



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Evaluación de la captura CO_2 en un Hidróxido
Doble Laminar de Ca-Al a bajas temperaturas y en
presencia de vapor de agua”.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ALEJANDRO SÁNCHEZ RUEDA



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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	Silvia Bello Garcés
VOCAL	Jaime Pio Noriega Bernechea
SECRETARIO	Heriberto Pfeiffer Perea
1er SUPLENTE	Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
2do SUPLENTE	Ana Laura Maldonado Hermenegildo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México.**

ASESOR

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

SUSTENTANTE

Alejandro Sánchez Rueda

AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio L-E-101 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, a quien agradezco por darme la oportunidad de trabajar a su lado y por todo el apoyo, paciencia y enseñanza.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los siguientes proyectos de investigación: ICyT-DF (179/2009) y SENER-CONACYT (150358).

Además, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda, el Dr. Omar Novelo, el I. Q. Miguel A. Canseco y el I. Q. Esteban Fregoso.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química que me dieron la oportunidad de formar parte de ellas.

A mis sinodales, por el tiempo que han dedicado a este trabajo de tesis y ayudado con sus valiosos comentarios para mejorarlo.

A mi padre Martín Sánchez, por ser el ejemplo de salir adelante, por estar siempre dispuesto a apoyarme, a brindarme sus conocimientos y consejos. Han sido de gran ayuda para mi vida y crecimiento.

A Raquel Rueda, mi madre, por ser la amiga y compañera que me ha permitido ser una mejor persona, por estar siempre conmigo en todo momento, pero más que nada, por el amor que me das.

A mi hermano Fernando Sánchez, por ayudarme a encontrar el camino en momentos difíciles, y por las palabras de aliento, pero sobre todo por creer en mí.

A Miguel y Lorena, quienes sin su ayuda no hubiera sido posible este documento y por la amistad que me brindan.

A mis amigos Fabián, América, Sergio, Oscar, Alfredo, Mario, Karina, Luís, Josefina y Manuel, por estar a mi lado en mi vida universitaria y compartir conmigo los buenos y los malos momentos.

Y a mis compañeros de laboratorio, a quien agradezco por hacer más placenteras las horas de trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
----------------	---

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Cambio climático	3
1.2 Efecto invernadero y CO ₂	6
1.3 Captura de CO ₂	11
1.4 Hidrotalcita	13
1.4.1 Compuestos tipo hidrotalcita	14
1.4.2 Aplicaciones del compuesto tipo hidrotalcita	16
1.4.3 Hidrocalumita	18
1.5 Hipótesis	20
1.6 Objetivos	20

CAPÍTULO 2. MATERIA DE TRABAJO Y TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.1 Obtención de la muestra hidrocalumita	21
2.2 Obtención de la muestra de óxido de calcio	21
2.3 Difracción de rayos X (DRX)	22

2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	24
2.5 Adsorción de N ₂ y determinación del área superficial	26
2.6 Análisis termogravimétrico (ATG)	31
2.7 Espectroscopia infrarroja (FTIR)	33

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio de la hidrocalumita	
3.1.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	35
3.1.2 Análisis de la microestructura por microscopía electrónica de barrido	37
3.1.3 Adsorción de N ₂	41
3.1.4 Adsorción de H ₂ O _(v)	42
3.1.5 Captura de CO ₂	44
3.1.6 Análisis por TG	48
3.1.7 Análisis por FTIR	49
3.1.8 DRX de las muestras expuestas a una atmósfera de CO ₂ y H ₂ O _(v)	51
3.2 Estudio del óxido de calcio (CaO)	
3.2.1 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	52
3.2.2 Adsorción de N ₂	53
3.2.3 Adsorción de H ₂ O _(v)	53
3.2.4 Captura de CO ₂	54
3.2.5 Análisis por TG	56
3.2.6 Análisis por FTIR	57
3.2.7 DRX de las muestras expuestas a una atmósfera de CO ₂ y H ₂ O _(v)	58
3.3 Análisis comparativo entre el HA y CaO	59

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 Conclusiones 60

4.2 Perspectivas 61

REFERENCIAS 63

RESUMEN.

Los problemas ambientales que actualmente padece la humanidad no se pueden analizar ni entender si no se tiene en cuenta una perspectiva global, ya que son producto de factores que interactúan. Nuestro modelo de vida supone un gasto de recursos naturales y energéticos cada vez más creciente e insostenible. Las formas industriales de producción y consumo masivos que lo hacen posible nos encaminan a mediano plazo a la posible destrucción del planeta.

Las empresas transnacionales promueven un desmesurado crecimiento del transporte de mercancías a grandes distancias causando enormes emisiones de bióxido de carbono (CO₂), la construcción de infraestructura de transporte y una mayor dependencia de la extracción de recursos petrolíferos. El aumento generalizado de las demandas de transporte es preciso satisfacerla con grandes infraestructuras que permitan un funcionamiento fluido de la economía mundial y, al mismo tiempo, incentiven la urbanización y expansión de las redes de transporte.

Hay que tener en cuenta que los límites de los recursos naturales, indican que el actual modelo de vida es insostenible. El consumo en constante expansión contamina al medio ambiente, con emisiones y derroches que dañan la Tierra al destruir los ecosistemas. Se produce un agotamiento y la degradación de los recursos, por ejemplo: en los últimos 62 años la quema de combustibles fósiles se ha casi quintuplicado; el consumo de agua dulce se ha casi duplicado; la captura marina se ha cuadruplicado; el consumo de madera es ahora 40% superior a lo que era hace 25 años.

Entre 1960 y 1998 la población mundial se ha duplicado, en tanto las emisiones de CO₂ se triplicaron y la producción de energía creció seis veces. Además, este nivel de consumo repercute no sólo en la naturaleza, sino también en la mayor parte de las personas.

El objetivo de las investigaciones en todo el mundo busca reducir al máximo las emisiones de los llamados gases de efecto invernadero, derivados principalmente de la quema de combustibles fósiles hasta que exista una tecnología adecuada en fuentes renovables, la cual sea capaz de abastecer toda la demanda energética.

Este trabajo de tesis se enfocó en el estudio de la hidrocalumita ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), como un material adsorbente de CO_2 a bajas temperaturas cuando existe la presencia de vapor de agua, el cual está presente en los gases de salida procedentes de la quema de combustibles fósiles.

El presente trabajo de tesis está dividido en cuatro capítulos. En el primer capítulo se muestra la problemática ambiental sobre el cambio climático causado por el CO_2 , las políticas adoptadas para su reducción y la captura de CO_2 en materiales cerámicos, así como algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo de la investigación. También se incluye el objetivo e hipótesis del proyecto.

En el segundo capítulo se describe la metodología empleada en la síntesis y la activación térmica de la hidrocalumita, así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en el trabajo. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos así como la interpretación y discusión de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se exponen las conclusiones y perspectivas del proyecto.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

En este capítulo se presenta la problemática ambiental sobre el cambio climático causado por el CO₂ y su captura en materiales cerámicos.

1.1 Cambio climático.

La comprensión de cómo el clima está cambiando ha sido estudiada por la humanidad en los últimos tiempos, mediante análisis geográficos pero sobre todo con la actualización y la extensión de conjuntos de datos que nos permiten predecir y observar cómo el clima de todo el planeta evoluciona [1]. Los análisis de datos revelan que está ocurriendo un cambio brusco del clima en el planeta, por lo que vamos a definir qué es el cambio climático:

Según La Convención de las Naciones Unidas el Cambio Climático es aquel creado directamente por el hombre y a este se suma una parte casi insignificante creado por la naturaleza, y no está muy alejada de la realidad ya que en los últimos años, el calentamiento global es innegable y los efectos que trae consigo. A continuación mencionaré algunos de ellos [1]:

- En el siglo que va de 1900 a 2000 la temperatura global superficial de la Tierra se ha incrementado en una media de 0,074 °C por década (Figura 1.1a).
- Once de los últimos doce años se encuentran entre los doce años más calientes en el registro instrumental de la temperatura superficial mundial desde 1850.
- Los aumentos en el nivel del mar son coherentes con el calentamiento. El nivel medio del mar entre 1961 y 2000 ha estado aumentando en una tasa de 3,1 mm por año (Figura. 1.1).

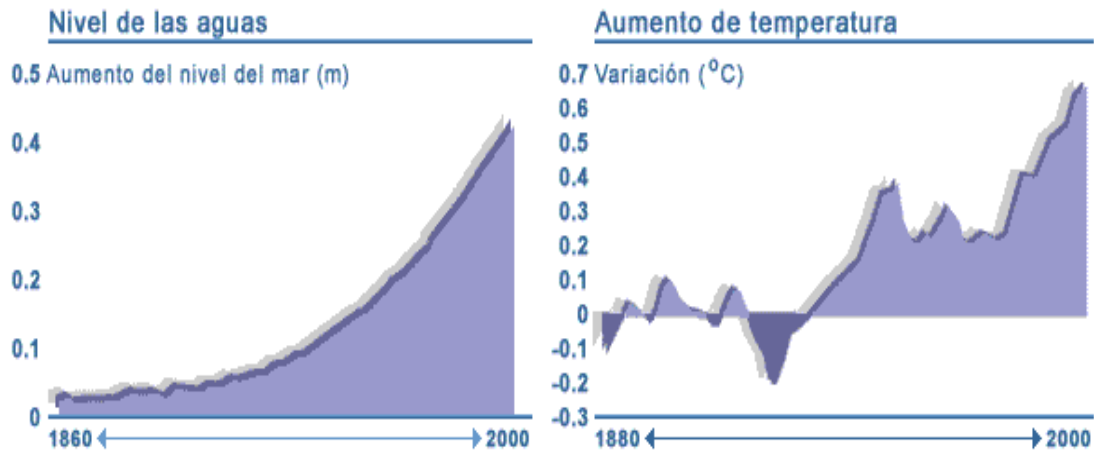


Figura 1.1 Aumento del nivel del mar debido al derretimiento de los glaciares polares.

Figura 1.1a Evolución del aumento de la temperatura global en las últimas décadas.

El cambio climático está provocando reacciones en cadena, que afectan todo el sistema biológico de la Tierra, originando consecuencias que pueden ser irreversibles y mortales para la humanidad.

La causa del cambio climático aún se discute hoy en día, algunos sectores afirman que el hombre no influye directamente sobre este fenómeno. Sin embargo, otros lo afirman. La primera persona que predijo que factores antropogénicos como las emisiones de dióxido de carbono por la quema de combustibles fósiles y otros procesos de combustión, que provocan el cambio climático fue Svante Arrhenius, que publicó el documento "Sobre la influencia del ácido carbónico en el aire sobre la temperatura de la Tierra" en 1896. [1a]

Actualmente, se han realizado estudios a nivel mundial (Figura 1.2) [1], donde se establece un balance sobre la radiación neta que existe en la Tierra la cual es provocada por la actividad antropogénica, donde se tiene en cuenta la radiación natural del sol y la neutralización de algunas emisiones como la fijación por el subsuelo.

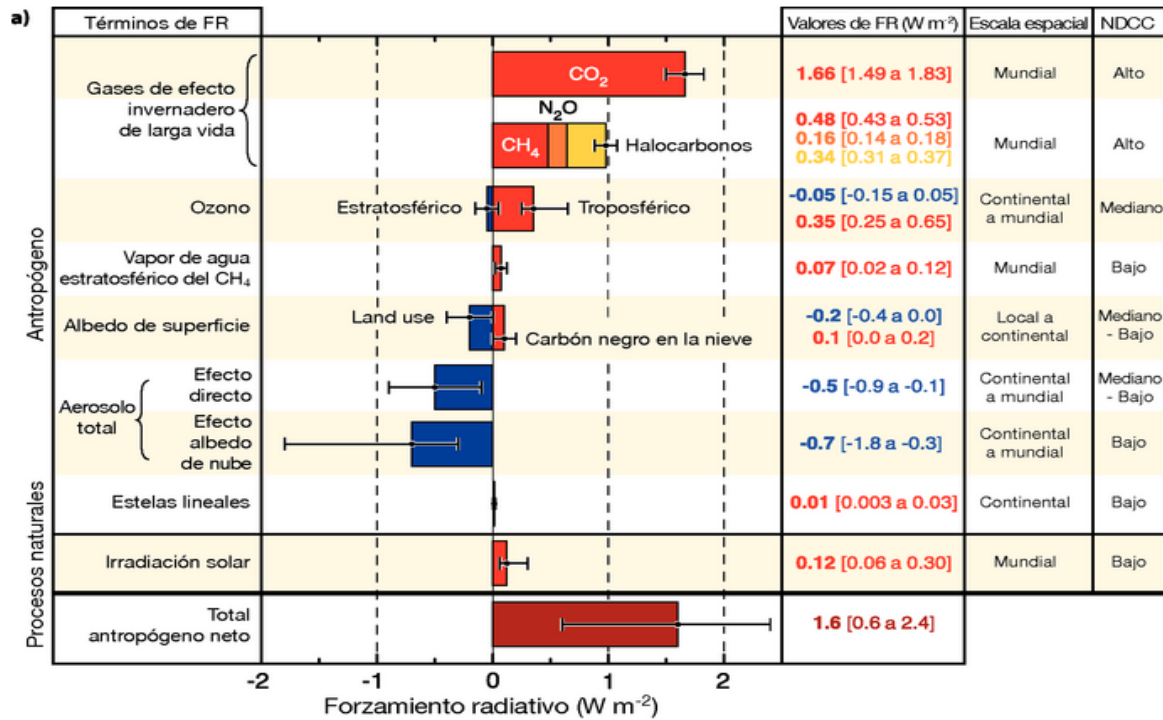


Figura 1.2 Componentes principales del forzamiento radiativo del cambio climático. (Se denomina forzamiento radiativo al cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra medido en el borde superior de la troposfera (a unos 12.000 m sobre el nivel del mar) como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera, o cambios en el aporte externo de energía solar. Se expresa en watts por metro cuadrado de superficie, porque es una medida directa del impacto que las actividades humanas recientes causan sobre el clima del planeta. NDCC: indica el nivel de conocimiento científico). Todos estos forzamientos radiativos ocurren debido a uno o más factores que afectan el clima y se asocian a actividades humanas o procesos naturales. Los valores representan los forzamientos en 2005, en relación con la era industrial. El único incremento de un forzamiento natural de importancia entre 1750 y 2005 ocurrió en el caso de la irradiación solar. Los forzamientos positivos conducen al calentamiento del planeta y los negativos, al enfriamiento. [1]

Los resultados de la figura 1.2 demuestran que la emisión antropogénica es elevada con respecto a la natural, por lo cual se propone: “El hombre sí influye directamente sobre el cambio climático y sus consecuencias”, principalmente por la emisión de gases de tipo invernadero (GEI). Estos gases son el dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), metano (CH₄) y los halocarbonos (grupo de gases que contienen flúor, cloro y bromo entre otros). A continuación una breve descripción de ellos:

- **El dióxido de carbono** ha aumentado debido al uso de combustibles en el transporte, los sistemas de calefacción y aire acondicionado de edificaciones, la producción de cemento y otros bienes. Con la deforestación se libera CO_2 y se reduce la absorción de CO_2 de las plantas. El dióxido de carbono se libera también en procesos naturales como la descomposición de la materia vegetal.
- **El metano** ha aumentado como resultado de las actividades humanas relacionadas con la agricultura, la distribución del gas natural y los vertederos. También hay procesos naturales en los que se libera metano, como por ejemplo, en los humedales.
- **El óxido nítrico** ha aumentado como resultado de las actividades humanas, con el uso de fertilizantes y la quema de combustibles fósiles. Los procesos naturales de los suelos y los océanos también liberan N_2O o NO_x .
- **Las halocarbonos** han aumentado básicamente debido a las actividades humanas. Los procesos naturales también han sido una fuente pequeña. Entre los halocarbonos principales se incluyen los clorofluorocarbonos (como CFC-11 y CFC-12), que se utilizaban extensivamente como agentes de refrigeración y en otros procesos industriales, antes de que se conociese que su presencia en la atmósfera causara el agotamiento del ozono en estratosfera.

1.2 Efecto invernadero y CO_2 .

El sol constantemente irradia energía hacia la Tierra, una parte de esta radiación es reflejada al espacio pero otra penetra en la atmósfera y nos proporciona luz y calor, otra parte es reflejada en la superficie y se libera al espacio de nuevo.

Los GEI crean una barrera de salida a la radiación impidiendo que una mayor parte de esta energía que entra a la Tierra se escape de nuevo, creando así una atmósfera cada vez más caliente. Este fenómeno se conoce como efecto invernadero (Figura 1.3) y el resultado directo es el calentamiento global del planeta. [2]

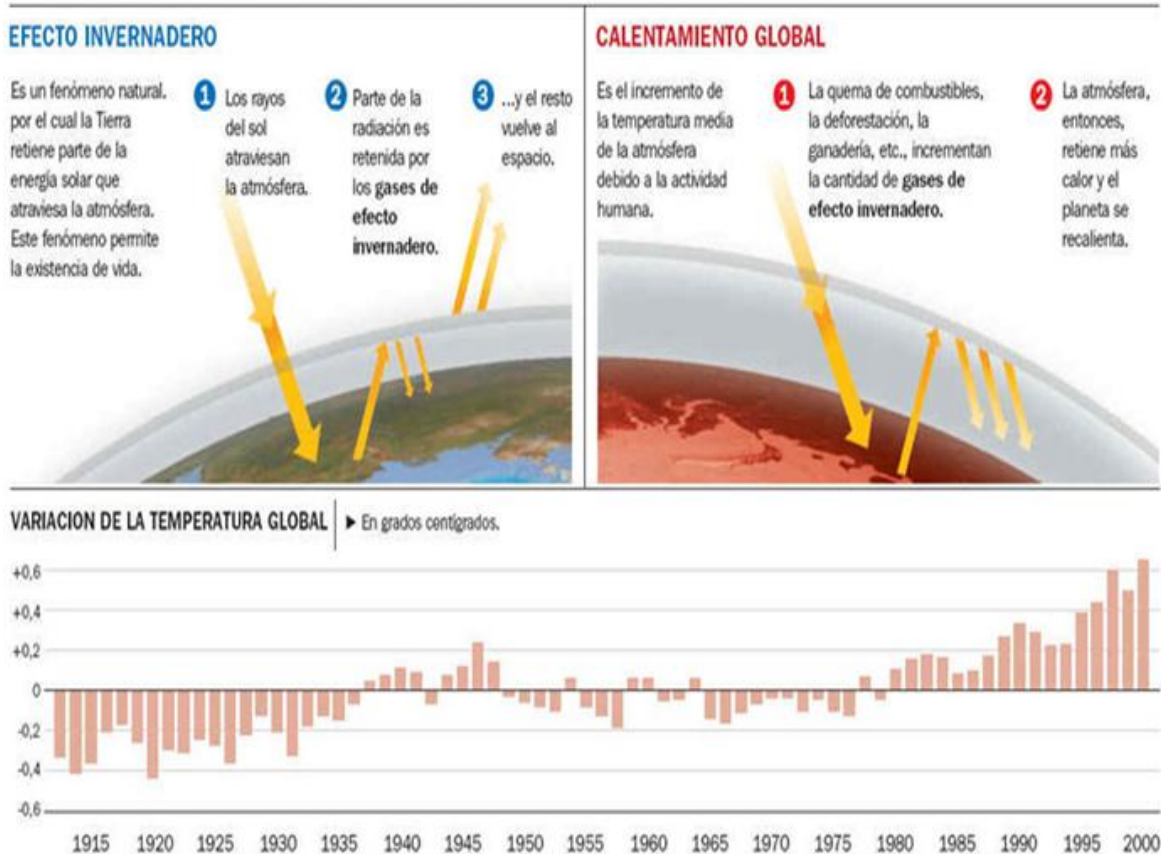


Figura 1.3 El gráfico demuestra el impacto que tienen los GEI sobre el efecto invernadero y el resultado directo: el calentamiento global del planeta.

El impacto de los GEI en la intensificación del efecto invernadero viene determinado por su tiempo de residencia en la atmósfera. Cuando el tiempo de residencia en la atmósfera es mayor, el impacto total de un gas de efecto invernadero en el calentamiento global es mayor. El tiempo de residencia en la atmósfera representa el promedio de tiempo que las moléculas de un gas de efecto invernadero existen en el aire antes de que sea eliminado, ejemplo, el tiempo medio de permanencia del dióxido de carbono es mayor de un siglo. El CO₂ no es un gas nocivo en sí, es su abuso y las altas concentraciones del mismo lo que se vuelve perjudicial para el hombre y la naturaleza que lo rodea.

Datos recientes apuntan que el 85% de los GEI emitidos a la atmósfera es dióxido de carbono (CO₂) el cual proviene de tres sectores principales (Figura 1.4):

- **El transporte:** La fuente más importante de emisiones de CO₂ a nivel mundial proviene del transporte de productos y pasajeros. Las emisiones causadas cuando la gente se desplaza (coche, avión, tren, etc.) son ejemplos característicos de emisiones directas: la gente escoge a dónde va y qué medio utiliza.
- **Los servicios públicos:** Todos los países industrializados (con la excepción de Francia y Canadá) obtienen gran parte (entre el 60% y 80%) de su electricidad a partir de la combustión de los combustibles fósiles.
- **La producción industrial:** Procesos industriales y manufactureros se combinan para producir todo tipo de gases de efecto invernadero, en particular grandes cantidades de CO₂. Las razones son dos, en primer lugar, muchas compañías manufactureras usan directamente combustible fósil para obtener el calor y vapor necesarios para las diferentes etapas en la línea de producción. Segundo, al utilizar más electricidad que cualquier otro sector, el nivel de emisiones producidas es mayor.

Al hablar de producción industrial nos referimos principalmente a la manufactura, construcción, producción minera y agricultura. La industria manufacturera es la más relevante de las cuatro y a su vez se puede subdividir en 5 sectores que son: la de papel, comida, refinerías de petróleo, químicos, metal y productos de base mineral. Gran parte de las emisiones producidas de CO₂ por la producción industrial se centran en estas cinco categorías.[3,4]

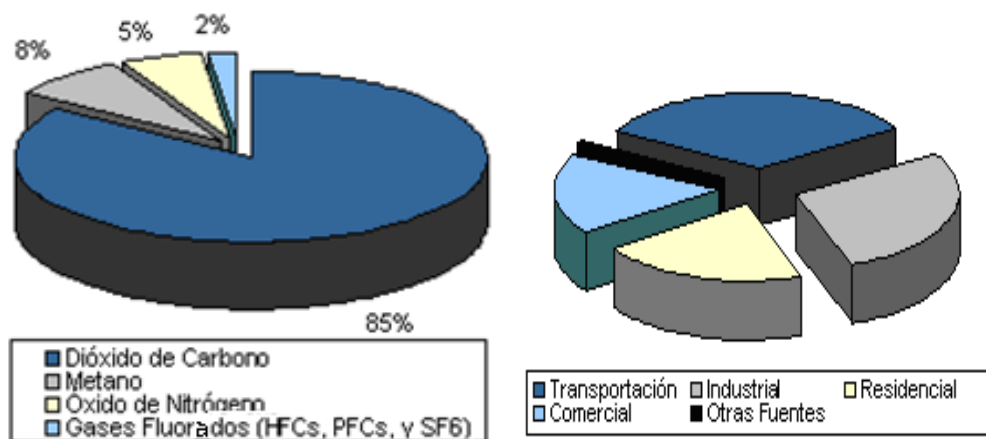


Figura 1.4 Principales gases implicados en el efecto invernadero (CO₂, CH₄, NO_x y gases fluorados) y los principales sectores de emisión de CO₂ por quema de combustibles fósiles (transporte, industrial, residencial, comercial y otros). [5]

El dióxido de carbono es creado por la quema de combustibles fósiles, por ejemplo, el petróleo, gas natural o diesel. Las emisiones de CO₂ se han incrementado de forma exponencial como lo muestra la figura 1.5. Las concentraciones de CO₂ en la atmósfera van desde 290 ppm en 1870 a 370 ppm en 2000, debido principalmente a las actividades humanas durante y después de la revolución industrial (1850).

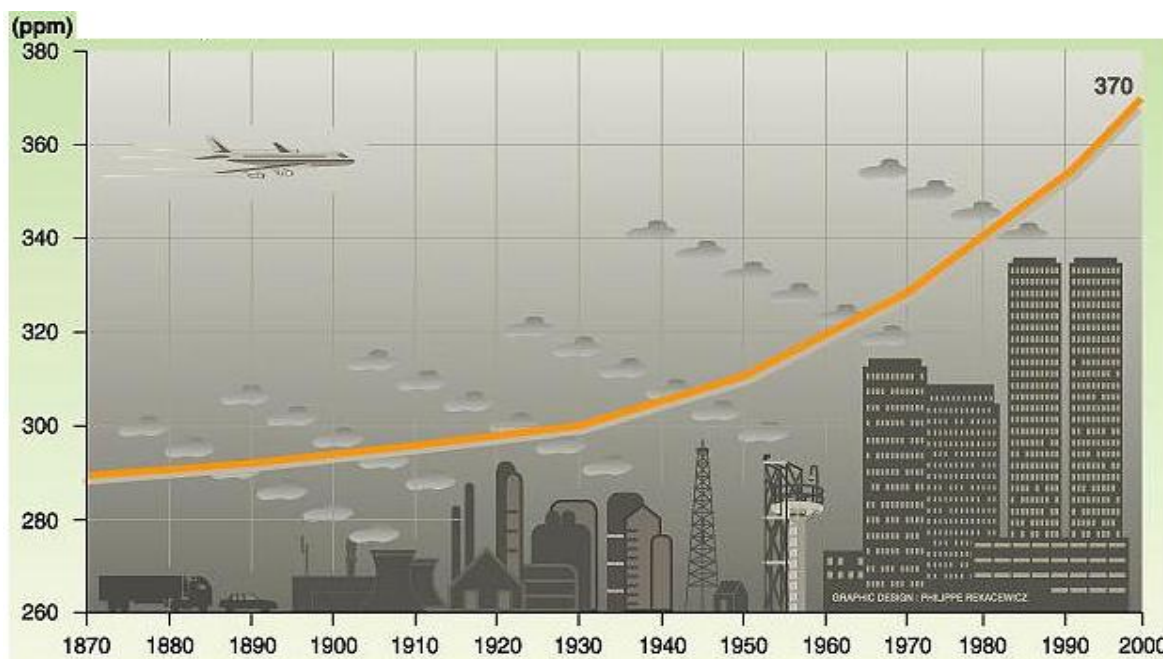


Figura 1.5 Gráfico, basado en la comparación de las muestras de la atmósfera contenida en los núcleos de hielo y mediciones directas más recientes, proporciona pruebas de que el CO₂ atmosférico se ha incrementado desde la revolución industrial.

Entre los países que más producen CO₂ se encuentran China y Estados Unidos con cerca de 15,000 toneladas al año, lo que equivale a un poco más del 40% de la producción total anual como se ilustra en la figura 1.6. Simplemente el uso de energéticos en diferentes sectores económicos dentro de un país implica diferentes maneras de ataque al problema de cambio climático global, que proviene de la emisión de dióxido de carbono por uso de combustibles fósiles. El sector de Transporte implica diferentes retos tecnológicos en comparación con el sector industrial; este último tiene una diversidad apreciable y por lo tanto los métodos son diferentes, así como las oportunidades de mejorar la eficiencia energética de procesos viejos. En el sector residencial y comercial los aspectos de desarrollo urbano y los métodos constructivos juegan un papel preponderante. Asimismo, el tipo de combustible fósil presenta problemas

técnicos diferentes, así como la dispersión de sustancias tóxicas al ambiente, ya que el usar carbón o gas natural implica que el primero puede generar dispersión de tóxicos con mucha mayor facilidad en el sentido de metales pesados.

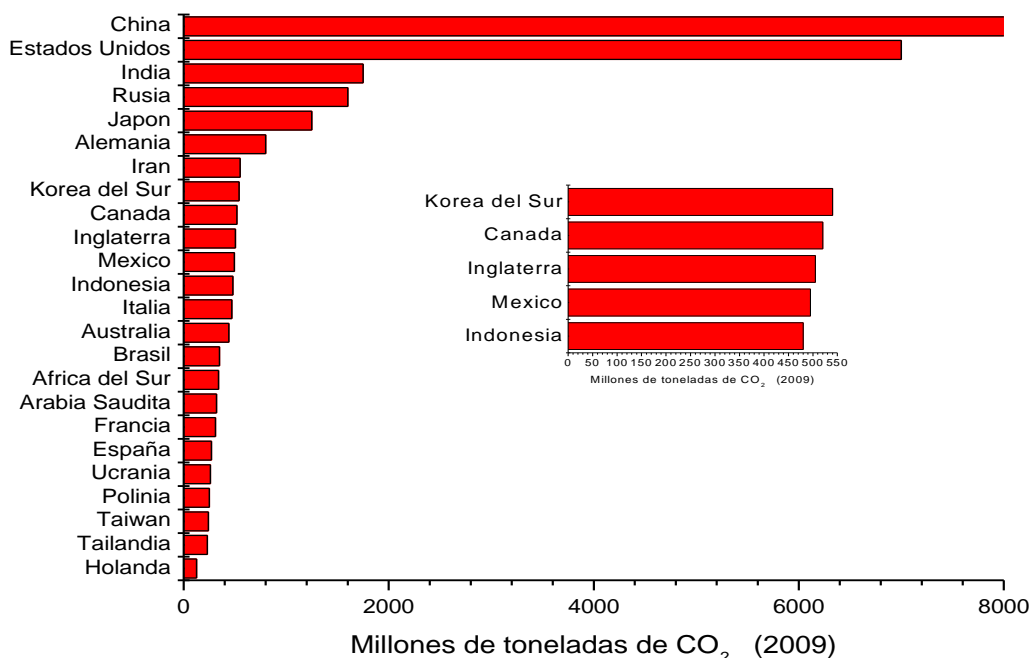


Figura 1.6 Muestra de la participación relativa en las emisiones globales de CO₂ de países como China y Estados Unidos en el año 2009.

La producción de dióxido de carbono no es la misma para todos los países. Sin embargo, todos tenemos que reducir nuestras emisiones de gases de efecto invernadero, porque el CO₂ es un contaminante atmosférico transfronterizo, esto significa que la contaminación no se limita al país donde se emite.

En la actualidad se estima que esta concentración de dióxido de carbono aumentará de 2 a 3 ppm por año. Ante ello, la comunidad internacional creó el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) en 1988. Este Panel está constituido por expertos de todo el mundo y su objetivo es dar a conocer a los gobernantes del mundo la información científica, técnica y económica disponible sobre el cambio climático, su impacto y las posibles soluciones.

Cabe señalar que a la fecha este panel es ya la principal fuente de asesoramiento científico y reúne a cerca de tres mil expertos de 150 países. El Primer Informe de Evaluación del IPCC fue

publicado en 1990, y formó la base científica para la negociación del Convenio Marco de la ONU sobre Cambio Climático, que fue concluido en la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro en 1992.

El Segundo Informe de Evaluación fue publicado en 1995, y su conclusión clave fue: "El conjunto de las evidencias sugiere una influencia humana sobre el clima global". El informe fue decisivo en el acuerdo del Protocolo de Kioto en diciembre de 1997, el mayor instrumento internacional para enfrentar el calentamiento global.

Éste es un pacto al que llegaron los gobiernos en la Conferencia de las Naciones Unidas celebrada en Kioto, Japón, en 1997, para reducir la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos por los países desarrollados en un 5.2 por ciento respecto a los niveles registrados en 1990 durante el periodo comprendido entre 2008 y 2012. Un total de 141 naciones han ratificado el pacto. Los dos principales países productores de CO₂ (Estados Unidos y China), no firmaron el pacto, argumentando que se verían afectados económicamente.

1.3 Captura de CO₂.

El objetivo mundial es reducir al máximo las emisiones de GEI derivados principalmente de la combustión de combustibles fósiles hasta que exista una tecnología adecuada en fuentes renovables, la cual sea capaz de abastecer a toda la demanda energética. Como ya se ha visto, existen diferentes GEI, y ya se está trabajando en tratar de reducir las emisiones de muchos de ellos, pero centraremos la atención en el más abundante, el CO₂.

Se han establecido diferentes propuestas para capturar y almacenar el CO₂ [6, 7, 8], mediante la separación por membranas, absorción, destilación criogénica y la sorción (física ó química) por sólidos.

Para poder seleccionar el material absorbente o adsorbente adecuado es necesario tomar en cuenta algunos criterios de selección, tales como:

- La selectividad del material.
- Capacidad de sorción.

- Temperaturas de trabajo.
- Regeneración.
- Estabilidad hidrotérmica. [9]

Hoy día existen diferentes tipos de materiales para este tipo de captura que se están desarrollando, algunos ya se utilizan comercialmente. Los tipos de materiales en estudio son: zeolitas [10-13], carbonos activos [14-17], compuestos funcionalizados orgánicamente (MEAs) [18-20], hidrotalcitas [21-25], óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos [26-29] y óxidos de metales de transición [30-34] (Figura 1.7). Sin embargo, algunos materiales presentan algunas desventajas, por ejemplo, las zeolitas son estables a altas temperaturas, pero su capacidad de captura de CO₂ es muy baja y en muchos casos, es necesario el uso de altas presiones. Las aminas y las membranas poliméricas pueden capturar grandes cantidades de CO₂. Sin embargo los gases de combustión tienen que ser enfriados a 200°C o a temperaturas más bajas, ya que de lo contrario estos materiales se descomponen.

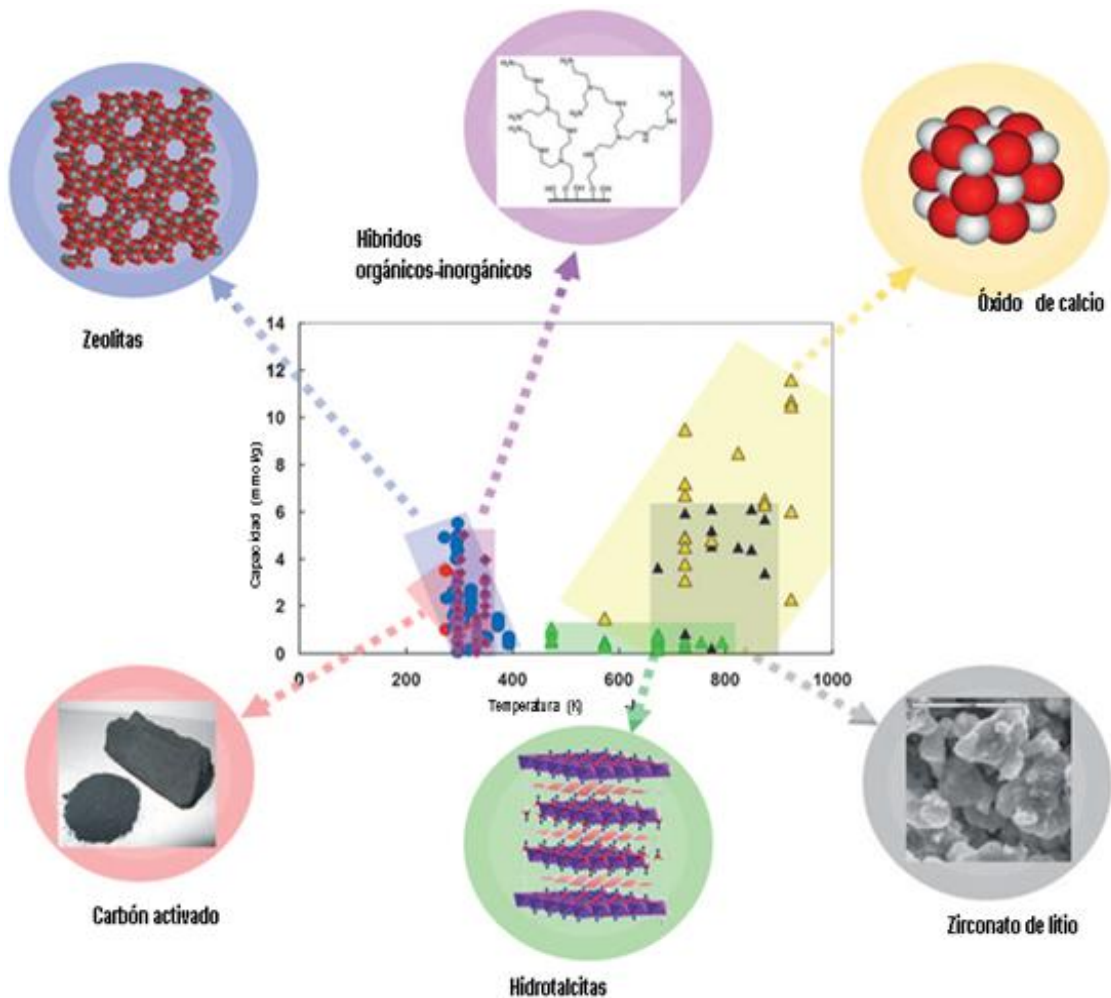


Figura 1.7 Esquema representativo de diferentes captores inorgánicos/orgánicos de CO₂. [35-37]

Entre las distintas tecnologías existentes presentadas en la figura 1.7 nos enfocaremos en el estudio de las hidrotalcitas.

1.4 Hidrotalcita.

La hidrotalcita es un hidróxicarbonato de magnesio y aluminio que se encuentra en la naturaleza en forma de láminas, y que fue descubierta en Suecia en 1842. Se trata de un mineral que puede disgregarse muy fácilmente en un polvo blanco similar al talco, de donde proviene su nombre. [38]

Al mismo tiempo que se descubrió la hidrotalcita, también se encontró otro hidróxicarbonato mixto de magnesio y hierro, que se denominó piroaurita y que posteriormente se comprobó que era isoestructural (se denomina isoestructural cuando presentan la misma estructura cristalina, pero distinta composición química) con la hidrotalcita. Con el paso del tiempo se han ido encontrando multitud de minerales con la misma estructura, pero con diferentes cationes en su composición. La primera fórmula de la hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y de otros minerales isomórficos fue presentada en 1915 por el profesor E. Manasse de la universidad de Florencia (Italia), el cual fue el primero en reconocer que los iones carbonatos eran esenciales para la formación de este tipo de estructuras. [39]

En 1942, Freitknecht [40] sintetizó un gran número de compuestos con estructura tipo hidrotalcita que denominó "doppelschichtstrukturen (estructuras de doble capa)". Postuló que los compuestos que había sintetizado estaban constituidos por una capa de hidróxido de un catión, intercalada con otra capa de un segundo hidróxido. Esta hipótesis fue descartada por Allmann [41] y Taylor [42], mediante el análisis de monocristales por rayos X. De hecho concluyeron que los dos cationes se localizaban en la misma capa y solo los iones carbonato y el agua se localizaban en la intercapa.

En la década de los años 70 es cuando los compuestos tipo hidrotalcita tuvieron aplicación industrial, concretamente en el campo de la catálisis (multinacional BASF, primera patente), que hace referencia al desarrollo de estructuras tipo hidrotalcita como precursores óptimos para los

catalizadores de reacciones de hidrogenación. A partir de este trabajo, el estudio de los compuestos tipo hidrotalcita ha tenido mayor auge, tanto a nivel preparación (Miyata [43], Taylor [44], Triffiro [45]), como de caracterización de materiales (Taylor [46], Brindley [47, 48], Ulibarri [49]), y obviamente a nivel aplicativo.

1.4.1 Compuestos tipo hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita, también conocidos como hidróxidos dobles laminares (LDH) o arcillas aniónicas, presentan la capacidad para capturar e intercambiar aniones [50, 51], así como propiedades adsorbentes, lo que ha conducido a un gran interés por este tipo de productos.

La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva (Figura 1.8).

Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que resida en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$, en donde $M(II) = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, \dots$, $M(III) = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, \dots$, $A = (CO_3)^{2-}, Cl^-, (NO_3)^-, (SO_4)^{2-}, \dots$, "x" indica la relación: $M(III)/[M(II)+M(III)]$

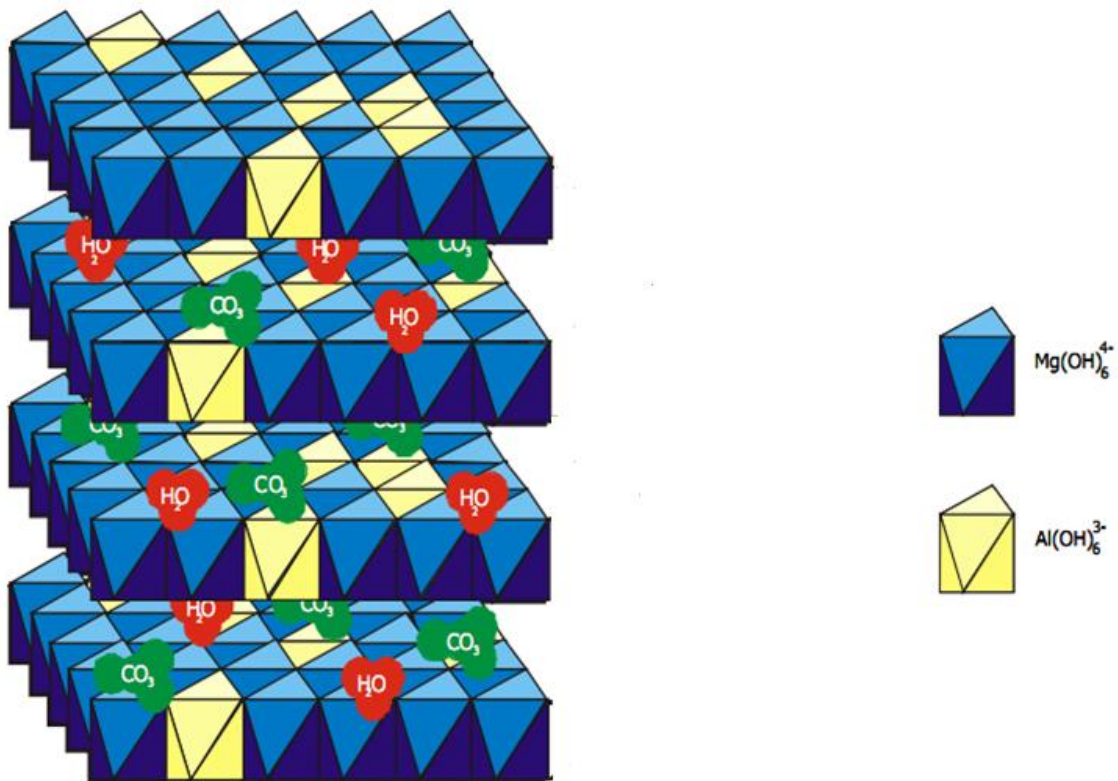


Figura 1.8 Estructura de la hidrotalcita compuesta de capas de Mg^{2+} y Al^{3+} en coordinación octaédrica con $(OH)^-$, la zona interlaminar compuesta de moléculas de H_2O y aniones carbonato $(CO_3)^{2-}$ para compensar la carga positiva debida al arreglo laminar.

La diferencia de este material reside en los cationes que forman las capas, por la posición de los aniones y el agua en la intercapa.

En estructuras tipo hidrotalcita pueden existir valores de "x" comprendidos en el intervalo de 0.1 a 0.5, algunos autores han demostrado que solo es posible obtener una fase de tipo hidrotalcita pura entre 0.2 -x- 0.33. Para valores de x fuera del mencionado intervalo se han conseguido obtener:

- Hidróxidos puros.
- Compuestos con diferente estructura.

No existe una limitación en lo que se refiere a la naturaleza de los aniones empleados para compensar las cargas positivas; el único problema es el poder conseguir materiales puros o bien cristalizados. Un ejemplo se puede encontrar cuando se preparan compuestos tipo hidrotalcita con aniones diferentes al carbonato, ya que es muy difícil evitar la contaminación por parte del CO_2 presente en el agua.

Uno de los primeros científicos en estudiar el comportamiento de estos compuestos fue Miyata [43] en el año 1975, quien encontró que este tipo de material sufría de transformaciones de fase al someterlos a elevadas temperaturas. Posteriormente, se publicaron trabajos donde dependiendo de la naturaleza de los iones involucrados en la síntesis, así como la preparación de la muestra, la descomposición térmica del tipo hidrotalcita era diferente.

La temperatura de calcinación de una muestra de tipo hidrotalcita tiene diferentes etapas. A temperaturas menores de 300°C , se expulsan las moléculas de agua interlaminares sin alterar la estructura. Entre 300°C y 700°C tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato que trae consigo el colapso del arreglo laminar. Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas tienen la capacidad de reconstruir la estructura inicial laminar “efecto memoria” cuando se ponen en contacto con las soluciones acuosas que contengan al anión inicial u otro diferente. [52-56]

1.4.2 Aplicaciones del compuesto tipo hidrotalcita.

Los compuestos tipo hidrotalcita, pueden emplearse tanto en su estado natural como después de calcinar. Las propiedades de los óxidos obtenidos por calcinación son:

1. Elevada área superficial. [57, 58]
2. Formación de mezclas homogéneas de óxidos con un tamaño de cristal muy pequeño, estables a tratamientos térmicos.
3. Efecto memoria.

Los compuestos tipo hidrotalcita han tenido su mayor grado de desarrollo para la aplicación en el campo de catálisis, y concretamente en la catálisis heterogénea (reacciones de polimerización, de condensación, reacción de oxidación-reducción, hidrogenación, síntesis de alcoholes) o en soportes para catalizadores (tipo Ziegler-Natta).[59]

Para aplicaciones catalíticas, la inserción de un tercer metal en la estructura tipo hidrotalcita puede presentar ventajas. Esto es posible al intercalar aniones en la intercapa que contengan metales, lo cual genera la presencia de un tercer compuesto metálico en el óxido mixto obtenido de la descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita.[60]

Otro de los campos donde los compuestos tipo hidrotalcita han tenido un gran desarrollo, ha sido en la fabricación de medicamentos en la industria farmacéutica. Su principal aplicación dentro de este campo es en tratamiento de úlceras gástricas, ya que inhibe la acción de los ácidos en el jugo gástrico.[61,62]

También es importante la aplicación de este tipo de compuestos como intercambiadores aniónicos. Poseen una capacidad de intercambio similar a las resinas de intercambio aniónico [63]. Sin embargo, se caracterizan por presentar una mayor resistencia a la temperatura. Así, los compuestos tipo hidrotalcita se emplean como intercambiadores iónicos en condiciones de alta temperatura, como puede ser el caso del tratamiento del agua de refrigeración de los reactores nucleares.

Una última aplicación de los compuestos hidrotalcita, ha sido la fabricación de sensores de humedad [64], en las que se emplea la gran capacidad de conductividad iónica que presenta este tipo de compuestos. Se ha estudiado el $Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2Cl_{0.33} \cdot nH_2O$ aplicado mediante serigrafía sobre sustratos de alúmina. Se han estudiado dos modelos trabajando tanto en corriente alterna como en continua, obteniendo resultados de calidad semejante que los sensores comerciales.

Entre los compuestos tipo hidrotalcita, el hidróxido doble laminar a base de Ca/Al, hidrocalumita ($M^{2+}=Ca$ y $M^{3+}=Al$), puede ser una buena opción para la absorción de CO_2 , debido a la presencia de calcio, un elemento altamente reactivo con el CO_2 . Un ejemplo de esto es que precisamente,

el óxido de calcio (CaO) es uno de los materiales más estudiados como posibles captosres de CO₂. [65, 97]

1.4.3 Hidrocalumita.

Hidrocalumita es un mineral de fórmula general $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, cuya estructura se compone de octaedros de hidróxidos de calcio y de aluminio unidos por sus bordes para formar capas bidimensionales. Colocando el catión divalente Ca^{2+} en las capas del catión trivalente Al^{3+} causa una deficiencia de carga que es contrarrestada por ion $(\text{CO}_3)^{2-}$ que se aloja junto con las moléculas de agua en la región intermedia. Estructuralmente, la hidrocalumita es similar a la hidrotalcita, que ha sido mucho más ampliamente estudiada. Estos dos compuestos se diferencian en que los octaedros de calcio y aluminio forman un conjunto ordenado en la hidrocalumita, mientras que los octaedros de magnesio y el aluminio se distribuyen al azar en la estructura de la hidrotalcita. [66-68]

La capacidad de absorción de CO₂ en distintos sistemas de Ca-Al ya ha sido informada previamente. [69-71] Ejemplo, Manovic y Anthony concluyeron que la presencia de óxidos de aluminio como $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ tiene un fuerte efecto benéfico sobre el rendimiento absorbente durante los ciclos de captura de CO₂. Además, destacaron que los cementos de aluminato son una buena fuente de óxido de aluminio para la preparación de estructuras nanoporosas, lo que aumenta la absorción de CO₂; las pastillas de aluminato de calcio presentan una carbonatación superior a tiempos más largos.

En trabajo reciente, elaborado por Tatiana Avalos y Heriberto Pfeiffer titulado: Análisis termoquímicos y de Ciclabilidad en el proceso de absorción de CO₂ en un hidróxido de doble capa de Ca/Al [72], evaluaron la absorción de CO₂ mediante la hidrocalumita como material de partida y posteriormente con los productos de calcinación (300°C y 550°C) y los resultados se compararon con un óxido de calcio. Este trabajo demostró que la hidrocalumita calcinada a 550°C posee mejores propiedades como absorbente de CO₂ que el CaO en un intervalo de temperatura de 500 y 650°C. Bajo estas condiciones el material se carbonata rápidamente (reacción exotérmica) y se descarbonata rápidamente (reacción endotérmica), lo cual permite

crear multiciclos de absorción/desorción y tener una alta estabilidad térmica, esta propiedad se le atribuye a que contiene aluminio en fase de mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Sin embargo, no se tiene conocimiento del comportamiento que tendría la hidrocalumita en condiciones de baja temperatura y en presencia de vapor de agua.

En la literatura, se ha comprobado que el vapor de agua modifica de manera positiva la absorción de CO_2 en diferentes cerámicas. Ejemplo, Lorena Martínez-dlCruz y Heriberto Pfeiffer [94] encontraron que la humedad aumenta la absorción de CO_2 en el $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ a temperaturas bajas. Los autores propusieron el siguiente mecanismo de reacción: el $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ reacciona inicialmente con el vapor de agua dando origen a las especies Zr-OH y Li-OH en la superficie del cerámico. Después, el CO_2 reacciona con las especies hidroxilo, principalmente con el Li-OH , produciendo carbonatos de litio que además favorece la adsorción de agua en un intervalo de temperatura de 30-80°C.

Otro caso es el de Daniela A. Torres-Rodríguez y Heriberto Pfeiffer [73], quienes trabajaron con MgO , y proponen que la formación de especies intermedias debe ser promovida por la microestructura del MgO , quizá por la mesoporosidad que presenta la muestra, en la que el vapor de agua se condensa y disuelve el CO_2 originando la especie MgCO_3 que al final favorece la adsorción de agua en un intervalo de temperatura de 40-70°C.

A continuación, teniendo en cuenta lo mencionado hasta ahora, se va a definir la hipótesis y los objetivos a cumplir en este trabajo.

1.5 Hipótesis.

Existen diferentes materiales cerámicos, los cuales, capturan el CO₂, entre ellos: el óxido de calcio (CaO) y la hidrotalcitas. Además, se ha demostrado que en las hidrotalcitas, al estar en presencia de vapor de agua y a temperaturas moderadas (40°C-70°C), se favorece el proceso de captura de CO₂. Por lo tanto, se podría esperar que una hidrotalcita con calcio (hidrocalumita) presente el mismo o mejor comportamiento en cuanto al proceso de captura de CO₂. Específicamente, la hidrocalumita posee una capacidad teórica máxima de captura de CO₂ de 7.5 mmol/gr.

1.6 Objetivos

- ✓ Caracterización de una hidrocalumita sintética (Ca/Al) mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, adsorción de N₂ y análisis térmicos.

- ✓ Estudio de regeneración de la hidrocalumita en presencia de vapor de H₂O y N₂.

- ✓ Estudio de la regeneración de la hidrocalumita en presencia de vapor de H₂O y CO₂.

- ✓ Caracterización estructural y microestructural de los productos obtenidos después de los distintos procesos de rehidratación antes propuestos.

- ✓ Evaluación de las propiedades de cada uno de las muestras de hidrocalumita como materiales adsorbentes de CO₂.

CAPÍTULO 2. MATERIA DE TRABAJO Y TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En el presente capítulo se describen las diferentes técnicas empleadas y las condiciones para la caracterización de las muestras.

2.1 Obtención de la muestra hidrocalumita.

En el presente trabajo de tesis se utilizó el material hidrocalumita de Ca y Al con una relación Ca/Al=2 y con la formula $[(Ca_2Al(OH)_6]_2CO_3 \cdot mH_2O$.

La hidrocalumita fue proporcionada por el Dr. Jaime Sánchez Valente, Investigador del Instituto Mexicano del Petróleo, la cual fue preparada por el método de coprecipitación, a esta muestra la nombraremos como nativa.

La síntesis del material por medio del método de coprecipitación consiste en la preparación de una solución acuosa 1_{Molar} de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, donde la relación Ca/Al es de 2. Por otra parte, una solución alcalina 2_{Molar} se preparó con KOH y K_2CO_3 . Ambas soluciones se añadieron gota a gota simultáneamente a un reactor de vidrio con agitación constante, manteniendo un pH fijo de 12. El precipitado blanco obtenido, se mantuvo a 80°C durante 18 horas bajo constante agitación mecánica. Posteriormente, el producto se lavó con agua caliente desionizada para eliminar los indeseables contra-iones, por último se le dio un tratamiento de secado a 100°C por un periodo de 24 horas.

La muestra nativa fue separada en tres diferentes porciones, y dos de ellas fueron activadas térmicamente a 300°C y 550°C por un periodo de 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. A estas muestras las nombraremos como HA300 y HA550.

2.2 Obtención de la muestra de óxido de calcio (CaO).

El CaO fue obtenido por medio de la calcinación de carbonato de calcio ($CaCO_3$) como precursor. El precursor fue calentado con una rampa de 5°C/min hasta 900°C, y se dejó en esa temperatura 8 horas. El $CaCO_3$ se descompone en óxido de calcio y CO_2 como se observa en la reacción (2.0):



Con el cual más adelante realizaremos un análisis comparativo con la muestras de hidrocalumita.

2.3 Difracción de rayos X. (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica “no destructiva” que nos da información acerca de la estructura cristalográfica, composición química y propiedades físicas de los materiales. La técnica se basa en la observación de la intensidad dispersada de un haz de rayos X que incide sobre una muestra como una función del ángulo de incidencia. Si se hace pasar un haz de rayos X a través de un material cristalino, el haz difracta en varias direcciones debido al ordenamiento de átomos y se produce una difracción del haz que da lugar a un patrón de intensidades que se interpreta aplicando la Ley de Bragg.

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta$$

Ecuación 1

Donde n es un entero, λ la longitud de onda de los rayos X, d es el espacio interplanar y θ es un ángulo de incidencia. Al incidir los rayos X sobre un átomo interaccionan con sus electrones exteriores, éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia, los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente [74,75], es decir, se difractan (Figura 2.0).

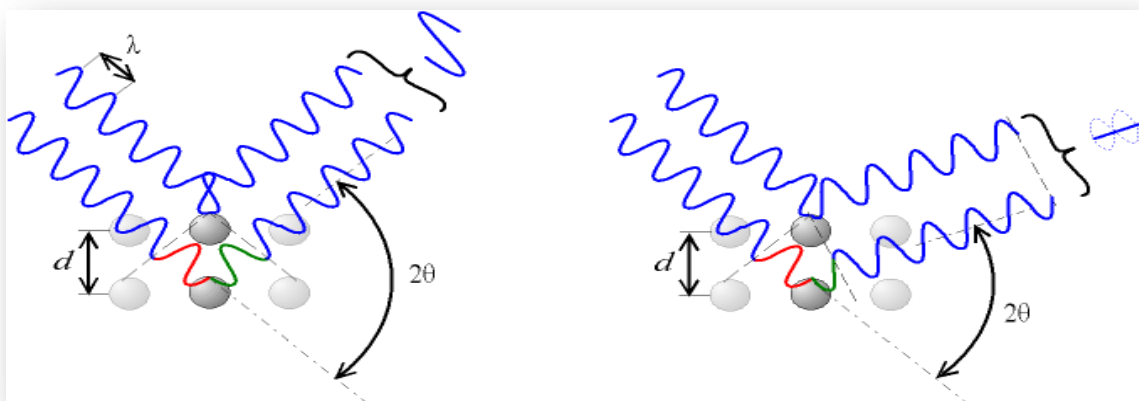


Figura 2.0 De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de ondas produce interferencia constructiva (izquierda) o destructiva (derecha). [75]

Los difractómetros constan de un sistema para la producción de rayos X, un mecanismo para girar la muestra, normalmente un detector que recibe los haces difractados y un contador que interpreta las intensidades de la radiación (Figura 2.1), las cuales se grafican contra el ángulo (2θ) para obtener un diagrama del material. [76]

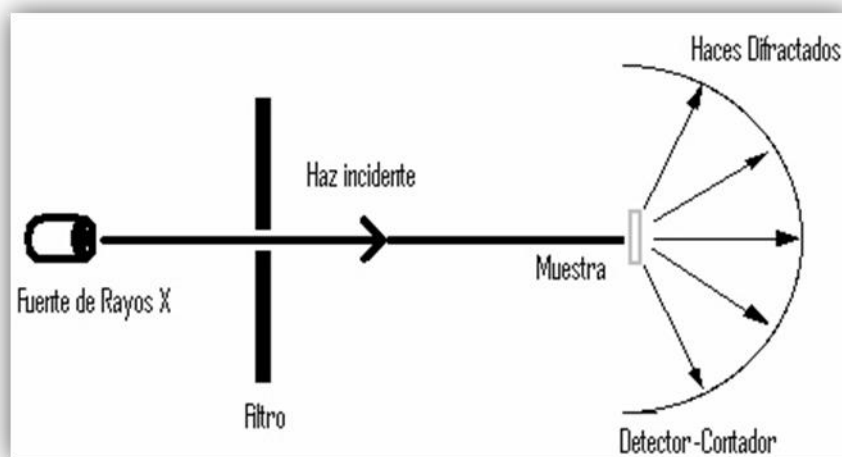


Figura 2.1 Diagrama de las partes básicas de un equipo de difracción de rayos X.

Dentro de la DRX, la técnica más utilizada es el método de polvos. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que estén orientados al azar y asegurar que algunos cristales estarán orientados en el haz de rayos X para que cumplan con las condiciones de difracción de la ley de Bragg.

La identificación de una fase cristalina se basa en que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. [74,75]

El equipo utilizado fue un Difractómetro BRUKER axs, modelo D8 Advance. Los materiales fueron identificados utilizando la base de datos JCPDS. Las condiciones de medición del DRX fueron: intervalo de 5 a 60° en 2θ , el tamaño de paso fue de 0.016° , con un tiempo total de medición de 18 mín. para todas las muestras.

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido. (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB), es uno de los equipos más versátiles para hacer investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, tiene aumentos de X100,000 o más, y muy buena profundidad de campo, y tiene la cualidad de poder formar imágenes en 3D y proporcionarlas en una pantalla de computadora. [77]

Cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una superficie de un sólido se produce radiación electromagnética de varios tipos: fotones, electrones secundarios, rayos X característicos, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, electrones difractados y electrones adsorbidos (Figura 2.2).

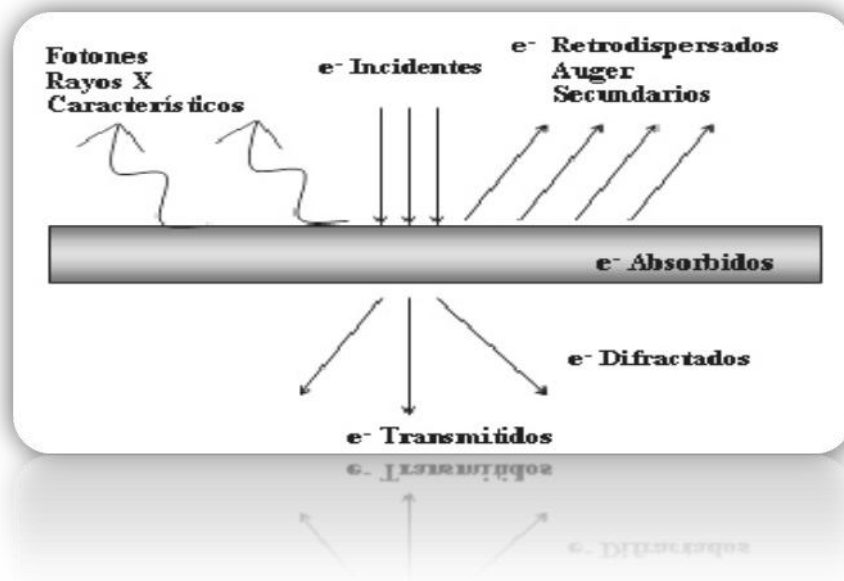


Figura 2.2 Electrones producidos en una muestra debido a la incidencia de un haz electrónico, posteriormente recolectados con detectores para la obtención de imágenes o realizar un análisis químico.

Recolectando la información de esa radiación electromagnética con varios detectores, es posible obtener imágenes o análisis químicos del área en que incide el haz electrónico. Este proceso también se realiza al vacío. La técnica más popular es la formación de imágenes usando los electrones secundarios [6], poseen energía de aproximadamente 20eV a 50 eV, con ellos se

puede observar topografías superficiales. La imagen con electrones retrodispersados proporciona información topográfica con elevado contraste de las profundidades, pero, sacrificando resolución. El contraste se produce por efecto del número atómico y la orientación cristalina. [78-80]

Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor (Figura 2.3). Cuando mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. [78-80]

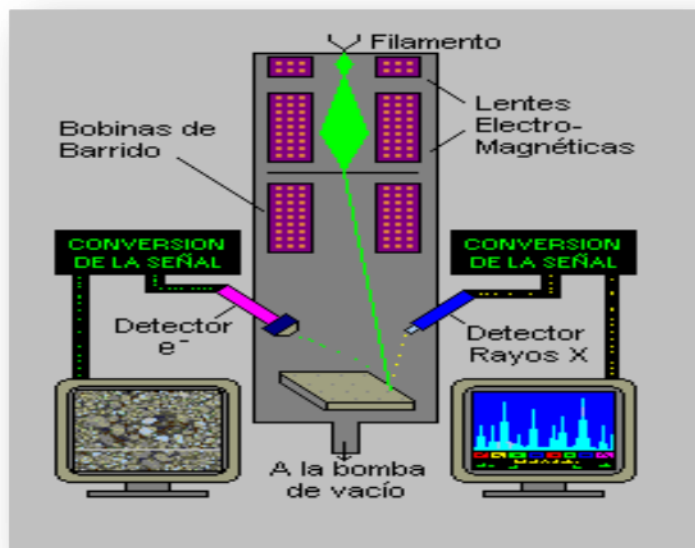


Figura 2.3 Estructura, funcionamiento y obtención de imágenes en un microscopio electrónico de barrido.

La morfología y tamaño de las muestras se analizaron utilizando el microscopio electrónico de barrido de la marca Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440. Las muestras han sido recubiertas con una capa de oro para crear una superficie conductora por el método de Ion Sputtering.

2.5 Adsorción de N₂ y determinación del área superficial.

La determinación del área superficial de un material es de gran importancia para el control de la interacción entre sólidos y gases o líquidos. Con la magnitud de esta área podemos determinar qué tan pronto se disuelve un polvo dentro de un disolvente o cuán efectivamente un adsorbente elimina un contaminante.

La adsorción se define como la acumulación de material (adsorbato) en una superficie. Diversos procesos han sido desarrollados para medir la cantidad de gas adsorbido, aquellos que involucran la medida de la cantidad de sustancia que deja la fase gaseosa, como ocurre en un sistema volumétrico, y aquellos que involucran la medida de la sustancia retenida de gas por el adsorbente, como ocurre en un sistemas gravimétrico, que son los más usados.

La cantidad de gas adsorbido sobre la superficie del sólido es una función de la masa del adsorbente, la presión (P), la temperatura (T), la naturaleza del gas y **de la superficie del sólido.** [81]

$$n = f(P, T, \text{naturaleza del gas}, \text{superficie del sólido})$$

La cantidad de gas adsorbido n puede ser expresada en diferentes unidades (mol, g, CCST, STP, o volumen líquido y mol/g). Si la temperatura se mantiene constante para un sistema adsorbente-adsorbato, la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio es solo función de la presión. La representación de la cantidad adsorbida contra la presión de equilibrio (o presión relativa P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación de vapor a la temperatura de adsorción) proporciona la isoterma de adsorción. Los diferentes tipos de materiales, y la larga familia de posibles adsorbtivos dan la posibilidad de seis tipos de isotermas de adsorción física (Figura 2.4).

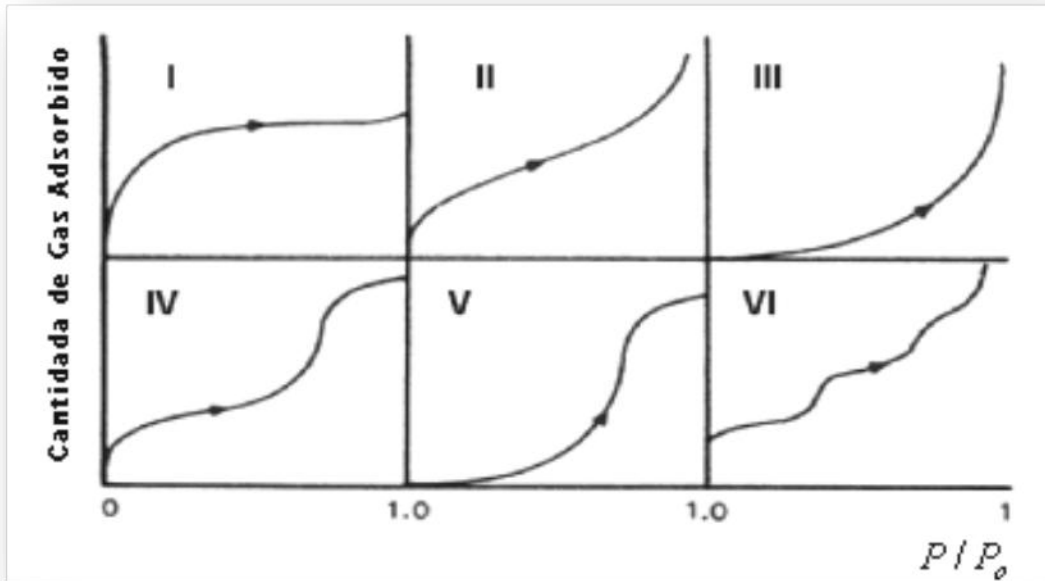


Figura 2.4 Los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC. [81]

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los sólidos microporosos.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Sin embargo, podemos tener fenómenos de histéresis, es decir las curvas de desorción y adsorción no coinciden, siguen diferentes trayectorias. Este fenómeno se divide en cuatro tipos como se muestra en la figura 2.5, según la clasificación de la IUPAC.

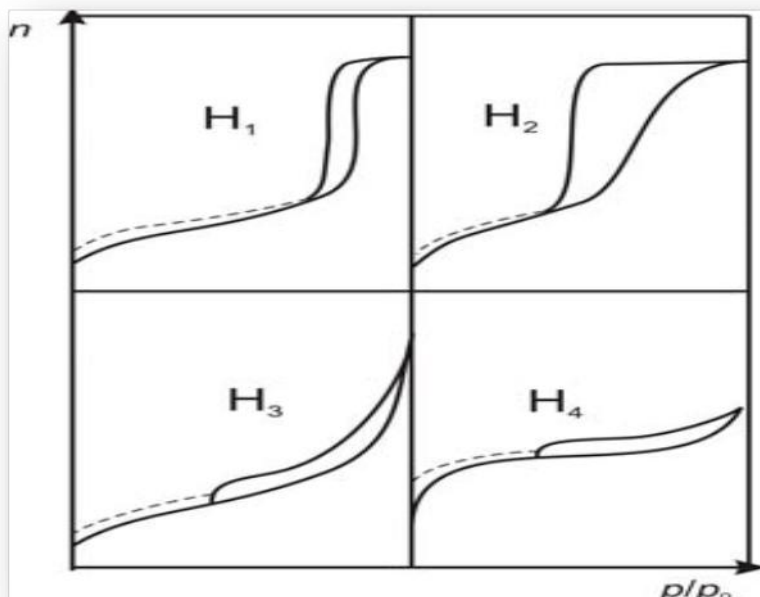


Figura 2.5 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC. [81]

Tipo H₁. Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares con forma de bote de tinta.

Tipo H₂. Característica de poros formados por dos láminas paralelas.

Tipo H₃. Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.

Tipo H₄. Ocurre para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.

La determinación del área superficial, implica la determinación de la cantidad de un gas inerte (normalmente N₂-absorbato), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica (N₂ líquido). Conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas es posible estimar el área total del sólido (Método BET) [82]. La ecuación BET es la siguiente:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_o - P) \left[1 + \frac{(C - 1) P}{P_o} \right]} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para su aplicación en forma gráfica quedaría:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C P_o} + \frac{P}{P_o} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde V es el volumen de nitrógeno adsorbido, V_m (cm³/g) es el volumen de la monocapa, P es la presión de trabajo, P_o es la presión de saturación y C es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante de BET).

Al representar gráficamente P/V(P_o-P) frente P/P_o se obtendrá una línea a partir de la cual (pendiente y ordenada) se deducirán los valores de V_m y C.

El área superficial S_{BET}(m²/g), se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{22414} * 10^{-20} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde N_A es el número de Avogadro y a_m (Å²) es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2 Å²), por lo tanto el valor del área superficial incluye todos los poros desde un radio de 1.49 Å.

Para determinar la distribución del tamaño del poro se utilizó el método BJH (Barrt, Joyer y Halenda). Este método consiste en dividir la isoterma en varios intervalos. El valor medio de presión entre cada intervalo permite calcular el espesor de la capa adsorbida y el radio medio de los poros.

La muestra debe tener primero un tratamiento de desgasificación, el cual se llevó a cabo en el equipo Belprep-Flow II de la marca Bel-Japan por 24 horas. Posteriormente, para la obtención de las isotermas de adsorción de nitrógeno se utilizó el equipo Bel minisorp II de la marca Bel-Japan a 77 K. (Figura 2.6)



Figura 2.6 Equipo utilizado para determinar las isotermas de adsorción con N_2 , en la esquina inferior derecha, equipo Belprep-Flow y en la parte central equipo Bel minisorp II.

2.6 Análisis termogravimétricos. (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, su fracción de componentes volátiles y el comportamiento de la desorción. Esto se lleva a cabo por medio de la medición del cambio en peso de un material en función de la temperatura cuando éste es calentado, se puede calentar a temperatura constante, lineal o variable. Dichas mediciones se llevan a cabo en una atmósfera de aire, nitrógeno u otros gases de arrastre inertes o reactivos. El equipo utilizado comúnmente (Figura 2.7) consiste de una balanza de alta precisión con un recipiente cargado con la muestra, la muestra es colocada en un horno, y tiene conectados termopares para medir la temperatura con precisión. La atmósfera se purga con gases inertes para prevenir la oxidación u otras reacciones no deseadas. La computadora controla el proceso. [79]

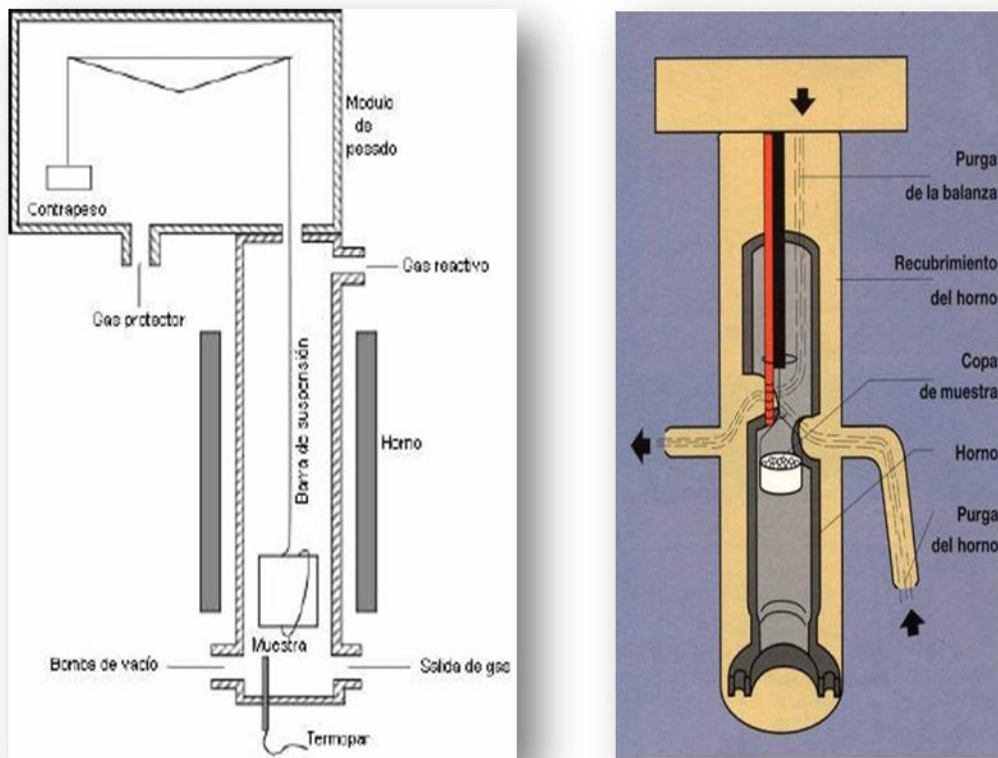


Figura 2.7 Diagrama general de un equipo de análisis térmico (ATG), que consta de una balanza de alta precisión y un horno.

Una curva de termogravimetría muestra un gráfico de temperatura contra pérdida de peso (designada como ATG). Debido a que muchas curvas de cambio de peso contra cambio de temperatura son muy similares, la curva de pérdida de peso puede requerir una transformación antes de interpretar sus resultados. Una derivada de la curva de pérdida de peso puede ser usada para analizar los puntos críticos de la curva, por ejemplo, el punto en el cual la pérdida de peso es más aparente.

Los principales tipos de curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico, que se denominan termogramas o curvas termogravimétricas, se muestran en la figura 2.8, y se describen a continuación [83]:

- *Tipo (i)*. La muestra no sufre descomposición o algún otro tipo de proceso que se asocie con una pérdida de peso. En todo caso, se llevan a cabo procesos como transiciones de fase, fusión y/o polimerización.
- *Tipo (ii)*. Este tipo de curva corresponde a una pérdida de masa acelerada de forma inicial, y normalmente está asociada a pérdidas de agua por deshidratación o desorción de gases/vapores adsorbidos **sobre la superficie de las muestras**.
- *Tipo (iii)*. Representa la descomposición de la muestra **en un proceso simple**. La curva se utiliza para definir los límites de estabilidad, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- *Tipo (iv)*. Se indica una **descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables**. Se definen los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios y la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (v)*. También indica **una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables**, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (vi)*. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de una **reacción de la muestra** con la atmósfera que la rodea.

- *Tipo (vii)*. Indica la formación de un producto correspondiente **a la reacción de la muestra** con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas.

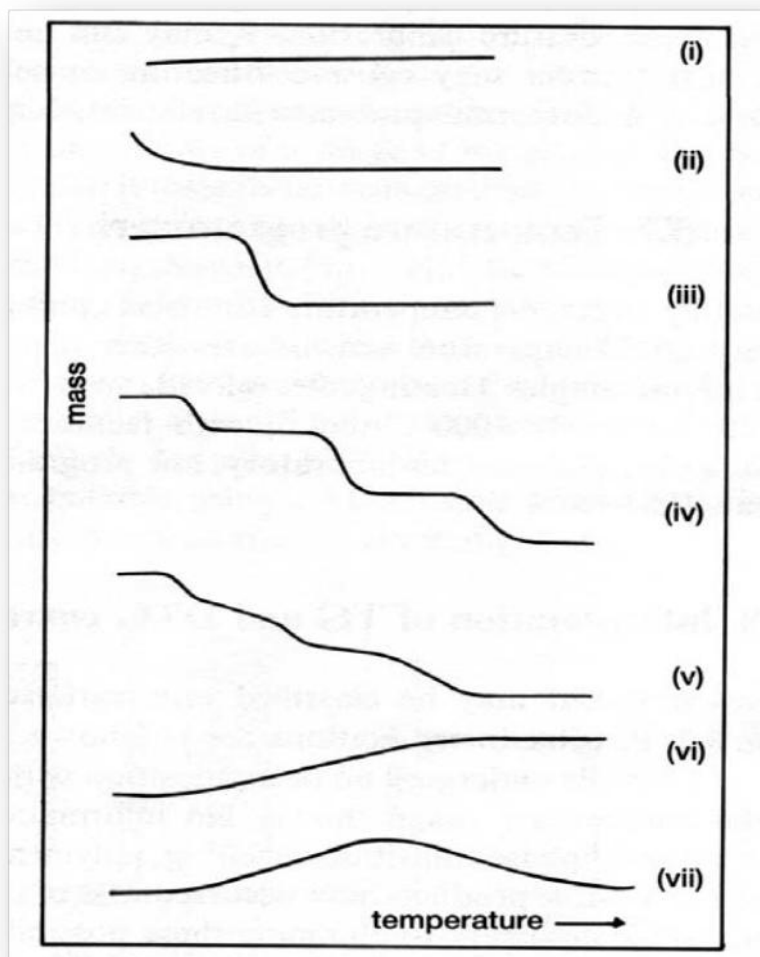


Figura 2.8 Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG. [83]

2.7 Espectroscopia infrarroja. (FTIR)

El espectro infrarrojo tiene una amplia gama de aplicaciones tanto cualitativas como cuantitativas. [84] Siendo una de sus principales aplicaciones la identificación de compuestos a través de su espectro, ya que éste es representativo de cada compuesto al absorber cada uno de manera particular, sin que haya dos que resulten en la misma forma. Es decir, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Para realizar una medición, se hace incidir un haz de radiación infrarroja a la muestra; la radiación transmitida, pasa entonces al monocromador y en seguida al detector, donde se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un haz monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo. A partir de estas señales, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual presenta las longitudes de onda a las que la muestra absorbe el IR; es entonces cuando se realiza la interpretación de los enlaces presentes. En la figura 2.9 se muestra el equipo para medición en infrarrojo.

En su representación gráfica, las ordenadas son proporcionales a la transmitancia o absorbancia dependiendo del fabricante del equipo de medición. La escala, sin embargo, puede ser en centímetros recíprocos o en unidades de longitud de onda. [79]

Dos características muy importantes de la técnica son: es rápida y requiere pequeñas cantidades de muestra.



Figura 2.9 Equipo utilizado para la identificación de compuestos a través de su espectro.

Todas las pruebas se hicieron en un equipo de infrarrojo marca NICOLET 6700 FT-IR, en un intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, donde se utilizó un mínimo de muestra para realizar los análisis.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales del trabajo de tesis. Éstos serán clave para analizar el comportamiento de captura de CO₂ y caracterización del material, así como una explicación de los mismos.

3.1 Estudio de la hidrocolumita.

3.1.1 Análisis por difracción de rayos X. (DRX)

Los difractogramas de las figuras 3.0, 3.1 y 3.2 presentan en color negro el difractograma experimental obtenido de cada muestra. En cada difractograma, se identifican los picos de las fases correspondientes según la base de datos JCPDS (de sus siglas en inglés: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

En primer lugar se muestra el difractograma de la hidrocolumita nativa (Figura 3.0). Como se puede observar este difractograma ajustó de una forma adecuada a la tarjeta JCPDS 78-1219 correspondiente a la fase hidrocolumita, lo que muestra que únicamente se tiene una fase cristalina pura.

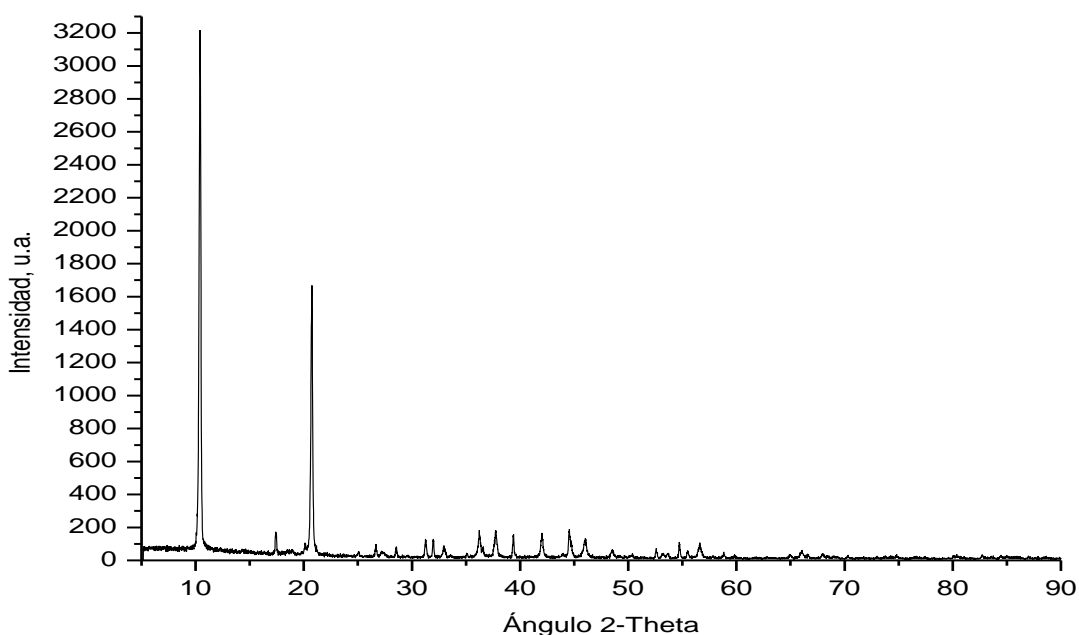


Figura 3.0 Patrón de difracción de rayos X de la muestra nativa.

A continuación se muestran los resultados del análisis de DRX de la muestra HA300 (Figura 3.1). En este caso el difractograma fue muy diferente al observado en la muestra nativa. Los resultados muestran la presencia de las siguientes fases: óxido de calcio (CaO, JCPDS 37-1497), carbonato de calcio (CaCO₃, JCPDS 05-0586) y mayenita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, JCPDS 48-1882). El Ca₁₂Al₁₄O₃₃ y el CaO corresponden a la descomposición de la hidrocalumita y el CaCO₃ debe de producirse durante el proceso de activación térmica debido a la reacción del calcio con los aniones carbonato inicialmente presentes en la muestra como aniones interlaminares.

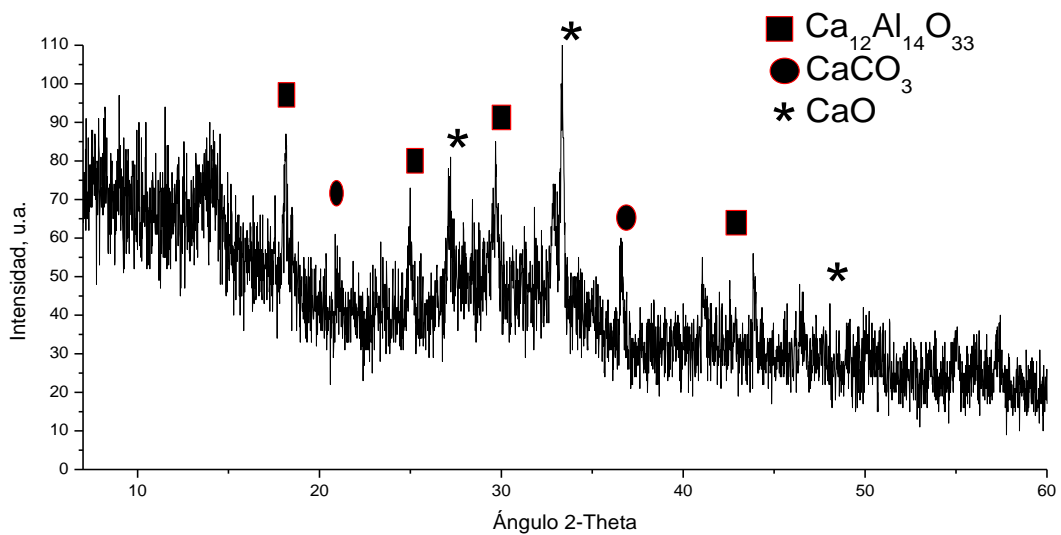


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de la muestra HA300.

En la figura 3.2 tenemos el difractograma de la muestra HA550. En este caso, observamos solo dos fases: CaO y Ca₁₂Al₁₄O₃₃. La fase CaCO₃ ha desaparecido totalmente, debido a su descomposición a CaO y CO₂.

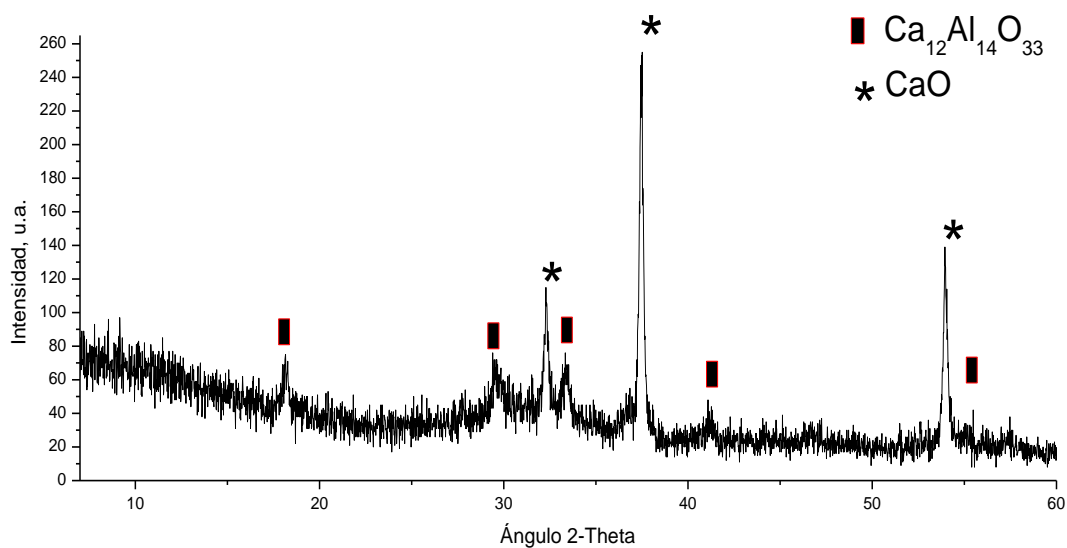


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de la muestra HA550.

3.1.2 Análisis de la microestructura por microscopía electrónica de barrido. (MEB)

En las figuras 3.3 a 3.5 observamos la evolución microestructural de las muestras en función de la temperatura de activación y en la Tabla 1 se compara el tamaño promedio tanto de los aglomerados como de las partículas.

En primer lugar, se muestra la micrografía de la hidocalumita nativa originada por electrones retrodispersados, en la cual no se observan cambios de contraste superficial que indicaran la presencia de otras fases (Figura 3.3). Se observa la presencia de partículas tipo hojuelas (TH) y partículas de forma poliédrica (FP) con textura lisa. El tamaño promedio de partícula fue de $1\mu\text{m}$ y $3.5\mu\text{m}$ respectivamente. Estas partículas se concentran en aglomerados con un tamaño promedio de $275\mu\text{m}$ y promueven que este tenga una superficie muy texturizada.

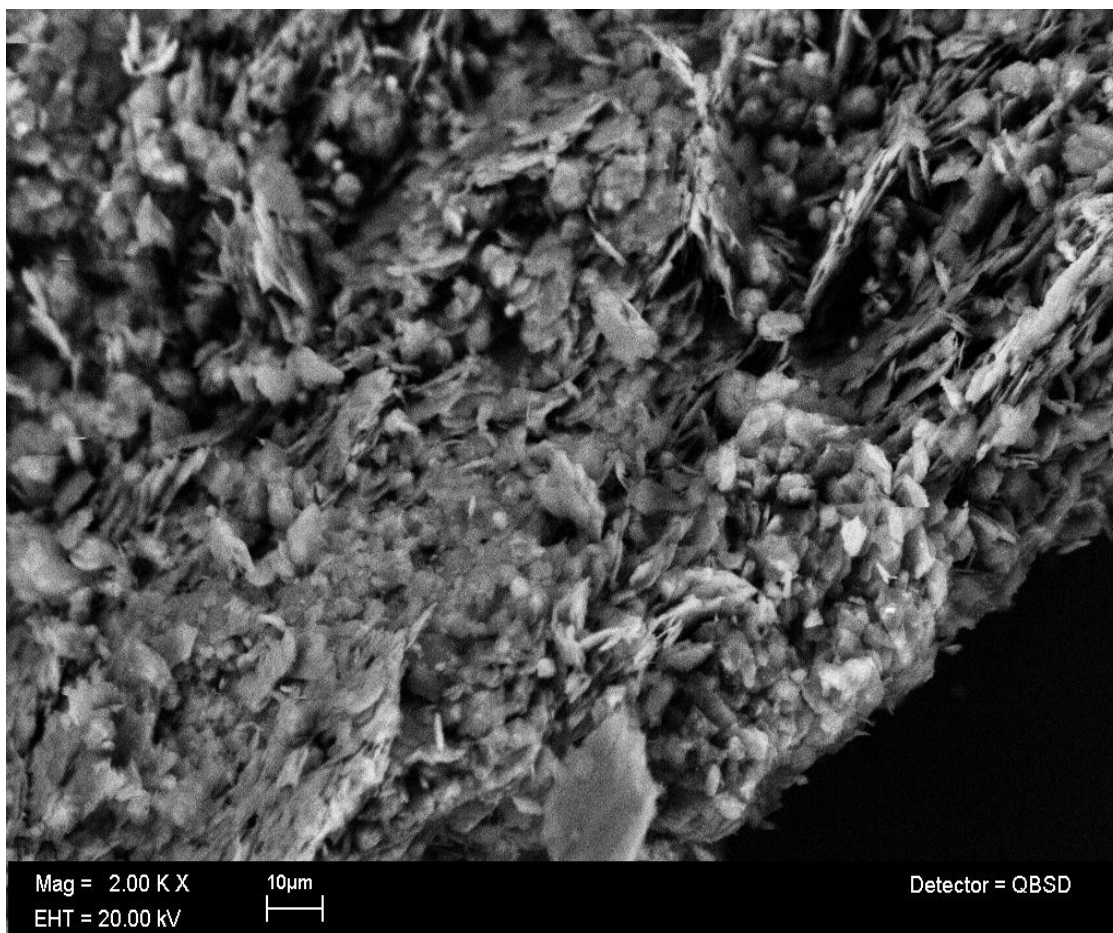


Figura 3.3 Micrografía de la hidrocalumita nativa, por medio de electrones retrodispersados en la cual solo se observa una sola fase.

En la figura 3.4 se muestra la micrografía de la hidrocalumita después de un tratamiento térmico a una temperatura de 300°C (HA300). Se observa una homogeneidad, si la comparamos con la hidrocalumita nativa, que se caracteriza por la sinterización que se lleva a cabo a la temperatura a la cual se está calcinando. Por lo que el tamaño promedio de partícula aumenta (TH=8 μ m y FP=5 μ m), el tamaño promedio de los aglomerados decrece (213 μ m) con respecto a la muestra nativa. La forma y la textura de las partículas se mantienen.

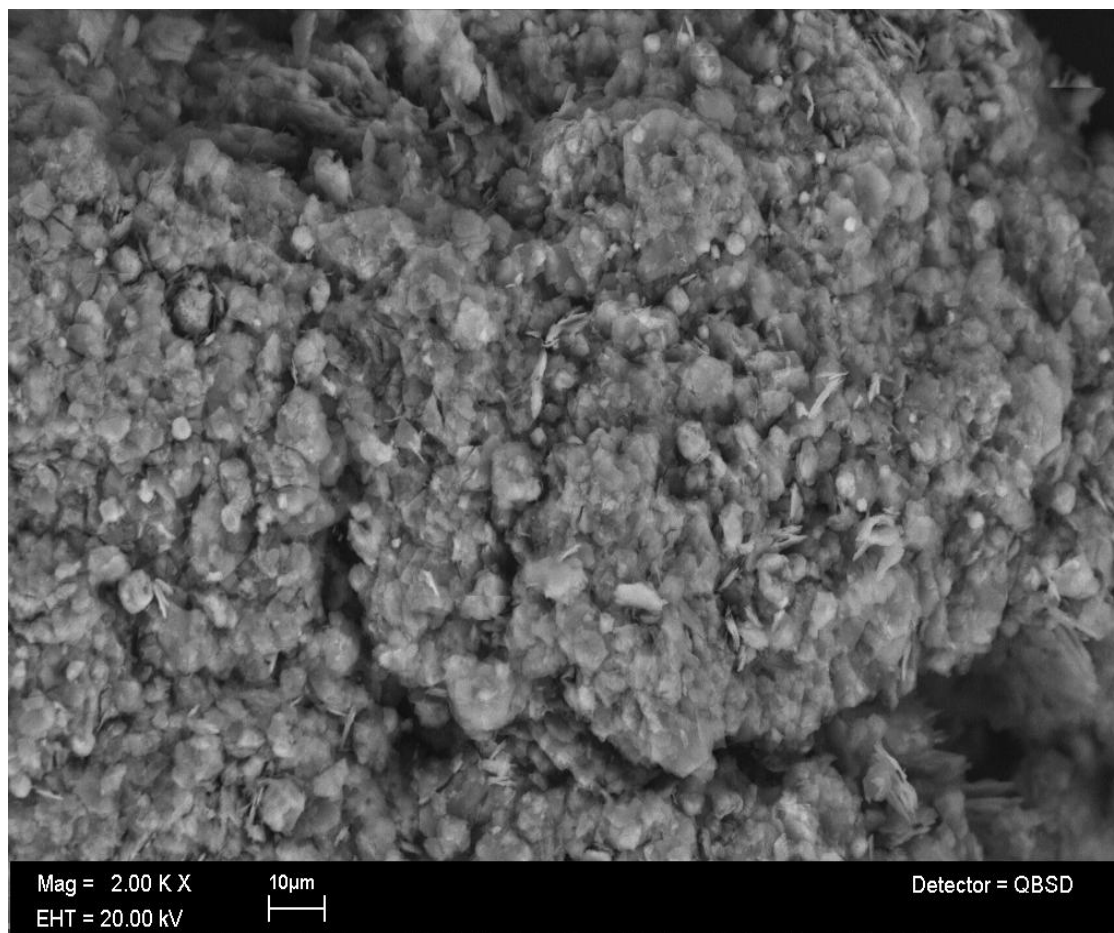


Figura 3.4 Micrografía de la HA300, por medio de electrones retrodispersados.

En la figura 3.5 se muestra la micrografía de la hidocalumita después de un tratamiento térmico a una temperatura de 550°C (HA550). Se observa que la sinterización es más evidente provocando que las partículas tengan un tamaño promedio mayor (TH=11 μ m y FP=7 μ m) y que los aglomerados sean más densos y presenten un tamaño promedio menor (130 μ m), en comparación con las dos muestras anteriores, la forma y la textura de las partículas se mantienen. Sin embargo, las partículas poliédricas dominan la superficie del aglomerado.

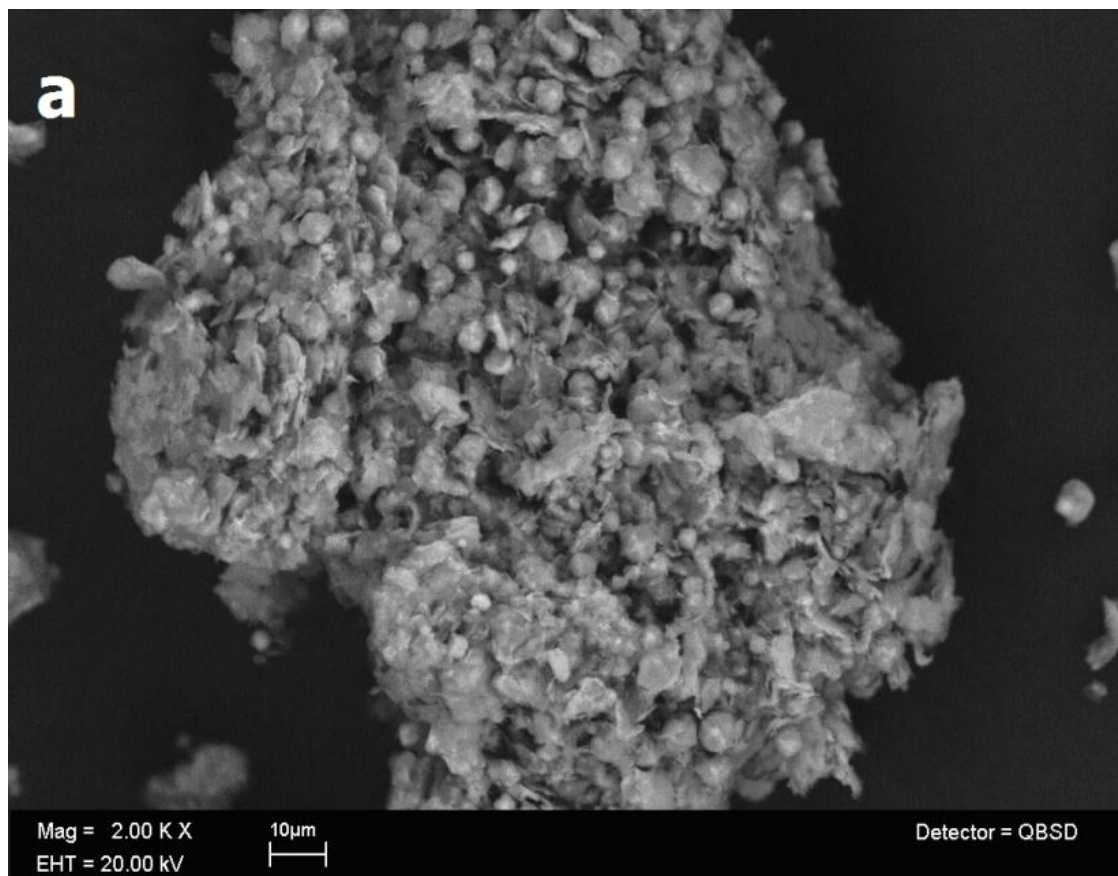


Figura 3.5 Micrografía de la HA550, por medio de electrones retrodispersados.

De acuerdo con la Tabla 1 observamos que la temperatura de activación tiene un efecto importante sobre las partículas de las HA, conforme ésta aumenta, las partículas tienden a crecer. Sin embargo, tiene un efecto contrario sobre los aglomerados, estos muestran una densificación como consecuencia de la sinterización y provocan la formación de ciertos poros en la muestra (Figura 3.6).

Tabla 1. Comparación del tamaño promedio de las muestras.

Tamaño promedio/Muestra	Agglomerado	Partícula poliédrica	Tipo hojuela
Nativa	275µm	3.5µm	1µm
HA300	213µm	5µm	8µm
HA550	130µm	7µm	11µm

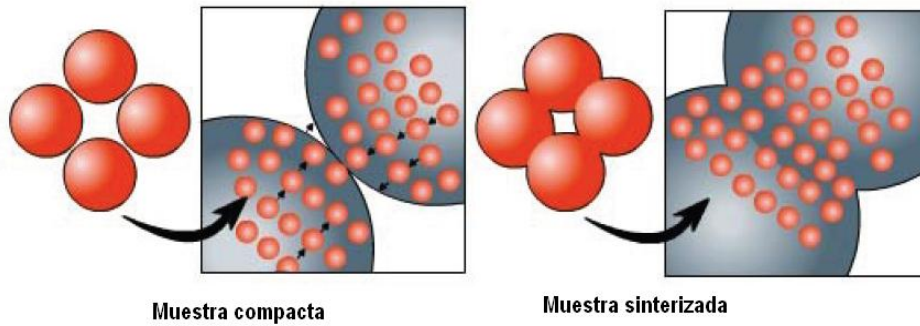


Figura 3.6 Proceso de sinterización del material.

3.1.3 Adsorción de N₂.

Para los materiales analizados se observa un comportamiento de las curvas de adsorción-desorción que corresponde a una isoterma tipo II según la clasificación de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) (Figura 3.7). Lo cual indica que es un material macroporoso o no poroso [81]. Lo que en este caso, corresponde a una material macroporoso.

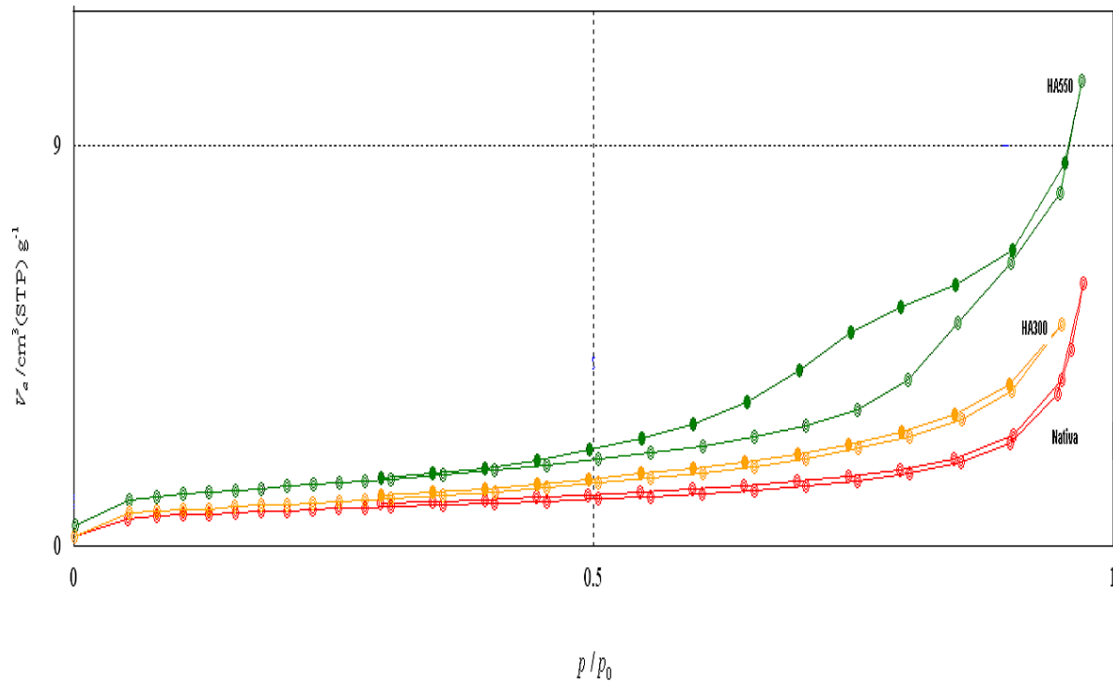


Figura 3.7 Curvas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras nativa, HA300 y HA550, las cuales se clasifican como isothermas tipo II según la IUPAC.

A partir de las isothermas obtenidas y aplicando los métodos B.E.T y B.J.H., se determinó el área superficial y el tamaño de poro de las muestras, respectivamente. La Tabla 2 presenta los resultados obtenidos para las muestras nativa, HA300 y HA550. Podemos observar, que a mayor temperatura, mayor área superficial obtenida en las muestras de la HA, como consecuencia de la descomposición de la hidrocalumita y a factores como la sinterización que pueden inducir a la formación de ciertos poros (Figura 3.6).

Tabla 2. Áreas superficiales, diámetro y volumen de poro obtenidos por el método B.E.T. y B.J.H. para las muestras de hidrocalumita.

Muestra.	Área superficial (m ² g ⁻¹).	Diámetro del poro (nm)	Volumen del poro (cm ³ g ⁻¹)
Nativa.	2.8	12.9	9.11
HA300.	3.2	9.6	7.69
HA550.	4.6	14	1.62

3.1.4 Adsorción de H₂O_(v).

Se realizaron experimentos isotérmicos en una termobalanza equipada con una cámara controladora de humedades relativas, utilizando N₂ como gas de arrastre con un flujo de 100mL/min. Se obtuvieron isothermas de sorción/desorción a 60°C, variando la humedad relativa desde 0 a 80 a 0%.

El N₂ fue utilizado inicialmente como un gas inerte para aclarar el efecto del H₂O_(v) sobre las muestras. En la figura 3.8 se observan las isothermas de las muestras nativas, HA300 y HA550, todas a una temperatura de 60°C.

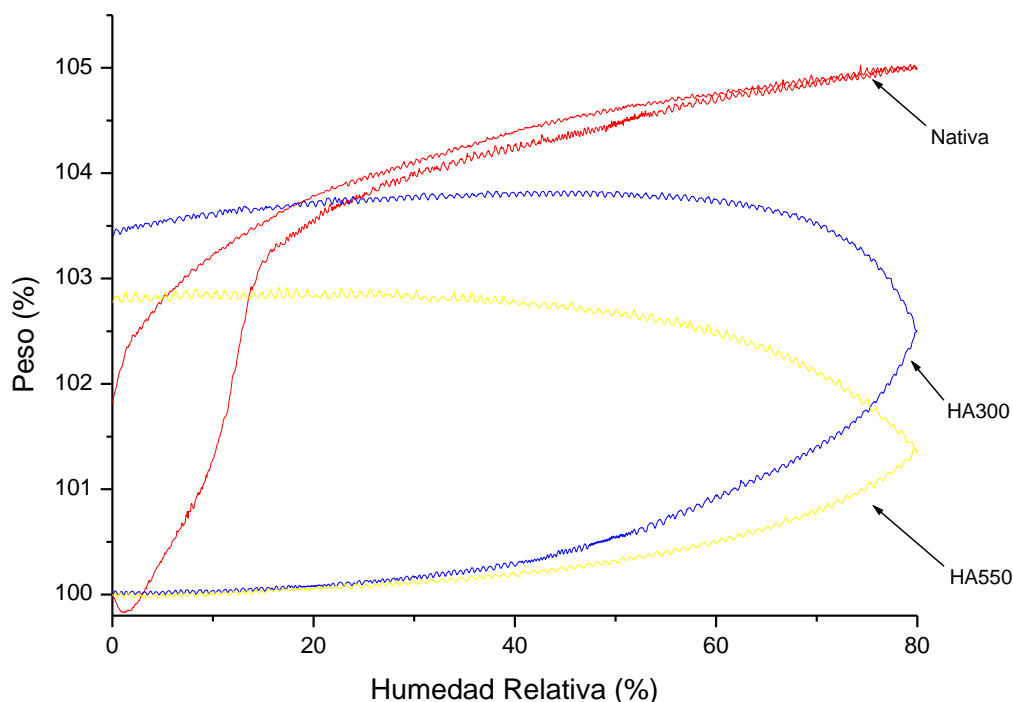


Figura 3.8 Isotermas de sorción-desorción de H₂O a 60°C de las muestras nativa, HA300 y HA550.

Para la muestra nativa la isoterma describe un comportamiento tipo V, para las muestras activadas las isotermas describen un comportamiento tipo III de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [85,86]. Todas las isotermas presentan ciclos de histéresis abiertos. Se observa que la sorción del agua en las muestras está en función de la temperatura de activación, a mayor temperatura la sorción disminuye. La muestra nativa gana un 4.5% en peso. Esto se debe a su estructura, ya que el agua **debe ser capturada entre las láminas**. En cambio, la HA300 y HA550 ganan entre 3.5% y 2.75% en peso respectivamente debido al **colapso de la estructura laminar**.

Bajo estas condiciones las hidrocalumitas activadas no están regenerando su estructura laminar. De acuerdo a un trabajo previo reportado por Heriberto Pfeifer y colaboradores [56], se estableció que cuando una muestra de hidróxidos laminares (Mg/Al) activados es hidratada a distintas temperaturas y condiciones de humedad relativa, utilizando N₂ como gas de arrastre, se logra regenerar totalmente la estructura laminar presentando una ganancia en peso de

aproximadamente 47% luego de concluidos los experimentos. Se observó la presencia de diferentes comportamientos de sorción como función de la temperatura y la humedad relativa. Es decir, durante la etapa de sorción, las muestras ganaron más peso como una función de la temperatura. Este aumento de peso puede ser atribuido a la regeneración de la estructura laminar, el agua es adsorbida primero sobre la superficie de las partículas y luego se absorbe. Este último proceso produce la regeneración de la estructura laminar. Otra opción de ver la regeneración de la estructura es por medio de las curvas de desorción, donde todas las muestras manifiestan un incremento de peso final como función de la temperatura.

Los resultados indican que las muestras de hidrocalumita presentan dos procesos superficiales: un **proceso químico**, el cual se podría atribuir a los procesos de hidroxilación y **adsorción de agua**.

La diferencia en peso en las muestras de HA puede deberse a dos factores: el colapso de su estructura laminar y al volumen del poro en las muestras. Por ejemplo, la muestra HA300 tiene un tamaño de poro de 9.61nm y la HA550 es de 14nm. Sin embargo, el volumen del poro es de $7.69 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $1.62 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente, lo cual puede influir en la ganancia en peso.

3.1.5 Captura de CO₂.

Se realizaron diferentes experimentos isotérmicos en una termobalanza equipada con una cámara controladora de humedades relativas, utilizando CO₂ como gas de arrastre con un flujo de 100 mL/min. Se obtuvieron diferentes isotermas de sorción/desorción entre 40°C y 70°C, variando la humedad relativa desde 0 a 80 a 0%.

Las muestras nativas, HA300 y HA550, presentan curvas de sorción-desorción de CO₂-H₂O clasificadas como isotermas de tipo III, según la IUPAC [85,86]. Estas isotermas se obtienen generalmente en sistemas donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son considerablemente **muy débiles**.

Las muestras nativas presentan ciclos de histéresis abiertos, es decir, todas tuvieron una ganancia de peso después del proceso de desorción. Por ejemplo, la muestra tratada a 40°C es la que presenta una mayor ganancia en peso, 15%. Las muestras tratadas a 50°C, 60°C y 70°C ganaron 14%, 11.5% y 11% en peso respectivamente (Figura 3.9). Al inicio (sorción) la ganancia de peso se ve favorecida en función de la temperatura, lo cual se podría adjudicar a tres procesos superficiales: hidroxilación, carbonatación y adsorción del agua entre las láminas. Sin embargo, la ganancia final es inversa a la temperatura, parte de la pérdida de peso se debe al proceso de evaporación de agua que se activa conforme aumenta la temperatura.

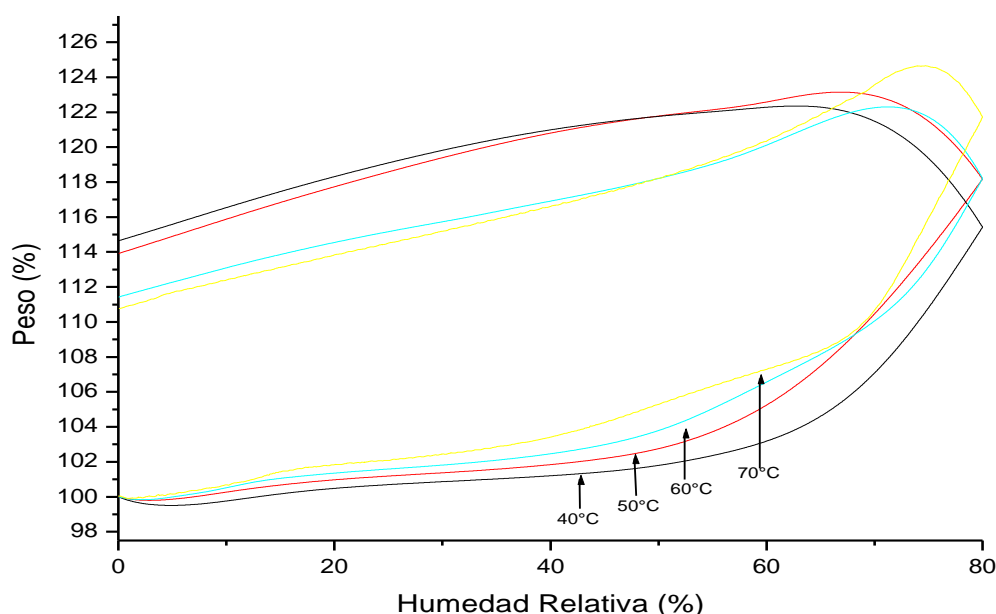


Figura 3.9 Isotermas de adsorción-desorción de la muestra nativa, tratadas a diferentes temperaturas, utilizando CO₂ como gas de arrastre.

En la figura 3.10 para la muestra HA300 se observan ciclos de histéresis muy definidos y abiertos, teniendo una ganancia en peso después del proceso de desorción. Por ejemplo, la muestra tratada a 40°C es la que presenta un menor incremento en peso, 20%. La ganancia final en peso aumenta en función de la temperatura. Las muestras tratadas a 50°C, 60°C y 70°C ganaron 21.5%, 22% y 24.5% en peso respectivamente, lo que indica que el H₂O y el CO₂ reaccionan y por lo tanto el H₂O no se evapora como una función de la temperatura como sucede en la muestra nativa.

Con la muestra HA300, algunas reacciones posibles se presentan a continuación:



En el caso de las muestras de HA550 (Figura 3.10, derecha), se comporta de manera semejante a la HA300 (ciclo de histéresis abierto y el efecto de la temperatura). Sin embargo, la ganancia de peso final es mínima con tan solo 2.4 y 4.9%, comparada con las muestras nativa y HA300. Sí hay reactividad con el H₂O y el CO₂ pero es considerablemente menor. Este comportamiento sugiere que la sinterización del CaO por efecto de la temperatura de activación es la que impide una mayor ganancia en peso o que los CaO estén mezclados con la fase mayenita, lo cual impide que reaccione totalmente.

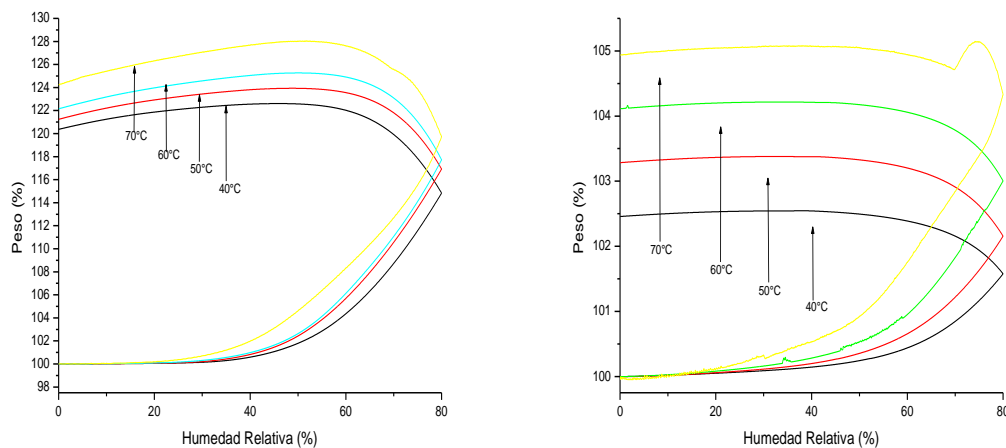


Figura 3.10 Isothermas de sorción/desorción de las muestras HA300 (izquierda) y HA550 (derecha), generadas a diferentes temperaturas, utilizando CO₂ como gas de arrastre.

En los experimentos realizados a las muestras nativas, HA300 y HA550, se observa un mayor incremento en peso en las isothermas a 70°C, (Figura 3.11). Este comportamiento atípico se da cuando se alcanzan los valores de humedad relativa entre 70 y 80%, el cual se atribuye a una

adsorción del H₂O en el CaCO₃ por condensación capilar, y es característico de estos materiales. Ya ha sido reportado en la literatura. Ejemplos de ellos: Lorena Martínez-díCruz y Heriberto Pfeiffer titulado: "Toward understanding the effect of water sorption on lithium zirconate (Li₂ZrO₃) during its carbonation process at low temperatures" y Daniela A. Torres-Rodríguez y Heriberto Pfeiffer titulado: "Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of wáter".

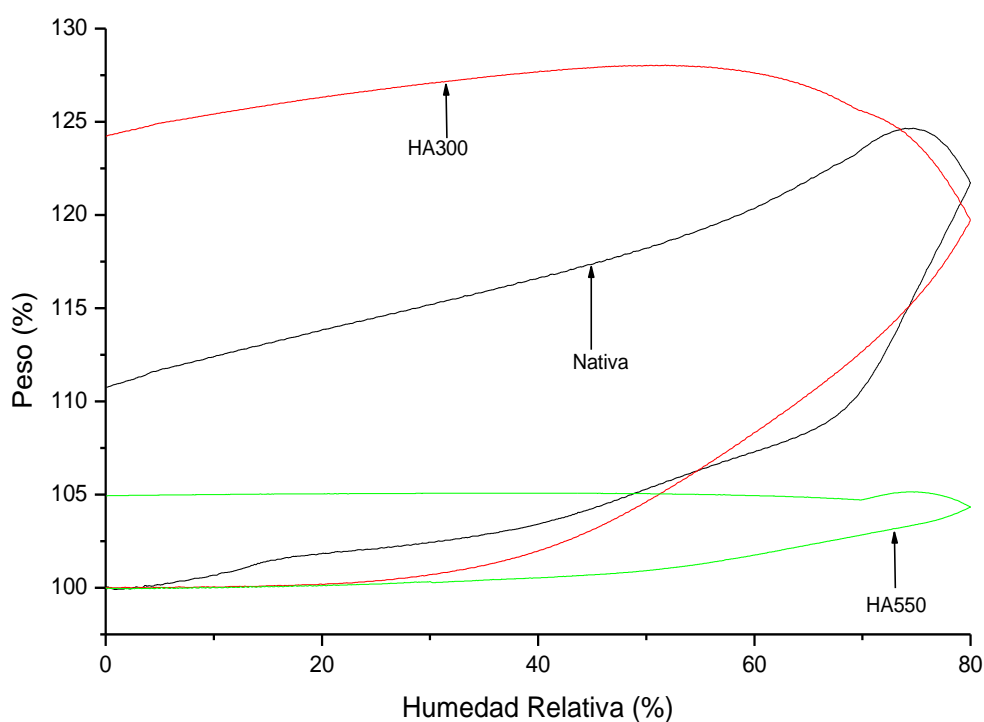


Figura 3.11 Isotermas de adsorción-desorción de las muestras nativa, HA300, HA550 a 70°C.

Para corroborar la reactividad de las muestras con el CO₂ y el H₂O, se realizaron diferentes análisis a los productos obtenidos después de los procesos de sorción-desorción. A continuación se presentan dichos resultados.

3.1.6 Análisis por TG.

La figura 3.12 presenta el análisis termogravimétrico de la muestra nativa, HA300 y HA550 antes (izquierda) y después (derecha) de exponerlo a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$.

Antes de exponerlos a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, la muestra nativa presenta tres etapas bien definidas: en la primera etapa aparece en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 82.5°C , se observa una pérdida en peso de 6.28% debido a un proceso de deshidratación de agua adsorbida. En la segunda etapa, la muestra nativa perdió 13% en peso, debido a un proceso de deshidroxilación, formando agua y evaporándose en un intervalo de temperaturas de 230°C y 287.5°C . Finalmente, entre 480°C y 562.5°C la muestra perdió un 14% en peso debido a un proceso de descarbonatación. La muestra HA300 sólo presenta una etapa la cual se atribuye a un proceso de descarbonatación en un intervalo de temperaturas de 470°C y 562.5°C , debido a que recibió un tratamiento térmico previo y se eliminaron las moléculas de H_2O y los OH^- .

En comparación con las muestras anteriores, la muestra HA550 tiene etapas poco apreciables. La primera etapa aparece en el intervalo de temperaturas de 350°C y 380°C , provocado por una previa hidroxilación superficial, este proceso sucede porque la muestra debió atrapar agua del medio ambiente y la segunda etapa consiste en una descarbonatación. Este último proceso sugiere que al activarlas térmicamente y colapsar su estructura laminar, algunos carbonatos interlaminares quedaron atrapados, lo cual lo confirmaremos mas adelante con el FTIR.

Después de exponerlos a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, los TG sufrieron un cambio significativo. La muestra nativa presenta tres etapas: la primera etapa aparece en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 185°C , se observa una pérdida en peso de 8%, debido a un proceso de deshidratación de agua adsorbida. En la segunda etapa perdió 10.5% en peso, debido a un proceso de deshidroxilación en un intervalo de temperaturas de 270°C y 460°C . Finalmente entre 490°C y 540°C perdió 7.5% en peso y entre 550°C y 670°C perdió 8% en peso debido a una descarbonatación. La muestra HA300 presenta tres etapas: la primera etapa aparece en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 110°C , se observa una pérdida en peso de 5.5% que corresponde a una deshidratación de agua adsorbida. La segunda etapa perdió 1.5% en peso, debido a una proceso de deshidroxilación en un intervalo de temperatura de 275°C y 310°C . Por último entre 445°C y 540°C perdió 12% en peso y entre 575°C y 655°C perdió 7% en peso

debido a una doble descarbonatación. En la muestra HA550 se hacen más evidentes las dos etapas: la primera etapa se observa el proceso de hidroxilación superficial, con una pérdida en peso de 2.5% en un intervalo de temperaturas de 344°C y 422°C y la segunda etapa muestra la descarbonatación.

Al observar y comparar las figuras 3.12, distinguimos que la del lado derecho tiene una mayor pérdida en peso debido a un proceso de descarbonatación, con lo cual podemos confirmar que la muestras reaccionan con el CO₂ durante la sorción-desorción.

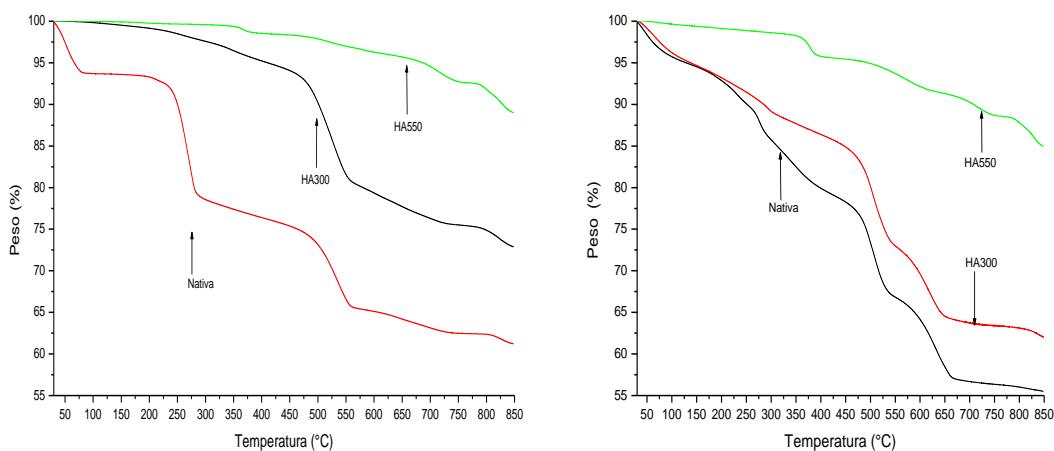


Figura 3.12 Curvas TG de la muestra nativa, HA300, HA550 antes (izquierda) y después (derecha) de exponerlo a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v).

3.1.7 Análisis por FTIR.

En la figura 3.13 del lado izquierdo, observamos los espectros de FTIR de la muestra nativa, HA300 y HA550 antes de exponerlo a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v). La muestra nativa presentó cuatro bandas de absorción centradas entre 400-600, 875-1348, 1650 y 3625 cm⁻¹, que corresponden a vibraciones del enlace M-O (M= Ca²⁺, Al³⁺), de elongación del enlace C=O (ion carbonato), de la deformación de las moléculas de agua interlaminar y del estiramiento del enlace O-H (del agua y del grupo hidroxilo), respectivamente. Las bandas son características de cualquier muestra nativa que contiene carbonatos como aniones interlaminares [87-89]. Conforme aumenta la temperatura de activación las bandas de los enlaces de M-O y C=O tienden a desplazarse y a disminuir su intensidad. La intensidad de la banda en 1348 cm⁻¹ se

redujo, distinguiéndose ahora dos bandas centradas en 1430 y 1359 cm^{-1} que corresponden a la formación de carbonatos superficiales y carbonatos interlaminares, respectivamente. Las bandas asociadas a la deformación **de las moléculas de agua y del estiramiento del enlace O-H (asociados a los metales)** tienden a desaparecer, estos cambios coinciden con el colapso de la estructura laminar [90,91].

Los espectros de FTIR de las muestras en una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ a una temperatura de 50°C (Figura 3.13, derecha), se observa que las bandas de absorción asociadas a los carbonatos, **a la deformación de las moléculas de agua interlaminar y al estiramiento del enlace O-H aumentan en comparación con las muestras sin hidratación y CO_2 . Las bandas de carbonato y del estiramiento del enlace O-H son las que aumentaron en mayor medida.** Estos resultados sugieren que el incremento de peso observado en la hidrocalumita se debe principalmente a una carbonatación y en menor medida a una hidroxilación, llevados a cabo superficialmente. Estos resultados, además, concuerdan con los resultados obtenidos por análisis térmicos.

La posición de la banda de vibración del $\text{C}=\text{O}$, que corresponde a los carbonatos, se desplazó hacia números de onda más pequeños en las muestras de hidrocalumita activadas. Estos resultados sugieren que el CO_2 está **químicamente atrapado y estabilizado en la superficie** de las partículas. La ausencia de bandas de absorción entre 2000 y 2200 cm^{-1} apoya la hipótesis de que el CO_2 no está interactuando débilmente **a través de puentes de hidrógeno**, sino que se forman carbonatos.

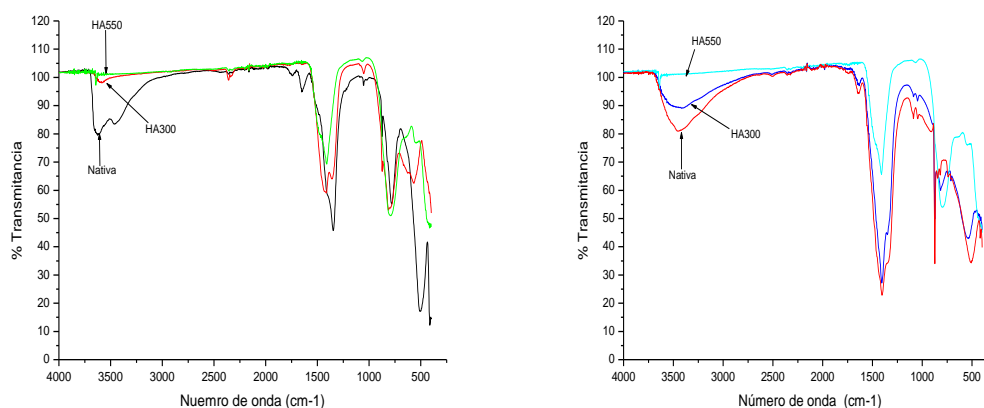


Figura 3.13 Espectros de infrarrojo de las muestras nativa, HA300, HA550 antes (izquierda) y después (derecha) de exponerlo a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$.

3.1.8 DRX de las muestras expuestas a una atmosfera de CO₂ y H₂O_(v).

Se realizó un estudio de difracción de rayos X a las muestras bajo una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v) a una temperatura de 60°C. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de cada muestra. La muestra nativa presenta 3 fases: hidrocalumita, CaCO₃ y Ca₁₂Al₁₄O₃₃ lo cual indica que ha empezado a reaccionar con el CO₂. En la muestra HA300 la fase predominante es el CaCO₃ y una pequeña cantidad de carbonato ácido de calcio (Ca(HCO₃)₂).

Tabla 2. Fases obtenidas de las muestras hidratadas a 60°C con gas CO₂ por DRX.

Fase/muestra	Hidrocalumita.	CaCO ₃ .	CaO.	Ca(HCO ₃) ₂ .	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ .
Nativa.	X	X			X
HA300.		X		X	X
HA550.		X	X		X

De acuerdo con los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo de captura de CO₂. Inicialmente la superficie de las partículas del CaO reaccionan con el agua hidroxilándose, acto seguido los Ca(OH)₂ superficiales reaccionan con el CO₂, produciendo una capa de CaCO₃ que envuelve al material cerámico. Posteriormente, una vez que la capa externa de carbonato se formó completamente, iones de HCO₃⁻ (H₂O + CO₂ ↔ H₂CO₃ ↔ H⁺ + HCO₃⁻) se depositan en la capa externa, reaccionando dando como resultado Ca(HCO₃)₂, disolviendo la capa y dejando otra vez libre la superficie del cerámico para ser capaz de seguir reaccionando con el CO₂ (Figura 3.14) (ecuaciones 3.0 a 3.3).

En la muestra HA550 observamos una mínima cantidad de CaCO₃ de acuerdo con los estudios de FTIR, lo cual se puede atribuir a la sinterización del CaO [97]. Es decir, **entran en competencia tanto** el proceso difusivo de los iones de Ca en el CaO durante el sinterizado del material, así como el proceso difusivo de los iones de Ca hacia el exterior de la capa formada de CaCO₃ para continuar con la absorción de CO₂. Debido a lo anterior, se presenta una menor difusión de los iones de Ca hacia el exterior del carbonato, esto se debe principalmente a la

sinterización por efecto de la temperatura de activación. En consecuencia se observa una disminución en la ganancia en peso.

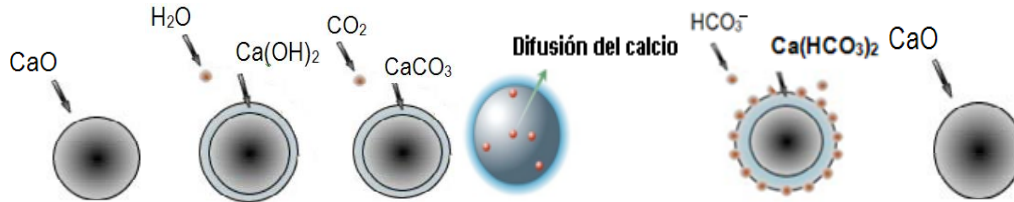


Figura 3.14 Mecanismo de captura de CO₂, correspondiente a la hidrocálumita, la esfera con contorno azul representa el material sinterizado y el proceso difusivo de los iones de Ca de la muestra HA550.

3.2 Estudio del óxido de calcio. (CaO)

3.2.1 Análisis por difracción de rayos X. (DRX)

En la figura 3.15 se muestra el difractograma del carbonato de calcio (CaCO₃) calcinado. Como se puede observar este difractograma ajustó de una forma adecuada a la tarjeta JCPDS 48-1467 correspondiente al CaO, lo que muestra que únicamente se tiene una fase cristalina pura.

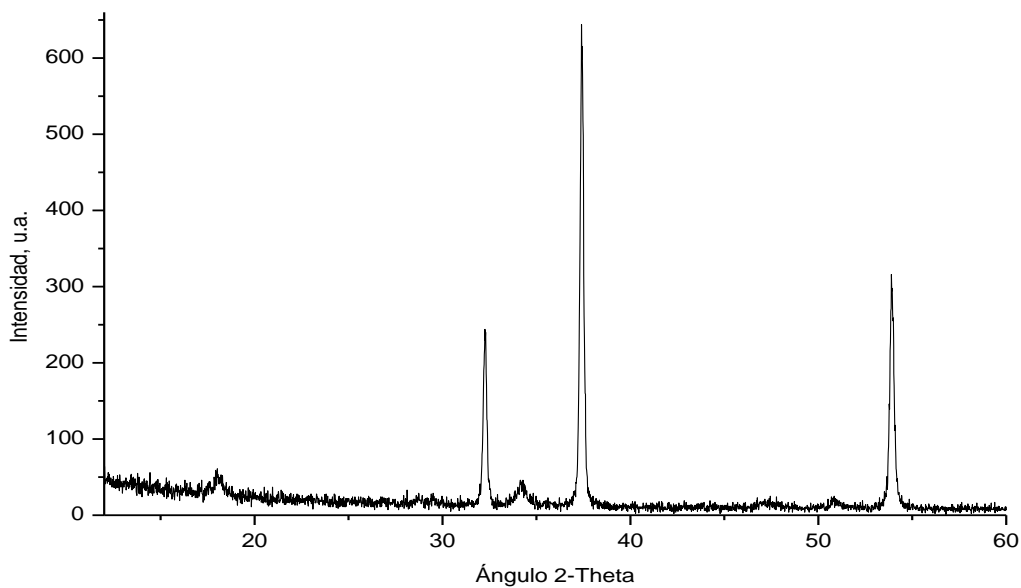


Figura 3.15 Patrón de difracción de rayos X del CaO obtenido de la calcinación del CaCO₃.

3.2.2 Adsorción de N₂.

En el óxido de calcio de la figura 3.16 se observa un comportamiento de las curvas de adsorción-desorción que corresponde a una isoterma tipo II según la clasificación de la IUPAC [96]. Lo cual indica que es un material macroporoso o no poroso. Lo que en este caso, corresponde a una material no poroso. A partir de la isoterma obtenida y aplicando el método B.E.T., se determinó un área superficial en la muestra de 9.7m²g⁻¹.

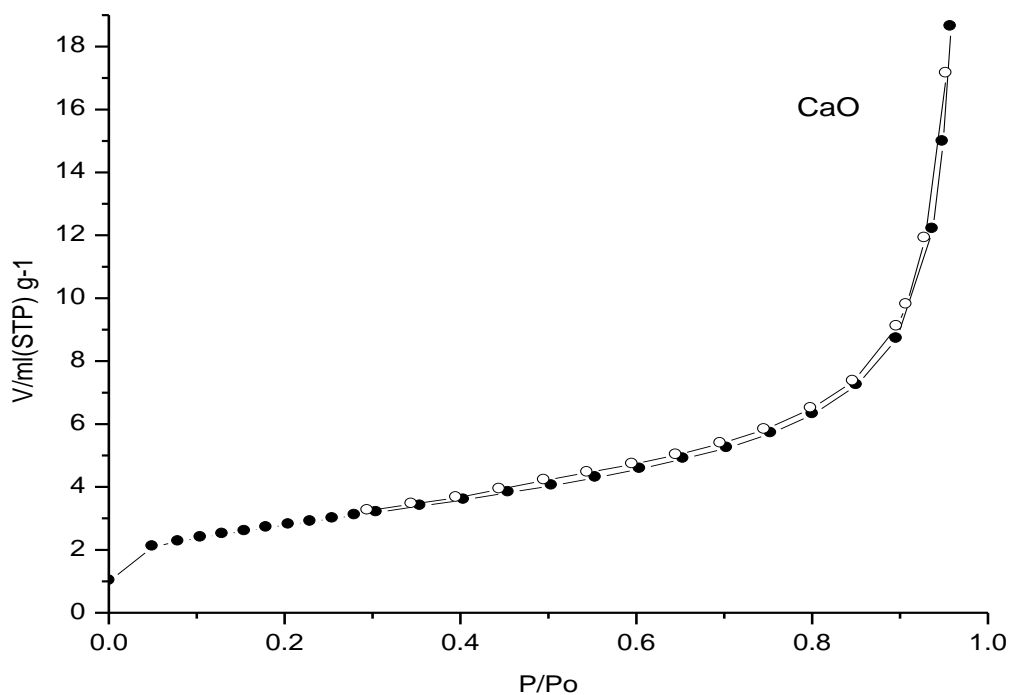


Figura 3.16 Curvas de adsorción-desorción de N₂ del CaO, la cual se clasifica como una isoterma tipo II según la IUPAC.

3.2.3 Adsorción de H₂O_(v).

Se realizaron experimentos isotérmicos en una termobalanza equipada con una cámara controladora de humedades relativas, utilizando N₂ como gas de arrastre con un flujo de

100mL/min. Se obtuvo una isoterma de sorción-desorción a 60°C, variando la humedad relativa desde 0 a 80 a 0%.

En la figura 3.17 se observa la isoterma del CaO, a una temperatura de 60°C. Describe un comportamiento tipo V, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Presenta un ciclo de histéresis abierto, teniendo una ganancia después del proceso de desorción de un 28% en peso debido a una hidroxilación en la superficie de las partículas. Lo cual corresponde a la reacción 3.4.

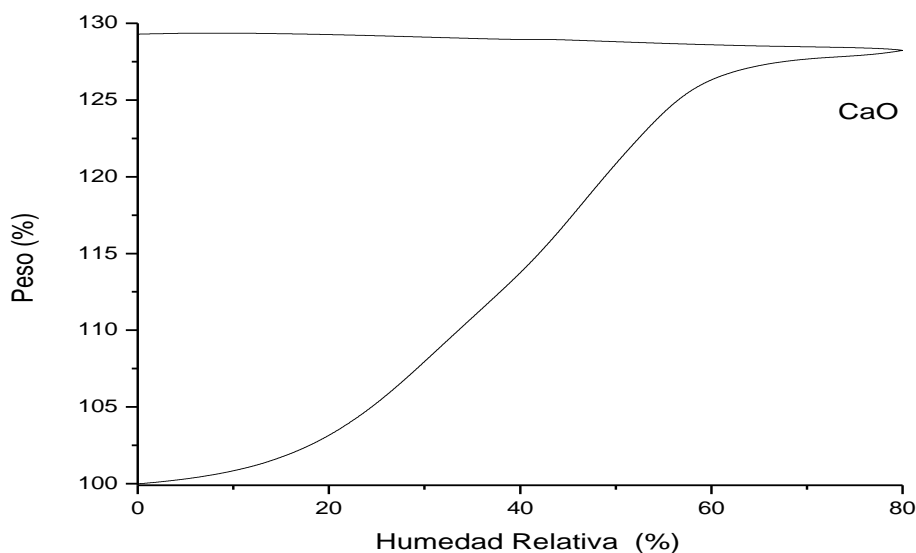


Figura 3.17 Isotermas de sorción-desorción de H₂O a 60°C del CaO.

3.2.4 Captura de CO₂.

Se realizaron diferentes experimentos isotérmicos en una termobalanza equipada con una cámara controladora de humedades relativas, utilizando CO₂ como gas de arrastre con un flujo de 100 mL/min. Se obtuvieron diferentes isotermas de sorción-desorción entre 40°C y 70°C, variando la humedad relativa desde 0 a 80 a 0%.

El óxido de calcio de la figura 3.18, presenta dos tipos de curvas de sorción-desorción de CO₂-H₂O de acuerdo a la temperatura expuesta: en 50°C, 60°C y 70°C presenta una isoterma tipo V y en 40°C presenta una isoterma tipo III según la clasificación de la IUPAC. Las isotermas presentan ciclos de histéresis abiertos. Es decir, todas las muestras tuvieron una ganancia en peso después del proceso de desorción. La muestra tratada a 40°C es la que presenta un mayor incremento en peso, 38%. Sin embargo la ganancia final en peso disminuye en función de la temperatura. Las muestras tratadas a 50°C, 60°C y 70°C, ganaron 36%, 27% y 22% en peso respectivamente, lo cual nos indica que el cerámico reacciona con el CO₂, produciendo quizás CaCO₃ y Ca(HCO₃)₂ como lo indican las reacciones 3.2 y 3.3

Al igual que las muestras de hidrocalumita, el CaO presenta un comportamiento atípico en la isoterma a 70°C, cuando alcanza los valores de humedad relativa entre 70% y 80%, **el cual se debe a un proceso de adsorción de agua del CaCO₃.**

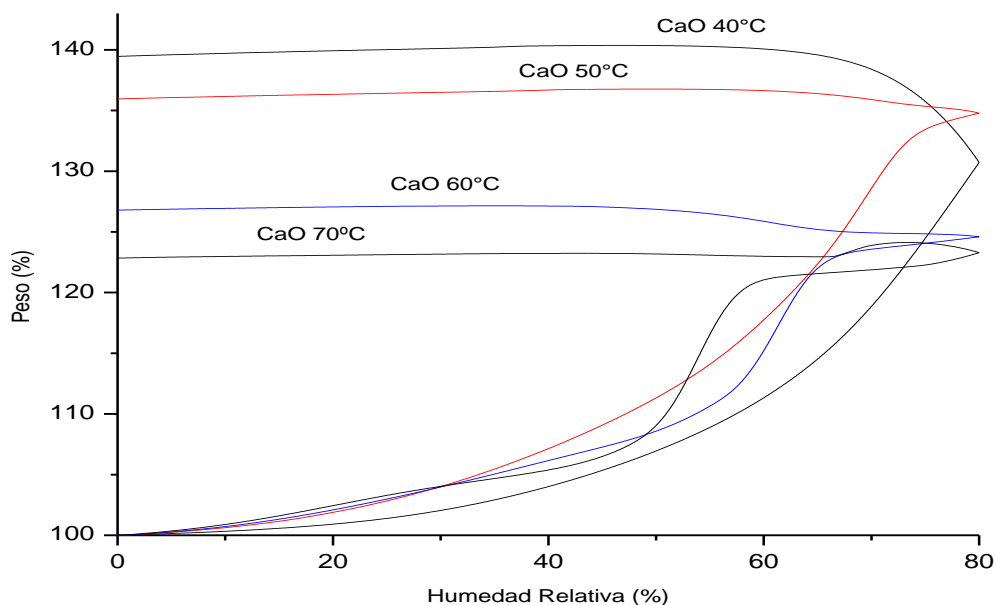


Figura 3.18 Isotermas de adsorción-desorción del CaO, tratadas a diferentes temperaturas, utilizando CO₂ como gas de arrastre.

Para corroborar la reactividad de las muestras con el CO₂ y el H₂O, se realizaron diferentes análisis a los productos obtenidos después de los procesos de sorción-desorción. A continuación se presentan dichos resultados.

3.2.5 Análisis por TG.

El óxido de calcio **antes** de exponerlo a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v), se muestra en la figura 3.19 del lado izquierdo, en la cual observamos tres etapas. La primera etapa se da en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 320°C, se observa una pérdida en peso de 1.3%, por un proceso de deshidratación. La segunda etapa se da en el intervalo de temperaturas entre 325°C y 375°C, se observa una pérdida en peso del 12.5% por un proceso de deshidroxilación y en la tercera etapa perdió un 5.5% en peso debido a una descarbonatación en un intervalo de temperaturas de 500°C y 575°C. **Después** de exponerlo a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v) (Figura 3.19, derecha) se siguen observando tres etapas. Sin embargo, la primera etapa se da en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 355°C, se observa una pérdida en peso de 2.8%, por un proceso de deshidratación. La segunda etapa se da en el intervalo de temperaturas entre 360°C y 385°C, se observa una pérdida en peso de 5.2%, por un proceso de deshidroxilación y en la tercera etapa perdió 33% en peso debido a una descarbonatación en un intervalo de temperaturas de 520°C y 650°C, este cambio de temperaturas en la descomposición de la muestra, puede ser atribuido a factores cinéticos como consecuencia de mayor carbonatación en la muestra, debido a que disminuye la velocidad de descarbonatación, requiriendo así mayor energía.

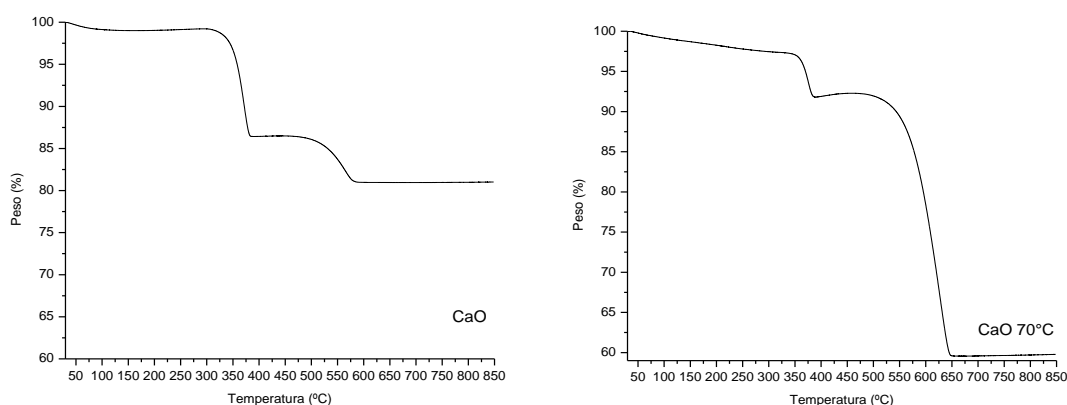


Figura 3.19 Curvas TG de la muestra CaO antes (izquierda) y después (derecha) de exponerlo a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v).

3.2.6 Análisis por FTIR.

El FTIR del óxido de calcio **antes** de exponerlo a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, se muestra en la figura 3.20 del lado izquierdo, presenta 3 bandas de absorción centradas en 850, 1410 y 3650 cm^{-1} que corresponde a la **elongación del enlace C=O (ion carbonato)** y al **estiramiento del enlace O-H (grupo hidroxilo)**, respectivamente. **Después** de exponerlo a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ (Figura 3.20, derecha), el FTIR se modifica y observamos que las bandas de absorción asociadas a los carbonatos y el estiramiento del enlace O-H **aumentan** en comparación con las muestras no expuestas a una atmósfera de CO_2 , también se crean dos bandas de absorción en 728 y 1084 cm^{-1} que corresponden a la formación del ion HCO_3^- . Estos resultados sugieren que el incremento de peso observado se debe principalmente a una carbonatación y en menor medida a una hidroxilación, los cuales son llevados a cabo superficialmente. Los resultados afirman que el CaO es capaz de capturar CO_2 en presencia de vapor de agua, parte de ello se debe a que el CO_2 se disuelve en el agua.

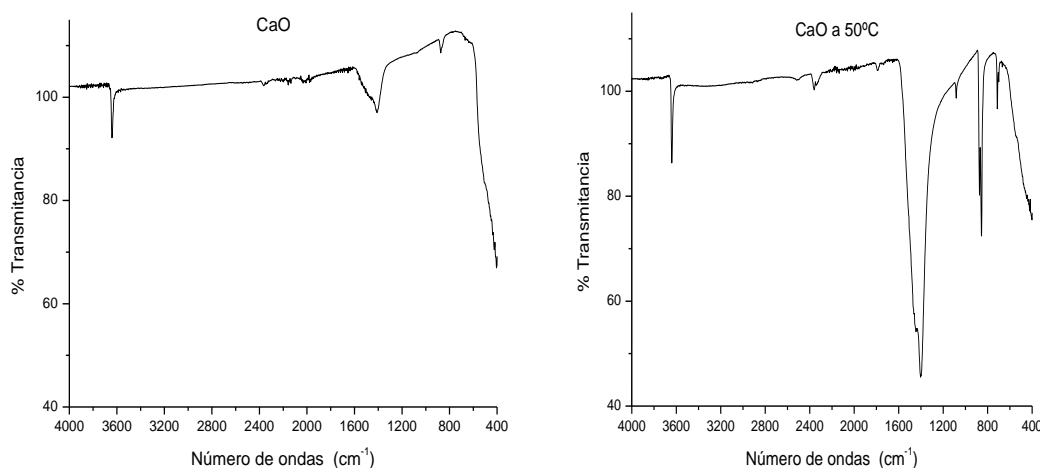


Figura 3.20 Espectros de infrarrojo de las muestras CaO antes (izquierda) y después (derecha) de exponerlo a una atmósfera de CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$.

3.2.7 DRX de la muestra expuesta a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v).

Se realizó un estudio de difracción de rayos X a la muestra bajo una atmósfera de CO₂ a una temperatura de 60°C. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos. El óxido de calcio presenta tres fases: CaCO₃ que es la fase predominante, Ca(OH)₂ y una pequeña cantidad de Ca(HCO₃)₂, lo cual indica que hay reacción entre el CO₂ y el H₂O. Es importante resaltar la ausencia de CaO, lo que implica una eficiencia de reacción muy alta.

Tabla 3. Fases obtenidas de la muestra expuesta a una atmósfera de CO₂ y H₂O_(v) a 60°C por DRX.

Fase/muestra	CaCO ₃	CaO	Ca(HCO ₃) ₂	Ca(OH) ₂
CaO	X		X	X

De acuerdo a los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo de captura de CO₂: **inicialmente la superficie de las partículas del CaO reaccionan con el agua hidroxilándose, acto seguido los Ca(OH)₂ reaccionan con el CO₂, produciendo una capa de CaCO₃ que envuelve al material cerámico. Posteriormente, una vez que la capa externa de carbonato se formó completamente, iones HCO₃⁻ (H₂O + CO₂ ↔ H₂CO₃ ↔ H⁺ + HCO₃⁻) se depositan en la capa externa, produciendo Ca(HCO₃)₂, disolviendo la capa y dejando otra vez libre la superficie del cerámico para ser capaz de seguir reaccionando con el CO₂ de acuerdo a las reacciones 3.1 a 3.3 (Figura 3.21).**

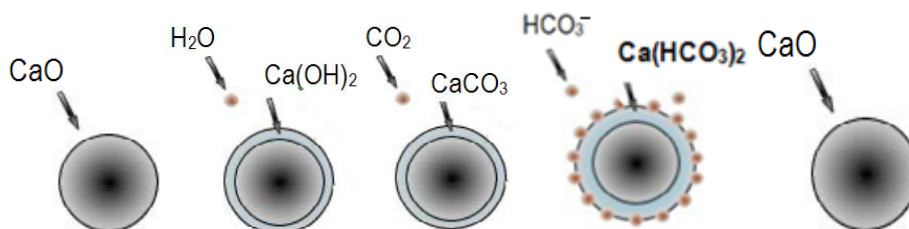


Figura 3.21 Mecanismo de captura de CO₂, correspondiente al CaO.

3.3 Análisis comparativo entre el HA y el CaO

Con el fin de comparar y comprender mejor el proceso de captura de CO₂ en la muestra de HA, se tomaron en cuenta los experimentos de captura de CO₂ de las muestras de CaO. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos. Observamos que la temperatura influye directamente en la ganancia en peso. Por ejemplo en las muestras de CaO, al ir incrementando la temperatura, la ganancia en peso decrece, debido entre otros factores a que el proceso de evaporación de agua se activa conforme aumenta la temperatura en la adsorción de H₂O en el CaCO₃. Por otro lado, las muestras de HA, muestran un comportamiento totalmente diferente, es decir, al incrementar la temperatura de exposición, aumenta la ganancia en peso. Este comportamiento puede deberse a diferentes factores entre ellos están la presencia de diferentes fases en las muestras como el CaO, CaCO₃ y la mayenita; el volumen del poro y la presencia de Ca(HCO₃)₂ que se favorece al entrar en contacto el CaCO₃ con el H₂O; lo cual puede explicar por qué el HA550 tiene una menor ganancia en peso.

Tabla 4. Comparación de las muestras y su ganancia en peso.

Muestra/Temperatura(°C)	CaO (% en peso)	HA300 (% en peso)	HA550 (% en peso)
40	38	20	2.5
50	36	21.5	3.25
60	27	22	4.1
70	22	24.5	5

En la literatura se ha reportado que la fase mayenita favorece la captura de CO₂ en el CaO en condiciones de cero humedad relativa y altas temperaturas, también se reporta que la presencia de vapor de agua modifica positivamente el proceso de captura de CO₂ en diferentes cerámicos alcalinos y alcalinotérreos [92-95]. Probablemente, en este estudio, la presencia de la fase mayenita modifique el comportamiento del CaO.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

En este capítulo se presentan los resultados y las conclusiones obtenidos en la investigación. Asimismo, se proponen futuras investigaciones de captura de CO₂ en compuestos tipo hidrotalcita, con base en los resultados obtenidos hasta el momento.

4.1 Conclusiones.

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las muestras permitió confirmar la presencia de la fase hidrocalumita como única fase cristalina en la muestra nativa; así como las fases de carbonato de calcio, óxido de calcio y mayenita en las muestras HA. De igual manera, se corroboró por DRX la presencia de la fase CaO que se obtuvo por descomposición térmica del CaCO₃.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió establecer diferencias en el tamaño de las partículas de las muestras, esto es debido a factores como la temperatura de activación y la sinterización, los cuales pueden inducir a la formación de ciertos poros en las muestras.

El análisis de adsorción de nitrógeno sugiere que las muestras de hidrocalumita son un material macroporoso. El tamaño de los poros se determinó por el método B.J.H., la HA550 tiene un tamaño de poro mayor comparado con las muestras nativa y HA300 con valores 14nm, 12.9nm y 9.6nm, respectivamente, el cual puede influir en la captura de CO₂. El área superficial aumentó con la activación térmica, por lo cual la HA550 tiene un área superficial mayor en comparación con la HA300 y la muestra nativa, con valores 4.6m²g⁻¹, 3.2m²g⁻¹, 2.8m²g⁻¹, respectivamente. Sin embargo, el estudio indica que esta propiedad no influye directamente en el proceso de captura de CO₂ en las muestras. En el caso del CaO se determinó un área superficial de 9.7m²g⁻¹ cercana al área registrada en la literatura que es de 12.1m²g⁻¹.

El análisis de las isotermas de sorción-desorción de H₂O y CO₂ indica que la muestra HA550 presenta procesos de sorción mínimos, en comparación con las muestras HA300 y nativa observando en los tres casos incrementos en peso en función de la temperatura.

En la isoterma de 70°C de las muestras de hidrocalumita y CaO se presenta un comportamiento atípico. Se observa un aumento de peso cuando se alcanzan los valores de humedad relativa entre 70 y 80%. Este comportamiento puede ser atribuido a la adsorción de vapor de agua debido a la presencia de poros en las muestras.

Ninguna de las muestras de hidrocalumita logró regenerar su estructura laminar en presencia de vapor de agua cuando se utilizó N₂ o CO₂ como gas de arrastre. Los resultados de TG, FTIR y DRX muestran que los incrementos de peso corresponden a tres procesos diferentes: adsorción de agua, hidroxilación y carbonatación, con lo cual se propone un mecanismo de captura de 4 etapas: La primera etapa es una reacción a nivel superficial dando origen a la formación del hidróxido de calcio. La segunda etapa consiste en la reacción de los hidróxidos con el CO₂ produciendo una capa de carbonato de calcio que envuelve al material cerámico. La etapa tres, una vez que la capa de carbonato se formó completamente, iones HCO₃⁻ se depositan en la capa, reaccionando y dando como resultado Ca(HCO₃)₂. Por último esta capa se disuelve y deja otra vez libre la superficie del cerámico para ser capaz de seguir reaccionando con el CO₂.

En el presente estudio se obtiene una ganancia máxima de peso durante el proceso de captura de CO₂ en los compuestos **nativa a 40°C, HA300 y HA550 a 70°C de: 3.4 mmolg⁻¹, 4.24 mmolg⁻¹ y 6.02 mmolg⁻¹** respectivamente. Otros materiales bajo las mismas condiciones, por ejemplo, la hidrotalcita (Mg/Al) reportan que su máxima capacidad de captura de CO₂ es de 2.16 mmolg⁻¹, lo cual hace de la hidrocalumita un material de gran potencial para la captura de CO₂ y así poder contribuir a solucionar los problemas del efecto invernadero.

4.2 Perspectivas.

Este estudio puede servir como base para nuevos trabajos. Por ejemplo realizar estudios de estabilidad para examinar el proceso de **regenerabilidad del material** en el proceso de captura de CO₂, y por lo tanto determinar la estabilidad del material. Además, se puede realizar un

estudio cinético para determinar propiedades cinéticas, como las velocidades de reacción y la energía o entalpía de activación. Otro aspecto importante a estudiar, es la variación del flujo de CO_2 , en este caso menor a 100 ml/min para analizar los efectos en la superficie y la interface sólido-gas del material.

Estudios futuros, a nivel ingeniería, podrían realizarse para determinar la viabilidad de estos materiales para ser usados dentro de sistemas industriales como son columnas empacadas, de membranas u otros sistemas.

REFERENCIAS.

[1] L. Bernstein, P. Bosch, O. Canziani, Z. Chen, R. Christ; 2007, Climate Change 2007, Synthesis Report; IPCC Plenary XXVII, pp.10-70 (2007).

[1a] Arrhenius, S. (1896). "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (fifth series), 41, pp. 237–276 (1896).

[2] E. Christianson, "Greenhouse: the 200-year story of global warming", London, pp. 67-101 (1999).

[3] U.S. Department of Energy, Energy Information Administration. Annual Energy Review 2004.

[4] U.S. Department of Energy, Energy Information Administration. Manufacturing Consumption of Energy 2002.

[5] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, EPA (2008).

[6] Nakagawa K., Ohashi T. "A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases". J. Electrochem Soc. 145, pp. 1334-1346 (1998).

[7] Pfeiffer, H., Bosch, P. "Thermal stability and high temperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇)". Chem. Mater. 17, pp. 1704-1710 (2005).

[8] Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H., Bosch P., "Thermal behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions". Chem Mater. 19, pp. 922-926 (2007).

[9] Choi, S.; Drese, J.H., Jones, C.W. "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources". ChemSusChem. 2, pp. 796-854 (2009).

[10] P. J. E. Harlick, F. H. Tezel, "An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂". Microporous & Mesoporous Mater. 76, pp. 71-79 (2004).

- [11] D. F. Plant, G. Maurin I. Deroche P. Llewellyn, "Molecular dynamics simulation of the cation motion upon adsorption of CO₂ in faujasite zeolite systems". *J. Phys. Chem. B.* 110, pp. 14372-14378 (2006).
- [12] E. Diaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordoñez, "Enhancement of the CO₂ retention capacity of γ -zeolites by Na and Cs treatments: Effect of adsorption temperature and water treatment", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, pp. 412-418 (2008).
- [13] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher J. A. Poston A. Shamsi, "Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon", *J. Ener. Environ. Res.* 1, pp.19-27 (2009).
- [14] N. Hedin, L. J. Chen, A. Laaksonen, "Sorbents for CO₂ capture from flue gas-aspects from materials and theoretical chemistry", *Nanoscale.* 2, pp.1819-1841 (2010).
- [15] J. Chen, L. S. Loo, K. Wang, "High pressure CO₂ adsorption on a polymer-derived carbon molecular sieve", *J. Chem. Eng. Data.* 53, pp. 2-4 (2008).
- [16] Y. Kishimoto, K Hata, "Behaviors of single CO₂ molecule on pentagon at carbon nanotube tip observed by field emission microscopy", *Surf. Interface Anal.* 40, pp. 1669-1672 (2008).
- [17] C. Pevida, M. G. Plaza, B. Arias, H. Feroso, F. Rubiera J. Pis, "Surface modification of activated carbons for CO₂ capture", *Appl. Surf. Sci.* 254, pp. 7165-7172 (2008).
- [18] R. A. Khatri, S. S. C. Chuang, Y. Soong, M. Gray, "Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture", *Energy & Fuels.* 20, pp. 1514-1520 (2006).
- [19] R. Maceiras, S. S. Alves, M. A. Cancela, E. Alvarez, "Effect of bubble contamination on gas-liquid mass transfer coefficient on CO₂ absorption in amine solutions", *Chem. Eng.J.* 137, pp. 422-427 (2008).
- [20] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. J. Liang, J. Zhany, P. Xiao, P. A. Webley, "CO₂ capture by adsorption: Materials and process development", *Inter. J. Greenhouse Gas Control.* 1, pp. 11-18 (2007).

- [21] S. Choi, J. H. Drese C. W. Jones, "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources", *Chemosuschem.* 2, pp. 796-854 (2009).
- [22] Y. Ding, E. Alpay, "Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent", *Chem. Eng. Sci.* 55, pp. 3461-3474 (2000).
- [23] E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, "CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures", *Sep. Purif. Tech.* 62, pp. 137-147 (2008).
- [24] Z. Yong, A. E. Rodrigues, "Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbón dioxide", *Energy Convers. Manag.* 43, pp. 1865-1876 (2002).
- [25] H. T. J. Reijers, S. E. A. Valster-Schiermeier, P. D. Cobden, R. W. Van der Brink, "Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, pp. 2522-2530 (2006).
- [26] B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, "Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO₂ separation", *Prog. Mater. Sci.* 54, pp. 511-541 (2009).
- [27] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, "CO₂ absorption on Na₂ZrO₃: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes", *J. Phys. Chem. C.* 112, pp. 6520-6525 (2008).
- [28] H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, "Chemical sorption of carbón dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O)", *Chem. Mater.* 18, pp. 2307-2310 (2006).
- [29] T. Ávalos-Rendón, J. Casa-Madrid, H. Pfeiffer, "Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A new option for the CO₂ absorption", *J. Phys. Chem. A.* 113, pp. 6919-6923 (2009).

- [30] D. Y. Lu, R. W. Hughes, E. J. Anthony, V. Manovic, "Sintering and reactivity of CaCO₃-based sorbents for in situ CO₂ capture in fluidized beds under realistic calcination conditions", *J. Environ. Eng.* 135, pp. 404-410 (2009).
- [31] V. Manovic, E. Anthony, "CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture", *Environ. Sci. Tech.* 43, pp. 7117-7122 (2009).
- [32] C. S. Martavaltzi, A. A. Lemonidou, "Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature, Microporous Mesoporous", *Mater.* 110, pp. 119-127 (2008).
- [33] S. C. Lee, H. J. Chae, S. J. Lee, B. Y. Choi, C. K. Yi, C. K. Ryu, J. C. Kim, "Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K₂CO₃ for CO₂ capture at low temperatures", *Environ. Sci. Tech.* 42, pp. 2736-2741 (2008).
- [34] R. Philipp, K. Fujimoto, "FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts", *J. Phys. Chem.* 96, pp. 9035-9038 (1992).
- [35] S. Choi, J. Drese, C. Jones, "Absorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources", *ChemSusChem*, 2, pp-796 – 854 (2009).
- [36] Y. Ding, E. Alpay, "Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent", *Chem. Eng. Sci.* 55, pp. 3461-3474 (2000).
- [37] H. T. J. Reijers, S. E. A. Valster-Schiermeier, P. D. Cobden, R. W. van der Brink, "Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, pp. 2522-2530 (2006).
- [38] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catal. Today* 11 pp. 173-301 (1991).
- [39] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb* 24 pp.92 (1915).

- [40] W. Feitknecht, "Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwer- und dreiwertigen Metallen" *Helv. Chim. Acta* 25 pp. 555-569.
- [41] R. Allmann. *Acta Cryst.* B24 pp.972 (1968).
- [42] H. F. W. Taylor. *Miner. Mag.* 37 pp. 338 (1969).
- [43] S. Miyata, "The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties", *Clays and Clay Minerals* 23 pp.369-375 (1975).
- [44] R. M. Taylor, "The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis", *Clay Minerals* 19 pp. 591-603 (1984).
- [45] F. Trifiro, A. Vaccari, "Catalyst for low temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors", *J. of catal.* 85 pp. 260-266 (1984).
- [46] H. F. W. Taylor, "Crystal structures of some double hydroxide minerals", *Mineral. Mag.* 39 (304) pp. 377-389 (1973).
- [47] G. W. Brindley, S. Kikkawa, "A crystal-chemical study of Mg-Al and Ni-Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates", *Am. Miner* 64 pp. 836-843 (1979).
- [48] G. W. Brindley, S. Kikkawa, "Thermal behaviour of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite", *Clays and Clay Minerals* 28(2) pp. 87-91 (1980).
- [49] M. J. Hernandez, M. A. Ulibarri, J. L. Rendón, C. J. Serna, "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds", *Phys. Chem. Minerals* 12 pp. 34-38 (1985).
- [50] Fennell P. S., Davidson J. F., Dennis J. S., Hayhurst, A. N. J. *Energy Inst.* 80, pp. 116 (2007).
- [51] Zhen-Shan L., Ning-Sheng C., Croiset E., *AIChE J.* 54, pp.1912 (2008).

[52] J.Rocha, M. Del Arco, V.Rives, M.A.Ulibarri, "Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a Powder XRD and ^{27}Al -MASNMR study" *J.Mater.Chem.* 9 (1999).

[53] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today.* 11, pp. 173-301 (1991).

[54] V. Rives, "Layered Double Hydroxides: Present and Future"; Nova Science Publishers: New York (2001).

[55] X. Duan, D. G. Evans, Eds. "In Layered Double Hydroxides", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany (2006).

[56] H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente, "Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl-layered double hydroxide", *Lang.* 26, pp. 4074-4079 (2010).

[57] F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catal.Today* 11 (1991).

[58] A. de Roy, C. Forano, K. El-Malki, J. P. Besse, "Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry in Expanded Clays and Other Microporous Solids", ed. M.L.Ocelli and H.E.Robson, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).

[59] Müller-Tamm H., Frielingsdorf H., Schweier G., Reuter L., German Pat. 2, 163, 852 1971 to BASF AG.

[60] V. Rives, M. A. Ulibarri, "Layered double hydroxide (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates", *Coord. Chem. Rev.* 181, pp. 61-120 (1999).

[61] <http://www.manes.com.ar/paginas/100343>

[62] <http://home.intekom.com/pharm/rousseau/altacite.html>

[63] W. T. Reichle, "Anionic clay minerals", *Chemtech* 16, pp. 58-63 (1986).

- [64] J. E. Moneyron, A. de Roy, C. Forano, J. P. Besse, "Realization of humidity sensors based on a screen-printed anionic clay", *Appl. Clay Science* 10, pp.163-175 (1995).
- [65] H. Lu, E. P. Reddy, G. Smirniotis, "Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, pp. 3944-3949 (2006).
- [66] Terzis A., Filippakis S., Kuzel H. J., Burzloff H. (1987) *Zeit Krist* (Martavaltzi and Lemonidou 2008; Manovic and Anthony 2010).
- [67] Terzis A., Filippakis S., Kuzel H. J., Burzloff H. (1987) *Zeit Krist* 181:29.
- [68] Martavaltzi and Lemonidou 2008; Manovic and Anthony 2010.
- [69] Manovic V., Anthony E. J., "CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture" *Environ. Sci. Tech.* 43, pp.7117-7122 (2009).
- [70] Manovic V., Anthony E. J., "CO₂ carrying behavior of calcium aluminate pellets under high-temperature/high-CO₂ concentration calcination conditions", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, pp. 6919-6922 (2010).
- [71] Martavaltzi C. S., Lemonidou A. A., "Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature", *Micropor. Mesopor. Mater.* 110, pp. 119-127 (2008).
- [72] T. Ávalos-Rendón, H. Pfeiffer, Enrique Lima, Jaime S. Valente, "Thermochemical and Cyclability Analyses of the CO₂ Absorption Process on a Ca/Al Layered Double Hydroxide", Aceptado en el *Journal of Environmental Engineering* (Marzo 2011).
- [73] D. A. Torres-Rodríguez, Pfeiffer, H., "Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of water vapor", *Thermochimica Acta* 516, pp. 74-78 (2011).
- [74] Albella J. M.,. "Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización", *Textos Universitarios Vol. 20*, C.S.I.C., Madrid (1993).

- [75] West A. R., "Solid state chemistry and its applications", John Wiley & Sons, Chichester (1984).
- [76] Callister W. D. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Revérte, España (1996).
- [77] Golstein G. I., "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", PlenumPress, Nueva York (1992).
- [78] Golstein, G.I., "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", PlenumPress, Nueva York (1992).
- [79] Skoog D. A., "Principios de Análisis Instrumental", Mc Graw Hill, Madrid (2002).
- [80] Reimer L., "Scanning Electron Microscopy", Spronger-Verlag, Berlín (1985).
- [81] <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- [82] Fagerlund G., "Determination of specific surface by the BET method", Materials and Structures, 6 (33), pp. 239-245 (1973).
- [83] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>
- [84] N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski; "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", 2a. ed. Boston: Alyn and Bacon (1972).
- [85] McCash E. M., "Surface Chemistry", Oxford University Press, New York (2001).
- [86] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles Methodology and Applications", Academic Press, San Diego (1999).

[87] Tao Q., Zhanga Y., Zhanga X., Yuanb P., He H., "Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio", *Journal of Solid State Chemistry*. 179, pp. 708-715 (2006).

[88] Bahranowski K., "Oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate exchanged Mg,Al-layered double hydroxides", *Applied Catalysis A: General*. 185, pp. 65-73 (1999).

[89] Islama M., Patel R., "Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound", *Journal of Hazardous Materials*. 169, pp. 524-531 (2009).

[90] Hibino T., Tsunashima A., "Characterization of Repeatedly Reconstructed Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds: Gradual Segregation of Aluminum from the Structure", *Chem. Mater.* 10, pp. 4055-4061 (1998).

[91] Martínez-Ortiz M. J., Lima E., Lara V., Méndez-Vivar J., "Structural and Textural Evolution during Folding of Layers of Layered Double Hydroxides", *Langmuir*. 24, pp. 8904-8911 (2008).

[92] Ochoa-Fernandez E., Zhao T., Ronning M., Chen D., "Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors", *J. Environ. Eng.* 135, pp. 397-406 (2009).

[93] Nair B. N., Burwood R. P., Goh V. J., Nakagawa K., Yamaguchi T., "Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation", *Prog. Mater. Sci.* 54, pp. 511-541 (2009).

[94] Martinez-Cruz L., Pfeiffer H., "Toward Understanding the Effect of Water Sorption on Lithium Zirconate (Li₂ZrO₃) during Its Carbonation Process at Low Temperatures", *J. Phys. Chem. C*. 114, pp. 9453-9458 (2010).

[95] Essaki K., Nakagawa K., Kato M., "CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature", *J. Chem. Eng. Japan*. 37, pp. 772-777 (2004).

[96] M. N. Rahaman, "Ceramic Processing", Taylor and Francis Group, E.U.A. (2007).

[97] S. F. Wu, T. H. Beum, J. I. Yang, J. N. Kim, "Properties of Ca-Base CO₂ Sorbent Using Ca(OH)₂ as Precursor", Ind. Eng. Chem Res. 46 pp. 7896-7899 (2007).