitrocerámicos.

Por lo tanto es importante saber que la estabilidad termo-química de los vitrocerámicos y sus propiedades texturales como acabado de superficie lisa son grandes ventajas en comparación con los cerámicos convencionales.

La estabilidad química y durabilidad de los materiales vitrocerámicos se afecta por la composición de la fase cristalina, por la composición y cantidad de la fase vítrea residual y su morfología ⁽¹⁾. A fin de que los vitrocerámicos tengan buena resistencia química, es necesario que la fase vítrea residual no contenga una alta concentración de los óxidos de los metales alcalinos en particular.

Los iones de metales alcalinos son mucho más estables en la fase cristalina que en la fase vítrea residual. En general muchos materiales vitrocerámicos muestran una alta resistencia química.

Por otra parte si deseamos emplear materiales vitrocerámicos a temperaturas elevadas es importante conocer la temperatura a la cual estos pueden ser calentados sin deformación, ya que dicha temperatura afecta tanto a la fase cristalina como a la fase vítrea residual. Sin embargo esta temperatura de fusión puede asumirse a la fase cristalina y por lo tanto la fase vítrea tiene mayor efecto sobre la estabilidad térmica. Por lo tanto para incrementar la resistencia térmica se limita la cantidad de fase vítrea a un mínimo.

2.6. Adsorción de gases mediante materiales sólidos.

Cuando un gas o vapor entra en contacto con la superficie de un material sólido, parte de sus moléculas se asocian a dicha superficie, recubriéndola en forma de capas moleculares (mono o multi-moleculares) que se denominan capas adsorbidas. En el proceso de adsorción, al sólido se le llama adsorbente mientras que al gas se le denomina adsorbato y cuando ocurre una adsorción uniforme en el seno del sólido, es decir la penetración de moléculas del gas en la masa del sólido se denomina proceso de absorción. Como no siempre es posible distinguir experimentalmente los procesos de adsorción y de absorción se utiliza en muchos casos el término genérico sorción para describir generalmente el fenómeno de la captura de gases mediante materiales sólidos.

La fisicoquímica de los procesos de adsorción en los sistemas gas-sólido tiene como finalidad fundamental buscar una interpretación de los fenómenos de la interfase gas-sólido en términos de modelos teóricos, que se tratan de correlacionar con los datos deducidos experimentalmente. Como consecuencia de estos estudios se pueden conocer, a escala microscópica, las características texturales de los sólidos – área superficial y porosidad- así como establecer la

reactividad química del sólido con las moléculas que se encuentran en la fase gaseosa ⁽¹¹⁾. La adsorción de gases por sólidos puede estar controlada mediante dos tipos de mecanismos muy diferentes, en los cuales pueden intervenir:

- a) Interacciones relativamente débiles como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals, semejantes a las implicadas en los procesos de licuefacción de gases.
- b) Interacciones más intensas, aquellas que conllevan una transferencia electrónica formando enlaces químicos.

Las primeras son responsables de la adsorción física o fisorción mientras que las segundas de la adsorción química o quimisorción. La quimisorción juega un papel importante en catálisis, corrosión y electrólisis. ⁽¹²⁾

Los métodos basados en la adsorción física a baja temperatura de gases relativamente inertes presentan grandes ventajas debido fundamentalmente a las débiles fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato, así como a la precisión con que es posible determinar por medios sencillos las cantidades adsorbidas de un gas.

2.7. Atmósfera y Problemática Ambiental.

La atmósfera es fundamental para mantener una temperatura razonablemente uniforme y moderada en la superficie del planeta. Los dos componentes atmosféricos de principal importancia para mantener la temperatura de la superficie terrestre son el dióxido de carbono y el vapor de agua. ⁽¹³⁾

La hulla y el petróleo suministran los combustibles que usamos para generar electricidad e impulsar nuestra maquinaria industrial. Dichos combustibles se componen primordialmente de hidrocarburos y otras sustancias que contienen carbono.

Desde los inicios de la revolución industrial, el uso de combustibles ha sido una parte esencial de la vida humana. Por lo tanto, las concentraciones de dióxido de carbono se han incrementado dramáticamente, produciendo cambios climáticos a través del efecto invernadero. ⁽¹⁴⁾

El Dióxido de carbono (CO_2) desempeña un papel importante porque absorbe calor radiante y actúa de forma parecida a los cristales de un invernadero. Por esta razón solemos llamar al dióxido de carbono y otros gases que atrapan el calor como gases de efecto invernadero (GEI) y llamamos al calentamiento causado por estos gases *efecto invernadero*. (Fig.2.5)

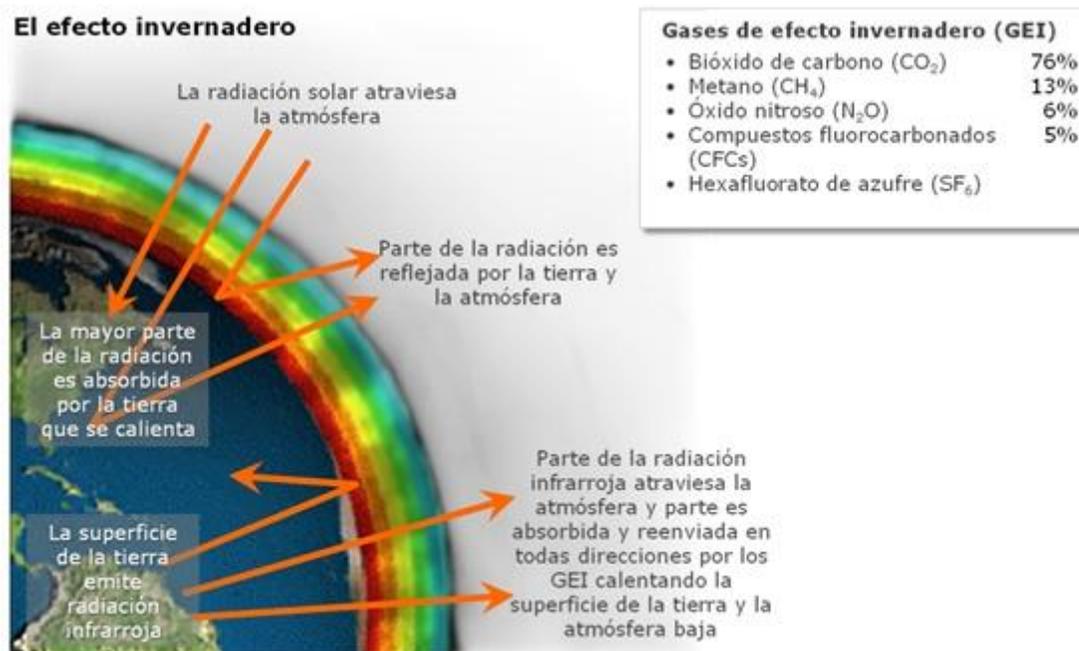


Figura 2.5. Diagrama ilustrativo que representa el efecto invernadero, donde se muestra la forma en la que se calienta la superficie terrestre así como su atmósfera baja.

Ahora bien el calentamiento global y cambio climático son conceptos estrechamente interrelacionados que en ocasiones son confundidos o utilizados como sinónimos. Son fenómenos provocados total o parcialmente por el aumento en la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera -que

absorben y re-emiten radiación infrarroja a la Tierra- principalmente el dióxido de carbono relacionado directa o indirectamente con actividades humanas como el uso de combustibles fósiles y deforestación. ⁽¹⁵⁾

Entre las diferentes medidas que se han tomado para controlar la emisión de este tipo de gases se creó el Protocolo de Kyoto (PK) en 1997 y México se adhiere a partir del 16 de febrero de 2005 (fig.2.6). Es un acuerdo internacional para reducir las emisiones a la atmósfera de GEI que inciden en el cambio climático, y estipula que los 39 países desarrollados se comprometen a reducir sus emisiones en un 5.2% de los niveles de 1990 y 1995, entre el 2008 y el 2010. ⁽¹⁶⁾



Figura 2.6. Mapa cronológico de los compromisos internacionales en el tema del cambio climático. ⁽¹⁷⁾

Solo por mencionar algunos datos obtenidos en el Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero INEGEI 2002 las emisiones de CO₂ fueron de 393,532 Gg, lo que representa un incremento de 28% con respecto a 1990. Las emisiones de

CO₂ en el país provienen principalmente de dos categorías de emisión: energía y procesos industriales.⁽¹⁸⁾

La categoría Energía, que es la más importante en los inventarios nacionales de GEI, se subdivide en consumo de combustibles fósiles y en emisiones fugitivas de metano. Las emisiones de GEI por consumo de combustibles fósiles fueron de 350,414 Gg de dióxido de carbono, lo que representó 25% por arriba de las registradas para el año base 1990 (Ver Fig.2.7). En ese mismo año, la contribución de los diferentes sectores que son parte de la subcategoría de consumo de combustibles fósiles, en lo que respecta a fuentes fijas y de área es como sigue:⁽¹⁸⁾

- 64.7% del total de las emisiones de GEI generadas por las fuentes fijas de combustión, pertenecen a las industrias de la energía.
- 21.7% son generadas por los sectores de manufactura e industria de la construcción.
- 13.6% restante lo producen los sectores residencial, comercial y agropecuario.

Debido a esta problemática del calentamiento global, la captura, eliminación y almacenamiento de dióxido de carbono se ha convertido en un asunto muy importante alrededor del mundo⁽¹⁹⁾. Sin embargo, se presentan dos problemas importantes para la separación de dióxido de carbono en un efluente gaseoso de combustión:

a) Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire, el cual provee el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Como consecuencia de esto, mezclas de Nitrógeno N₂ y CO₂, entre otros gases, se encuentran presentes en efluente gaseoso de salida. Estos dos gases (N₂ y CO₂) son de tamaños similares, por lo que su separación no es sencilla.⁽²⁰⁾

b) El efluente gaseoso es producido a altas temperaturas, por lo que en ocasiones es necesario enfriar el gas de combustión antes de efectuar la captura, ya que puede dañar los sistemas de captura.⁽²¹⁾

Por lo tanto, los nuevos materiales para la captura de dióxido de carbono deben tener propiedades muy específicas:

1. Alta selectividad y capacidad de sorción de CO₂ a temperaturas elevadas.
2. Cinéticas adecuadas de adsorción/desorción de CO₂.
3. Ciclos útiles para procesos de Adsorción/desorción
4. Buenas propiedades mecánicas e hidrotérmicas. ⁽²²⁾

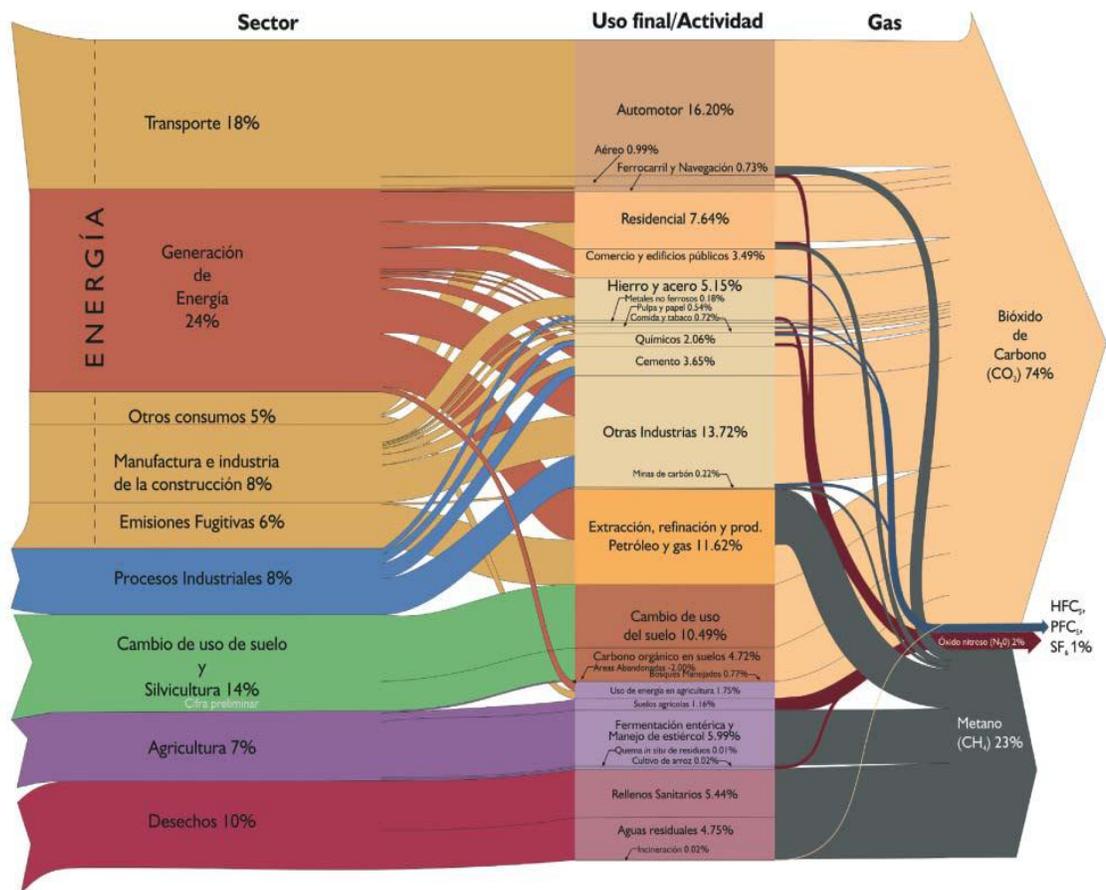


Figura 2.7. Diagrama de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero

Una posible alternativa para la solución de este problema es el uso de materiales vitrocerámicos, los cuales poseen cationes alcalinos y/o alcalinotérreos. Por ejemplo el óxido de Magnesio (MgO) ⁽²³⁾ y otros cationes de sodio, potasio y calcio, entre otros materiales ^{(24),(25)}, lo que los hace atractivos para su estudio en la adsorción de gases.

Capítulo 3. Metodología.

En el presente capítulo se presenta la metodología que se llevó a cabo para el estudio de la estabilidad termoquímica de los vitrocerámicos de Na, K, Mg y Ca. Se describe como se prepararon las muestras así como el fundamento de las técnicas empleadas para la caracterización de las mismas y de aquellas empleadas para determinar su comportamiento en presencia de diferentes atmósferas.

3.1 Materiales y Métodos.

Los diferentes materiales vitrocerámicos sujetos a estudio fueron obtenidos en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Los biosólidos utilizados fueron sometidos a un tratamiento previo que consistió en su deshidratación, calcinación y molienda. Se llevó a cabo la homogeneización de la mezcla en medio acuoso, el tratamiento térmico se realizó en un Horno Termoline de alta temperatura (1700 °C) equipado con un controlador automático a una velocidad de calentamiento de 2 °C por minuto; la elaboración se realizó en crisoles de alta alúmina de la casa comercial Coors ya que presentan menor efecto corrosivo en su superficie.

El tratamiento térmico consistió en: llegar a una temperatura de 900°C y mantenerla 30 minutos con el objetivo de consumir los compuestos orgánicos y carbonatos presentes, posteriormente se llevó la mezcla a fusión hasta una temperatura de 1450°C por 2 horas continuando con un periodo de estabilidad térmica a 900°C durante una hora con el fin de dar inicio a la nucleación. De nuevo se elevó la temperatura hasta llegar a los 1000°C manteniéndola 4 horas con el objetivo de lograr el crecimiento de cristales.

Adicionalmente, el material obtenido se sometió a dos tratamientos térmicos con la finalidad de promover aún más el crecimiento cristalino, el primero de ellos

consistió en mantenerlos a una temperatura de 900°C durante 240 minutos; el segundo inició con las mismas condiciones de temperatura y tiempo que el primero. Posteriormente se elevó la temperatura a 1000°C con un tiempo igual a los anteriores, y para finalizar se llevó a cabo un descenso hasta 800°C manteniéndolo alrededor de 8 horas. Por último se procedió a molerlos hasta obtener un polvo fino. ⁽⁷⁾

Hay que mencionar que en la composición mostrada en la tabla 3.1 los óxidos de magnesio, potasio, calcio y sodio fueron incorporados como carbonatos.

Compuesto	Vidrocerámico			
	Na	K	Mg	Ca
SiO ₂	60	60	52.3	53.4
Al ₂ O ₃	19	19	20.3	17.7
MgO	--	--	24.4	--
CaO	--	--	--	17.8
Na ₂ O	17	--	--	--
K ₂ O	--	17	--	--
TiO ₂	4	4	3	11.1

Tabla 3.1 Composición Química en (% p/p) de los diferentes vitrocerámicos.

3.2 Técnicas de Caracterización.

3.2.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es un método experimental ampliamente usado para el análisis de materiales. El alcance del análisis de materiales que pueden ser provistos por la difracción de rayos X incluye la identificación de fases cristalinas, la medición de parámetros de red y de tamaño de cristal, entre otras. En particular, la identificación de fases cristalinas es una forma básica del análisis de materiales que es verdaderamente importante para metales, cerámicos y otros

materiales cristalinos. Como un material frecuentemente consiste de más de una fase, la composición de la mezcla multifase no es la misma que la composición de una sola fase. Un verdadero entendimiento de un material cristalino no puede ser obtenido hasta que uno conoce que fases están presentes en el material. ⁽²⁷⁾

Principios de la Difracción.

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda del orden de 1 Å. A causa de su campo eléctrico inherente, interactúa con partículas cargadas, por ejemplo, electrones en un sólido. Cuando dichos electrones interfieren entre sí de manera constructiva, la difracción se lleva a cabo. Dos criterios se deben satisfacer para que la interferencia constructiva ocurra. Uno de ellos es dado por la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Donde n es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero; λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos de átomos en el sólido, y θ es el ángulo de incidencia. Ver figura 3.1

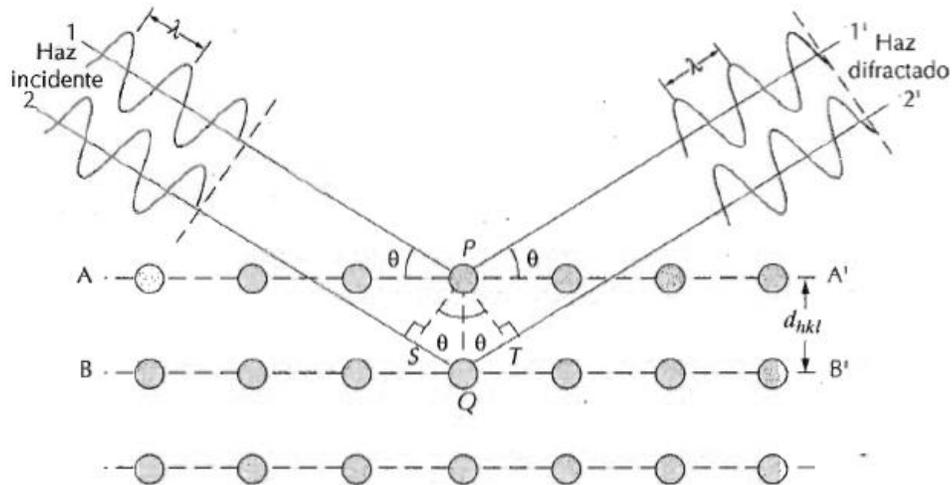


Figura 3.1. Proceso de difracción de rayos X generado por planos atómicos cristalinos.

El segundo criterio para la interferencia constructiva es que el arreglo de los átomos en la celda unitaria del sólido bajo examinación permita que exista una interrelación para ese arreglo particular de planos con distancia interplanar d . La información sobre la estructura cristalina ayuda a la identificación de una fase ⁽²⁶⁾. Así la difracción se debe esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas y podemos decir que: “un haz difractado se puede definir como un haz compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente unos a otros” ⁽²⁷⁾. La instrumentación para la difracción de rayos X consiste en una fuente de rayos X, la cual provee del haz incidente sobre la muestra y un detector de rayos X, el cual mide la intensidad de la emanación del haz difractado desde la muestra a un cierto ángulo.

En el presente trabajo la difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 con un tamaño de paso de 0.030° y un tiempo de paso de 1s; comenzando en $2\theta = 10^\circ$ y terminando en $2\theta = 60^\circ$ a temperatura ambiente (25°C). Ver fig. 3.2



Figura 3.2. Difractómetro Siemens D5000 del IIM-UNAM.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

La microscopia electrónica de barrido es una técnica importante para la caracterización morfológica de los materiales. Un microscopio electrónico de barrido usa un haz de electrones enfocado con precisión para revelar las características detalladas de la superficie de una muestra y aportar información referente a su estructura tridimensional ⁽²⁸⁾.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a:

1. Electrones retrodispersados y electrones secundarios, en los que se fundamenta el microscopio electrónico de barrido.
2. La emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra tienen lugar diferentes interacciones entre las que destaca la emisión de electrones secundarios y de electrones primarios rechazados (backscattered primary electrons). Si estos electrones se recogen y amplifican pueden utilizarse para crear una imagen correspondiente a la topografía de la muestra. El haz de electrones recorre la muestra repetidamente al tiempo que un tubo catódico recoge los electrones emitidos y permite digitalizar la imagen ⁽²⁸⁾.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Además, dichas muestras son también buenas conductoras de calor, lo que minimiza su degradación térmica. Lamentablemente muchas muestras biológicas y minerales no son conductoras, para lo cual se han desarrollado una serie de técnicas, de entre las cuales, las

más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por evaporación al vacío.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, la examinación por microscopia electrónica de barrido es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido. ⁽²⁸⁾

En este trabajo se llevó a cabo la microscopia electrónica de barrido de los diferentes vitrocerámicos con un microscopio de la marca Leica – Cambridge modelo Stereoscan 440 (ver figura 3.3) con la finalidad de observar y analizar el tamaño de partícula así como la morfología que presentan los materiales mencionados.

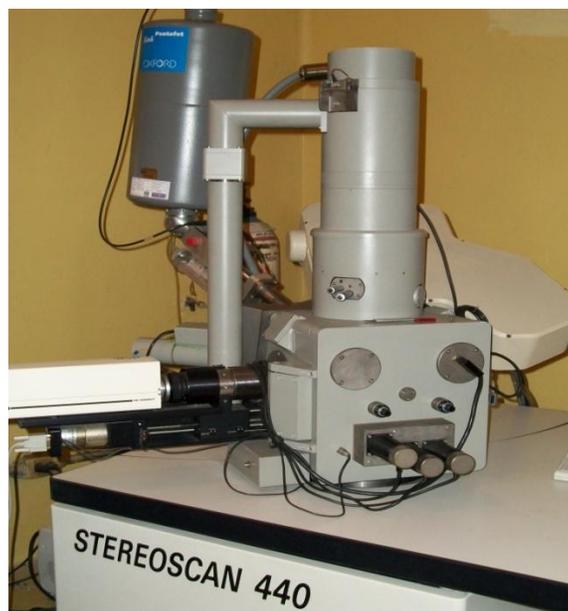


Figura 3.3. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca Leica - Cambridge modelo Stereoscan 440.

Debido a que como se mencionó anteriormente las muestras no presentan una conducción electrónica adecuada y para obtener imágenes nítidas, estas fueron

recubiertas de una delgada película de Oro, mediante un equipo de ionización marca Jeol modelo JFC 1100. (Ver figura 3.4)



Figura 3.4. Equipo de Ionización, para recubrir muestras con una capa de oro, junto con la bomba de vacío.

3.2.3 Análisis térmico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: “un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.”⁽²⁹⁾

Ahora bien, en termogravimetría se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando o disminuyendo la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica ⁽³⁰⁾.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o reactiva según el caso) y un microprocesador para el control

del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento ⁽³¹⁾.

Este método encuentra una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en –investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, cerámicas, vidrios, metales, etc. ⁽³¹⁾

Además, esta técnica nos puede proporcionar información, entre otra, como:

- 1) Conocer el intervalo de estabilidad térmica de los materiales.
- 2) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
- d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, por ejemplo la estequiometría de deshidratación de un hidrato. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.)
⁽³²⁾

En el presente trabajo se realizaron varios análisis termogravimétricos:

1. Primero en atmósfera de N₂. La finalidad de este análisis es observar el comportamiento de los diferentes vitrocerámicos en atmósferas inertes y comprobar que estos materiales no mostraran reacción alguna con la misma. Las

condiciones a las cuales se efectuó tal análisis fue teniendo un flujo de alimentación de 60 ml/min y una rampa de calentamiento de 5°C/min desde 30 °C hasta llegar a una temperatura de 850 °C.

2. ATG en atmosfera de CO₂. El objetivo de este análisis es observar el comportamiento de los materiales vitrocerámicos en presencia de dióxido de carbono y visualizar la posible captura de este gas por medio de un aumento en el peso de las muestras. Las condiciones de operación programadas en esta fase fueron: un flujo de alimentación de 60 ml/min de CO₂ y una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde los 30 °C hasta los 700°C.

3. Después de esto, al obtener los resultados se determinó realizar pruebas isotérmicas a 300, 400, 500 y 600 °C para observar de manera más detallada el comportamiento de cada una de las muestras a dichas temperaturas. Las condiciones de operación consistieron en un flujo de alimentación de CO₂ de 60 ml /min y un tiempo de operación de 180 min.

4. Por último se realizó un análisis termogravimétrico en una atmosfera de vapor de agua y CO₂ para observar si estos compuestos mostraban un comportamiento mejor o diferente al observado en la atmosfera de CO₂. Se programó el equipo con los controles y parámetros correspondientes para que suministrara 0.5 % de HR/min hasta llegar a un 80% de humedad relativa seguida de otra rampa de 0.5 %/min hasta un 0 % de humedad relativa. El gas de arrastre usado fue CO₂ con un flujo de 100 ml/min.

Los tres primeros análisis antes mencionados se llevaron a cabo en un equipo Q500HR y el último de ellos en un equipo Q5000SA ambos de la marca TA Instruments. (fig. 3.5 a y b)



a)

b)

Figura 3.5. a) Termobalanza Q500HR acoplada a un medidor de flujo CHEMFlow utilizada en el análisis termogravimétrico. b) Segunda termobalanza Q5000SA requerida para el análisis termogravimétrico en atmósfera de vapor de agua.

3.2.4 Área superficial.

Un problema de enorme trascendencia tanto desde el punto de vista fundamental como aplicativo es conocer la magnitud absoluta del área superficial de los sólidos (33).

En el pasado numerosas técnicas fueron ensayadas para realizar dicha determinación: examen microscópico tras la adsorción de colorantes, adsorción de soluciones radiactivas, etc., aunque se concluyó que los métodos basados en la adsorción física a baja temperatura de gases relativamente inertes (N_2 , Ar, Kr, etc.) presentan grandes ventajas debido fundamentalmente a las débiles fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato, así como a la precisión con que es posible determinar por medios sencillos las cantidades adsorbidas de un gas. El adsorbato

utilizado más frecuentemente para la determinación de áreas superficiales utilizando la ecuación de BET es nitrógeno, operando a 77 K, que es la temperatura del nitrógeno líquido.

Con la finalidad de “limpiar” la superficie del sólido de moléculas que estén originalmente adsorbidas, antes de efectuar cualquier estudio de adsorción de un gas en dicho sólido, es imprescindible someter a este a un pre-tratamiento (desgasificado) a vacío; se requiere asimismo calentar la muestra para facilitar la eliminación de moléculas adsorbidas, seleccionando una temperatura tal que no produzca alteraciones de las características no solo texturales, sino incluso estructurales del sólido⁽³³⁾.

En el presente trabajo se determinó el área superficial de los diferentes vitrocerámicos con un equipo de la marca Bel – Japan modelo Minisorp II (Ver figura 3.6) a una temperatura de 77 K (N₂ líquido). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 100 °C en una atmósfera de vacío durante aprox. 12 horas.



Figura 3.6. Equipo Minisorp II para medición de área superficial (izquierdo), junto a este se muestra el equipo para desgasificar las muestras, Bel Prep II.

Capítulo 4. Resultados y Análisis.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la investigación, primeramente aquellos relacionados a la caracterización de los vitrocerámicos de Na, K, Ca y Mg mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Posteriormente, aquellos obtenidos en los análisis termogravimétricos, realizados bajo diferentes condiciones para determinar la estabilidad termoquímica de los vitrocerámicos en diferentes entornos químicos.

4.1 Difracción de Rayos X.

Lo primero que se llevó a cabo en esta investigación fue la determinación de las fases existentes en los diferentes materiales vitrocerámicos que fueron facilitados, como anteriormente se mencionó, por un grupo de investigadores de la UABC. En el caso de las cuatro muestras disponibles, se conocía su composición porcentual, no así las fases cristalinas presentes.

A continuación se presentan los diferentes patrones de difracción correspondientes a cada material.

4.1.1. Vitrocerámico de Calcio (VC-Ca).

En dicha muestra se observa que los “picos de difracción” que encontramos en este patrón son definidos tanto en su intensidad como en el valor del ángulo de incidencia (2θ). Posteriormente al llevar a cabo su búsqueda en la base de datos de Match! versión 1.10 (© 2003-2010 by CRYSTAL IMPACT) da una correlación con la tarjeta 01-085-1660 correspondiente al silicato de aluminio calcio también llamado Anortita cuya fórmula condensada es $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. (Ver figura 4.1)

A su vez es importante señalar que a diferencia de las otras muestras (Na, K y Mg que más adelante se mostraran) en este patrón de difracción es posible visualizar la fase correspondiente al agente nucleante, que es común a todos los vitrocerámicos analizados, es decir el óxido de titanio (TiO₂) con la tarjeta 03-065-1118, ya que como se indica en la tabla 3.1, el porcentaje en peso de dicho compuesto es mayor al 5 %, cantidad necesaria para ser detectada por el difractómetro Siemens D5000.

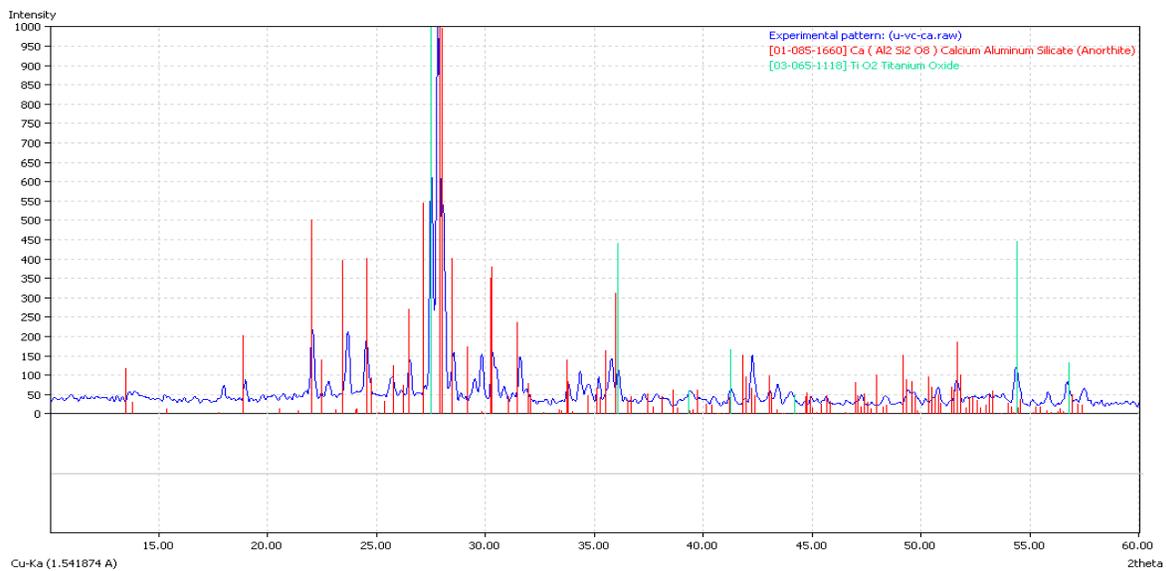


Figura 4.1. Patrón de Difracción correspondiente al vitrocerámico de Calcio. Las líneas de color rojo muestran la fase correspondiente a la anortita, mientras que las líneas en color verde corresponden a la fase del agente nucleante, óxido de titanio.

4.1.2 Vitrocerámico de Magnesio (VC-Mg).

En el patrón de difracción del vitrocerámico de magnesio se observan picos definidos tanto en intensidad como en el valor del parámetro 2θ . En este material fueron identificadas las fases: a) Indialita, con la tarjeta 99-100-7378 cuya fórmula condensada es: $Mg_2(Al_4Si_5)O_{18}$ y b) Enstatita, con la tarjeta 99-100-4360 cuya fórmula condensada es $Mg_{0.874}Al_{0.23}Si_{0.875}O_3$.

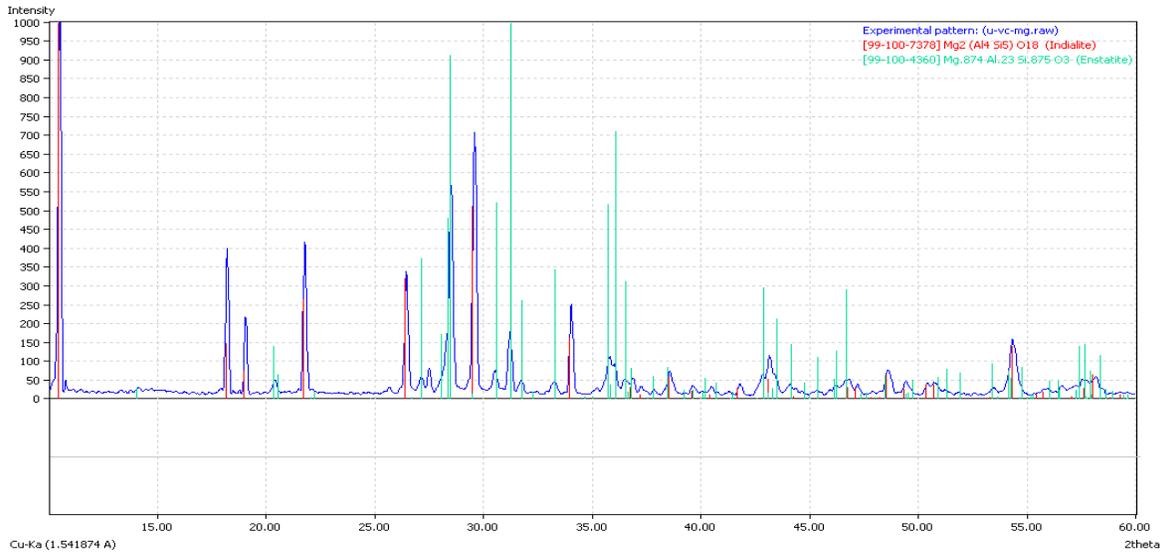


Figura 4.2. Patrón de difracción del vitrocerámico de Magnesio. Las líneas rojas corresponden a la fase de la Indialita, mientras que las líneas verdes corresponden a la fase de la Enstatita. Se observa un mayor apego de las líneas rojas con respecto al patrón obtenido de este material.

4.1.3 Vitrocerámico de Potasio (VC-K).

En este patrón obtenido, es muy evidente la diferencia con los dos anteriores ya que sus picos no están muy bien definidos. Así al llevar a cabo la difracción de rayos X en este material, se encontró que la fase presente es aquella que corresponde al número de tarjeta 01-085-1626 conocida como Leucita y cuya formula condensada es: KAlSi_2O_6 .

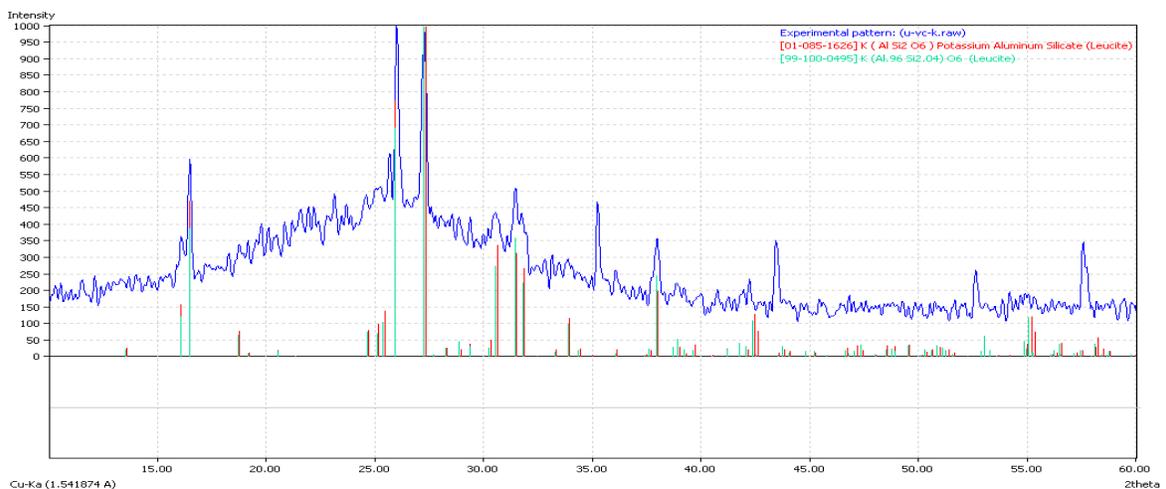


Figura 4.3. Patrón de difracción del vitrocerámico de Potasio. Se observan las líneas correspondientes a la fase de la leucita.

4.1.4 Vitrocerámico de Sodio (VC-Na).

En este patrón podemos observar una carencia de uniformidad y definición en los picos. En la determinación de las fases presentes en el vitrocerámico de sodio VC-Na la tarjeta que se ajustó al patrón obtenido fue la 01-079-0994 correspondiente a la Nefelina enriquecida con Silicio, teniendo su fórmula condensada $\text{Na}_{6,8}\text{Al}_{6,3}\text{Si}_{9,7}\text{O}_{32}$.

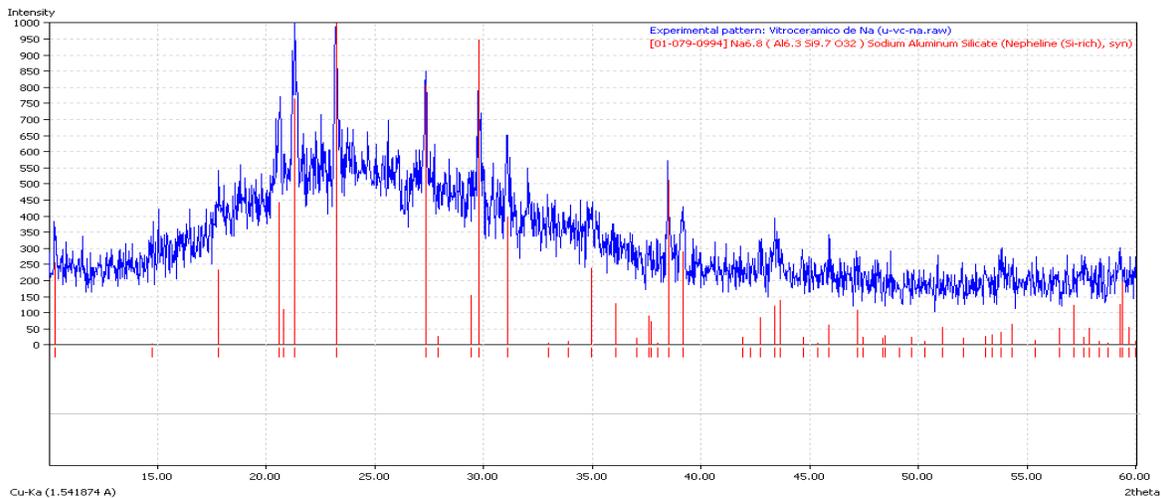


Figura 4.4. Patrón de difracción del vitrocerámico de Sodio. Líneas correspondientes a la fase de la nefelina.

En lo que respecta a los patrones experimentales obtenidos se observa que tanto en el caso del vitrocerámico de calcio como el del vitrocerámico de magnesio son más definidos en intensidad y en ángulo de incidencia que los correspondientes al vitrocerámico de sodio y de potasio.

Por otro lado al obtener las formulas condensadas de estos materiales, se puede observar que existen elementos comunes en todas ellas: Al, Si y O_2 lo cual era de esperarse debido al origen de la materia prima de estos materiales vitrocerámicos ya que los silicatos incorporados provienen de lodos residuales en el tratamiento de aguas municipales y los aluminatos proceden de los residuos del proceso de anodizado de metales⁽⁷⁾, diferenciándose solamente por los elementos alcalinos y alcalinotérreos en su formula condensada.

4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Continuando con las técnicas de caracterización, se observaron las propiedades morfológicas de los vitrocerámicos de Na, K, Ca y Mg a través del microscopio electrónico de barrido.

4.2.1. MEB de Vitrocerámico de Calcio.

Como se observa en la figura 4.5 con un acercamiento de 5 KX las partículas presentan una textura rugosa y con picos, con formas poliédricas variadas, que presentan ligeros cortes semejantes a una estructura escalonada. Se observa una dispersión de pequeñas partículas alrededor y sobre las partículas de mayor tamaño con textura y forma similares, lo cual se observa de mejor manera en la micrografía con acercamiento de 10 KX. En las imágenes obtenidas de este material se observan partículas que van desde los 200 μm hasta las de 1 ó 2 μm .

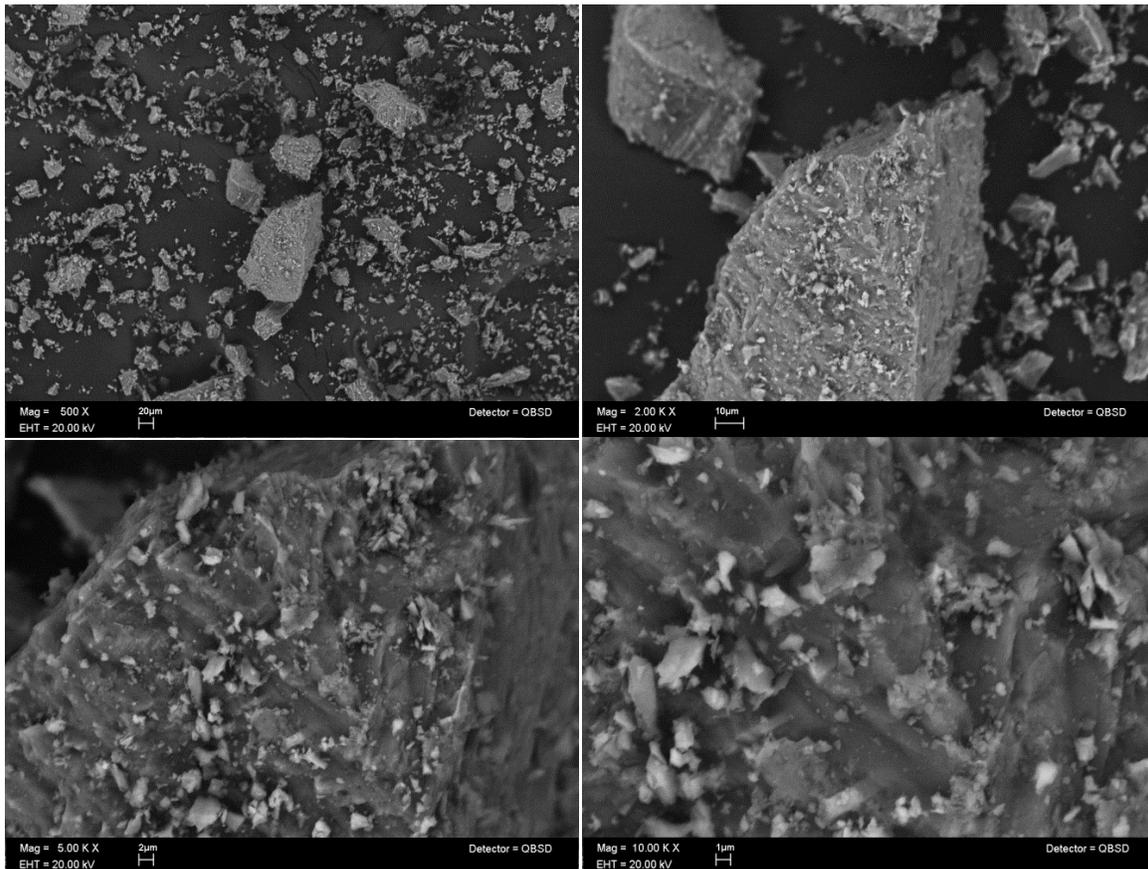


Figura 4.5. Vitrocerámico de Calcio visto a diferentes acercamientos en MEB

4.2.2 MEB de Vitrocerámico de Magnesio.

En la figura 4.6, con un acercamiento de 500X se observa un panorama general de la muestra que se analizó, luego con un acercamiento de 2KX podemos vislumbrar que las partículas presentan una textura rugosa, con picos y con formas microscópicas múltiples. Así mismo en la micrografía con acercamiento de 5 KX se observa la presencia de numerosas cavidades en las partículas de mayor tamaño. Posteriormente se observa que la aglomeración de partículas diminutas alrededor y sobre aquellas de mayor tamaño es mayor con respecto al vitrocerámico de calcio. El tamaño de partícula en este material va desde los 120 μm hasta partículas tan diminutas con un tamaño cercano a la media micra.

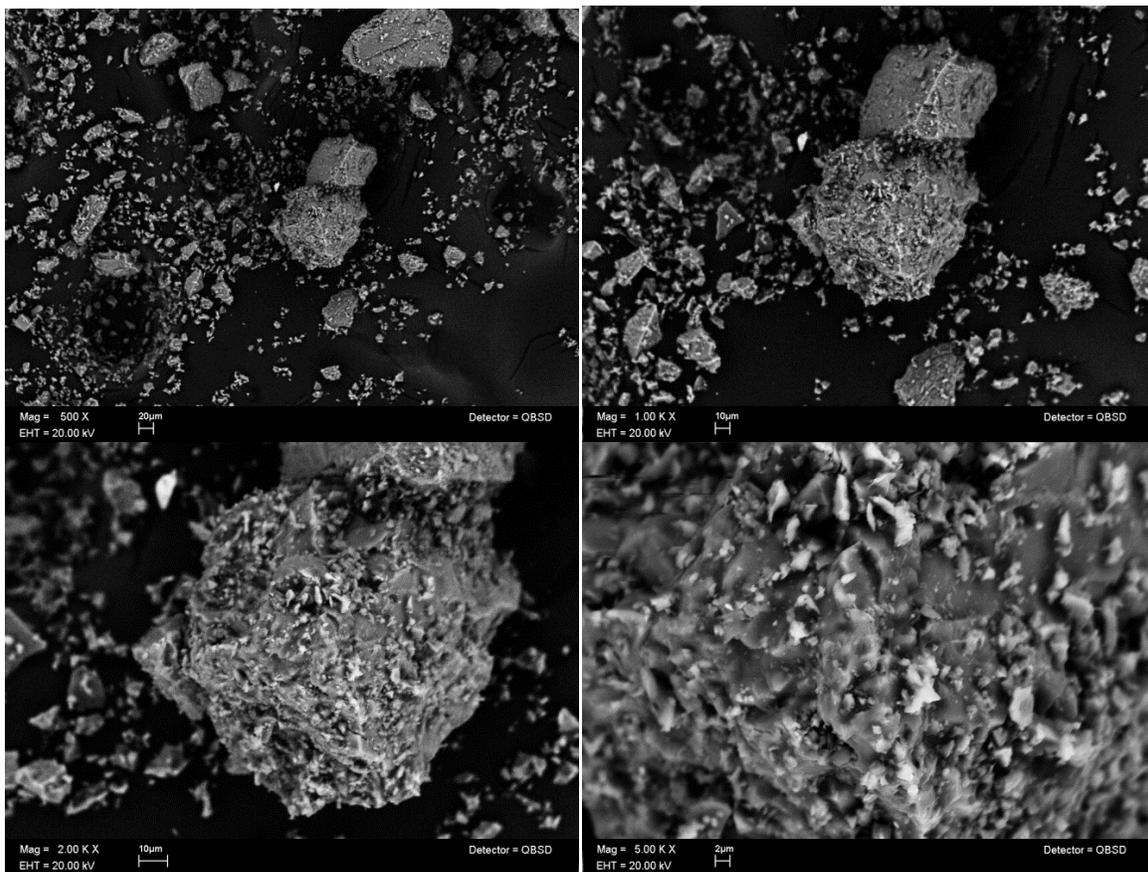


Figura 4.6. Microscopia electrónica de barrido del vitrocerámico de Magnesio VC-Mg.

4.2.3 Vitrocerámico de Potasio.

En la figura 4.7, correspondiente al vitrocerámico de potasio VC-K, es importante señalar que en esta muestra, la textura de la partícula en su superficie es menos rugosa (acercamiento 5KX) comparada con las anteriores, a su vez se observa en su mayoría partículas poliédricas irregulares. De manera específica en la micrografía con acercamiento de 2 KX se observa la presencia de picos y partículas diminutas sobre aquella en la que se tiene el enfoque del microscopio. El tamaño de las partículas presentes en el vitrocerámico de potasio va desde los 200 μm hasta aquellas de 2 μm .

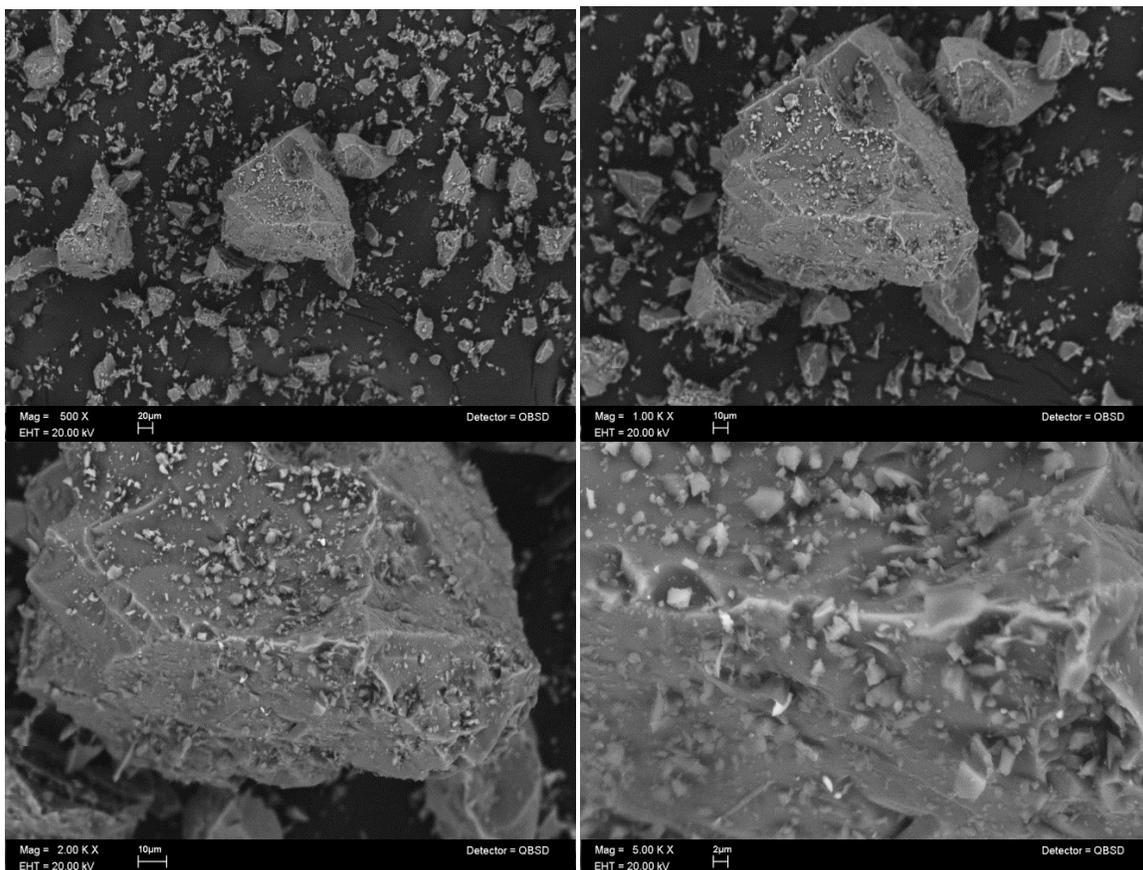


Figura 4.7. MEB del vitrocerámico de Potasio VC-K.

4.2.4. Vitrocerámico de Sodio.

En lo que respecta a los resultados obtenidos en la MEB del vitrocerámico de sodio VC-Na, se observa claramente en la figura 4.8 con un acercamiento de 10 KX una textura fina y lisa en su superficie tanto en las partículas de gran tamaño como en aquellas que son más diminutas. Las partículas presentan una forma poliédrica e irregular, a su vez se observa la disminución de aquellas dispersiones de partículas o polvos como en todas las muestras anteriores. En las primeras imágenes correspondientes a los acercamientos de 500X y 1KX se observan líneas de corte en las principales partículas semejantes a lasaj de piedra. El tamaño de partícula comprende desde los 200 μm hasta partículas diminutas de 10 μm .

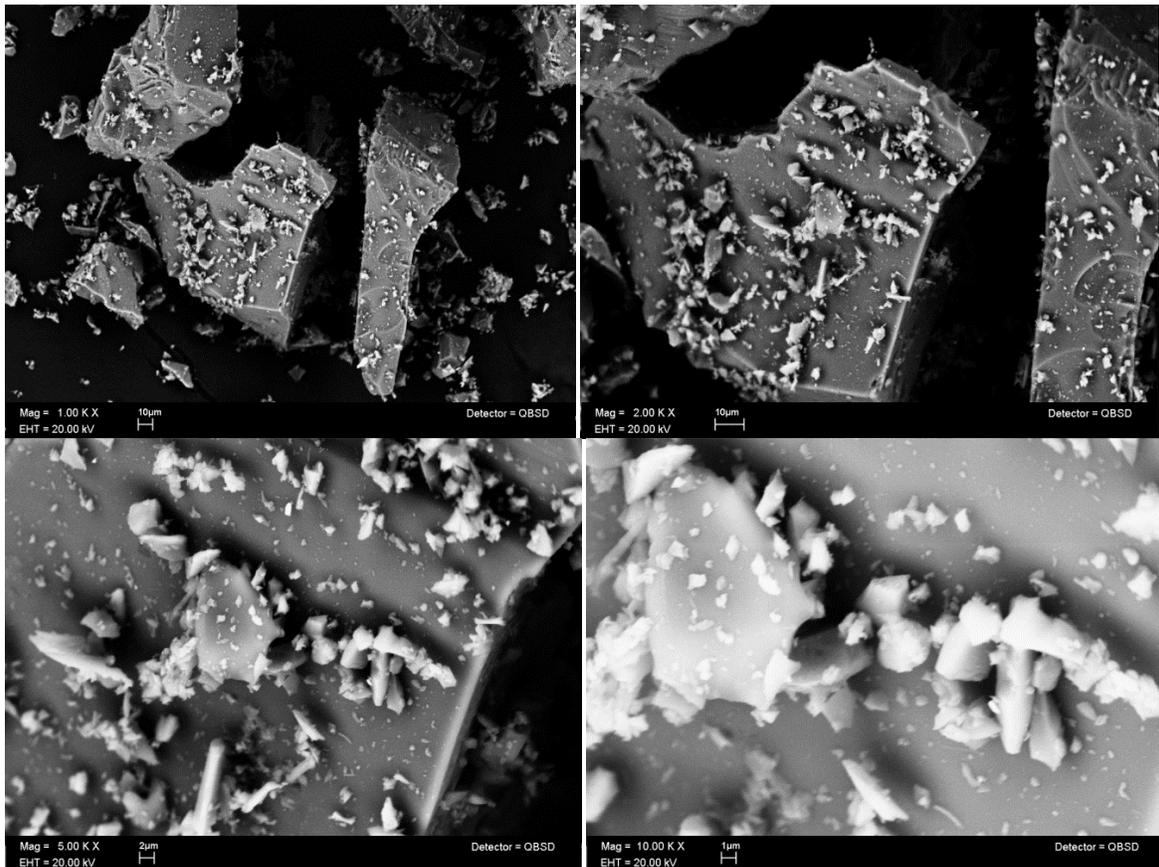


Figura 4.8. MEB del vitrocerámico de Sodio VC-Na.

De las imágenes obtenidas, podemos mencionar que todas muestran formas microscópicas múltiples, como poliedros irregulares debido a que posterior a todo el tratamiento térmico al cual fueron sometidos los materiales, el resultado fue un material fundido que posteriormente se sometió de nuevo a una molienda, es por eso que también observamos dispersión de partículas pequeñas sobre algunas de mayor proporción. En este sentido las partículas de mayor tamaño que se observaron son aquellas de 200 μm , en los vitrocerámicos de calcio, sodio y potasio mientras que en el caso del vitrocerámico de magnesio estas son de aproximadamente 120 μm .

El material que presenta una textura más fina y lisa es el vitrocerámico de sodio, esto debido a que proviene del óxido de sodio, que a su vez fue incorporado en forma de carbonato “soda”, el cual sirve como fundente, lo que permite disminuir la temperatura a la cual se funde el silicio, resultando en una textura fina ya que el cristal de soda funde a una temperatura menor que el óxido de silicio.

4.3 Determinación del área superficial.

Se determinaron las áreas superficiales de los materiales vitrocerámicos, estas son:

Vitrocerámico	Area Superficial $a_{s\text{ BET}}$ (m^2/g)
Ca	0.56
K	0.52
Mg	0.45
Na	0.30

Tabla 4.1. Áreas superficiales de los materiales vitrocerámicos obtenidas por el método de absorción de nitrógeno.

De la tabla 4.1 se observa que el área superficial de todos los materiales vitrocerámicos tratados en esta investigación es muy baja, ya que ninguno rebasa la unidad de superficie. Esto debido, como se mencionó anteriormente al

tratamiento térmico al cual fueron sometidos ya que en la rampa de calentamiento que se siguió en su elaboración se involucraron temperaturas elevadas lo que dio como resultado un material fundido. Sin embargo, al llevar a cabo la molienda de manera manual esta no da un tamaño de partícula homogénea, como se puede comprobar en las imágenes de MEB donde se observa una gran dispersión de partículas de diferentes tamaños que van desde las 200 micras hasta aquellas de unidades de micra, a su vez no se observa una superficie con poros o cavidades que pudiera aumentar el valor de este parámetro, con lo cual se justifican valores de décimas de metro cuadrado por gramo.

4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte de nitrógeno N₂.

Después de caracterizar los materiales vitrocerámicos mediante DRX, MEB y área superficial, se procedió a determinar el comportamiento térmico de los materiales en estudio, primeramente en una atmósfera inerte, es decir para este estudio se suministro a la termobalanza Q500HR únicamente N₂.

Los datos obtenidos fueron tratados y posteriormente graficados como lo observamos en la figura 4.9 donde se muestra la ganancia o pérdida en porcentaje en peso de los materiales vitrocerámicos en función del incremento de la temperatura. Para este análisis se determinó que el intervalo de temperatura sería desde 30°C hasta 850 °C.

En el caso de los vitrocerámicos de Calcio y Magnesio (VC-Ca, VC-Mg) en un inicio muestran una tendencia similar. Sin embargo, el vitrocerámico de calcio continua con un ligero descenso en peso esto es de un 0.11% mientras que la mayor perdida que exhibe el vitrocerámico de magnesio es de 0.07%; posterior a esto los materiales muestran una tendencia positiva en su porcentaje en peso llegando a un valor final de 100.25% para el vitrocerámico de calcio y de 100.44% para el vitrocerámico de magnesio.

Por otra parte el vitrocerámico de Potasio fue el que mostró un comportamiento ligeramente diferente ya que la amplitud del descenso en peso es más prolongado, llegando a tener pérdidas iguales a 0.4% con respecto al valor inicial y solo en la etapa final se muestra un aumento de 100.2%.

Como se observa en la figura 4.9, en el vitrocerámico de sodio la tendencia desde un inicio es positiva llegando hasta un valor final de 100.56%.

Las pérdidas iniciales en estas muestras son debidas a la evaporación de humedad presente en ellas (0 - 92°C), posterior a este punto el descenso en peso continua, atribuyéndose este efecto a una deshidroxilación en la superficie de los materiales ^(3,4). Es bien conocido que los óxidos alcalinos y alcalinotérreos reaccionan fácilmente con agua para formar hidróxidos, así la reacción de hidratación de un óxido metálico de este tipo esta dada por ⁽⁵⁾:



En el caso del vitrocerámico de potasio el descenso en peso es más elevado debido a que el potasio es un elemento higroscópico y pudo haber absorbido mayor humedad que los otros materiales, teniendo así una mayor formación de hidróxidos en su superficie y que posteriormente a temperaturas mayores estos sublimaran teniendo el repunte observado.

Después de los 300 °C los materiales presentan una tendencia de adsorción, lo que puede ser atribuido a la adsorción de oxígeno residual en su superficie o bien a la formación de óxidos. ⁽⁴⁾ (ya que aunque sólo se suministro N₂, la termobalanza no estaba aislada)

Así podemos mencionar que los materiales vitrocerámicos mostraron un comportamiento estable en la atmósfera de nitrógeno, con una mínima evidencia de que exista alguna reacción entre ellos y la atmósfera.

Por otra parte su comportamiento térmico indica, como lo ha reportado Mc Millan et al, que son estables a temperaturas elevadas en este caso mayores a los 800 °C además de que no sufren modificación en su apariencia.

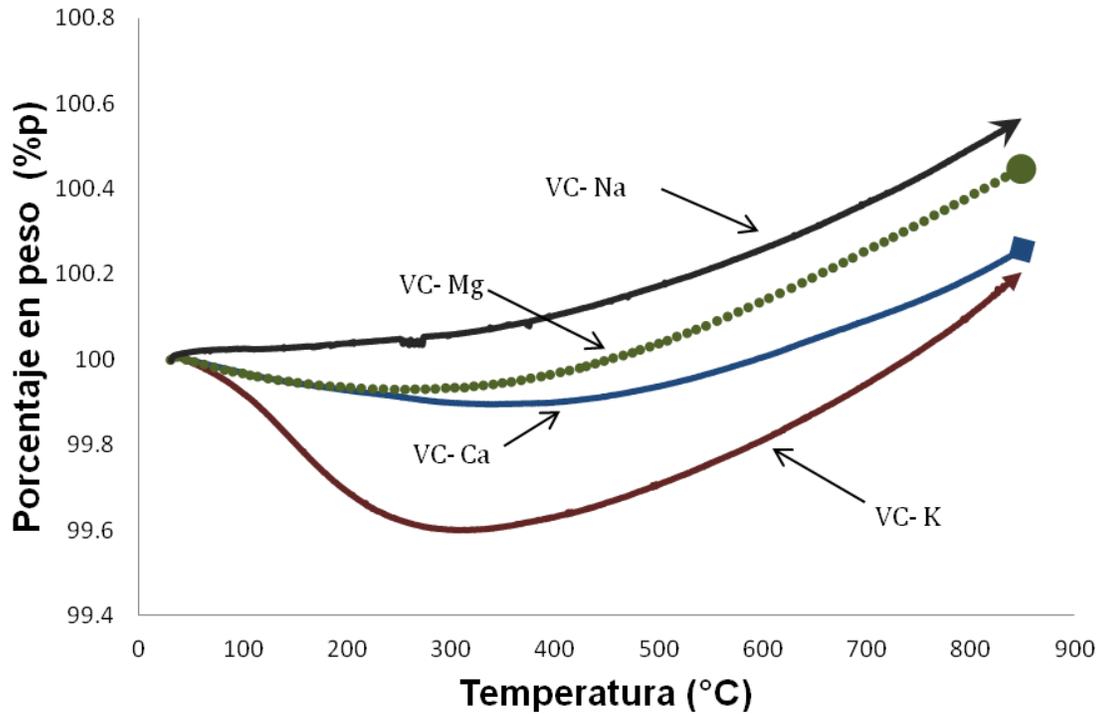


Figura 4.9. Curvas de TG mostradas por los vitrocerámicos en atmósfera de nitrógeno (N₂).

A su vez procedimos a calcular las pendientes de las curvas obtenidas en cada material para tener un intervalo cuantitativo y poder compararlos entre sí.

Se debe señalar que se tomaron en cuenta los puntos en los cuales la mayoría de los materiales tienen la misma tendencia. Por ejemplo en este caso se toman como referencia los puntos X1= 300°C y X2= 850°C para todos los materiales.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	100.26	99.9	850	300	0.00065
VC-K	100.2	99.6	850	300	0.00109
VC-Mg	100.45	99.93	850	300	0.00095
VC- Na	100.55	100.05	850	300	0.00091

Tabla 4.2 Pendientes obtenidas en la TG en atmósfera de nitrógeno.

Se puede establecer que a estas condiciones la adsorción de los materiales es:

$$K > Mg > Na > Ca$$

4.5 Análisis Termogravimétrico en atmósfera de Dióxido de Carbono CO₂.

Después de corroborar el comportamiento de los materiales vitrocerámicos dentro de una atmósfera de nitrógeno, procedimos al estudio dinámico de estos materiales dentro de una atmósfera de dióxido de carbono CO₂. Al igual que en la etapa anterior, la rampa de calentamiento comenzó a registrarse a los 30°C solo que en este caso el límite superior de temperatura se fijó hasta los 700°C.

Después del tratamiento de los datos obtenidos en la termogravimetría en atmósfera de dióxido de carbono obtuvimos la figura 4.10, en la cual a primera vista se observa un comportamiento similar al mostrado en la atmósfera de nitrógeno por los materiales vitrocerámicos. En dicha gráfica es muy evidente la similitud en el comportamiento de los vitrocerámicos de Ca y Mg lo que nos hace pensar en su relación periódica.

Así tanto el vitrocerámico de calcio como el vitrocerámico de magnesio presentan pérdidas máximas de 0.11% y 0.10%, respectivamente en el intervalo de temperatura que va de los 80°C hasta los 200°C aproximadamente y terminando en un valor máximo de 100.2% para ambos materiales.

Como en el resultado anterior el vitrocerámico que se comporta o que tiene una tendencia diferente al resto de muestras es el vitrocerámico de potasio, ya que presenta el mayor descenso en porcentaje en peso, teniendo su valor más crítico en 99.58% en el intervalo de temperatura de 280°C hasta 360°C. A diferencia del TGA en nitrógeno, en esta prueba este material no sobrepasa el peso inicial o bien el de referencia, teniendo así su valor final de porcentaje en peso en 99.82%.

Por último, el vitrocerámico de sodio también muestra un comportamiento dinámico similar al de la prueba anterior, ya que a pesar de una pérdida inicial de 0.5% en peso a los 45°C, logra tener una ganancia final en peso de 0.37%.

De igual manera el descenso en peso en los vitrocerámicos de calcio, potasio y magnesio se atribuye a un efecto de deshidroxilación en la superficie de los

materiales, ^(3,4) y en el caso específico del vitrocerámico de potasio el descenso se acentúa debido a la propiedad higroscópica del material.

Posterior a los 200°C, aproximadamente, los vitrocerámicos de calcio, magnesio y sodio presentan una ganancia en su peso debida a la reacción entre la atmósfera y su superficie ⁽⁵⁾, teniendo como resultado la formación de carbonatos.

Así la reacción básica se puede representar como:



En el vitrocerámico de potasio, la formación de carbonatos comienza aproximadamente a los 300°C reflejándose en el incremento en peso. En base a estos resultados se determinó llevar a cabo isotermas de adsorción para observar el comportamiento de estos materiales en condiciones de temperatura específica.

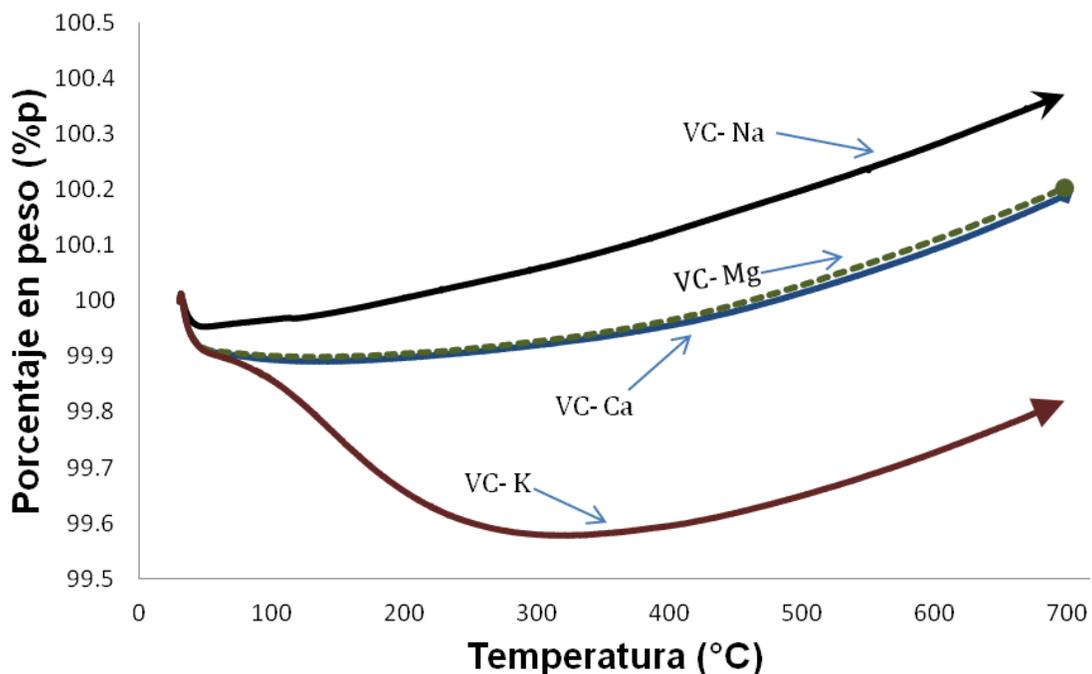


Figura 4.10. Curvas de TG que muestran el comportamiento de los materiales vitrocerámicos en atmósfera de CO₂.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	100.2	99.92	700	300	0.0007
VC-Mg	100.2	99.92	700	300	0.0007
VC-K	99.82	99.58	700	300	0.0006
VC-Na	103.37	100.06	700	300	0.0083

Tabla 4.3 Pendientes obtenidas en la TG en atmósfera de CO₂.

Bajo estas condiciones, se tiene:

$$\text{Na} > \text{Ca} = \text{Mg} > \text{K}$$

4.6 Análisis Termogravimétrico Isotérmico en Atmósfera de Dióxido de Carbono CO₂.

Los valores a los cuales se realizaron las diferentes isotermas de adsorción se establecieron al observar la gráfica obtenida del análisis termogravimétrico en atmósfera de dióxido de carbono, ya que a partir de los 300 °C todas las muestras de los materiales vitrocerámicos presentan una tendencia positiva en cuanto a la ganancia de peso, esto es, el punto en el cual se da la formación de carbonatos y por consecuencia se optó por hacer las diferentes pruebas a intervalos de 100°C durante un tiempo de 3 h cada una, con lo cual tendríamos cuatro modelos para evaluar el comportamiento de los materiales vitrocerámicos de estudio en condiciones térmicas estáticas y comprobar el efecto de la temperatura sobre dichos materiales.

Así en la figura 4.11 - isoterma a 300°C - se observa que los vitrocerámicos de calcio, potasio y magnesio presentan una tendencia similar durante todo el experimento, mientras que el vitrocerámico de sodio se comporta de manera totalmente diferente.

En el caso de los materiales que se comportan de manera similar (VC-Ca, VC-K, VC-Mg) estos presentan un descenso en peso considerable durante los primeros minutos de la experimentación, esto es, para el vitrocerámico de calcio su pérdida más abrupta se da durante los primeros 50 min. de la experimentación llegando a un porcentaje en peso de 99.69% y posteriormente, en los minutos restantes

finaliza en un 99.67%. En el caso del vitrocerámico de magnesio su máximo descenso es hasta 99.92% en el mismo intervalo que el de calcio estabilizándose en ese valor hasta el final de la prueba, después en el vitrocerámico de potasio observamos que se llega a descender hasta un valor de 99.81% peso a los 25 min para después tener un incremento máximo de 99.84% y finalizando en 99.82 %.

Sin embargo en el caso del vitrocerámico de sodio poco después de iniciada la experimentación su comportamiento es diferente al de todos los demás vitrocerámicos ya que aproximadamente a los 10 min sufre su mayor pérdida de peso llegando a un valor de 99.85%, para después comenzar la ganancia en su peso, prolongándose en toda la prueba llegando a obtener un porcentaje en peso final igual a 100.3%.

Por lo tanto a estas condiciones de temperatura el material que más reacciona con la atmósfera para formar carbonatos es el vitrocerámico de sodio, mientras que los demás materiales presentan nula reacción. Las pérdidas iniciales para este caso aún pueden ser atribuidas a una deshidroxilación en la superficie.

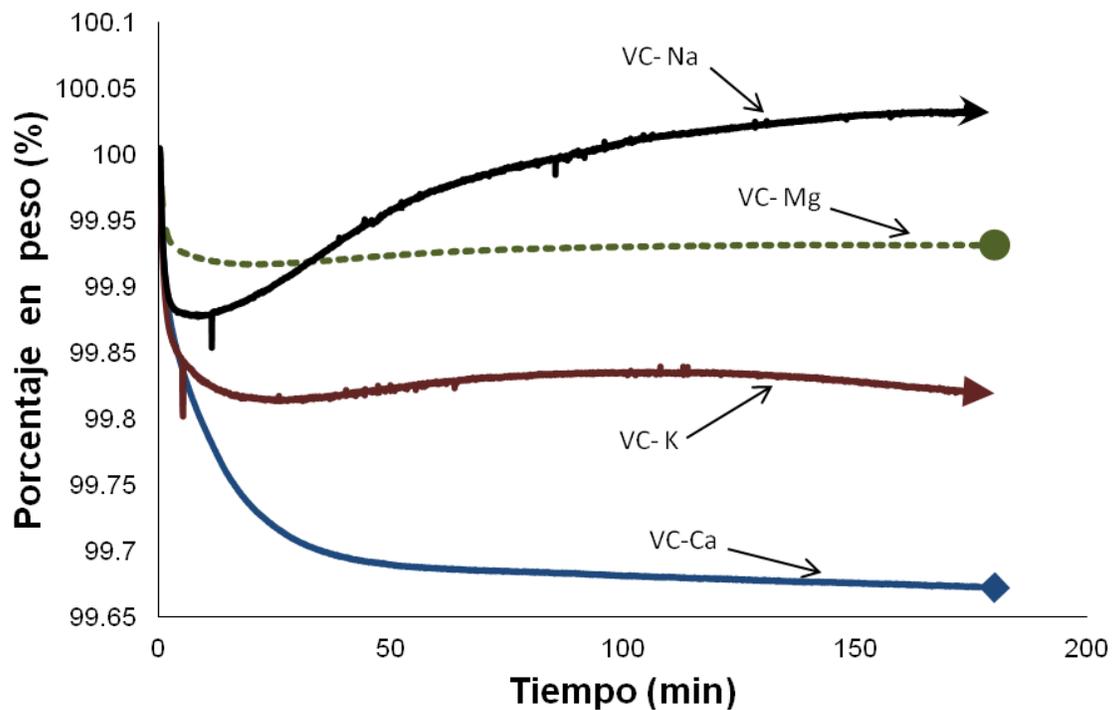


Figura 4.11. Isotermas de Absorción de los materiales vitrocerámicos a 300 °C.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	99.67	99.79	180	10	-0.00071
VC-K	99.82	99.83	180	10	-0.00006
VC-Mg	99.92	99.93	180	10	-0.00006
VC-Na	100.03	99.87	180	10	0.00094

Tabla 4.4 Pendientes obtenidas en las isotermas a 300°C

Por lo tanto tenemos que:

$$\mathbf{Na > K = Mg > Ca}$$

Siguiendo con el análisis podemos observar en la figura 4.12, el comportamiento de los materiales vitrocerámicos a condiciones isotérmicas de 400°C.

Bajo dichas condiciones es notable que los cuatro vitrocerámicos se comportan de manera similar durante todo el evento, ya que inician con pérdida de peso para llegar a un punto donde se estabilizan y comenzar a repuntar en la ganancia de dicha propiedad.

El vitrocerámico de calcio alcanza un nivel mínimo de 99.89 % en peso a los 10 minutos de iniciada la experimentación, para terminar con un valor final de 100.02 % peso. En el caso del vitrocerámico de magnesio el valor más bajo en porcentaje en peso es de 99.9 y su valor final es de 100.03 %.

A diferencia de las condiciones anteriores (300°C) el vitrocerámico que presenta una mayor pérdida de peso inicial es el de potasio VC-K llegando a un valor de 99.83% sin embargo logra repuntar hasta un valor final de 99.99 %.

Es interesante observar que aunque el vitrocerámico de sodio es el que muestra una menor disminución en su peso inicial (99.91%) no logra tener el repunte obtenido en las condiciones anteriores quedando en un nivel final de 99.99% en peso.

Es notorio el efecto de la temperatura sobre estos materiales, ya que a estas condiciones presentan un mejor comportamiento en cuanto a la ganancia de peso en comparación con lo obtenido en las isotermas a 300°C, o bien, a estas condiciones la carbonatación en la superficie es favorecida con el aumento de temperatura.

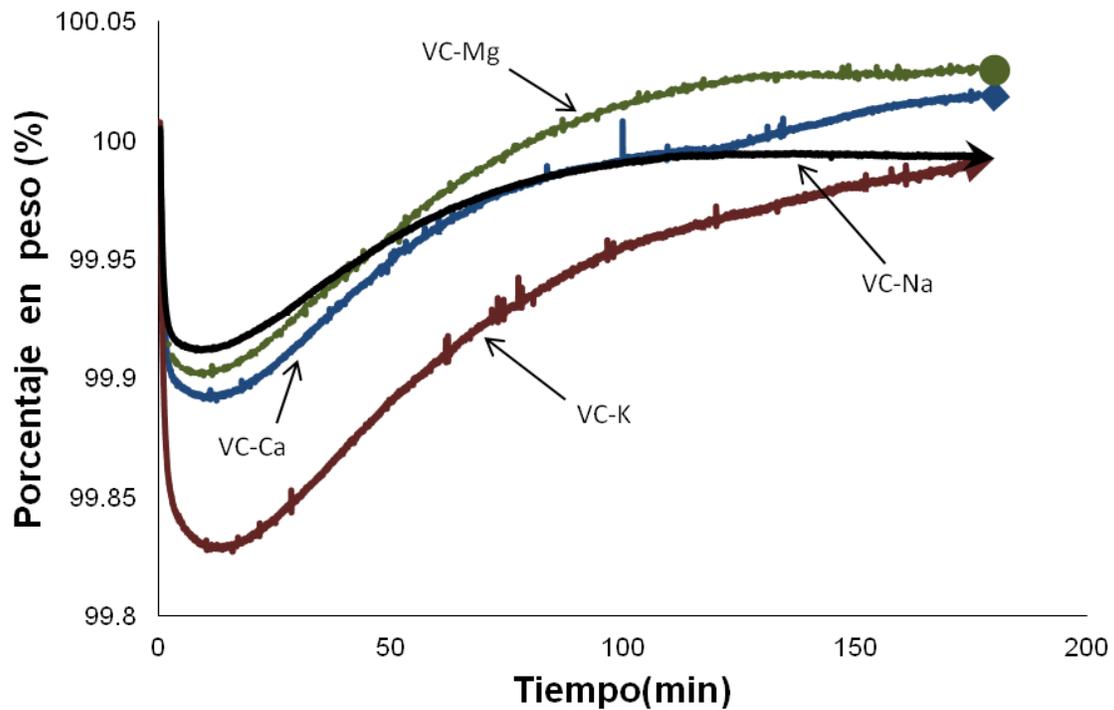


Figura 4.12. Isotermas de adsorción de los materiales vitrocerámicos a 400 °C.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	100.02	99.89	180	10	0.000765
VC-K	99.99	99.83	180	10	0.000941
VC-Mg	100.03	99.9	180	10	0.000765
VC-Na	99.99	99.91	180	10	0.000471

Tabla 4.5. Pendientes de las curvas obtenidas isotérmicamente a 400°C

Y como resultado de esto:

$$K > Ca = Mg > Na$$

Posteriormente, los resultados obtenidos en condiciones isotérmicas a 500°C los podemos observar en la figura 4.13.

Comenzando el análisis podemos mencionar que de manera general los materiales muestran un comportamiento similar a las condiciones térmicas del caso anterior ya que los materiales vitrocerámicos presentan pérdida de peso al inicio de la prueba para pasar a una etapa de ganancia gradual de peso.

En el vitrocerámico de calcio se puede comentar que mejora su capacidad de absorción con respecto a los dos casos anteriores ya que a pesar de una pérdida inicial de peso igual a 0.12% (99.88%) logra tener un buen incremento, tanto así que logra llegar hasta un valor de 100.05 %peso ubicándose como el segundo mejor material en estas condiciones.

A estas condiciones el vitrocerámico de magnesio presenta un comportamiento casi igual al anterior solo que en este caso la pérdida inicial de peso es de 0.11% (99.89%) hasta repuntar a un valor final de 100.02% peso.

Al igual que en el caso anterior y de manera más notable el vitrocerámico de potasio VC-K es el que presenta una mayor reactividad entre su superficie y la atmósfera de dióxido de carbono, ya que comienza con una mayor pérdida de peso igual a 0.15% – por debajo de los otros vitrocerámicos –para después repuntar hasta ser el material que presenta una mayor ganancia final de peso, del 100.09%.

En lo que respecta al vitrocerámico de sodio presenta una pérdida inicial de 0.08% sin embargo logra una mejor ganancia de peso (100.05%) respecto al caso anterior ya que logra sobrepasar la unidad así como tener una tendencia positiva.

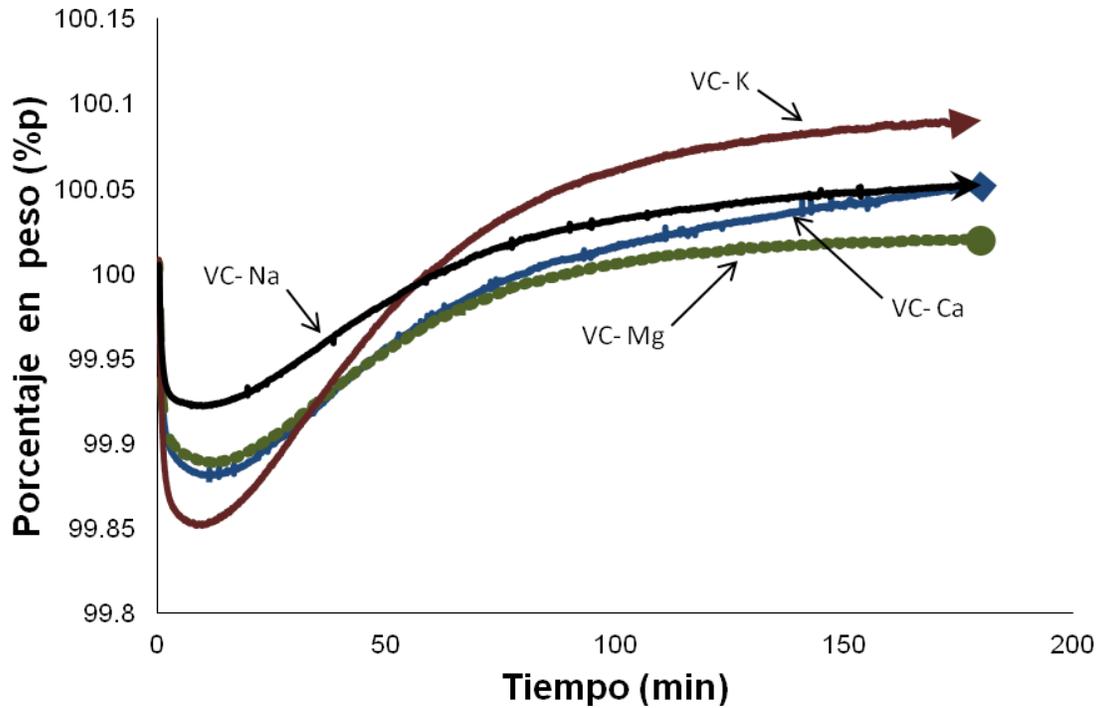


Figura 4.13. Isotermas de adsorción a 500 °C.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	100.05	99.88	180	10	0.00100
VC-K	100.09	99.85	180	10	0.00141
VC-Mg	100.02	99.89	180	10	0.00076
VC-Na	100.05	99.92	180	10	0.00076

Tabla 4.6 Pendientes encontradas en las curvas bajo condiciones isotérmicas a 500°C.

Resultando:

$$K > Ca > Mg = Na$$

Por último, en la figura 4.14, observaremos el comportamiento de los materiales vitrocerámicos sometidos a condiciones isotérmicas de 600°C.

Comenzaremos con el análisis del vitrocerámico de calcio donde se observa que la temperatura tiene un efecto positivo con respecto a la capacidad de absorción,

ya que muestra un aumento gradual de esta capacidad al ir aumentando las condiciones de las diferentes isothermas de trabajo. A esta temperatura es el material que muestra una mayor proporción de carbonatos formados en la superficie, relacionados directamente con la ganancia de peso, ya que a pesar de tener una perdida inicial de 0.14% peso (99.86 %) se estabiliza y tiene una ganancia bastante clara logrando superar a los otros materiales y llegando a un valor final de 100.15 % peso.

En el vitrocerámico de magnesio se observa la mejor tendencia de adsorción que se haya visto en este material a lo largo de toda la serie isotérmica, ya que aunque su comportamiento es similar a las 2 anteriores (400°C y 500°C), la amplitud en la ganancia de peso es mayor a esta temperatura alcanzando un valor final de 100.1%, con lo cual se nota claramente el efecto de la temperatura sobre este material, ya que a mayor temperatura se tiene una mayor capacidad de adsorción o bien la superficie es más reactiva con la atmósfera.

Cabe señalar que este material es el único que mantiene una constancia en su comportamiento, es decir que desde la temperatura más baja de experimentación isotérmica muestra la misma tendencia variando solo la amplitud de su capacidad de absorción o bien de la reactividad entre la superficie y la atmósfera. Se observa el efecto de la temperatura sobre este material ya que favorece la formación de carbonatos, además de que presenta un comportamiento estable a las diferentes condiciones térmicas a las cuales fue sometido.

De manera contrastante, en el vitrocerámico de potasio se observa que su comportamiento a estas condiciones térmicas no fueron las más aptas – a diferencia de las mostradas a 400°C y 500°C – ya que como se puede ver en la figura 4.14, en un inicio presenta una tendencia totalmente diferente a todos los materiales inclusive a otras condiciones térmicas, esto es, presenta una ganancia de peso (y no una perdida como se ha visto en los eventos anteriores) igual a 100.07% sin embargo al cabo de pocos minutos comienza a descender gradualmente esta propiedad para terminar en el nivel mas bajo con respecto al resto de los materiales vitrocerámicos, es decir llagando a un valor de 99.89

%peso. Este efecto es debido a una posible decarbonatación en la superficie de este material, ya que a esta temperatura sufre una descomposición en vez de una formación de carbonatos. Por otra parte, el vitrocerámico de sodio también presenta un comportamiento similar a los anteriores eventos: una pérdida de peso inicial, llegando hasta un porcentaje en peso de 99.94%, para que posteriormente tenga una ganancia de peso igual a 100.13% - en este caso la más considerable en comparación con las condiciones térmicas anteriores -.

Es importante mencionar que tanto en estos análisis termogravimétricos isotérmicos como en los dinámicos la ganancia/perdida de peso es mínima ya que como se observa en las diferentes gráficas son del orden de decimas porcentuales. Sin embargo lo que se desarrolla en estos son los aspectos cualitativos de los materiales, y en este caso la investigación tiene en primera instancia estudiar la estabilidad termo-química de los materiales vitrocerámicos.

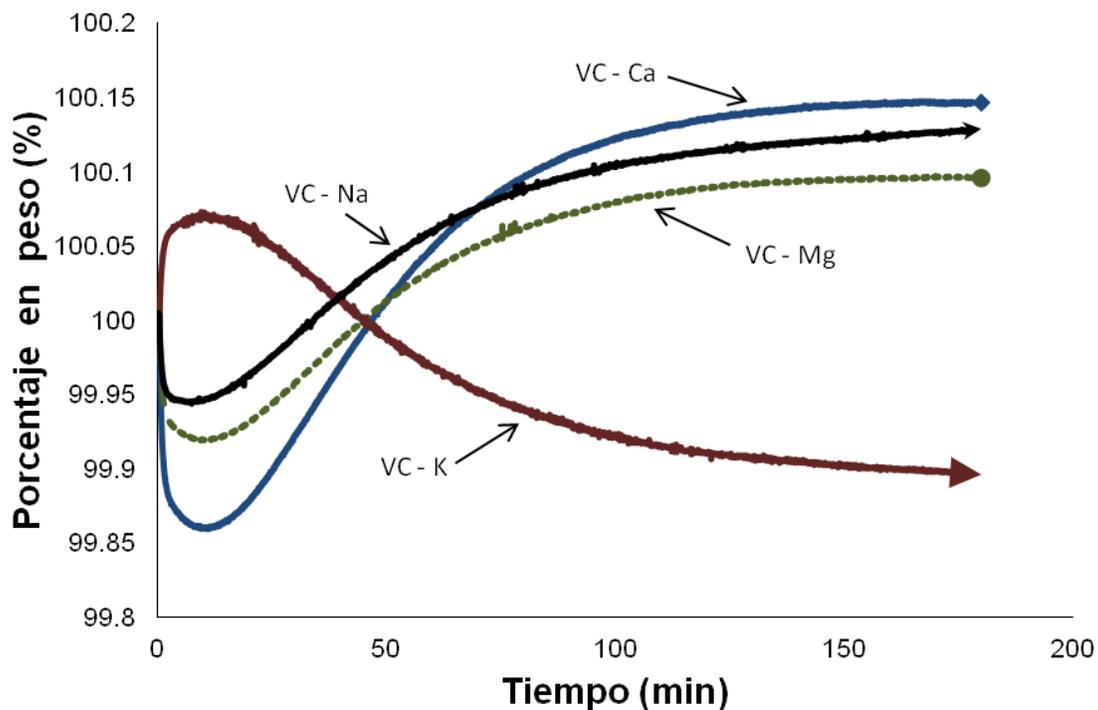


Figura 4.14. Isotermas de adsorción de los materiales vitrocerámicos a 600°C.

Material	Y2	Y1	X2	X1	m
VC-Ca	100.15	99.86	180	10	0.00171
VC-K	99.89	100.07	180	10	-0.00106
VC-Mg	100.1	99.92	180	10	0.00106
VC-Na	100.13	99.94	180	10	0.00112

Tabla 4.7. Pendientes de las curvas de TG a condiciones isotérmicas de 600°C

Quedando:

$$\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$$

4.7 Análisis Termogravimétrico en Atmósfera de Vapor de Agua y Dióxido de Carbono.

Después de los resultados obtenidos en las diferentes isotermas de adsorción, se continuó el estudio de estos materiales bajo una atmósfera combinada, esto es añadiendo a la atmósfera de CO₂ una cierta cantidad de vapor de agua, medida con el parámetro de humedad relativa para continuar con la evaluación de su comportamiento termo-químico.

Estas pruebas se llevaron a cabo en la termobalanza Q5000SA en la cual se programaron ciclos consistentes en ir de un nivel de humedad relativa % RH, desde 0 % hasta alcanzar un valor de 80%, para luego descender desde un nivel de 80% de humedad relativa hasta “cerrar el ciclo” (0%). Cabe mencionar que estas pruebas fueron programadas para trabajar a una temperatura de 60 °C, en este caso dicho parámetro es fijo ya que en las pruebas anteriores el objetivo fue observar el efecto de la temperatura sobre los vitrocerámicos y en este caso el objetivo es someterlos bajo una atmósfera diferente en la cual podamos favorecer la reactividad de estos materiales con la atmósfera y comprobar si también son estables bajo estas condiciones.

Es decir, nuestro interés y lo que se pretende observar es la posible interacción entre el vapor de agua y el gas de arrastre (CO_2) así como la superficie de nuestro material.

Iniciaremos el análisis de los resultados obtenidos en estas pruebas con el vitrocerámico de Calcio (Figura 4.15). En dicha representación se observa que el ciclo de adsorción no está muy bien definido, es por esto que se opta por presentarlo en un gráfico aparte. En este caso se puede identificar una ligera intersección entre el ciclo ascendente y el descendente, lo cual no ocurre en las otras representaciones. A su vez se observa que la ganancia en peso al final del ciclo es casi nula, igual a 0.0006% en peso, lo que nos indica que no hubo reacción alguna entre la superficie de este material y la combinación de vapor de agua – CO_2 .

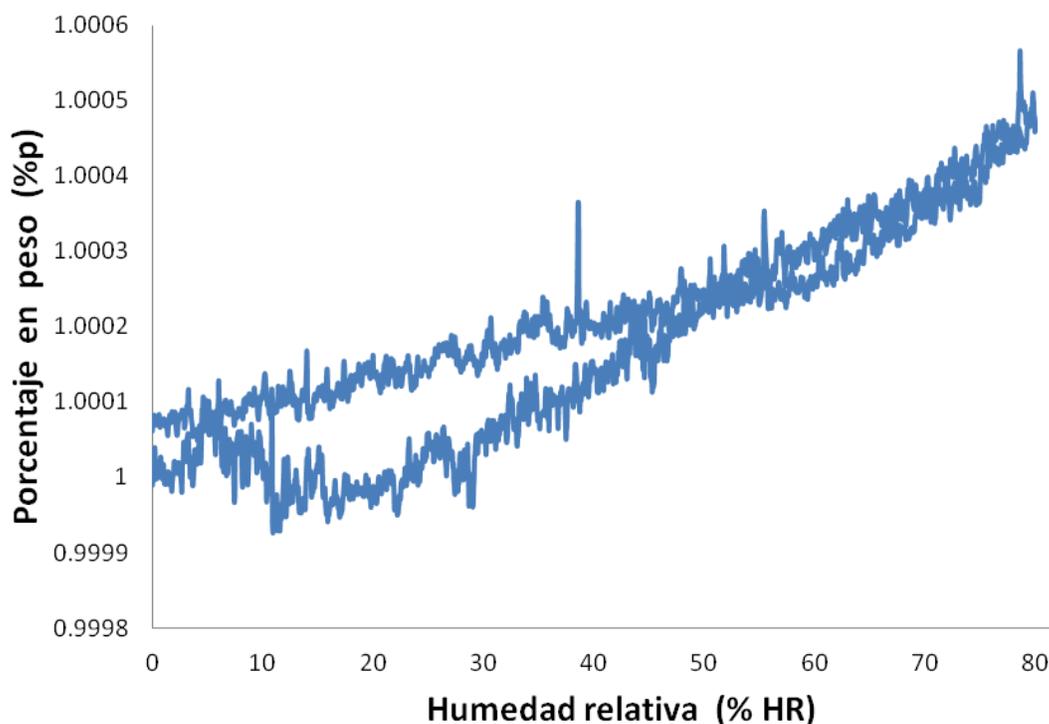


Figura 4.15. Rampa de adsorción en una atmósfera de vapor de agua- CO_2 en el vitrocerámico de Calcio.

En cambio, en la figura 4.16, se observan comportamientos definidos por parte de los materiales vitrocerámicos de magnesio, potasio y sodio.

Los vitrocerámicos de magnesio y de sodio presentan un comportamiento semejante en su ciclo, variando ligeramente en la ganancia de peso al final del ciclo. En el caso del vitrocerámico de magnesio la ganancia en peso que presenta es igual a 0.00015% mientras que la del vitrocerámico de sodio es igual a 0.0002%. Se observa que en un inicio ambos materiales tienen una tendencia igual solo que al superar el 60% de humedad relativa en la etapa ascendente el vitrocerámico sodio demuestra una mayor amplitud en su ciclo, siendo más evidente la diferencia en la tendencia de retorno.

El vitrocerámico de potasio es el material que presenta la máxima adsorción a lo largo de este evento. En este material existe una pérdida de peso mínima al inicio de la prueba, no obstante la tendencia es positiva tanto al ir aumentando el vapor de agua suministrado a la termobalanza como al cierre del ciclo, llegando a un porcentaje en peso final de 0.0005%. Este resultado es coherente, ya que una vez más se hace presente la propiedad higroscópica del potasio.

El mecanismo que ocurre en estos materiales, a diferencia de los anteriores es que inicialmente se forman carbonatos en la superficie y posteriormente al estar en una atmósfera de vapor de agua se favorece aun más la absorción de esta, ya que los carbonatos son especies mucho más higroscópicas ⁽⁶⁾ o bien en el caso del potasio la superficie reacciona con el vapor de agua para formar hidróxidos que a su vez reaccionaran con el CO₂ para formar carbonatos, esto es:



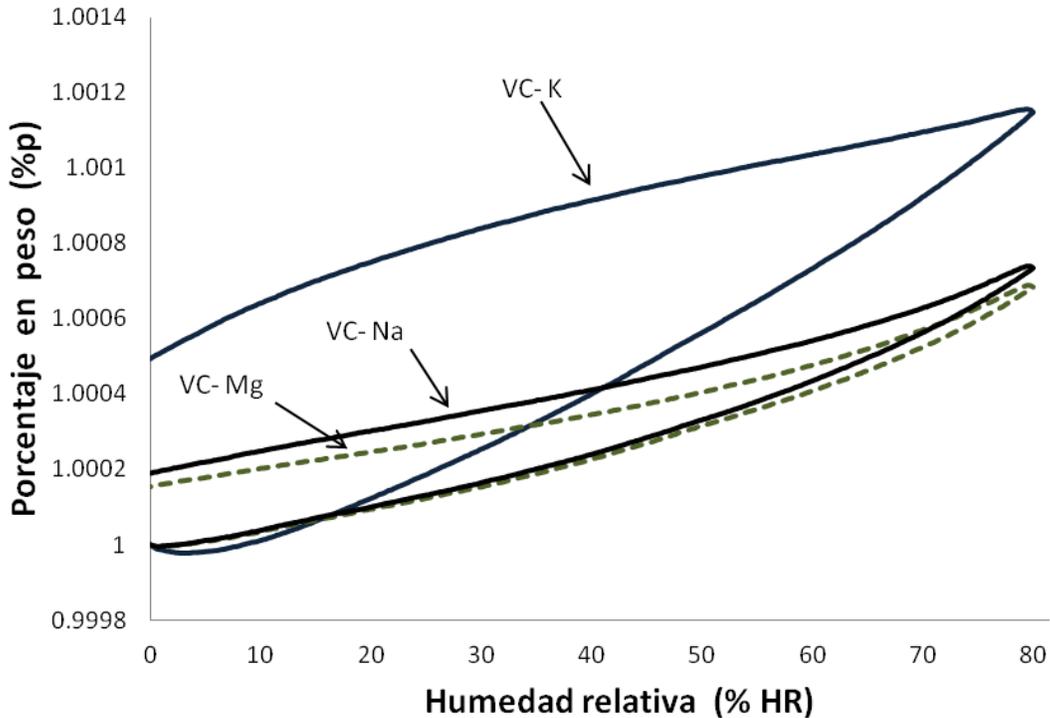


Figura 4.16. Comportamiento de los materiales vitrocerámicos de Na, Mg y K en una atmósfera de vapor de agua – CO₂.

Por lo tanto, en base a los resultados mostrados en todo el presente trabajo de experimentación podemos comentar que el material que presenta una mayor reactividad a lo largo de todas las pruebas es el vitrocerámico de potasio, tanto en el TGA de nitrógeno como en la mayoría de las pruebas isotérmicas así como en la anterior, en una atmósfera de vapor de agua-bióxido de carbono.

El material que presenta una mayor estabilidad es el vitrocerámico de magnesio, ya que en la mayoría de las pruebas no presenta variaciones tan marcadas como los vitrocerámicos de sodio o de calcio.

4.8 ANALISIS CINÉTICO DE LOS RESULTADOS.

Un posible planteamiento de estudio y análisis sobre la cinética de reacción entre los vitrocerámicos empleados y el dióxido de carbono es considerar los criterios

reportados para realizar los ajustes matemáticos necesarios y proponerlos en modelos establecidos.

Se puede probar un tipo de análisis cinético que de igual manera ha sido utilizado en materiales cerámicos ⁽³⁷⁾. Para este análisis se considera una reacción de primer orden para el cerámico, tomando en cuenta tiempos cortos. Esto basados en que el CO₂ esta en exceso en todo momento.

Por lo que se puede considerar la siguiente ecuación:

$$\ln [VC] = -k t$$

Donde k es la constante de la velocidad de reacción, t es el tiempo y [VC] es la concentración del vitrocerámico.

Entonces se procedería, primeramente, a seleccionar isothermas a bajas temperaturas para evitar cualquier posible interferencia causada por procesos de desorción de CO₂ y/o sublimación del catión correspondiente.

Posteriormente, se llevaría a cabo el cálculo de las constantes velocidad, donde probablemente k aumente en función de la temperatura, con lo cual nos indicaría que la cinética de reacción mejora al aumentar la temperatura.

Así, considerando el valor de estas constantes y de acuerdo al modelo Eyring, el cual modela reacciones entre sólido y gas, será posible calcular los valores de la entalpía de activación (ΔH^F) por medio de una gráfica de $\ln (k/T)$ en función de $1/T$, sí y solo sí la tendencia obtenida es linealmente dependiente de la temperatura.

Para determinar la cinética del proceso global de captura de CO₂ las isothermas serán ajustadas al modelo exponencial (Ec. 4.8.1), asumiendo que sólo existe un proceso llevándose a cabo durante la captura de CO₂ en el VC ⁽³⁸⁾:

- 1) Quimisorción directa de CO₂. Proceso inicial, producido directamente por la reacción (Ec. 4.8.1) entre las moléculas de CO₂ y la superficie del VC (k_1)

El modelo al cual las isotermas pueden ser ajustadas es:

$$y = A \exp (-k_1 \cdot t) + B \quad (\text{Ec. 4.8.1})$$

Donde:

Y: representa el porcentaje en peso, de CO₂ capturado

t: tiempo

k₁: constante exponencial para el proceso de quimisorción de CO₂ producido directamente sobre las partículas del VC.

A: factor pre-exponencial que indica la amplitud del proceso.

B: constante que indica la intersección con el eje y.

Aplicando el modelo anterior con los datos experimentales, se obtiene lo siguiente:

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos para los diferentes materiales vitrocerámicos.

Parámetros Obtenidos en Vitrocerámico de Sodio				
T(°C)	B	A	k ₁ (s ⁻¹)	R ²
300	100.0425	-0.21716	3.0654 x10 ⁻⁴	0.99752
400	99.99872	-0.13153	4.1082 x10 ⁻⁴	0.98688
500	100.06043	-0.1882	3.0741 x10 ⁻⁴	0.99541
600	100.13609	-0.2597	3.3945 x10 ⁻⁴	0.99674
Parámetros obtenidos en Vitrocerámico de Calcio				
T(°C)	B	A	k ₁ (s ⁻¹)	R ²
300	***	***	***	***
400	100.02563	-0.17549	2.7627 x10 ⁻⁴	0.99314
500	100.06279	-0.23892	2.7001 x10 ⁻⁴	0.99672
600	100.16312	-0.44636	3.7474 x10 ⁻⁴	0.99223

Parámetros obtenidos en Vitrocerámico de Magnesio				
T(°C)	B	A	$k_1(s^{-1})$	R^2
300	***	***	***	***
400	100.0422	-0.19263	3.0428×10^{-4}	0.99029
500	100.02828	-0.20225	3.4702×10^{-4}	0.99231
600	100.10718	-0.27113	3.608×10^{-4}	0.99349
Parámetros obtenidos en Vitrocerámico de Potasio				
T(°C)	B	A	$k_1(s^{-1})$	R^2
300	***	***	***	***
400	100.01396	-0.23678	2.236×10^{-4}	0.99602
500	100.10253	-0.3489	3.4442×10^{-4}	0.99603
600	99.88511	0.25579	3.0882×10^{-4}	0.99438

***Para estos materiales, no se realizó el ajuste pertinente debido a que bajo estas condiciones isotérmicas no se observó adsorción de CO_2 .

Como se puede observar, los valores de k_1 en todos los sistemas son parecidos, por lo que no se puede establecer una tendencia cinética en el proceso de adsorción de CO_2 en los diferentes vitrocerámicos.

Además, los valores obtenidos tienen un orden de magnitud de $10^{-4} s^{-1}$ lo que claramente indica un proceso cinético relativamente lento.

En cuanto a los factores de correlación podemos considerarlos hasta cierto punto como óptimos, ya que de acuerdo al número de datos y a la variación de estos, son en su mayoría mayores del 99%, lo cual nos ofrece un grado de confiabilidad aceptable.

Capítulo 5. Conclusiones.

Se evaluó la estabilidad termoquímica de los materiales vitrocerámicos en presencia de dióxido de carbono así como en otro tipo de atmósferas, obteniéndose que el material que es más reactivo bajo estas condiciones es el vitrocerámico de potasio, lo que puede ser un indicador de su posible carbonatación; a su vez el material que es más estable bajo diferentes tipos de atmósferas es el vitrocerámico de magnesio.

Se llevó a cabo la caracterización de los materiales vitrocerámicos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se encontró que estos presentan una o dos fases cristalinas. En los casos del vitrocerámico de potasio y del vitrocerámico de sodio se encontraron las fases Leucita y Nefelina, respectivamente. En el caso del vitrocerámico de magnesio se encontraron las fases cristalinas conocidas como Indialita y Enstatita. En el vitrocerámico de calcio la fase existente es aquella conocida como Anortita, además se observó la fase correspondiente al agente nucleante: óxido de titanio.

Mediante la microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó que la morfología de estos materiales es irregular y accidentada, sin forma ni tamaño definido; se observan texturas rugosas en la mayoría de los casos a excepción del vitrocerámico de sodio en el cual esta es de apariencia más lisa y más fina.

Al realizar el análisis termogravimétrico de los materiales vitrocerámicos en atmósfera de nitrógeno se observó que su comportamiento es estable e inerte, ya que aunque se sometieron a temperaturas elevadas presentan estabilidad térmica y nula reacción con el medio.

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los materiales vitrocerámicos bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Se reafirmó la estabilidad térmica de estos materiales. Al evaluar los vitrocerámicos a condiciones isotérmicas se observó que a medida que se incrementa la temperatura la capacidad de adsorción aumenta, sin embargo de acuerdo al análisis cinético se observa que para estos materiales el proceso cinético es relativamente lento.

Se realizó el estudio termogravimétrico de los vitrocerámicos bajo una atmósfera de vapor de agua – dióxido de carbono, encontrándose una baja reactividad entre la superficie de estos materiales y la atmósfera combinada que los rodea, es decir que no se favoreció la adsorción del gas de arrastre (CO_2).

Debido a que estos materiales presentan buenas propiedades térmicas y mecánicas pueden ser utilizados en aplicaciones industriales donde las emisiones de gases sean a temperaturas elevadas, además de aprovechar la reciclabilidad que estos tienen, como en el caso de este trabajo de investigación. (Recordemos que los materiales vitrocerámicos dispuestos provienen de materiales de desecho).

Por otra parte, es importante mencionar que se esperaba una posible reacción de carbonatación de estos materiales ya que contienen cationes alcalinos y alcalinotérreos que han mostrado resultados favorables en anteriores investigaciones. Sin embargo, estos materiales vitrocerámicos pueden ser estudiados con mayor profundidad y tomar en cuenta composición, cinéticas de reacción, mecanismos y procedimientos de síntesis que favorezcan a un mejor diseño con fines de captación de gases, en especial de dióxido de carbono.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Strnad Zdenek. Glass - Ceramic Materials. Ser. Glass Science and Technology, vol.8. Elsevier Science Publishing Company Inc. Praga, 1986.
- (2) L.Barbieri, A.Corradi, I.Lancellotti. Wastes based glasses and glass-ceramics. Universidad de Módena, Italia. Materiales de Construcción, Vol. 51, No 263-264 2001.
- (3) Sanchez Fernandez, P. Departamento de Física de Materiales, UCM.
- (4) Bruguera, Jordi. Manual Práctico de Cerámica. Ed. Omega. Barcelona, 1992.
- (5) McMillan, P. W. Glass-Ceramics. Editorial Academic Press, (2ª edición), New York, London, 1979.
- (6) Mari, Eduardo A. Los Materiales Cerámicos, Ed. Alsina, Buenos aires, Argentina.
- (7) Alcantar Vazquez Brenda Cecilia. Aplicación y caracterización de recubrimientos cerámicos elaborados con residuos industriales. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas UABC. Septiembre 2009
- (8) Scholes, S. Glass-Ceramics in USSR. The Glass Industry.1975
- (9) Rincon J.M, Romero, M. Glass-ceramics as buildings materials. IETCC -CSIC Materiales de Construcción. Vol.46 No. 242-243. España, 1996.
- (10) American Ceramic Society Bulletin. A bright future for Glass- Ceramics. Vol. 89 No. 8, 2010.
- (11) Albella J.M. et al. (coordinadores). Introducción a la Ciencia de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 203-215. España, 1993.
- (12)Smith J.R. et al. Theory of Chemisorption. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania 1980.

- (13) Brown T.L. et al. Química la Ciencia Central. 7a Ed. Pearson Education. 1998
- (14) Torres-Rodríguez D, Pfeiffer H. Thermochemica Acta. 516 (2011) 74–78.
- (15) González E.M, Jurado E., González E.S., Aguirre C.O, Jiménez P.J., Navar J. Cambio Climático Mundial: Origen y Consecuencias. Ciencia UANL. Vol. VI. No.3.
- (16) www.gas.pemex.com/PGPB/Responsabilidad+social/Proteccion+ambiental/Emissiones/Bioxido+de+carbono/
- (17) Sheinbaum Pardo, Claudia. Boletín Instituto de Ingeniería (II) de la UNAM. 22/06/2011.
- (18) Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero. SEMARNAT. 2002.
- (19) Veliz-Enriquez M., Gonzalez G., Pfeiffer H. Journal of Sol. State Chem. 180 2485–2492. 2007.
- (20) Xiong, R.; Ida & Lin. Chem. Eng. Sci. 58, 4377-4385. 2003.
- (21) Ida, J.; Lin, Y. S. Environ. Sci. Tech. 37, 1999-2004. 2003.
- (22) Pfeiffer H, Bosch P. Chem. Mater. 17, 1704–1710. 2005.
- (23) Nakagawa K, Ohashi T. J. Electrochem. Soc. 145, 13344. 1998
- (24) León M, Díaz E, Bennici S. et al. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. xxx, No. xx, XXXX
- (25) Alessandro D, Smit B, Long J.R. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 2–27. 2010.
- (26) Chung D.D.L. et al. X-Ray Diffraction at Elevated Temperatures. VCH Publisher, Inc. USA 1993.
- (27) Cullity B.D. Elements of X-Ray Diffraction. 2ª Edición. Addison-Wesley. USA 1978.
- (28) Skoog D.A et al. Principios de Análisis Instrumental. 5a edición. McGraw Hill. España 2001.
- (29) Mackenzie R.C., Thermochem, Acta. 28, 1. 1979.

- (30) Brown, Michael E. Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications. Chapman & Hall. Londres 1988.
- (31) Callister et al. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Editorial Revérte. España 1996.
- (32) Askeland et al. La Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Grupo Editorial Iberoamérica, México 1987.
- (33) Rodríguez M, Pfeiffer H, Thermochemica Acta 473, 92–95. 2008
- (34) Bosch P, Pfeiffer H, Chem Mater. 17, 1704-1710. 2005
- (35) Inoue R, Ueda S, et al, ISIJ International, vol.50, No.11, pp 1532-1538. 2010
- (36) Torres-Rodríguez D, Pfeiffer H. Termoch. Acta. 516, 74-78. 2011
- (37) Cortes I, Fregoso E, Pfeiffer H. Journal of Physical Chemistry. 2008
- (38) Venegas M., Fregoso E, Escamilla R, Pfeiffer H. Industrial & Engineering Chemical Research. 46 , 2407. 2007