



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

TESIS

**Síntesis, caracterización y evaluación de materiales
adsorbentes para la captura del CO₂ del biogás**

Que para obtener el grado de

**Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos
Renovables**

PRESENTA:

I.Q. María Guadalupe Vázquez García

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. José Francisco Pola Albores

Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos





UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 20 de mayo de 2020

Oficio No. DGIP/CP/0080/2020

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. María Guadalupe Vázquez García
Candidata al Grado de Maestra en Materiales
y Sistemas Energéticos Renovables
UNICACH

P r e s e n t e

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **"Síntesis, Caracterización y Evaluación de materiales adsorbentes para la captura de CO₂ del Biogás"**, mismo que cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

RESPETUOSOMANTE
"POR LA CULTURA DE MI RAZA"

DR. RICARDO DAVID ESTRADA SOTO
DIRECTOR GENERAL



DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN
Y POSGRADO

C.c.p. Dr. Pascual Ramos García. Secretario General UNICACH. – Para su conocimiento.
Lic. Aurora E. Serrano Roblero. Secretaria Académica UNICACH. - Para su conocimiento.
Dr. Pascual López de Paz. Director del IIIER UNICACH. – Para su conocimiento
Mtro. Luis A. Hernández Domínguez. Coordinador de la Maestría en MySER UNICACH. – Para su conocimiento.
Expediente
*RDES/igp/rags



Dirección General de
Investigación
y **Posgrado**



Libramiento Norte Poniente No.1150, Colonia Lajas Maciel
CP 29039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

Tel: (961)6170440 Ext. 4360

investigacionyposgrado@unicach.mx

Agradecimientos

A Dios.

A mis padres María Guadalupe García Ríos y Juan Antonio Vásquez López
Por siempre apoyarme en todos mis proyectos.

A mis profesores por su guía y paciencia. En especial mis directores de tesis :
Dr. José Francisco Pola Albores
Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos

A los investigadores del IIER por todas sus enseñanzas

Al fondo de CONACYT-SENER- Sustentabilidad energética por el apoyo económico otorgado para continuar mis
estudios de maestría.

Quiero agradecerles muy sinceramente a todos porque gracias a su apoyo todo esto ha sido posible

Índice general

Agradecimientos	I
Índice de figuras.....	IV
Índice de tablas	VI
Nomenclatura y acrónimos	VII
Resumen.....	VIII
Introducción	1
Capítulo 1	2
Antecedentes	2
1.1.- Tecnologías de separación de CO ₂ /CH ₄	2
1.2.- Investigaciones en materiales para la separación de CO ₂ /CH ₄	3
1.3.- Otras investigaciones en materiales referentes a la separación de CO ₂	5
1.4.- Investigaciones en la síntesis de ZnO	7
1.5.- Investigaciones en la síntesis de hidrotalcita	9
1.6.- Investigaciones en la síntesis de Na ₂ CO ₃	10
1.7. Planteamiento del problema.....	12
1.8. Objetivos	13
1.9. Justificación.....	14
Capítulo 2.....	15
Fundamentos teóricos	15
2.1.- Adsorción.....	15
2.2.- Materiales adsorbentes.....	17
2.3.- Equilibrio termodinámico y energía libre de Gibbs.....	23
2.4.- Calor de adsorción	24
2.5.- Isotermas de equilibrio.....	25
2.6.- Difusión en microporos.....	31
Capítulo 3.....	34
Metodología	34
3.1.- Síntesis de materiales adsorbentes para captura de CO ₂ del biogás	35
3.2.- Caracterización de materiales adsorbentes para captura de CO ₂ del biogás.....	42
3.3.- Evaluación de materiales adsorbentes para captura de CO ₂ del biogás.....	44

Capítulo 4.....	48
Resultados y discusión.....	48
4.1.- Síntesis	48
4.2.- Caracterización	51
4.3 Evaluación de materiales adsorbentes.....	70
Conclusiones.....	73
Referencias.....	75
Anexos	81
Anexo 1: Antecedentes adsorción (parte 1).....	81
Anexo1: Antecedentes adsorción (parte 2).....	82
Anexo 2: Antecedentes ZnO (parte 1)	83
Anexo 3: Antecedentes ZnO (parte 2)	84
Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 1).....	85
Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 2).....	86
Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 3).....	87
Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO ₂ (parte 1)	88
Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO ₂ (parte 2)	89
Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO ₂ (parte 3)	90

Índice de figuras

Fig. 1: Estructuras cristalinas del ZnO.....	19
Fig. 2: Representación de la estructura tipo wurzita	20
Fig. 3: Estructura de LDH tipo hidrotalcita.....	21
Fig. 4: Estructura cristalina de la Natrita.....	22
Fig. 5: Isotermas características de Brunauer.....	26
Fig. 6: Diagrama para la metodología general de experimentación.....	34
Fig. 7: Comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la adsorción de CO ₂ con ZnO.....	35
Fig. 8: TGA-DTG del ZnCO ₃	36
Fig. 9: Comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la adsorción de CO ₂ con Na ₂ CO ₃ (vía húmeda).....	37
Fig. 10: Esquema de reacción para la síntesis de Na ₂ CO ₃	41
Fig. 11 : Sistema de reacción de evaluación de materiales adsorbentes.....	45
Fig. 12: Difractogramas de rayos X de las muestras de ZnO	51
Fig. 13: Difractogramas de rayos X de las muestras de hidrotalcitas.....	53
Fig. 14: Tarjetas de las estructuras fase Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O y Cu ₂ Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O.....	54
Fig. 15: Parámetro de red “a” de las muestras HT.....	55
Fig. 16: Radios iónicos de los cationes.....	56
Fig. 17: Muestras de Na ₂ CO ₃ por diferentes rutas de síntesis.....	57
Fig. 18: Micrografías AFM de muestras de ZnO.....	59
Fig. 19: Micrografías hidrotalcitas (H03,H09,H13) por AFM.....	61
Fig. 20: Micrografías hidrotalcitas (H14 y H15) por AFM	62
Fig. 21: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H03).....	65
Fig. 22: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H09).....	65
Fig. 23: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H13).....	66
Fig. 24: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H14)	67

Fig. 25: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H17).....	67
Fig. 26: Graficas de autocorrelación de las muestras de ZnO(M19,M20,M24).....	68
Fig. 27: Tamaños de partícula (cumulantes) de las muestras de ZnO.....	69
Fig. 28: Desorción de CO ₂ (M24).....	70
Fig. 29: Comparación de capacidades de sorción de muestra H03 con otras reportadas...	71

Índice de tablas

Tabla 1: Condiciones y parámetros de difracción para las muestras	42
Tabla 2: Dimensiones del lecho.....	46
Tabla 3: Rendimientos de muestras de ZnO	48
Tabla 4: Síntesis de hidrotalcitas por pH constante.....	50
Tabla 5: Cuantitativo de fases en síntesis por distintos métodos (Na ₂ CO ₃)	50
Tabla 6: Tamaño de cristal de muestras de ZnO.....	52
Tabla 7: Parámetros de red hidrotalcitas	55
Tabla 8: Tamaños de cristal de las hidrotalcitas.....	56
Tabla 9: Tamaños de cristal de las muestras de Na ₂ CO ₃	58
Tabla 10: Datos estadísticos de muestras de ZnO (AFM).....	60
Tabla 11: Datos estadísticos hidrotalcitas (AFM).....	63
Tabla 12: Composición porcentual en masa de muestras de ZnO.....	63
Tabla 13: Formulas empíricas propuestas hidrotalcitas.....	64
Tabla 14: Resultados estadísticos del DLS de las muestras de hidrotalcitas.....	70

Nomenclatura y acrónimos

XRD: X- Ray Diffraction: Difracción de rayos X

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopía de fuerza atómica)

XRF: X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Espectroscopía de fluorescencia de rayos X)

DLS: Dynamic light scattering (Dispersión dinámica de luz).

CCS: Carbon dioxide capture and storage (Tecnología de almacenamiento y captura de dióxido de carbono)

TSA: Temperature Swing Adsorption (Adsorción por oscilación de temperatura)

PSA: Pressure Swing Adsorption (Adsorción por oscilación de presión)

VSA: Vacuum Swing Adsorption (Adsorción por oscilación de vacío)

ESA: Electric Swing Adsorption (Adsorción por oscilación de temperatura por efecto Joule)

CMS: Carbon Molecular Sieve (Carbón micro poroso)

HDLs: Hydroxide double layered (Hidróxidos dobles laminares)

HTLc: Hydrotalcite-like compounds (Compuestos tipo hidrotalcita)

LUB: Length of the unused bed (Longitud del lecho sin usar)

BET: Brunauer-Emmett-Teller

NIST: National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología)

FWHM: Full Width at Half Maximum (Anchura a media altura)

TCD: Thermal conductivity detector (detector de conductividad térmica)

HT: Hidrotalcita

PDF: Powder diffraction file (Archivo de difracción de polvo)

PDXL: Software de difracción de rayos X

RHASS: Rice husk ash silica solution (Solución de sílice de ceniza de cáscara de arroz)

TEPA: Tetraetilenpentamina

PMMA: Polimetilmetacrilato

PEG: Polietilenglicol

HTM: Hexametilentetramina

NaX: Zeolita sintética de sodio tipo X

CaX: Zeolita sintética de calcio tipo X

NaA: Zeolita sintética de sodio tipo A

CaA: Zeolita sintética de calcio tipo A

ZSM-5: Zeolita Socony Mobil - 5

Na₂Mg(CO₃)₂: Eitelita

NaNO₃: Nitrato de sodio

Zn(CH₃COO)₂: Acetato de zinc

ZnCl₂: Cloruro de zinc

Zn(NO₃)₂: Nitrato de zinc

Zn(OH)₂: Hidróxido de zinc

AsH₃: Arsano

Cu₂Zn₄Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O: Hidrotalcita de cobre-zinc-aluminio

Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O: Hidrotalcita de zinc-aluminio

Mg₂Zn₄Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O: Hidrotalcita de magnesio-zinc-aluminio

Ag₂Zn₅Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O: Hidrotalcita de plata-zinc-aluminio

FeZn₆Al(OH)₁₆CO₃·4H₂O: Hidrotalcita de hierro-zinc-aluminio

K₂CO₃: Carbonato de potasio

Zn(NO₃)₂·6H₂O: Nitrato de Zinc hexahidratado

Al(NO₃)₃·9H₂O: Nitrato de aluminio nano hidratado

Cu(NO₃)₂·6H₂O: Nitrato de cobre hexahidratado

NH₄HCO₃: Bicarbonato de amonio

Resumen

En el presente trabajo se buscó desarrollar materiales de alta capacidad de sorción y selectividad CO_2/CH_4 . Motivo por el cual, se buscaron materiales que presenten, amplia área superficial, mayor vida útil y puedan obtenerse a partir de métodos simples de síntesis.

Los materiales con los que se trabajó fueron ZnO, hidrotalcitas y Na_2CO_3 . Estos materiales se sintetizaron de la siguiente manera: ZnO por precipitación química, hidrotalcitas por método sal-base a pH constante y Na_2CO_3 por método de Solvay.

En la síntesis de ZnO, se buscó la obtención de nanorods. Además, se estudiaron los efectos en la morfología debidos al medio de síntesis y del PEG implementados en un sistema de HMT/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Para la síntesis de hidrotalcitas se prepararon seis variedades distintas. Las cuales comparten la misma estructura base, pero difieren en composición química debido a la incorporación de un tercer catión metálico. Con ello, se buscó ver el efecto que tiene la adición de éste en la deformación de la estructura y valorar si era factible sintetizar hidrotalcitas monofásicas por el método de sal-base a pH constante.

La síntesis de Na_2CO_3 se desarrolló inicialmente por el método Solvay. Posteriormente se desarrollaron dos rutas de síntesis alternas. En la primera ruta se modificó el método de Solvay al cambiar uno de sus precursores. Mientras que en la segunda ruta se siguió una vía distinta. Ésta última ruta mostró mejores resultados en cuanto a la pureza del material.

Posterior a la síntesis de los materiales, se procedió a la caracterización estructural, morfológica y química de éstos. Las técnicas de caracterización que se emplearon fueron: Difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), fluorescencia de rayos X (XRF) y dispersión dinámica de luz (DLS).

Las evaluaciones de los materiales se realizaron mediante cromatografía de gases. La capacidad de sorción de CO_2 se cuantificó durante las pruebas de desorción en un sistema cerrado. Los resultados mostraron que el ZnO presentó una mayor capacidad de sorción respecto del Na_2CO_3 por vía seca y la hidrotalcita $[\text{Cu}_3 \text{Zn}_3 \text{Al}_2(\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

Introducción

El calentamiento global y la disminución de las reservas de combustibles fósiles han obligado a la humanidad a buscar la transición energética hacia fuentes renovables. Para lograr este cometido es necesario hacerlas sostenibles al mejorar su calidad y eficiencia.

El biogás es un biocombustible de fuente renovable, está constituido principalmente de CH₄ (50-75%) y CO₂ (25-45%) [1]. Y puede reemplazar a los combustibles de origen fósil (gas natural). Sin embargo, para cumplir este objetivo es necesario aumentar la concentración de CH₄, al separar el CO₂ de este. Dicha operación permite poder incrementar su poder calorífico y hacerlo más competitivo con respecto al gas natural, cuyo componente principal es el CH₄ (>84%) de acuerdo con la **NOM-001-SECRE-2010 Especificaciones del gas natural** [2].

En la actualidad, existen varios métodos de separación del CO₂ del CH₄. Estos métodos de separación contemplan la absorción, adsorción, separación por membranas, métodos criogénicos, etc. Sin embargo, a escala industrial los métodos más viables son la absorción con aminas, la cual conlleva también a un elevado costo de operación ya que se requiere reemplazar la mayor parte de la amina durante el proceso; y la adsorción mediante tecnología PSA, en la que su efectividad radica en el material adsorbente.

Este trabajo de investigación se enfocó en desarrollar materiales adsorbentes nano y micro estructurados en orden de poder separar de manera eficiente el CO₂ del biogás.

Los materiales elegidos para este estudio fueron el ZnO, hidrotalcitas y Na₂CO₃. Estos se seleccionaron en base al criterio de espontaneidad de la reacción con CO₂ y también a las propiedades de estos materiales. Tal es el caso de las hidrotalcitas, las cuales debido a su amplia área superficial y al efecto de memoria que presentan, son consideradas como materiales adsorbentes potenciales.

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo nos enfocaremos en los avances que se han realizado en la investigación de materiales adsorbentes para la adsorción del CO_2 , así como revisaremos los avances en la síntesis de ZnO , hidrotalcitas y un recuento histórico de la síntesis del Na_2CO_3 .

1.1.- Tecnologías de separación de CO_2/CH_4

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO_2 (CCS), separan el CO_2 de una mezcla de gases. Posteriormente lo almacenan, comprimen e inyectan de manera segura en el subsuelo o por debajo de la capa de roca y sedimentos del lecho marino.

Estas tecnologías se pueden clasificar en:

Tecnologías de postcombustión: Están dirigidas a gases de emisión después de la combustión, utiliza adsorbentes húmedos/secos para la adsorción, desorción y colección de CO_2 . Aunque las investigaciones actuales se enfocan más en los adsorbentes secos. Otras tecnologías que entran en esta categoría se basan en la absorción (física y/o química), separación a base de membranas, y tecnologías criogénicas. Cada tecnología tiene sus ventajas y desventajas. La absorción húmeda tiene buenos rendimientos en grandes volúmenes, razón por la cual se utiliza a escala industrial, pero requiere de mayor energía para la regeneración del absorbente sin mencionar la erosión del material y reacciones lentas (sólido-gas). Mientras que la adsorción seca es fácil de operar, tiene excelentes efectos ambientales y una mejor eficiencia energética, aunque disminuye cuando se trata de grandes volúmenes.

La tecnología basada en las membranas es sencilla y de fácil operación, los requerimientos energéticos son bajos, sin embargo, eleva los costos por mantenimiento debida al cambio de membranas que no son muy duraderas y tampoco es efectiva a grandes volúmenes. Los métodos criogénicos son muy fiables, pero tienen un alto requerimiento energético.

Tecnologías de pre-combustión: Dirigida al tratamiento de los combustibles sólidos, líquidos o gaseosos a partir de una mezcla H_2/CO_2 (debida al reformado de gas) mediante la separación de estos a través de procesos fisicoquímicos, como los mencionados en las tecnologías para postcombustión. Es importante hacer notar que actualmente se han enfocado mayormente en estudios para tratamientos postcombustión debido a la problemática del calentamiento global.

Tecnologías ‘Oxi-fuel’: Estas tecnologías se basan en hacer más eficiente la combustión mediante la utilización de oxígeno en vez de aire para la combustión [3].

1.2.- Investigaciones en materiales para la separación de CO_2/CH_4

Para la separación del CO_2 del biogás se han propuesto diversas tecnologías. Dentro de estas tecnologías están la absorción química usando agua o amina, el uso de membranas, la separación física por adsorción con variación de temperatura (TSA) y la adsorción con variación de presión (PSA).

La absorción con amina es la tecnología más económica pero solo a flujos altos, para plantas pequeñas se recomienda el uso de tecnologías PSA, aunque también se sugiere la tecnología VSA (adsorción con variación de presión por vacío) para plantas pequeñas y medianas [4].

1.2.1.- Adsorbentes secos

La importancia del proceso de adsorción radica en que es un proceso reversible y la eficiencia de este proceso se puede aumentar modificando la estructura de los materiales adsorbentes. Por lo tanto, se puede aumentar la eficiencia mediante una adecuada selección del material. Es por ello por lo que es esencial la investigación de materiales de alta selectividad, amplia área superficial y un adecuado tamaño de poro, que eleve la eficiencia de este proceso.

La Universidad de León (España) y el departamento de ingeniería química han sugerido la adsorción mediante carbones activados derivados de biomasa para la purificación de hidrógeno, partiendo de corrientes de gas obtenido del proceso de fermentación oscura[4]. Lo que sentó una base para realizar un estudio de selectividad con carbones activados en corrientes de bio-hidrógeno y biogás[5]. Las pruebas de adsorción se llevaron a 25 °C y 125 kPa. La regeneración fue mediante flujo de gas inerte. Durante las pruebas se observó que en el caso de la mezcla H_2/CO_2 , el CO_2 es adsorbido y el H_2 pasa a través del lecho. Para la mezcla CH_4/CO_2 se notó que en un principio ambos gases son adsorbidos, pasado un tiempo comienza la desorción del CH_4 , pero se mantiene la adsorción del CO_2 , la concentración del

CH₄ comienza a incrementarse a la salida, y el CH₄ que había sido adsorbido en el lecho comienza a ser remplazado por CO₂ en un proceso llamado ‘roll-up’ o ‘roll-over’. Esta mayor selectividad de adsorción del CO₂ sobre el CH₄ y H₂ es atribuida al momento cuadrupolar del CO₂ que produce una mayor atracción a la superficie del material [5].

Bin Yuan et al. (2013) realizaron un estudio de isotermas a 278, 298 y 378 K y 100 kPa para probar la selectividad en mezclas de CO₂/CH₄/N₂ con carbono activado mesoporoso. La regeneración del material fue mediante vacío (VSA). En este estudio se determinó que el material presentaba mayor selectividad de CO₂ a temperaturas de 278 y 298 K. Además, concluyeron que el carbón activado mesoporoso presentó mejor selectividad que la citada en otros estudios con zeolita 5A y sílices. Ellos concluyeron que esto se debió a la alta estabilidad térmica, gran capacidad de adsorción y facilidad de regeneración del material obtenido [6].

Montéjo-Mesa et al. (2017) evaluaron la separación de CH₄/CO₂ con nanopartículas de ZnO. La síntesis que emplearon fue por el método de sol-gel a partir de acetato de zinc. Calcinaron muestras de 200 a 800 °C. Evaluaron las muestras calcinadas a 600 °C y 800 °C, las cuales presentaron una mejor formación de nanopartículas. En las pruebas de adsorción obtuvieron que la cantidad adsorbida de dichos gases fue muy pequeña por unidad de masa, mientras que por unidad de área presentan valores competitivos. Proponen que sus resultados pudiesen ser mejorados en términos de capacidad de adsorción de CO₂, por medio de la funcionalización con grupos amino en las nanopartículas de ZnO o bien modificando la síntesis para mejorar las propiedades texturales [7].

Dingding Liu et al. (2016) efectuaron un estudio de adsorción de CO₂/CH₄ modificando un tamiz molecular de carbón (CMS) con K₂CO₃. Para la preparación del material el CMS fue triturado y tamizado a un tamaño de malla 40-60. Se lavó con agua desionizada para eliminar finos y suciedad. Posteriormente se secó a 373 K durante 12 h en horno de secado. Los materiales limpios se modificaron con compuestos metálicos mediante impregnación asistida por ultrasonido, 60 min a 303 K. Las muestras húmedas se secaron a 373 K durante 24 h y se calcinaron durante 3 h.

En las pruebas de adsorción se obtuvo la capacidad de adsorción y el factor de separación CO_2/CH_4 . Posteriormente a esto se compararon los resultados con otros reportados por CMS modificado con iones metálicos donde se pudo observar que tenían mayor adsorción de CO_2 los CMS modificados con K que los modificados con Ba, Ni, Ca. Además, hicieron una comparación con diferentes CMS modificados con K_2CO_3 , KOH y KCl, resultando en una mayor adsorción con el modificado con K_2CO_3 [8].

Yundong Li et al. (2013) estudiaron zeolitas comerciales para la separación por adsorción de CH_4/CO_2 a presión atmosférica. Utilizaron zeolitas NaX, CaX, NaA, CaA, ZSM-5 e Y para evaluar una mezcla de 50 % CH_4 y otra al 90 %. También estudiaron el efecto de la humedad contenida en la zeolita (5-10 %) y la desorción a través de pruebas dinámicas. Para la desorción se calentó el lecho haciendo pasar gas N_2 a 300 °C (3 °C/min) resultando en un 99.999 % de pureza del material y se comparó con la desorción por vacío. De estos experimentos se concluyó que NaX y CaX fueron los materiales con mejor adsorción de CO_2 , el contenido de humedad disminuye considerablemente la eficiencia de la separación por lo que se determinó que en el uso de zeolitas es esencial realizar un tratamiento de secado de estas. También concluyeron que la desorción mediante temperatura (TSA) era más efectiva que la de vacío (VSA) [9].

Se han estudiado otros materiales como zeolitas, sílices, metales orgánicos, carbones activados, óxidos metálicos, compósitos de combinaciones de los anteriores, impregnados con aminas, aunque la mayoría de estos estudios han sido enfocados para tratamientos postcombustión donde la selectividad buscada es CO_2/N_2 .

1.3.- Otras investigaciones en materiales referentes a la separación de CO_2

Margandan Bhagiyalakshmi et al. (2010) sintetizaron carbono mesoporoso soportado con MgO, para la síntesis disolvieron 4 g P123 en 30 g de HCl (2 M) y 43 g H_2O , después 3.23 g de sacarosa y 0.48 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, luego adicionaron 200 ml de RHASS. Se agita durante una hora y se pone en la autoclave a 100 °C durante 24 h. El material resultante se trata con una mezcla 1.8 g H_2SO_4 , 3.23 g de sacarosa, 10 ml de H_2O y 0.24 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente se agrega MgO y carbón. El compósito obtenido se calcinó en una atmósfera de N_2 a 900 °C por 6 h. Se trata con NaOH para remover la sílice. De acuerdo con las pruebas

que realizaron concluyeron que este material tiene una muy buena selectividad por el CO₂, y su desorción se alcanza entre los 350 y 450 °C [10].

Xiao Zhao et al. (2017) sintetizaron muestras de MgO recubiertas con Na₂NO₃/NaNO₂ mediante un proceso hidrotermal. Primero disolvieron en 50 ml de agua desionizada Mg(CH₃COO)₂·4H₂O (0.8 mol) y urea (0.24 mol), ajustaron el pH entre 5 y 6 con ácido acético (99.5%), posteriormente calientan a 180 °C por 5 h en autoclave. Después de ser enfriada a temperatura ambiente, el precipitado se filtra con agua desionizada y etanol. Y secando a 60 °C por 4 h. Finalmente calcinan las muestras a 500 °C por 5 h. Concluyeron que obtuvieron un material de alta área de superficie y volumen de poro por un método simple, dando como resultado una captura del CO₂ aproximadamente del 96%, la mejor reportada al momento en la literatura para los MgO [11].

Ulka Sharma et al. (2008) sintetizaron una serie de hidróxidos de doble capa (LDH) de Mg-Al-CO₃ por métodos de precipitación y coprecipitación, variando parámetros como radio catiónico molar, modo de adición del magnesio y aluminio como precursores, variación de temperatura, agitación condiciones de secado. Las cuales concluyeron que influyen directamente en la capacidad de adsorción de CO₂. De entre todas las muestras, la muestra sintetizada con 37% de aluminio a temperatura ambiente y adicionando Mg y Al como precursores, seguida de una agitación a 65 °C durante 8 h. A temperatura ambiente, obtuvieron una adsorción de 22 cm³/g similar a una hidrotalcita comercial. La adsorción presentada inicialmente fue quimisorción seguida de una fisisorción. Además, se observó que la quimisorción crecía linealmente al aumentar el contenido de aluminio. Mientras que la fisisorción se vio favorecida a muestras calcinadas entre 400 y 500 °C [12].

Anh-Tuan Vu et al. (2016) sintetizaron compósitos de MgO·Na₂CO₃·NaNO₃ usando secado supercrítico de metanol para la adsorción de CO₂ para procesos post combustión a temperaturas intermedias (250-450 °C).

Estudiaron los efectos del radio molar de las sales, temperatura y composición del gas de sorción en condiciones secas y húmedas para investigar los papeles que juegan el NaNO₃ y el Na₂CO₃.

Los compósitos mostraron capacidades de adsorción de 56 % (p/p) a 325 °C con CO₂ puro y 50.8 % (p/p) a 275 °C para mezclas húmedas.

Las capacidades de sorción fueron menores a 275 °C que a 325 °C. El mecanismo de adsorción que presentó fue una quimisorción formándose $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ y MgCO_3 en condiciones de CO_2 seco puro. El Na_2CO_3 formó MgCO_3 mientras que el NaNO_3 participó como promotor para la formación de $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ y MgCO_3 y el MgO para formar MgCO_3 . Para las mezclas húmedas la mejor capacidad de adsorción que se observó fue de 29.4 % (p/p) a 275 °C y la regeneración a 450 °C que es mucho más grande que la temperatura del NaNO_3 después de 240 min., lo que sugiere la posibilidad de que la humedad podría proteger al compuesto de reducciones estables como un resultado de cambios de fase [13].

1.4.- Investigaciones en la síntesis de ZnO

En las últimas décadas el estudio de materiales de una dimensión (1D) se han convertido en la investigación de vanguardia de la nanociencia y nanotecnología. Las nanopartículas de ZnO han atraído un gran interés debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y fotónicas, las cuales son muy útiles para aplicaciones como películas delgadas, sensores, transductores y catalizadores [14].

El ZnO presenta diversas morfologías siendo las más importantes los nano hilos, nanorods, nanobelts y nanotubos [15].

La síntesis de ZnO se ha llevado a cabo por diferentes métodos. Algunos de los métodos más utilizados son: CBD [15], hidrotermal [16,19], sol-gel [7], precipitación química [20], coprecipitación. Los sistemas de reacción empleados en éstos han sido principalmente con precursores de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, y recientemente se está probando sintetizar nanopartículas a partir de precursores de hidróxidos laminares debido a que éstos presentan una gran área superficial.

Otro factor muy importante en la síntesis de nanopartículas de ZnO ha sido el uso de surfactantes como el HMT y el PEG que promueven el crecimiento 1D.

El proceso para sintetizar polvo de ZnO usando HMT fue estudiado y patentado por Fujita et al. en los 80's, en su trabajo el valor de pH, las concentraciones de HMT y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, y sus variaciones cambian el tamaño de forma y partícula [18].

La importancia de su utilización ha sido principalmente como fuente de iones $(\text{OH})^-$ para promover la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ para finalmente formar ZnO. Además, la síntesis típica en estos sistemas utiliza el HMT como reactivo en exceso. Miki-Yoshida et al. observaron

que el HMT tiene menos influencia que $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en el diámetro de los nanorods y que al aumentar las concentraciones de HMT se formaban nanorods huecos además de aumentar el tamaño de éstos [15].

La incorporación del PEG a estos sistemas ha sido debido principalmente a sus efectos. El PEG es fácilmente adsorbido sobre la superficie de los óxidos metálicos coloidales. Cuando las superficies coloidales adsorben este tipo de polímeros las actividades coloidales decrecen enormemente. Desde el punto de vista cinético del crecimiento coloidal, si un área superficial del coloide adsorbe polímero el crecimiento estará restringido en esa dirección.

Por lo tanto, la adición de PEG en coloides de óxidos metálicos modificará el crecimiento cinético de los coloides en crecimiento. Lo cual finalmente lleva a un crecimiento anisotrópico de los cristales [16]. Este argumento ha sido válido en la síntesis de nanopartículas 1D y ha sido motivo de estudio en sus diversas formas (PEG 400, 2000, 10000, 20000, etc.). Zhengquan Li et al. realizaron pruebas con PEG de distinto peso molecular encontraron que entre más largas sean las cadenas de PEG las partículas tenderán a ser esféricas ya que este estará confinando la superficie coloidal en más direcciones.

También observaron que la cantidad de PEG era muy importante en la morfología y tamaño de las partículas. Bajo sus condiciones de síntesis determinaron que con PEG 400 la cantidad idónea para la formación 1D estaba entre 2 ml y 10 ml, ya que a concentraciones menores a este rango encontraron partículas irregulares mientras que a concentraciones mayores obtuvieron partículas esféricas.

Otras investigaciones en síntesis de ZnO han sido fundamentadas en los hidróxidos laminares.

Los cuales se han encontrado en la síntesis de ZnO en medio acuoso mediante sales básicas, estos compuestos tipo brucita son muy estables y de gran interés debido a sus amplias aplicaciones en catálisis, intercambio de anión y como precursor de estructuras de ZnO no favorecidas (mesoporosas en dos dimensiones). Aunque su principal importancia radica en el hecho de que las nanopartículas obtenidas a partir de este tipo de compuestos presentan una gran área superficial [19].

Mei-Keat Liang et al. sugieren que para este tipo de sistemas la cristalización podría seguir un proceso que envuelve la transformación estructural y composicional de precursores amorfos los cuales subsecuentemente cristalizan, formando productos intermedios que se

transforman hasta llegar a una estructura final. El proceso de transformación de las fases usualmente ocurre a través de la disolución y renucleación en un fenómeno conocido como ley de Ostwald de las fases, el cual depende de la energía libre de activación y de la solubilidad de los intermedios [19].

1.5.- Investigaciones en la síntesis de hidrotalcita

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) o compuestos tipo hidrotalcita (HTLc) pertenecen al tipo de arcillas aniónicas. Debido a sus propiedades pueden dar origen a óxidos mixtos o mezclas de óxidos con una elevada área superficial específica, buena estabilidad térmica, alta dispersión y carácter básico [21]. Por lo que han atraído la atención de diversas aplicaciones en catálisis, sistemas de separación y purificación, síntesis de nuevos materiales, medicina, etc.

1.5.1.- Hidrotalcitas tipo CuZnAl

Las hidrotalcitas de base CuZnAl son de particular interés de investigación debido a que dan lugar a la formación de óxidos que funcionan como catalizadores en la síntesis del metanol. Aunque también se ha utilizado con éxito en la remoción de arsano (AsH_3) que resulta como gas de emisión de algunos procesos industriales (producción de fósforo amarillo) y que resulta altamente contaminante [24].

Existen varias técnicas para la preparación de hidróxidos dobles laminares CuZnAl- LDHs en la que la fase dominante sea la fase hidrotalcita CuZnAl-HT, pero el método más común es el método de coprecipitación (sales metálicas por encima de los 50 °C a pH básicos y agitación vigorosa). La preparación de una única fase es relativamente difícil, muchas veces se presenta más de una fase (hidrotalcita, malachite, Rosasite, aurichalcite, etc.) con o sin la fase hidrotalcita [22].

Otros métodos de síntesis son el método de sal base a pH constante [21], precipitación [23], hidrotermal [24], etc. Aun cuando estos métodos difieren en condiciones de pH principalmente, parten de soluciones precursoras a bases de nitratos.

Un reto muy importante en la síntesis de este tipo de compuestos es impedir la formación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que se le atribuye al efecto Jahn Teller. Rodríguez et al. realizaron un estudio donde

obtuvieron hidrotalcitas con diferentes relaciones molares (Cu/Zn, Cu/Al) y observaron que las muestras al aumentar las concentraciones de cobre se comenzaban a formar pequeñas cantidades de cobre, por lo que sugieren reducir la cantidad de cobre al realizar la síntesis de este tipo de compuestos [21].

Otros estudios importantes en este tipo de compuestos han sido motivados debido al efecto de memoria que presentan las hidrotalcitas. Kowalik et al. estudiaron la descomposición térmica de hidrotalcitas de base CuZnAl a 200, 400 y 600 °C, para posteriormente rehidratarlas y recobrar la estructura de hidrotalcita. Sus observaciones determinaron que después de calcinarlas a 200 °C, donde se presenta una fase de deshidratación, es posible recobrar la estructura de la hidrotalcita mediante una rehidratación.

A 400 °C se libera CO₂ debida a la degradación de los carbonatos y la estructura predominante adopta la forma de la fase meixnerite, aunque aún puede existir la estructura de hidrotalcita, pero en menor cantidad. Por otro lado, a 600 °C no se observó ninguna recuperación después de la rehidratación, esto se atribuye a que a esta temperatura la estructura colapsa por completo y a la formación de espinelas debidas a una alta recristalización.

En la síntesis de compuestos tipo hidrotalcitas es posible cambiar el anión de la intercapa. Mahjoubi et al. hicieron un estudio en hidrotalcitas de base ZnAl donde cambiaban el anión de la estructura ((CO₃)²⁻, (NO₃)⁻, Cl⁻, (SO₄)²⁻) y con ello observaron su comportamiento térmico. De este estudio concluyeron que las estructuras con menor resistencia térmica eran las que contenían el anión (CO₃)²⁻. Las estructuras con aniones (SO₄)²⁻ alcanzaron a resistir temperaturas entre 600 y 700 °C donde se da el proceso de eliminación de la capa de (SO₄)²⁻. Esto también concordó con la medición de distancias entre láminas. Las estructuras con (CO₃)²⁻ tienen una distancia más corta, que las observadas en las estructuras con (SO₄)²⁻ [25].

1.6.- Investigaciones en la síntesis de Na₂CO₃

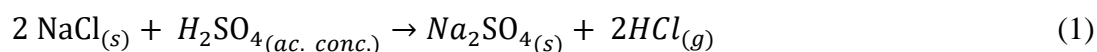
Debido al valor comercial del Na₂CO₃ y a que el método actual (Solvay) es eficiente a escala industrial este está sometido bajo patente “US-3984527” (Producción de producto de baja densidad aparente a partir de bicarbonato de sodio mediante el uso de una corriente de gas inerte, 1922 [26].

1.6.1.- Antecedentes históricos del proceso de obtención del Na_2CO_3

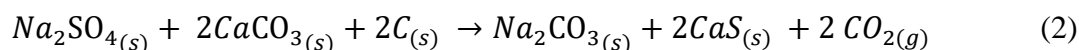
En 1791 Nicolas Leblanc ideó un proceso de fabricación del Na_2CO_3 a escala industrial y por ello obtuvo un premio económico que ofrecía la Academia de Ciencias francesa. Sin embargo, el gobierno de la revolución lo obligó a hacer público su método sin remuneración alguna. Aunque en la actualidad no se utiliza más este proceso ya que es contaminante y más costoso que el método Solvay por el cual fue reemplazado [27].

El método Le Blanc se dividía en dos grandes procesos:

- a) Reacción de doble descomposición entre el $NaCl$ y el H_2SO_4 :

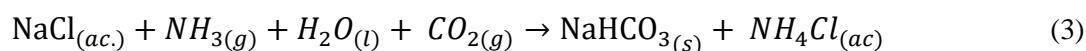


- b) Reducción del sulfato con coque y reacción del sulfuro producido con caliza:

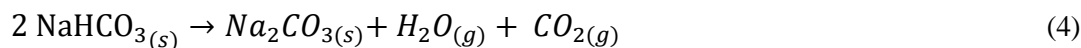


En 1861 Ernest Solvay patentó su método, procedimiento por el que se sigue obteniendo en la actualidad la sosa a escala mundial. Por ello al Na_2CO_3 se le conoce comercialmente como sosa Solvay. Este método parte a partir de piedra caliza $CaCO_3$ y $NaCl$ ya que son materiales económicos, pero debido a que la insolubilidad del $CaCO_3$ desplaza el equilibrio hacia la izquierda, para que pueda llevarse a cabo se requiere de ciertos pasos :

- a) Precipitación del $NaHCO_3$ por reacción del $NaCl$ con CO_2 , en presencia de NH_3 en disolución acuosa:



- b) Descomposición térmica del $NaHCO_3$:



[27]

1.7. Planteamiento del problema

Actualmente no existen suficientes estudios de investigación para la separación de CO₂ del biogás, ya que la mayoría se enfocan a tratamientos post combustión donde la selectividad deseada es CO₂/N₂.

Por lo cual se continúa la búsqueda de materiales adsorbentes de CO₂ para la separación del biogás que presenten una amplia selectividad CO₂/ CH₄, mejor área superficial, ruta de síntesis, y que en general presenten mejor adsorción y desorción más eficiente a temperaturas cercanas al ambiente, además de preservar la integridad del material resultando en una mayor vida útil.

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo general

- Estudiar la capacidad de sorción y la selectividad de distintos materiales nano y micro estructurados (ZnO, Na₂CO₃ e hidrotalcitas) para remover el CO₂ del biogás mediante adsorción.

1.8.2. Objetivos específicos

- Sintetizar materiales de bajo costo y alta selectividad CO₂/CH₄ (ZnO, Na₂CO₃, hidrotalcitas).
- Caracterizar los materiales obtenidos.
- Evaluar los materiales (ZnO, Na₂CO₃ e hidrotalcitas) para determinar su capacidad de sorción de CO₂.

1.9. Justificación

La separación del CO₂ del biogás implica a un beneficio económico debido a que conlleva al incremento de la concentración de CH₄, elevando su poder calorífico y mejorando su calidad. Además, al reducir su concentración en el biogás se reduce indirectamente los efectos por corrosión que pueda tener las instalaciones involucradas debidas a la formación de H₂CO₃ que se pudiera formar debido al CO₂ y H₂O en el biogás.

Es importante también considerar el aspecto legal. Ya que en muchos países se regula el contenido de CO₂ en el combustible. En México no existe una legislación para estandarizar la composición el biogás, solamente se cuenta con la referencia de su contrincante de origen fósil (gas natural), que de acuerdo con la norma **NOM-001-SECRE-2010, Especificaciones del gas natural**, establece que debe contener al menos 84% de CH₄ y alrededor de 3% de CO₂.

En el marco de investigación podemos recalcar que el desarrollo de nuevos materiales para la separación de CO₂ del biogás haría de éste un método más viable al contar con materiales más eficientes, económicos y con mayor vida útil. Además, representa un menor impacto en el ambiente en comparación con los métodos por absorción, y resultaría económicamente más factible que otros métodos como los criogénicos y por absorción. Lo que lo convertiría en una muy buena opción de separación.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Como ya habíamos señalado anteriormente, es de vital importancia separar el CO₂ del biogás, ya que con ello se logra elevar el poder calorífico del biogás y por ende se obtiene un producto de mayor valía comercial. Esta tesis se enfoca en la separación del CO₂ del biogás por adsorción.

La adsorción es un fenómeno de superficie donde uno o más componentes de una corriente de un fluido se adhieren a la superficie de un material “adsorbente”.

El grado en el cual se de esta separación depende de varios factores, principalmente propiedades del material adsorbente, tales como área superficial, naturaleza química del material, porosidad y la selectividad por el adsorbato en cuestión.

Debido a esto, en este capítulo estableceremos los fundamentos de la adsorción, los tipos de adsorción que existen. También hablaremos de la energía libre de Gibbs como criterio para valorar la factibilidad en que se efectúa una reacción. Además de hablar de las isothermas de adsorción y los fenómenos de transporte de materia que se dan durante este fenómeno.

2.1.- Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie, donde uno o más componentes de una corriente de gas o de líquido se adsorben (concentran) en la superficie de un sólido y se lleva a cabo una separación. La sustancia que se concentra en la superficie se llama "adsorbato" y la fase que lo retiene se llama "adsorbente". El proceso inverso se conoce como desorción.

En los procesos comerciales, el adsorbente generalmente tiene la forma de partículas pequeñas en un lecho fijo. El fluido se hace pasar por el lecho y las partículas sólidas adsorben componentes del fluido. Cuando el lecho está casi saturado, el flujo se detiene y el lecho se regenera térmicamente (TSA) o por otros métodos (PSA, VSA, ESA), de modo que ocurre

una desorción. Así se recupera el material adsorbido (adsorbato) y el adsorbente sólido queda listo para otro ciclo de adsorción [28].

2.1.1.- Tipos de adsorción

De acuerdo con el calor de adsorción y del tipo de enlaces que se forman durante la adsorción podemos clasificarla en dos tipos:

a) *Adsorción física o fisisorción:*

La adsorción física, o de Van der Waals, por lo general sucede entre las moléculas adsorbidas y la superficie interna sólida del poro. Tiende a formar multicapas y es fácilmente reversible. Es un proceso exotérmico (el calor de adsorción está entre 20-40 kJ/mol) donde la energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y la entalpía de adsorción ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.

En la fisisorción, la molécula fisisorbida mantiene su identidad química ya que la energía es insuficiente para romper sus enlaces químicos, aunque su geometría puede distorsionarse.

No existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente durante la fisisorción. Aunque en general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente [29].

b) *Adsorción química o quimisorción:*

La adsorción química es debida a las fuerzas intramoleculares. Tiende a formarse en monocapa (Sin embargo, puede presentarse los dos fenómenos donde una única capa puede estar quimisorbida y posteriormente puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera).

El calor de adsorción es de entre 40-400 kJ/mol. Dado que en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, la ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie.

La quimisorción es específica. Por ejemplo, el N_2 es quimisorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb [29].

Actualmente se cree que el adsorbente puede ser alterado en los procesos de adsorción. Cualitativamente tal perturbación es apta para suceder si la energía adsorción es comparable a la energía de superficie del adsorbente. La adsorción física es probable que altere la estructura molecular de un adsorbente sólido (tales como hielo, parafinas y polímeros) pero no los sólidos de altas energías superficiales y refractarios (como metales, óxidos metálicos y carbón negro), pero estos pueden ser alterados en una quimisorción [30].

2.2.- Materiales adsorbentes

Existen diversos materiales adsorbentes para la captura del dióxido de carbono. Los cuales podríamos clasificar de acuerdo con su origen en naturales y sintéticos, o de acuerdo con su tipo de especie química como lo son los materiales de carbón activado [5,6,8,31-34,37], zeolitas [9,35-37], óxidos metálicos [3,37], materiales a base de sílice [3,37,38], hidrotalcitas [37], polímeros porosos [3], estructuras metal orgánicas (MOF) [3,37], entre otros.

2.2.1.- Selección del adsorbente

Antes de seleccionar un material adsorbente es necesario tener claro cuales son las cualidades deseadas de un material adsorbente, estas son principalmente:

- Amplia área superficial
- Alta selectividad (por el adsorbato)
- Estabilidad térmica (que permita mayor cantidad de ciclos sin una deformación considerable del material)
- Buena porosidad (Tamaño y distribución del poro)

Estas son las propiedades principales que debe presentar un buen material adsorbente. Pero no solo de ellas depende la adsorción. Sino que se debe también considerar la interacción del adsorbente y el adsorbato.

Para la selección adecuada de un adsorbente son necesarias:

- a) Las isothermas de equilibrio y
- b) La tasa de difusión

Debemos considerar las isothermas de equilibrio de todos los componentes de la mezcla (a presión y temperatura de operación). En una aproximación simple e inicial se podría

considerar a las isothermas de gas puro. Los modelos y teorías para cálculos de la adsorción en mezclas deben ser usados para proveer de mejores modelos de la adsorción en equilibrio[66].

Basados en las isothermas, necesitamos tener en cuenta los siguientes factores:

1. La capacidad del adsorbente (presión y temperatura de operación)
2. El método de regeneración del adsorbente (TSA, PSA,ESA,VSA)
3. La longitud del lecho sin usar (LUB)
4. La pureza del producto

Se debe considerar la temperatura de activación y regeneración del adsorbente. Para las zeolitas se requiere de una alta temperatura (300 °C), mientras que para el carbón activado usualmente se requiere de una temperatura más baja para la regeneración.

El espacio vacío del lecho (LUB), el cual varía dependiendo del adsorbente, también es un factor importante. Se desea un menor espacio vacío para una alta recuperación del producto. Las alúminas y la sílica gel son las que tienen las fracciones menores de espacios vacíos, usualmente por debajo del 70 %, mientras que el carbón activado tiene la más alta fracción de espacios vacíos (cerca del 80 %).

La distribución del tamaño de poro puede jugar un papel importante, ya que los pellets comerciales son diseñados para minimizar la resistencia por la difusión en el poro. Sin embargo, las bases más importantes para la selección del adsorbente son las isothermas de equilibrio, mientras que la difusión es un factor secundario que considerar [39].

2.2.2.- ZnO

El óxido de zinc es uno de los materiales más utilizados en la actualidad debido a sus propiedades ópticas, piezoeléctricas y químicas. Probablemente la aplicación más "visible" en el día a día es como pigmento (blanco) en la pintura. Otro ejemplo claro del ZnO es en el campo de la medicina en el tratamiento de heridas debido a sus propiedades antisépticas. Además, debido a sus propiedades semiconductoras y ópticas, el ZnO se emplea en la fabricación de películas delgadas de celdas solares, sensores de gases, etc.[40].

Actualmente, las propiedades químicas superficiales del ZnO son las más importantes. Muchos químicos son producidos utilizando un soporte de ZnO como un catalizador

heterogéneo. El ejemplo más prominente es el metanol, el cual desde 1960 ha sido producido con catalizadores que contienen ZnO como el componente activo [40].

El óxido de zinc (ZnO) es un óxido metálico, de carácter básico. Lo podemos encontrar en la naturaleza como un raro mineral, llamado “zincita”, el cual cristaliza en una estructura hexagonal tipo wurzita ($P6_3mc$) [41]. Sin embargo, puede existir en otras formas como “blenda de zinc” y “sal de roca” bajo ciertas condiciones.

La estructura la blenda de zinc puede, hasta cierto punto, ser estabilizada por el crecimiento epitaxial en un sustrato cúbico, mientras que la estructura de “sal de roca” es estable, solo bajo altas presiones [42]. La figura 1 muestra las estructuras cristalinas del ZnO.

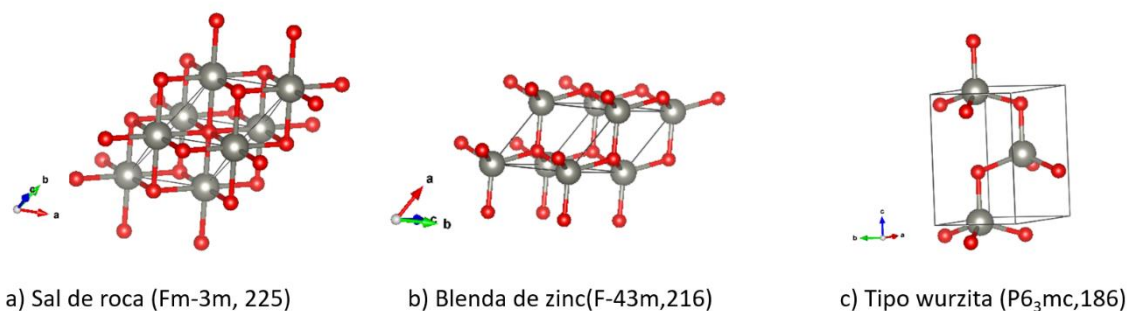


Fig. 1: Estructuras cristalinas del ZnO

La estructura cristalina tipo wurzita es la estructura más estable del ZnO. Su estructura cristalina tetraédricamente coordinada es característica para un enlace químico covalente con hibridación sp^3 . Un zinc está rodeado tetraédricamente por cuatro iones de oxígeno y viceversa [M]. Adicionalmente no hay centro de inversión en la estructura tipo wurzita y por lo tanto una asimetría inherente a lo largo del eje c [43]. La relación c/a de los vectores elementales transnacionales es de 1.6, desviado ligeramente del valor ideal

$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333$ [43,45]. En la figura 2 se representa esquemáticamente la estructura tipo wurzita con el parámetro de red “a” en el plano basal y c la dirección basal. El parámetro u, el cual expresa la distancia del enlace paralelo al eje c. α y β (109.47°) son los ángulos de los enlaces. $b'1$, $b'2$ y $b'3$ son distancias del vecino más cercano.

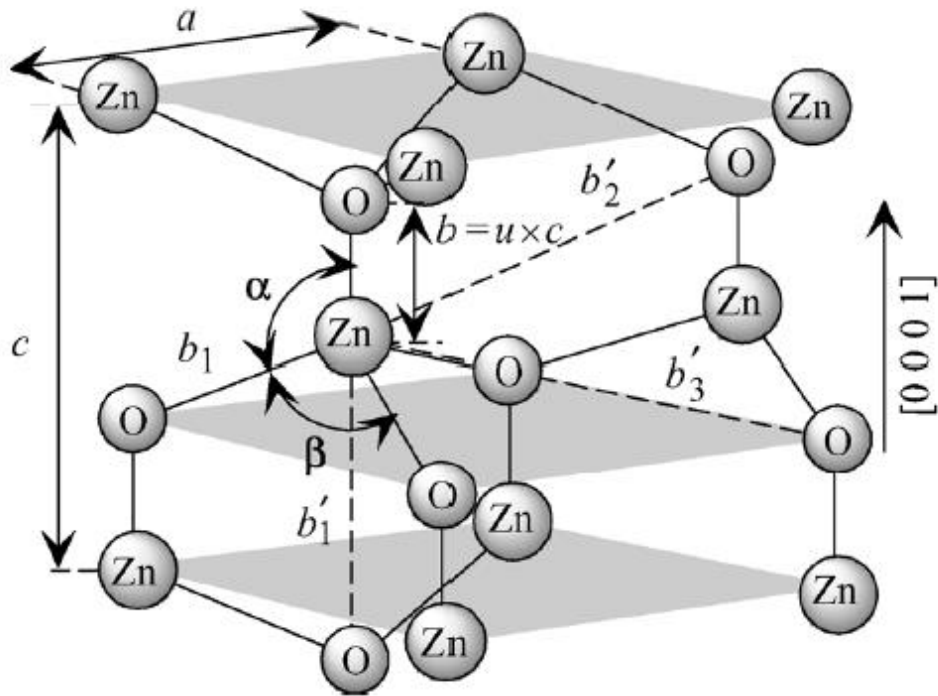


Fig. 2: Representación esquemática de la estructura tipo wurzita

Los cristales reales de ZnO se desvían del arreglo ideal, cambiando la relación de c/a y el valor. Se debe señalar que existe una fuerte relación entre el parámetro c/a y el parámetro u . Cuando la relación c/a disminuye, el parámetro u incrementa, de manera tal que las cuatro distancias se mantengan cercanamente constantes a través de una distorsión de los ángulos del tetraedro debido a las interacciones polares de largo alcance.

La mayoría de las superficies de óxidos metálicos polares experimentan una importante reestructuración estructural. Desafortunadamente, hay muy poca información disponible sobre las superposiciones de adsorbato en cualquier superficie de ZnO, incluyendo Zn-ZnO. Estos problemas son, al menos en parte, relacionados al hecho de que la superficie Zn-ZnO de la celda unidad, como las otras superficies de ZnO, son bastante largas. Es por ello, que pequeños adsorbatos comunes como el CO pueden ser acomodados fácilmente dentro de la celda unidad sin la ocurrencia de un nuevo pico de difracción [40].

2.2.3.- Hidrotalcitas

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) constituyen un grupo de materiales laminares de gran importancia debido a sus propiedades como buena estabilidad térmica, amplia área superficial, efecto de memoria, alta capacidad de sorción, permiten el intercambio iónico, etc. [46-48]. Estas propiedades los hacen de un enorme interés para aplicaciones en el campo de la medicina, catálisis, ambiental, fotoquímica y electroquímica [48-51].

La estructura de los LDH está basada en unidades octaédricas que componen laminas tipo brucita $M(OH)_2$. Estas unidades octaédricas contienen metales divalentes y trivalentes de metales catiónicos; de tal manera que las láminas principales están cargadas positivamente, y la densidad de carga es proporcional a la relación del metal trivalente $X = \frac{M_{III}}{(M_{II} + M_{III})}$.

La estructura completa está constituida por laminas apiladas, intercaladas con especies aniónicas que balancean la carga, y moléculas de agua, como se muestra en la figura 3 que se muestra a continuación:

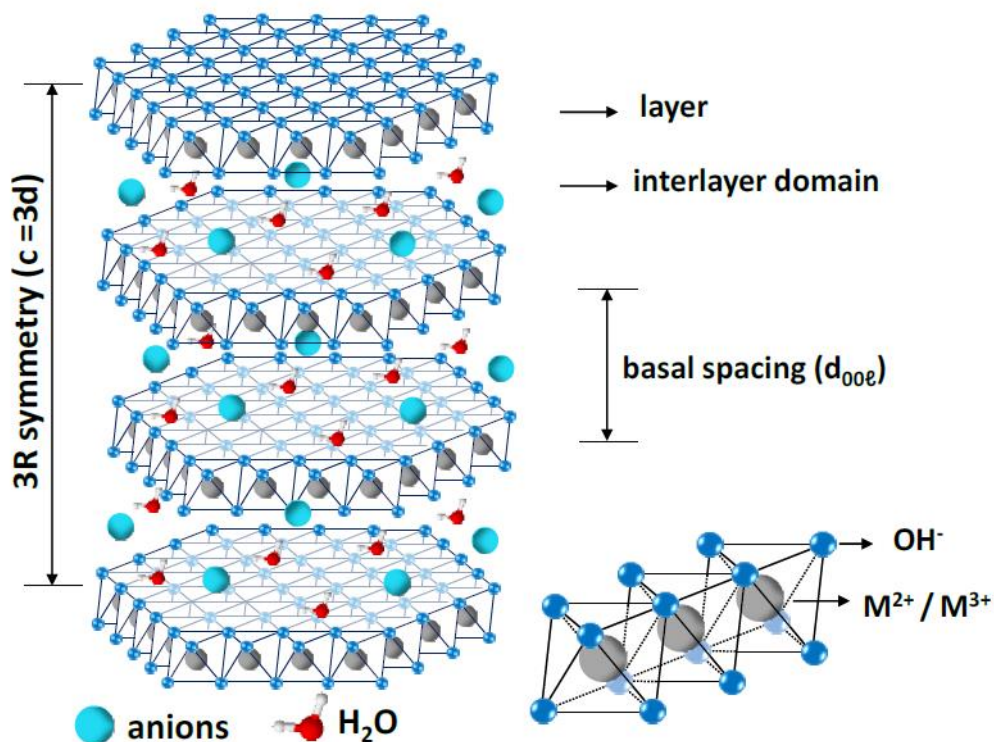


Fig. 3: Estructura de LDH tipo hidrotalcita [53]

Existen diferentes politipos de LDH, sin embargo, dentro de este grupo el politipo 3-R , se refiere al tipo hidrotalcita. Este politipo se caracteriza por tener una simetría 3-R , pertenecer al grupo espacial es el R-3m (166). El plano basal es el plano (003) y este nos indica la distancia entre laminas. El parámetro de celda “c” debe ser 3 veces la distancia del plano basal.

El parámetro de celda “a” en estos compuestos nos indica la distancia entre metales [53].

2.2.3.- Na_2CO_3

Los adsorbentes de carbonatos de metales alcalinos son utilizados típicamente como adsorbentes de baja temperatura y están causando mayor atención como adsorbentes para la captura de CO_2 en los últimos años debido a su alta capacidad de sorción y bajo costo [54-57].

El carbonato de sodio es uno de los materiales más empleados en la industria química, farmacéutica, vidriera, etc. Su obtención esta patentada desde 1865 por el método Solvay , el cual sigue vigente a la fecha. En la naturaleza también podemos encontrarlo con el nombre de natrita. La natrita es un mineral perteneciente al sistema monoclinico , perteneciente al grupo espacial C 2/m (12). La figura 4 muestra la estructura cristalina de la natrita. Donde se puede ver cada ion sodio rodeado de seis oxígenos provenientes de los iones carbonatos en disposición octaédrica.

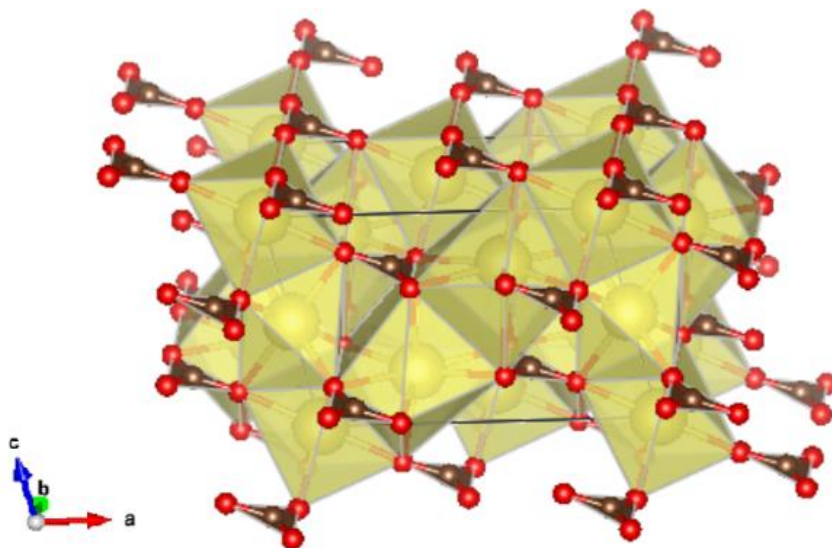


Fig. 4: Estructura cristalina de la Natrita

2.3.- Equilibrio termodinámico y energía libre de Gibbs

Para determinar la espontaneidad de una reacción para un proceso a temperatura constante usualmente se utiliza una propiedad termodinámica conocida como energía libre de Gibbs. La cual es la energía disponible para realizar un trabajo. La adsorción ocurre cuando la interacción de la energía potencial ϕ es igual al trabajo hecho para adsorber una molécula de gas. Como una aproximación inicial, se supone que el estado “adsorbido” es a la presión de saturación del vapor:

$$-\phi = -\Delta G = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (5)$$

Donde ΔG es el cambio de la energía libre y P_0 es la presión de vapor saturado. P es la presión cuando la adsorción ocurre por la energía potencial ϕ .

El potencial total entre las moléculas de adsorbato y adsorbente es la suma del total de las interacciones potenciales adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente:

$$\phi_{Total} = \phi_{adsorbato-adsorbato} + \phi_{adsorbato-adsorbente} \quad (6)$$

En el adsorbente, las interacciones adsorbato-adsorbato tiene un papel secundario. Por esta razón, nos enfocamos en el segundo término, potencial adsorbato-adsorbente, y nos referimos a él con el término ϕ .

Las tres bases en las interacciones adsorbato-adsorbente son la dispersión, la electrostática y el enlace químico.

Para la fisisorción, la energía potencial del adsorbato-adsorbente es:

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_{Ind} + \phi_{F\mu} + \phi_{\dot{F}Q} \quad (7)$$

Donde ϕ_D es la energía de dispersión, ϕ_R es la energía de repulsión, ϕ_{Ind} es la energía de inducción (interacción entre el campo eléctrico y el dipolo inducido), $\phi_{F\mu}$ interacción entre el campo eléctrico F y un dipolo permanente μ , $\phi_{\dot{F}Q}$ interacción entre el campo del gradiente (\dot{F}) y un cuadripolo (con momento cuadripolar Q).

Los dos primeros términos ($\phi_D + \phi_R$) son “no específicos” [75], por lo cual son operarios en todos los sistemas adsorbato-adsorbente. Los últimos tres términos, se originan en las cargas de la superficie del sólido. Esto es un punto de vista simple, ya que una molécula de adsorbato con un dipolo permanente puede también inducir un dipolo en el adsorbente, si el adsorbente es un conductor [58].

En el caso de un carbón activado las no específicas ($\phi_D + \phi_R$) dominan; para los óxidos metálicos, zeolitas, sólidos iónicos, las interacciones electrostáticas son las que generalmente dominan, dependiendo del adsorbato. Para adsorbatos con cuadrupolos, la interacción neta entre un campo uniforme y el cuadrupolo es cero. Sin embargo, el cuadrupolo interactúa fuertemente con el campo del gradiente en términos de ϕ_{FQ} .

2.4.- Calor de adsorción

El calor de adsorción es la magnitud termodinámica que describe desde un punto de vista cuantitativo las interacciones entre un adsorbente y el adsorbato correspondiente. Su valor se puede deducir de las isothermas de adsorción, adsorbato-adsorbente.

Una molécula de adsorbato en la fase vapor, posee un valor de energía potencial distinto al que tendría sobre la superficie del adsorbente; la diferencia, depende de las interacciones que tienen lugar entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, es decir, de la naturaleza química de ambas.

Además, las moléculas de adsorbato poseen cierta energía cinética debida a su movimiento de traslación, rotación y vibración, que es independiente de la energía potencial tanto en la fase vapor como en la fase adsorbida. La energía total puesta en juego en el proceso de adsorción es la suma de la energía cinética y de la variación de la energía potencial.

Otro factor que puede contribuir al cambio energético es la fuerza de atracción ejercida por las moléculas que se encuentran ya adsorbidas por el sólido. Su presencia aumenta el potencial de adsorción de la molécula en fase vapor; cuanto mayor sea el número de moléculas adsorbidas, mayor será el efecto, por tanto, este factor es función de la superficie cubierta.

Si se considera que el proceso de adsorción se realiza en condiciones isotérmicas y de forma aislada, el cambio de energía, que tiene lugar, viene dado por el calor diferencial de adsorción, que puede expresarse por:

$$q^{\text{dif}} = (P_g^{\text{ad}} + P_a^{\text{m}}) - E_a^{\text{vib}} - \Delta E^{\text{tr}} - \Delta E^{\text{rot}} \quad (8)$$

Siendo P_g^{ad} el máximo valor de la energía potencial para el sistema adsorbato-adsorbente; P_a^{m} , la contribución a la energía potencial de las moléculas adsorbidas; ΔE^{tr} ; es la variación de la energía de translación en el proceso de adsorción y ΔE^{rot} la variación de energía de rotación que se produce al adsorberse la molécula.

El calor diferencial de adsorción mide, por tanto, la energía necesaria para arrancar una molécula que se encuentra en su estado vibracional promedio, bajo la fuerza de atracción del sólido y de sus vecinas, y llevarla a un punto situado a una distancia infinita del sólido. El valor de calor diferencial de adsorción no puede obtenerse experimentalmente de una manera directa, sino que debe obtenerse a través de otros calores de adsorción, como son los calores isostéricos de adsorción, isotérmicos y adiabáticos, obtenidos experimentalmente, según que el proceso de adsorción transcurra a volumen constante, temperatura constante o que se realice sin intercambio de calor con el medio exterior, respectivamente.

La ecuación del calor isostérico de adsorción queda definida de la siguiente manera:

$$q^{\text{st}} = RT^2 \left[\frac{d \ln(P)}{dT} \right] \quad \text{cuando} \quad q(p) = \text{cte.} \quad (9)$$

Siendo P la presión parcial; T la temperatura absoluta del proceso; q (p) la cantidad adsorbida y R la constante de los gases.

La relación entre el calor isostérico de adsorción y el calor diferencial de adsorción viene dada por:

$$q^{\text{dif}} = q^{\text{st}} - RT \quad (10)$$

Siendo T la temperatura a la que se produzca la adsorción.

El valor de q^{st} puede calcularse a partir de la ecuación anterior; ya que es la pendiente de la recta que representa el logaritmo neperiano de la presión parcial, para un valor constante de la cantidad adsorbida, frente a la temperatura. Este valor puede deducirse de la gráfica que representa las isotermas de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente a varias temperaturas. Se ha comprobado que tres isotermas que difieran 10 °C conducen a valores suficientemente fiables del calor de adsorción [59].

2.5.- Isotermas de equilibrio

Dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, es importante conocer la concentración de las moléculas (adsorbato) que se adhieren a la superficie del material sólido (adsorbente). La concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, de la temperatura, de la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración lo más frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; se obtiene así una “isoterma de adsorción”. También puede mantenerse la presión constante y obtener la cantidad adsorbida en función de la temperatura;

resultando así una “isobara de adsorción”. Finalmente, si se mantiene constante la cantidad adsorbida puede obtenerse una relación entre la presión de equilibrio y la temperatura, denominada “isóster de adsorción”.

La isoterma es la función más usada y ha sido estudiada con mayor detalle, motivo por el cual nos referimos especialmente a ella.

La forma de las isotermas experimentales puede ser muy variada, pero Brunauer en 1943 observó que todas ellas pueden representarse por los cinco tipos característicos como se muestra en la figura 5.

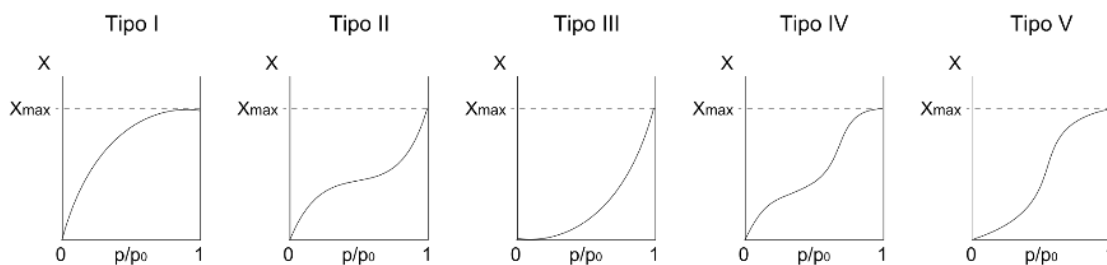


Fig. 5: Isotermas características de Brunauer

Donde V_{ad} representa el volumen de gas adsorbido en la superficie cuando se ha alcanzado la presión P de equilibrio de adsorción. La presión P° es la de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción. El tipo I expresa una adsorción química. Las otras curvas representan distintos casos de adsorción física o intermedias.

La isoterma II se refiere a adsorción física reversible en sólidos no porosos o adsorbentes macroporosos, mostrando un punto de inflexión el cual es atribuido a la formación de la monocapa. Después de la adsorción en monocapa, un aumento adicional en la presión relativa ($\frac{P}{P_0}$) da como resultado una adsorción en multicapas. Las isotermas II y III pueden ser descritas por el modelo de adsorción BET.

La isoterma tipo III se caracteriza por la convexidad hacia el eje de la presión relativa ($\frac{P}{P_0}$), comenzando en el origen. Ocurre cuando las interacciones de las moléculas de adsorbato son mayores entre sí que las que se hayan entre adsorbato-adsorbente, es decir, cuando el calor de adsorción es similar al calor de condensación.

El tipo IV es análogo a la isoterma tipo II, y tiene una inflexión atribuido a la formación de la monocapa. Esta isoterma es comúnmente exhibida por muchos adsorbentes mesoporosos y óxidos inorgánicos [61]. Después de cubrir la superficie con una monocapa se comienzan a llenar los poros. La adsorción cesa, una vez que todos los poros están completamente llenos.

La isoterma tipo V se observa comúnmente para adsorbentes homogéneos, planos. La vía inicial de esta isoterma es similar a la del tipo III. En este caso, el adsorbato interactúa preferentemente con la monocapa que con la superficie del adsorbente [61].

A fin de expresar analíticamente la variación del volumen de gas adsorbido en función de la presión, e interpretar los cinco tipos de isotermas de Brunauer, se han sugerido ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de adsorción.

2.5.1.- Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir (1918) fue el primer modelo importante que trato de explicar el proceso de adsorción. La teoría de Langmuir puede resumirse en los siguientes postulados:

- a) Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta solo una partícula.
- b) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se iguala, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.
- c) La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- d) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- e) El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- f) La adsorción y desorción son activadas: las superficies necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse [62].

De acuerdo con estos postulados, la velocidad de adsorción del gas puede expresarse:

$$v_{ad} = k_{ad}P(1 - \theta)e^{\frac{-E_{ad}^*}{RT}} \quad (11)$$

Donde k_{ad} es una constante de proporcionalidad y θ es la fracción de superficie cubierta. La velocidad de desorción depende del número de moléculas en la superficie, o sea de la fracción cubierta y de la energía de activación de desorción.

$$v_d = k_d \theta e^{\frac{-E_d^*}{RT}} \quad (12)$$

Donde k_d es otra constante de proporcionalidad. En el equilibrio (11) y (12) son iguales y despejando P se obtiene:

$$P = \frac{k_d}{k_{ad}} \frac{\theta}{(1-\theta)} e^{\frac{E_{ad}^* - E_d^*}{RT}} \quad (13)$$

La diferencia entre las energías de activación es el calor de adsorción:

$$Q = E_{ad}^* - E_d^* \quad (14)$$

Si el calor de adsorción es constante, lo cual significa una superficie energéticamente homogénea, puede escribirse:

$$B = \frac{k_{ad}}{k_d} e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (15)$$

Donde B es una constante de equilibrio de adsorción. Reemplazando (15) en (13) y despejando θ se obtiene la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{BP}{(1+BP)} \quad (16)$$

Esta ecuación se ha obtenido suponiendo la adsorción de un solo gas.

2.5.1.1 Variantes de la Isoterma de Langmuir

a) Isoterma Langmuir-Freundlich

Esta isoterma se puede derivar de la isoterma de Langmuir, asumiendo que cada molécula de adsorbente ocupa n espacios [76]. También puede ser considerada como la isoterma de Langmuir para superficies no homogéneas.

$$\theta\left(\frac{q}{q_m}\right) = \frac{BP^n}{1+BP^n} \quad (17)$$

b) Isoterma de Langmuir extendida

La isoterma de Langmuir para la adsorción de un gas puro también puede aplicarse en una mezcla de n -componentes y se conoce como la isoterma de Langmuir extendida:

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j} \quad (18)$$

La cantidad del componente i de una mezcla de gases permanece en la monocapa, al igual que el caso de la adsorción de un componente puro. Se asume que cada especie mantiene su propia área (el área cubierta por una molécula que no está influenciada por la presencia de otras especies en la superficie). Esto no cumple con el requerimiento de consistencia termodinámica (el cual requiere que todas las cantidades de mono capas sean iguales). Tanto la ecuación de Langmuir extendida para mezclas como la ecuación híbrida de Langmuir-Freundlinch pueden ser utilizadas para una mezcla de “ n ” componentes [63].

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{\frac{1}{n_i}}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{\frac{1}{n_j}}} \quad (19)$$

Esta ecuación se conoce como la correlación LCR y es muy útil para simulación y diseños experimentales [39].

2.5.2.- Isotermas BET

Responde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. En vez de considerar la adsorción sólo sobre los sitios del sólido, sugiere la existencia simultánea, a cualquier presión de equilibrio, de grupos o aglomerados de partículas formados por varias capas.

Los postulados básicos del modelo BET pueden resumirse como sigue:

- a) La adsorción del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas. Existen simultáneamente capas con una, dos, tres, etc., moléculas.
- b) La superficie cubierta con una, dos, tres, etc., capas es constante. Las áreas A_0 , A_1 , A_2 , etc., de los distintos aglomerados son invariables. Por ejemplo, si se evapora una partícula de A_2 (capa biomolecular), de inmediato debe condensarse otra partícula sobre la monocapa con área A_1 . En esta forma, las áreas A_1 y A_2 no se modifican.
- c) En el equilibrio, la velocidad de condensación en el aglomerado de i capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de $i + 1$ capas. Este postulado es similar al b) de Langmuir y permite establecer pares de ecuaciones semejantes a las (7) y (8) entre los grupos de i e $(i + 1)$ capas que, al igualarse, adoptan la forma generalizada:

$$a_{i+1} A_i P = b_{i+1} A_{i+1} e^{\left(\frac{E_{i+1}}{RT}\right)} \quad (20)$$

Donde las letras a, A y b representan constantes de proporcionalidad en las distintas capas respectivamente.

- d) El calor desprendido al adsorberse la primera capa de moléculas corresponde al calor de adsorción y los calores producidos al adsorberse la segunda capa sobre la primera, la tercera sobre la segunda, etc., son iguales entre sí y al calor de condensación del vapor.
- e) La superficie del sólido es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

Según sean las condiciones aplicadas a la deducción de la isoterma, se obtienen ecuaciones diferentes.

La más conocida y de mayor aplicación se obtiene suponiendo una existencia de aglomerados de un número infinito de capas. Su forma es la siguiente:

$$V_{ad} = \frac{V_m CP}{(P^\circ - P) + (C-1) \frac{P}{P^\circ}} \quad (21)$$

Donde V_m es el volumen de la monocapa superficial, C es una constante. Esta ecuación es la más sencilla, obtenida del modelo BET; y muchas veces se le refiere como “forma infinita”.

Dicha ecuación se aplica en la forma:

$$\frac{P}{V_{ad}(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^\circ} \quad (22)$$

Si se grafica $\frac{P}{V_{ad}(P^\circ - P)}$ versus $\frac{P}{P^\circ}$ debe lograrse una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permiten obtener V_m y C.

Usando las constantes apropiadas, la isoterma BET representa en forma aceptable las cuatro últimas isotermas de Brunauer (Fig. 5). Como el postulado de las multicapas supone esencialmente adsorción física, la isoterma de BET se ajusta mejor a la fisorción determinando con una gran precisión el volumen de la monocapa V_m , pero resulta inadecuada para la quimisorción.

Además, se han formulado algunas críticas de algunos de sus postulados. Principalmente al hecho de que no considere la heterogeneidad superficial, propiedad de casi todos los sólidos y desprecie las interacciones entre moléculas vecinas. Pero el punto más débil se refiere a la constante C, la cual encierra algunos términos dependientes del sistema que es interesante considerar:

$$C = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} e^{\left(\frac{Q-Q_c}{RT}\right)} \quad (23)$$

Donde a_1 , b_1 , a_2 , b_2 son las constantes de las ecuaciones formuladas de acuerdo con la ecuación (17) referidas al equilibrio entre la primera y la segunda capas adsorbidas; y Q_c es el calor de condensación del gas.

Para deducir la ecuación (18) se supone que $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} = 1$ y se obtiene así:

$$C = e^{\left(\frac{Q-Q_c}{RT}\right)} \quad (24)$$

ecuación que permite calcular el calor de adsorción, Q , si se conoce el calor de condensación Q_c .

Los valores del calor de adsorción calculados de esta forma generalmente distan mucho de los obtenidos por métodos calorimétricos directos y aceptados como verdaderos. Según Hill (1948), la discrepancia se debe a que $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}$ es muy diferente de la unidad y desempeña un papel importante en la ecuación (20) [62].

2.6.- Difusión en microporos

Para la difusión en gases, la concentración es el origen de la difusión. Einstein fue el primero en demostrar en 1905 que, del gradiente de concentración, la difusividad es

$$D = \frac{\delta^2}{2\Delta t} \quad (25)$$

Donde δ es la distancia media entre colisiones, o el movimiento Browniano en el tiempo ΔT en la dirección x , y D es la difusividad que relaciona los flujos con el gradiente de concentración por la ley de Fick:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (26)$$

Los mecanismos de difusión de sistemas líquidos y gases son diferentes y no están relacionados. La difusión en materiales micro porosos no se cataloga ni como difusión en gases ni en líquidos. La aproximación más cercana sería la difusión de superficie, donde las moléculas “saltan” con el campo de fuerza de la superficie [65]. La ley de Fick es empleada tanto para el moldeado de procesos de adsorción como para la medición de procesos experimentales de difusión. La difusión en zeolitas y las gobernadas por la ley de Fick son generalmente dependientes de la concentración. La dependencia de la concentración observada es similar a la que vemos en la difusión de superficie:

$$\frac{D_{s,\theta}}{D_{s,\theta=0}} = \frac{1}{1-\theta} \quad (27)$$

Donde θ es la fracción de superficie cubierta por el adsorbato y D_s es la difusividad de la superficie. Esta dependencia puede ser explicada mediante el modelo HIO [65] basado en los saltos de las moléculas. Este supone que el tiempo de tránsito entre regiones es despreciable en relación con el tiempo de residencia, Δt , está determinada en cierta región por :

$$\frac{1}{\Delta t} = \nu e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (28)$$

Donde ν es la frecuencia de vibración del enlace intramolecular y ΔE es la energía de enlace efectiva, la cual es la diferencia de energía entre los estados correspondientes de adsorción en un nivel vibratorio del enlace y la movilidad libre en la superficie. La difusividad de superficie está determinada por la ecuación de Einstein:

$$D = \frac{\delta^2}{2\Delta t} \quad (29)$$

Cuando una molécula encuentra una región ocupada por otra molécula, está inmediatamente rebota y continúa hasta que encuentra una región desocupada. El número promedio de saltos que le toma a una molécula encontrar un espacio vacío en la superficie cubierta θ es:

$$\eta_\theta = \sum_{k=1}^{\infty} k(1-\theta)\theta^{k-1} = \frac{1}{1-\theta} \quad (30)$$

El modelo HIO predice valores razonables para datos experimentales de entre 0.6 y 0.7 para θ . A valores de θ mayores, los valores predichos son mayores que los medidos. Cuando $\theta=1$, el modelo da un valor infinito. Esta discrepancia ha sido corregida modificando el modelo en adsorción de multicapas, lo que permite un tiempo de residencia finito y está determinado por la segunda y el resto de las capas [66]. Para la segunda capa la ecuación modificada sería:

$$\frac{D_{s,\theta}}{D_{s,\theta=0}} = \frac{1}{1-\theta + \theta\left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)e^{\frac{-\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}}} \quad (31)$$

Donde los subíndices 1 y 2 denotan la primera y la segunda capa respectivamente. Dado que ν_1 y ν_2 son aproximadamente 1, la ecuación se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\frac{D_s}{D_{s,\theta}} = \frac{1}{1-(1-\lambda)\theta} \quad (32)$$

Donde el parámetro λ refleja la diferencia entre la energía de enlace de la molécula A y la región vacante (ϵ_{AV}) y la región de la molécula que ya está ocupada por A (ϵ_{AA}) [66].

$$\lambda_A = \frac{\text{Probabilidad de adherencia en la region A}}{\text{Probabilidad de adherencia en la region vacante}} = e^{\frac{\varepsilon_{Av} - \varepsilon_{Vv}}{RT}} \quad (33)$$

[39].

Capítulo 3

Metodología

En el siguiente capítulo se abordarán las diversas metodologías que conciernen el desarrollo experimental de esta tesis.

Se describirán los procesos de síntesis, caracterización y evaluación de los materiales adsorbentes (ZnO, Hidrotalcitas y Na_2CO_3), así como se hablará de la importancia de cada técnica.

La figura 6 muestra un panorama general de la metodología a seguir. Primeramente, se sintetizaron los materiales de este estudio. Posteriormente se procedió a caracterizarlos, con el fin de comprobar que obtuvimos los materiales deseados y determinar las características de estos. Finalmente se procedió a evaluar los materiales mediante pruebas de adsorción y desorción con el fin de determinar la capacidad de sorción de CO_2 que tuvieron los materiales aquí estudiados.

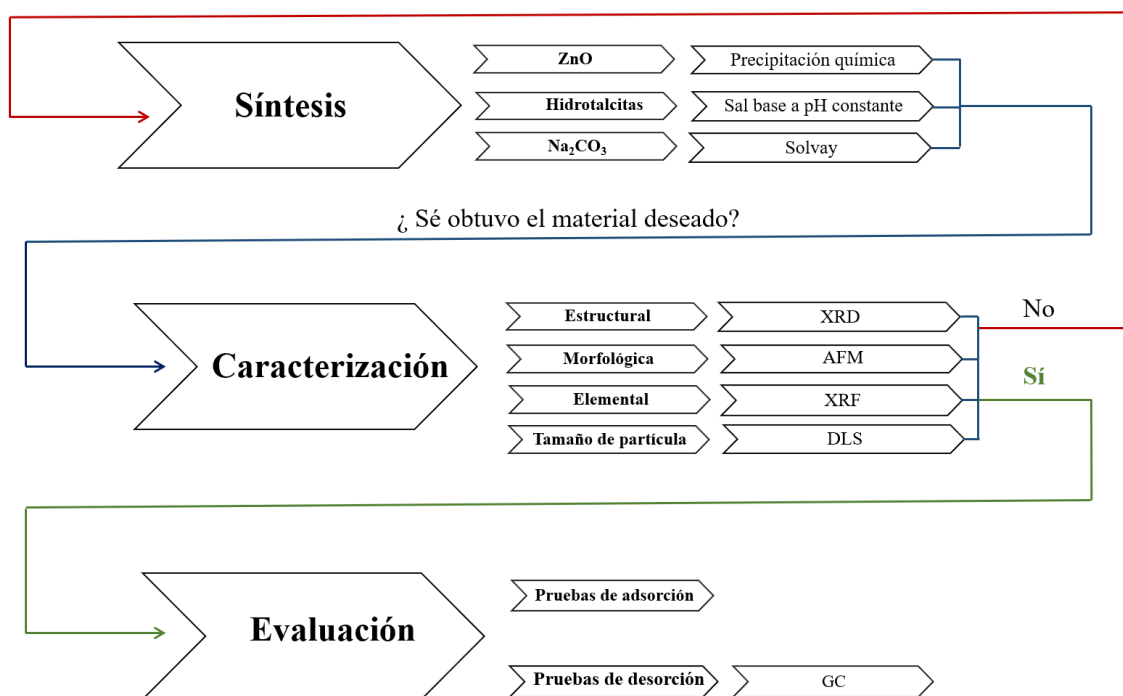


Fig. 6: Diagrama para la metodología general de experimentación

3.1.- Síntesis de materiales adsorbentes para captura de CO₂ del biogás

Los materiales adsorbentes elegidos para este estudio fueron primeramente seleccionados bajo ciertos criterios. Primeramente, se consideró el tipo de especies químicas adecuadas como material adsorbente de CO₂, posteriormente se seleccionaron en base al criterio de espontaneidad de la reacción con CO₂.



[67]

La figura 7 muestra el comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura de manera tal que podamos establecer nuestros parámetros de temperaturas de operación para las evaluaciones con ZnO.

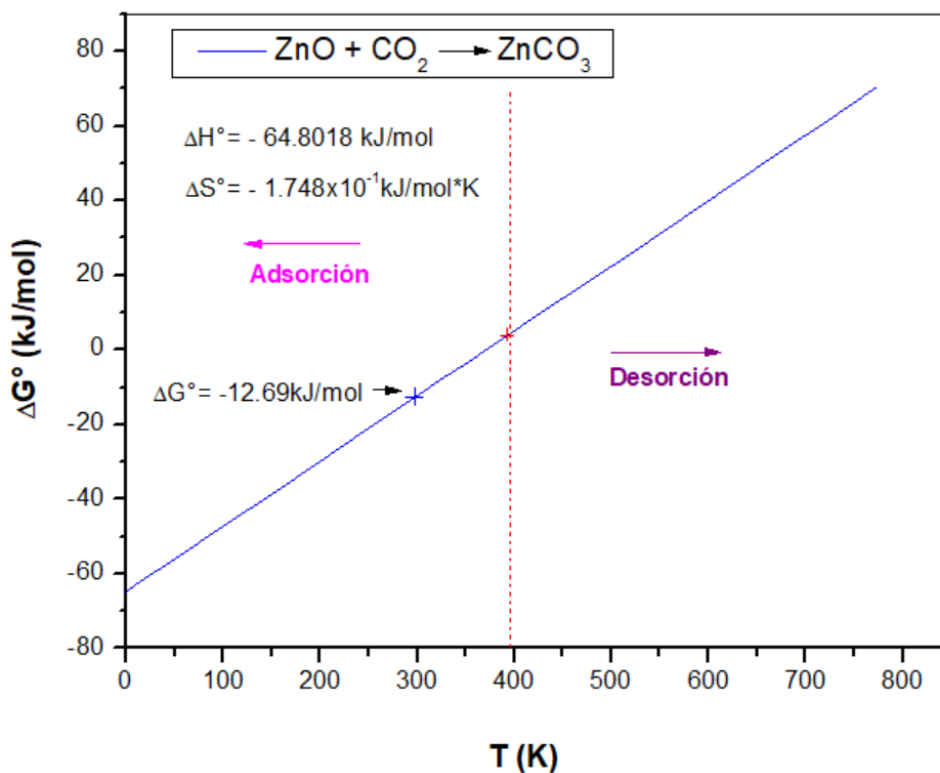


Fig. 7: Comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la adsorción de CO₂ con ZnO

De esta figura podemos determinar que es posible la adsorción a temperatura ambiente. Y el equilibrio de la reacción ($\Delta G^\circ = 0$) la temperatura es de 370.72 K ($\approx 97^\circ\text{C}$) de manera que la limpieza y la desorción deben ser mayores a esta temperatura y con ello se favorezca la desorción.

El TGA (fig. 8) nos muestra que a 300°C el ZnCO_3 se ha degradado a la forma más estable (ZnO), tomándose como temperatura de desorción buscando también no comprometer la estructura del material.

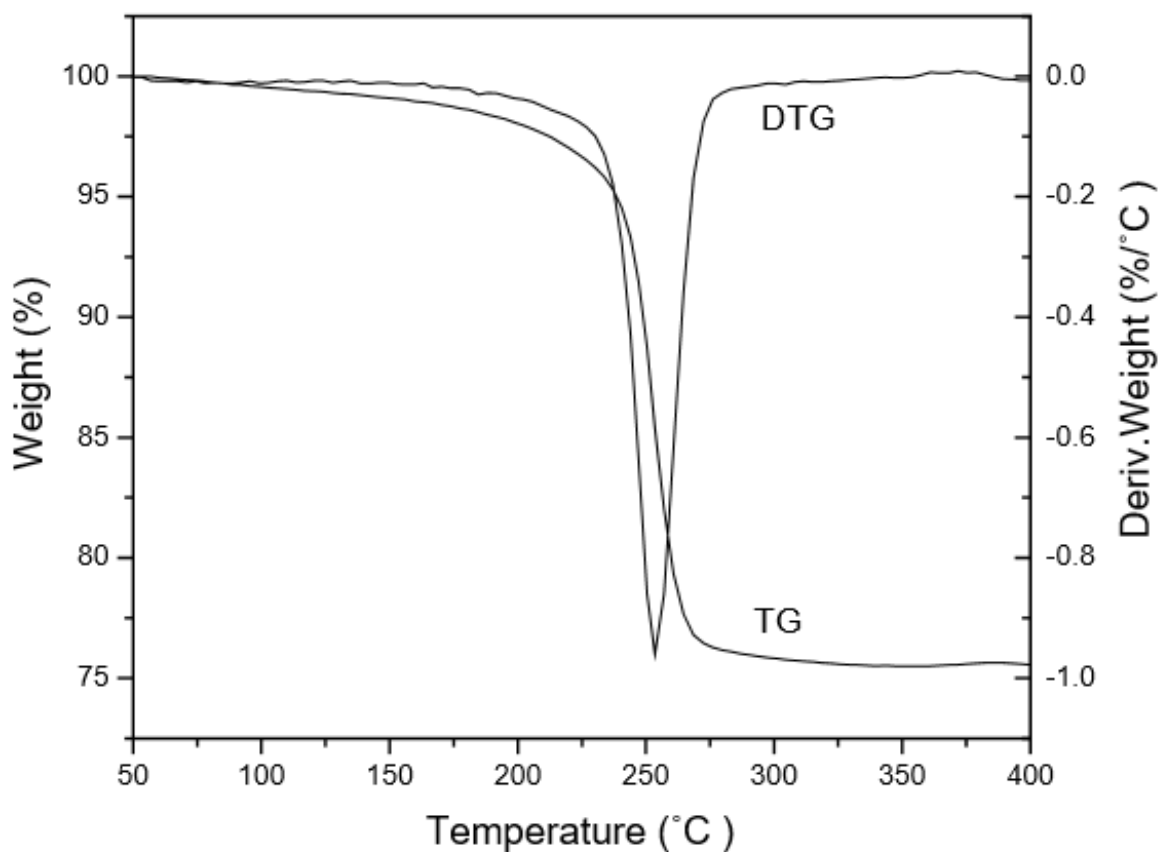


Fig. 8: TGA-DTG del ZnCO_3 , Y. Liu et al. (2004) [68]

Respecto al Na_2CO_3 , inicialmente se tenía contemplado realizar la adsorción por vía húmeda, ya que la reacción es favorable a temperatura ambiente, tal como se muestra en la figura 9.

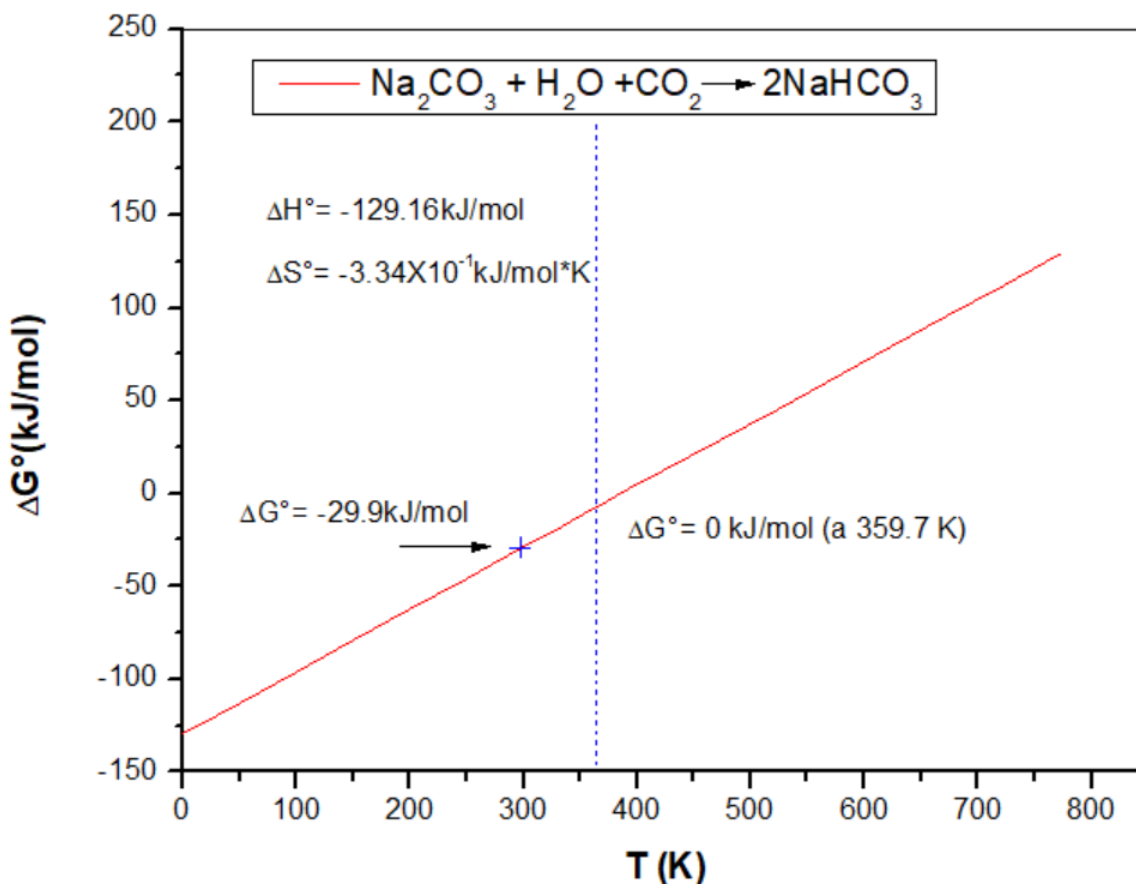
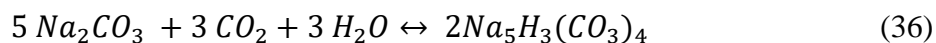


Fig. 9: Comportamiento de la energía libre de Gibbs respecto a la temperatura para la adsorción de CO_2 con Na_2CO_3 (vía húmeda)

Sin embargo, la columna del cromatógrafo es empacada, por lo que se optó por realizar las pruebas de adsorción en seco y evaluar la fisorción del material debida al área superficial y porosidad del material. También se consideró que, por la ruta húmeda, se puede dar una reacción secundaria favoreciendo a la formación de la sal de Wegscheider.



En el caso de la hidrotalcita se seleccionó por las propiedades que presenta su estructura, una amplia área superficial, la facilidad de intercambiar tanto los cationes como los aniones de la estructura y debido al efecto de memoria que presenta, lo cual lo hace un buen candidato como material adsorbente. Cabe mencionar que las hidrotalcitas en este estudio se basaron principalmente en la estructura de la hidrotalcita $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ pero también se

realizaron algunas variaciones adicionando un tercer catión metálico, tomando en cuenta que a temperatura ambiente el N_2 no es quimisorbido por Zn, Ag, Cu, y que la densidad de carga laminar pudiese inducir el momento cuadrupolar del CO_2 . Además de que la presencia de moléculas de H_2O podría favorecer a una quimisorción en el material. Sin embargo, el soporte estructural son los aniones de $(CO_3)^{2-}$ con lo cual no se podría desorber hasta llegar a la temperatura de descarbonatación ($\approx 300\text{ }^\circ C$) se perdería el control, colapsando la estructura y perderse la certeza de que proporción fue quimisorbido y que parte pertenece a la estructura. De tal manera que se recurrió a forzar a que solo se diera la fisorción mediante la deshidratación de las hidrotalcitas a $150\text{ }^\circ C$. A esta temperatura estos materiales se han deshidratado y pueden ser regenerados hidratándolos de nuevo, de acuerdo con lo reportado por Kowalik et al. 2013 estas estructuras (HT con CO_3^{2-}) pueden recuperar su estructura mientras no se excedan los $200\text{ }^\circ C$.

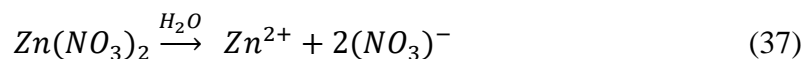
Otros aspectos importantes para considerar en la síntesis de los materiales adsorbentes se refieren a la facilidad con que se puedan sintetizar de tal manera que resulte rentable la utilización de estos materiales para la separación del CO_2 del biogás. Es por ello por lo que se seleccionaron métodos simples. económicos de síntesis, buscando primeramente la calidad de los materiales.

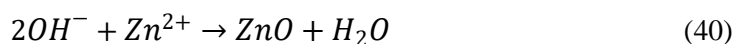
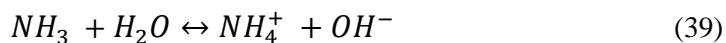
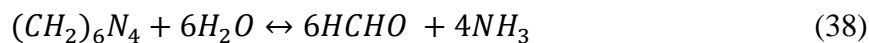
3.1.1.- Síntesis de ZnO por precipitación química

La síntesis de ZnO se realizó mediante precipitación química en un sistema $Zn(NO_3)_2$ / HMT con PEG como agente estabilizante y promotor del crecimiento de nanorods. Los reactivos utilizados para la síntesis fueron:

- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, marca Fermont, grado reactivo.
- Hexametiltetramina (HMT), marca Sigma-Aldrich, grado reactivo.
- Polietilenglicol 400 (PEG 400), marca Sigma-Aldrich, grado reactivo.

El mecanismo de reacción para esta síntesis es el siguiente:





Se prepararon soluciones 0.015 M de $Zn(NO_3)_2$, 0.03 M de HMT y una solución de PEG 10%w se mezclaron a volúmenes adecuados con agua destilada para un volumen total de 100 ml. Para posteriormente ser calentadas en baño térmico a 90 °C durante 3 horas. Se enfrían a temperatura ambiente y luego se centrifugan, filtran, secan y finalmente se calcinan a 400 °C durante 35 min.

Para posteriores síntesis se cambió el PEG 400 por PEG 20 000 para ver el efecto que tiene un PEG de mayor peso molecular. También se modificó el reactivo limitante y se cambió el medio utilizando agua desionizada, para ver los efectos que tenían en la forma de las partículas.

Se calcularon los rendimientos porcentuales de las síntesis. Primeramente, se calculó el rendimiento teórico a partir del reactivo limitante y tomando en cuenta las relaciones estequiométricas de la reacción. Esto nos determina la cantidad de producto que se obtendría si reacciona todo el reactivo limitante. Y teniendo en cuenta que el rendimiento real es la cantidad de producto que se obtiene de la reacción (la masa que se obtuvo al pesarse el producto).

Se calcula el rendimiento porcentual, mediante la siguiente formula:

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100 \% \quad (41)$$

Las muestras se rotularon bajo el código M01 y sucesivos.

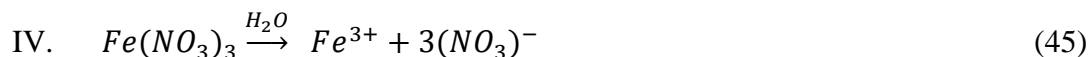
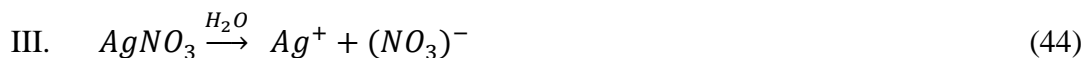
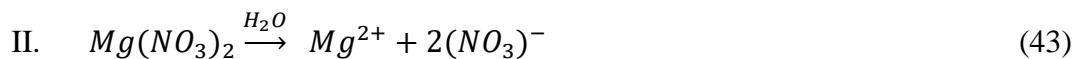
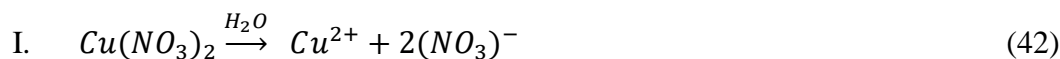
3.1.2.- Síntesis de hidrotalcitas por método de sal-base a pH constante

La síntesis de hidrotalcitas $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ se realizó por el método sal-base a pH constante. Para esta síntesis se prepararon soluciones de nitratos ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.03 M, las cuales se mezclaron a volúmenes adecuados para un volumen total de solución de 30 ml. Posteriormente se gotea una solución de KOH 0.5 M y K_2CO_3 0.5 M, hasta mantener el pH constante de 8.3 por 2 horas. Se enfría a temperatura ambiente para después ser centrifugada, lavada y secada por 24h a 60 °C. Las muestras se rotularon bajo el código H01 y sucesivos.

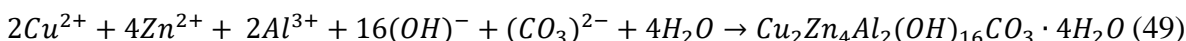
Además de la síntesis de hidrotalcitas $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ también se realizaron síntesis sin contenido de cobre e intercambiando el cobre por otro catión.

Los mecanismos de reacción para esta síntesis son los siguientes:

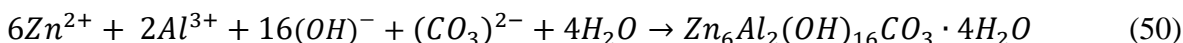
a) Disociación de precursores en solución:



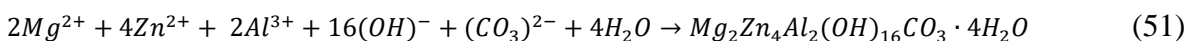
b) Mecanismo de reacción de la hidrotalcita $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



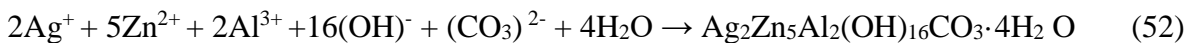
c) Mecanismo de reacción de la hidrotalcita $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



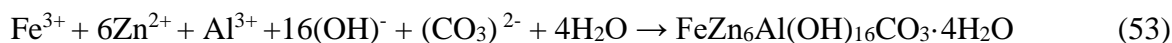
d) Mecanismo de reacción de la hidrotalcita $\text{Mg}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



e) Mecanismo de reacción de la hidrotalcita $\text{Ag}_2\text{Zn}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



f) Mecanismo de reacción de la hidrotalcita $\text{FeZn}_6\text{Al}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



3.1.3.- Síntesis de Na_2CO_3 por método Solvay

Para la síntesis del Na_2CO_3 montamos un sistema de reacción como se muestra a continuación:

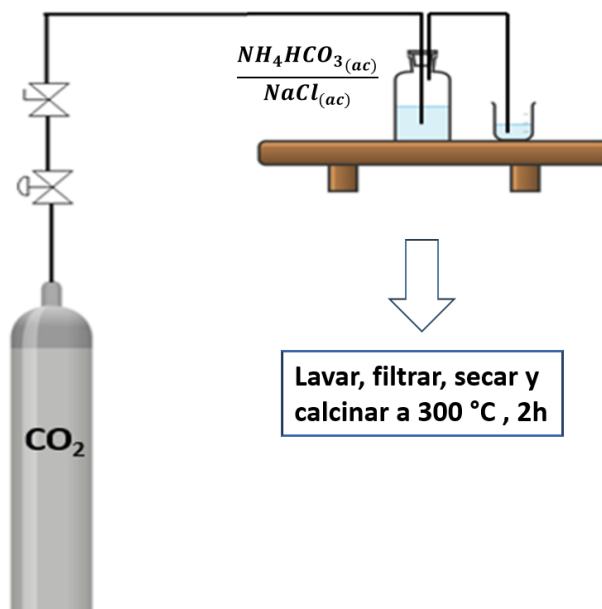


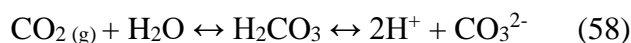
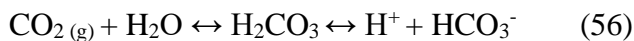
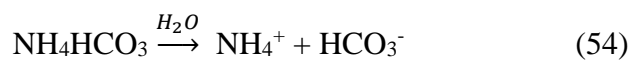
Fig. 10 : Esquema de reacción para la síntesis de Na_2CO_3

Se preparo 30 ml de una solución salina 2.1 M NH_4HCO_3 y 5.5 M NaCl y se colocó en un frasco cerrado como se muestra en la figura 1 y se les hizo pasar CO_2 por 1 h. Después se lava con una solución de agua destilada y filtra a vacío, se seca a 105°C por 3 horas, para finalmente calcinarse a 300°C durante 2 horas.

Las muestras se rotulan bajo el código N01 y sucesivos.

Los mecanismos de reacción para esta síntesis son los siguientes:

Reacciones de disociación:



Reacción global :



3.2.- Caracterización de materiales adsorbentes para captura de CO₂ del biogás

Los materiales sintetizados fueron caracterizados estructural, morfológica y químicamente mediante las técnicas que describiremos a continuación:

3.2.1.- Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos X se sustenta en la ley de Bragg, y nos permite determinar la estructura de nuestros materiales cristalinos. Nos sirve como primer filtro para determinar si obtuvimos el material y la fase que deseábamos sintetizar. Y también nos permite saber las dimensiones, geometría y tamaño del cristal.

La caracterización de las muestras por difracción de rayos X se realizó con un difractómetro Rigaku Ultima IV con ánodo de cobre ($K\alpha = 1.54059 \text{ \AA}$). Que cuenta con una fuente de 40 kV y 40 mA [70].

Las condiciones de difracción para las muestras se describen en la tabla siguiente:

Tabla 1: Condiciones y parámetros de difracción (XRD)

Material	Eje del ángulo	Intervalo de escaneo	Velocidad de escaneo	Modo de operación
ZnO	2θ	$20^\circ < 2\theta < 90^\circ$	2°/min	Bragg-Bentano
HT	2θ	$5^\circ < 2\theta < 100^\circ$	2°/min	Bragg-Bentano
Na ₂ CO ₃	2θ	$10^\circ < 2\theta < 100^\circ$	2°/min	Bragg-Bentano

Para la preparación de las muestras, se molió cada muestra en un mortero de ágata hasta llegar a una consistencia “talco”. Posteriormente se colocó la muestra de manera homogénea y compacta sobre el portaobjeto. Después se lleva al difractómetro (previamente encendido) y se procede con la medición de acuerdo con los parámetros establecidos en la tabla 1.

La identificación de faces, refinamiento y cálculo de tamaño de cristal por el método Halder-Wagner y Hall con corrección del ancho instrumental se utilizó el software del difractómetro PDXL versión 2.1.2.0.

El refinamiento nos permite realizar análisis de tipos cualitativos y cuantitativos a partir de patrones de difracción de rayos x , además de permitir determinar parámetros cristalográficos y microestructurales. En este trabajo se realizaron análisis cuantitativos en las muestras multifase.

Para obtener el valor del ancho instrumental se obtuvo mediante un estándar (Si 640 C) NIST.

Otra manera de calcular el tamaño de cristal es con la ecuación de Scherrer $\beta = \frac{k*\lambda}{FWHM_{(s)}*\cos\theta}$

, donde β , es el tamaño del cristal, k es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}), θ es la posición del pico de difracción y $FWHM_{(s)}$ es el ancho de la altura media del pico de difracción de la muestra. El cual podemos obtener mediante la siguiente formula: $FWHM_{(s)} = FWHM_{(medido)} - FWHM_{(instrumental)}$ [70].

3.2.2.- Caracterización morfológica por microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM nos permite no solo medir la morfología de las partículas de la muestra, sino también nos permite medir propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas de los materiales. Para la caracterización por AFM, se realizó un análisis de la morfología y topografía de las muestras. Las mediciones fueron realizadas en el AFM (modelo Park XE7) del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH.

Para la preparación de las muestras se prepara una solución diluida de la muestra (solvente: etanol) y se pone en baño ultrasónico para dispersar bien las partículas. Después se coloca una gota de solución en un sustrato (limpio) y se seca. A continuación, se coloca en el microscopio y se procede a leer. Las mediciones se realizaron en modo “tapping”. Y las micrografías se midieron de $2\mu m \times 2\mu m$.

3.2.3.- Caracterización elemental por fluorescencia de rayos X (XRF)

La caracterización por fluorescencia de rayos X, nos permite conocer la composición química de una muestra, así como los porcentajes de los elementos que componen la muestra. Por ello, es una herramienta útil en la valoración de la pureza de los materiales.

Para la preparación de la muestra, primero se muele finamente la muestra hasta una consistencia “talco”, posteriormente se coloca sobre el porta muestras de manera homogénea, luego se se cubre con una película de mylar y es presionado contra el sujetador de muestras. Finalmente se coloca en el equipo para ser medido.

El equipo utilizado para esta medición es Rigaku Super mini 200 con ánodo de Pd y una fuente de rayos X de 50 kV y 4 mA, cuenta también con un carrusel porta muestras de 12- posiciones para el análisis automatizado [71].

Las mediciones fueron realizadas en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables de la UNICACH.

3.2.4.- Caracterización por dispersión de luz dinámica (DLS)

La caracterización por DLS nos permite medir el diámetro hidrodinámico de las partículas, considerándolas como partículas esféricas y midiéndolas mediante la intensidad medida debida al movimiento Browniano, de estas mediciones obtenemos el coeficiente de difusión y mediante este podemos obtener el diámetro hidrodinámico a través de la ecuación de Stokes-Einstein [72] :

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad (60)$$

Donde

D: Coeficiente de difusión

k: Constante de Boltzmann

T: Temperatura

η : Viscosidad del medio dispersante

El equipo que se utilizó para estas mediciones fue un analizador de partículas Nano Plus de Particulate Systems (Micrometrics Instruments). El solvente empleado fue agua destilada a 25 °C ($\eta = 0.8878 \text{ cP}$).

3.3.- Evaluación de materiales adsorbentes para captura de CO₂ del biogás

La evaluación de los materiales de adsorción se realizó mediante el desarrollo de una técnica analítica por medio de titulación de una solución de alcalina que se acidifica al absorber el dióxido de carbono que se libera durante la desorción del material adsorbente. De tal manera que se obtiene la concentración de CO₂ adsorbido por el material durante la adsorción el cual se desorbe por temperatura (TSA). También en este apartado se muestra la metodología de validación para dicha técnica.

3.3.1.- Pruebas de adsorción/desorción de materiales adsorbentes por cromatografía de gases

La evaluación de los materiales se realizó mediante el uso del cromatógrafo de gases GC9790II (Zhejiang Fuli Analytical Instruments) con detector TCD. El gas portador empleado fue hidrógeno (grado 5 UAP, Praxair) ya que nos permite hacer análisis más rápidos al reducir los tiempos de retención.

Las pruebas de adsorción se realizaron con una mezcla de CO₂/N₂ durante 50 min a 10 psi con un flujo total de 50 ml/min .

El esquema del sistema de reacción es el que se presenta a continuación en la figura 11.

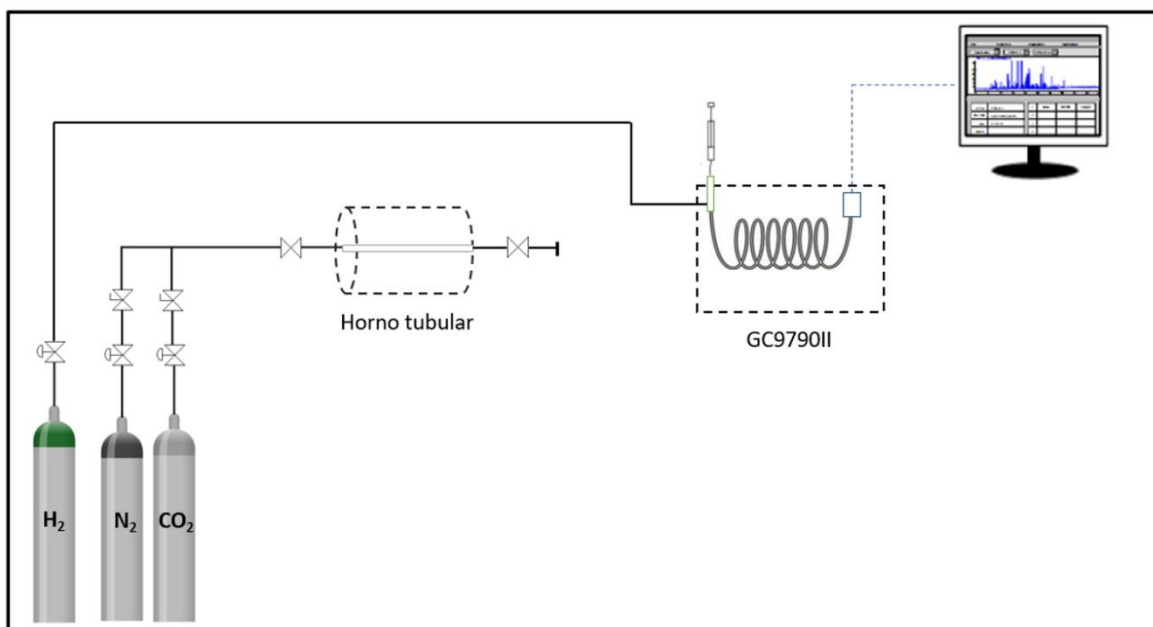


Fig. 11 : Sistema de reacción de evaluación de materiales adsorbentes

El reactor es de tubing de acero inoxidable de ¼" con una relación L/D =102.5, tiene un volumen de 5.15 cm³ . El modo de operación fue a flujo continuo durante la adsorción y por lote en la desorción. Solamente se midió el cambio de concentración durante la desorción (sistema cerrado) debido a razones instrumentales y de fiabilidad. Las longitudes del lecho varían dependiendo el material. Para las evaluaciones solo se evaluaron 3 materiales.

Tabla 2: Dimensiones del lecho

Material	Longitud del lecho (cm)	Volumen del lecho (cm ³)
ZnO (M24)	3.5	0.4398
HT (H03)	3.3	0.4147
Na ₂ CO ₃ (L09)	4	0.5027

- a) **Preparación y limpieza del material:** Se pesan 100 mg de la muestra y se empacan en el reactor tubular, se coloca lana de cuarzo en la entrada y salida del reactor y se monta en línea. Luego procedemos a realizar la limpieza del material adsorbente haciendo pasar N₂ (35 ml/min) a 300 °C por 30 min a 10 psi, para el ZnO y a 100 °C para la hidrotalcita y el Na₂CO₃ (por razones características de los materiales discutidas en otra sección). Luego se conecta la bomba de vacío a la salida y se hace vacío (10min) y se bloquean válvulas. Se deja enfriar a temperatura ambiente.
- b) **Adsorción:** Abrir válvula de N₂ (35 ml/min) a 10 psi y luego abrir la válvula de CO₂ (15 ml/min) a 10 psi durante 50 min a temperatura ambiente. Pasados los 50 min bloquear válvula de CO₂ y encapsular con N₂.
- c) **Desorción:** La desorción de los materiales se realizó en un sistema cerrado, como aparece en la figura 3. Debido a las características de los materiales esta prueba se dividió en dos grupos de estudio.
- I. Quimisorción (ZnO)
 - II. Fisorción (HT, Na₂CO₃)

ZnO:

Se calienta el horno a 300 °C por 18 h tomándose muestras inicialmente cada hora y posteriormente cada 2 horas. Posteriormente se sube la temperatura a 400 °C (para acelerar la reacción) y se toma muestreo cada 2 horas. Para el muestro se utilizó una jeringa para gases serie A-2 marca Supelco.

HT, Na₂CO₃:

Se calienta el horno a 150 °C por 5 horas tomándose muestras cada media hora inicial y posteriormente cada hora.

En todas las muestras se tomó como primera medición una muestra de la atmósfera encapsulada a temperatura ambiente antes del calentamiento. Para asegurarse que no hubiese presencia de CO₂ en la fase gaseosa en el tiempo 0.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de cada uno de los materiales estudiados. ZnO, hidrotalcitas y Na₂CO₃. Contemplándose los resultados de síntesis, caracterización (estructural, morfológica y química) y evaluación de los materiales. Así como una comparación entre técnicas de caracterización y un análisis de los resultados obtenidos.

4.1.- Síntesis

4.1.1.- Síntesis de ZnO por precipitación

En la síntesis de ZnO se buscó la formación de nanorods mediante precipitación directa en un sistema de Zn(NO₃) / HMT/ PEG.

El estudio de esta síntesis contemplo la influencia del PEG en la reacción como agente estabilizante y promotor de crecimiento de nanorods. Así como también se estudió el efecto que el medio acuoso (pH) en que se lleva la reacción tienen efecto sobre el crecimiento de los cristales.

La tabla 3 nos muestra un concentrado de las síntesis realizadas para este estudio. Las condiciones de reacción como temperatura y tiempo de reacción son las mismas para todas las muestras (90 °C durante 3 h).

Tabla 3: Rendimientos de muestras de ZnO

Muestra	Zn(NO ₃) ₂ [M]	HMT [M]	PEG	Rendimiento porcentual [%]	Relación Zn(NO ₃) ₂ / HMT
M10	0.2	0.2	10%v	40.69	1
M11	0.2	0.08	10%v	33.05	2.5
M19	0.015	0.03	10%w	70.52	0.5
† M 20	0.015	0.03	10%w	68.03	0.5
†* M 24	0.015	0.03	10%w	48.32	0.5
* M 25	0.015	0.03	10%w	64.57	0.5

*PEG 20000

† Agua desionizada (pH ≈ 7)

Agua destilada (pH ≈ 5.5)

En la tabla 3 puede observarse que primeramente se buscó ver si había un efecto al cambiar el reactivo limitante de la solución, tal como se observa en las muestras M10 y M11. De manera tal, que para la muestra M10 el reactivo limitante es el $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ y en la muestra M11 el reactivo limitante es la HMT.

Al comparar los rendimientos de estas síntesis podemos ver que el mejor resultado de este grupo fue con el $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ como reactivo limitante, sin embargo, solo se alcanzó un rendimiento del 40.69%.

Para muestras subsecuentes se eligió cambiar la relación $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 / \text{HMT}$ a 0.5, como seguimiento a la investigación realizada por Miki-Yoshida [15], donde se estudió la variación de concentraciones de los precursores y su efecto en la formación de nanorods y tamaño de partícula.

Las concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas se mantuvieron, variándose el PEG y el medio. Con el fin de poder observar cómo influía el pH del medio y el PEG en la durante la cristalización, y poder ver si afecta a la morfología y tamaño de partícula.

Bajo este esquema de síntesis el rendimiento máximo obtenido fue del 70.52% (M19), mientras que el de menor rendimiento fue la muestra M24 con el 48.32 %, sin embargo, esta muestra fue la que presentó una mejoría en la estructura y morfología del material, tal como lo explicaremos en la caracterización de estos materiales.

4.1.2.- Síntesis de hidrotalcitas por método de sal base a pH constante

La síntesis de las hidrotalcitas se llevó por el método sal base a pH constante de 8.3 a una temperatura de 65 °C durante 2 horas, las concentraciones de los iones se mantuvieron en 0.03 M para poder observar el cambio de la estructura de la hidrotalcita $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al adicionarse un tercer metal, sintetizando así hidrotalcitas trimetálicas en base a la estructura $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y ver cómo cambia dependiendo del metal añadido.

Para la síntesis con Ag^+ se realizó también a una concentración de 0.01M ya que a una concentración de 0.03 M está cerca del límite de solubilidad del Ag_2CO_3 , por lo que se favorece a su precipitación.

En la tabla 4 podemos observar las fases obtenidas para cada síntesis, así como la relación del radio iónico de los cationes involucrados que debe encontrarse entre 0 y 1, lo cual nos

indica que las estructuras laminares para todas las síntesis realizadas en este trabajo de investigación son posibles.

Tabla 4: Síntesis de hidrotalcitas por pH constante

Muestra	Metal	Metal [M]	Zn ²⁺	Al ³⁺	Relación radio iónico (MIII/(MII+MIII))	Fase LDH
H03	Cu	0.03	0.03	0.03	Cu/Al: 0.42	Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
H09	-	0.2	0.03	0.03	Zn/Al: 0.4	Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
H13	Mg	0.03	0.03	0.03	Mg/Al:0.43	Mg ₂ Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
H14	Ag	0.03	0.03	0.03	Ag/Al: 0.28	Ag ₂ Zn ₅ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O Ag ₂ CO ₃
H15	Fe	0.03	0.03	0.03	Fe/Al:0.438	FeZn ₆ Al(OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
H17	Ag	0.01	0.03	0.03	Ag/Al: 0.28	AgZn ₄ Al ₂ (OH) ₁₃ CO ₃ *4H ₂ O Ag ₂ CO ₃

La discusión de la identificación de las fases obtenidas en cada síntesis las discutiremos después de la caracterización de estos materiales. Es importante hacer notar que a pesar de estar lejos del límite de solubilidad del Ag₂CO₃ en la muestra H17, se presentó la fase de carbonato de plata.

4.1.3.- Síntesis de bicarbonato de sodio

Para la síntesis del Na₂CO₃ se llevó mediante 3 rutas de reacción. La primera por el método de Solvay, posteriormente se modificó uno de los precursores para lo que sería un método de Solvay modificado y por último se desarrolló una ruta de síntesis distinta al método de Solvay y Le Blanc. Los dos métodos alternos se desarrollaron con el objetivo de sintetizar una muestra monofásica. Debido a que el método Solvay es multifase.

El nuevo método presentó una mejoría al presentarse únicamente la fase de Na₂CO₃ (# PDF: 01-075-6816) mientras que con el método de Solvay presentó además del Na₂CO₃, la fase de halita (NaCl). Que concuerda con lo reportado de este método [26,27]. En la tabla 5 se presenta un análisis cuantitativo de las fases presentes en las muestras sintetizadas por los 3 métodos.

Tabla 5: Cuantitativo de fases en síntesis por distintos métodos (Na₂CO₃)

Método	Fases
Solvay	NaCl: 36.6 % Na ₂ CO ₃ : 63.4 %
Solvay modificado	Na ₂ CO ₃ * H ₂ O:19.9 % Na ₂ CO ₃ :80.1 %
Nuevo método	Na ₂ CO ₃

4.2.- Caracterización

4.2.1.- Caracterización estructural por difracción de rayos X (XRD)

4.2.1.1.- ZnO

En los resultados obtenidos por XRD se puede observar cómo se obtiene una única fase (zincita), la cual está indexada bajo la tarjeta #PDF: 01-080-0075.

La Fig. 12 muestra los difractogramas de las muestras M10, M11, M19, M20, M24, y M25.

En ésta se puede observar las reflexiones características del ZnO [73].

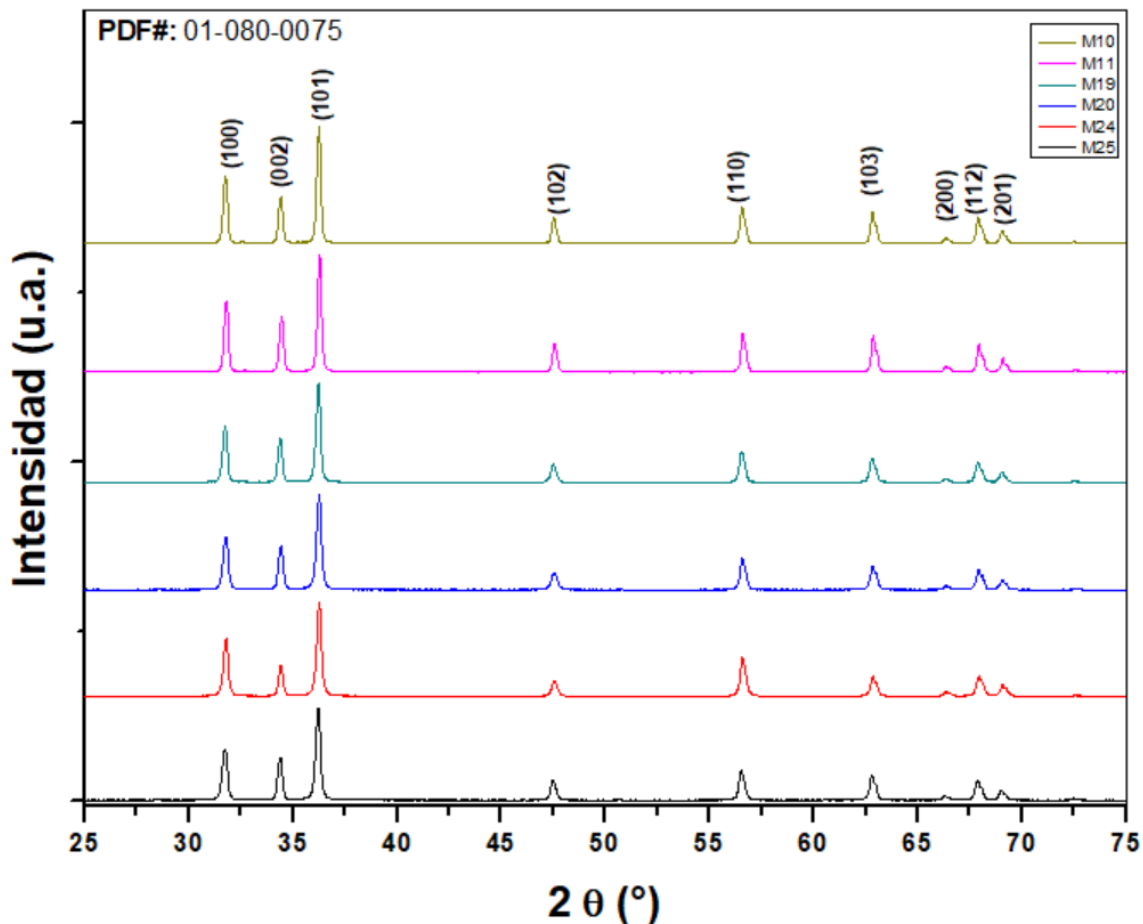


Fig. 12 : Difractogramas de rayos X de las muestras de ZnO

Se realizó un refinamiento de las muestras mediante el PDXL y se calculó el tamaño de cristal mediante los métodos Halder-Wagner y Hall con corrección debida al ancho instrumental.

En la tabla 6 se muestran los tamaños de cristal de las muestras obtenidos por ambos métodos.

Los refinamientos realizados presentaron un buen ajuste ya que el Rwp (Residual whole partner) fue menor a 10 % , mientras que la χ^2 está alrededor de 2, lo que nos indica que el patrón de difracción experimental se acopló muy bien con el modelo, permitiéndonos medir

con mayor precisión los parámetros de red obtenidos a través del refinamiento. También podemos ver que la relación c/a presenta un valor cercano al valor ideal para la HCP 1.633.

Tabla 6: Tamaño de cristal de muestras de ZnO

Muestra	Tarjeta	Tamaño de cristal		Refinamiento Rietveld (PDXL)		
		Halder-Wagner (nm)	Hall (nm)	Parámetros de red		
				a	c	c/a
M10	01-080-0075	65	61.1	3.2503	5.2069	1.6020
M11	01-080-0075	65.2	51.4	3.2503	5.2069	1.6020
M19	01-080-0075	49.3	48.2	3.2498	5.2068	1.6022
† M 20	01-080-0075	39.9	39.4	3.2498	5.2069	1.6022
†*M 24	01-080-0075	41.9	40.6	3.2499	5.2067	1.6021
*M 25	01-080-0075	43.1	39.5	3.2501	5.2066	1.6020

*PEG 20000

† Agua desionizada (pH ≈ 7)

Agua destilada (pH ≈ 5.5)

Las muestras M10 y M11 presentaron los mayores tamaños de cristal, mientras que el resto de las muestras presentaron tamaños menores a 50 nm. La muestra con menor tamaño de cristal fue la M20. Al comparar las muestras M19 y M20 donde la única variación es debida al medio podemos ver que en agua desionizada se favoreció un crecimiento menor del cristal en 10 nm aproximadamente. Mientras que al comparar la muestra M20 y M24, donde ambas se desarrollan en un medio neutro (agua desionizada) y solo varían en el PEG utilizado se puede ver que es muy pequeña la diferencia en el tamaño de cristal, siendo ligeramente mayor en la síntesis con el PEG 20000 de mayor peso molecular (M24). Sin embargo, al comparar las muestras M24 y M25 donde ambas síntesis se realizaron con PEG 20000 y solo varió el medio no se vio una diferencia remarcable entre ambas síntesis.

Todo esto nos denota que es mayor la influencia del pH del medio en la síntesis que el peso molecular del PEG. Y que a pH neutros se favorece un menor tamaño de cristal. Sin embargo no hay que descartar el efecto que tiene el PEG en el tamaño de cristal, ya que al comparar las muestras M19 y M25 que se desarrollaron en un medio ligeramente ácido, se puede ver que el PEG 20 000 redujo el tamaño de cristal.

4.2.1.2.- Hidrotalcitas

Los difractogramas de las hidrotalcitas (fig. 13) muestran claramente una fase presente en las muestras H03, H09, H13 y H15. Mientras que las muestras H14 y H17 en las que se adicionó plata resultaron ser multifase.

La estructura base $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ correspondiente a la muestra H09 quedó indexada con la tarjeta #PDF: 00-038-0486. Las reflexiones características de esta fase se encuentran señaladas en la fig. 8. Siendo el plano (003) el plano basal de estas estructuras. Todas las estructuras se catalogaron como del poli tipo 3 R (poli tipo de LDH correspondiente a la hidrotalcita).

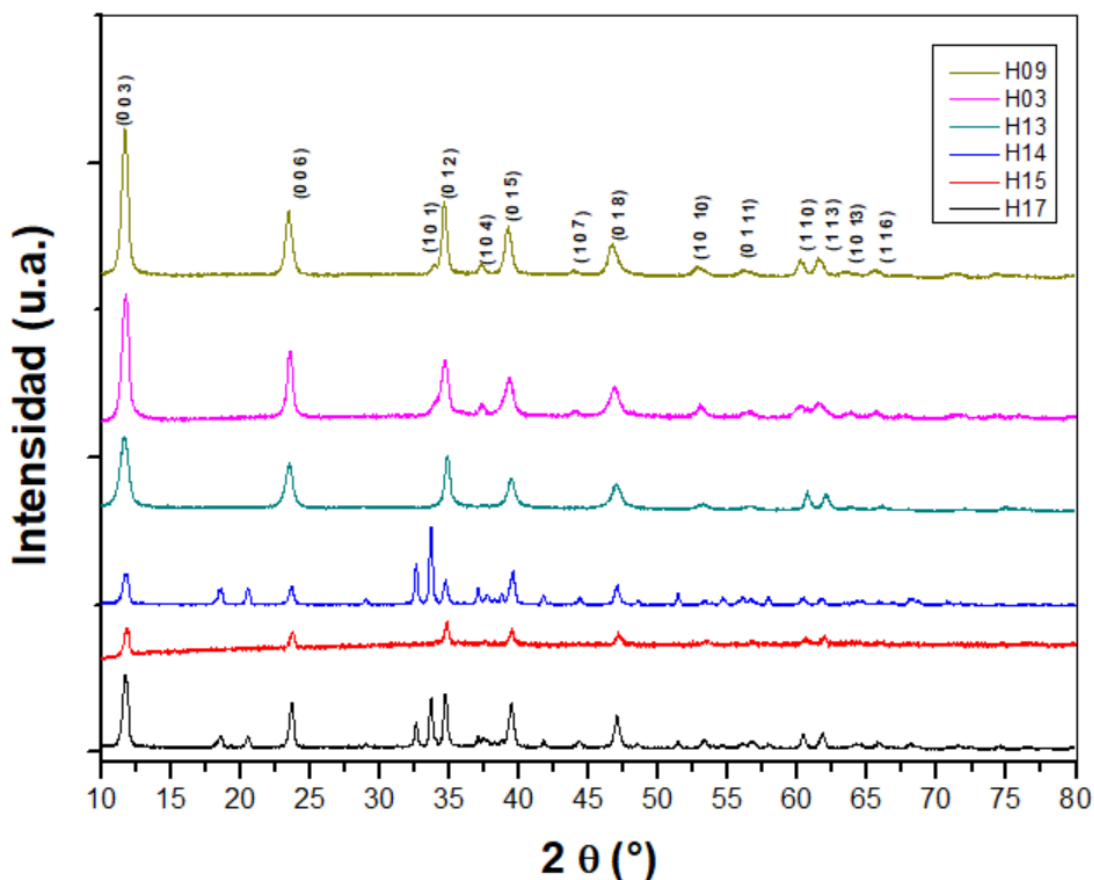


Fig. 13: Difractogramas de rayos X de las muestras de hidrotalcitas.

Es importante hacer notar que la fase $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (#PDF: 00-038-0486) y $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (#PDF: 00-038-0487) son las únicas que se encuentran en la base de datos PDF-2/4 del PDXL y otras bases de datos, por lo que para las otras muestras se crearon las estructuras basados en la estructura $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (#PDF: 00-038-

0486), bajo la premisa que la estructura no tiene grandes cambios estructurales. Esto debido a que estas son estructuras laminares tipo brucita, donde las capas catiónicas se encuentran conformadas por los cationes metálicos, los cuales producen pequeñas distorsiones del cristal como expondremos más adelante. Sin embargo, la composición química de estas láminas varía.

En la fig. 14 se muestran las tarjetas de las tarjetas (#PDF: 00-038-0486 y #PDF: 00-038-0487). Como puede observarse su composición química es diferente pero la estructura cristalográfica es bastante similar al presentar el mismo grupo espacial, parámetros de red muy similares, las mismas reflexiones en ángulos e intensidades muy similares.

# Tarjeta: 00-038-0486				# Tarjeta: 00-038-0487			
Fórmula: $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ Grupo espacial: R-3m (166) Parámetros de red: a= 3.0760 , c= 22.8000 $\alpha=\beta= 90^\circ$, $\gamma=120^\circ$				Fórmula: $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ Grupo espacial: R-3m (166) Parámetros de red: a= 3.0720 , c= 22.6200 $\alpha=\beta= 90^\circ$, $\gamma=120^\circ$			
2 θ	d (Å)	I	(hkl)	2 θ	d (Å)	I	(hkl)
11.64	7.596	100	(003)	11.75	7.525	100	(003)
23.39	3.8	44	(006)	23.58	3.77	43	(006)
33.88	2.644	9	(101)	33.93	2.64	8	(101)
34.56	2.593	42	(012)	34.62	2.589	41	(012)
37.25	2.412	11	(104)	37.38	2.404	9	(104)
39.15	2.299	33	(015)	39.26	2.293	35	(015)
43.87	2.062	5	(107)	44.07	2.053	5	(107)
46.64	1.946	30	(018)	46.89	1.936	29	(018)
52.81	1.732	11	(1010)	53.11	1.723	10	(1010)
56.18	1.636	5	(0111)	56.55	1.626	5	(0111)
60.11	1.538	13	(110)	60.24	1.535	12	(110)
61.48	1.507	15	(113)	61.57	1.505	15	(113)
63.49	1.464	5	(1013)	63.83	1.457	4	(1013)
65.44	1.425	7	(116)	65.55	1.423	6	(116)

Fig. 14: Tarjetas de las estructuras fase $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ y $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

Las estructuras encontradas fueron catalogadas bajo el poli tipo 3 R, presentado en el grupo espacial R-3m (166). En estructuras de este poli tipo el parámetro c es igual a 3 veces la distancia del plano basal (003), y esta distancia está en función del anión presente entre láminas, para el carbonato se tiene reportado una distancia de entre 7 y 8 Å.

En la tabla 7 podemos ver las distancias del plano basal (003), así como los parámetros de red de las muestras:

Tabla 7: Parámetros de red hidrotalcitas

Muestras	$d_{(003)}$ [Å]	$d_{(110)}$ [Å]	$a = 2d_{(110)}$ [Å]	$c = 3d_{(003)}$ [Å]	Refinamiento Rietveld (PDXL)		$c/d_{(003)}$
					Parámetros de red		
					a [Å]	c [Å]	
H03	7.5524	1.5336	3.0672	22.6572	3.0714	22.706	3.0065
H09	7.5939	1.5403	3.0806	22.7817	3.0805	22.782	3
H13	7.5765	1.526	3.052	22.7295	3.0545	22.59	2.9816
H14	7.508	1.5311	3.0622	22.524	3.0663	22.545	3.0028
H15	7.4898	1.5283	3.0566	22.4898	3.0609	22.521	3.007
H17	7.4932	1.532	3.064	22.4796	3.0622	22.518	3.0051

Como se puede observar las muestras guardan la relación $c/d_{(003)} \approx 3$, lo cual concuerda con este poli tipo (3 R, LDH-HT) y las distancias del plano basal (003) concuerdan con lo reportado para estos compuestos con aniones carbonato en sus espacios interlaminares.

El parámetro de red “a” nos dice la distancia entre los metales y esta distancia depende de los metales que contienen las láminas. En la fig.15 vemos como varían las distancias de “a” para cada muestra. Mientras que en la fig.16 se pueden ver los radios iónicos de los cationes. De tal manera que podemos ver su relación.

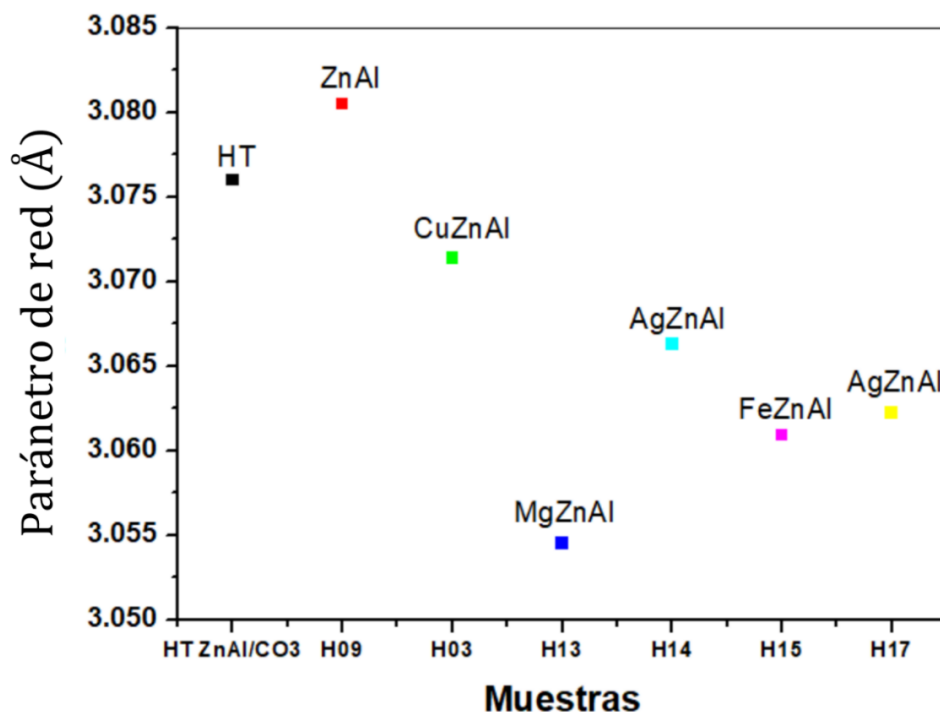


Fig. 15. Parámetro de red “a” de las muestras HT

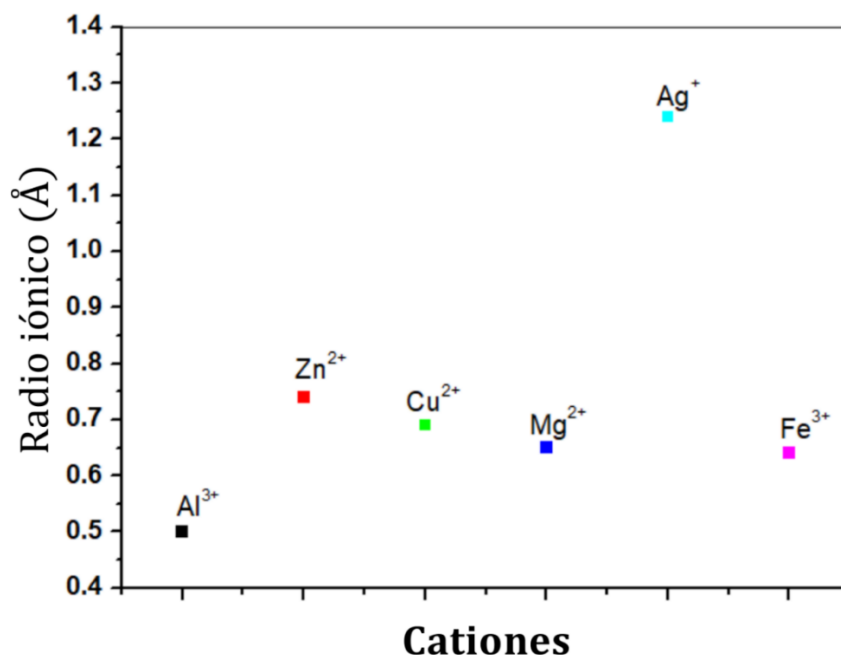


Fig. 16: Radios iónicos de los cationes

Al comparar la figura 15 y 16, podemos observar cómo la distancia del parámetro de red “a” aumenta con el radio iónico para cationes de misma valencia ($Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+}$), este efecto lo podemos ver claramente en las muestras H09, H03 y H13.

También podemos ver en las muestras H13 y H15, que si bien los cationes de Mg^{2+} y Fe^{3+} son de radios iónicos similares hay un efecto debido a la carga. Ya que entre más electropositivo sea el catión, mayor será la repulsión entre cationes lo que conlleva a un aumento de la distancia de “a”.

En las muestras con plata podemos ver que, la muestra con mayor contenido de plata presentó un mayor desplazamiento de “a”, esto debido a la concentración de este catión en las láminas y a su radio iónico.

El tamaño de cristal de las muestras se obtuvo por Halder-Wagner y Hall, ajustándose mejor al método Halder-Wagner, como se muestra en la tabla 8, que se presenta a continuación:

Tabla 8: Tamaños de cristal de las hidrotalcitas

Muestra	Halder-Wagner (nm)	Hall (nm)
H03	17.1	20.5
H09	15.4	18.7
H13	10.5	17.7
H14	19.1	24.1
H15	22.4	36.4
H17	19.9	22.8

4.2.1.3.- Na_2CO_3

En la fig. 17 se pueden ver los difractogramas de las tres rutas de síntesis realizadas. Ruta 1 (Solvay, N01), Ruta 2 (Solvay modificado), Ruta 3 (propia). La fase de natrita contiene varios picos de difracción, por lo que para efectos de visualización solo se marcaron los más intensos.

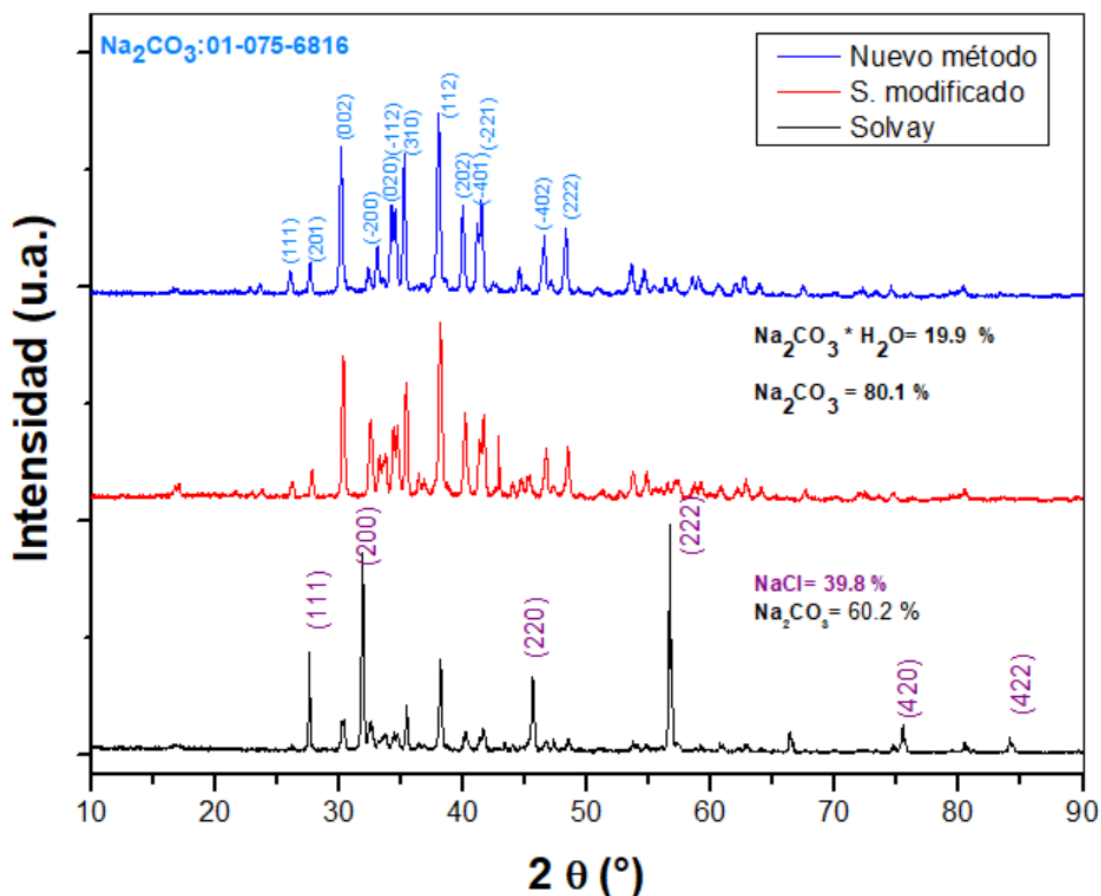


Fig. 17: Muestras de Na_2CO_3 por diferentes rutas de síntesis

Como podemos ver en todas las rutas de síntesis se logró sintetizar la fase de Na_2CO_3 , sin embargo, en la Ruta 1 (Método de Solvay) se ve la presencia de la fase “Halita” (NaCl). La cual es común encontrar en esta ruta de síntesis, por lo cual se modificó el precursor para la fuente de núcleos Na^+ , sin presencia de cloruros (Cl^-) y evitar que precipitara esta fase.

Aunque la ruta 2 y 3 demostraron presentar la fase de natrita (Na_2CO_3) se puede ver una mejoría en la ruta 3 al solo presentar la fase de natrita (# PDF: 01-075-6816).

En la tabla 9 podemos observar que el menor tamaño de cristal lo presentó la ruta 3. De tal manera que podemos de ver de manera más clara la mejoría de la ruta de síntesis.

Tabla 9: Tamaños de cristal de las muestras de Na_2CO_3

Método	Muestra	Hall (nm)
Solvay	<i>N01</i>	56.9
Ruta 2	<i>NL05</i>	60.6
Ruta 3	<i>L09</i>	52.3

4.2.2.- Caracterización morfológica por AFM

4.2.2.1.- ZnO

En la caracterización morfológica por AFM podemos ver un efecto más directo sobre cómo afecta el medio y el tipo de PEG en la formación de nanorods y en la morfología de los granos.

La fig. 18 nos muestra que, en un medio ligeramente ácido, utilizando agua destilada ($\text{pH} \approx 5.5$), refiriéndonos a la muestra M19 las partículas siguen un patrón más similar a láminas puntiagudas, y presentando una mayor variedad de formas, además de presentar tamaños de grano mayores que en medio neutro (M20). En contraste la muestra M20 presenta un mayor orden y un crecimiento 1D que da una imagen de una formación de nanorods. De esta manera vemos una mejoría en la morfología con el cambio de medio. Sin embargo, manteniendo el mismo medio y cambiando el PEG podemos ver una formación más definida y un tamaño de grano menor (M24).

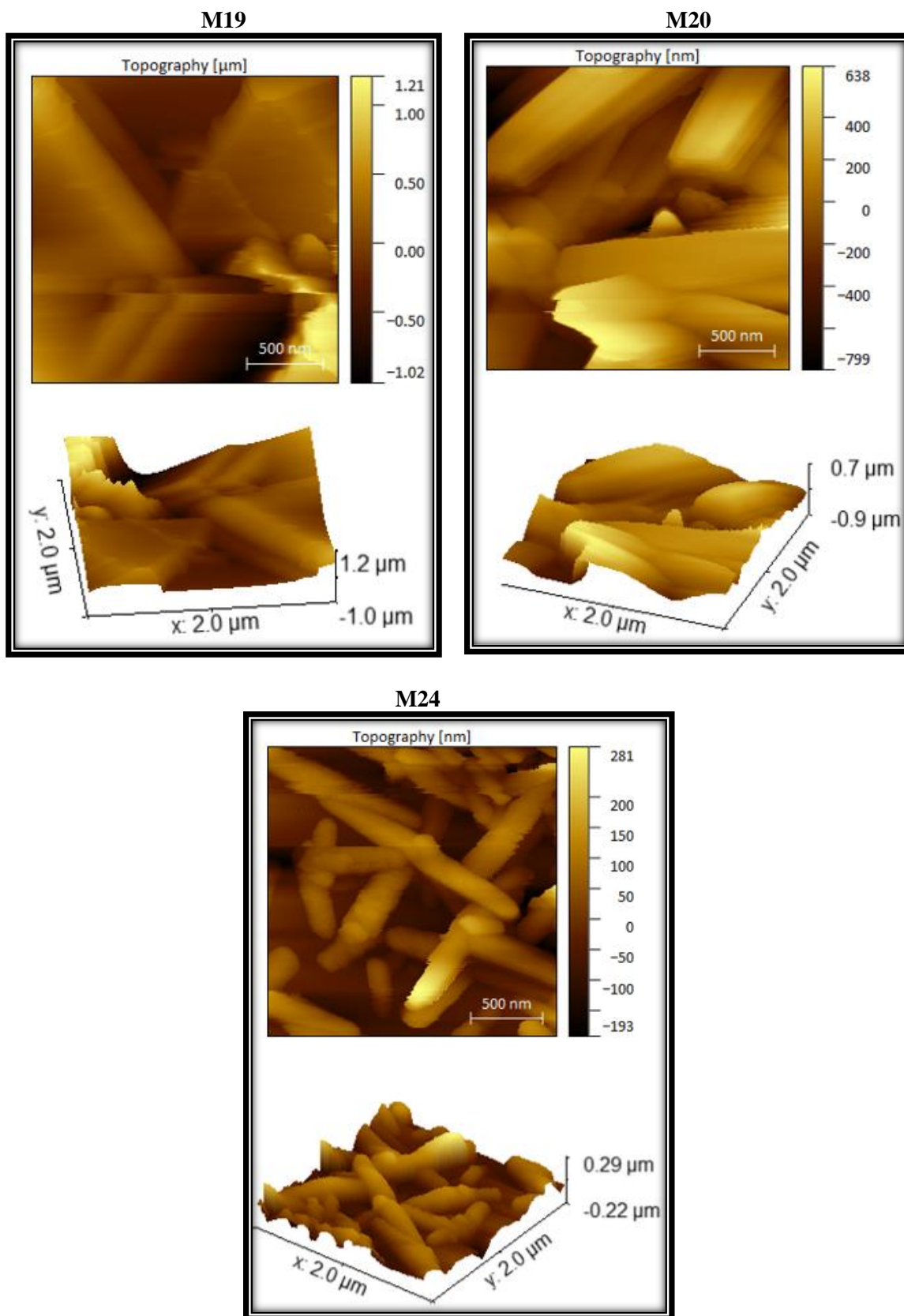


Fig. 18: Micrografías AFM de muestras de ZnO

A diferencia de lo encontrado por Zhengquan Li et al. donde obtuvieron partículas esféricas con un PEG 10000 en un sistema de $Zn(CH_3COO)_2$, donde concluyen que entre mayor sea el peso molecular del PEG utilizado, tenderán a formarse partículas esféricas, las cuales aumentarían de tamaño conforme aumenta de peso molecular el PEG utilizado.

En cambio, para este sistema vemos que no ejerce tal efecto, sino que favorece a la formación de nanorods y partículas más pequeñas. Esto nos demuestra que, aunque el PEG ejerce un efecto sobre la superficie del material favoreciendo un crecimiento en una dirección no determina por completo su forma. Otros aspectos deben ser considerados como la temperatura de síntesis.

Tabla 10: Datos estadísticos de muestras de ZnO

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Área superficial (μm^2)	Altura máx. (nm)	Profundidad máx. (nm)
M19	242.7	11.63	1205	1023
M20	206.3	10.41	669	915
M24	59.48	7.183	288	223.1

4.2.2.2- Hidrotalcitas

Las micrografías de AFM de las muestras de hidrotalcitas (fig. 19 y fig. 20) nos muestran como la forma de los granos se asemeja más a bloques los cuales son más pequeños en unas muestras que otras y tienden a aglomerándose, dando una impresión de racimos.

En estas micrografías se puede ver como el material base $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (H09) es el material que presentó un mayor tamaño de grano a pesar de no ser el de mayor tamaño de cristal, mientras las muestras con menor tamaño de grano fueron las muestras con Cu (H03) y Mg(H13). Esto nos denota que el papel que juega el metal adicionado a las láminas catiónicas.

En el caso de la muestra H13 verificar que presenta un tamaño de grano pequeño, lo cual podemos remontar a la formación del cristal, ya que fue la muestra que presentó el menor tamaño de cristal. Esto lo podemos atribuir a la disminución de radios de Zn sustituidos por Mg, lo cual afecta de manera directa al tamaño de cristal hasta llegar al de partícula.

De igual manera la muestra con plata (H14) mostró granos de gran tamaño lo cual también puede atribuirse al radio iónico de la plata Ag^+ , sin embargo, para las muestras con plata se debe considerar también la presencia de Ag_2CO_3 y cómo afecta en los resultados de tamaño de partícula como se ve en la caracterización por DLS.

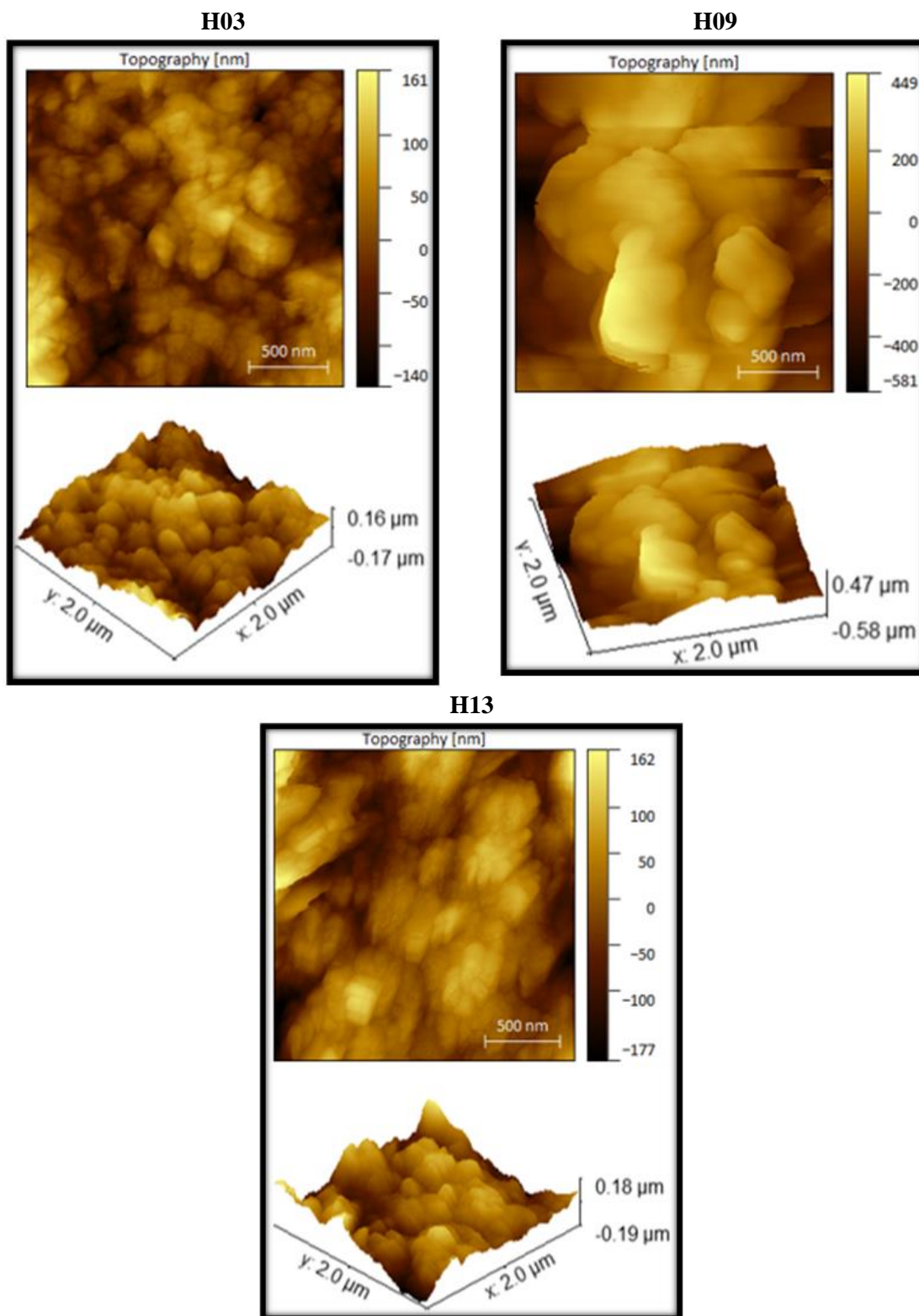


Fig. 19: Micrografías hidrotalcitas (H03,H09,H13) por AFM

H14

H15

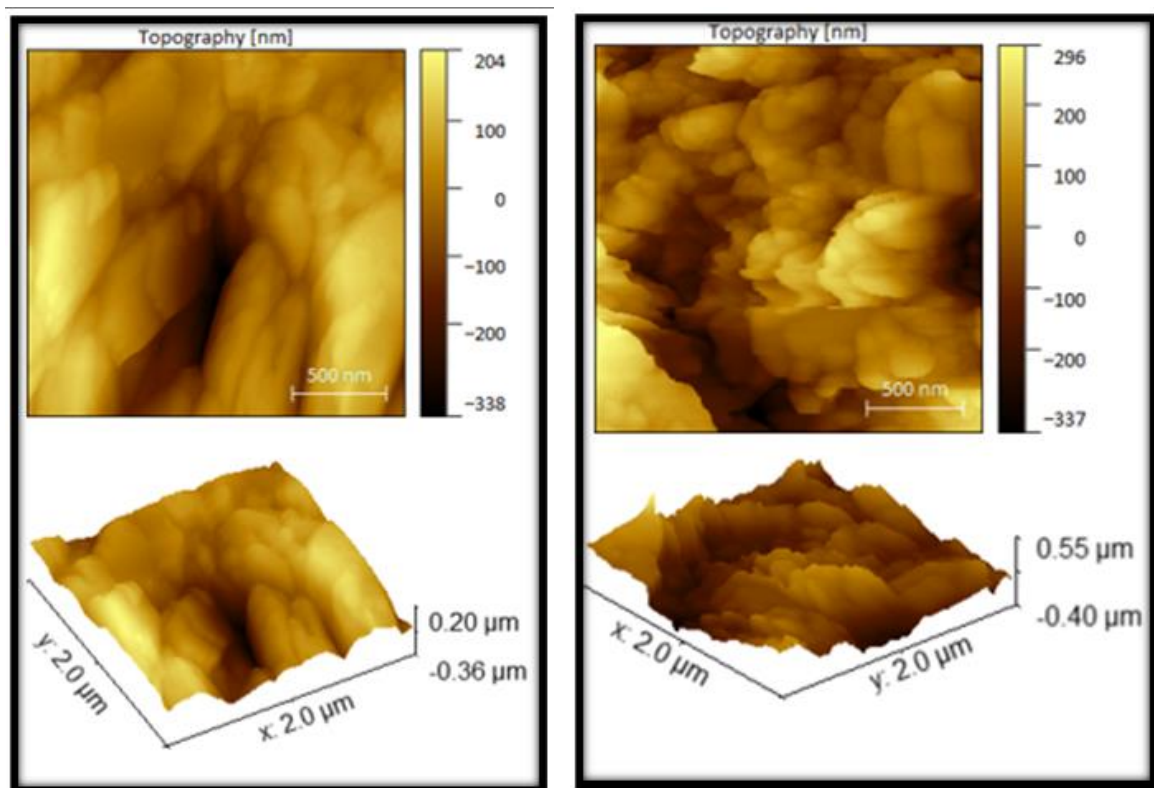


Fig. 20: Micrografías hidrotalcitas (H14 y H15) por AFM

Para un mayor entendimiento del tamaño de grano se ve la necesidad de medir el potencial Z de estos materiales, de manera que podamos entender el papel que está desempeñando el metal adicionado en el crecimiento del cristal.

Es evidente que con la evidencia presentada en este estudio los factores principales a considerar son el radio iónico, valencia, y concentración. Sin embargo, es necesario medir el potencial z a fin de poder medir de manera más minuciosa la aglomeración de estos materiales.

En la tabla 11 podemos ver los datos estadísticos como rugosidad promedio, área superficial, altura y profundidad máxima. Lo cual nos puede dar una idea de las dimensiones de los granos, sin embargo, esto depende de la cantidad de muestra y del área de muestra seleccionada en la medición.

Tabla 11: Datos estadísticos hidrotalcitas (AFM)

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Área superficial (μm^2)	Altura máx. (nm)	Profundidad máx. (nm)
H03	38.54	5.384	156.4	157.9
H09	164.2	7.955	442.7	538.7
H13	52.79	5.544	241.9	235.8
H14	71.38	5.364	204.8	361.5
H15	90.3	7.695	547.6	400.4

4.2.3.- Caracterización química por fluorescencia de rayos X (XRF)

4.2.3.1.- ZnO

En el análisis cuantitativo químico por fluorescencia de rayos X, podemos ver que nuestras muestras son de alta pureza (> 99%), y solo presentaron pequeñas impurezas debidas a la pureza de los precursores. En la tabla 12 las podemos ver cuantificadas.

Tabla 12: Composición porcentual en masa de muestras de ZnO

Compuesto	Composición porcentual en masa (%)		
	M19	M20	M24
ZnO	99.1624	99.1642	99.4644
K ₂ O	0.3146	0.2735	0.1762
SiO ₂	0.2882	0.2178	0.203
SO ₃	0.1209	0.304	0.1117
Fe ₂ O	0.0632	-	-
Co ₂ O	0.0506	-	-
Cl	-	0.0406	-
CaO	-	-	0.0448

4.2.3.2- Hidrotalcitas

La caracterización por fluorescencia en hidrotalcitas, aporta información complementaria de la composición de las láminas que conforman la estructura.

Como se expuso anteriormente, la estructura básica que siguen las hidrotalcitas que preparamos es del poli tipo 3 R, donde nuestra estructura básica es $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, donde un tercer metal hará una sustitución de estos metales (análogo a dopar las láminas). De tal manera existen hidrotalcitas trimetálicas como la de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, para las muestras que preparamos los modelos no se encuentran en la base del PDF2-4 actual, es por ello por lo que aún teniendo una estructura base es necesario tomar en cuenta las proporciones en las que se encuentra cada elemento.

Dado que el equipo no puede medir las concentraciones de C,H,O, se hace un cálculo aproximado de la formula empírica, siguiendo la formulación de la estructura básica, y considerando el balance de cargas para proponer las relaciones que se adapten, considerando otros escenarios posibles partiendo de la relación metálica.

En la tabla 13 podemos ver los resultados obtenidos de la concentración de los metales en la muestra, así como los moles presentes de cada metal, y las fórmulas propuestas. Posteriormente se analiza cada caso a detalle.

Tabla 13: Fórmulas empíricas propuestas (hidrotalcitas)

Muestra	Composición % masa (laminas catiónicas)		# n M	Fórmula empírica	Fórmula propuesta
	Zn	Al			
H03	Zn	34.456	Cu _{0.56} Zn _{0.53} Al _{0.21}	Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O Cu ₃ Zn ₃ Al (OH) ₁₃ CO ₃ *4H ₂ O	Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
	Al	5.7067			
	Cu	35.508			
H09	Zn	51.752	Zn _{0.79} Al _{0.55}	Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ *3H ₂ O	Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
	Al	14.891			
H13	Zn	39.219	Mg _{0.6} Zn _{0.57} Al _{0.46}	Mg Zn ₅ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O Mg ₂ Zn ₃ Al ₃ (OH) ₁₇ CO ₃ *4H ₂ O	Mg ₂ Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
	Al	15.349			
	Mg	11.114			
H14	Zn	27.674	Ag _{0.5} Zn _{0.42} Al _{0.14}	Ag Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₃ CO ₃ *4H ₂ O Ag ₄ Zn ₃ Al (OH) ₁₁ CO ₃ *4H ₂ O	Ag ₂ Zn ₅ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
	Al	3.8782			
	Ag	53.649			
H17	Zn	46.353	Ag _{0.18} Zn _{0.71} Al _{0.42}	Ag Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₅ CO ₃ *4H ₂ O	Ag ₂ Zn ₅ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *4H ₂ O
	Al	11.001			
	Ag	19.789			

Al analizar todos los compuestos se puede ver que el C solo aporta una pequeña fracción a la masa molar de los compuestos, seguido del H, moléculas de agua, sin embargo, el oxígeno relacionado a los grupos hidroxilos contribuyen a una fracción importante de la masa molar. En el caso de la muestra con cobre (H03), primeramente, se analizó la estructura con la que se cuenta en la base de datos del PDF 2-4 es la Cu₂ Zn₄ Al₂(OH)₁₆ CO₃*4H₂O (00-038-0487). Podemos ver en la fig. 21 que la relación entre Zn/Al es muy similar a lo leído por el equipo, sin embargo, es evidente que el cobre se halla en mayor proporción de la fracción correspondiente para este compuesto. Mientras que los otros compuestos se adaptan mejor. La muestra H09 (fig. 22) se ajusta bien a la sugerida en la base de datos del PDF (Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃*4H₂O). Para la muestra H13 (fig.23) se observó que la estructura que se adoptó mejor al contenido de metales en la muestra fue Mg₂Zn₄ Al₂(OH)₁₆ CO₃*4H₂O.

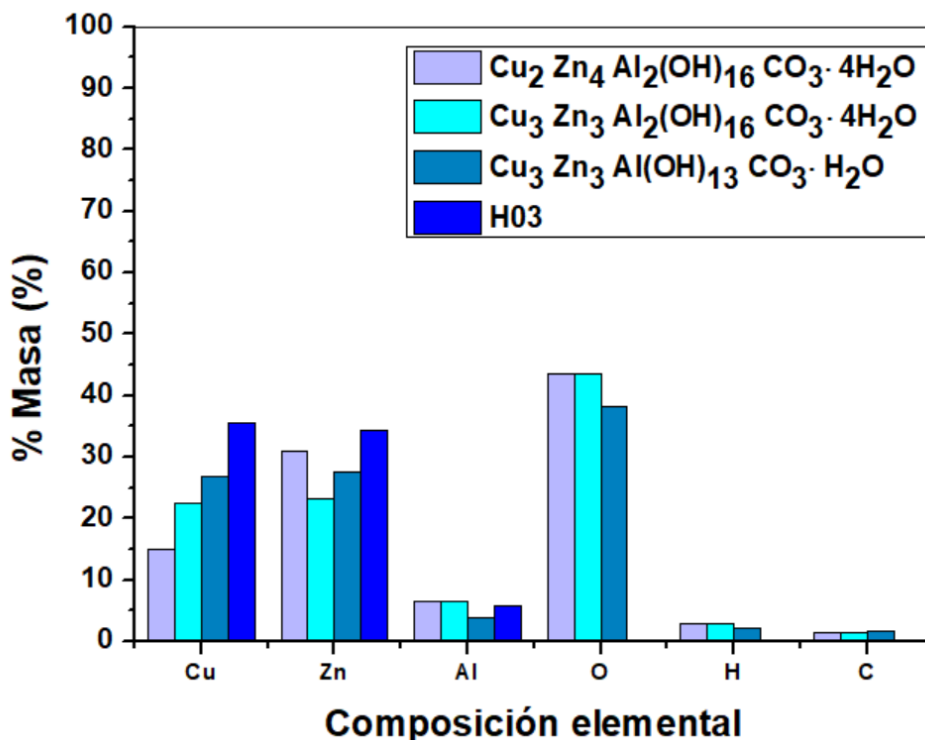


Fig. 21: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H03)

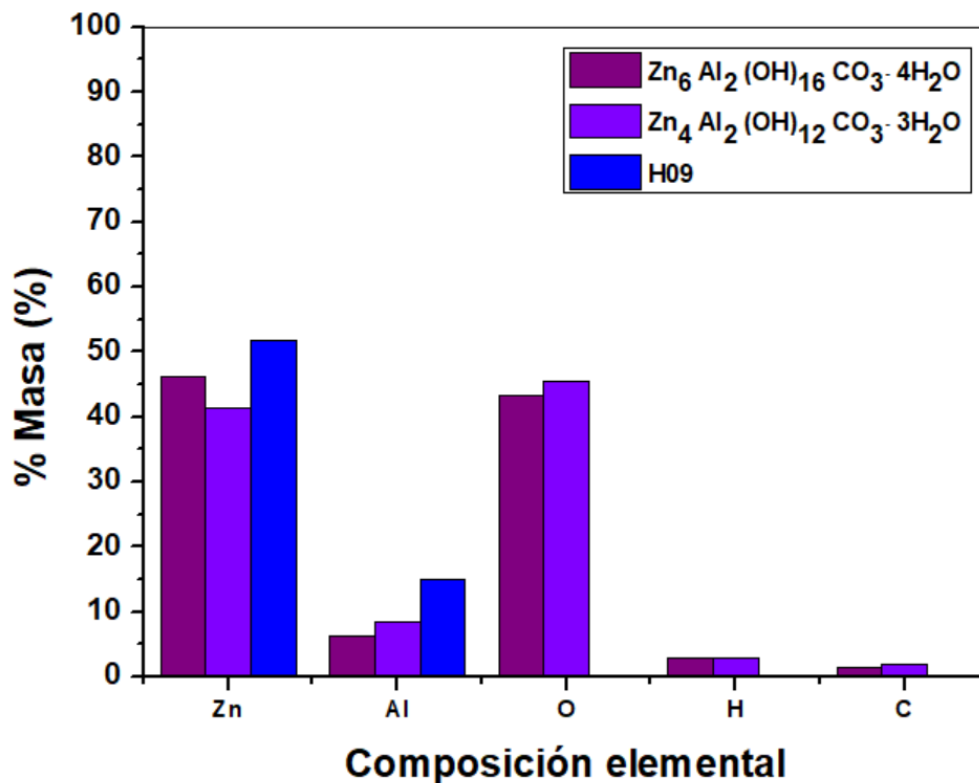


Fig. 22: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H09)

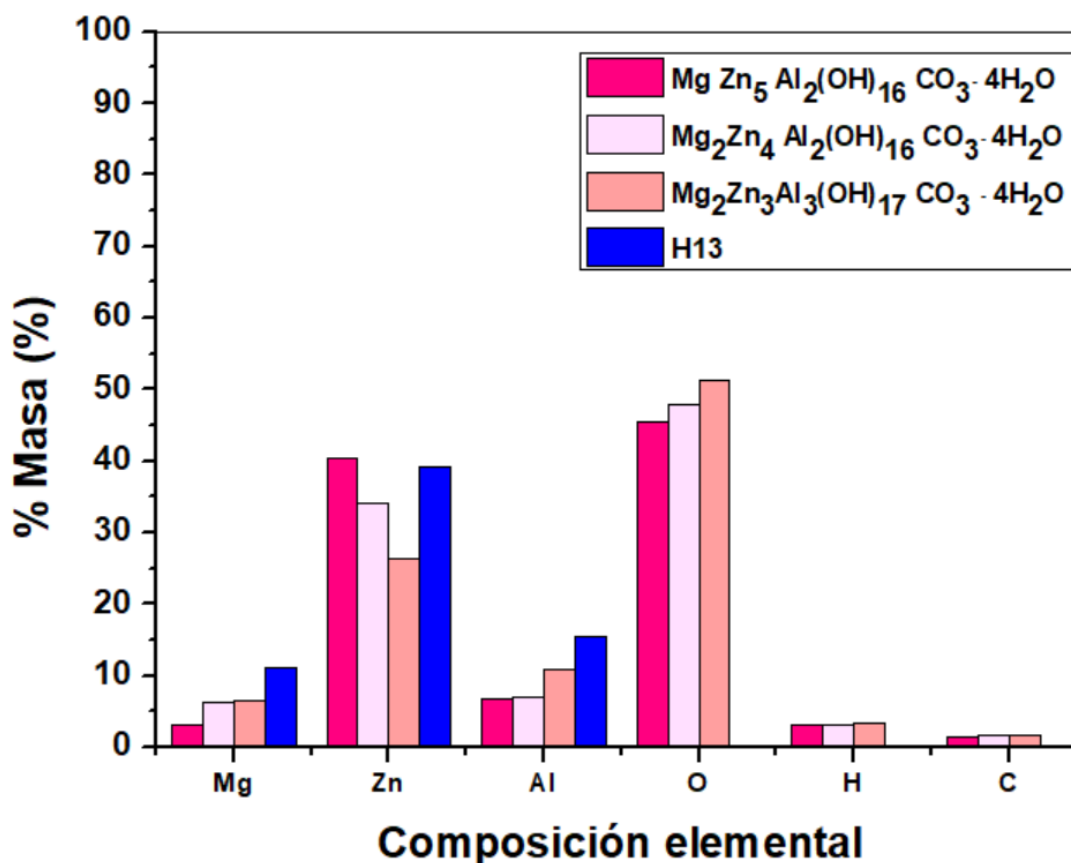


Fig. 23: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H13)

En el caso de las muestras con plata (fig. 24 y fig. 25) es necesario considerar que estas son muestras multifase, donde debido a la precipitación del Ag_2CO_3 , la concentración de Ag estará en mayor proporción en la muestra que en las fases propuestas, ya que también estará presente la Ag que precipito como carbonato.

De esta manera para la muestra H14 podemos ver que la que respeta más la relación Zn/Al es la fase $\text{Ag}_2\text{Zn}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Y dado que para la muestra H17 aun presenta la fase de Ag_2CO_3 , la fase que se adapta más al contenido en la muestra es $\text{AgZn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{15}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

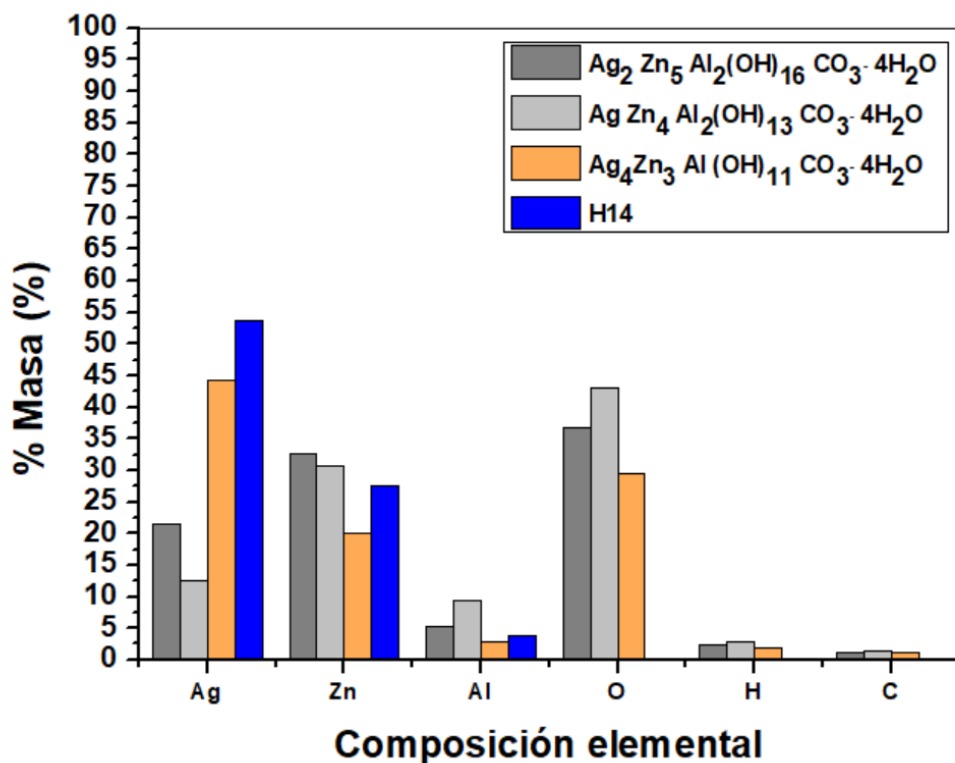


Fig. 24: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H14)

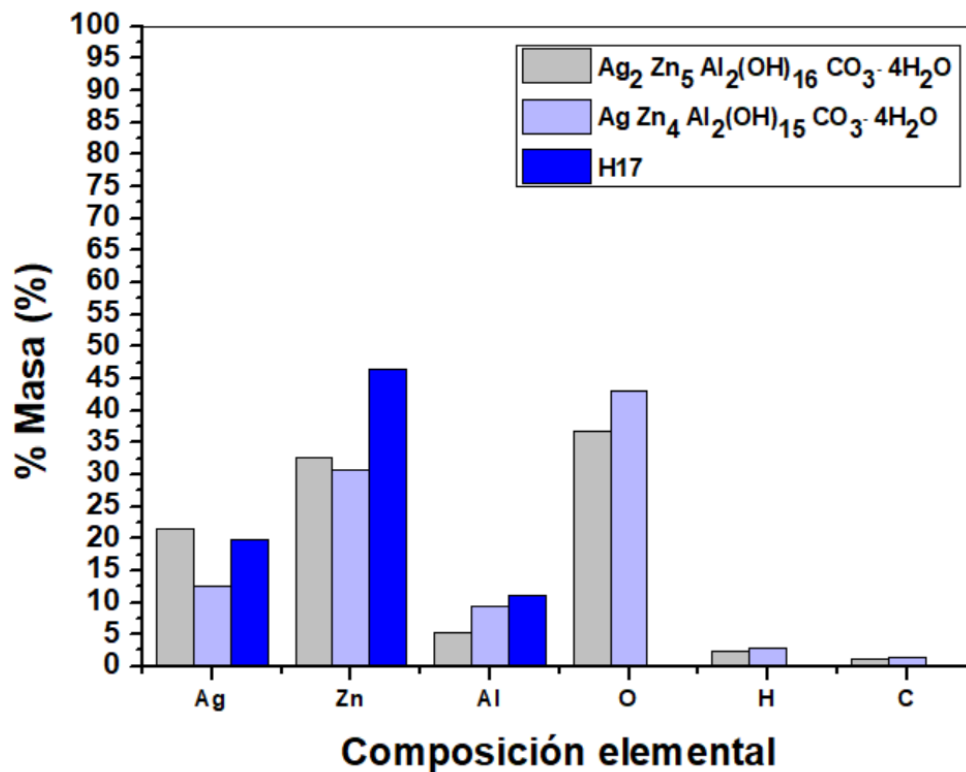


Fig. 25: Composición másica porcentual de hidrotalcitas (H17)

4.2.4.- Caracterización por DLS

4.2.4.1.- ZnO

La caracterización por DLS nos permite obtener el tamaño de partícula hidrodinámico.

En la fig. 26 podemos ver el gráfico de autocorrelación de las muestras de ZnO donde podemos ver como la muestra M24 presenta el menor número de partícula, además se puede ver que para una distribución del 50% de la muestra analizada el diámetro es menor a 284.6 nm. Además, como se puede observar es la que presentó un menor índice de poli dispersión (0.488) lo cual nos indica que es tiene una dispersión más uniforme de tamaños de partícula. Por otro lado, la muestra 19 presentó el mayor tamaño de partícula, y el índice de poli dispersión más alto, lo cual se puede apreciar al ver sus valores de distribución al 10%, 50% y 90%.

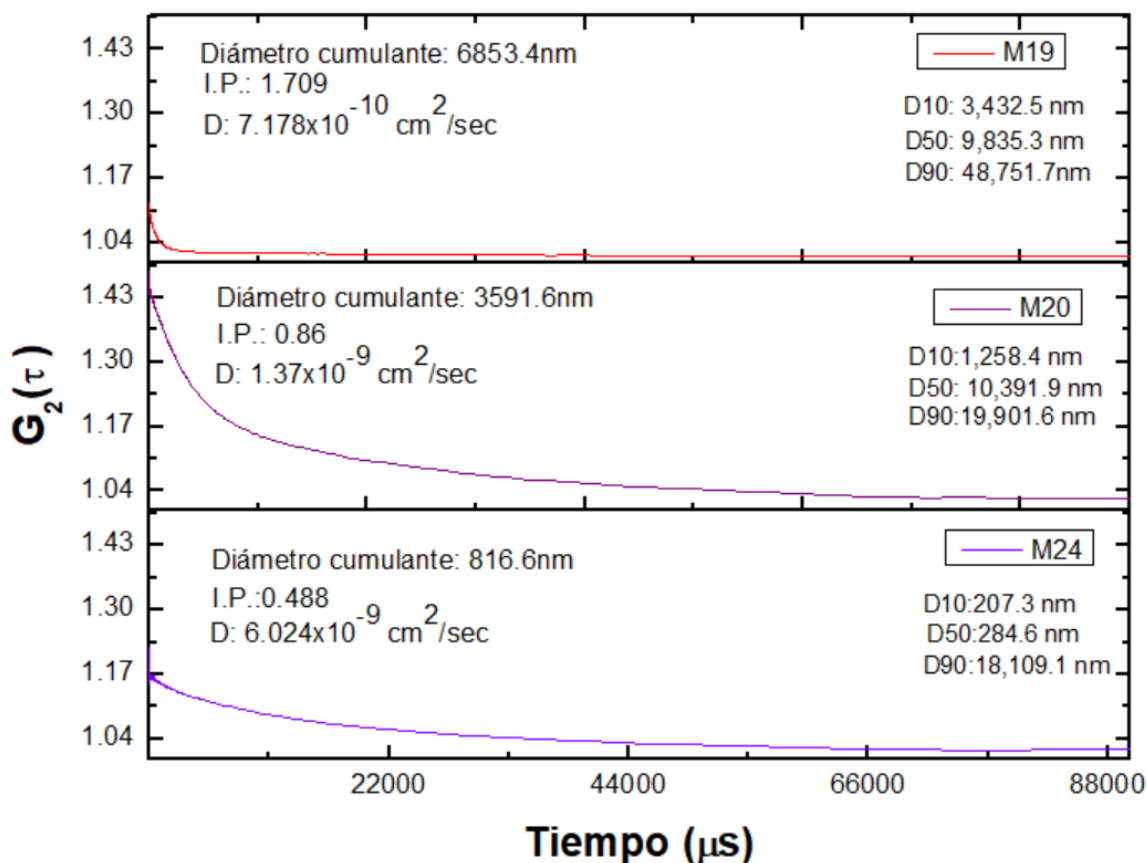


Fig. 26: Gráficas de autocorrelación de las muestras de ZnO(M19,M20,M24)

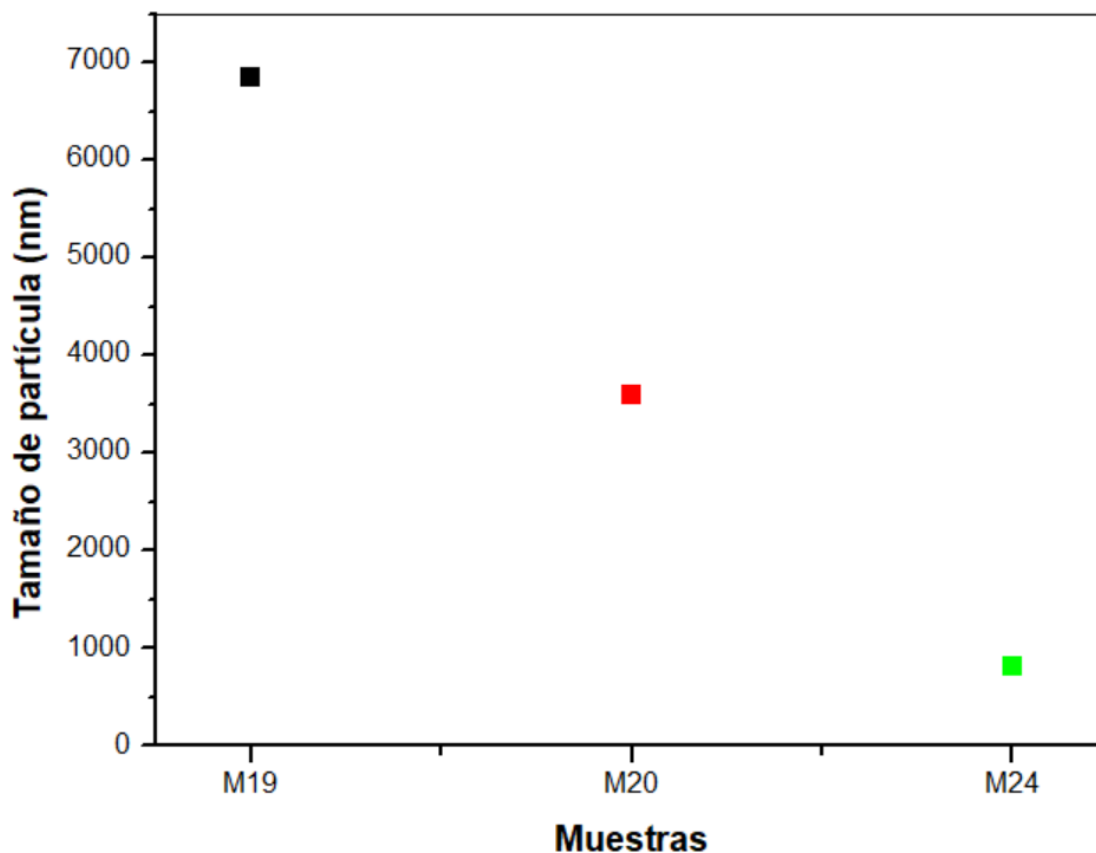


Fig. 27: Tamaños de partícula (cumulantes) de las muestras de ZnO

4.2.4.2.-Hidrotalcitas

Al analizar las hidrotalcitas por DLS podemos observar (Tabla 14) que el menor tamaño de partícula lo presentó la muestra con cobre (H03), además de presentar el menor índice de poli dispersión.

Las muestras con plata fueron las que presentaron mayor tamaño de partícula. El valor del índice de poli dispersión de la muestra H14 (0.651) puede deberse al contenido de Ag_2CO_3 . Las muestras de la estructura base H09 y la de Mg (H13) presentaron también una dispersión de tamaño de partículas variada. Siendo en la muestra H09 mayor el tamaño de partícula y índice de poli dispersión que en la H13.

Tabla 14: Resultados estadísticos del DLS de las muestras de hidrotalcitas

Muestra	Diámetro cumulante (nm)	I.P	Coefficiente de difusión (cm ² /s)	Dispersión
H09	1446.5	0.703	3.401x10 ⁻⁹	D10: 277.7 nm D50: 9,113.5 nm D90: 14,265.3 nm
H03	207	0.219	2.377x10 ⁻⁸	D10: 110.8 nm D50: 211.9 nm D90: 421 nm
H13	1024.6	0.583	4.801x10 ⁻⁹	D10: 152.5 nm D50: 864.6 nm D90: 14,621.8 nm
H14	2480.2	0.651	1.983x10 ⁻⁹	D10: 1011.1 nm D50: 1,873.6 nm D90: 31,827.9 nm
H15	372	0.235	1.322x10 ⁻⁸	D10: 135.3 nm D50: 282.4 nm D90: 968.8 nm
H17	2150.7	-0.465	2.287x10 ⁻⁹	D10: 1,696.4 nm D50: 1,942.2 nm D90: 2,225.1 nm

4.3 Evaluación de materiales adsorbentes

En la evaluación de materiales se determinó que el ZnO (M24) presentó una mejor adsorción frente al Na₂CO₃ y la hidrotalcita (H03). No se evaluaron todas las muestras debido a falta de tiempo y a cuestiones instrumentales, que permitan evaluar en tiempos más cortos la fisisorción.

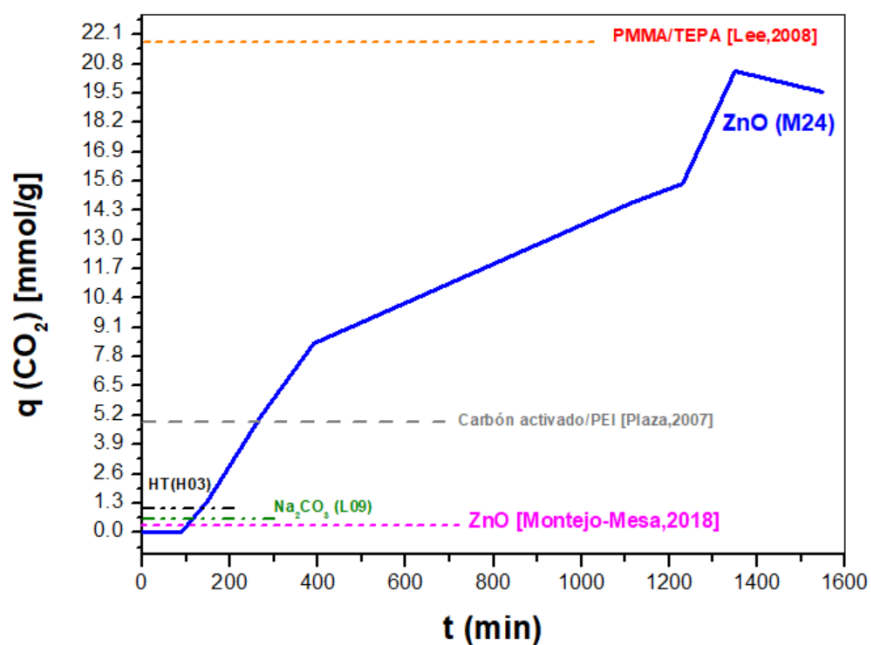


Fig. 28: Desorción de CO₂ (M24)

La figura 28 muestra la desorción del CO_2 de la muestra M24 de ZnO , donde podemos observar que durante la desorción se llegó a medir una masa de hasta 20 mmol por cada gramo de material adsorbente, lo cual nos da la pauta de ser un muy buen adsorbente de CO_2 , ya que de acuerdo con Cheng-Hsiu Yu, la cantidad adsorbida de CO_2 en adsorbentes esta entre 0.02 y 21.45 mmol/g de adsorbente [74].

Las pruebas de desorción de HT (H03) y Na_2CO_3 (L09) mostraron una respuesta mínima quedando por debajo del set point del equipo, delimitando manualmente estas áreas que corresponden con el tiempo de retención del CO_2 en H_2 , se encontró que en la primera hora la muestra H03 registró una concentración de 0.9622 mmol de CO_2 por gramo de ZnO , está ya no aumentó, esta prueba se realizó sin deshidratar la muestra por lo que se esperaba tanto quimisorción como fisisorción. Posteriormente en la prueba donde se deshidrata previamente la muestra de H03 no se registró ningún área detectable.

Aún cuando la muestra H03 registró una baja adsorción mostró una mayor capacidad de adsorción que otras hidrotalcitas evaluadas a esas condiciones. En la figura 26 se observan las capacidades de sorción de hidrotalcitas evaluadas a 25 °C , de acuerdo con lo reportado por Yang [77], en comparación con el resultado que obtuvimos de nuestra hidrotalcita (H03).

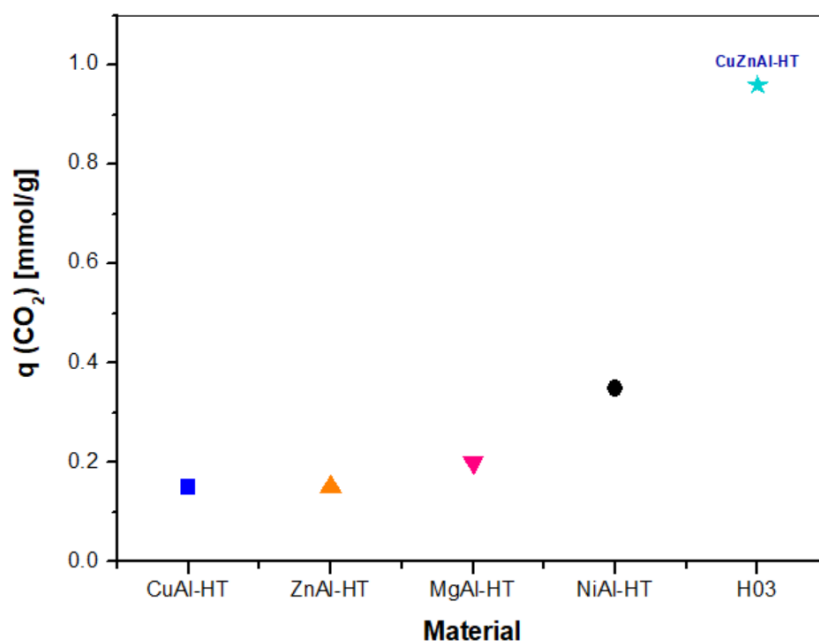


Fig. 29: Comparación de capacidades de sorción de muestra H03 con otras reportadas.

Mientras que el Na_2CO_3 pasadas las dos horas mostró un área correspondiente a 0.2678 mmol de CO_2 por gramo de Na_2CO_3 .

Es evidente la necesidad de evaluar los materiales de fisisorción mediante otra técnica que permita obtener concentraciones en un tiempo más corto y con una mayor sensibilidad . Para poder estudiar la cinética de estos materiales.

También es necesario poder estudiar el área superficial y porosidad de los materiales. Sin embargo, esto quedó pendiente debido a equipo y tiempo. Pero se tomará en consideración en el seguimiento de este estudio.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, concluimos lo siguiente:

a) Referente a la síntesis de los materiales adsorbentes:

- En la síntesis de ZnO, las muestras con una relación $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{\text{HMT}} = 0.5$ presento mejor rendimiento que a una relación mayor. Conforme aumenta la relación $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{\text{HMT}}$ disminuye el rendimiento.
- La síntesis de hidrotalcitas por el método sal-base a pH constante de 8.3 se determinó como un método adecuado para sintetizar hidrotalcitas trimetálicas.
- En la síntesis de Na_2CO_3 , el nuevo método de síntesis es mejor que el método Solvay.

b) Referente a la caracterización de los materiales adsorbentes:

- En la síntesis de ZnO, la muestra M24 presentó menor tamaño de partícula, menor dispersión de tamaño de partícula y una morfología de nanorods mejor definida.
- Los resultados de fluorescencia de rayos X (XRF) de las muestras de ZnO, mostraron que todas las muestras presentaron un alto grado de pureza ($\approx 99\%$).
- El PEG 20 000 mostró tener un efecto positivo en la formación de nanorods.
- El pH del medio y el peso molecular del PEG influyen en la morfología de las nanopartículas de ZnO en un sistema HMT/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
- Las muestras H03, H09, H13 y H15 probaron ser hidrotalcitas de acuerdo con los datos obtenidos por XRD presentando una única fase.
- Las muestras con catión Ag^+ fueron muestras multifase (H14 y H17) presentando las fases de hidrotalcita y Ag_2CO_3 .
- La síntesis de Na_2CO_3 por el nuevo método mostro una mejoría respecto a la pureza del material, además de una disminución del tamaño de cristal.

c) Referente a la evaluación de los materiales adsorbentes:

- La evaluación de los materiales nos mostró que el ZnO (M24) resultó ser indiscutiblemente un mejor adsorbente que los otros materiales analizados en este trabajo y también respecto a otros materiales adsorbentes estudiados en la actualidad.

Trabajo futuro:

- Sintetizar hidrotalcitas con aniones $(\text{SO}_4)^{2-}$, y evaluar la quimisorción en estos materiales.
- Medir el área superficial y la porosidad de los materiales.
- Caracterizar el Na_2CO_3 por AFM y DLS.
- Evaluar la quimisorción (vía húmeda) en Na_2CO_3 por una técnica diferente.
- Realizar pruebas de adsorción con una mezcla CO_2/CH_4 .
- Evaluar la capacidad de sorción de óxidos metálicos, obtenidos a partir de hidrotalcitas.

Referencias

- [1] Red Mexicana de bioenergía. Composición del biogás. 2018.
- [2]“Especificaciones del gas natural”. NOM-001-SECRE-2010. Diario oficial de la nación. Viernes 19 de marzo de 2010.
- [3] S. Y. Lee ; S. J. Park; A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 23, 1–11.
- [4] V. Redondas; X.Gómez; S.García; C.Pevida; F.Rubier; A.Morána; J.J.Pis; Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO₂ adsorption. *Waste Management*, **2012**,32(1), 60–66.
- [5] M. V. Gil; N. Álvarez-Gutiérrez; M. Martínez; F. Rubiera; C. Pevida; A. Morán; Carbon adsorbents for CO₂ capture from bio-hydrogen and biogas streams: Breakthrough adsorption study. *Chem. Eng. J.*,**2015**,269,148–158.
- [6] B. Yuan; X. Wu; Y. Chen; J. Huang; H. Luo; S. Deng; Adsorption of CO₂ , CH₄ , and N₂ on Ordered Mesoporous Carbon: Approach for Greenhouse Gases Capture and Biogas Upgrading. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(10), 5474–5480.
- [7] Luis A. Montejo-Mesa; C. Giselle; I. Autié-Castro; C. Celio; L.Cavalcante; C. Enrique Villarrasa-García; C. Alicia Díaz-García; Evaluation of Zinc Oxide nanoparticles for separation of CH₄-CO₂.. *Revista cubana de química*, **2018**, 30 (1),119–130.
- [8] Dingding Liu; Honghong Yi; Xiaolong Tang; Shunzheng Zhao; Zhixiang Wang; Fengyu Gao; Qian Li; Bin Zhao; Adsorption Separation of CO₂/CH₄ Gas Mixture on Carbon Molecular Sieves Modified by Potassium Carbonate. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61(7),2197–2201.
- [9] Y. Li; H. Yi; X. Tang; F. Li; Q. Yuan; Adsorption separation of CO₂/CH₄ gas mixture on the commercial zeolites at atmospheric pressure. *Chem. Eng. J.*, **2013**,229,50–56.
- [10] M. Bhagiyalakshmi; P. Hemalatha; M. Ganesh; P. M. Mei; H. T. Jang; A direct synthesis of mesoporous carbon supported MgO sorbent for CO₂ capture. *Fuel*, **2011**, 90(4),1662–1667,
- [11] X. Zhao; G. Ji; W. Liu; X. He; E. J. Anthony; M. Zhao; Mesoporous MgO promoted with NaNO₃/NaNO₂ for rapid and high-capacity CO₂ capture at moderate temperatures. *Chem. Eng. J.*, **2018**,332,216–226.

-
- [12] U. Sharma; B. Tyagi; R. V Jasra; Synthesis and Characterization of Mg–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47(23),9588–9595,
- [13] A. T. Vu; K. Ho; S. Jin; C. H. Lee; Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO₂ sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions, *Chem. Eng. J.*, **2016**,291,161–173.
- [14] Zhong Lin Wang ; ZnO nanostructures: Growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 16(25).
- [15] M. Miki-Yoshida; F. Pola-Albores; F. Paraguay-Delgado; W. Antúnez-Flores; P. Amézaga-Madrid; E. Ríos-Valdovinos; Microstructural study of ZnO nanostructures by rietveld analysis. *Journal of Nanomaterials*, **2011**, 1-11.
- [16] Z. Li, Y. Xiong; Y. Xie; Selected-Control Synthesis of ZnO Nanowires and Nanorods via a PEG-Assisted Route. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42(24), 8105–8109.
- [17] C. C. Vidyasagar; Y. Arthoba Naik; Surfactant (PEG 400) effects on crystallinity of ZnO nanoparticles. *Arab. J. Chem.*, **2016**,9(4), 507–510.
- [18] P. Wu; J. Pike; F. Zhang; S. Chan; Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2006**, 3(4), 272 – 278.
- [19] M. K. Liang; M. J. Limo; A. Sola-Rabada; M. J. Roe; C. C. Perry; New insights into the mechanism of ZnO formation from aqueous solutions of zinc acetate and zinc nitrate. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(14), 4119–4129.
- [20] C. L. Chang; Chun Chen; Ping Liu; Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. *Chem. Eng. J.*, **2008**,144, 509–513.
- [21] J. Rodríguez; A. Pájaro; E. Meza; Synthesis and structural characterization of Cu-Zn-Al hydrotalcites. *Rev. Colomb. Quim*, **2016**, 45(3),33–38.
- [22] P. Kowalik; M. Konkol; M. Kondracka; W. Próchniak; R. Bicki; P. Wiercioch; Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor - In situ XRD studies. *Appl. Catal. A Gen.*, **2013**, 464–465,339–347.
- [23] F. Trifiro; A. Vaccari; G. Del Piero; Preparation and properties of copper synthetic anionic clays. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 39, 571–580.
- [24] Yilong Lin; Xueqian Wang; Jiming Hao; Ping Ning; Guang feiQu; Lihong Tang; Yibing Xie; Caidong Du; Yanhua He; Preparation of CuZnAl hydrotalcite-like catalysts for AsH₃ abatement at low temperatures. *Catal. Commun.*, **2018**.
-

-
- [25] F. Z. Mahjoubi; A. Khalidi; M. Abdennouri; N. Barka; Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. *J. Taibah Univ. Sci.*, **2017**, 11(1), 90–100.
- [26] Alan B. Gancy; Rustom P. Poncha; Production of low bulk density product from sodium bicarbonate by the use of an inert gas stream. U.S. Patent US3984527, issued August, 1922.
- [27] Joaquín Rodríguez; David Rodríguez; Los procedimientos clásicos de la fabricación de la sosa. *U.C.L.M.*, 293-309
- [28] C.J. Geankopolis, *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, CECSA, México, 1998.
- [29] Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea, Universidad de Valencia, Departamento de Química Física, http://ocw.uv.es/ciencias/32/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf
- [30] Arthur W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, Los Angeles, California, 1997.
- [31] Seul-Yi Lee; Soo-Jin Park; CO₂ adsorption by activated templated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**,366,147–154.
- [32] Soraya Hosseini; Iman Bayesti; Ehsan Marahel; Farahnaz Babadi; Luqman Chuah Abdullah; Thomas S.Y.Choong; Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, 000, 1–9.
- [33] Sepideh Shahkarami; Ramin Azargohar; Ajay K. Dalai; Jafar Soltan; Breakthrough CO₂ adsorption in bio-based activated carbons. *Journal of environmental sciences*, **2015**,34,68-76.
- [34] R. Rios; F. Stragliotto; H. Peixoto; A. Torres; M. Bastos-Neto; D. Azevedo; C. Cavalcante Jr; Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2013**,30(04),939 – 951.
- [35] Simone Cavenati; Carlos A. Grande; Alírio E. Rodríguez; Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, 49 (4), 1095–1101
- [36] Ranjani V. Siriwardane; Ming-Shing Shen; Edward P. Fisher; Adsorption of CO₂ on Zeolites at Moderate Temperatures. *Energy Fuels*, **2005**, 19 (3),1153–1159.

-
- [37] Sunho Choi; Jeffrey H. Drese; Christopher W. Jones; Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *CHEMSUSCHEM*, **2009**, 2(9),796-854.
- [38] Watcharop Chaikittisilp; Jonathan D. Lunn; Daniel F. Shantz; Christopher W. Jones; Poly(L-lysine) Brush–Mesoporous Silica Hybrid Material as a Biomolecule Based Adsorbent for CO₂ Capture from Simulated Flue Gas and Air. *Chemistry - A European Journal*, 17(38), 10556–10561.
- [39] Ralph T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*, Wiley, 2003.
- [40] Christof Wöll; The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, **2007**,82,55–120.
- [41] R.G.W. Wyckoff; *Crystal Structures* , Interscience, New York, 1963.
- [42] C. Klingshirn; ZnO: material, physics and applications, *ChemPhysChem*, **2007**, 8(6), 782–803.
- [43] McGlynn, Enda; Xiao Wei Sun; Yi Yang; ZnO Nanostructures and Their Applications, *Contemporary Physics*. 54, 2013
- [44] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer, **1999**, 17 B, 22.
- [45] J.W. Boclair; P.S. Braterma; Layered double hydroxide stability: Relative stabilities of layered double hydroxides and their simplecounterparts, *Chem. Mater.*, **1999**, 11,298–302.
- [46] J. Das; D. Das; K.M. Parida; Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium. *J. Col-loid Interface Sci.*, **2006**,30,569–574.
- [47] C.D. Hoyo; Layered double hydroxides and human health: an overview. *Appl. Clay Sci.*, **2007**,36,103–121.
- [48] F. Cavani; F. Trifirb; A. Vaccari; Hydrotalcite-type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, **1991**, 11,173–301.
- [49] F. Li; X. Duan; Applications of layered double hydroxides. *Struct.Bond.*, **2005**,119(1),193–223
- [50] D.G. Evans; X. Duan; Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun.*, **2006**, 5,485–496.
- [51] S. Mandal; S. Mayadevi; Adsorption of fluoride ions by Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, **2008**, 40, 54–62.

-
- [52] Santos, R. M. M.; Tronto, J.; Briois, V.; Santilli, C. V.; Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl–CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5(20), 9998–10009.
- [53] V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and Future, *NovaScience Publishers, Inc.*, New York, 2001.
- [54] Y. Liang ; D.P. Harrison; R.P. Gupta ; D.A . Green ; W.A . McMichael; Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-Based Sorbents, *Energy Fuels*, **2004**, 18, 569–575 .
- [55] S.C. Lee; B.Y. Choi; C.K. Ryu; Y.S. Ahn; T.J. Lee; J.C. Kim; The effect of water on the activation and the CO₂ capture capacities of alkali metal-based sorbents, *Korean J. Chem. Eng.*, **2006**, 23, 374–379 .
- [56] C. Zhao; X. Chen; C. Zhao; Multiple-Cycles Behavior of K₂CO₃/Al₂O₃ for CO₂ Capture in a Fluidized-Bed Reactor, *Energy Fuels*, **2010**, 24,1009–1012.
- [57] J. Hoffman; H. Pennline; Study of regenerable sorbents for CO₂ capture. *J. Energy Environ. Res.*, **2001**,1, 90–100 .
- [58] Masel, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. *Wiley*, New York, 1996.
- [59] J. Rubio, M. Rodríguez, J. Diez, J. Oteo. Determinación de calores isostéricos de adsorción de vidrios silicoboricos, Madrid, 1986.
- [60] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, *Academic Press Inc*, **1982**
- [61] MajidNaderi, Progress in Filtration and Separation, *Academic Press*, **2015**, 585-608
- [62] Sergio E. Droguett. Elementos de catálisis heterogénea. *Secretaria general de la organización de los Estados Americanos. Programa Regional de desarrollo científico y tecnológico*. Washington D.C. 1983.
- [63] Yon, C. M. ; Turnock, P. H.; Design of adsorbers using Langmuir Freundlich equation. *AIChE Symp. Ser.*,**1971**,117, 67, 3.
- [64] Kapoor, A.; Yang, R. T.; Wong, C; Surface Diffusion, *Catal. Rev.*, **1989**, 31, 129–214.
- [65] Higashi, K.; Ito, H.; Oishi, J.; Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion: (I) surface diffusion of pure gas. *J. Atomic Energy Soc. Japan* , **1963**, 5, 846.
- [66] Yang, R. T., Fenn, J. B., and Haller, G. L. Modification to the Higashi model for surface diffusion. *AIChE J.*,**1973**, 19,1052.
-

-
- [67] Robert H. Perry. Manual del ingeniero químico. *Mc Graw Hill*, 2001
- [68] Yanhua Liu; Jingzhe Zhao; Hui Zhang; Yanchao Zhu; Zichen Wang; Thermal decomposition of basic zinc carbonate in nitrogen atmosphere, *Elsevier*, **2004**, 414,121–123.
- [69] Especificaciones Rigaku Ultima IV, documentación Rigaku, <https://www.rigaku.com/es/products/xrd/ultima/specifications>
- [70] Cullity, B. D.; Stuart R. Stock.; Elements of x-ray diffraction. Upper Saddle River, *Prentice Hall*, 2001
- [71] Especificaciones Rigaku Super mini 200, <https://www.rigaku.com/es/products/xrf/supermini/specs>
- [72] Frank Babick; Characterization of Nanoparticles Measurement Processes for Nanoparticles
Micro and Nano Technologies. *Elsevier*, **2020**, 137-172
- [73] Klaus Ellmer; Andreas Klein; Bernd Rech; Transparent Conductive ZnO. *Springer*, **2008**
- [74] Cheng-Hsiu Yu; Chih-Hung Huang; Chung-Sung Tan; A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, **2012**, 12 ,745–769.
- [75] Barrer, R. M. ; Zeolites and Clay Minerals. *Academic Press*, **1978**, New York, NY.
- [76] Yang, R. T.; Gas Separation by Adsorption Processes. *Butterworth*, **1987**, Boston, MA.
- [77] Yong, Z., & Rodrigues, A. E., Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, **2002** , 43(14), 1865–1876.

Anexo 1: Antecedentes adsorción (parte 1).

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Síntesis	Parámetro importante	Resultados
[3]	Estudio de adsorción de adsorbentes de carbón activado para captura de biogás.	Carbón activado (hueso de aceituna)	Carbonización en atmósfera inerte. Precusores: Resol y Novolac (resinas) mezcladas con KCl	Adsorción: 25 °C y 125 kPa. Desorción: TSA, N ₂ (CO ₂ /H ₂), He(CO ₂ /CH ₄) 80 °C durante 60 min.	Corrida de CO ₂ /H ₂ : Buena selectividad CO ₂ /H ₂ Corrida de CO ₂ /CH ₄ : Selectividad CO ₂ >CH ₄ >H ₂
[4]	Adsorción de CO ₂ , CH ₄ y N ₂ en carbón mesoporoso con enfoque a la captura de gases de efecto invernadero y como pre- tratamiento del biogás	Carbón activado mesoporoso	'Soft template' Precusores: Copolímero F127 Fenol Formaldehido	Adsorción: 278, 298 y 378 K a 100 kPa. Desorción: VSA	Selectividad > Zeolita 5A y sílices
[5]	Evaluación de nanopartículas de ZnO para la separación de CO ₂ / CH ₄	ZnO	Sol-gel Precursor: Acetato de zinc	Muestras calcinadas: 600 y 800 °C. Adsorción: 25 °C y 10 bar Desorción: N ₂	Adsorción pequeña en cuanto a unidad de masa, y competitiva en cuanto área superficial Posibilidad de mejorar síntesis o funcionalizar con amina
[6]	Separación de una mezcla de CO ₂ /CH ₄ por adsorción con carbón molecular modificado con K ₂ CO ₃	Carbón molecular CMS modificado con K ₂ CO ₃	Técnica de impregnación ultrasónica asistida Precusores: K ₂ CO ₃ KOH KCl K	CMS fue impregnado por 60 min a 303 K. Adsorción: 295 K, p=cte.	Selectividad CMS/K ₂ CO ₃ > CMS/K, KOH y KCl. CMS/K > CMS/Ba, Ni, Ca

Anexo1: Antecedentes adsorción (parte 2).

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Síntesis	Parámetro importante	Resultados
[7]	Evaluación de zeolitas comerciales para la separación por adsorción de CH ₄ /CO ₂ a presión atmosférica	Zeolitas comerciales	N/A	<p>Adsorción: 30 °C a presión atm</p> <p>Desorción: TSA N₂, 300 °C (elevando 3 °C/min), 99.999% pureza del material</p>	<p>Selectividad NaX y CaX > NaA, CaA, ZSM-5 e Y</p> <p>TSA > VSA</p>
[8]	Síntesis de carbón mesoporoso con MgO para captura de CO ₂	Compósito de carbón mesoporoso con MgO	<p>Carbonización</p> <p>Precursor: P123 Sacarosa</p>	<p>Calcinado a 900 °C</p> <p>Adsorción: 25, 50, 75 °C a presión atm</p> <p>Desorción: TSA N₂, 200, 350, 450 °C, 1 h</p>	<p>Muy buena selectividad</p> <p>Desorción efectiva a 200 °C (en muestras con fisisorción), 350 y 450 °C (en quimisorción)</p>
[9]	MgO mesoporoso con NaNO ₃ /NaNO ₂ para una rápida y alta captura de CO ₂ a temperaturas moderadas	Compósito de MgO mesoporoso con NaNO ₃ /NaNO ₂	<p>Tratamiento hidrotermal simple, y calcinación</p> <p>Mg(CH₃COO)₂·4H₂O Urea</p>	<p>Sol. hidrotermal pH 9 Calcinado a 500 °C 5 h</p> <p>Adsorción: 275 a 325 °C, 150 °C</p> <p>Desorción: TSA, N₂, 400 °C</p>	<p>Adsorción del 96%</p> <p>Material se empieza a deteriorar gradualmente después del 5° ciclo</p>
[10]	Síntesis y caracterización de un hidróxido de doble capa (MgAlCO ₃) para la adsorción de CO ₂ .	Hidróxido de doble capa (LDH)	<p>Precipitación Coprecipitación</p> <p>Precusores: Al Mg</p>	<p>Variación de varios parámetros Mejor a 65 °C, 8 h, 37% Al.</p>	<p>Quimisorción (aumenta linealmente con el contenido de Al)</p> <p>Fisisorción</p>
[11]	Adsorbente de MgO mesoporoso promovido con una sal doble con alta capacidad de adsorción a condiciones húmedas y secas a temperaturas intermedias.	Compósito de MgO Na ₂ CO ₃ :NaNO ₃	Aero gel con secado supercrítico	<p>Adsorción: 275, 325 °C</p> <p>Desorción: TSA, N₂, 450 °C</p>	<p>Adsorción: A 325 °C > 275 °C</p> <p>Quimisorción formando Na₂Mg(CO₃)₂</p> <p>Incrementando Na₂CO₃ aumenta área de superficie y volumen de poro</p> <p>Ciclos disminuyen el área de superficie y volumen de poro.</p>

Anexo 2: Antecedentes ZnO (parte 1)

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Método de síntesis	Parámetros importantes	Resultados
[13]	Análisis microestructural de ZnO por análisis Rietveld	Nanorods y Nano hilos	Baño químico (CBD)	<p>Semillas: $Zn(CH_3COO)_2 / CH_3CH_2OH$ NaOH/ CH_3OH T_{rxn}: 60 °C</p> <p>Sustratos: Calcinados a 500 °C 35 min</p> <p>Crecimiento CBD: T_{rxn}: 90 °C t_{rxn}: 3h</p> <p>Sistema: $Zn(NO_3)_2 / HMT$ Agente estabilizante: PEG 20 000 (10 % wt)</p> <p>Medio: Agua tridestilada</p>	<p>Semillas :15-30 nm</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.-Nanorods en función de la concentración de $Zn(NO_3)_2$ (Reactivo limitante). 2.- El diámetro de los nanorods decrece al disminuir del agente de crecimiento [$Zn(NO_3)_2$] 3.- El diámetro de los nanorods aumenta al aumentar HMT. 4.- El HMT tiene menos influencia que [$Zn(NO_3)_2$] en el diámetro de los nanorods. 5.- La muestra con menor diámetro se mostró mayormente favorecida al plano (002) 6.- Formación de nanorods huecos con el aumento de HMT. <p>Número de tarjeta: 36-1451</p>
[14]	Síntesis de nano hilos y nanorods de ZnO por vía asistida con PEG	Nanorods y Nano hilos	Hidrotermal	<p>Nanorods: $Zn(CH_3COO)_2 / PEG 400 / CH_3CH_2OH$ NaOH T_{rxn}: 140 °C , 24h</p>	<p>Número de tarjeta: 36-1451 Fase: Wurzita (ZnO) Parámetros de red: a) 3.249 Å, c) 5.206 Å Tamaño de nano hilos: 40nm Tamaño de nanorods: 60nm</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Solamente en un rango de (2 ml – 10 ml) de PEG 400 (bajo estas condiciones experimentales) se encontraron nanoestructuras. Bajo concentraciones menores solo se encontraron partículas irregulares. Mientras que a concentraciones mayores se encontraron partículas esféricas. ▪ Cadenas más largas de PEG confinan el crecimiento es más direcciones lo que resulta en partículas esféricas . Entre más larga la cadena mayor tamaño de partícula. ▪ El entrelazamiento entre largas cadenas de PEG puede generar una interferencia en la formación de estructuras 1D. ▪ Sistemas donde se cambió el medio básico (etanol) por uno neutro (agua) no obtuvieron nanoestructuras lo que atribuyen a la muy buena solvatación del PEG 400 en agua y a la menor afinidad que tiene el PEG 400 a la superficie coloidal del ZnO.

Anexo 3: Antecedentes ZnO (parte 2)

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Método de síntesis	Parámetros importantes	Resultados
[15]	Efectos surfactantes del PEG 400 en la cristalinidad de nanopartículas de ZnO	Nanorods	Mecano- químico	Nanorods: ZnCl ₂ NaOH PEG 400 (molidos, mezclados y lavados) Secado: 70 °C Calcinado a 320 °C 2 h	Tarjeta: 79-0208 1.- Las muestras con PEG (A) y sin PEG (B) presentaron los picos correspondientes al ZnO, pero variaron en intensidades. 2.- En la muestra B se observaron picos más anchos que la A. Además, el pico de difracción (002) fue más delgado que el (100) y este más delgado que el (101), lo que indica asimetría en la cristalinidad de la muestra. 3.- Aumenta la cristalinidad en la muestra A debido a la adición del surfactante (PEG 400). 4.- La muestra sin surfactante presentó diversas morfologías.
[16]	Síntesis de nanopartículas de ZnO a bajas temperaturas	nanorods	Precipitación	Sistema: Zn(NO ₃) ₂ / HMT T_{rxn}: 30 °C, 60 °C y 80°C por 45 min.	1.- A 30 °C se observó la formación de ciertas cantidades de Zn(OH) ₂ . No se observa formación de ZnO al finalizar los 45 min. 2.- A 60 °C se ve significativamente la presencia de ZnO. A 80 °C la mayor parte es ZnO. 3. A altas concentraciones de HMT (0.5 M) y bajar de Zn(NO ₃) ₂ (0.05 M) no se detecta la presencia de Zn(OH) ₂ . 4.- A 60 °C formación de nanorods de 14.7 x 25.6 nm . A 80 °C formación de nanorods de 193 x 32.8 nm .
[17]	Nuevas percepciones en la formación de ZnO mediante soluciones de acetato de zinc y nitrato de zinc	Nanorods	Hidrotermal	Precursores: a) Zn(NO ₃) ₂ b) Zn(CH ₃ COO) ₂ a) Zn(NO ₃) ₂ / HMT * Medio: NH ₃ /H ₂ O pH: 7 ± 0.1 T_{rxn}: 50 °C por 168 h * T_{rxn}: 65 °C por 48 h * pH: 6.9 ± 0.1	El sistema Zn(CH ₃ COO) ₂ -NH ₃ está en menor concentración que el Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-HMTA, ya que estas concentraciones son necesarias para mantener el pH neutral donde se da la formación de nanorods . En la síntesis de ZnO del sistema ZnAc ₂ NH ₃ vía LDHs a 50 °C produce una estructura laminar de figuras irregulares y que después de 24 h da nanorods de ZnO (tarjeta: 36-1451)
[18]	Síntesis de ZnO tamaño nano para polvos por precipitación directa	Nanopartículas	Precipitación	Precursores: Zn(NO ₃) ₂ / ((NH ₄) ₂ CO ₃) T_{rxn}: Ambiente Secado: 80 °C Calcinado a 550°C , 2 h	Los precursores se mezclaron para formar Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O (precursor) para después calcinar y obtener ZnO. Tarjeta ZnO : 36-1451 Tamaño de partícula : 35.2 nm Planos preferenciales: (100) , (002) , (101) Amplia área superficial Buena distribución

Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 1)

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Método de síntesis	Parámetros importantes	Resultados
[19]	Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al	HT	Sal-base a pH constante	<p>Precursores: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$</p> <p>pH= 8.3</p> <p>Goteo con sol. : $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$</p> <p>T_{rxn}: 65 °C t_{rxn}: 2 h</p> <p>Secado: 60°C , 24 h</p>	<p>1.- Las muestras con menor contenido de Al, mostraron algunas partículas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.</p> <p>2.- La descomposición térmica en sus respectivos óxidos metálicos: ZnO, CuO (<350 °C) , Al_2O_3 400 y 500 °C.</p> <p>3.- Los sólidos con mayor contenido de Al denotaron mayor requerimiento energético para el colapso (las estructuras de Al tienen más huecos que permiten mayor acumulación de agua).</p> <p>4.- A 600 ° C liberación de CO_2 por la descomposición de los carbonatos.</p> <p>5.- El aumento de la cantidad de Cu da lugar a la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ debido al efecto Jahn Teller.</p>
[20]	Efecto de memoria de catalizadores CuZnAl-LDH	HDLs (HT , MX)	coprecipitación	<p>Precursores: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$</p> <p>$\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$</p> <p>T_{rxn}: 65 - 70 °C pH= 6.8 -7.3</p> <p>*Se mezcló con polvo de grafito y se depositó secado: 105 °C</p>	<p>Hidrotalcitas (tarjetas): 37–629, 37–630, 38–486, 38–487 Malachite (tarjeta): 4–11-5196 Aurichalcite(tarjeta): 4-10-3227 CuO (tarjeta): 45–937 Grafito (tarjeta): 4–14-362</p> <p>CuZnAl-LDH:</p> <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de cristal dirección (003) : 21.9 nm Tamaño de cristal dirección (100) : 23.7 nm <p>Descomposición térmica:</p> <p>1.- A 200 °C pérdida del 3.2% de la masa, debilitamiento de los enlaces de agua .</p> <p>2.- De 200 - 400 °C pérdida de masa: 9.6 % (probablemente a la descomposición térmica de CuZnAl-LDH y a la pérdida de CO_2)</p> <p>3.- De 400 - 600 °C pérdida de masa: 3.7 %</p> <p>4.- A 600 °C pérdida de masa: 1.2 %</p> <p>5.- En el tratamiento térmico a 200 °C y adición de agua se recobró la estructura de la hidrotalcita (efecto de memoria)</p>

Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 2)

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Método de síntesis	Parámetros importantes	Resultados
[21]	Preparación y propiedades de arcillas aniónicas de cobre	HT	Precipitación	<p>Precursores: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$</p> <p>a) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ b) Na_2CO_3 c) NaHCO_3</p> <p>T_{rxn}: a) 30 °C b) 80 °C c) 80 °C</p> <p>pH: a) 6.8 b) 9.5 c) 8 ± 0.1</p>	<p>a) Hidroxinitratos e hidroxicarbonatos b) Hidroxicarbonatos y CuO c) Hidrotalcitas e hidroxicarbonatos</p> <p>Fases tipo hidrotalcita (secado a 90 °C, 12h)</p> <p>$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a= 3.072 c=22.57) $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a= 3.071 c=22.45)</p>
[22]	Preparación de catalizadores tipo hidrotalcitas CuZnAl para la disminución de AsH_3 a bajas temperaturas	HT	Hidrotermal	<p>Precursores: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ Agitación: 4 h pH= 6 Autoclave hidrotermal: 12 h (diferentes temperaturas) T= 105 °C</p>	<p>Tarjetas: 48-1026 ($\text{Zn}_{0.56}\text{Al}_{0.44}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 12-0627 ($\text{Al}_5(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 76-0660 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)</p> <p>Después de la calcinación (500 °C): 48-1548 (CuO) 33-0448 (CuAl_2O_4) 65-3104 (ZnAl_2O_4)</p>

Anexo 3: Antecedentes hidrotalcitas (parte 3)

No. de referencia	Estudio	Tipo de material	Método de síntesis	Parámetros importantes	Resultados
[23]	Hidróxidos dobles laminares con iones carbonatos, nitratos, cloruros, sulfatos	HDLs	Coprecipitación a pH constante	<p>Precursores: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$</p> <p>Goteo por: NaOH y : a) Na_2CO_3 b) $NaSO_4$ c) $NaCl$ d) $NaNO_3$</p> <p>Trxn: 80 °C , 24 h pH = 10 Secado: 60 °C , 24 h</p>	<p>TGA: HDLs (anión $(CO_3)^{2-}$): 50 - 250°C Perdida del 10 al 14 % de la masa 350 ° C Liberación de CO_2</p> <p>HDLs (anión $(NO_3)^-$): Perdida total de masa 20.86 % 150 - 250°C Deshidratación 350 – 460 ° C Des hidroxilación y descomposición de la capa de $(NO_3)^-$</p> <p>HDLs (anión Cl^-): Perdida total de masa 21.5 %</p> <p>Similar a la de $(NO_3)^-$, pero entre 400 – 500 °C ya no se detecta presencia de Cl^-</p> <p>HDLs (anión $(SO_4)^{2-}$): Perdida total de masa 18.84 % (700 °C) 150 - 250°C Deshidratación 350° C Des hidroxilación 600 °C Eliminación de la capa de $(SO_4)^{2-}$</p>

Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO₂ (parte 1)

Type	Support			Adsorption	Operating Condition		Method	Ref.
	S^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	D_p^c (nm)	Capacity (mmol/g)	Gas Composition	T (°C)		
AC	1762	-	-	1.66	-	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2007
Meso-Carbon	798	0.87	6.3	1.50	100% CO ₂	25	Ads. isotherm	Saha and Deng, 2010
SWCNT	1587	1.55	-	4.02	100% CO ₂	35	Ads. isotherm	Cinke <i>et al.</i> , 2003
MWCNT	407	0.45	23.5	1.73	50% CO ₂	20	Ads. isotherm	Su <i>et al.</i> , 2009
Graphene	1550	-	-	7.95	100% CO ₂	-78	Ads. isotherm	Ghosh <i>et al.</i> , 2008
MCM-41	1229	1.15	2.7	0.14	15% CO ₂ (4.3% O ₂) in N ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> , 2003
MCM-41	1229	1.15	2.7	0.20	100% CO ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> , 2003
MCM-41	1229	1.15	2.7	0.62	100% CO ₂	25	TGA	Xu <i>et al.</i> , 2003
MCM-41	1267	0.32	1.8	1.58	100% CO ₂	20	Ads. isotherm	Macario <i>et al.</i> , 2005
SBA-15	950	1.31	6.6	0.11	15% CO ₂ (4.3% O ₂) in N ₂	75	TGA	Ma <i>et al.</i> , 2011a
As-SBA-15	345	0.71	8.9	0.05	100% CO ₂	75	TPD-TCD	Yue <i>et al.</i> , 2006
SBA-15	725	1.12	9.3	0.04	100% CO ₂	75	TPD-TCD	Yue <i>et al.</i> , 2006
SBA-15	802	1.31	7.7	0.50	10% CO ₂	25	Ads. isotherm	Liu <i>et al.</i> , 2005
KIT-6	895	1.22	6.0	0.02	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> , 2008
HMS	561	1.44	9.8	0.22	100% CO ₂	25	TGA	Chen <i>et al.</i> , 2010
Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	0.84	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
PMMA (Diaion)	470	1.20	14.0	3.40	100% CO ₂	45	TP-MS	Jiang <i>et al.</i> , 2011

^a Surface area; ^b Pore Volume; ^c Pore size.

- Extraído de Cheng-Hsiu Yu *et al.*, 2012 [74]

Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO₂ (parte 2)

Amine (wt%)	Support			Adsorption Capacity (mmol/g)	Operating condition		Method	Ref.		
	Type	S (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)		D_p (nm)	Gas composition			T (°C)	
PEI	75	MCM-41	1229	1.15	2.7	3.02	100% CO ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> 2003
PEI	50	MCM-41	1229	1.15	2.7	2.55	100% CO ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> 2003
PEI	50	MCM-41	1229	1.15	2.7	0.75	100% CO ₂	25	TGA	Xu <i>et al.</i> 2003
PEI	50	MCM-41	1229	1.15	2.7	2.03	15% CO ₂ in N ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> 2005
PEI	50	MCM-41	1229	1.15	2.7	2.84	13% CO ₂ (10% H ₂ O) in N ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> 2005
PEI	50	SBA-15	950	1.31	6.6	3.18	15% CO ₂ in N ₂	75	TGA	Ma <i>et al.</i> , 2009
PEI	50	Silica gel	550	-	-	3.07	100% CO ₂	75	TGA	Xu <i>et al.</i> 2003
PEI	50	Carbon black	1486	2.93	-	3.07	100% CO ₂	75	TGA	Wang <i>et al.</i> , 2011a
PEI	50	MCM-41	1042	0.85	2.8	2.52	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> 2008
PEI	50	MCM-48	1162	1.17	3.1	2.70	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> 2008
PEI	50	SBA-15	753	0.94	5.5	2.89	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> 2008
PEI	50	SBA-16	736	0.75	4.1	2.93	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> 2008
PEI	50	KIT-6	895	1.22	6.0	3.07	100% CO ₂	75	TGA	Son <i>et al.</i> 2008
PEI	60	HMS	561	1.44	9.8	4.18	100% CO ₂	75	TGA	Chen <i>et al.</i> , 2010
TEPA	70	as-SBA-15	345	0.71	8.9	3.93	100% CO ₂	100	TPD-TCD	Yue <i>et al.</i> 2006
TEPA	60	As-MCM-41	76	0.36	10.5	5.39	100% CO ₂	75	TPD-TCD	Yue <i>et al.</i> , 2008a
TEPA/DEA	35/15	SBA-15	725	1.12	9.3	4.00	100% CO ₂	75	TPD-TCD	Yue <i>et al.</i> , 2008b
TEPA	8.3	Al ₂ O ₃	225	-	-	0.19	10% CO ₂ in Ar	30	TPD-MS	Fisher II <i>et al.</i> , 2009
TEPA	14.6	SiO ₂	180	-	-	0.68	10% CO ₂ in Ar	30	TPD-MS	Fisher II <i>et al.</i> , 2009
TEPA	38.4	Beta zeolite	680	-	-	2.08	10% CO ₂ in Ar	30	TPD-MS	Fisher II <i>et al.</i> , 2009
TEPA	54	Fumed silica	-	-	-	2.09	15% CO ₂ (4% H ₂ O) in air	55	TPD-MS	Tanthana and Chuang, 2010
TEPA/PEG	50/8	Fumed silica	-	-	-	1.11	15% CO ₂ (4% H ₂ O) in air	55	TPD-MS	
DETA	27	AC	1762	-	-	1.01	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2007
PEHA	31	AC	1762	-	-	1.18	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2007
PEI	30	AC	1762	-	-	1.14	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2007
DETA	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	1.75	100% CO ₂	100	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
PEI	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	1.50	100% CO ₂	100	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
PEHA	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	1.03	100% CO ₂	97	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
DIPA	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	0.93	100% CO ₂	37	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
AMPD	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	0.57	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
TEA	40	Meso-Al ₂ O ₃	271	-	-	0.39	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2008
PEI	5	AC	1079	0.50	-	1.98	100% CO ₂	25	TGA	Plaza <i>et al.</i> , 2009
TEPA	40	PMMA	470	1.20	14.0	21.45	15% CO ₂ (2.6% H ₂ O) in N ₂	23	CO ₂ analyzer	Lee <i>et al.</i> , 2008
PEI	40	SiO ₂	300	1.30	-	2.80	100% CO ₂	60	TGA	Ebner <i>et al.</i> , 2011
PEI	40	SiO ₂	300	1.30	-	3.95	10% CO ₂ (2% H ₂ O) in He	60	TGA	Gray <i>et al.</i> , 2009
PEI	40	PMMA	470	1.20	14.0	3.60	10% CO ₂ (2% H ₂ O) in He	60	TGA	Gray <i>et al.</i> , 2009
PEI/PSS	10/1	PMMA	470	1.20	14.0	1.70	100% CO ₂	40	TGA	Jiang <i>et al.</i> 2011

*Extraído de Cheng-Hsiu Yu et al., 2012 [74]

Anexo 4: Parámetros de adsorción de materiales adsorbentes de CO₂ (parte 3)

Amine	Support		Adsorption Capacity (mmol/g)	N content (mmol/g)	CO ₂ /N	Operating condition		Method	Ref.
	Type	<i>S</i> (m ² /g)				Gas composition	<i>T</i> (°C)		
APS	Silica gel	340	0.89	1.27	0.70	100% CO ₂ (humid)	27	TPD-GC	Leal <i>et al.</i> , 1995
APS	Silica gel	340	0.41	1.27	0.32	100% CO ₂	27	TPD-GC	Leal <i>et al.</i> , 1995
APS	MCM-48	1389	2.05	2.3	0.89	100% CO ₂	RT	TPD-MS	Huang <i>et al.</i> , 2003
APS	MCM-48	1389	1.14	2.3	0.50	5% CO ₂ in He	RT	TPD-MS	Huang <i>et al.</i> , 2003
APS	Silica xerogel	816	1.15	1.7	0.68	100% CO ₂	RT	TPD-MS	Huang <i>et al.</i> , 2003
APS	HMS	1125	1.59	2.29	0.69	90% CO ₂ (humid) in Ar	20	TGA	Knowles <i>et al.</i> , 2005
APS	SiO ₂ gel	567	0.68	1.14	0.60	90% CO ₂ (humid) in Ar	20	TGA	Knowles <i>et al.</i> , 2005
APS	SBA-15	204	0.41	-	-	4% CO ₂ (humid) in He	25	TPD-MS	Chang <i>et al.</i> , 2003
APS	SBA-15	204	0.22	-	-	4% CO ₂ in He	25	TPD-MS	Chang <i>et al.</i> , 2003
APS	SBA-15	204	0.73	-	-	10% CO ₂ (4% D ₂ O) in Ar	25	TPD-MS	Khatri <i>et al.</i> , 2006
APS	SBA-15	820	0.66	2.61	0.25	15% CO ₂ (12% H ₂ O) in He	60	GC-TCD	Hiyoshi <i>et al.</i> , 2005
APS	MCM-41	1188	0.83	2.35	0.35	100% CO ₂	25	TGA	Kim <i>et al.</i> , 2008
APS	MCM-41	864	0.39	2.02	0.15	5% CO ₂ in N ₂	30	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
APS	SBA-15	782	0.45	1.89	0.21	5% CO ₂ in N ₂	30	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
APS	SBA-15	782	1.02	1.89	0.60	15% CO ₂ (78% RH) in N ₂	60	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
APS	SBA-15	782	1.06	1.89	0.63	15% CO ₂ in N ₂	60	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
APS	PE-SBA-15	655	0.15	1.59	0.10	5% CO ₂ in N ₂	30	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
2N-APS	SBA-15	-	0.79	-	-	10% CO ₂ (4% H ₂ O) in He	25	TPD-MS	Khatri <i>et al.</i> , 2005
2N-APS	SBA-15	820	1.51	4.61	0.33	15% CO ₂ (12% H ₂ O) in He	60	GC-TCD	Hiyoshi <i>et al.</i> , 2005
2N-APS	SBA-15	782	2.09	3.25	0.64	15% CO ₂ (78% RH) in N ₂	60	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
2N-APS	SBA-15	782	1.73	3.25	0.53	15% CO ₂ in N ₂	60	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
2N-APS	SBA-16	479	0.73	3.06	0.24	15% CO ₂ in N ₂	60	TGA	Wei <i>et al.</i> , 2008
3N-APS	HMS	1268	1.34	4.57	0.29	90% CO ₂ (humid) in Ar	20	TGA	Knowles <i>et al.</i> , 2006
3N-APS	SiO ₂ gel	567	1.05	2.64	0.40	90% CO ₂ (humid) in Ar	20	TGA	Knowles <i>et al.</i> , 2006
3N-APS	SBA-15	820	1.80	5.80	0.31	15% CO ₂ (12% H ₂ O) in He	60	GC-TCD	Hiyoshi <i>et al.</i> , 2005
3N-APS	SBA-15	782	3.06	3.68	0.83	17% CO ₂ (78% RH) in N ₂	40	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
3N-APS	SBA-15	782	2.74	3.68	0.74	17% CO ₂ in N ₂	40	TGA	Chang <i>et al.</i> , 2009
3N-APS	PE-MCM-41	1230	2.51	7.90	0.32	5% CO ₂ (74% RH) in N ₂	25	TGA-MS	Serna-Guerrero
3N-APS	PE-MCM-41	1230	2.05	7.90	0.26	5% CO ₂ in N ₂	25	TGA-MS	<i>et al.</i> , 2010d

- Extraído de Cheng-Hsiu Yu *et al.*, 2012 [74]