



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS MESOPOROSAS DEL SISTEMA MIXTO
 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ PARA LA CAPTURA DE CO_2 .

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

Ingeniera Química Verónica Toral Rangel

Director de Tesis

Dra. En Ciencias e Ingeniería de Materiales: María Eugenia de la Salud Contreras García

Morelia Michoacán, Agosto del 2015

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Agradezco a dios por darme vida y salud para continuar adquiriendo nuevos conocimientos.

Dedico este trabajo con todo mi cariño, a mi esposo y a mis hijos, que los amo y les doy gracias por todo el amor, el apoyo, la paciencia y la confianza que depositaron en mi persona para tener un logro más en nuestras vidas.

A mis padres, Hilda y Antonio, que me dieron un buen ejemplo, gracias por la ser mis padres y darme una buena educación, por hacerme sentir querida y por todo lo que me han dado. A mi hermana Indira por ser paciente y ser una hermana mayor.

A la familia Vargas Mata por abrirme las puertas de su casa, aceptarme en su familia y apoyarme para seguir superándome como persona y profesionista.

A mi asesora, la dra. Ma. Eugenia Contreras García por todo su apoyo, dedicación, paciencia y tiempo en la realización de este proyecto.

A doctores: Ma. Ilya Espitia Cabrera, Heriberto Pfeiffer Perea, Ena Athenea Aguilar Reyes, Juan Serrato Rodríguez, José Lemus Ruiz y Judith Moreno por el conocimiento que me transmitieron a través de revisar y explicarme como se deben de hacer los escritos.

A los técnicos: M. C. Hector , la Sra. Vicky, Sayil, Antonio por el apoyo y consejos para la caracterización de las muestras realizadas en este proyecto.

A CONACYT por el apoyo económico recibido durante el tiempo de duración de la maestría

A los académicos del instituto, ya que me compartieron conmigo muchos de sus conocimientos y fomentaron en mi persona la inquietud de seguir investigando.

A mis compañeros de laboratorio y de generación por ser unas excelentes personas.

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	
1.1. Introducción.....	3
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivos Generales.....	5
1.3.2 Objetivos Específicos.....	6
1.4. Hipótesis.....	6
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Respecto al calentamiento Global.....	7
2.2 Medidas de disminución para las emisiones de CO ₂	8
2.3 Captura y uso posterior y/o confinamiento de CO ₂	8
2.4 Materiales usados para la adsorción de CO ₂	11
2.5 Generalidades de Óxido de Titanio (TiO ₂).....	15
2.5.1 Fotocatálisis.....	16
2.5.2 Ventajas de la fotocatalisis del TiO ₂ como catalizador.....	17
2.6 Generalidades de Óxido de Zirconio (ZrO ₂).....	18
2.7 Sistema cerámico mixto TiO ₂ -ZrO ₂	24
2.8 Materiales Mesoestructurados.....	30
2.8.1 Definición.....	30
2.8.2 Síntesis de materiales cerámicos porosos.....	30
2.9 Método Sol-Gel.....	31
2.10 Método de modelamiento de fibras por réplica biomimética.....	35

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Selección de las fibras.....	40
3.2 Pretratamiento Químico de las Fibras de Cáñamo.....	40
3.3 Caracterización de las Fibras de Cáñamo.....	40
3.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.3.2 Adsorción de Nitrógeno.....	41
3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras de cáñamo.....	43
3.4 Síntesis de las fibras de los óxidos mixtos TiO_2-ZrO_2	44
3.4.1 Materiales precursores de los óxidos mixtos.....	44
3.4.2 Experimentación e impregnación de las fibras de los óxidos mixtos.....	44
3.5 Tratamiento térmico para las fibras mesoporosas	45
3.6 Caracterización de las fibras de los óxidos mixtos de TiO_2-ZrO_2	46
3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	46
3.6.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	46
3.6.3 Adsorción de Nitrógeno.....	47
3.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	47
3.7 Impregnación de las fibras de los óxidos mixtos TiO_2-ZrO_2 con los iones Na y K.....	48
3.8 Pruebas de adsorción de CO_2	49
3.8.1 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	49
3.8.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de las fibras de los óxidos mixtos funcionalizadas con los iones K y Na, con humedad y con CO_2	50

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Selección de las fibras.....	52
4.2 Caracterización de las fibras de cáñamo.....	53
4.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	57
4.3 Identificación de fases mediante Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de los óxidos mixtos TiO_2-ZrO_2	60
4.4 Adsorción de Nitrógeno para las fibras de los óxidos mixtos TiO_2-ZrO_2	62

4.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro.....	63
4.4.2 Áreas Superficiales Específicas de las fibras mesoporosas de los óxidos mixtos.....	67
4.5 Microscopía Electrónica de Barrido de los óxidos mixtos de TiO ₂ -ZrO ₂	69
4.5.1 Modificación de la temperatura.....	71
4.5.2 Modificación de las concentraciones en los óxidos mixtos.....	73
4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de las fibras de los óxidos mixtos.....	80
4.7 Estudio de la captura de CO ₂ en las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con los iones K ⁺ y Na ⁺	82
4.8 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de las fibras de los óxidos mixtos funcionalizadas con los iones K y Na, con humedad y con CO ₂	91
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	95
RECOMENDACIONES.....	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Figura 2.1 Diagrama de los principales procesos y sistemas de captación de CO ₂	10
Figura 2.2 Tecnologías para la captura de CO ₂	11
Figura 2.3 Ilustración esquemática de la dimensionalidad de los materiales.....	14
Figura 2.4 Estructuras de las diferentes fases del TiO ₂ , a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita.....	15
Figura 2.5 Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO ₂ y luz UV para la descomposición de componentes orgánicos.....	16
Figura 2.6 Fases del óxido de zirconio.....	18
Figura 2.7 Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃ obtenidas mediante precipitación controlada.....	19
Figura 2.8 Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras de ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃ obtenidas mediante (a) precipitación controlada y (b) Precursor Polímero (Pechini).....	20
Figura 2.9 ATD/TG de los polvos cerámicos obtenidos por precipitación controlada.....	21
Figura 2.10 Difractogramas de los polvos de zirconia tratados a diferentes temperaturas.....	22
Figura 2.11 Micrografías en MEB (a y b) de zirconia estabilizada con 3% mol de ytria calcinada a 600°C por 2 horas en aire.....	23
Figura 2.12 Nanofibras de TiO ₂ y ZrO ₂	25
Figura 2.13 (a) nanofibras de ZrO ₂ :TiO ₂ , (b) nanofibras de ZrO ₂ y (c) nanofibras de TiO ₂	26
Figura 2.14 Patrón de DRX de los óxidos mixtos ZrO ₂ -TiO ₂ calcinados a 500 °C	27
Figura 2.15 Patrón de DRX de los óxidos de ZrO ₂ -TiO ₂ calcinados a 500°C.....	27

Figura 2.16 Patrones de difracción de las muestras TT400, TZ10400, TZ20400, TZ30400 y TZ40400.....	29
Figura 2.17 Arreglos de las moléculas surfactantes en solución.....	31
Figura 2.18 Estructura propuesta para el nuevo precursor molecular de titanio.....	34
Figura 2.19 Imágenes de MEB de las fibras de Lana-TiO ₂	36
Figura 2.20 Imágenes de MEB de las fibras de Lana-ZrO ₂	36
Figura 2.21 Imágenes de MET. (a) Partículas de TiO ₂ , (b) Partículas de ZrO ₂	37
Figura 2.22. Difractogramas DRX (a) Fibras de lana puras, (b)Fibras cubiertas de TiO ₂ a 150°C, (c)Polvos de TiO ₂ a 150°C, (d) Polvos de TiO ₂ a 500°C y (e) Polvos de TiO ₂ a 800°C.....	38
Figura 2.23 Difractogramas DRX de lana pura, fibras cubiertas de ZrO ₂ a 150°C, polvos de ZrO ₂ a 200°C, polvos de ZrO ₂ a 300°C y polvos de ZrO ₂ a 700°C	38

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 3.1 Diagrama de experimentación completo.....	39
Figura 3.2 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC.....	42
Figura 3.3 Ciclo de calcinación para las fibras mesoporosas.....	46
Figura 3.4 Equipo QUANTASORB Jr	47
Figura 3.5 Diagrama de bloques de la experimentación para las fibras de los óxidos mixtos T-13Z-700.....	49
Figura 3.6 Termobalanza Q5000SA.....	50
Figura 3.6 Equipo ALPHA.....	51

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1. (a) Nylon calcinado, (b) Cabello calcinado, ambos a 400°C.....	52
Figura 4.2. Análisis de FTIR de las fibras con tratamiento químico a diferentes temperaturas de calcinación.....	55
Figura 4.3 FTIR espectro de (a) fibras de madera originales, (b) fibras de celulosa purificadas con tratamiento químico, (c) nanofibras de celulosa con potencias de ultrasonido de 400 W, (d) 800 W, (e) 1000W y (f) 1200 W.....	55
Figura 4.4 FTIR de la celulosa y la lignina.....	57
Figura 4.5. Imágenes de MEB de las fibras de hilo de cáñamo después de los diferentes tratamientos.....	58
Figura 4.5 Micrografías FE-SEM de los (a) fibras de celulosa purificadas químicamente (1036x), (b) fibra de celulosa purificada químicamente (8000x) y (c) la superficie de la fibra de celulosa purificada químicamente (80000x).....	57
Figura 4.6. Micrografías FE-SEM de los (a) fibras de celulosa purificadas químicamente (1036x), (b) fibra de celulosa purificada químicamente (8000x) y (c) la superficie de la fibra de celulosa purificada químicamente (80000x).....	59
Figura 4.7. Patrón de difracción DRX de la muestra T-13Z calcinada a diferentes temperaturas, donde a= TiO ₂ en fase anatasa.....	60
Figura 4.8. Patrón de difracción DRX de las cuatro primeras muestras calcinadas a 700°C.....	61
Figura 4.9. Patrón de difracción DRX de las tres últimas muestras calcinadas a 700°C. (a) Óxido mixto de T-50Z-700, (b) Óxido mixto de T-90Z-700 y (c) Z-700.....	62
Figura 4.10. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-700.....	63
Figura 4.11. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-7Z-700.....	64
Figura 4.12. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-10Z-700.....	64
Figura 4.13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-13Z-700.....	65

Figura 4.14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-50Z-700.....	65
Figura 4.15. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-90Z-700.....	66
Figura 4.16. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de 100Z-700.....	66
Figura 4.17. Imágenes MEB con y sin tratamiento químico.....	70
Figura 4.18. EDS de: (a) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO ₂ sin tratamiento químico calcinadas a 600°C, (b) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO ₂ con previo tratamiento químico calcinadas a 600°C.....	71
Figura 4.19. Imágenes MEB. (a) Fibras de T-13Z-500, (b) Fibras de T-13Z-600 y (c) Fibras de T-13Z-700.....	72
Figura 4.20. Imágenes EDS. (a) EDS de T-13Z-500, (b) EDS de T-13Z-600, (c) EDS de T-13Z-700.....	73
Figura 4.21. Micrografías de las diferentes composiciones de los óxidos calcinados a 700°C.....	76
Figura 4.22. Tamaños de las fibras mesoporosas obtenidas.....	77
Figura 4.23. Mapeo Químico por EDS de la muestra T-13Z-700.....	78
Figura 4.24: Micrografías de MEB de las fibras (a) antes de la calcinación y (b) después de la calcinación.....	79
Figura 4.25. Imágenes de MEB de las muestras A)SAB-3, B)S/cot (0.21)-c C)S/cot (0.21), D)Algodón limpio E) S/cot (0.21) y F) Algodón limpio.....	80
Figura 4.26. Imágenes obtenidas por MET (a) Campo claro y (b) Campo oscuro.....	80
Figura 4.27 (a) Imagen obtenida por MET de alta resolución de la fibra mesoporosa de T-10Z-700(b) Planos correspondientes al compuesto TiO ₂	81
Figura 4.28. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N ₂ -H ₂ O a 60°C con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO ₂ -ZrO ₂ impregnadas con iones Na ⁺	83

Figura 4.29. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO ₂ -H ₂ O a 60°C con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO ₂ -ZrO ₂ impregnadas con iones Na ⁺	84
Figura 4.30. Termogramas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones Na y con CO ₂	85
Figura 4.32. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N ₂ -H ₂ O a 60°C con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO ₂ -ZrO ₂ impregnadas con iones K ⁺	86
Figura 4.33. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO ₂ -H ₂ O a 60°C con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones K ⁺	87
Figura 4.34 Termogramas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones K y con CO ₂ capturado.....	88
Figura 4.35. Análisis de FTIR de la muestras T-13Z-700 funcionalizadas con Na, a) 10%Na-CO ₂ -H ₂ O, b) 20%Na-CO ₂ -H ₂ O y c) 40%Na-CO ₂ -H ₂ O.....	92
Figura 4.36. Análisis de FTIR de la muestras T-13Z-700 funcionalizadas con K, a) 10%K-CO ₂ -H ₂ O, b) 20%K-CO ₂ -H ₂ O y c) 40%K-CO ₂ -H ₂ O.....	93

INDICE DE TABLAS

CAPITULO II

Tabla II.1 Características microscópicas de los sorbentes.....	13
Tabla II.2 CO ₂ adsorbido por los sorbentes basados en SMO.....	14
Tabla II.3 Influencia de las diferentes cantidades de los óxidos.....	24
Tabla II.4 Área superficial y diámetro de poro para el sistema TiO ₂ -ZrO ₂ de las muestras calcinadas a 400°C.....	29
Tabla II.5 Concentraciones molares, para una solución de 50 mL, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH estudiadas.....	34

CAPITULO III

Tabla III.1 Concentraciones molares para los sistemas mixtos TiO ₂ -ZrO ₂ calcinados a 700°C.....	45
Tabla III.2 Nomenclatura y condiciones para la impregnación de las muestras de fibras mesoporosas.....	48

CAPITULO IV

Tabla IV.1. Área superficial específica de los óxidos a 700°C.....	67
Tabla IV.2: Valores de áreas superficiales específicas para diferentes tipos de sorbentes.....	68
Tabla IV.3. Porcentajes de cambio en peso durante del proceso de sorción-desorción para los diferentes porcentajes de Na en las muestras T-13Z-700 y cantidades de CO ₂ absorbidas.....	85
Tabla IV.4. Porcentajes cambio en peso durante del proceso de sorción-desorción con los diferentes porcentajes de K en las muestras T-13Z-700 y cantidades de CO ₂ absorbidas.....	88
Tabla IV.5. Valores de adsorción de CO ₂ para diferentes soportes reportados por varios autores.....	89

RESUMEN

En la actualidad, las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera por el consumo de cantidades cada vez mayores de combustibles fósiles y por los procesos industriales está causando un grave problema de calentamiento global. Debido a ello, se están desarrollando diversas tecnologías, tales como captura, almacenamiento, utilización, etc., las cuales tienen como objetivo principal el controlar las emisiones de CO_2 . Existen diversos materiales que pueden ser empleados en el proceso de captura de CO_2 , entre ellos se encuentran diferentes óxidos como los óxidos de titanio y de zirconio, por sus propiedades de alta área superficial, bajo costo y excelente estabilidad química.

En este trabajo se propone la síntesis de las fibras porosas del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ que fueron sintetizadas en diferentes concentraciones por el método sol-gel utilizando el surfactante Tween 20 como agente direccionante para la estructura mesoporosa utilizando como precursores el tetra-butóxido de titanio y el tetra-butóxido de zirconio. El gel resultante se depositó por el método de réplica estructural sobre fibras cáñamo previamente tratadas químicamente para después de ser calcinadas a diferentes temperaturas (400°C , 500°C , 600°C y 700°C). Las fibras porosas del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se utilizaron como material de soporte, en las que se depositaron iones de metales alcalinos (K^+ y Na^+) mediante el método de impregnación.

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, adsorción de N_2 y análisis termogravimétrico. Las fibras porosas del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizadas presentaron áreas superficiales específicas que van desde 9.5 hasta $91.98 \text{ m}^2/\text{g}$. Todas las muestras presentaron isotermas del tipo IV, características de materiales mesoporosos. En cuanto a la adsorción de CO_2 . Finalmente se estudió la capacidad de adsorción de CO_2 en las fibras mesoporosas del sistema mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ funcionalizadas con iones Na y K, en las cuales, la muestra de más capacidad de adsorción de CO_2 (147 mg/g de sorbente) fue la muestra T-13Z-700 funcionalizada con 20% Na.

PALABRAS CLAVE: FIBRAS, OXIDOS MIXTOS, MESOPOROS, CAPTURA CO_2

ABSTRAC

At present, emissions of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere by consuming increasing amounts of fossil fuels and industrial processes are causing serious global warming problem. As a result, various technologies are being developed, such as capture, storage, use, etc., which are aimed to controlling CO₂ emissions. Many different materials can be employed in the CO₂ capture process, these include various oxides such as oxides of titanium and zirconium, for its properties of high surface area, low cost and excellent chemical stability.

In this paper the synthesis of porous fibers of TiO₂-ZrO₂ mixed system were synthesized at different concentrations by the sol-gel method using the surfactant Tween 20 as directing agent for the mesoporous structure using as presurores tetra-butoxide intends and zirconium tetra-butoxide. The resulting gel was deposited by the method of structural replica of hemp fibers to chemically pretreated after being calcined at different temperatures (400 ° C, 500 ° C, 600 ° C and 700 ° C). The porous TiO₂-ZrO₂ fibers mixed system is used as support material, in which alkali metal (K⁺ and Na⁺) ions were deposited by impregnation method.

The samples obtained were characterized by, X-ray diffraction, scanning electron microscopy emisión field of transmission electron microscopy and high resolution, N₂ adsorption and thermogravimetric analysis. Porous TiO₂-ZrO₂ fibers synthesized mixed system had specific surface areas ranging from 9.5 to 91.98 m²/g. All samples showed the type IV isotherms characteristic of mesoporous materials. As for CO₂ adsorption. Finally the CO₂ adsorption capacity were studied in the mesoporous fibers mixed system TiO₂-13ZrO₂ functionalized with Na and K ions, in which the sample's ability to adsorsion of CO₂ (187.577 mg / g sorbent) was shown T-13Z-700 functionalized with 20% Na.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

A partir de la revolución industrial, las fuentes de emisión de gases contaminantes, la deforestación, la densidad de población han estado incrementando hasta llegar a un punto en el cual ha disminuido la calidad del aire cambiando su composición, lo que afecta directamente nuestros ecosistemas, nuestra salud y aún más recientemente la temperatura del planeta. Debido a que las masas de aire recorren prácticamente todo el planeta, no existe un lugar que este excluido de la contaminación del aire y el riesgo que esto representa en ese lugar mediante la formación de la lluvia ácida. En la actualidad la mayor cantidad de emisión de gases contaminantes es provocada por el hombre y es éste el que tiene el deber de regular este problema.

A fin de orientar las nuevas políticas para la eliminación de CO₂, se revisó el estado actual de las patentes para la captura de CO₂ y tecnologías en el mundo, para este análisis se buscó en la base de datos de patentes Espacenet y se encontró que se han publicado más de 1000 patentes sobre sorbentes, disolventes y membranas. Las principales patentes han sido concedidas a Japón (JP), Estados Unidos (EE.UU.), la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (WO), y China (CN). Generalmente se reportan en la literatura tres grandes tipos de formas para la captura de CO₂: membranas, sorbentes y solventes. Todas las investigaciones que se realizan buscan la mayor eficiencia y el menor costo de los catalizadores, llevando con esto a probar diferentes formas de empaquetamiento de sorbentes para la captura de CO₂ [1].

Se han probado diferentes materiales como por ejemplo arcillas que son muy abundantes en la tierra con diversos compuestos orgánicos para mejorar las propiedades deseadas [2-4]. Varios estudios que se han realizado y se siguen realizando en el mundo ha sido combinando diversos óxidos cerámicos como por ejemplo el óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de silicio, óxido de vanadio, etc proponiendo nuevas rutas de síntesis con precursores más baratos y más amigables con el medio ambiente, usando dopajes para mejorar su eficiencia, área superficial específica, en algunos casos su selectividad en las reacciones, la mayoría de las investigaciones que van enfocadas a la reducción de contaminantes ya sean en el agua y/o en

el aire se les hacen pruebas catalíticas y/o fotocatalíticas buscando con esto aprovechar las longitudes de onda de la luz visible (reduciendo el *band-gap*) [5-8].

Materiales de TiO₂ con estructuras unidimensionales, tales como fibras y tubos, poseen propiedades únicas y ventajas para las reacciones fotocatalíticas ya que en las fibras y tubos, hay una proporción mayor de superficie a volumen, lo que permite una reducción en la combinación del par hueco-electrón. Las fibras de TiO₂ ya se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la fotocatálisis [9, 10], detección de gas, celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs) [11], baterías y agentes portadores de medicamentos [12]. Además, la elección de los materiales de TiO₂ con las dimensiones adecuadas nos permite aprovechar al máximo las propiedades únicas que ofrece cada tipo de materiales de TiO₂ [13]. Los polvos cerámicos pueden ser obtenidos utilizando diferentes métodos como: Sol-Gel [14], Hidrotermal [15], Precipitación Controlada y el Precursor Polimérico (Pechini) [16], entre otros.

Es bien conocido que hay muchos factores que pueden ejercer una influencia significativa en el rendimiento fotocatalítico, incluyendo el tamaño, área de superficie específica, volumen de poros, estructura de poros y fase cristalina. En este proyecto se llevó a cabo la experimentación para sintetizar fibras de los sistemas titania y titania-zirconia combinando los métodos sol-gel, hidrotérmico y réplica estructural de fibras orgánicas para la captura de CO₂. Mediante pruebas de adsorción de nitrógeno, difracción rayos X, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) de alta resolución se caracterizaron las fibras obtenidas para determinar su estructura, fases cristalinas, área superficial, diámetros de poros etc., además de que se realizaron pruebas de adsorción de CO₂ por medio de un análisis termogravimétrico (TGA), y la adsorción de CO₂ se verificó mediante espectroscopía infrarroja (IR).

1.2 Justificación

El dióxido de carbono (CO₂) es un producto de las reacciones de los derivados del petróleo principalmente, se ha comprobado mediante estudios previos que, el aumento de éste y otros gases en la atmósfera contribuyen de manera importante en el calentamiento global que se ha estado registrando en las últimas décadas. Es por esto que han surgido nuevas normas

ambientales que regulan la emisión de gases contaminantes en las fábricas, vehículos de transporte, maquinaria pesada, etc. Las nuevas normas obligan a desarrollar alternativas más viables como son la catálisis y fotocatalisis heterogénea ya que ofrecen ventajas como una separación simple de productos y catalizador, fácil recuperación, re-utilización, reducción de desechos y eliminación de productos químicos peligrosos, además de ser utilizados en operaciones en fase líquida o gaseosa. Las tecnologías basadas en procesos de sorción representan la mayor parte de estas actividades de investigación, y por lo general implican sólidos adsorbentes de CO₂ como los óxidos, entre ellos los de titanio y circonio. A diferencia de los adsorbentes líquidos, los adsorbentes sólidos se pueden utilizar en un intervalo más amplio de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 700 °C [17]. La dimensionalidad de los catalizadores y sorbentes puede afectar en el área superficial, por ejemplo, los polvos ocupan una superficie, mientras que las fibras ocupan volumen. Además, el hecho de que los catalizadores, sean esferas, fibras, tubos o membranas puede modificar la cinética de la reacción y si a esto le añadimos el que sean porosos, se aumenta en gran medida el área superficial [16]. Con el surgimiento de nuevas normas que se deben cumplir, crece el número de investigaciones en el mundo de nuevos materiales porosos nanoestructurados catalíticos y fotocatalíticos como la titania, la cual se puede llegar a combinar con algunos otros óxidos de elementos como el circonio para mejorar aún más sus características fotocatalíticas [18]. Si bien, esto no va a revertir el daño hecho por la mano del hombre a la naturaleza, puede ayudar a frenar la contaminación en el aire y el agua. Además, de que dichos catalizadores por su nanoestructura mesoporosa, pueden ser utilizados en el transporte de medicamentos y mejorar de esta forma el efecto y rapidez con que actúan los medicamentos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es sintetizar y caracterizar fibras de los sistemas: titania y titania-zirconia utilizando el método sol-gel combinado con tratamiento hidrotérmico y réplica de la estructura de fibras orgánicas para la captura de CO₂.

1.3.2 Objetivos Específicos

En cuanto a los objetivos particulares que derivan del objetivo general son:

- Lograr la obtención de fibras del sistema titania-zirconia mediante la síntesis sol-gel hidrotérmico asistido con surfactante.
- Lograr tener la réplica de la estructura de diferentes fibras orgánicas para encontrar la mejor fibra que replique su estructura en el sistema mixto titania-zirconia.
- Caracterizar las fibras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), área superficial específica (BET) y difracción de rayos X (DRX).
- Impregnar las fibras de titania-zirconia con iones Na y K para funcionalizar dichas fibras.
- Probar las fibras de titania-zirconia para la captura de CO₂ mediante técnicas de adsorción.

1.4 Hipótesis

Utilizando la combinación de los métodos: sol-gel, hidrotérmico con el uso de surfactantes y de réplica estructural, se podrán obtener fibras porosas nanoestructuradas con alta área superficial específica, una buena distribución de los óxidos mixtos y con la dimensionalidad 1-D del sistema mixto TiO₂-ZrO₂ que servirán como elementos de captura de CO₂ después de ser impregnadas con K⁺ y/o Na⁺.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Respecto al calentamiento global

Las recientes contingencias por la contaminación en el aire en de Distrito Federal en el presente año eran inimaginables hace décadas, el evidente cambio climático que provoca desastres naturales cada día más frecuentes, hacen que el tema del calentamiento global es cada vez de más importancia en México y en el mundo. El calentamiento global se define como el incremento de la temperatura en el globo terrestre, la cual tiene diversos efectos geográficos (deshielo de los glaciares), climáticos (huracanes, sequias, terremotos etc.) y biológicos (alteración de conductas y cambio de ciclos bilógicos). Este aumento en la temperatura del planeta se da principalmente por el incremento de los gases invernadero en la atmosfera. Los componentes de los gases invernadero son principalmente dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxidos nitrosos (NO_x) y diferentes compuestos halogenados. El CO_2 se produce principalmente por la combustión de combustibles fósiles utilizados en las instalaciones de generación de energía, industrias manufactureras y vehículos de transporte.

La tasa anual de incorporación a la atmósfera del carbono (acumulado durante largos periodos de tiempo en los bosques fosilizados del Carbonífero) se ha calculado en 1-2 $\mu\text{mol/mol}$ año. Si dicha tasa se mantiene, se prevé superar con creces el valor actual (380 ppmv) y alcanzar una concentración atmosférica de CO_2 de 650-700 $\mu\text{mol/mol}$ para el año 2075. Dicho incremento provocaría un aumento de la temperatura terrestre global que, previsiblemente, si no disminuyen las emisiones, puede llegar a ser de 1,0 a 4,5°C para el año 2100, en función de las tasas de emisión y otros factores condicionantes [19].

En una revisión de investigaciones hecha por Muhammad Tahir y col. [20] se ha concluido que el consumo de energía anual es de 13.95 terawatts (TW) aumentara a 50 TW a finales de este siglo. Por lo que se buscan nuevas y mejores alternativas de generar energía limpia que

disminuyan el incremento de los gases invernadero como la tecnología nuclear, energía eólica, energía solar y/o biomasa.

Las temperaturas de adsorción/desorción para los adsorbentes se clasifican en: bajas (menores de 200°C), intermedias (entre 200°C y 400°C) y altas (mayores a 400°C). La adsorción se refiere a un proceso en el cual, las moléculas gaseosas se adhieren a la superficie de un sólido adsorbente. Se deben de tomar en cuenta las propiedades de los adsorbato, tales como polaridad, tamaño y peso molecular, así como también las propiedades del adsorbente como lo son polaridad, tamaño de poro y espaciamiento [21].

2.2 Medidas para la disminución de emisiones de CO₂

Entre las alternativas que se encuentran para disminuir las emisiones de CO₂ se encuentran [22, 23]:

- Uso de CO₂ a través de diversos catalizadores para la producción de hidrocarburos y generación de energía para su posterior utilización.
- Generación de energía a través de alternativas como la producción de energía solar, eólica, geotérmica y/o biomasa, para la sustitución del combustible fósil.
- Captura y almacenamiento de CO₂ de las n fuentes de emisiones industriales por medio de diferentes tipos de sorbentes.
- Rehabilitación de áreas verdes deforestadas para su reducción por medios naturales.

Sin embargo, cabe mencionar que para que las alternativas anteriores tengan un impacto positivo en la atmósfera, se necesita un arduo trabajo toda la sociedad.

2.3 Captura y uso posterior y/o confinamiento de CO₂.

Como se mencionó anteriormente, la captura y/o confinamiento de CO₂ basados en los sorbentes sólidos son más factibles para el tratamiento en fuentes estacionarias como son plantas de energía, industrias petroleras, siderúrgica, etc. Dependiendo del proceso industrial en particular o de las características de la central eléctrica de que se trate, hay tres métodos principales para captar el CO₂ generado [24,25]:

- a) Los sistemas de captación posterior a la combustión o *postcombustión*, en donde se separa el CO₂ de los gases de combustión producidos por la quema del combustible fósil primario (carbón, gas natural, petróleo) en el aire, por lo que normalmente, estos flujos de gas de combustión tienen como componente principal nitrógeno (del aire).
- b) Los sistemas de captación previa a la combustión o *precombustión*. En este caso se procesa el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla gaseosa que consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno (llamado gas de síntesis). Posteriormente, se produce CO₂ e hidrógeno mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (reactor de conversión). Entonces, la mezcla resultante de hidrógeno y CO₂ puede separarse en un flujo de gas de CO₂ y un flujo de hidrógeno.
- c) Los sistemas de combustión de oxígeno-gas u *oxicombustión*. En este caso, se utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario, obteniéndose como producto, un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂ (más del 80% en volumen). Entonces, el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo gaseoso.

En algunos casos es necesario un tratamiento ulterior del gas de combustión para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO₂ a su lugar de almacenamiento. El uso de los sistemas de combustión de oxígeno-gas como un método de captación de CO₂ en calderas, está en estudio [26].

En la **Figura 2.1** se muestra el diagrama de separación de una mezcla de gases en CO₂, O₂ e H₂ (que serían el gas de combustión del gas natural, aire, etc). La separación de estos gases puede llevarse a cabo por diferentes medios de separación como lo son las membranas, adsorbentes sólidos ó adsorbentes líquidos. El medio de separación depende en su mayoría de las condiciones del proceso al cual será aplicada.

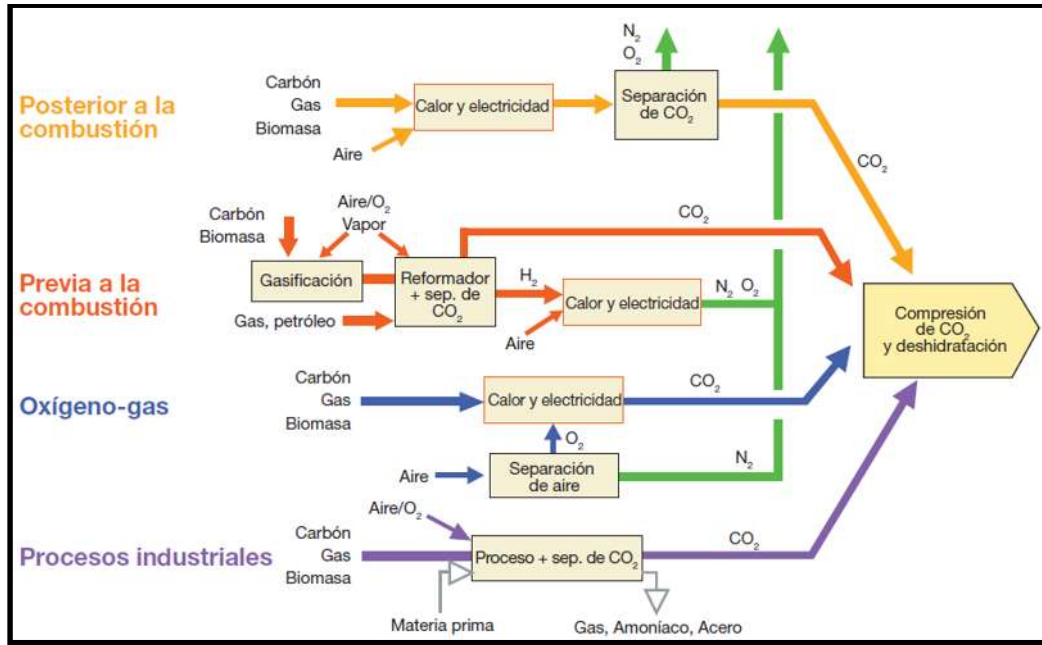
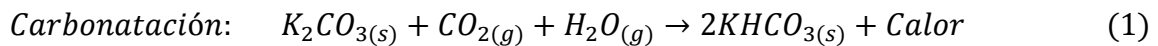
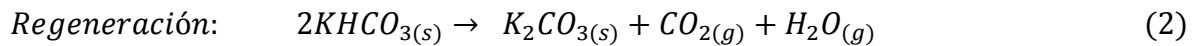


Figura 2.1. Diagrama de los principales procesos y sistemas de captación de CO₂. En la captura de post-combustión, el CO₂ se separa del N₂ y O₂ en los gases de productos de combustión. En la captura de pre-combustión, el O₂ se separa del aire para la gasificación de un combustible, y luego CO₂ es independiente del H₂ producido por las reacciones de desplazamiento. Una alternativa es utilizar el oxígeno directamente para la combustión, con separación del CO₂ por condensación de agua presente en los productos de combustión [23].

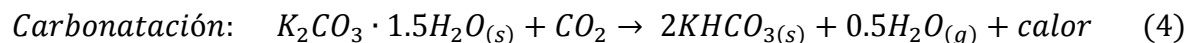
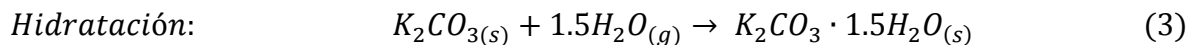
El proceso de captura de CO₂ usando como base carbonatos de potasio (K₂CO₃) se lleva a cabo bajo las siguientes reacciones de carbonación y regeneración [27-29]:



$$\Delta H_{60^\circ C} = -143 \text{ KJmol}^{-1}$$



Se ha reportado la formación de especies intermedias en presencia de vapor de agua a temperaturas entre 50°C y 70°C:



$$\Delta H_{60^\circ C} = -44 \text{ KJmol}^{-1}$$

2.3 Materiales usados para adsorción de CO₂.

Las diferentes tecnologías para la captura de CO₂, principalmente en sistemas de precombustión y postcombustión, usan adsorbentes en forma líquida, membranas poliméricas, sistemas biológicos mediante el uso de enzimas, materiales híbridos (metal organic frameworks o MOFs) y adsorbentes sólidos. Entre estos últimos, los materiales cerámicos han sido utilizados satisfactoriamente en sistemas de precombustión, tal es el caso de las membranas de separación (zeolitas y SiO₂ mesoestructurado) y en sistemas de postcombustión como materiales adsorbentes (CaO, MgCO₃-CaCO₃) [30-42].

Los mecanismos para la captura de CO₂ dependerán del enfoque de la química o los materiales de captura (**Figura 2.2**) [22, 43, 44]. Por ejemplo, en el enfoque de monoetanolamina (MEA), el CO₂ es capturado basado en su interacción química con aminas para formar bicarbonatos o carbamatos. Durante las últimas décadas, mucho esfuerzo se ha dedicado al desarrollo de nuevas tecnologías para la captura de CO₂, almacenamiento y utilización.



Figura 2.2. Tecnologías para la captura de CO₂ [22].

Se encontraron un total de 1.297 patentes sobre los absorbentes para la captura de CO₂ sólidos, disolventes, o membranas. Entre ellos, aproximadamente el 37,5% (486 patentes) pertenecían a los solventes, 35,5% (461 patentes) y 27,0% (350 patentes) pertenecían a los sorbentes sólidos y a las membranas, respectivamente. La razón más probable para que haya más

patentes en solventes fue porque hay más tipos de materiales pueden ser utilizados como solventes. Por ejemplo, la etanolamina, amoníaco, soluciones de metal alcalino (por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos, o fosfatos), sales de ácidos amino, éter poliglicólico, y líquidos iónicos se pueden utilizar como disolventes. Algunos materiales como la sosa-caústica, carbón activado, zeolita, tamiz molecular, gel de sílice, sorbentes sólidos de amina, compuestos metálicos (por ejemplo, óxidos, hidróxidos, peróxidos, silicatos y carbonatos, etc.) se pueden utilizar como sorbentes sólidos. Por el contrario, menos materiales han sido investigados como membranas para captura de CO₂. Los materiales más comunes para membranas son poliamidas, zeolitas, y fluoropolímeros. Los óxidos basados en metales alcalinos son ampliamente estudiados y utilizados para la captura de CO₂ debido a su costo relativamente bajo y una amplia disponibilidad, además de que pueden ser usados en un amplio intervalo de temperaturas que van desde temperatura ambiente hasta 700°C [45-47].

Asimismo, Chuanwen y col. [48] propusieron diferentes sorbentes basados en potasio para la captura de CO₂ (K₂CO₃ (1), K₂CO₃ calcinado a 200°C (2), K₂CO₃•1.5H₂O (3) y K₂CO₃•1.5H₂O (4) calcinado a 200°C) investigados mediante análisis termogravimétrico (TGA), en los cuales se observó la ganancia en peso que se le atribuye a la adsorción de CO₂. Los valores de adsorción de captura de CO₂ son muy bajos para las muestras 2 y 3 por lo que no son reportados, mientras que para las muestras 1 y 4 se observa una carbonatación del 28.3 y 42.3% respectivamente. Las muestras presentan morfología con gránulos formados por partículas de 0.02 mm con áreas superficiales de 1.25m²/g, < 1 m²/g, 1.67m²/g y 3.89 m²/g para las muestras 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Mediante las curvas de tamaño de distribución de poro se encontraron tamaños de poro de 2.07 nm.

En otro proyecto de investigación Yu y col. [49], usaron polvos y granos para la captura de CO₂ a altas temperaturas usando análisis termogravimétricos (TGA). Los polvos de los sorbentes, Ca-Al-CO₃ se prepararon usando el método de co-precipitación de Ca⁺, Al⁺³ y CO₃⁻² bajo condiciones alcalinas. Los granos fueron fabricados por la mezcla de los polvos de Ca-Al-CO₃, H₂O y/o TiO₂ y después se calcinaron a 600°C. La captura de CO₂ se llevó a cabo a una temperatura de 750°C durante 1 hora de adsorción con 100% de CO₂ (50 mL/min) y 0.5 horas de desorción con 100% N₂ (50 mL/min). En la **Tabla II.1** se muestran los resultados de la caracterización los sorbentes utilizados y su capacidad de adsorción de CO₂:

Tabla II.1. Características microscópicas de los sorbentes [49].

Sorbente	Tamaño de Partícula	Área Superficial m ² /g	Volumen de Poro cc/g	Diametro de Poro nm	Adsorción de CO ₂ %
Polvos de TiO ₂	40 nm	63.8	0.25	3.0	No se reporta
Polvos de Ca-Al-CO ₃	200 micras	17.3	0.06	14.6	54
Granos de Ca-Al-CO ₃	3 mm x 5 mm (diámetro x longitud)	12.9	0.04	23.9	No se reporta
Granos x=Ca/Ti; x= 4	3 mm x 5 mm (diámetro x longitud)	23.0	0.06-0.16	15.0	37

Mientras que Lin Wang y col. [50] investigaron el efecto del tamaño de poro en soportes de silica mesoporosa con diferentes tamaños de poro (5.6nm y 7.6nm) fueron sintetizadas con diferentes cantidades de tetraetilpentamina (30,40 y 50%) para la captura de CO₂. Mediante adsorción de N₂, se analizaron isoterma de adsorción-desorción tipo IV que son características de materiales mesoporosos, además se constató el tamaño de poro. La captura de CO₂ se llevó a cabo en un reactor fixed-bed equipado con un espectrómetro de masa, dando como resultado que la silica mesoporosa ordenada (SMO) con tamaño de poro de 7.6 nm es mejor adsorbente de CO₂ que la amina soportada en la silica mesoporosa con tamaño de poro de 5.6 nm, como se muestra en la **Tabla II.2:**

Tabla II.2. CO₂ adsorbido por los sorbentes basados en SMO [50].

Muestra	CO ₂ total adsorbido (mmol/g-sorbente)
OMS-5.6-30	2.26
OMS-5.6-40	2.86
OMS-5.6-50	3.20
OMS-7.6-30	2.53
OMS-7.6-40	3.01
OMS-7.6-50	3.45
OMS-7.6-50*	4.28

* en presencia de humedad

Es bien conocido que hay muchos factores que pueden ejercer una influencia significativa en el rendimiento catalítico, incluyendo el tamaño, área superficial específica, volumen de poros, estructura de poros, fase cristalina, y los planos de superficie expuestos. Por lo tanto, el desarrollo de mejoras de rendimiento mediante el ajuste de estos factores sigue siendo el foco de la investigación en catálisis.

La dimensionalidad estructural es también un factor que puede afectar al rendimiento catalítico y también tiene un impacto significativo en las propiedades de los materiales de TiO_2 (**Figura 2.3**). Por ejemplo, una esfera con cero dimensionalidad tiene una alta área de superficie específica, lo que resulta en una mayor tasa de sorción de algunos gases o líquidos. Las fibras, que son unidimensionales o tubos tienen ventajas con respecto a las esferas, ya que presentan una tasa menor de recombinación debido a la corta distancia de los portadores de carga de difusión, las propiedades de dispersión de luz, y de la fabricación de esteras tejidas autoportantes, además de que ocupan volúmenes y son más fáciles de empaquetar en forma de filtros. Las láminas bidimensionales tienen superficies lisas y alta adhesión, mientras que monolitos tridimensionales pueden tener alta movilidad de portador como resultado de su estructura de interconexión y ser utilizadas en la descontaminación del medio ambiente. La elección de los materiales de TiO_2 con las dimensionalidades adecuadas nos permite aprovechar al máximo las propiedades únicas que ofrecen los materiales de TiO_2 [51,52].

Recientemente, se han encontrado usos de las diferentes estructuras dimensionales para hacer nanoredes aplicadas a la limpieza de hidrocarburos en el mar así como otros contaminantes de uso doméstico, que perjudican la calidad del agua, se logró que estos óxidos fueran biodegradables por lo que no se requiere de su recuperación [53].

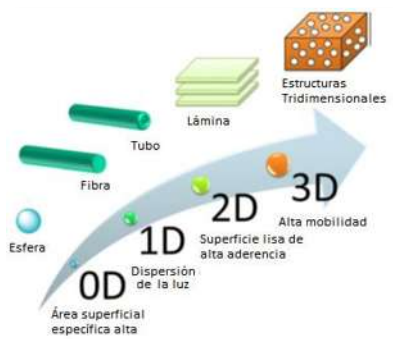


Figura 2.3: Ilustración esquemática de la dimensionalidad de los materiales [51].

2.4 Generalidades del óxido de titanio (TiO₂)

El óxido de titanio (TiO₂) es hasta hoy uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada (POAs), debido a que posee muy buenas propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas lo que facilita la degradación del azo- colorante, oxidación de compuestos orgánicos volátiles y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otros. El óxido de titanio posee tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita todas las cuales se encuentran en la naturaleza (**Figura 2.4**) [16,25].

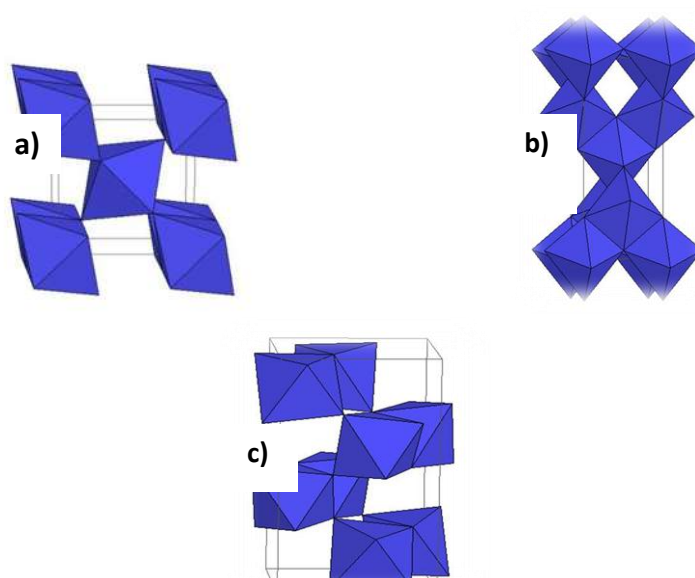


Figura 2.4. Estructuras de las diferentes fases del TiO₂, a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita [16].

Un gran número de trabajos de investigación han reportado que el TiO₂ es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida (~3eV), además de que es excelente para la purificación del aire ya que tiene un gran habilidad de oxidación debajo de la luz UV, no es tóxico, es barato y tiene estabilidad térmica además de que es muy buen soporte para poder doparlo con otros elementos. Se utiliza para la producción de hidrógeno, ya que es estable y abundante, esto ha generado que se sigan investigando más catalizadores que vayan combinados con el TiO₂, para mejorar las reacciones como es la producción de hidrógeno dopando TiO₂ con metales nobles, iones y aniones. Aparentemente, la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas vienen dadas por una deseable área específica, y en el caso de TiO₂ por su fase anatasa estabilizada. Se cree que los soportes mesoporosos del tipo TiO₂ pueden ser buenos candidatos para el campo de la fotocatalisis debido a su alta área

específica y a la conveniente transferencia de masa que pudiera darse dentro de sus mesoporos.

2.5.1 Fotocatálisis

Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador, en este caso, es la titania cristalina en fase anatasa o rutilo, que es sumergido en un solución y mediante la absorción de energía radiante (visible o UV) lo que origina reacciones simultaneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región existente entre las dos bandas de conducción y valencia (**Figura 2.5**) [17]:

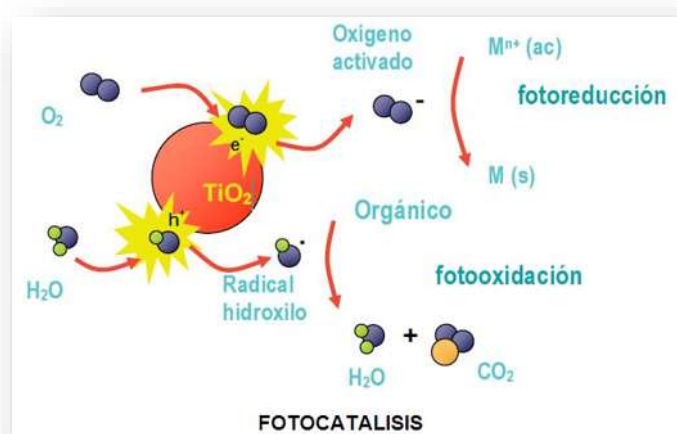


Figura 2.5. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO_2 y luz UV para la descomposición de componentes orgánicos [17].

Sin embargo, este óxido es un semiconductor que absorbe radiación en el rango del UV, lo que supone un desaprovechamiento de toda la parte visible del espectro solar. Desde este punto de vista, es evidente que el diseño y desarrollo de fotocatalizadores alternativos al TiO_2 es de un interés considerable. Ello pasa, entre otros, por modificaciones en el proceso de síntesis que conduzcan:

- i) A la generación de partículas de fotocatalizadores de tamaño nanométrico.
- ii) A modificaciones superficiales que mejoren la eficiencia en las transferencias de cargas y en la capacidad de adsorción de contaminantes.

- iii) A la incorporación de iones de metales de transición tanto en la estructura del TiO_2 (dopado) que mejoren la respuesta espectral de absorción en el visible.
- iv) A la inmovilización de fotocatalizadores altamente reactivos que mejoren los problemas de filtración y permitan su uso en el tratamiento de gases

Los pigmentos de óxido de titanio (IV) se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios. También tiene aplicaciones en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Otras áreas de aplicación del óxido de titanio (IV) incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco y el coloreado de hule o linóleo.

Los pigmentos de óxido de titanio (IV) también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética. El óxido de titanio (IV) es el pigmento blanco más importante producido en el mundo, con unas ventas anuales aproximadas de 4 millones de toneladas y un consumo mundial que aumenta en torno a un 2% anual. Los principales usuarios son las industrias de pinturas y plásticos. Por cada tonelada de óxido de titanio (IV) fabricado se producen casi 3,8 toneladas de productos derivados [14].

2.5.2 Ventajas de la Fotocatálisis con TiO_2 como catalizador.

A la hora de aplicar este método de oxidación avanzada, se cuenta con una serie de ventajas que lo hacen significativamente singular [16].

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y simples ácidos inorgánicos.
- El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.

- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

2.6 Generalidades del óxido de zirconio (ZrO_2)

El óxido de zirconio (Zirconia) ha recibido mucha atención debido a su importante intervalo de aplicaciones en sensores de gas, recubrimientos abrasivos, pigmentos inorgánicos, componentes electrónicos, filtro de cerámica, barreras térmicas [54], como soportes de catalizadores para su uso en celdas de combustible, materiales biológicos etc. Las investigaciones de óxido de zirconio poroso en materiales se consideran gradualmente más importantes desde el rendimiento de los materiales de óxido de zirconio que no sólo depende de la composición química y morfología, sino también en gran medida de su superficie y las características de sus poros.

El óxido de zirconio ZrO_2 , existe en tres formas polimórficas: monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c), siendo la $mZrO_2$ la fase termodinámicamente estable a temperatura ambiente (**Figura 2.7**). La fase monocíclica es estable hasta 1170 °C donde se transforma a la fase tetragonal. A 2370 °C la fase tetragonal se transforma a la fase cúbica que existe hasta 2680 °C, el punto de fusión de la zirconia [55]. Por otro lado, la fase tetragonal $tZrO_2$, se emplea a alta temperatura en el manejo de metales fundidos, así como para fabricar troqueles de extrusión por su elevada dureza y resistencia al desgaste.

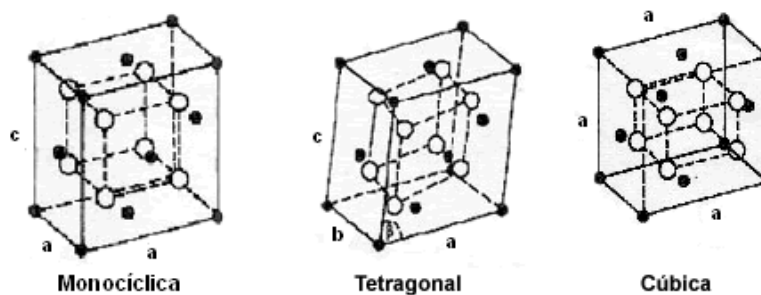


Figura 2.6. Fases del óxido de zirconio [55].

Con el fin de obtener materiales porosos de zirconia estabilizada con itria con homogeneidad química y dimensiones nanométricas, han sido investigadas diversas técnicas que incluyen el proceso de reacción en estado sólido como los son el método sol-gel, tratamientos hidrotérmicos, la descomposición térmica y rutas poliméricas [56].

Narváez y col. [57] sintetizaron nanopartículas de zirconia dopada con itria utilizando el método de precipitación controlada (MPC) combinado con el método Pechini obteniendo polvos cerámicos nanométricos de ZrO_2 en fase cúbica. También se observó el efecto de la temperatura en la formación de cristales de zirconia en fase cúbica como se puede apreciar en la **Figura 2.8**, en la cual se muestra una estructura amorfa para la zirconia obtenida a temperatura ambiente (Figura 2.8 (a)), en la Figura 2.8 (b) que es con tratamiento térmico a $250^\circ C$, la zirconia sigue siendo amorfa. Sin embargo, al utilizar la temperatura de $500^\circ C$ (Figura 2.8 (c)), se favoreció la fase de la zirconia cúbica como fase única, esto se puede justificar porque los picos de los difractogramas analizados no presentan el pico de $2\theta = 43.2^\circ$ (plano de difracción (102)) que es característico de la fase tetragonal y la segunda es que las concentraciones estudiadas, de acuerdo a los diagramas de fases, garantizan la obtención de esta fase. En la figura 2.8 (d) se puede ver que el ancho de los picos disminuye, lo que indica que los cristales son más pequeños y se hace evidente con la aparición del pico ubicado $2\theta = 62.62^\circ$.

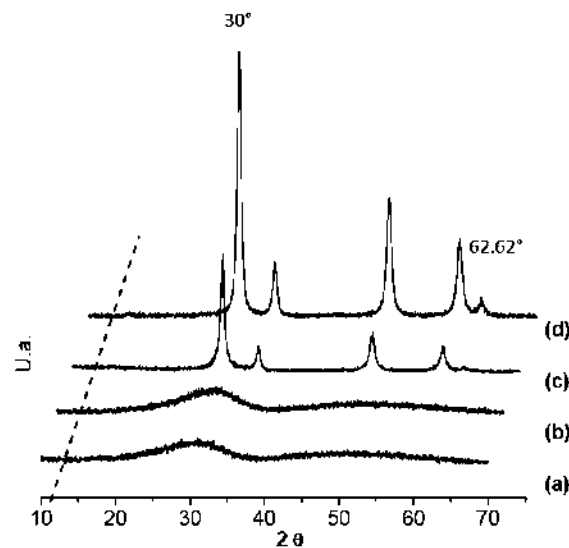


Figura 2.7. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema ZrO_2 -8% Y_2O_3 obtenidas mediante precipitación controlada: (a) temperatura ambiente, (b) $250^\circ C$, (c) $500^\circ C$ y (d) $700^\circ C$ [57].

Los cristales mostraron partículas de entre 50 y 80 nm con morfología no definida. Se demostró que los polvos sintetizados por MPC cristalizaron mejor que los obtenidos con el método Pechini mediante DRX como se observa en la **Figura 2.9** en la cual, la diferencia básica radica en que los cristales de la muestra obtenida por el método Pechini (Figura 2.9 (b)), muestran un menor tamaño de cristal por el ancho de los picos que los obtenidos por el método de precipitación controlada (Figura 2.9 (a)), además de que el pico de 62.62° se define mejor en el método de precipitación controlada.

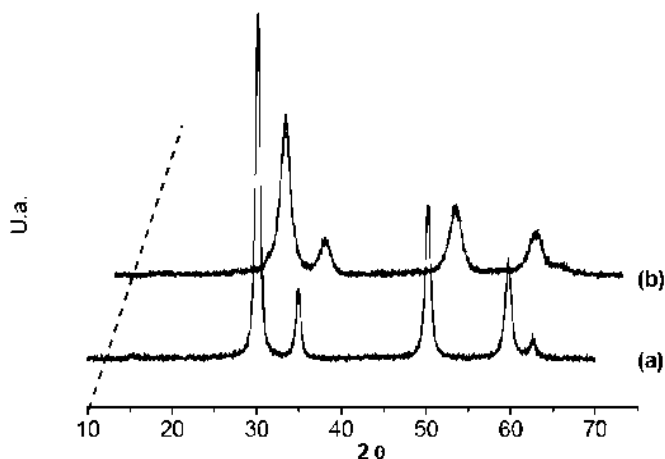


Figura 2.8. Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras de $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ obtenidas mediante (a) precipitación controlada y (b) Precursor Polímero (Pechini) [57].

En otro proyecto de investigación, Campoceballos y col. [58] utilizaron el método de precipitación controlada para sintetizar ZrO_2 tetragonal estabilizada con óxido de calcio, CaO. Como precursores se utilizaron el oxiclорuro de circonio y el acetato de calcio acidificado. En el momento de observar las curvas del análisis térmico diferencial y gravimétrico (**Figura 2.10**) se pudo definir que la temperatura más adecuada para la calcinación es $\geq 600^\circ C$, es decir, para temperaturas mayores a esta, todas las reacciones del sistema se han llevado a cabo y se obtiene el material cristalino.

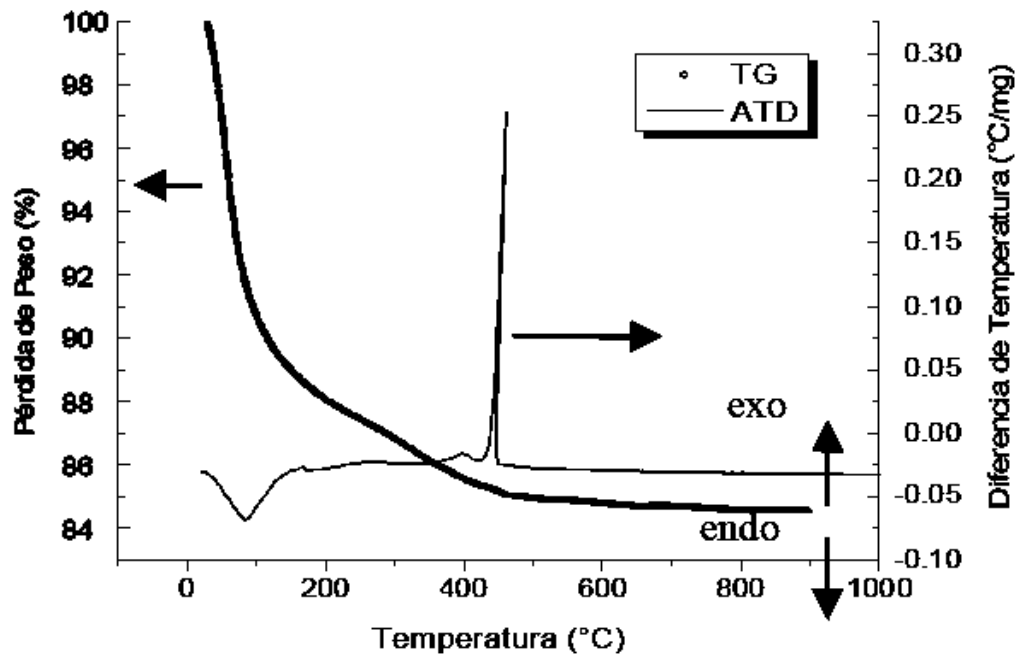


Figura 2.9. ATD/TG de los polvos cerámicos obtenidos por precipitación controlada [58].

Los resultados de DRX indican que al tratar el polvo cerámico a una temperatura de 600 °C se obtiene ZrO_2 con fase cristalina tetragonal; además las partículas de ZrO_2 presentaron tamaño nanométrico (10-100 nm) con aglomeración de partículas. Se menciona que hay una dificultad para diferenciar con precisión la fase cúbica de la tetragonal, ya que los picos de las dos estructuras difieren solo en algunas décimas de grados, como el desdoblamiento de un pico, localizados a aproximadamente $2\theta = 30^\circ$ y 60° , además de que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, se hace presente la el cambio de fase cúbica a 600 °C hasta obtener la fase tetragonal a 1000 °C como se observa en la **figura 2.11**. La investigación anterior sirvió de referencia para determinar las temperaturas de calcinación de los óxidos mixtos TiO_2 - ZrO_2 ya los óxidos de circonio cristalizan a temperaturas mayor de 600°C.

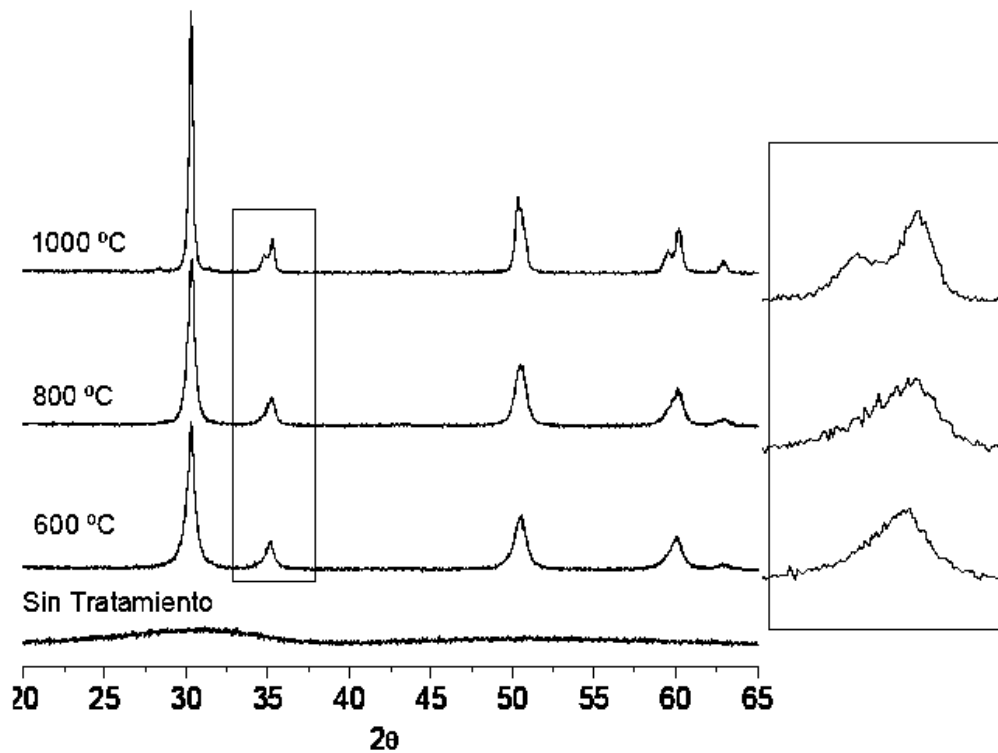


Figura 2.10 Difractogramas de los polvos de zirconia tratados a diferentes temperaturas [58].

Zhang y col. [59] sintetizaron $t\text{-ZrO}_2$ macroporosa estabilizada con itria combinando método el sol-gel con el método Pechini. Se usó como precursor el poliacetilacetato de zirconio (PAZ) y el alcohol de polivinilo (PVA) se utilizó como surfactante. Los comportamientos térmicos del xerogel y de la zirconia porosa se determinaron por análisis termogravimétrico/ térmico diferencial (TG / ATD). FT-IR, FE-SEM, y el análisis de difracción de rayos X indicaron que los componentes orgánicos del xerogel se separaron completamente y la zirconia porosa se formó después de calcinar a 600 °C durante 2 h. El esqueleto está compuesto de partículas de ZrO_2 con un diámetro de aproximadamente 60 nm y el diámetro de poro es de aproximadamente 68 nm como se observa en la **Figura 2.12**. El área superficial y el volumen de poro de la $t\text{-ZrO}_2$ macroporosa estabilizada con itria fueron de 9,4 m^2/g y 0,016 cm^3/g , para el xerogel y la zirconia, respectivamente, evaluado a partir de mediciones de adsorción/desorción de nitrógeno. Específicamente el área superficial para ZrO_2 es de 50 m^2/g .

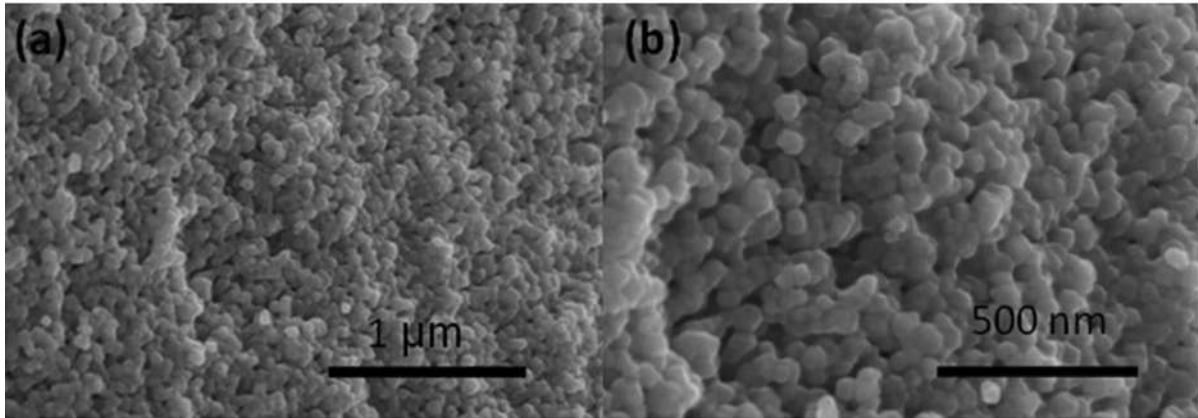


Figura 2.11. Micrografías en MEB (a y b) de zirconia estabilizada con 3% mol de ytria calcinada a 600°C por 2 horas en aire [59].

Rodríguez Avendaño y col. [60] obtuvieron óxidos mixtos mesoporosos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel, y con el tratamiento de los geles hidrotérmicamente. Los sólidos se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, termodesorción piridina, resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , MEB y difracción de rayos X. Se estudió el efecto del contenido de ZrO_2 , la presión generada en el recipiente de síntesis y la modificación adicional de este tipo de procedimiento en las propiedades de sólidos.

Se encontró que los óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ secados a presión atmosférica desarrollaron isothermas tipo I. Por otro lado, para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ que fueron tratados bajo presión en el autoclave (en alto contenido de SiO_2) se mejoró la porosidad y los materiales mesoporosos mostraron isothermas de adsorción tipo IV. Su superficie específica y distribución de tamaño de poro fueron en función del contenido de ZrO_2 y TiO_2 . Lo cual indica que la presión generada durante el tratamiento térmico modifica la porosidad de los sistemas.

Los materiales mostraron distribuciones de tamaño de poro estrechos con diámetros de poro en la región de mesoporos alrededor de 4 nm y una alta área superficial, la más alta fue de 481 m^2/g para el material ZrO_2 Si- Zr 10% en peso como se observa en la **Tabla II.3**. Se observaron diferencias en la acidez que determine termodesorción piridina depende de los parámetros de síntesis y concentración de ZrO_2 y TiO_2 .

Tabla II.3. Influencia de las diferentes cantidades de los óxidos [60].

Sample	S_g^a (m ² /g)	ϕ_p^b (Å)	V_p^c (cm ³ /g)
SiO ₂	412	91	0.93
Si-Zr (90-10)	481	79	1
Si-Zr (80-20)	343	66	0.56
Si-Zr (40-60)	247	49	0.3
Si-Zr (20-80)	66	68	0.1
ZrO ₂	50	25	0.35
Si-Ti (95-5)	558	71	0.9
Si-Ti (90-10)	484	60	0.7
Si-Ti (85-15)	434	73	0.79
Si-Ti (10-90)	58	70	0.11

^a Surface area.

^b Average pore diameter.

^c Pore volume.

2.7 Sistema cerámico mixto TiO₂-ZrO₂.

Meiying y col. [61] sintetizaron hetero-nanofibras de ZrO₂, TiO₂ y TiO₂:ZrO₂ en una relación 1:1 a través de *electrospinning* con doble chorro basados en los campos eléctricos de polaridad positiva y negativa y se calcinaron a 600°C. Las hetero-nanofibras mostraron un entrelazado de dos diámetros diferentes. Como se observa en la **Figura 2.13** muestra imágenes de SEM de la red de heteronanofibras de (a) ZrO₂: TiO₂, (b) nanofibras de ZrO₂ y (c) nanofibras de TiO₂, respectivamente. Se puede ver en la figura 2.13 (b) y (c) que los intervalos de diámetros de las nanofibras de ZrO₂ y TiO₂ son nanofibras de 240-400 nm y 60-200 nm, respectivamente, se observa que las nanofibras de ZrO₂ son de un diámetro mucho más grande (el doble) que las de TiO₂ en las mismas condiciones de síntesis. La Figura 2.13 (a) muestra obviamente que los diámetros de los hetero-nanofibras ZrO₂:TiO₂ por chorros doble opuestos de polaridad son muy diferentes, lo que supone la existencia de ambas nanofibras de ZrO₂ y TiO₂.

A través de rayos X se obtuvieron los espectros que indican las fases presentes en las nanofibras calcinadas a 600°C (**Figura 2.14**), en la figura 2.14(b) se observa que la fase

monoclinica (círculos) y la fase tetragonal (círculos sólidos) en las nanofibras de ZrO_2 existe simultáneamente, y los picos de la ZrO_2 monoclinica son de mayor intensidad que los de ZrO_2 tetragonal. En la figura 2.14 (c), muestra el difractograma que indica la existencia de la fase anatasa (cuadrado sólido) y rutilo (cuadrado). El difractograma de la figura 2.14 (a) indican que existe hetero-nanofibras de TiO_2 y ZrO_2 . Los picos de la fase de ZrO_2 tetragonal y TiO_2 anatasa son más prominentes que los de ZrO_2 monoclinica y TiO_2 rutilo, respectivamente.

Calculando por medio de la formula de Scherrer, los tamaños de cristalita son de 26 nm para curva la (b) y 33 nm para la curva (c), mientras que para la curva (c) hay diferentes tamaños que van en un intervalo de 18 nm a 21 nm para ZrO_2 y TiO_2 , respectivamente. Este fenómeno podría deberse a la inhibición entre las nanofibras de ZrO_2 y TiO_2 durante el proceso de *electrospinning*.

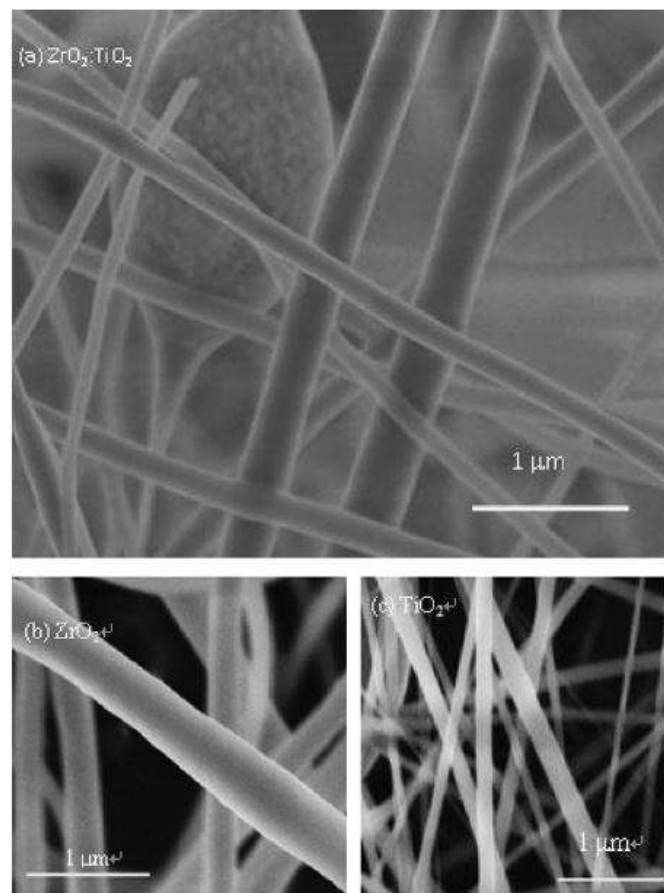


Figura 2.12. Nanofibras de TiO_2 y ZrO_2 . (a) nanofibras de $ZrO_2:TiO_2$, (b) nanofibras de ZrO_2 y (c) nanofibras de TiO_2 , respectivamente [61].

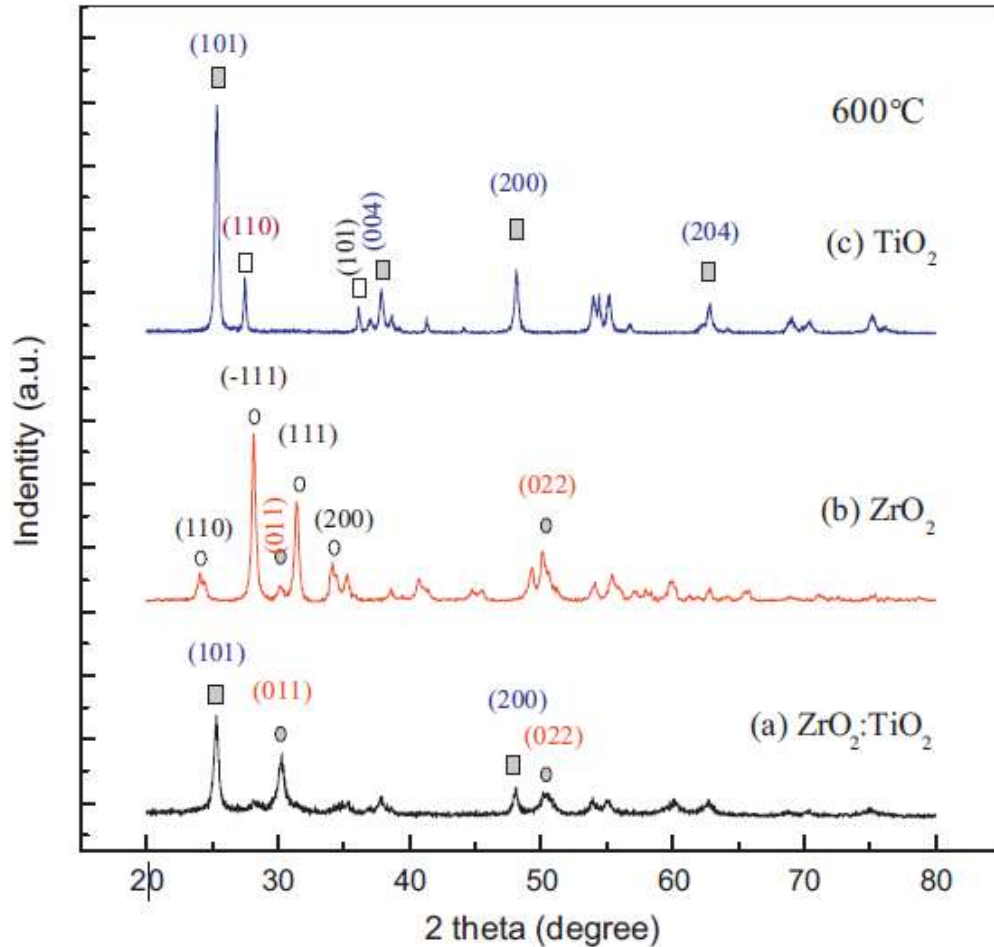


Figura 2.13. (a) nanofibras de ZrO₂:TiO₂, (b) nanofibras de ZrO₂ y (c) nanofibras de TiO₂. ZrO₂ monoclinica \circ Tetragonal, \square TiO₂ anatasa y \square TiO₂ rutilo [61].

Asimismo, Pérez y col. [62] reportan en su investigación, la síntesis de polvos de óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂ (10:90, 50:50, 90:10), TiO₂ y ZrO₂ por el método sol-gel para tratamiento de óxidos nitrosos (NO_x). Ellos mencionan en su caracterización por difracción de rayos X (**Figura 2.15**) que en la muestra de ZrO₂ pura predomina la fase tetragonal y una pequeña cantidad de fase monoclinica, mientras que para TiO₂ pura está presente solo la fase anatasa. También se observa que cuando aumenta la cantidad de TiO₂ en la ZrO₂ disminuye la intensidad de los picos, lo que se atribuye a una pérdida de cristalinidad en los óxidos mixtos.

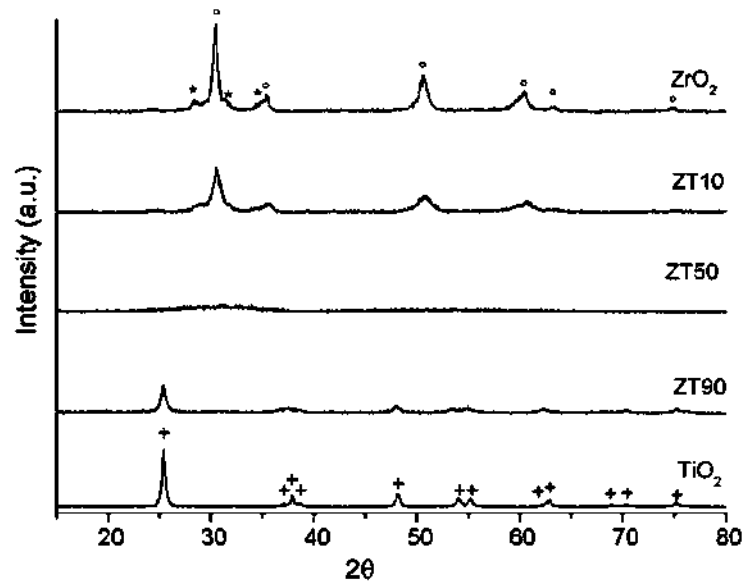


Figura 2.14. Patrón de DRX de los óxidos de ZrO_2 - TiO_2 calcinados a $500^\circ C$. Fases de zirconia *monoclínica, ° Tetragonal y para TiO_2 +:anatasa [62].

Se midieron áreas superficiales para TiO_2 y ZrO_2 puras de $29\text{ m}^2/\text{g}$ y $10\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Para los óxidos mixtos de ZrO_2 con 10% de TiO_2 fue de $71\text{ m}^2/\text{g}$ y para el 90% de TiO_2 fue de $80\text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para el óxido mixto equimolar fue de $232\text{ m}^2/\text{g}$. A través de MEB se observaron partículas de tendencia esférica de 0.3 micras para ZrO_2 y de 0.9 micras para TiO_2 , la muestra fue calcinada a $500^\circ C$, no se observan estructuras ordenadas (**Figura 2.15**).

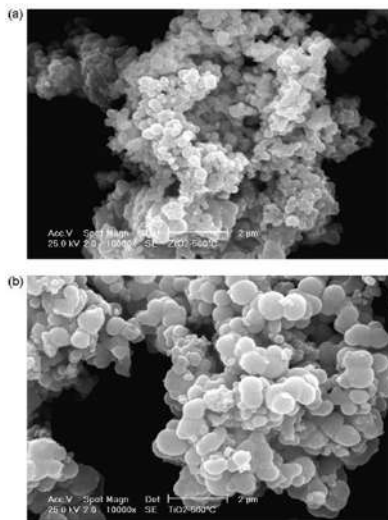


Figura 2.15. Micrografías de los óxidos ZrO_2 - TiO_2 calcinados a $500^\circ C$. (a) ZrO_2 y (b) TiO_2 [62].

En este artículo se propone que el enlace mixto Zr-O-Ti hace perder las fases cristalinas en los óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 por simulación molecular. Estos óxidos se utilizaron para la

adsorción de NO_x que se quedan en la superficie en forma de diferentes tipos de nitratos. La cantidad de estas especies en el óxido de la superficie está íntimamente relacionado con la acidez que depende del área específica de la $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Wan y col. [63] sintetizaron aerogeles ultra-finos compuesto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante secado supercrítico de alcogeles formados en proceso sol-gel mediante el uso $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y de ZrOCl_2 como fuentes de Ti y Zr, respectivamente. Los experimentos indicaron que el material compuesto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ que se calcinó a 673 K mostró alta área superficial específica (387 m^2/g) y la textura es mesoporosa. Por otra parte, la difracción de rayos X y el análisis Raman mostraron que el compuesto de Zr- que contiene es TiZrO_4 cuando la temperatura se aumenta a 1,073 K y el área superficial dió 95 m^2/g . Por lo tanto, llegaron a la conclusión de que el dopaje de ZrO_2 en la estructura de óxido de titanio con la formación de TiZrO_4 podría aumentar el grado de mesoporosidad, y lleva a estos materiales compuestos a tener estabilidad térmica.

García-Benjume [64] realizó una investigación para sintetizar polvos de los sistemas mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante una combinación del método sol-gel e hidrotérmico con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de relación molar de hidrólisis (alta o baja), temperaturas de calcinación y composición de los óxidos para su uso en la fotodegradación de azul de metileno. Primero se sintetizó TiO_2 puro para selección de la relación molar de hidrólisis de la experimentación, determinando a través de área superficial específica valores de 21 a 32 m^2/g para una baja relación de hidrólisis y de 100 a 145 m^2/g para una alta relación molar de hidrólisis. Entonces los sistemas mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ fueron sintetizados con una alta relación molar de hidrólisis. El sistema de nuestro interés ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) se sintetizó en diferentes composiciones que fueron desde 0, 10, 20, 30 y 100% mol de ZrO_2 , presentando por medio de la caracterización de DXR la presencia de fase anatasa para la TiO_2 y tetragonal para la ZrO_2 con baja cristalización como se puede observar en la **Figura 2.6**.

Es este estudio se obtuvieron también agregados esféricos mesoporosos corroborados por microscopía electrónica de barrido (MEB) y por los isothermas de adsorción – desorción de N_2 (muestra isoterma tipo IV) de todas las muestras. Por medio de área superficial específica se concluye que en los polvos de los sistemas mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, la concentración de ZrO_2 no

afecta de manera significativa la modificación del área superficial como se aprecia en la **Tabla II.4**:

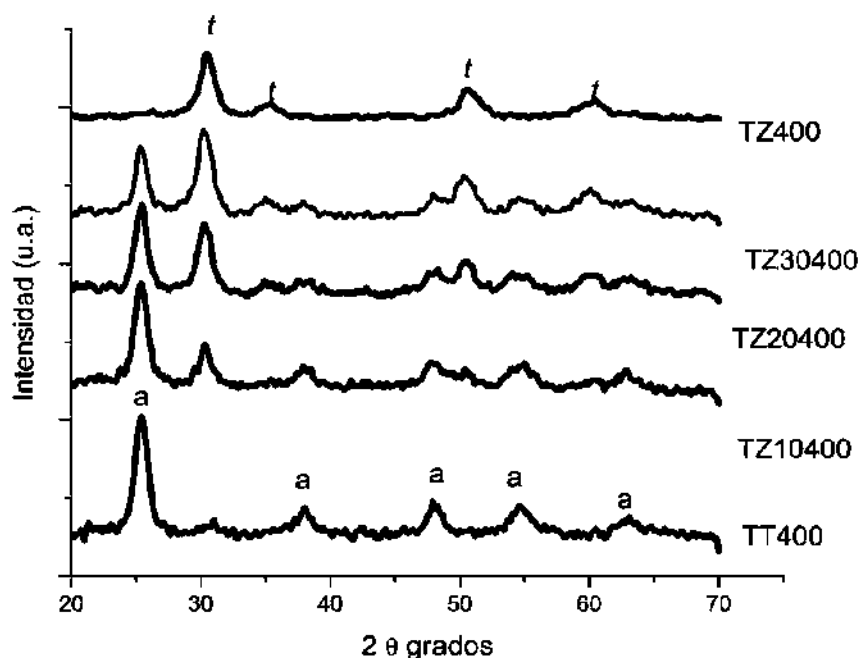


Figura 2.16. Patrones de DRX de las muestras TT400, TZ10400, TZ20400, TZ30400 y TZ40400 calcinadas a 400°C por 5 horas. Picos de difracción de TiO₂ en fase anatasa están marcados con (a) y los picos correspondientes a t-ZrO₂ con una (t) [64].

Tabla II.4. Área superficial y diámetro de poro para el sistema TiO₂-ZrO₂ de las muestras calcinadas a 400°C [64].

Muestra	Área superficial específica (S_{BET}) m ² /g	Diámetro de poro promedio (BJH adsorción) nm	Diámetro de poro promedio (BJH desorción) nm
ZT400	45	16.2	15.7
TZ10400	150	11	9
TZ10500	182	4	3.8
TZ20400	160	9.2	8
TZ30400	128	10.4	9.1

La muestra que presentó mejor resultado para la fotodegradación de azul de metileno en el sistema TiO₂-ZrO₂ fue la composición de 90% TiO₂ y 10% ZrO₂ calcinada a 400°C.

2.8 Materiales mesoestructurados.

2.8.1 Definición.

Un material mesoporoso, es aquel sólido inorgánico cuya distribución de diámetro de poro se encuentra dentro del régimen mesoporoso (2-50 nm), de acuerdo con la definición dada por la IUPAC. Al referirnos a materiales mesoporosos estamos describiendo que existe un ordenamiento de poros de largo alcance, aún cuando las paredes de estos materiales son amorfas [65].

2.8.2 Síntesis de materiales cerámicos porosos.

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza (*head group*) y que es soluble en agua, y una cadena no polar llamada cola (*tail*), soluble en disolventes apolares pero solo parcialmente soluble en agua. Existe una larga variedad de tipos de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica. Atendiendo al grupo de cabeza se clasifican en catiónicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_3Br^-$), aniónicos ($C_{11}H_{25}SO_4^-Na^+$), no iónicos ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$) y zwitteriónicos ($C_{16}H_{25}N^+Me_2C_3H_6SO_3^-$). La cadena no polar suele ser habitualmente un hidrocarburo que puede ser lineal o ramificado, también pueden coexistir dos cadenas de hidrocarburos en una molécula de surfactante, recientemente, se han sintetizado un nuevo tipo de surfactantes iónicos denominados geminales (en inglés se denominan “*geminisurfactants*”), que se caracterizan por presentar dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula de surfactante [66].

Cuando los surfactantes se disuelven en agua, a partir de una concentración determinada, que se denomina “concentración micelar crítica” (CMC_1) se forman agregados micelares. Una micela típica consta de 50 a 120 monómeros. Las micelas sólo se forman si el surfactante tiene una determinada solubilidad que viene dada por una temperatura específica denominada “Temperatura de Kraff”. Esta temperatura se define como la temperatura a la cual el surfactante es lo suficientemente soluble para formar micelas. En función del disolvente las micelas pueden ser normales o inversas. Cuando el disolvente es agua se forman las micelas

normales en las que la parte hidrófoba de las moléculas se orientan hacia el exterior de las micelas mientras que el grupo polar se sitúa en el interior de la micela y las cadenas no polares se orientan hacia el exterior, solvatadas. Las micelas se pueden agregar en esferas, cilindros y en forma de bicapas. La tendencia de un surfactante a formar un tipo de micelas viene definida por el parámetro de empaquetamiento, los arreglos típicos que forman estas micelas se presentan en la **Figura 2.16**.

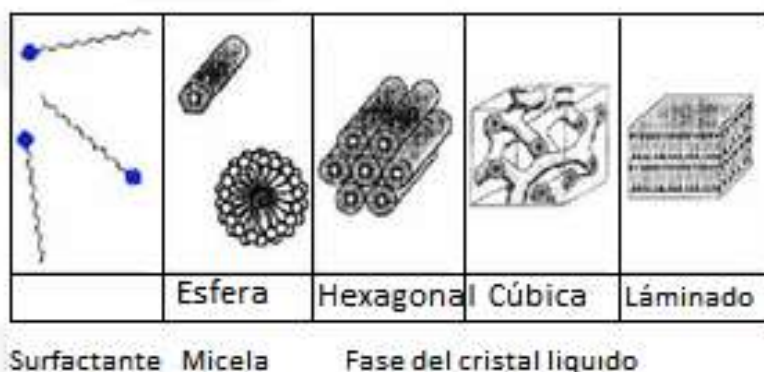


Figura 2.17. Arreglos de las moléculas surfactantes en solución [67].

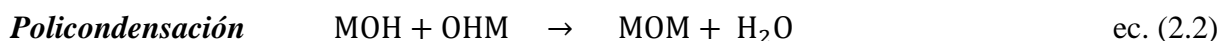
2.9 Método Sol-Gel

El método sol gel tiene la ventaja de menor costo en comparación con otros métodos de fabricación como el método hidrotérmico y la pirólisis en los que, por lo general, se emplea la fusión de los constituyentes del material. La ruta sol-gel, por el contrario, se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, la cual permite obtener materiales más homogéneos incluso a temperatura ambiente con una alta pureza, la formación de fases cristalinas a partir de las propiedades especiales de los geles y la posibilidad de dopaje controlado y homogéneo. Sin embargo, también tiene algunas desventajas como son: el alto costo de los precursores, largos procesos de síntesis y presencia de grupos hidrófilos y carbón residuales [68].

Un gel es un sistema coloidal que consiste de dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Un *coloide* es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (~ 1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales. Existen diferentes tipos de coloides, como son: sol, aerosol y emulsión.

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas de sólidos o líquidos en el aire u otro gas (ejemplo de suspensión es la neblina si las partículas son líquidas y humo si éstas son sólidas) y una *emulsión* es una suspensión de gotitas líquidas en otro líquido. Todas estas clases de coloides se pueden usar para generar polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. La composición química de los materiales cerámicos varía considerablemente, desde compuestos sencillos a mezclas de muchas fases complejas enlazadas.

Dentro de los cerámicos están incluidos todos los óxidos metálicos, nitruros y carburos tanto cristalinos como no cristalinos. En el proceso sol-gel, el precursor para la preparación de un coloide consiste de un elemento metálico o metaloide enlazado a varios ligandos. Por ejemplo, los precursores más comunes para preparar óxido de aluminio son sales inorgánicas como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. El último es un ejemplo de un *alcóxido*, los precursores más usados en investigaciones sol-gel. El alcóxido más estudiado es el tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) [69]. Los compuestos organometálicos se definen como aquellos compuestos que tienen directamente enlazado el metal al carbono y no enlaces metal-oxígeno-carbono como en un alcóxido metálico, de esta manera los alcóxidos no son compuestos organometálicos, aunque la literatura frecuentemente usa este término para referir a un alcóxido como un compuesto organometálico. Los alcóxidos metálicos son precursores muy utilizados, ya que éstos reaccionan fácilmente con el agua. La química del sol-gel puede ser descrita en términos de dos reacciones:



Donde M es un metal y R un radical alquilo. La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o frenar utilizando el catalizador ácido o base correspondiente. Para pH bajo las

partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse ó detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. La reacción libera una molécula de agua y puede continuar hasta construir moléculas más grandes por medio de la polimerización. Después ocurre el proceso de gelación donde se forma una sustancia rígida llamada alcogel (gel mojado) el cual consiste en dos partes: una sólida (cadena tridimensional de partículas óxidas enlazadas) y otra líquida (solvente original del sol). La fase líquida puede ser removida, y de acuerdo al secado que se lleve a cabo se pueden obtener: Aerogel, que resulta de cuando el secado se realiza a condiciones supercríticas. Xerogel, que se obtienen por la evaporación natural y lenta del solvente y del agua para permitir que el gel llegue a ser más fuerte por polimerización [68, 69].

Chang y col. [70] sintetizaron cristales de nanopartículas individuales de Zirconia que contienen poros y se prepararon por un método sol-gel-hidrotérmico. El carácter único de las partículas es que algunos poros irregulares están incrustados dentro de los monocristales. También se discute el efecto de la concentración de reactivo, dispersante, el tratamiento hidrotérmico y la calcinación en la morfología de ZrO_2 . Los precursores utilizados fueron oxiclورو de zirconio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), el surfactante Pluronic P123 y urotropina ($C_6H_{12}N_4$). El mecanismo de formación se propuso: gel de óxido de zirconio se formó después de la reacción de $ZrOCl_2$ con urotropina. La urotropina superestequiométrica se disolvió y se distribuye de manera uniforme en el gel. Los pequeños poros se generaron porque los gases de urotropina hidrolizados se vieron limitados en el gel durante el tratamiento hidrotérmico. Durante el proceso del gel amorfo transferido a los cristales, algunos de los poros aumentaron con el crecimiento de cristales. Los poros más grandes desaparecieron debido a la rotura de los cristales. Y sólo los pequeños poros que se mantuvieron en el interior de los cristales, que difícilmente podrían ser eliminados por el crecimiento posterior del cristal si la temperatura de calcinación fuera por debajo de $550^\circ C$. Esta investigación corrobora la importancia que tienen los surfactantes como agentes formadores de poros dependiendo del tamaño de la molécula.

Rodríguez Páez y col. [71] hicieron un estudio sobre cómo afecta añadir la acetilcetona en los soles del sistema mixto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para hacerlos más estables. El mayor problema en la obtención de geles multicomponentes estables es la velocidad desigual de hidrólisis y condensación que presentan los alcóxidos precursores de los cationes de interés. En este trabajo se muestra cómo adicionando acetilcetona, ACACH, al sistema $\text{TEOS} - \text{Ti}(\text{OBU})_4 - \text{H}_2\text{O}$ se puede obtener un sol estable ya que al incorporar ACACH se disminuyen las velocidades de hidrólisis de los precursores. Durante la caracterización de los soles obtenidos a través de espectroscopia infrarroja se determinó la naturaleza de un nuevo precursor de TiO_2 , el cual es propuesto en la **Figura 2.17**. Se tomaron diferentes concentraciones de los precursores de silicio y titanio y una sola concentración de ACACH.

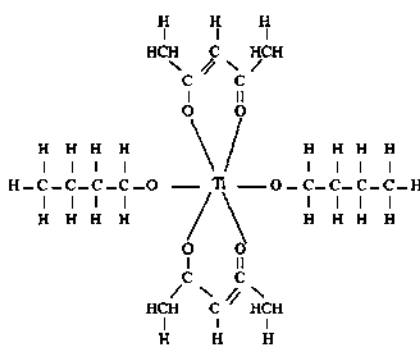


Figura 2.18: Estructura propuesta para el nuevo precursor molecular de titanio [71].

Se utilizó espectroscopia infrarroja, FTIR, para identificar los grupos funcionales presentes en el sistema y además se midió regularmente la viscosidad para determinar cualitativamente el avance de la policondensación del sistema.

Guzmán y col. [72] realizaron una investigación sobre la influencia de la acetilcetona en la velocidad de hidrólisis de TiO_2 de la siguiente manera: Ellos propusieron 3 concentraciones molares diferentes de ACACH/TiO_2 que se describen en la **Tabla II.5**.

Tabla II.5. Concentraciones molares, para una solución de 50 mL, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH estudiadas [72].

$r_c = \text{Ti/Acac}$	TBT (M)	ACAC (M)	Agua (M)	Etolol (M)
0.5	0.013	0.025	0.019(0.84ml)	15.771(45.92ml)
1.0	0.013	0.013	0.019(0.84ml)	10.896(31.72ml)
2.0	0.013	0.006	0.019(0.84ml)	12.559(36.56ml)

Al llevar a cabo el método experimental que consistió en mezclar primero el etanol con ACACH durante algunos minutos para después adicionar el tetrabutóxido de titanio (TBT) y, finalmente, el agua, luego se dejaron envejecer durante minutos, hora y días, analizando diferentes lapsos de tiempo mediante espectroscopia infrarroja, viscosidad y espectroscopía UV-visible. Se llegó a la conclusión de que al adicionar ACACH como agente quelante en el proceso del sol se disminuye de manera importante la velocidad de hidrólisis del TBT dando opción a utilizar los soles de manera industrial.

Los artículos anteriores sirven como fundamento para la experimentación en esta investigación ya que lo que se requiere es establecer que las velocidades de hidrólisis de ambos tetrabutóxidos de titanio y zirconio sean parecidas para que haya una homogeneidad en las fibras a sintetizar.

2.10 Método de modelamiento de fibras por réplica biomimética.

Liu y col. [73] inspirados en la seda de araña prepararon fibras elastoméricas biomimetizadas. Se intentó la preparación biomimética de fibras elastoméricas con micro/nanoestructuras sobre las superficies, y se obtuvieron como resultado, tres tipos de polvos de caucho de nitrilo-butadieno (UFPNBR)/poliuretano termoplástico (TPU) ultrafinos. La primera fibra sólo estaba decorada por las ranuras de tamaño micrométrico en la superficie, y la segunda fibra estaba salpicada por las ranuras de tamaño micrométrico y esferas de tamaño nanométrico en la superficie, mientras que la tercera fibra era helicoidal y con una superficie cóncava-convexa. La preparación biomimética consistió principalmente de cuatro pasos, y el mecanismo de formación fue descrito como un mecanismo integrado de difusión, la coagulación, como auto montaje, y la separación de microfases. Las micro/nanoestructuras sobre las fibras fueron controladas mediante el cambio de la relación de masa de UFPNBR de TPU y el medio ambiente de estiramiento vertical. En las fibras elastoméricas UFPNBR / TPU se esperaba encontrar una función integrada de súper hidrofobicidad, autolimpieza, y un mejor límite mecánico de dureza y resistencia.

Moafi y col. [74] realizaron una investigación de nanocristales de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante el método sol gel depositados sobre fibras de lana para la degradación de azul de metileno y la esosina de los tintes. Ellos utilizaron fibras de lana de Merino de 35 micras de diámetro,

isopropóxido de titanio y tetracloruro de circonio como precursores de TiO_2 y ZrO_2 , respectivamente. Las fibras de lana se lavaron con agua y jabón, después con acetona y se dejaron secar para su uso posterior en la impregnación de los soles. En la caracterización se observaron, mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) las fibras naturales limpias e impregnadas con TiO_2 y ZrO_2 como se aprecian en las **Figuras 2.18 y 2.19** cuyos tamaños de partícula fueron de 50 y 60 nm, respectivamente.

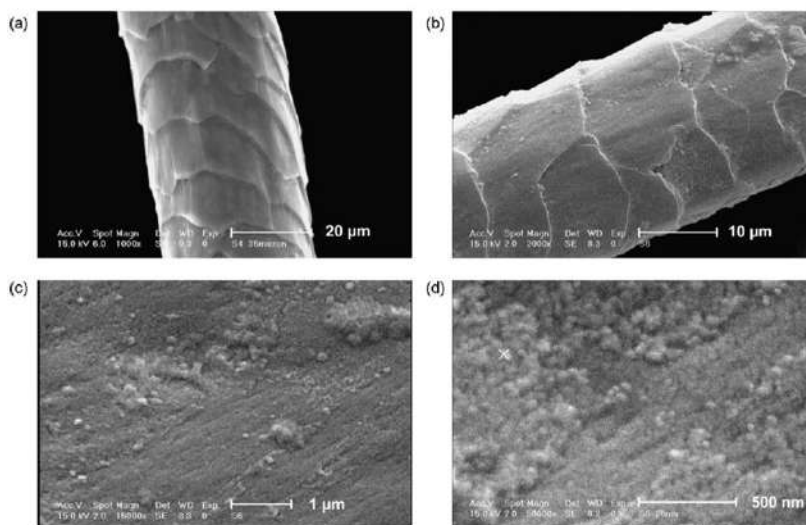


Figura 2.19. Imágenes de MEB de las fibras de Lana- TiO_2 . (a) Fibra pura (1000x), (b) Fibra cubierta de TiO_2 (2000x), (c) Fibra cubierta de TiO_2 amplificada (15000x) y (d) Fibra cubierta de TiO_2 amplificada (50000x) [74].

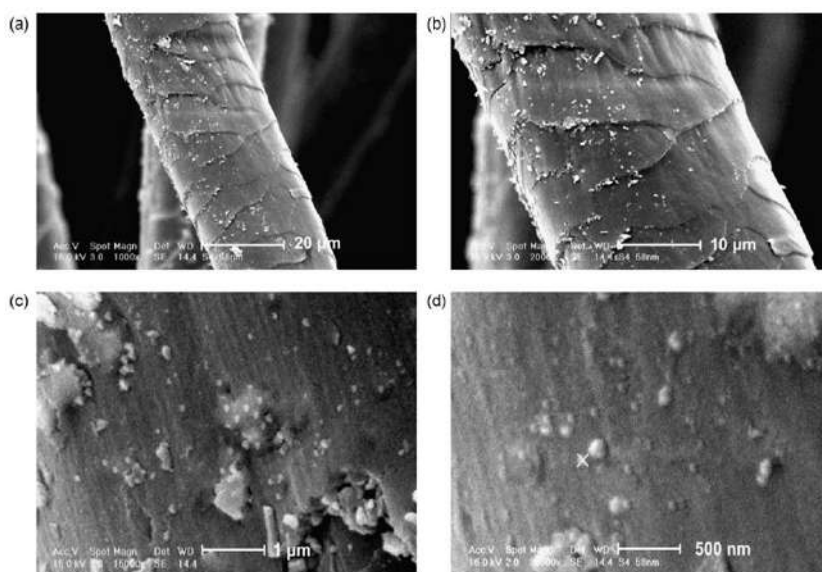


Figura 2.20. Imágenes de MEB de las fibras de Lana- ZrO_2 (a) Cubierta de ZrO_2 (1000x), (b) Fibra cubierta de ZrO_2 (2000x), (c) Fibra cubierta de ZrO_2 amplificada (15000x) y (d) Fibra cubierta de ZrO_2 amplificada (30000x) [74].

A través de microscopía electrónica de transmisión (MET) se determinó que las partículas depositadas sobre las fibras fueron de forma esférica y de 10-30 y 20-40 nm para TiO_2 y ZrO_2 , respectivamente, como se observa en la **Figura 2.20**.

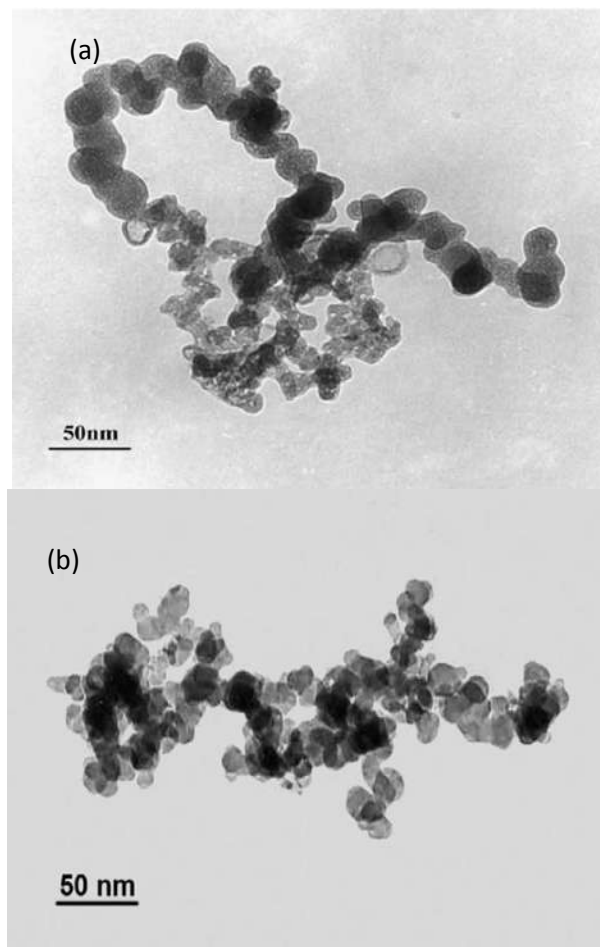


Figura 2.21. Imágenes de MET. (a) Partículas de TiO_2 , (b) Partículas de ZrO_2 [74].

Los difractogramas muestran la parte amorfa de la fibra de lana pura (**Figuras 2.20 a y 2.20 b**) y las fibras recubiertas de los óxidos a diferentes temperaturas. Como la cantidad de cristales de los óxidos depositados fue en realidad muy poca, se analizaron los polvos para poder encontrar las fases presentes. En la figura 2.20 se observó que la fase presente de TiO_2 en los polvos es anatasa a 150°C (2.20c) y a 500°C (2.20d) mientras que para 800°C (2.20e) aparece TiO_2 en fase rutilo. En la figura 2.21, el ZrO_2 no cristaliza a bajas temperaturas 200°C (2.21c) y 300°C (2.21d) sino hasta 700°C (2.21e) en fase tetragonal.

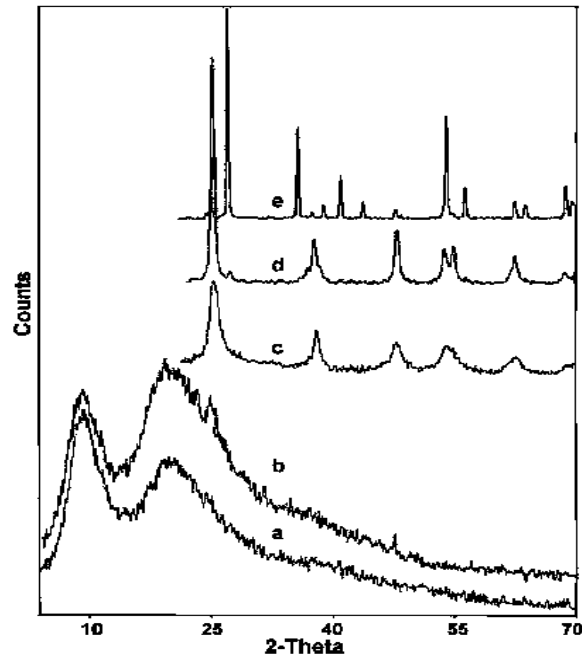


Figura 2.22. Difractogramas DRX (a) Fibras de lana puras, (b)Fibras cubiertas de TiO_2 a 150°C , (c)Polvos de TiO_2 a 150°C , (d) Polvos de TiO_2 a 500°C y (e) Polvos de TiO_2 a 800°C [74].

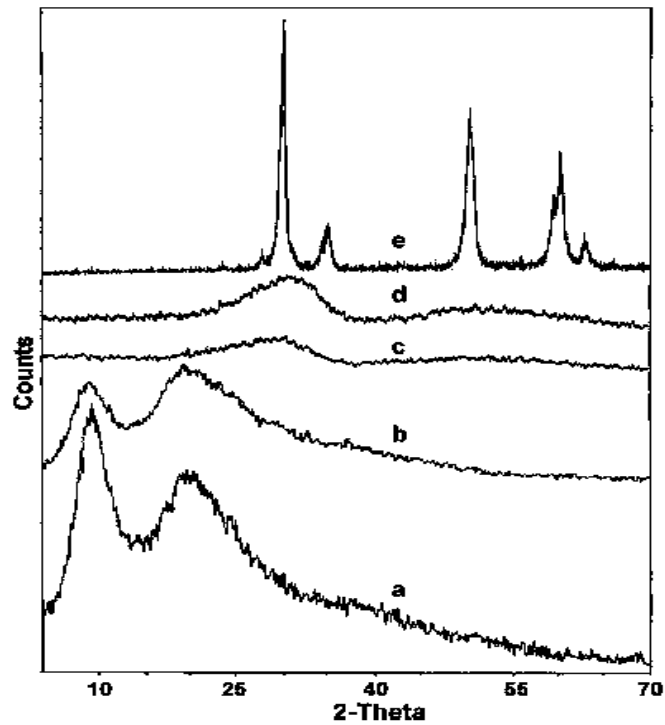


Figura 2.23. Difractogramas DRX (a) Fibras de lana puras, (b)Fibras cubiertas de ZrO_2 a 150°C , (c)Polvos de ZrO_2 a 200°C , (d) Polvos de ZrO_2 a 300°C y (e) Polvos de ZrO_2 a 700°C [74].

CAPITULO III.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la **Figura 3.1** se muestra un diagrama de manera general y breve acerca de la selección de las fibras junto con su caracterización, la obtención y depositación del sistema cerámico mixto T-13Z-700 en las fibras, con su respectiva caracterización, la impregnación y funcionalización de las fibras con Na y K y por último la adsorción de CO₂ en las fibras.

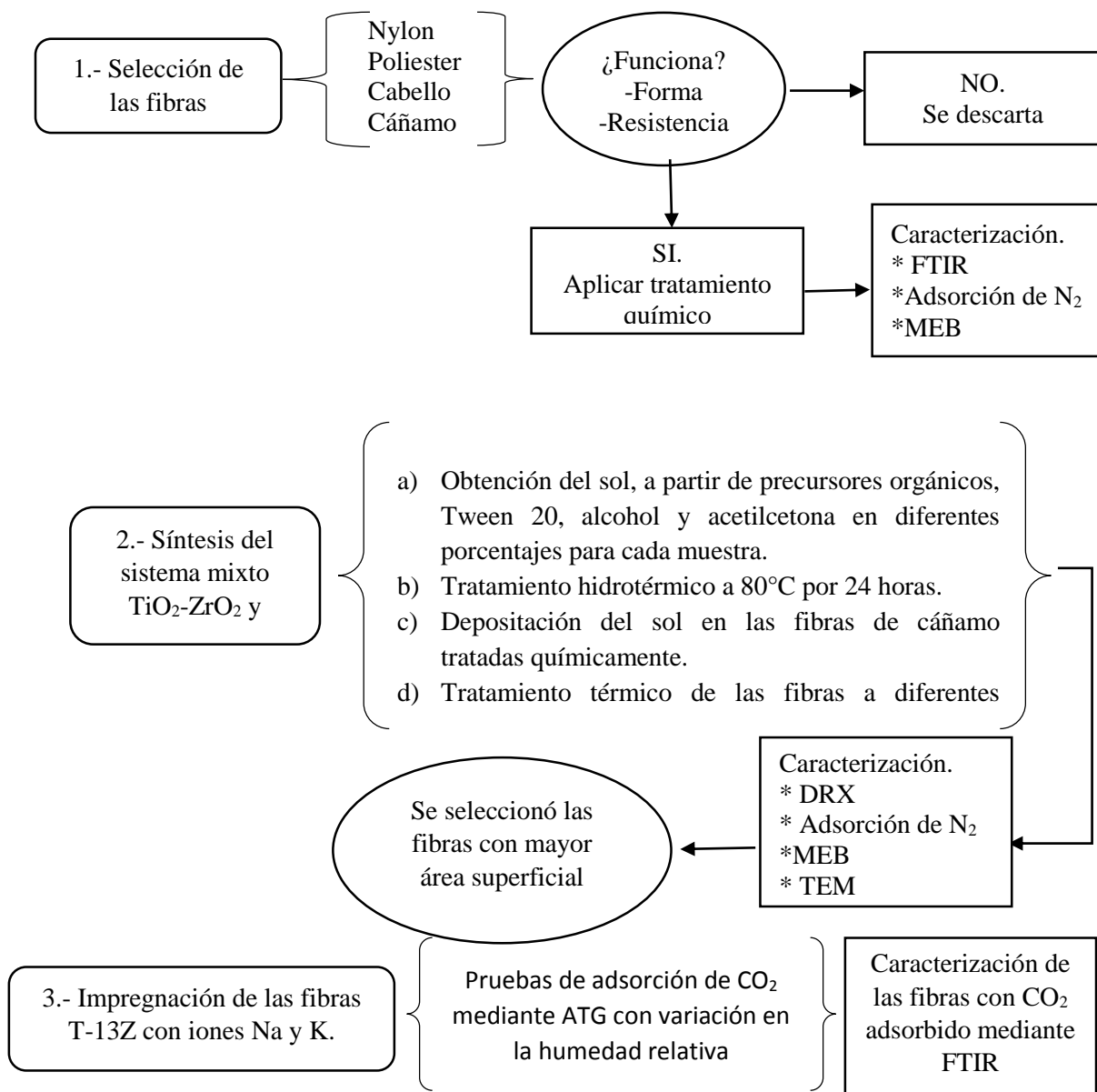


Figura 3.1 Diagrama de experimentación.

3.1 Selección de las fibras.

Este proyecto de investigación inicio con una selección de varias fibras que fueran probables plantillas para la reproducción de biomimética, entre las cuales se seleccionaron hilo de poliéster, nylon, hilo de cáñamo y cabello. A estas fibras se les realizaron pruebas de calcinación a diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 600°C y 700°C) para verificar la conservación de la forma estructural así como la resistencia después de la calcinación. Así mismo se probaron diferentes rampas de calcinación. De acuerdo a los resultados obtenidos para las diferentes fibras en estas pruebas preliminares, se eligieron las fibras de cáñamo debido a que son las que obtuvieron mejor comportamiento. Por lo que para el trabajo posterior se utilizaron solo las fibras de hilo de cáñamo.

3.2 Pretratamiento químico de las fibras de cáñamo.

Con la finalidad de desnaturalizar las fibras de cáñamo se les dio un tratamiento químico que consistió en mezclar una solución de cloruro de sodio (NaCl) acidificada con HCl [1 M] en el cual el hilo de cáñamo fue inmerso durante 3 horas a 75°C bajo agitación continua, seguido de un lavado con agua destilada hasta llegar a un pH neutro, después las fibras de cáñamo sumergieron en una solución de KOH [1 M] durante 2 horas a 80 °C para después ser lavadas hasta que los residuos alcanzaran la neutralidad. Finalmente, las fibras se secaron a 80 °C durante 24 horas.

3.3 Caracterización de las fibras de cáñamo

3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), las muestras de las fibras de cáñamo con tratamiento químico calcinadas a diferentes temperaturas, se trituraron finamente (para remover los efectos dispersores de los cristales grandes) y se mezclaron con bromuro de potasio grado espectrofotométrico. Este análisis se realizó en un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante que pertenece a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Con el cual se puede obtener espectros en la región del infrarrojo entre 4000 y 400 cm^{-1} . Los análisis fueron realizados a una temperatura ambiente de 24°C y 40 % de humedad.

3.3.2 Adsorción de Nitrógeno

El área superficial específica se realizó en el equipo QUANTASORB Jr. en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo para la determinación de la absorción de N_2 de la siguiente manera:

Una vez que las fibras de cáñamo estuvieron terminadas y secas, se pesó el portamuestras seco y vacío. Después se colocó la muestra en el portamuestras y se colocó a calentar en una mantilla de calentamiento por 40 minutos aproximadamente a una temperatura de 50 °C donde se desgasificó y se le retiró la humedad. La desgasificación de la muestra se hizo con gas nitrógeno (a 40 psia y 4.09 cm^3/min) y helio (a 40 psia y 15.91 cm^3/min). Una vez que transcurrió el tiempo necesario para retirar la humedad, se dejó enfriar el portamuestras y se volvió a pesar. Posteriormente, se colocó el portamuestras con la muestra en la cámara de adsorción y desorción del equipo, entonces se procedió a medir los parámetros de adsorción, desorción y volumen de calibración.

La técnica que utilizó este equipo consiste en absorber un componente de una mezcla de adsorbato y un gas transportador inerte. El proceso de adsorción y desorción se monitorea mediante la medición en el cambio de la conductividad térmica de la mezcla de gases. La adsorción comienza colocando el portamuestras en un vaso con nitrógeno líquido, que actúa como refrigerante cuando el adsorbato en gas nitrógeno y el gas transportador es helio. Luego de que el equipo ha terminado de medir la adsorción, tiene lugar la desorción y ésta comienza cuando es retirado el vaso con el nitrógeno líquido y un vaso con agua a temperatura ambiente es puesto en su lugar para aumentar la temperatura más rápidamente, registrando la lectura de desorción. Después se procede a inyectar un volumen necesario de adsorbato (gas nitrógeno), esto se hace con el fin de calibrar la señal de desorción dentro de un rango de error $\pm 15\%$ a partir del volumen de calibración, esto se hace por prueba y error. Los valores resultantes de adsorción, desorción y volumen de calibración se procesaron en un software del equipo.

La adsorción física ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. Brunauer clasificó las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos en seis tipos: I, II, III, IV y V. Cada una de ellas corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido como se presenta en la **Figura 3.2** [75].

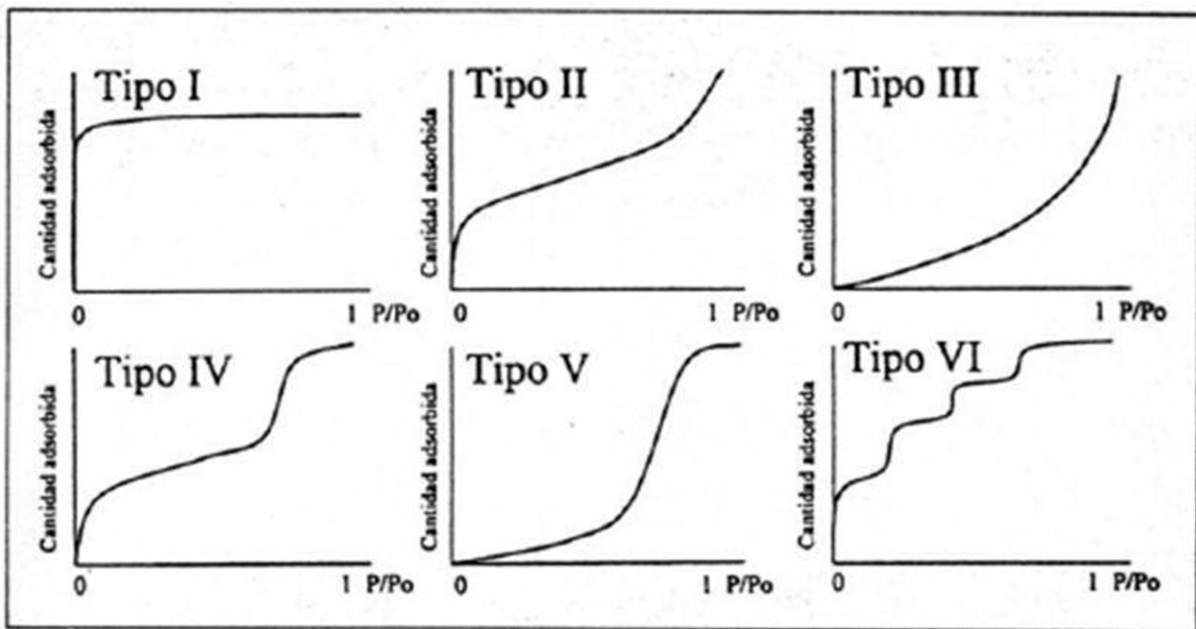


Figura 3.2 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC [75].

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un máximo de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos y a la quimisorción. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares

(multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular (capacidad de monocapa) . Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: Este tipo de isoterma es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrar este tipo de isotermas.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: Isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras de cáñamo.

Las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se realizaron en un microscopio electrónico de alta resolución JEOL JSM 6400 con filamento de emisión de campo (Figura 3.4). Una vez que las fibras de cáñamo estuvieron calcinadas, se montaron sobre soportes usando cinta de carbón adherible.

Después se metalizaron a vacío con cobre empleando un metalizador Balzers SCD 004 para hacerlas conductoras. Las morfologías de dichas fibras se analizaron a diferentes ampliaciones y se realizaron los análisis químicos puntuales por EDS para determinar su composición.

3.4 Síntesis de las fibras de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

3.4.1 Materiales precursores de los óxidos mixtos.

Las sales precursoras utilizadas fueron el butóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%), acetilcetona (Sigma, $\geq 99\%$), etanol, tetrabutóxido de zirconio (Sigma-Aldrich, 97%), como surfactante el Tween 20 (polionietileno sorbitol ester, Fluka), agua desionizada y como plantillas se usaron fibras orgánicas de hilo de cáñamo.

3.4.2 Experimentación e impregnación de las fibras de los óxidos mixtos.

Las fibras de los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y ZrO_2 se sintetizaron usando los métodos de sol-gel, hidrotérmico y de réplica como se describe a continuación; siguiendo la ruta experimental representado en el diagrama de bloques de la **Figura 3.5**.

Se realizaron dos mezclas (A y B) por separado: En la mezcla A se colocó el agua desionizada con el Tween 20 ($\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$) bajo agitación continua. En otro recipiente se colocó la mezcla B que constó de alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetilcetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) y tetrabutóxido de titanio (TBuTi) y/o tetrabutóxido de zirconio (TBuZr) en diferentes concentraciones de acuerdo a las formulaciones presentadas en la **tabla III.1**. Las muestras de mantuvieron bajo agitación continua por un tiempo aproximado de 10-20 minutos.

Después se adicionó gota a gota la mezcla B en la mezcla A, al término de agitación de la mezcla A. La mezcla se dejó bajo agitación continua durante 5 horas, una vez concluido este tiempo la mezcla final (C) se dejó en un recipiente cerrado en tratamiento hidrotérmico por 24 horas en un horno de secado. Posteriormente se hizo la impregnación de las fibras orgánicas, sumergiéndolas en el gel producido para que se lleve a cabo la biomimética de las fibras de cáñamo, las cuales se dejaron secar por otras 24 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, después se calcinaron a diferentes temperaturas (400°C , 500°C , 600°C y 700°C) en la Mufla Vulcan 3-130.

Finalmente, se realizó la caracterización de las fibras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante MEB, MET, DRX, FTIR, Adsorción de nitrógeno y Absorción de CO_2 . En la **Tabla III.1** se indica la cantidad de óxidos en porcentaje contenidos en cada muestra, con su respectiva nomenclatura que se utilizará de ahora en adelante.

Tabla III.1. Concentraciones molares para los sistemas mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 700°C .

Nombre	% mol TiO_2	% mol ZrO_2
T-700	100	-----
T-7Z-700	93	7
T-10Z-700	90	10
T-13Z-700	87	13
T-50Z-700	50	50
T-90Z-700	10	90
Z-700	-----	100

Donde: T = Óxido de Titanio, 7,10,13,50,90 = Porcentajes de zirconio, Z = Óxido de zirconio, 700 = Temperatura de calcinación.

3.5 Tratamiento térmico para las fibras mesoporosas

A partir de la temperatura ambiente, a 25°C , se inicia el calentamiento con una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar los 250°C , permaneciendo a esta temperatura por una hora para permitir la total liberación de las especies orgánicas residuales y del surfactante. Posteriormente, se sigue elevando la temperatura con la misma velocidad de calentamiento, hasta llegar a las diferentes temperaturas de calcinación (400°C , 500°C , 600°C y 700°C), permaneciendo a esta temperatura por cuatro horas, para finalmente realizar el enfriamiento a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llega a la temperatura ambiente (**Figura 3.3**). La velocidad de calentamiento es de suma importancia, ya que, modifica la velocidad de evaporación de los componentes orgánicos, de tal manera que, tiene una gran importancia para la estructura final de los xerogeles en forma de fibras obtenidos.

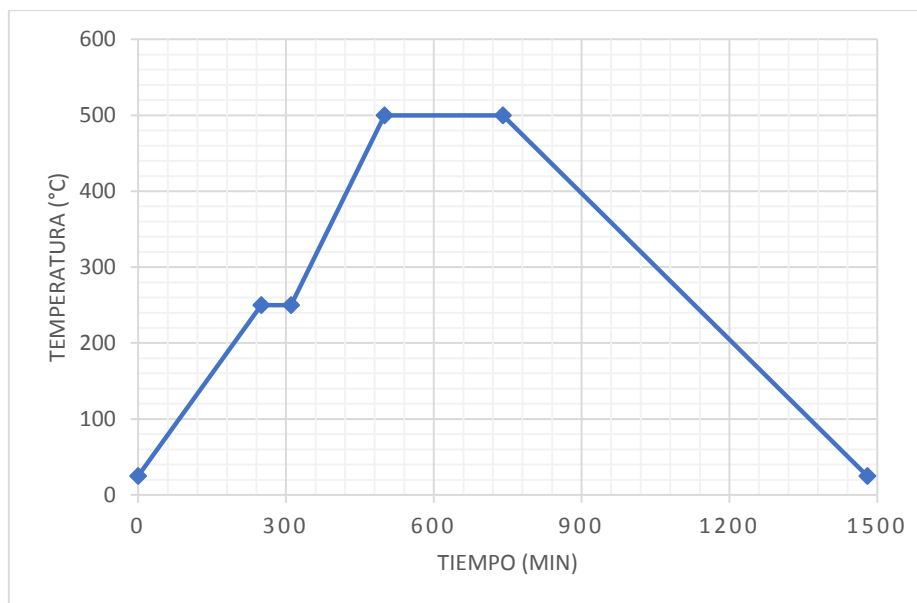


Figura 3.3. Ciclo de calcinación para las fibras mesoporosas.

3.6 Caracterización de las fibras de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Las fibras de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y ZrO_2 se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: MEB, DRX, BET y MET.

3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta caracterización se llevó a cabo de manera similar al apartado 3.3.3, solo que fue para las fibras de los óxidos mixtos.

3.6.2 Difracción de Rayos X (DRX).

La prueba de caracterización de las fibras de los óxidos mixtos TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y ZrO_2 se realizó por medio del difractómetro de rayos X SIEMENS D5000, con cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), filtro de níquel, operado a un voltaje de 30 KV y a 20 mA de corriente, con un paso de $2^\circ\theta/\text{min}$. Las muestras fueron colocadas en el portamuestras en forma de un polvo muy fino. Éste difractómetro mandó los resultados a un software llamado DIFRACT/AT, el cual, proporcionó los resultados obtenidos en forma de archivos de formato DAT, para hacer los difractogramas se utilizó el programa Origin 8.0.

3.6.3 Adsorción de Nitrógeno

El análisis BET por adsorción de nitrógeno fue usado para determinar el área superficial específica de las muestras, La distribución del tamaño de poro y el volumen de poro de las muestras fueron determinadas por la técnica BJH. El punto de inicio es la determinación de las isothermas de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido respecto a su presión relativa en condiciones criogénicas (-196°C). El equipo empleado fue el Belsorp-mini II de BEL Japan del IIM-UNAM (**Figura 3.4**). Este equipo tiene una sensibilidad de medición de 0.35-200 nm en diámetro de poro y para determinar área superficial es de $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ como área mínima de detección. Antes de la medición de adsorción, las muestras se desgasificaron a 80°C durante 24 horas en vacío, en el equipo Belprep-Vacil de la misma compañía. Este equipo utiliza el método de simulación por computadora BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para describir y analizar el comportamiento de la distribución de tamaño y volumen de poro.



Figura 3.4. Equipo QUANTASORB Jr.

3.6.4 Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)

La caracterización de la estructura de las fibras se realizó en el Microscopio Electrónico de Trasmisión con filamento de emisión de campo PHILIPS-TECNAI F-20. Para realizar esta caracterización se prepararon las muestras de las fibras de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ de la siguiente forma: Se realizó una suspensión de las fibras de los óxidos mixtos molidas (5 mg) en alcohol etílico en un vial, después se dejó durante 10 minutos en la tina de ultrasonido para que tuviera una mejor dispersión. Posteriormente, con un tubo capilar de vidrio limpio se colocó una gota sobre la parte superior de una rejilla recubierta para microscopio electrónico de trasmisión

que sirve de soporte para la muestra. Ésta rejilla se dejó secar durante toda la noche para que estuviera bien seca, ya que de lo contrario la muestra se volatiliza con el haz del microscopio electrónico de transmisión y es imposible su análisis. Una vez que se introdujo la rejilla con la muestra dentro del microscopio electrónico de transmisión se observó la morfología por FESEM y mediante el uso de alta resolución (HRTEM) se determinó la constitución de las fases cristalinas de las muestras.

3.7 Impregnación de las fibras de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con los iones Na Y K.

La impregnación de las fibras de los óxidos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se llevó a cabo por el método de mojado incipiente. Se prepararon tres soluciones acuosas de KOH, con concentraciones 0.95M, 2.13M, 5.68M y tres soluciones acuosas de NaOH, con concentraciones 1.49M, 3.36M y 8.97M. Estas concentraciones fueron elegidas en correspondencia con el volumen necesario para cubrir la superficie interna de los poros de las fibras. Después, se pesó la cantidad necesaria de las muestras de fibras mesoporosas (sistema $\text{TiO}_2\text{-13ZrO}_2$) para impregnarlas con 10, 20 y 40 % en peso de K^+ ó Na^+ . Por último, las muestras impregnadas se secaron a 80°C durante 12 horas para después ser evaluadas en la adsorción de CO_2 . Las condiciones para la impregnación de cada una de las muestras de las fibras mesoporosas se presentan en la **Tabla III.2.**

Tabla III.2. Nomenclatura y condiciones para la impregnación de las muestras de fibras mesoporosas.

Concentración de KOH (M)	Volumen de KOH (ml)	T-13Z-700 (g)	K (% peso)	T-13Z-700 (% peso)	Muestra
0.95	0.5	0.15	10	90	10K- T-13Z-700
2.13	0.5	0.15	20	80	20K- T-13Z-700
5.24	0.5	0.15	40	60	40K- T-13Z-700
Concentración de NaOH (M)	Volumen de NaOH (ml)	T-13Z-700 (g)	Na (% peso)	T-13Z-700 (% peso)	Muestra
1.49	0.5	0.15	10	90	10Na- T-13Z-700
3.36	0.5	0.15	20	80	20Na- T-13Z-700
8.97	0.5	0.15	40	60	40Na- T-13Z-700

En la **Figura 3.5** se presenta el diagrama de síntesis que se llevó a cabo para obtener las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 y su funcionalización con los iones Na y K.

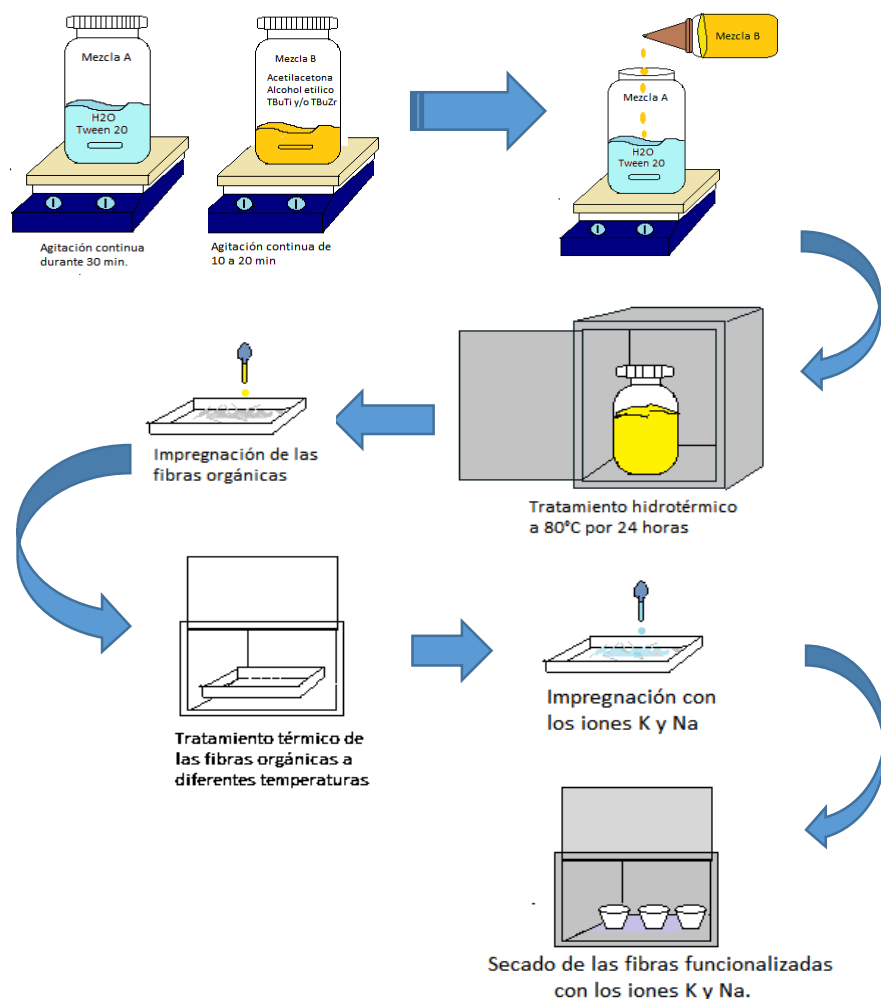


Figura 3.5. Diagrama de bloques de la experimentación para las fibras de óxidos mixtos T-Z13-700.

3.8 Pruebas de adsorción de CO₂.

3.8.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Esta técnica de caracterización fue empleada para llevar a cabo los experimentos de captura de CO₂ con las muestras de las fibras mesoporosas impregnadas con los iones de los metales alcalinos. Las muestras obtenidas después de la impregnación fueron molidas en un mortero de ágata y colocadas en el portamuestras para su análisis. El equipo empleado para este

análisis fue una termobalanza modelo Q5000SA de TA Instruments del IIM-UNAM (**Figura 3.6**). Este sistema opera bajo condiciones controladas de temperatura (de temperatura ambiente hasta 85°C) y humedad (de 0-80% humedad relativa). Cuenta con una termobalanza ultra sensible, así como con una cámara de humedad que mantiene una atmosfera uniforme en la muestra permitiendo que los materiales puedan regenerarse “in-situ” empleando condiciones controladas. Estos experimentos fueron llevados a cabo usando N₂ o CO₂, (Praxair grado 4.8 y 4.0, respectivamente), como gases de arrastre y agua destilada como el precursor de la humedad, usando en todos los casos un flujo total de gas de 100mL/min. Primero, diferentes isothermas de vapor de agua fueron generadas a 60°C, variando la humedad relativa, de 0 a 80% en la adsorción y después de 80 a 0% en la desorción. Después del análisis realizado a las muestras utilizando N₂, experimentos similares se llevaron a cabo, pero ahora utilizando CO₂ como gas de adsorción.



Figura 3.6. Termobalanza Q5000SA.

3.8.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de las fibras de los óxidos mixtos funcionalizadas con los iones K y Na, con humedad y con CO₂.

Las fibras de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂ funcionalizadas con iones K y Na, con humedad, y con CO₂ adsorbido fueron analizadas mediante la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo, la cual permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e

infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas. Estos espectros fueron obtenidos mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection), la cual, se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción en el espectrómetro de IR (**Figura 3.7**).



Figura 3.7. Equipo ALPHA

CAPITULO VI. RESULTADOS

4.1 Selección de las fibras

Como inicio de este proyecto de investigación, se escogieron cuatro tipos de fibras: cabello, nylon, poliéster y cáñamo, tomando en cuenta la variedad de sus composiciones y la disponibilidad de las mismas. Estas fibras fueron calcinadas a diferentes temperaturas para determinar su comportamiento en la conservación de su forma fibrilar y resistencia mecánica después de la calcinación. Se inició con una temperatura de 400°C, donde se observó que el cabello, el hilo de poliéster y el hilo de cáñamo soportaron la temperatura y conservaron su forma fibrilar, sin embargo el nylon perdió completamente su forma ya que se fundieron todas las fibras quedando una especie de aglomerado color negro (**Figura 4.1a**). También se observó que el cabello disminuyó significativamente su resistencia al tacto al ser demasiado frágil con tan solo un movimiento, sin embargo, el hilo de poliéster y el hilo de cáñamo tuvieron una mayor resistencia en comparación con el cabello ya que conservaron su forma (**Figura 4.1b**), y con esta prueba inicial se descartó el nylon y el cabello como posibles fibras para el formado por réplica estructural con el cerámico.

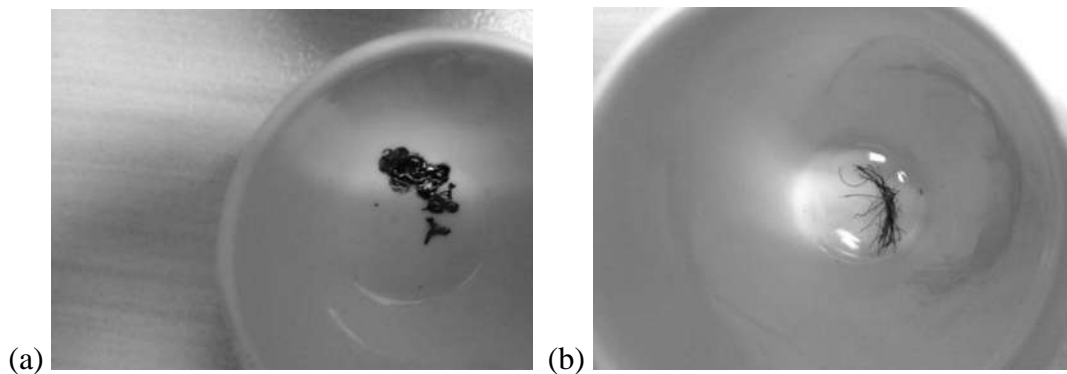


Figura 4.1. (a) Nylon calcinado, (b) Cabello calcinado, ambos a 400°C.

Todas las fibras disminuyeron significativamente sus diámetros (aproximadamente un 50%). El cabello que tiene diámetros generales entre 0.07 mm hasta aproximadamente 1.5 mm (para cabellos muy gruesos) [76] mantuvo su forma fibrilar, sin embargo no se seleccionó para la impregnación debido a que contiene bastante materia orgánica (aproximadamente 28% colágeno, queratina, 2% lípidos y 70% entre agua, sales y otras sustancias como urea, aminoácidos, etc.) que dejaría una mayor cantidad de residuos de carbón sobre la superficie de

los cerámicos [77], quedando una fibra de color café ondulado. Al calcinar las fibras del hilo de poliéster (0,5 mm de diámetro y 3 cm de longitud) a 500°C, estos se fragmentaron y no ofrecieron prácticamente nada de resistencia por lo que también fue descartado como posible soporte para los óxidos mixtos.

Por otro lado, al llevar a cabo el tratamiento químico para el hilo de cáñamo, cuya composición contiene celulosa (88 % -90 %), hemicelulosa (7 % -10 %), lignina (1.5 % -2 %) y humedad (3.5 %- 8 %) [78], con diámetros de aproximadamente 2 mm y longitud de 3 cm y después hacer la calcinación a diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 600°C y 700°C), se observó que, a 400°C, las fibras quedaban de una coloración negra, debido a que no se descompusó por completo la materia orgánica del hilo, por lo que se descartó inmediatamente esta temperatura para experimentos posteriores, ya que de ser así quedarían bastantes residuos orgánicos. Debido a que con temperaturas de calcinación mayor a 400 °C, el hilo de cáñamo fue el que presentó mayor resistencia y su forma fibrilar se mantuvo, se escogió el cáñamo para el modelamiento de réplica. Para las otras tres temperaturas, los residuos del hilo de cáñamo quedaron con la apariencia de polvos blancos fibrosos, no se fragmentaron y permanecieron unidos.

4.2 Caracterización de las fibras de cáñamo.

4.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Debido a que las fibras orgánicas están compuestas en su mayoría por celulosa, hemicelulosa y lignina, y éstas a su vez están formadas por alcanos, ésteres, cetonas, alcoholes y anillos aromáticos con diferentes grupos funcionales se procedió a hacer un análisis IR en el cual se refleja la purificación de la celulosa, a través de la eliminación de la hemicelulosa y la lignina que son compuestos que tienen la función, de que las fibras de la celulosa permanezcan unidas.

De acuerdo con lo anterior, se analizaron los resultados de FTIR de las fibras de cáñamo sin tratamiento químico, con tratamiento químico sin tratamiento térmico, y con tratamiento químico y térmico a diferentes temperaturas. Como se observa en la **Figura 4.2**, las bandas cuya longitud de onda se encuentran en intervalos de $3000\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$ corresponden a

las vibraciones de los enlaces O-H [79, 80], y aparecen en mayor intensidad en las fibras con y sin tratamiento químico, esto se debe a la presencia de humedad, ya que el proceso de secado antes de llevar a cabo el FTIR fue solo a 80°C durante 12 horas. A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico (400 °C y 500 °C) disminuye significativamente la intensidad la banda (3000 cm⁻¹ – 3500 cm⁻¹), sin embargo, cuando las temperaturas son de 600 °C y 700 °C, la intensidad de esta banda desaparece, por lo que se puede decir que no hay enlaces O-H presentes en las fibras de los hilos de cáñamo a dichas temperaturas. Las vibraciones correspondientes a 1724 cm⁻¹, 2896 cm⁻¹ y 2973 cm⁻¹ se atribuyen a los grupos acetyl y éster urónico que pertenecen a la composición de la hemicelulosa [85,86], lo cual indica que la mayoría de la hemicelulosa se eliminó por completo con el aumento de la temperatura de calcinación.

Las bandas ubicadas a 1430 cm⁻¹ [79], 1600 cm⁻¹ [79] pertenecen a las vibraciones de los enlaces de lignina, que como se observa en la figura 4.2, la banda localizada a 1600 cm⁻¹ no se presenta en a) y b), mientras que en c) y d), el pico de la banda aumenta, lo cual indica que al aumentar la temperatura de calcinación a 400 °C y 500 °C, la fibra se va descomponiendo gradualmente, dejando expuestos los grupos funcionales de la lignina. Mientras que a 600 °C y 700 °C ya no se identifican los picos característicos de la lignina, esto indica que la lignina se ha eliminado de las fibras de cáñamo. Los picos de 1000-1200 cm⁻¹ se atribuyen a los diferentes estiramientos de los enlaces C-O pertenecientes a la celulosa [79].

Como se aprecia en las curvas a)-f), las bandas que se encuentran en un intervalo de longitudes de onda de 1000-1200 cm⁻¹, se modifican a medida que la temperatura de calcinación va en aumento, esto podría deberse a que con la temperatura se modifican los tipos de vibraciones de las moléculas (rotacional, traslacional, de tijera, etc.) provocando que estas se deslicen hacia la izquierda o derecha. Dicha modificación se da en el cambio de la intensidad que presentan los grupos funcionales que pertenecen a la celulosa, ya que en las curvas a) y b), los picos están bien definidos, mientras que en c) y d), la intensidad de los picos disminuye considerablemente, debido a la degradación de la fibra por la descomposición de los componentes orgánicos con el incremento en la temperatura de calcinación.

Comparando con Chena y col. [79], quienes realizaron un tratamiento químico con HCl y NaOH combinado con diferentes potencias de ultrasonido (400, 800, 1000 y 1200 Watts) a madera de álamo para purificar fibras de celulosa, obtuvieron mediante análisis de FTIR las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales en los –OH y –CH que se observaron en los picos que se encuentran entre 2800 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , los picos que comprenden las longitudes de onda 1100 hasta 897 se asocian con las vibraciones del estiramiento de los enlaces C-O y las vibraciones de la deformación de la celulosa $\text{C}_1\text{-H}$. En la **Figura 4.3** se observa que las bandas localizadas de 1737 cm^{-1} a 1460 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H, $\text{C}_1\text{-H}$ de hemicelulosa y lignina, respectivamente, y disminuyen a medida que aumenta la potencia de ultrasonido, aunque no se eliminan por completo como lo ocurrido en este proyecto. En el presente trabajo de investigación, la banda correspondiente a las vibraciones de los enlaces O-H, va disminuyendo en intensidad a medida que la temperatura aumenta junto con las bandas correspondientes a las bandas de la hemicelulosa y la lignina, quedando purificada la celulosa, de manera similar a lo ocurrido con Chena y col. [85][85].

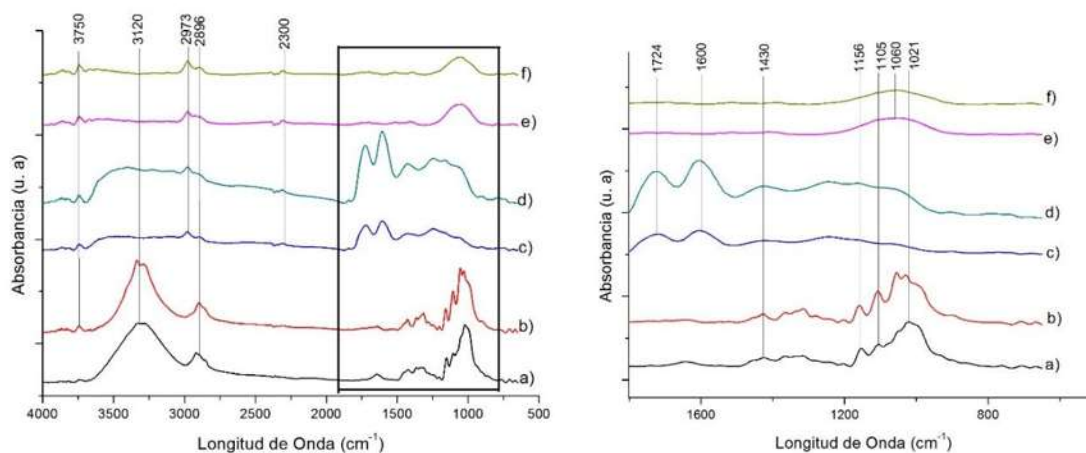


Figura 4.2. Análisis de FTIR de las fibras con tratamiento químico a diferentes temperaturas de calcinación. a) Fibras de cáñamo sin tratamiento químico, b) Fibras de cáñamo con tratamiento químico, c) Fibras de cáñamo con tratamiento químico calcinados a 400 °C, d) 500 °C, e) 600 °C y f) 700 °C

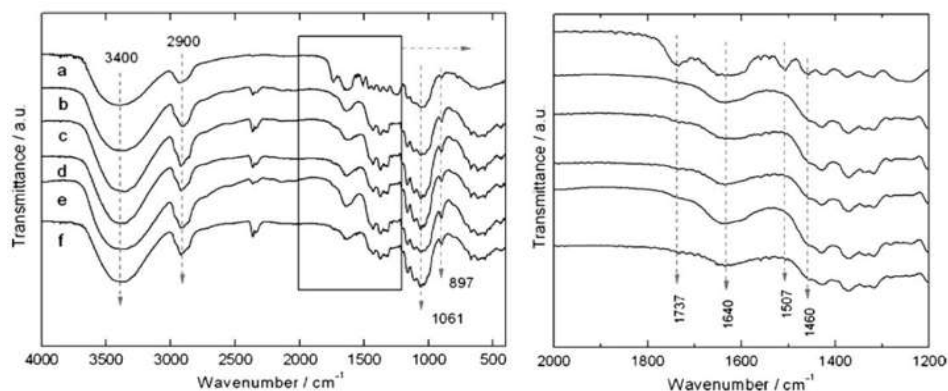


Figura 4.3 FTIR espectro de (a) fibras de madera originales, (b) fibras de celulosa purificadas con tratamiento químico, (c) nanofibras de celulosa con potencias de ultrasonido de 400 W, (d) 800 W, (e) 1000W y (f) 1200 W.

En otra investigación, Morán y col. [78], se utilizaron fibras de sisal, celulosa monocristalina (Sigma Aldrich) y lignina alcalina (Granit S. A. Suecia) como referencia. A las fibras de sisal, que, al igual que el cáñamo, contienen celulosa en un mayor porcentaje, se les realizaron dos procedimientos químicos, el primero se basó en un tratamiento alcalino con sodio, 100% libre de cloro y el segundo procedimiento consistió en tratamientos ácidos.

Todas las muestras presentaron dos regiones principales de absorción (**Figura 4.4**), de manera similar a lo ocurrido en el presente proyecto. La primera de ellas, presente a bajas longitudes de onda, en el intervalo de 700 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} y la segunda, en el intervalo de 2700 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} . Pudieron identificarse picos de absorción específicos de cada componente, la lignina presentó picos característicos en el rango 1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} correspondientes a la vibración de la estructura de anillos aromáticos.

Tanto la celulosa comercial como la celulosa obtenida mediante el Procedimiento II presentaron una banda de absorción a 1652 cm^{-1} , mientras que la celulosa obtenida empleando el Procedimiento I, presentó un pico a 1728 cm^{-1} . Esto podría deberse a la presencia de grupos ésteres producto de la acetilación. Considerando que el Procedimiento I utiliza ácido acético en una de sus etapas más importantes, es posible que la celulosa obtenida empleando este procedimiento esté levemente acetilada. Del mismo modo, dicho pico (1728 cm^{-1}) podría deberse a la presencia de pequeñas cantidades de hemicelulosa, la cual contiene mayor cantidad de grupos C=O. Finalmente, la presencia del pico a 1728 cm^{-1} podría deberse a la oxidación de la celulosa (presentó un color más amarillento).

Cabe mencionar que Chena y col. [79] obtuvieron bandas ubicadas a 1460 cm^{-1} debido al tratamiento ácido alcalino que utilizaron para la purificación de fibras de álamo, ya que comparando con Moran y col. [78] ellos obtuvieron vibraciones referentes a la lignina a 1652 cm^{-1} y 1728 cm^{-1} debido a los dos diferentes tipos de tratamiento químico que utilizaron para la purificación de la celulosa. Aunque las bandas características del agua, hemicelulosa y lignina no corresponden exactamente en la misma longitud de onda en todas las investigaciones, se encuentran en un rango característico, esto puede deberse a los diferentes tratamientos utilizados para la eliminación de la lignina y la hemicelulosa.

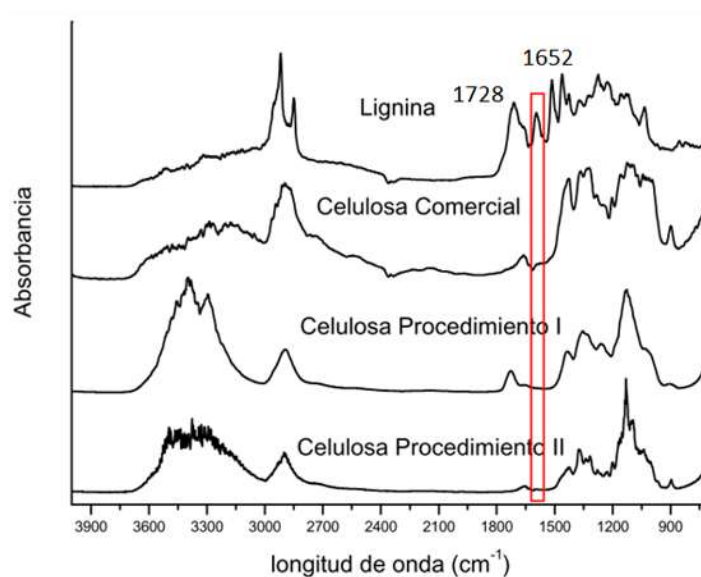


Figura 4.4 FTIR de la celulosa y la lignina. 78.

4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras de cañamo.

En microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó la morfología de las fibras sin el recubrimiento cerámico para observar el efecto que tiene la temperatura en la morfología y descomposición de la fibra de cañamo.

En la **figura 4.5 (a)**, se puede observar el hilo de cañamo natural en segmentos de 3 cm de longitud con 3 mm de diámetro, en los cuales, se observan fibras lisas entrelazadas de un diámetro menor (aproximadamente 1 mm), con una textura suave al tacto y de superficie irregular. A dichas fibras se les dio el tratamiento químico antes descrito para quedar como se observa en la **figura 4.5 (b)**, en la cual se observa un fibra de aproximadamente 20 micras con

una especie de capa protectora, que se elimina en la parte de en medio de la figura y permite ver las fibras de menor diámetro (0.3 micras aproximadamente), sin embargo éstas aún se encuentran unidas. Posteriormente se calcinó a diferentes temperaturas (500, 600 y 700°C) para las cuales se registró una pérdida de peso arriba del 99% para 700°C. En la figura 4.5 (c), con una amplificación de 10 000 x, se observan fibras de tamaño micrométrico (0.5 micras) cuya descomposición se da en forma de “ojuelas” delgadas, las fibras ya no se encuentran entrelazadas ordenadamente como en la figura 4.5. b), lo que se debe al incremento en la temperatura de calcinación. El tratamiento químico sirvió para reducir el tamaño y separar las fibras de celulosa, que junto con el tratamiento térmico hace aún más fácil la descomposición térmica de la lignina y la hemicelulosa. Si no se hubiera realizado el tratamiento químico a las fibras de cáñamo, las fibras serían de un diámetro mayor, lo que retardaría la descomposición de los compuestos orgánicos y generaría un mayor residuo de carbón.

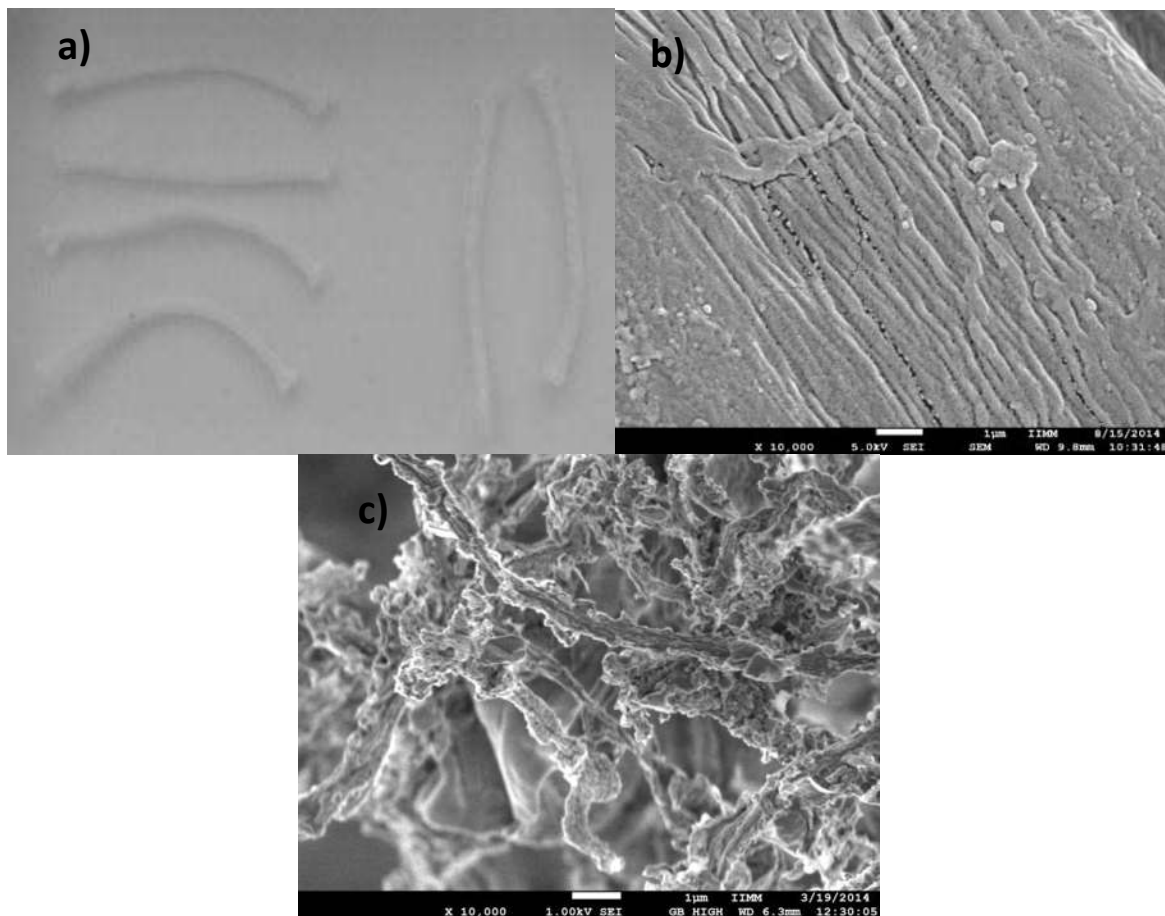


Figura 4.5. Imágenes de MEB de las fibras de hilo de cáñamo después de los diferentes tratamientos. (a) Hilo de cáñamo simple (b) Fibras de cáñamo con tratamiento químico y (c) Fibras de cáñamo con tratamiento químico y calcinadas a 600°C.

Comparando con Chena y col. [79], que investigaron la individualización de fibras de madera de álamo utilizando un tratamiento químico combinado con diferentes intensidades ultrasónicas para obtener nanofibras de celulosa, mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las imágenes que se aprecian en la **Figura 4.6** después de hacer el tratamiento químico. En la **Figura 4.6 a)** se aprecian fibras separadas de 20 micras aproximadamente, que son similares en tamaño a las obtenidas en este proyecto con el tratamiento químico, sin embargo las superficies a estas ampliificaciones son diferentes ya que las superficies de la figura 4.5 b) se observan fibras de menor diámetro (20 micras), con una superficie irregular y en la figura 4.6 a) tiene una superficie lisa. La **figura 4.6 b)** es una ampliación de la figura 4.6 a) en la cual se observa la separación de la fibra en tipo escamas, que son similares, pero en menor grado a las observadas en la figura 4.5 c). Finalmente, en la **Figura 4.6 c)** se observan en la superficie nanofibras de 10-30 nm de ancho unidas. Sin embargo, las fibras del presente proyecto, tienen diámetros de 0.5 micras, los cuales son mayores que los obtenidos por Chena y col. [79] y están separadas, por lo que la morfología obtenida en las fibras de este proyecto ayudará a facilitar la deposición de los óxidos mixtos.

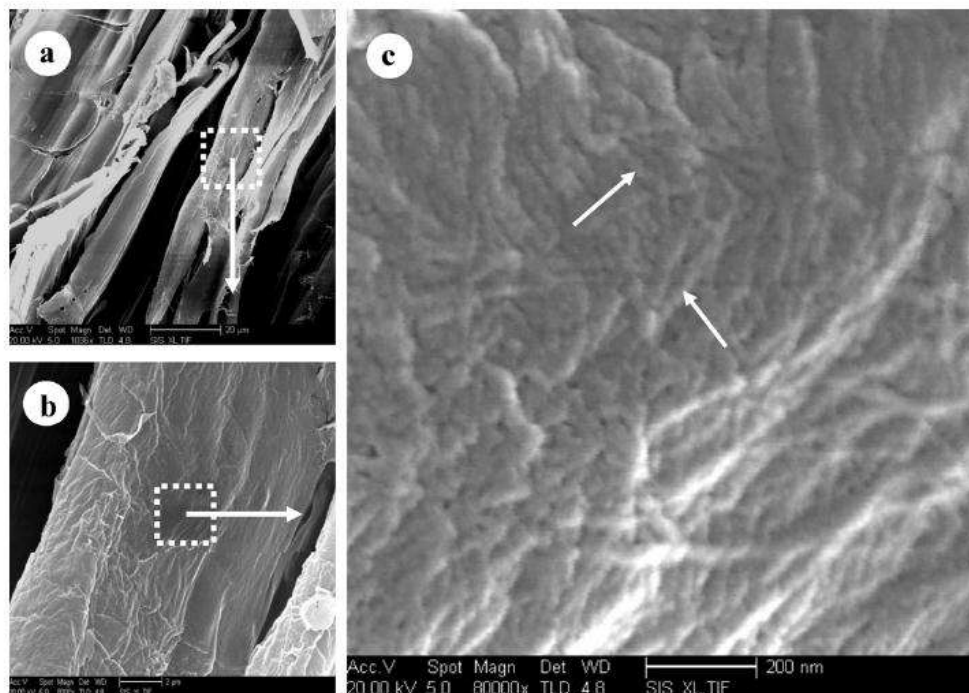


Figura 4.6. Micrografías FE-SEM de los (a) fibras de celulosa purificadas químicamente (1036x), (b) fibra de celulosa purificada químicamente (8000x) y (c) la superficie de la fibra de celulosa purificada químicamente (80000x) [79].

4.3 Identificación de fases mediante Difracción de Rayos X (DRX) de las fibras de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Una vez que se llevó a cabo el modelamiento de réplica con los óxidos mixtos, se procedió a realizar difracción de rayos X, en los que se estudiaron las fases presentes y la estructura cristalina de las diferentes muestras de fibras de óxidos y óxidos mixtos calcinados a 700°C . En los difractogramas de la **Figura 4.7** se observa el comportamiento de las fases de los óxidos TiO_2 y ZrO_2 cuando aumenta la temperatura. En los patrones de difracción de la muestra T-13Z calcinada a diferentes temperaturas (500°C , 600°C y 700°C), se puede apreciar que a 500°C ya cristalizaron la fase anatasa, pero cristalizan mejor al aumentar la temperatura hasta 700°C . Esta muestra contiene TiO_2 en fase anatasa (tarjeta JCPDS 00-004-0477) y de la ZrO_2 no se hace presente ninguna reflexión de los planos característicos, esto puede deberse a que la ZrO_2 está en solución sólida con la TiO_2 .

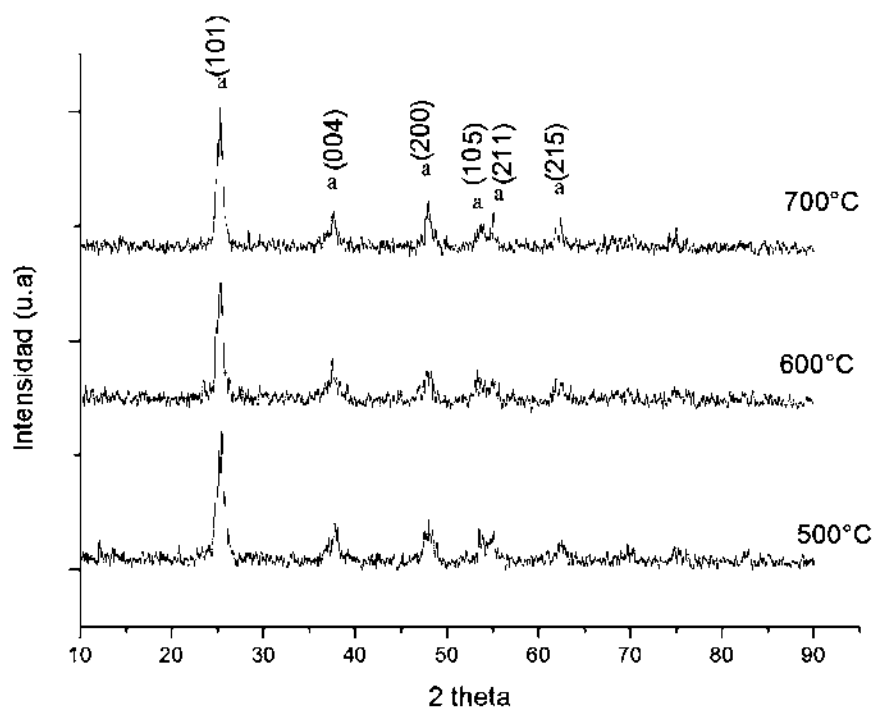


Figura 4.7. Patrón de difracción DRX de la muestra T-13Z calcinada a diferentes temperaturas, donde a= TiO_2 en fase anatasa.

La **Figura 4.8** demuestra la variación de las fases en los óxidos mixtos cuando cambia la composición de TiO_2 y ZrO_2 en cada muestra. El difractograma de la **Figura 4.8 (a)** corresponde a la TiO_2 100%, en fase anatasa (a) cuyos planos difractan de acuerdo con la

tarjeta JCPDS 00-004-0477. El difractograma de la **Figura 4.8 (b)** que corresponde a la muestra cuya composición fue de T-7Z-700 indica la presencia de TiO_2 en fase anatasa (a) difractando en diferentes planos (tarjeta JCPDS 00-004-0477), no se hace visible la señal de la difracción de los planos correspondientes al ZrO_2 , esto puede deberse a que la ZrO_2 está en solución sólida con la TiO_2 . Mientras que en la **Figura 4.8 (c)**, a pesar de tener 10% de ZrO_2 no se define el pico principal de esta fase que se presenta en $2\theta = 30^\circ$, por lo que la existencia de esta fase en la muestra T-10Z-700 no está comprobada mediante este análisis y se puede considerar que toda la ZrO_2 presente está en solución sólida con la TiO_2 . En el difractograma de la **Figura 4.8 (d)** que corresponde a la muestra T-13Z-700 difractan los planos correspondientes al TiO_2 en fase anatasa (a) y que al igual que las muestras anteriores, la ausencia del pico principal de la ZrO_2 puede deberse a que la ZrO_2 está en solución sólida con la TiO_2 . Cabe mencionar que a medida que el contenido de ZrO_2 aumenta en las muestras, los picos se hacen más anchos, lo que indica una disminución de tamaño de cristal del TiO_2 con el aumento de ZrO_2 .

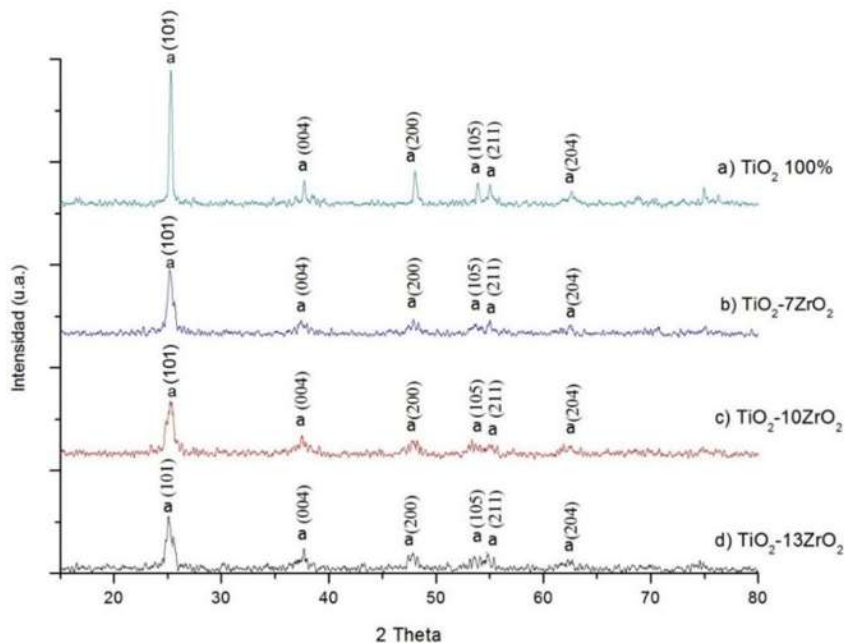


Figura 4.8. Patrón de difracción DRX de las cuatro primeras muestras calcinadas a 700°C . Donde a= TiO_2 en fase anatasa.

En la **Figura 4.9** se muestran también los cambios en composición de las tres muestras de mayor contenido de ZrO_2 calcinadas también a 700°C , en el análisis de difracción de rayos X se observa la presencia de la fase cúbica que hay en la muestra de ZrO_2 100% hasta ZrO_2 en

fase cúbica y TiO_2 en fase anatasa en la muestra T-50Z-700. La **Figura 4.9 (a)** corresponde a la muestra T-50Z-700 donde se aprecia el pico característico de TiO_2 en fase anatasa (a) (Tarjeta JCPDS 00-04-0477) así como también, la presencia de cristales de ZrO_2 en fase cúbica (c) (Tarjeta JCPDS 00-003-0640). En la **Figura 4.9 (b)** se presenta un mayor cambio en la intensidad de los compuestos mixtos debido al incremento de ZrO_2 en TiO_2 como ZrO_2 cúbica (c) y monoclinica (m) (tarjeta JCPDS 00-003-0640 y 00-083-0943 respectivamente); no difractan planos característicos del TiO_2 en fase anatasa, esto se debe a que el Ti está en solución sólida en ZrO_2 . Por último, en la **Figura 4.9 (c)** corresponde a la muestra ZrO_2 100% y los cristales de esta muestra difractan en los planos correspondientes a la fase cúbica por lo que se indican con una “c” en el difractograma cuya tarjeta es la JCPDS 00-003-0640. Así, a mayor contenido de Zr en T-50Z-700 y T-90Z-700 se registra la presencia de la fase cúbica de ZrO_2 , que como en este caso presenta la reflexión del plano principal (111), plano principal de la zirconia cúbica. Este resultado indica que las composiciones exceden el límite de la solubilidad de la ZrO_2 en la TiO_2 .

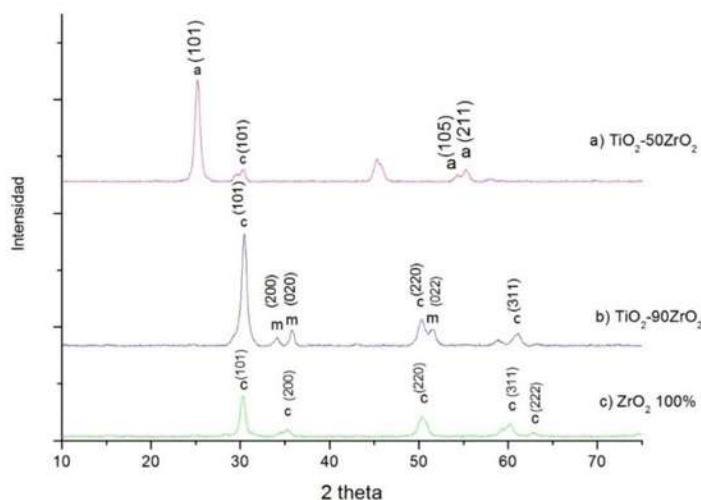


Figura 4.9. Patrón de difracción DRX de las tres últimas muestras calcinadas a 700°C . (a) Óxido mixto de T-50Z-700, (b) Óxido mixto de T-90Z-700 y (c) Z-700. Donde a = TiO_2 en fase anatasa, m = ZrO_2 en fase monoclinica, c = ZrO_2 en fase cúbica.

4.4 Adsorción de Nitrógeno para las fibras de los óxidos mixtos.

Después de identificar las estructuras y composiciones presentes, se procedió a medir el área superficial, diámetro de poro y volumen de poro, mediante diferentes métodos, de las muestras obtenidas durante la experimentación.

4.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro.

Las curvas de distribución de tamaño de poro indican si existen o no estructuras mesoporosas de acuerdo con la definición de la IUPAC. Las **Figura 4.10 y 4.11**, pertenecen a las muestras T-700 y T-7Z-700 respectivamente, y presentan isotermas de adsorción-desorción tipo IV, que son características de los materiales mesoporosos, aunque presentan áreas de histéresis muy pequeñas, que indican que sus poros se llenan muy rápido, y presentan poca condensación capilar del adsorbato. Para las muestras T-10Z-700 (**Figura 4.12**), T-13Z-700 (**Figura 4.13**), T-50Z-700 (**Figura 4.14**), T-90Z-700 (**Figura 4.15**) y Z100-700 (**Figura 4.16**), se presentan isotermas de adsorción-desorción tipo IV, en la cual aumenta la adsorción cuando aumenta la presión relativa. La presencia de un área de histéresis mayor que las isotermas de las muestras T-700 y T-7Z-700, indica que el de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y también la presencia de poros con cuellos de botella. Todas las muestras presentan una distribución de tamaño de poro monomodal, lo que indica que la mayoría de los poros tienen un diámetro de aproximadamente 5 y 6 nm.

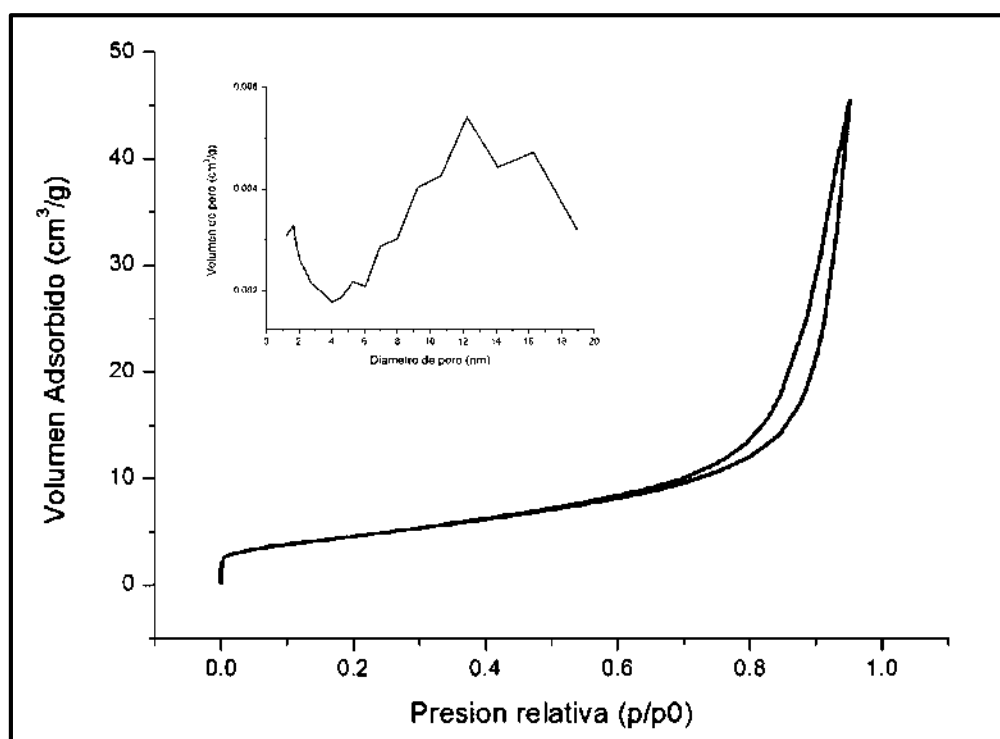


Figura 4.10. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-700.

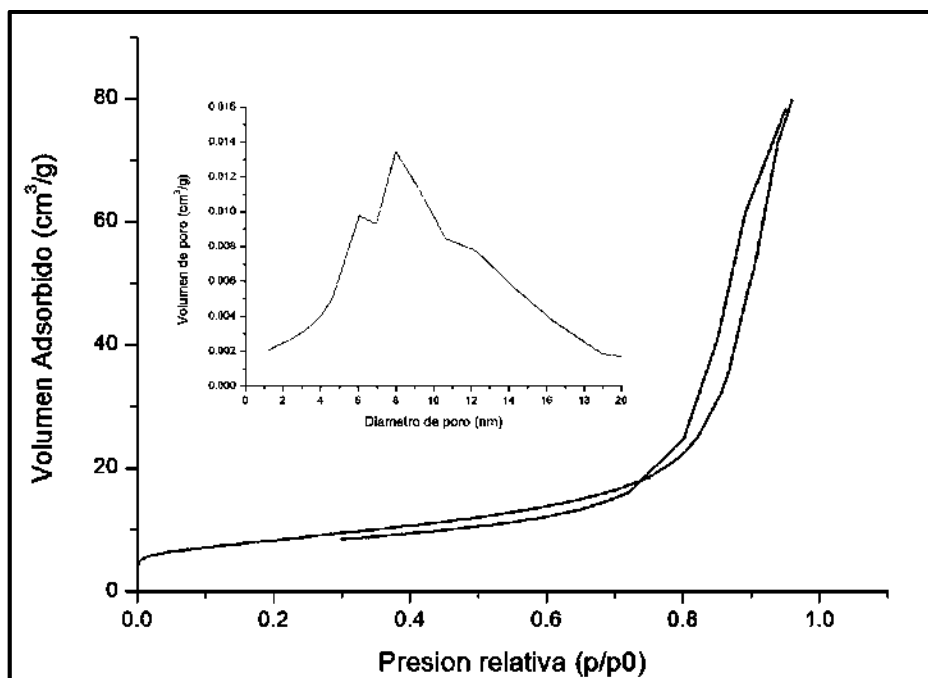


Figura 4.11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-7Z-700.

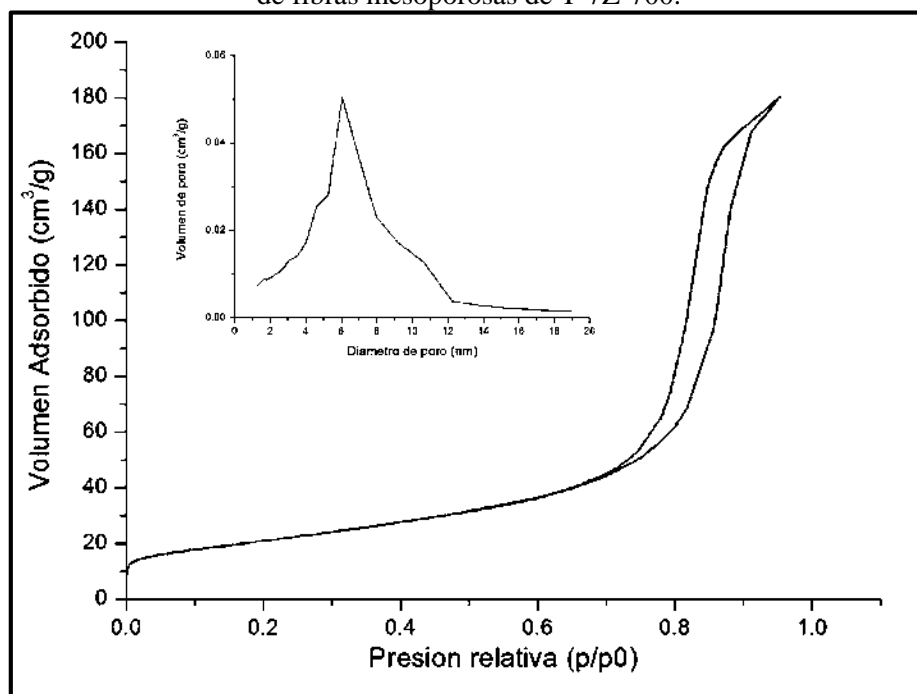


Figura 4.12. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-10Z-700.

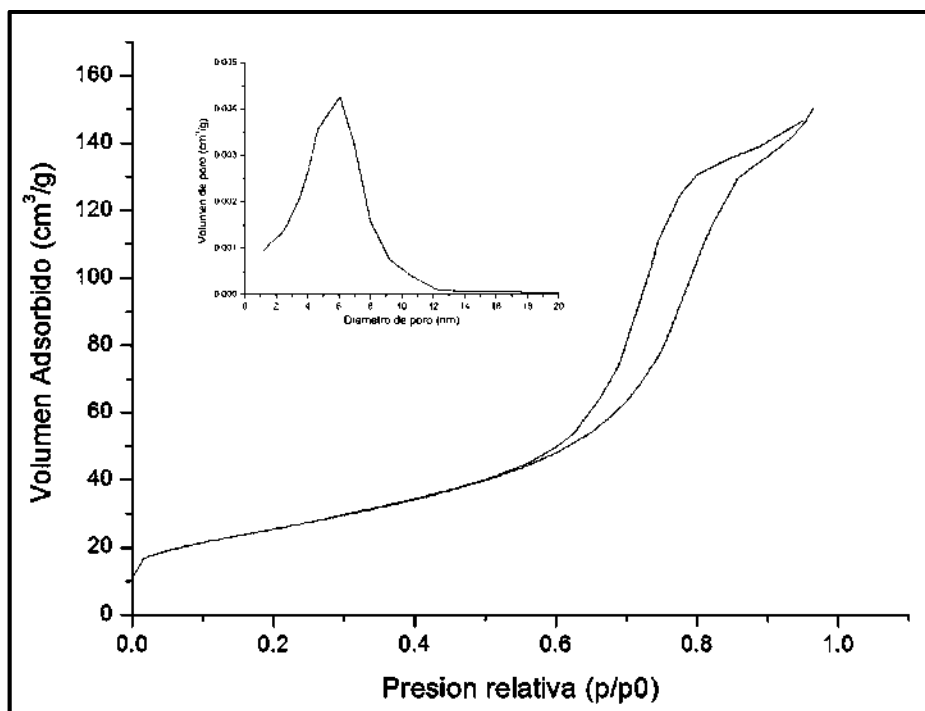


Figura 4.13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-13Z-700.

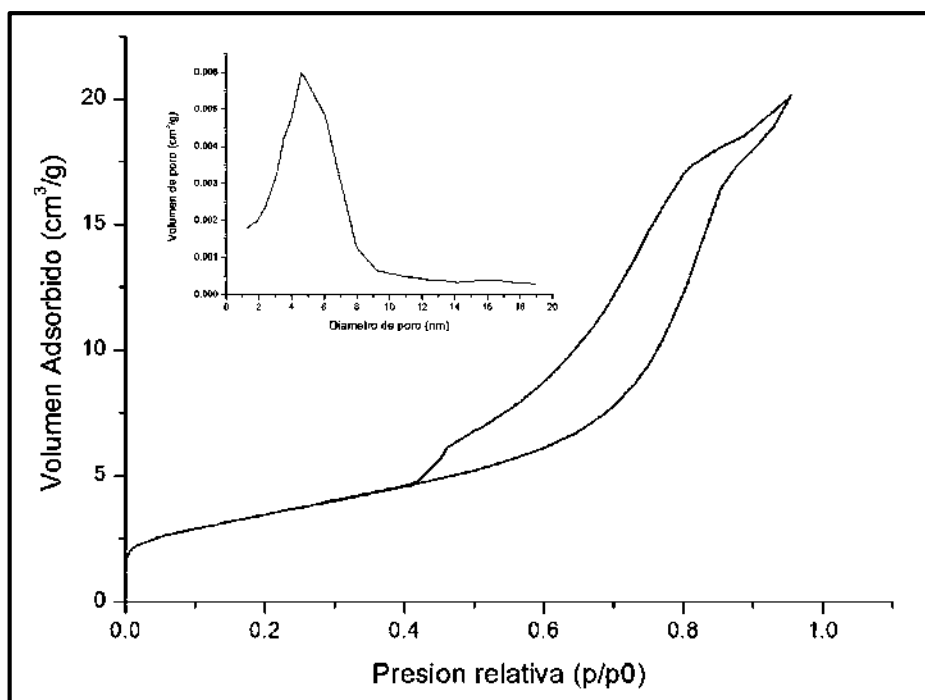


Figura 4.14. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-50Z-700.

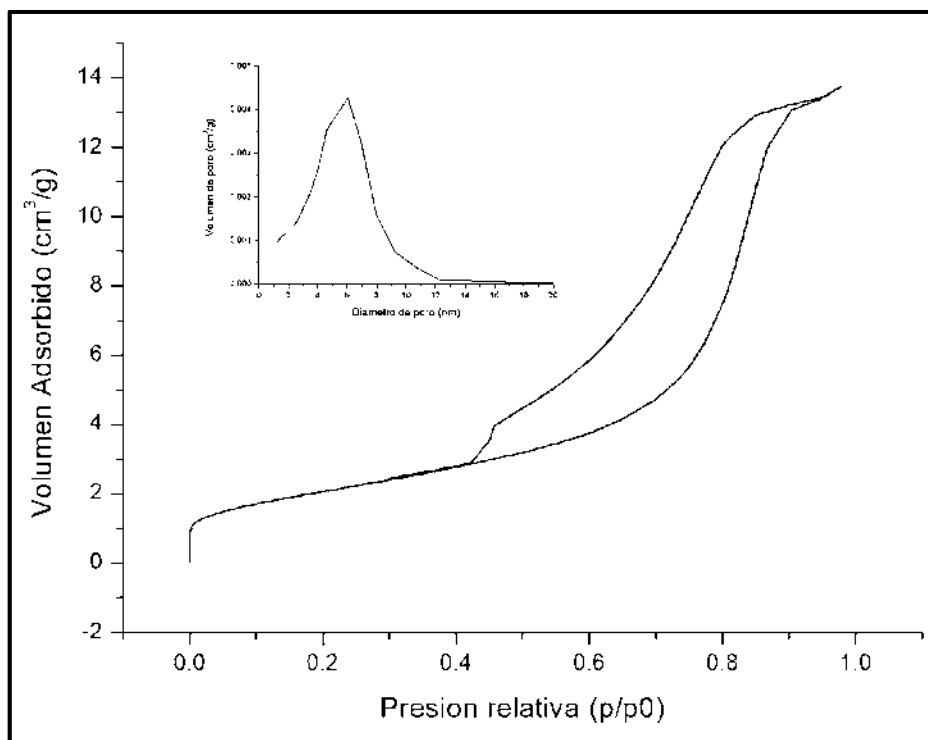


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de T-90Z-700.

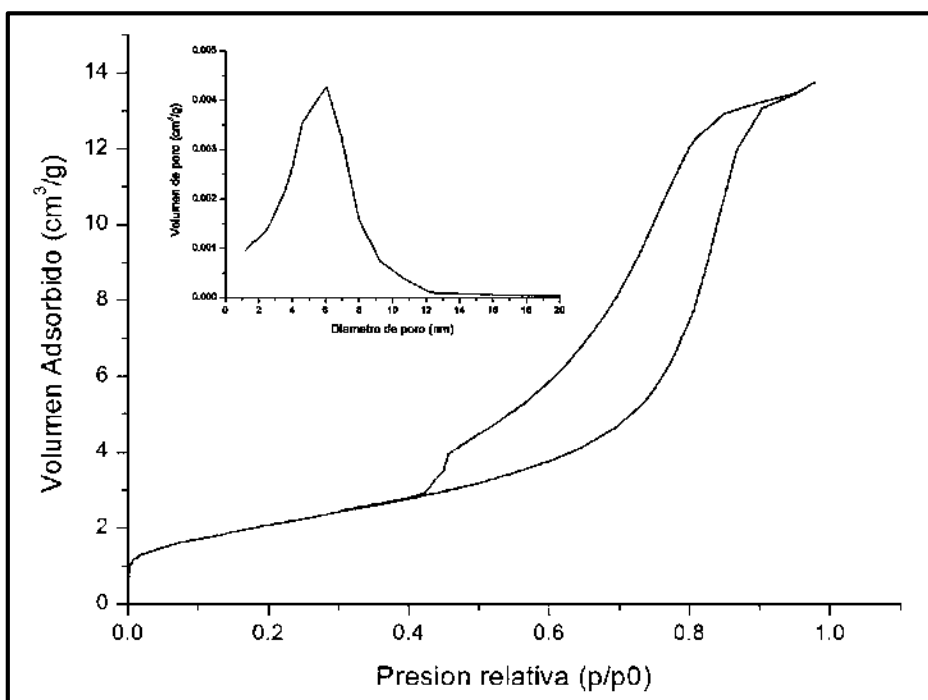


Figura 4.16. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro de la muestra de fibras mesoporosas de 100Z-700.

4.4.2 Áreas Superficiales Específicas de las fibras mesoporosas de los óxidos mixtos.

Los resultados de área superficial específica (S_{BET}), diámetro de poro y volumen de poro se reportan en la **Tabla IV.1**, donde se observa que el área superficial más alta, la obtuvo la muestra T-13Z-700. Las áreas superficiales y los volúmenes totales de poro aumentan a medida que crece el contenido de zirconio en la muestra hasta llegar a un límite que es la muestra que contiene 50% de zirconia, donde comienzan a decrecer (excepto el de zirconia pura). Es posible observar también que, los diámetros de poro van desde 17.832 nm hasta 21.107 nm. y se comportan de manera inversa al volumen total de poro en las primeras cuatro muestras, esto se debe a que cuando disminuye el diámetro del poro, se aumenta el número de poros y por lo tanto aumenta también el volumen total de poro, esto no siempre se cumple ya que a partir de la quinta muestra que contiene 50% de zirconia, ambos disminuyen. Cabe mencionar que se escogió la muestra que tuvo mayor área superficial con un volumen de poro de 0.2324 cm³/g para ser utilizada en la prueba de captura de CO₂.

Tabla IV.1. Área superficial específica de los óxidos a 700°C.

MUESTRA	Área Superficial Específica [m ² /gr]	Diámetro de poro. [nm]	Volumen Total de Poro [cm ³ /g]
T-700	16.672	21.107	0.070294
T-7Z-700	29.23	17.832	0.1233
T-10Z-700	73.893	14.936	0.24
T-13Z-700	91.998	10.107	0.2324
T-50Z-700	64.449	10.025	0.0312
T-90Z-700	16.066	11.243	0.021248
Z-700	9.592	18.228	0.073454

En la **Tabla IV.2** se comparan los valores de las áreas superficiales específicas reportados por otros autores para diferentes tipos de sorbentes. Las áreas superficiales se modifican con el tipo de sorbente, método de preparación y condiciones de la experimentación. Por lo tanto es de esperar que las áreas superficiales de los polvos sean mayores que las de las fibras, debido a las dimensiones. La área superficial específica de las fibras obtenidas por el método descrito (91.998 m²/g) en este proyecto, son mayores que las áreas superficiales específicas de las

fibras de titanato de zirconio ($ZrTiO_4$) obtenidas por Rouhani y col [80], se compara con este valor, ya que ambos son fibras. Con respecto a los valores de volumen de poro, reportados por otros autores (Tabla IV.2) son mayores que los obtenidos en las fibras porosas de este proyecto, lo cual se debe al tipo de surfactante utilizado por los diferentes proyectos. El valor más comparable de volumen de poro es el reportado por Rouhani y col. [80] para las fibras de $ZrTiO_4$, el cual se asemeja al volumen de poro mayor obtenido en este proyecto de investigación ($0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$). Otros valores comparables son los reportados por Kun y col. [81] quienes obtuvieron áreas superficiales más bajas y solo una más alta ($S/\text{algodón} = 0.21$) con un volumen de poro ($0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$) que fue más mayor que el obtenido en las fibras obtenidas en este proyecto ($0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$). La diferencia de volúmenes de poro puede justificar el que Kun y col. [81] hayan usado la TEPA para funcionalizar sus fibras debido a que el diámetro de las aminas son más grandes que los de los iones Na y K.

Tabla IV.2: Valores de áreas superficiales específicas para diferentes tipos de sorbentes.

Autores	Sistema	Área superficial específica (m^2/g)	Volumen Total de Poro (cm^3/g)
Rouhani y col. [80]	Fibras de $ZrTiO_4$	72.13	0.257
Kun y col. [81]	Fibras de algodón (cot) impregnadas con SAB-3 y funcionalizadas con tetraetilpentamina (TEPA).		
	SAB-3	21	0.049
	SAB-3 calcinada a 550°C	1332	0.69
	$S/\text{algodón} = 0.21$	7	0.013
	$S/\text{algodón} = 0.21$ calcinadas a 500°C	1129	0.62
Wu y col. [82]	Relación de volúmenes para óxidos de Ti y Zr depositados sobre fibras de carbón activado.		
	$TiO_2/ZrO_2 = 2$	113	-
	$TiO_2/ZrO_2 = 1$	125	-
	$TiO_2/ZrO_2 = 0.8$	166	-
Kondakindi y col. [83]	Se sintetizaron sorbentes con diferentes porcentajes de Na soportados en forma de polvos de alúmina para la captura CO_2		
	25% Na- Al_2O_3	113.2	-
	35% Na- Al_2O_3	103.41	-

	40% Na- Al ₂ O ₃	111.5	-
Guo y col. [28]	Se prepararon sorbentes impregnados con K y polietilamina (PEI) depositados sobre carbón activado (AC)		
	AC	253.32	174.9
	35%K/AC	4.40	21.5
	PEI/AC	1.32	4.0
	35%K-PEI/AC	160.34	105.0

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras de los óxidos mixtos.

Para complementar el análisis microestructural de las fibras de los óxidos mixtos, se observó el material en microscopía electrónica de barrido. La caracterización de las fibras comenzó por tomar micrografías de fibras de cáñamo sin tratamiento químico, previo a la deposición de TiO₂ y después de la deposición. En la **Figura 4.17 (a)**, se observan pocos aglomerados de TiO₂ sobre las fibras de cáñamo calcinadas a 600°C, estos aglomerados son formados por partículas esféricas de tamaño nanométrico, además se observan también que la fibra de aproximadamente 8 micras de diámetro tiene grietas que permiten ver aún existe materia orgánica que no se degrada a pesar de la temperatura de calcinación (600 °C).

Sin embargo, en la **Figura 4.17 (b)** se muestra la importancia que tuvo el haber hecho un tratamiento químico al hilo de cáñamo previo a la deposición del TiO₂, pues a través de este tratamiento químico se eliminó la lignina y la hemicelulosa que mantenía unidas a las fibras de celulosa (ver figura 4.2), permitiendo de esta manera una mejor deposición de TiO₂, ya que mejora la unión de las nanopartículas esféricas para conformar fibras.

El tratamiento químico ayuda a que el modelamiento de réplica se dé de manera más uniforme. Comparando ambas micrografías se puede decir que, el tratamiento químico previo a la deposición del TiO₂, mejoró la unión de las partículas esféricas y estas a su vez, la formación de las fibras del óxido.

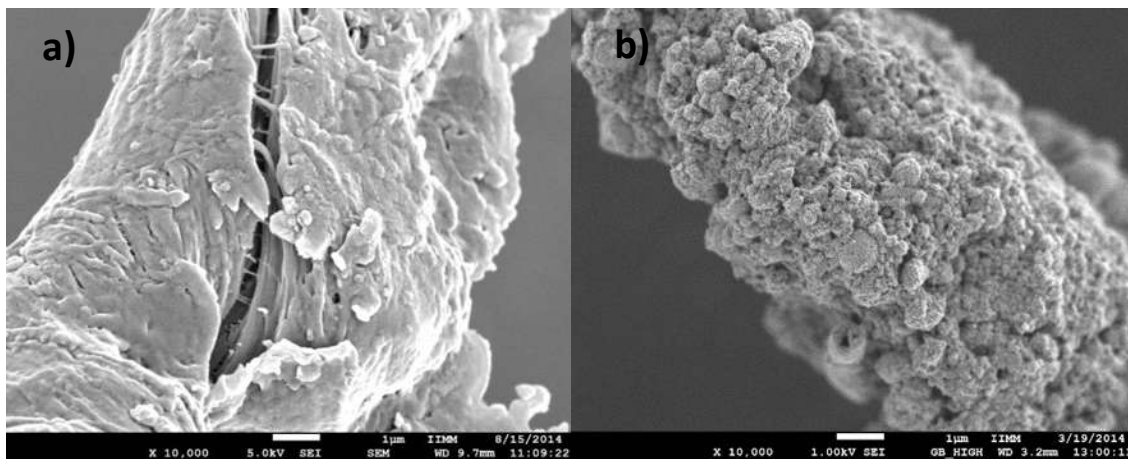


Figura 4.17. Imágenes MEB con y sin tratamiento químico. (a) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO_2 sin tratamiento químico calcinadas a 600°C , (b) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO_2 con previo tratamiento químico calcinadas a 600°C .

Se corroboró mediante un análisis EDS, que las fibras de cáñamo que no tuvieron tratamiento químico previo a la deposición del TiO_2 presentan picos con una alta intensidad de Si, Al, Zn, P, Ti, O, Na, K y Ca (**Figura 4.18a**), lo cual que indica que hay una fuerte presencia de materia orgánica en las fibras, que los óxidos mixtos no se depositaron de manera uniforme y que las fibras aún pueden estar fuertemente unidas, por el hecho de no haber debilitado los enlaces con un tratamiento químico previo a la deposición del TiO_2 . En el EDS que se presenta en la **Figura 4.18b**, se observa la presencia de elementos característicos de las fibras de cáñamo como Si, Cl, Ti, K, O y Ca lo cual indica que aún a 600°C no se elimina toda la fibra orgánica. El que haya residuos de fibras no depende de la concentración del óxido mixto del recubrimiento sino de la temperatura de calcinación y el grosor del recubrimiento de los óxidos sobre las fibras.

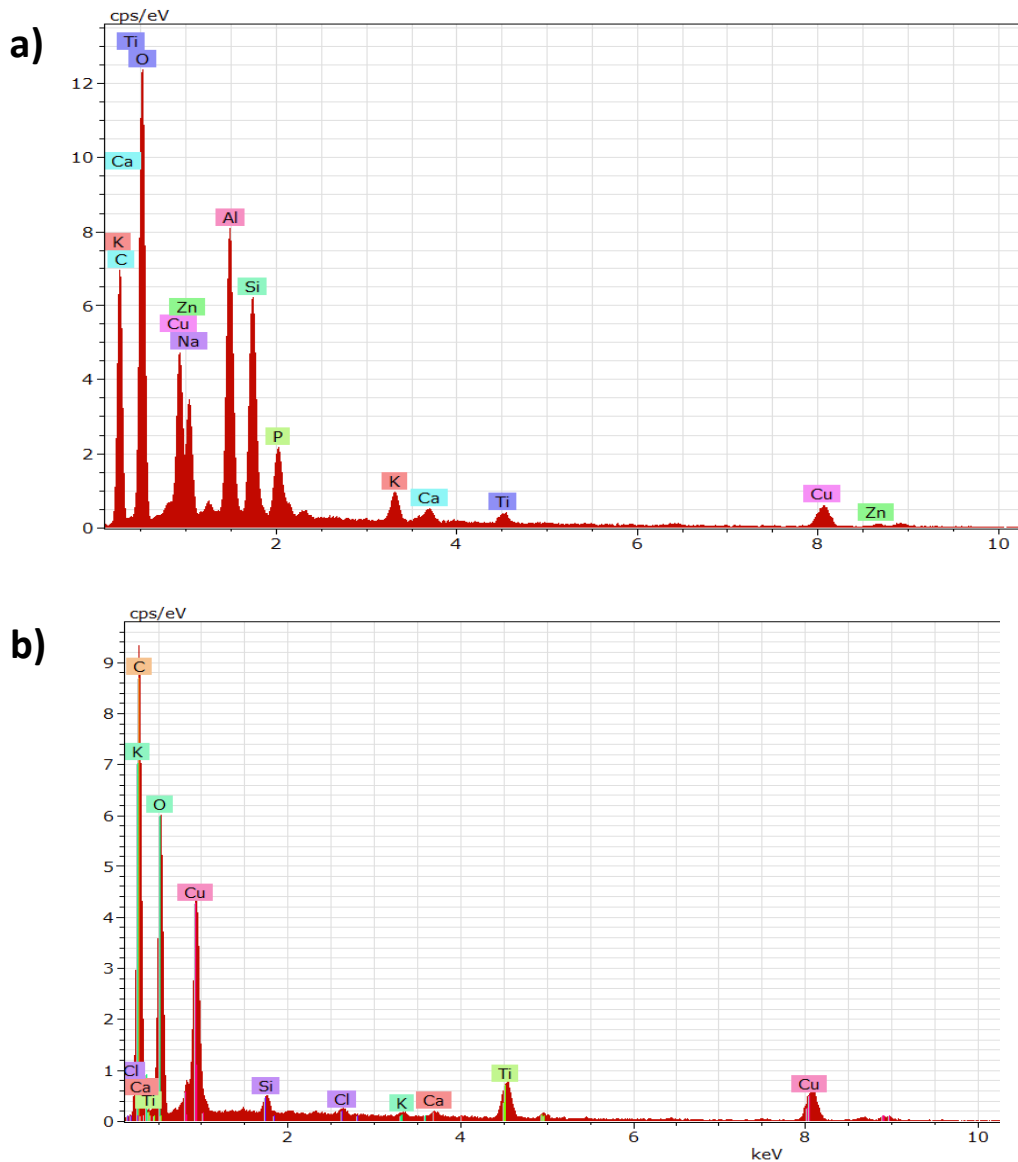


Figura 4.18. EDS de: (a) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO_2 sin tratamiento químico calcinadas a 600°C , (b) Fibras de cáñamo recubiertas con TiO_2 con previo tratamiento químico calcinadas a 600°C .

4.5.1 Modificación de la temperatura.

Después de que las fibras de cáñamo se recubrieron de los óxidos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, en sus diferentes concentraciones y se calcinaron a las diferentes temperaturas, todas éstas se conformaron por nanopartículas esféricas aglomeradas de tamaños micrométricos. Como era de esperarse, las fibras de los óxidos mixtos fueron de tamaño micrométrico, ya que, las fibras que se utilizaron como plantillas también eran de tamaño micrométrico.

En la **Figura 4.19 (a)** se observan a 40000 ampliaciones, una fibra de 1.5 micras formada por nanopartículas esféricas aglomeradas del sistema mixto T-13Z-500, las cuales se distribuyen homogéneamente adoptando la forma de la fibra de cañamo. En la **Figura 4.19 (b)**, son fibras de T-13Z-600 diferente tamaño (2 micras y 0.5 micras), conformadas también por nanopartículas esféricas aglomeradas distribuidas de manera uniforme, el tratamiento térmico, fue a 600°C. En la **Figura 4.19 (c)** se puede apreciar una microfibra (1.1 micras) de los óxidos T-7Z-700 calcinados a 700°C con la misma morfología que las dos anteriores, sin embargo también es posible observar que la fibra tiene un hueco en el centro lo que hace que se asemeje a un microtubo formado por los óxidos mixtos; en esta figura, se observan también en las esquinas, parte de otras fibras con morfología semejante. Es preciso mencionar que al aumentar la temperatura de calcinación, podría favorecer la mayor eliminación de materia orgánica, dejando mayor probabilidad de formar no solo fibras, si no también micro-tubos. El aumento de la temperatura puede influir en la formación de micro-tubos.

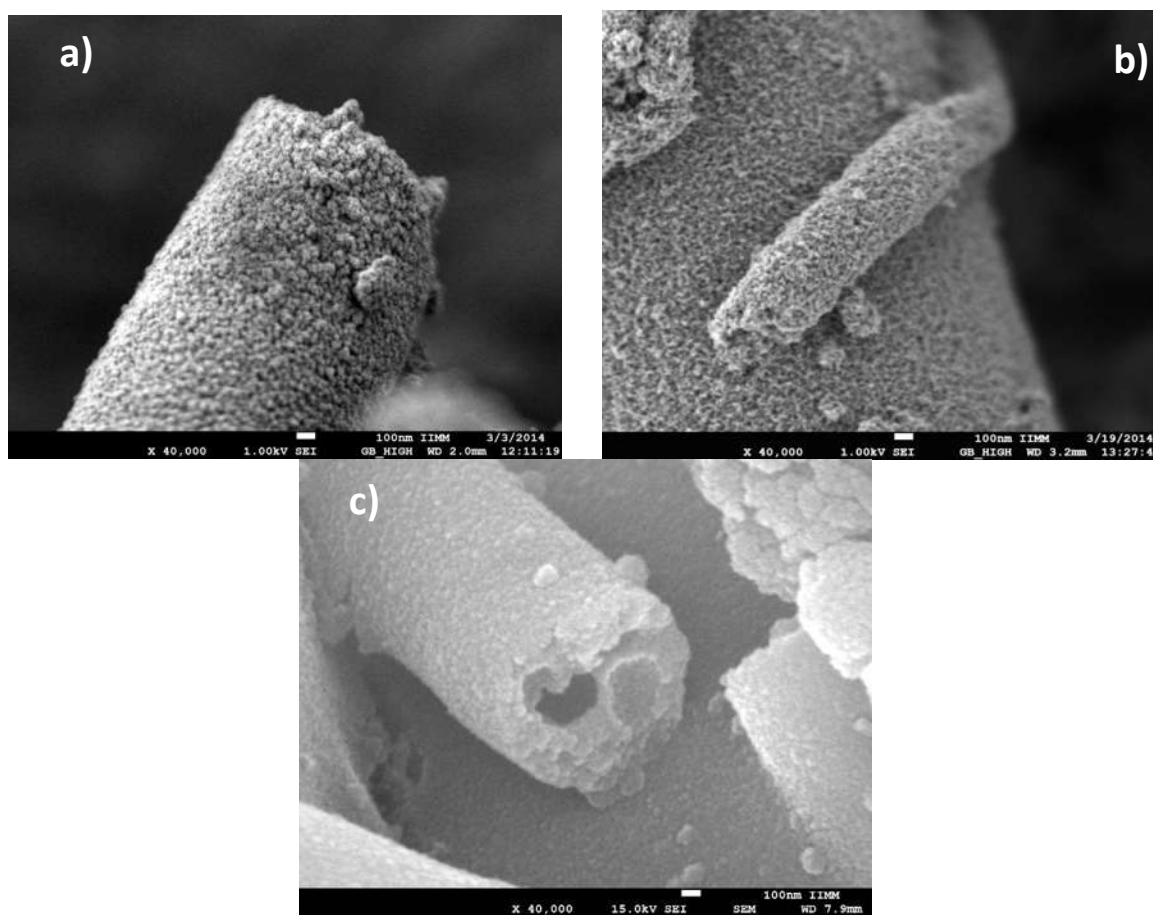


Figura 4.19. Imágenes MEB. (a) Fibras de T-13Z-500, (b) Fibras de T-13Z-600 y (c) Fibras de T-13Z-700.

En la **Figura 4.20** se muestran los espectros de los análisis elementales EDS cuyos picos indican que la materia orgánica de la fibra de cáñamo disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación. La **Figura 4.20 (a)** corresponde al espectro EDS de la muestra con T-13Z-500 calcinadas a 500°C en la cual se aprecian los picos de los elementos presentes como son el calcio, potasio y silicio que son característicos de la fibra de cáñamo y también los picos característicos de titanio y oxígeno que indican presencia del TiO₂, el cobre resulta del metalizado para la preparación de la muestra en MEB. Las **Figuras 4.20 (b) y 4.20 (c)** corresponden a la muestra T-13Z calcinadas a 600°C y 700°C respectivamente donde se observa la presencia de los elementos titanio, circonio y oxígeno. Esto puede deberse a la degradación de la materia orgánica de las fibras de cáñamo con el aumento de la temperatura, y al grosor que tengan los aglomerados de los óxidos mixtos, ya que este puede afectar la función del detector del microscopio.

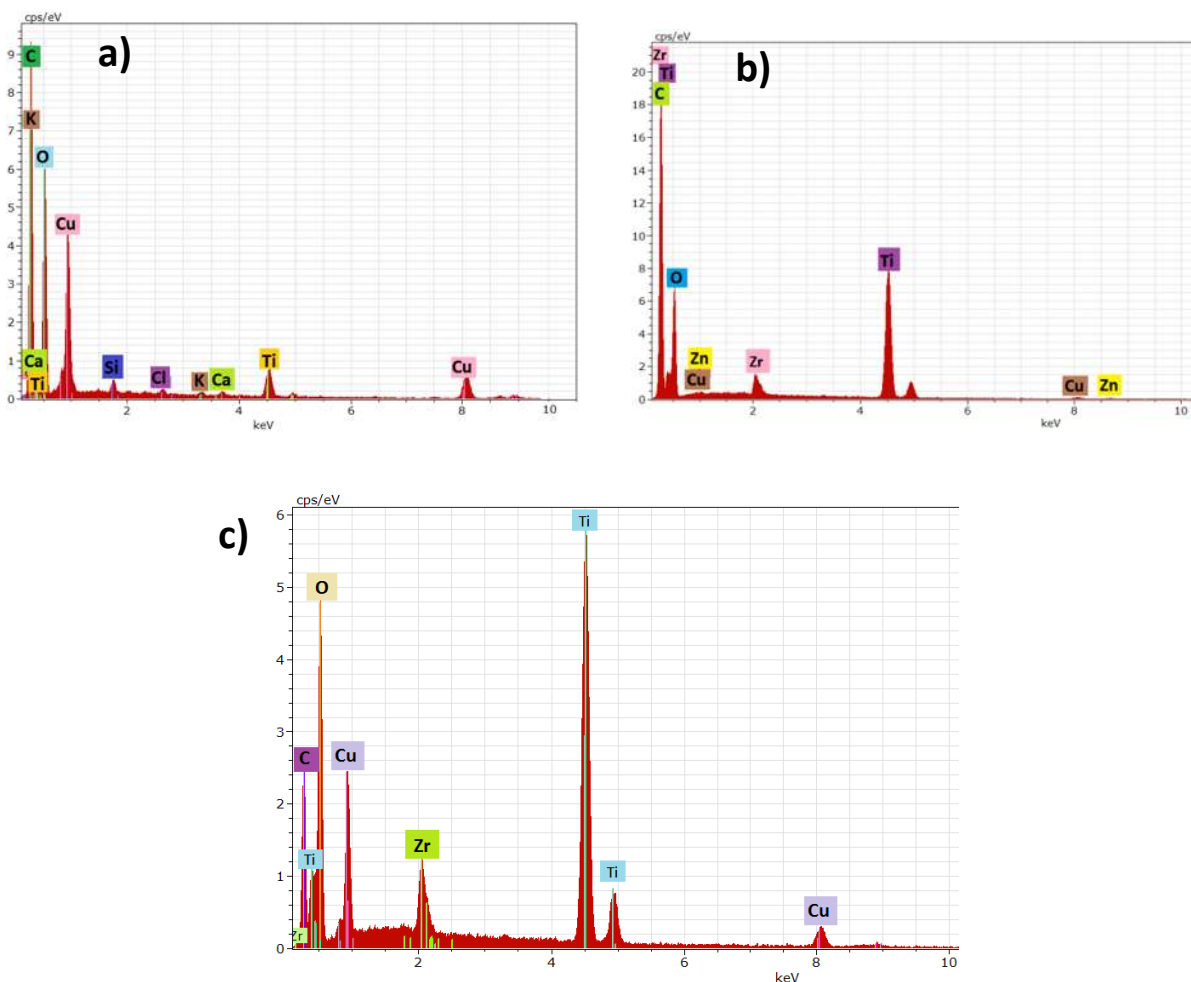


Figura 4.20. Imágenes EDS. (a) EDS de T-13Z-500, (b) EDS de T-13Z-600, (c) EDS de T-13Z-700.

4.3.2 Modificación de las concentraciones en los óxidos mixtos

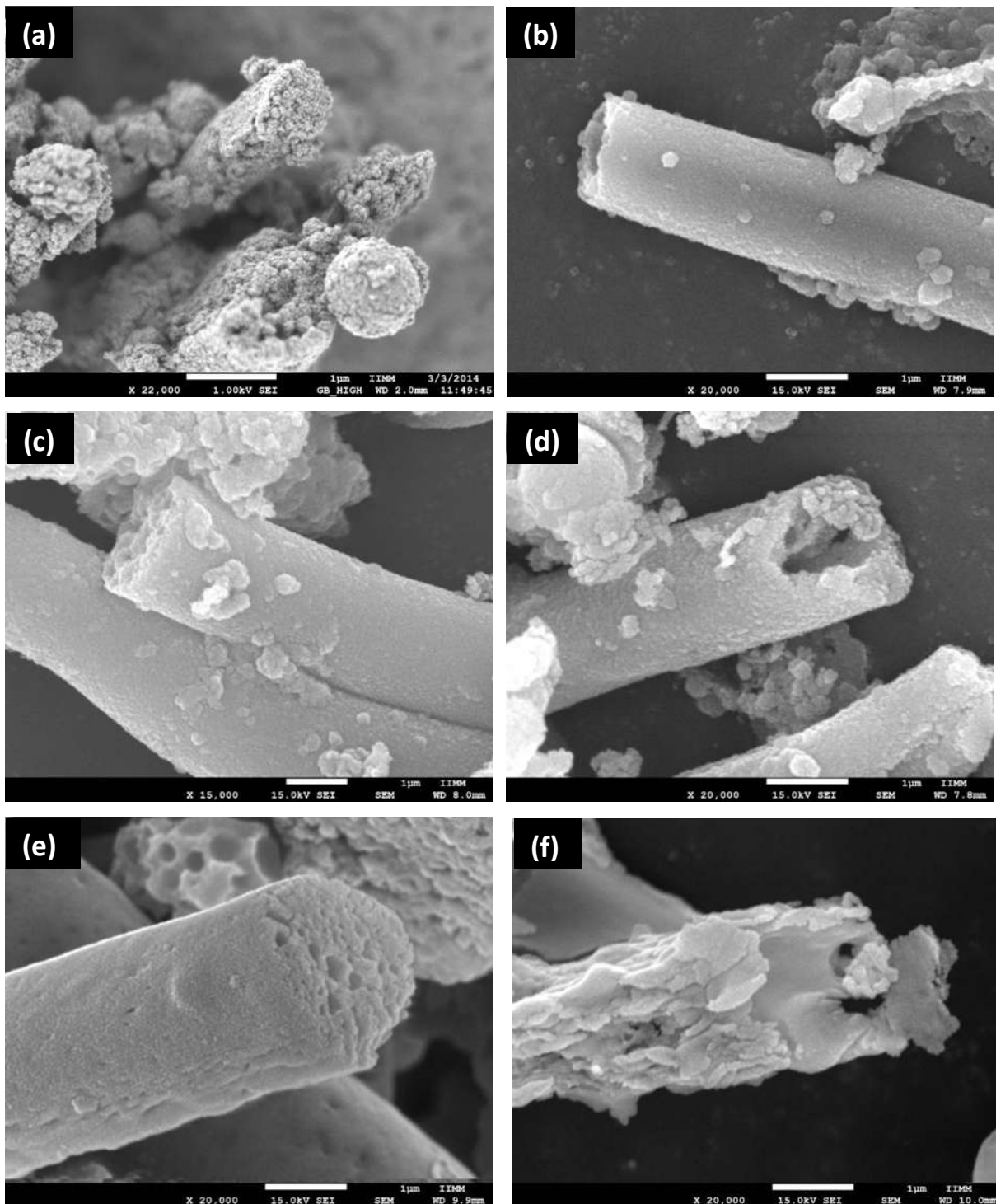
Las fibras formadas por los óxidos mixtos muestran dos tipos de morfologías diferentes (fibras huecas en el centro y sin hueco). Como se mencionó en el capítulo III de la experimentación, se modificaron las concentraciones de los óxidos mixtos, aumentando la concentración del óxido de Zirconio (Z).

El contenido de zirconia en las fibras modifica las morfologías de las fibras como se observa en la **Figura 4.21**, en la cual las fibras de tamaño micrométrico tienen estructuras que pasan de ser aglomerados de nanopartículas esféricas para TiO_2 puro a una morfología de escamas laminares y esferas para la fibra de ZrO_2 puro (**Figura 4.21f**). La **Figura 4.21 (a)** presenta fibras de tamaño micrométrico (1 micra) con superficie irregular y aglomerados esféricos de diferentes tamaños muy bien definidos de TiO_2 formadas por nanopartículas completamente esféricas. En la **Figura 4.21 (b)** se observa una microfibras (1 micra), con una superficie más regular que la de TiO_2 pura y está formada por nanopartículas esféricas de óxidos mixtos T-7Z-700, también se aprecian aglomerados esféricos sobre la fibra y un hueco en el centro de dicha fibra.

En la **Figura 4.21 (c)** se observan dos microfibras porosas (1.7 micras) conformadas por nanopartículas de óxidos mixtos T-10Z-700 en una de las cuales se alcanzan a apreciar que la parte transversal de la misma es porosa. En la **Figura 4.21 (d)**, que corresponde a la muestra T-13Z-700, se observa una microfibras porosa de 2 micras de diámetro aproximadamente, con aglomerados esféricos; en este caso se puede apreciar un hueco en el centro de la fibra.

La **Figura 4.21 (e)** corresponde al sistema mixto T-50Z-700 y se observa la parte transversal de una microfibras con porosidad hierarquica, con un diámetro aproximado de 2 micras y una superficie menos irregular que la que se obtuvo en TiO_2 puro. En cuanto a la **Figura 4.21 (f)**, que corresponde a una fibra de 2.2 micras, de la muestra T-90Z-700, se aprecian dos tipos de morfologías, una de ellas, muy diferente a las anteriores puesto que una se puede describir como “ojuelas aglomeradas” formadas por nanopartículas del ZrO_2 , en mayor abundancia, mientras que la parte inicial de la fibra, presenta una morfología con superficie lisa y esferas nanometricas, que como vimos en las muestras anteriores, corresponden a TiO_2 .

Por último, en la **Figura 4.21 (g)** se observa la sección de una microfibrila con un diámetro de 3 micras aproximadamente y su morfología es completamente diferente que con la que se inició, ya que se aprecia el incremento de partículas aglomeradas formando ojuelas cuyas longitudes se encuentran en un intervalo de 0.2 a 1 micra.



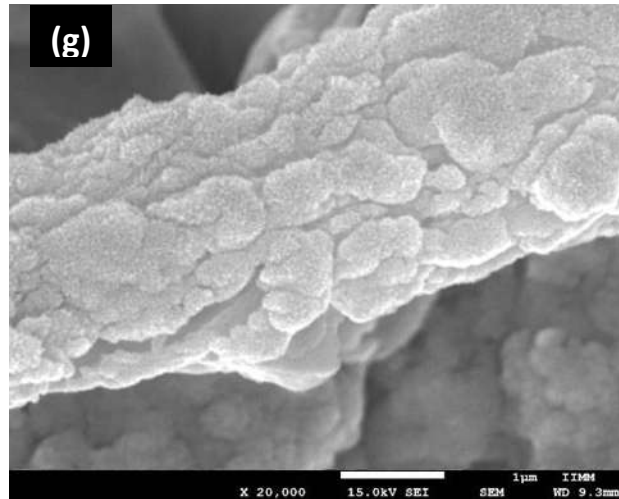


Figura 4.21. Micrografías de las diferentes composiciones de los óxidos calcinados a 700°C. Fibras de: (a) TiO_2 pura, (b) T-7Z, (c) T-10Z, (d) T-13Z, (e) T-50Z, (f) T-90Z y (g) ZrO_2 pura.

De las micrografías anteriores se observa que en general, hubo un depósito uniforme de los compósitos con morfologías diferentes, desde partículas esféricas hasta aglomerados en forma de escamas, ojuelas y granulosos. Así como también puede deducirse que, el incremento del contenido de zirconio en las muestras, modifica el diámetro de las fibras, ya que comienzan con un diámetro de 1 micra para TiO_2 y llegan hasta 3 micras de diámetro aproximadamente para ZrO_2 .

En la **Figura 4.22** se puede apreciar que las fibras y aglomerados esféricos son de diferentes tamaños, tanto en longitud como en su grosor, pues sus diámetros son de valores que van aproximadamente desde 0.5 micras hasta 6 micras en longitud. Para la **Figura 4.22 (a)** que corresponde a la muestra T-7Z-700, se observan aglomerados esféricos con diámetros que van desde 0.5 micras a 10 micras aproximadamente, los cuales son más grandes que los diámetros de las fibras (0.6 micras a 1.9 micras) y algunos de ellos tienen fibras dentro.

Para la muestra T-10Z-700 en la **Figura 4.22 (b)** se aprecian dos fibras, cuyos diámetros son de 1.82 y 1.85 micras, con una segregación de aglomerados esféricos con diámetros pequeños (0.5 micras aproximadamente) y grandes (3micras – 5 micras); además también es posible observar fibras de menor tamaño que disminuyen hasta aproximadamente 0.6 micras. En la **Figura 4.22 (c)**, se observan fibras y aglomerados esféricos de diferentes diámetros, que se encuentran en un intervalo de 0.6 micras a 3.9 micras, y 0.3 micras a 1.5 micras respectivamente.

De las micrografías descritas anteriormente, se muestra que existe una relación de 70:30 en porcentaje de aglomerados esféricos con fibras, ambos formados por los óxidos mixtos; ésta relación puede deberse al tiempo de deposición de las partículas sobre las fibras y al incremento de zirconio en los óxidos mixtos.

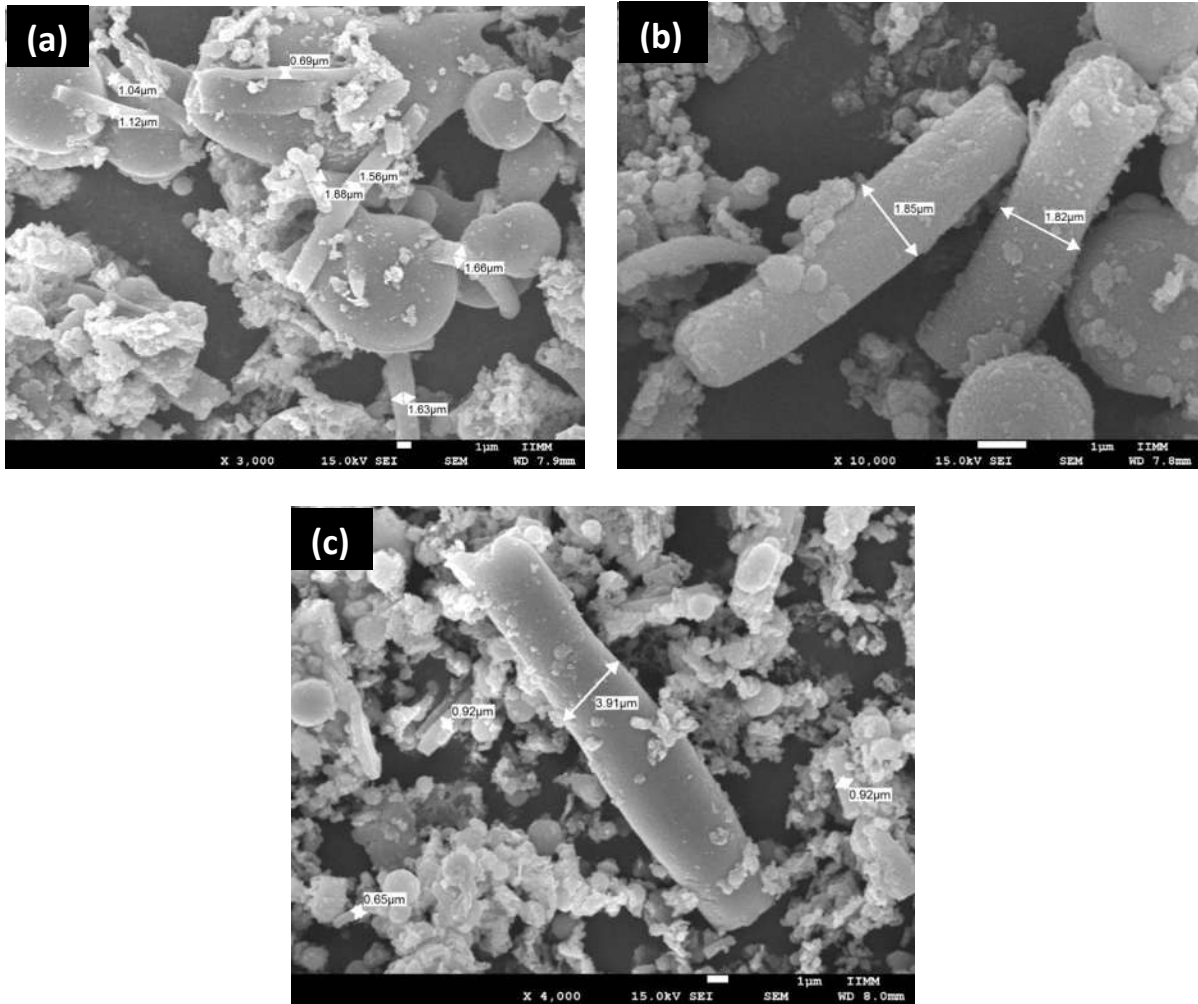


Figura 4.22. Micrografías de tamaños de fibras mesoporosas. (a) T-700, (b) T-7Z-700 y (c) T-13Z-700.

En las muestras obtenidas en este proyecto de investigación se realizaron mapeos locales que indicaron una distribución homogénea de los elementos: titanio, oxígeno y zirconio sobre las fibras, además no hay segregación de fases como se puede apreciar en la **Figura 4.23**.

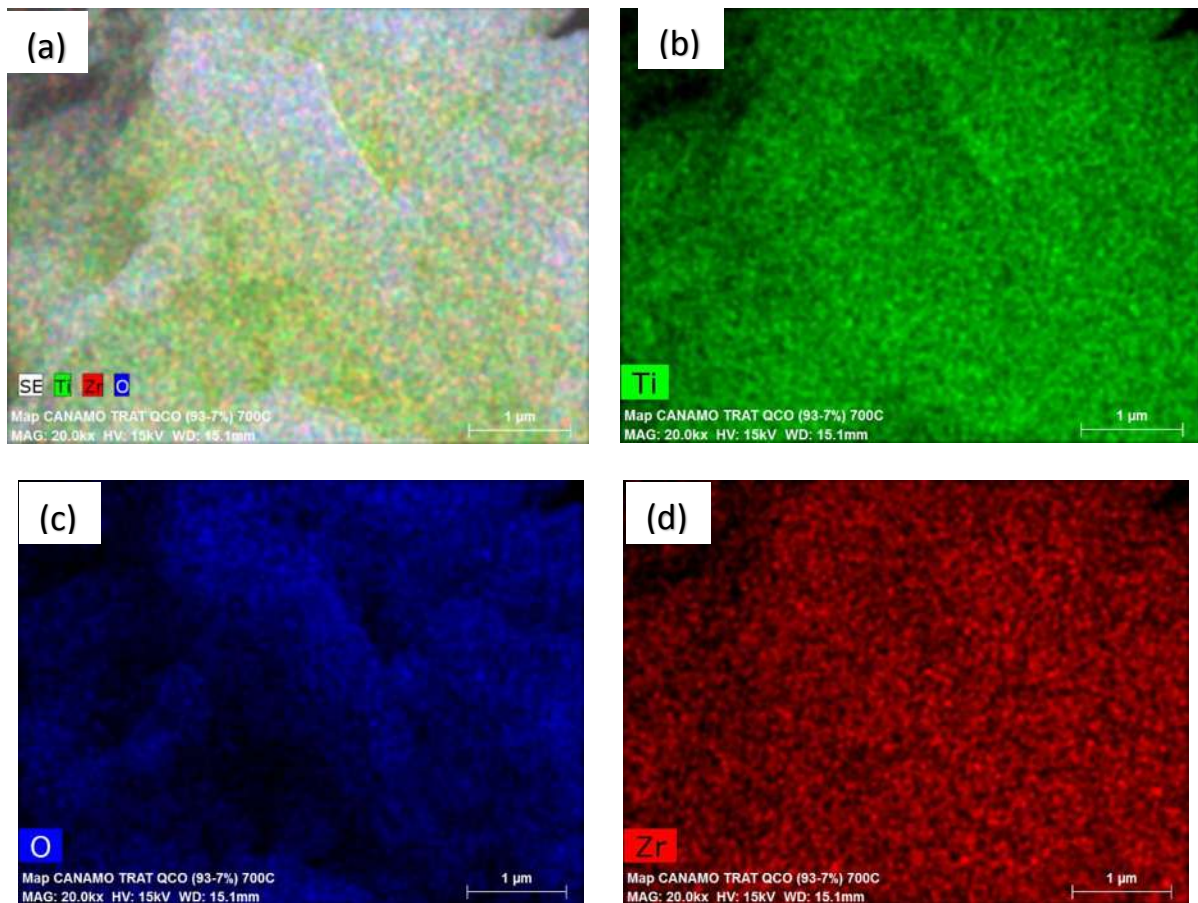


Figura 4.23. Mapeo Químico por EDS de la muestra T-13Z-700. a) Imagen SEM y la distribución de los elementos Ti, O y Zr, b) Ti (color verde), c) O (color azul) y d) Zr (color rojo)

En comparación, Rouhani y col. [80] prepararon fibras de titanato de zirconio ($ZrTiO_4$), mediante la técnica sol-gel, usando fibras de celulosa como templantes. La morfología de estas fibras se compone de partículas de $ZrTiO_4$ conectadas entre sí. Como se muestra en la **Figura 4.24 (a)**, una fibra de celulosa (antes de la calcinación) recubierta con el titanato de zirconio, tiene muy pocas partículas depositadas y en la **Figura 4.24 (b)**, se observan las fibras de titanato de zirconio calcinadas a $600^\circ C$ con una estructura unidimensional con una superficie muy irregular. Cabe mencionar que los diámetros y longitudes de las fibras que se obtuvieron en este proyecto de investigación son más pequeñas (hasta 6 micras de diámetro) y tienen una mejor distribución de los óxidos que las fibras obtenidas por Rouhani y col. [80], de acuerdo con las escalas obtenidas en las micrografías de ambas investigaciones. Asimismo, la microestructura es más fina y compacta en las fibras obtenidas aquí que en las de Rouhani y col [80]. Las diferencias antes mencionadas pueden deberse a que Rohuani y col. [80], no

realizaron ningún tipo de tratamiento químico a las fibras de celulosa antes de la deposición del sol.

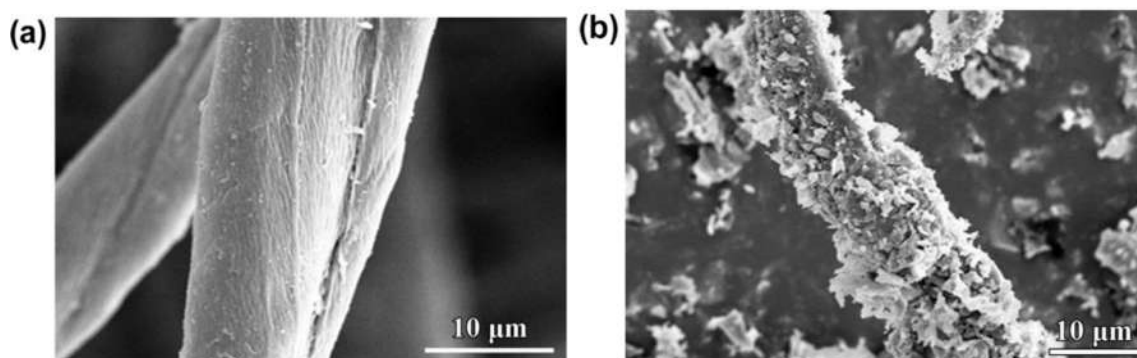


Figura 4.24: Micrografías de MEB de las fibras (a) antes de la calcinación y (b) después de la calcinación [80].

Otros autores, como Kun y col. [81] sintetizaron materiales compósitos de SBA-3/fibras de algodón (S/cot) por síntesis *in situ* y autoensamblaje para la captura de CO₂, ellos utilizaron CTBA (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr) como templante para controlar la mesoestructura de las fibras y tetraetilpentamina (TEPA) para funcionalizarlas. Se prepararon varias muestras: SAB-3, S/cot (0.21)-c que es SAB-3 con algodón limpio en una relación másica de 0.21 calcinado a 550°C, S/cot (0.21) donde 0.21 es la relación másica entre la sílice y el algodón. Se obtuvieron partículas de SAB-3 no homogéneas de tamaño micrométrico como se observa en la **Figura 4.25A**. La **Figura 4.25 B** de la muestra S/cot (0.21)-c exhibe una zona microestructurada similar a la morfología de las fibras de algodón. Mientras que en la **Figura 4.25 C** de la muestra S/cot (0.21) se observan partículas de sílice depositadas sobre fibras micrométricas con la estructura del algodón. En la muestra que corresponde al algodón limpio en la **Figura 4.25 D** se observa la rugosidad de la superficie de las fibras de algodón.

Comparando los resultados de morfología reportados por Kun y col. [81] con los obtenidos en este proyecto de investigación se observa que las fibras obtenidas en este proyecto de investigación son de un tamaño micrométrico menor y tiene un mejor recubrimiento de los óxidos mixtos, además de que las fibras son separadas y no entrelazadas como es el caso de Kun y col. [81].

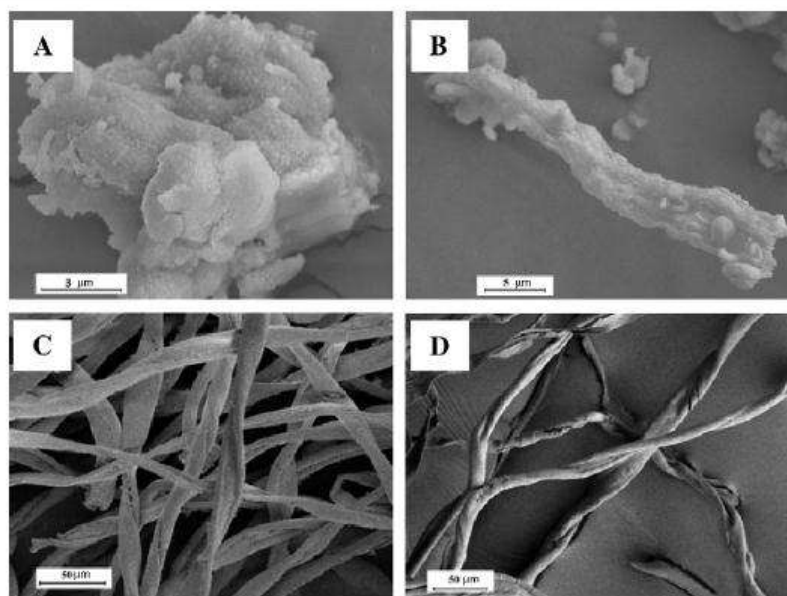


Figura 4.25. Imágenes de MEB de las muestras A) SAB-3, B) S/cot (0.21)-c C) S/cot (0.21), D) Algodón limpio [81].

4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de las fibras de los óxidos mixtos.

La **Figura 4.26** muestra las imágenes obtenidas por MET de (a) campo claro y (b) campo oscuro de una fracción de la fibra de la muestra T-13Z-700. En la **Figura 4.26 (a)** muestra la porosidad y las partículas que conforman la fibra, además se observan regiones más oscuras que son pueden deberse a fibras orgánicas no recubiertas por los óxidos, ó, que la fibra sea más densa por lo que limita la capacidad del detector del equipo utilizado. Y en la **Figura 4.26 (b)** se aprecian puntos brillantes que corresponden a nanocristales orientados de la fase anatasa de los óxidos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

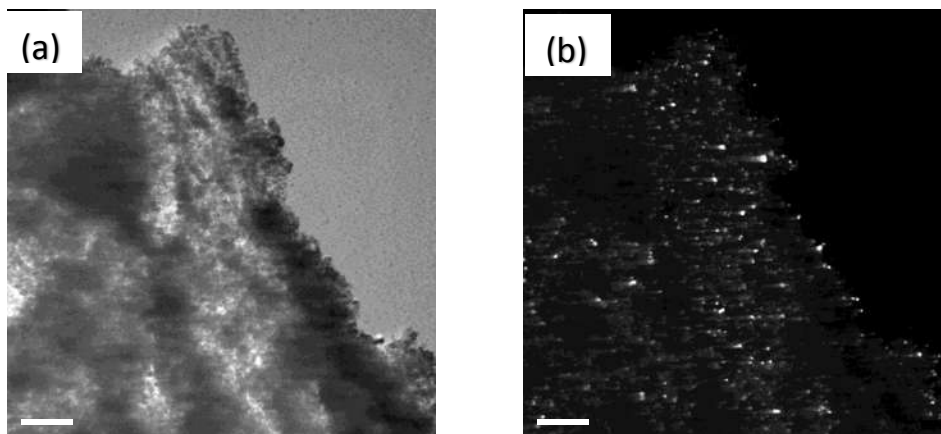


Figura 4.26. Imágenes obtenidas por MET (a) Campo claro y (b) Campo oscuro.

La **Figura 4.27** muestra la imagen de alta resolución obtenida por MET. La figura 4.27 (a), es la imagen original que, por medio del *software digital micrograph*, se seleccionó una partícula (área marcada por un cuadro rojo), que se muestra en la figura 4.27 (b) y se obtuvo la imagen de difracción 4.27 (c). Así mismo se realizó la indexación de la partícula, corroborando que se trata de una partícula de TiO_2 en fase anatasa, presentando planos con distancias interplanares de 0.351 nm, correspondiente al plano (101) de acuerdo con la tarjeta JCPDS 04/0477.

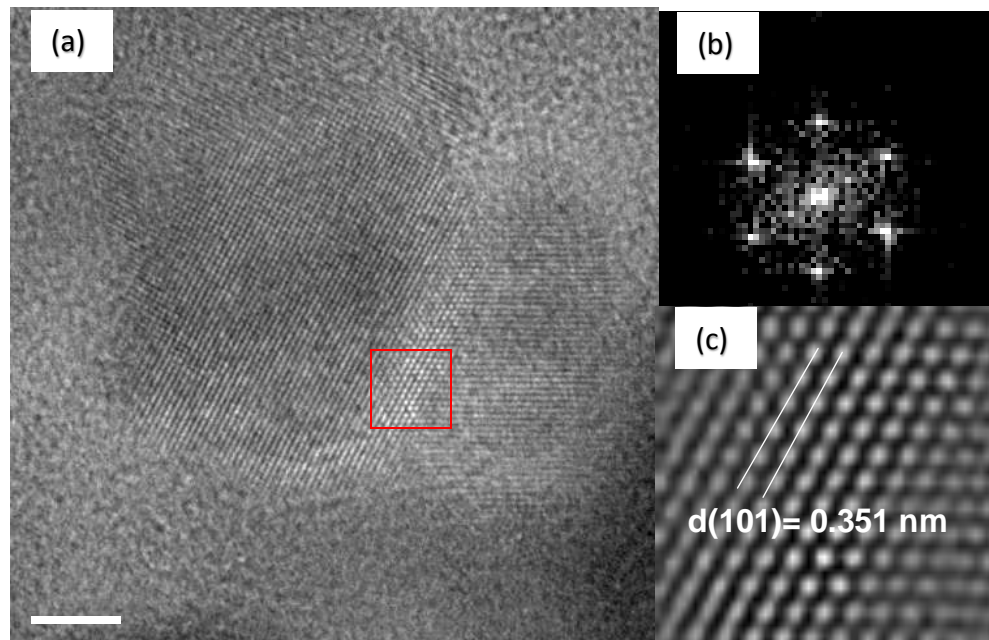


Figura 4.27. (a) Imagen obtenida por MET de alta resolución de la fibra mesoporosa de T-13Z-700 (b) Planos correspondientes TiO_2 en fase anatasa correspondientes a la tarjeta JCPDS 04-0477.

4.7 Estudio de la captura de CO₂ en las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con los iones K⁺ y Na⁺.

Como se mencionó anteriormente, se determinó probar las fibras con 13% de zirconia funcionalizadas con iones Na y K, para la captura de CO₂, por ser las que tenían mayor área superficial y el mayor volumen total de poro. Estos experimentos se realizaron utilizando vapor de agua con N₂ o CO₂ como gases de arrastre. Los experimentos iniciales, se llevaron a cabo con vapor de agua en presencia de N₂ para dilucidar los diferentes procesos fisicoquímicos producidos por el vapor de agua exclusivamente, ya que el N₂ es un gas inerte.

En la **Figura 4.28**, se muestran las isotermas de sorción-desorción de cambio de peso a diferentes humedades relativas en atmósfera de N₂-H₂O a 60°C de los óxidos mixtos funcionalizados con diferentes concentraciones (10%, 20%, 40%) de los iones Na. En la primera etapa del experimento, 0-80 % HR (Humedad Relativa), se observa que las cinéticas de adsorción de H₂O son diferentes, cada isoterma incrementa su peso con diferente rapidez, ya que se distinguen diferentes pendientes en cada caso, siendo la isoterma que contiene 10% Na (10Na-N₂-H₂O) la más lenta y la que contiene 20% Na (20Na-N₂-H₂O) la más rápida. Estas ganancias en peso corresponden a retención de agua en distintas formas como son:

- Fisisorción de agua. Cierta cantidad de agua puede adsorberse en la superficie del cerámico por fuerzas de Van der Waals.
- Hidroxilación superficial de los óxidos funcionalizados. El agua presente reacciona en la superficie de los óxidos formando NaOH y distintos tipos de alcoholes.

La ganancia máxima de peso (el valor máximo alcanzado para cada isoterma) no aumento en función del contenido de Na, siendo la que contiene 20% Na la más alta con 39.5678%, mientras que la de 10% Na fue de 6.6413%. Sin embargo, no se mantuvieron en la segunda rampa de 80-0% HR, siendo la que adsorbio más agua, la de 40% Na con 12.1364%, aunque tuvo una cinética más lenta que la de 20% Na. Todas las muestras presentan lazos de histéresis, este comportamiento sugiere que las muestras experimentaron una ganancia en peso debido a la quimisorción del H₂O y a la mesoporosidad de las fibras que se indica por medio

de la adsorción de N_2 (método BHJ) lo que impide la reversibilidad del proceso, debido a la presencia de mesoporos en las muestras.

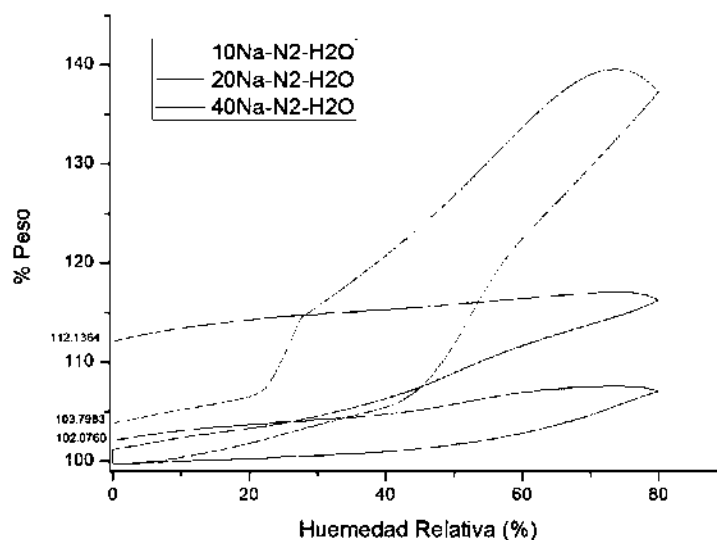


Figura 4.28. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N_2 - H_2O a $60^\circ C$ con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO_2 - ZrO_2 impregnadas con iones Na^+ .

Para corroborar la mejora en la quimisorción de CO_2 por efecto de la presencia de vapor de agua en el sistema, se realizaron isotermas con la misma rampa de humedad relativa, usando ahora CO_2 como gas de arrastre (flujo de 60 mL/min) y funcionalizadas con Na, los resultados se muestran en la **figura 4.29**.

En esta figura se aprecia un comportamiento diferente al obtenido en las isotermas realizadas en atmósfera de N_2 , en la primera etapa del experimento (rampa 0 – 80 % HR), las isotermas se comportan de manera similar, estable, hasta un valor cercano a un 5 %, en adelante cada isoterma incrementa su peso con diferente rapidez, ya que se distinguen distintas pendientes en cada caso, siendo la isoterma con 20 % Na más rápida y la de 40 % Na la más lenta (10 % < 40 % < 20 %), comportándose de manera similar durante la segunda etapa del experimento (rampa 80 – 0 % HR). Las muestras 10Na-T-13Z-700 y 40Na-T-13Z-700 tuvieron ganancias de 21.64% y 30.1230% respectivamente, mientras que la que obtuvo más ganancia en peso fue la de 20Na-T-13Z-700 con un 37.2604% de ganancia en peso. Se observan isotermas tipo IV para las tres muestras. Todas las muestras presentan lazos de histéresis debido a la quimisorción de CO_2 y H_2O , lo que necesariamente, representará una ganancia de peso de CO_2

y H₂O después del proceso de desorción por lo que se puede decir que se trata de un proceso irreversible.

Lo anterior se explica debido a que al trabajar con partículas de mayor área, cualquier proceso se verá favorecido, en este caso:

- Las Fibras al tener un área superficial mayor, absorben más agua.
- Una mayor adsorción de agua conlleva un incremento en la adsorción de CO₂.
- La evaporación del agua adsorbida, es también un fenómeno de superficie, favoreciéndose en las fibras de mayor área.

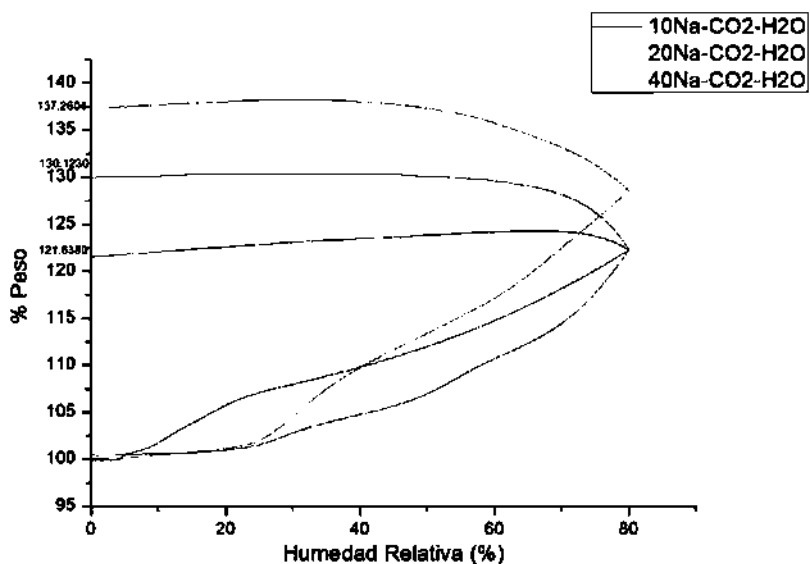


Figura 4.29. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO₂-H₂O a 60°C con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO₂-ZrO₂ impregnadas con iones Na⁺

Las ganancias en pesos registrados en las isotermas de adsorción-desorción se comparan con los análisis termogravimétricos de la **Figura 4.30** para calcular la cantidad de CO₂ adsorbido en las muestras. En las tres muestras hay una pérdida de peso con el aumento de la temperatura, estas pérdidas de peso corresponden al proceso de eliminación de humedad. La pérdida de peso debido a la desorción del agua aumentó de la siguiente manera: 10Na < 40Na < 20Na. Por lo tanto, la muestra de 20Na presentó mayor pérdida de peso, un porcentaje de 18.7027 %. Estos termogramas indican que la capacidad para absorber CO₂-H₂O dependen del % de iones Na impregnados sobre las muestras de las fibras de los óxidos mixtos.

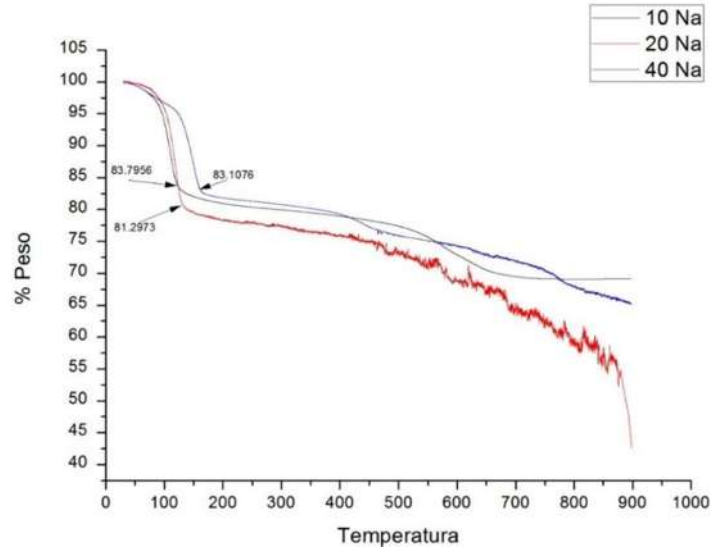


Figura 4.30. Termogramas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones Na y con CO₂.

En la **Tabla IV.3** se presentan los porcentajes cambio de peso de las muestras con N₂-H₂O y con CO₂-H₂O obtenidos durante de la etapa de desorción para cada una de las muestras T-13Z-700 funcionalizadas con iones Na. A partir de estos porcentajes se calcula el % de CO₂ absorbido en las muestras así como los mg de CO₂ absorbido por gramo de sorbente. Estos fueron calculados mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ CO}_2 \text{ adsorbido} = (\% \text{ en peso CO}_2 - \text{H}_2\text{O}) - \% \text{ Descomposición Térmica} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Tabla IV.3. Porcentajes de cambio en peso durante del proceso de sorción-desorción para los diferentes porcentajes de Na.

	N ₂ -H ₂ O %	CO ₂ -H ₂ O %	Descomposición Térmica (%)	CO ₂ absorbido (%)	CO ₂ absorbido (mg/g-sorb)
10% Na	2.0760	21.6400	16.204	5.436	54.36
20% Na	3.7983	37.2604	18.7027	18.5577	185.577
40% Na	12.1364	30.1230	16.8924	13.2306	132.306

Como puede observarse en la tabla IV.3, la muestra impregnada con 20% de Na es la que absorbe más cantidad de CO₂ (185.577 mg/g-sorbente) que las demás muestras, este porcentaje es mayor que los reportados por otros autores. Las muestras con 10%Na y 40% Na presentan valores de absorción de CO₂ comparables con los obtenidos por otros autores por lo que estas muestras son competitivas.

En la **Figura 4.31**, se muestran las isotermas de sorción-desorción de cambio en peso a diferentes humedades relativas en atmósfera de N_2-H_2O a $60^\circ C$ de los óxidos mixtos funcionalizados con diferentes concentraciones de los iones K. Se presentan isotermas del mismo tipo para las tres muestras 40K-T-13Z-700, 20K-T-13Z-700 y 10K -T-13Z-700. Las isotermas describen una interacción adsorbente-adsorbato débil, ya que la fisisorción es una interacción más débil que la hidroxilación, siendo esta la razón de que el valor máximo de las isotermas no se mantenga. Se puede apreciar que la cantidad de agua adsorbida se presenta en mayor cantidad en la muestra impregnada con 40% K, con una ganancia de peso de aproximadamente el 8.5474% y se observa también adsorbe más rápido en la muestra impregnada con 40% K que en las de 20%K y 10%K. Estas ganancias en peso son atribuidas a la fisisorción y quimisorción del agua por condensación capilar, debido a la presencia de mesoporos en las muestras funcionalizadas.

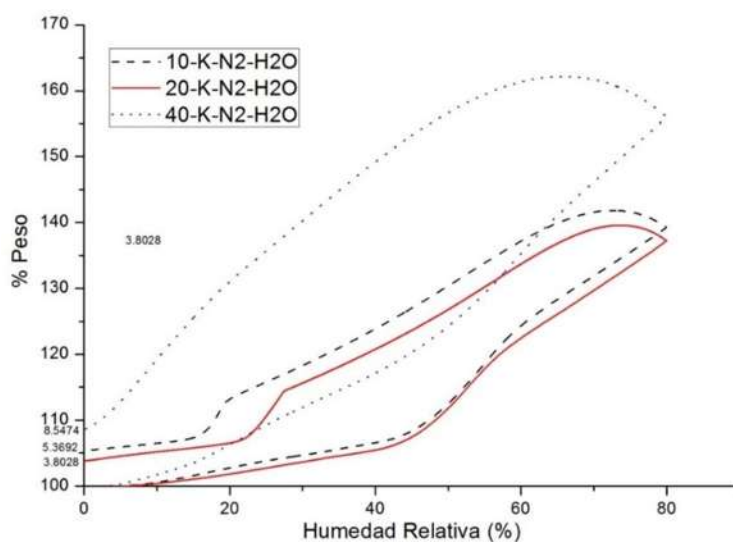


Figura 4.31. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de N_2-H_2O a $60^\circ C$ con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto TiO_2-ZrO_2 impregnadas con iones K^+

Después de los análisis realizados con N_2-H_2O , se llevaron a cabo experimentos similares, utilizando en este caso, CO_2 como gas a absorber. En la **Figura 4.32** se muestran las isotermas de sorción-desorción con cambio de peso a diferentes humedades relativas en atmósfera de CO_2-H_2O a $60^\circ C$ de las muestras T-13Z-700 funcionalizadas con K. Se observa que las isotermas del mismo tipo para las tres muestras funcionalizadas con K (10 % K, 20 % K y 40 % K). Todas las muestras presentan lazos de histeresis debido a la ganancia en peso de las muestras causadas por la adsorción de CO_2 y H_2O , por lo que se puede decir que se trata de un

proceso irreversible. Se corrobora la presencia de carbonatos de potasio (K_2CO_3) mediante FTIR (Figura 4.36). Las muestras 10K-T-13Z-700 y 20K-T-13Z-700 tuvieron ganancias de 15.718% y 14.9272% respectivamente, mientras que la que obtuvo mayor ganancia en peso fue la muestra de 40K-T-13Z-700 con un 24.7816% de ganancia en peso.

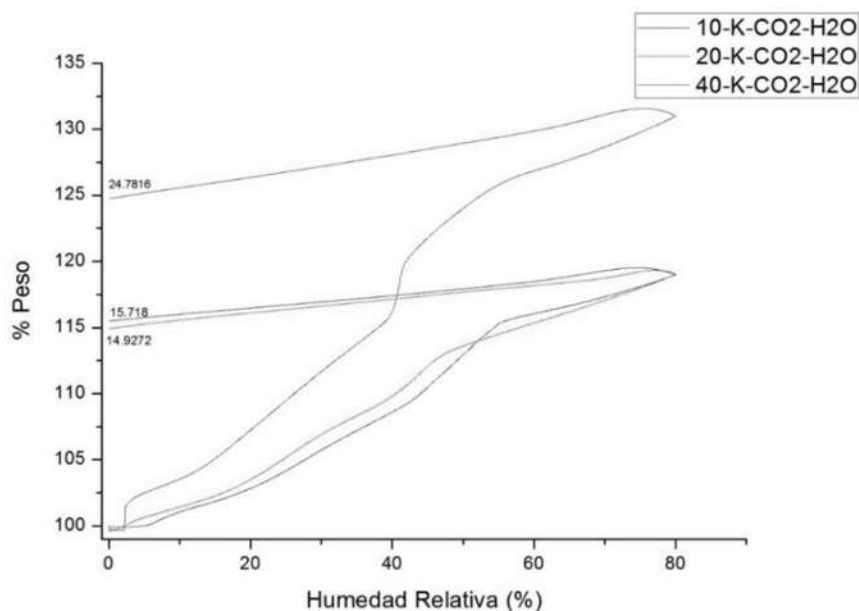


Figura 4.32. Isotermas de sorción-desorción en atmósfera de CO_2-H_2O a $60^\circ C$ con cambio de peso a diferentes humedades relativas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones K^+

Las ganancias en peso de las isotermas de adsorción-desorción se comparan con los análisis termogravimétricos de la **Figura 4.33** para calcular la cantidad de CO_2 adsorbido en las muestras. En las tres muestras hay una pérdida de peso con el aumento de la temperatura, estas pérdidas de peso corresponden al proceso de eliminación de agua y grupos hidroxilos.

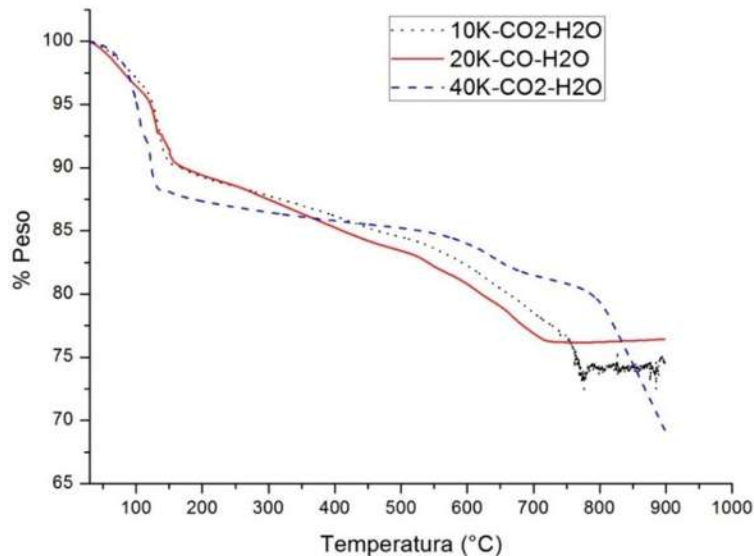


Figura 4.33 Termogramas de las fibras mesoporosas del sistema mixto T-13Z-700 impregnadas con iones K y con CO₂ capturado.

En la **Tabla IV.4** se presentan los porcentajes cambio de peso de las muestras con N₂-H₂O y con CO₂-H₂O obtenidos durante de la etapa de desorción para cada una de las muestras T-13Z-700 funcionalizadas con iones K. A partir de estos porcentajes se calcula el % de CO₂ absorbido en las muestras, así como los mg de CO₂ adsorbido por gramo de sorbente. Estos fueron calculados en forma similar a los reportados en la tabla IV.3.

Tabla IV.4. Porcentajes cambio en peso durante del proceso de sorción-desorción con los diferentes porcentajes de K en las muestras T-13Z-700 y cantidades de CO₂ adsorbidas

	N ₂ -H ₂ O %	CO ₂ -H ₂ O %	Descomposición Térmica (%)	CO ₂ adsorbido (%)	CO ₂ adsorbido (mg/g-sorb)
10% K	5.3692	15.718	10.2968	0.7802	7.802
20% K	3.8028	14.9262	9.0842	1.2435	12.435
40% K	8.5474	24.7816	11.9874	7.2352	72.352

En general puede decirse que las muestras funcionalizadas con K presentan una menor absorbancia de CO₂ que las muestras funcionalizadas con Na. Sin embargo las muestras funcionalizadas con 20K y 40%K presentan valores de absorbancia de CO₂ similares y aun superiores a las reportadas por otros autores, por lo que estas muestras pueden ser consideradas competitivas.

En la **Tabla IV.5** se comparan las capacidades de adsorción de CO₂ reportados por otros autores para diferentes tipos de sorbentes. Tomando en cuenta las condiciones de los experimentos de adsorción, se tiene una variedad de valores de absorción de CO₂. Todos los resultados recopilados en la tabla IV.5 se refieren a sistemas absorbentes en forma de polvos que fueron probados en reactores de lecho fijo. De estos resultados resaltan las altas capacidades absorbentes reportadas para sorbentes en base a los óxidos de titanio, zirconio y aluminio.

Tabla IV.5. Valores de adsorción de CO₂ para diferentes soportes reportados por varios autores.

Autores	Tipo de absorbente	Condiciones	Capacidad de Adsorción de CO₂ (mg/g-sorbente)
Lee y col.[2]	30%K -TiO ₂	Reactor de cuarzo de lecho fijo. 9 vol% H ₂ O, 1 vol% CO ₂ , 60°C	91.6
	30%K-ZrO ₂	Reactor de cuarzo de lecho fijo. 9 vol% H ₂ O, 1 vol% CO ₂ , 60°C	83-92
Kun y col. [81]	Algodón con 50% de TEPA	Reactor de cuarzo de tipo U. Se inyectaron 40 ml de CO ₂ en 2.5 horas	7
	SAB-3 con 50% de TEPA		160
	S/algodón=0.21 con 50% TEPA		191
Guo y col. [28]	AC	Reactor de lecho fijo. 8% CO ₂ , 10%H ₂ O y 82% N ₂ . 60°C	8.36
	K ₂ CO ₃ /AC		7.92
	PEI/AC		57.2
	K ₂ CO ₃ -PEI/AC		52.8
Upendar y col. [84]	Nanotubos de TiO ₂	Reactor de lecho fijo. 10% CO ₂ a 70°C con saturación	48.796
	K-nanotubos de TiO ₂		96.36
	Na-nanotubos de		194.26

	TiO ₂		
Wu y col. [85]	37%K-Al ₂ O ₃	Reactor de lecho fluidizado. 8-16% H ₂ O, 3-20% CO ₂ , 60°C	112
Zhao y col. [86]	25% K- Al ₂ O ₃	13% H ₂ O, 13% CO ₂ , 60°C	73

Como se puede observar en la Tabla IV.5, existen varios reportes de sorbentes para la captura de CO₂, sin embargo hay una gran diferencia entre los sorbentes reportados y el sorbente preparado en este proyecto de investigación y ésta es la forma de los sorbentes, ya que los reportados son en forma de polvos y los sorbentes preparados en este proyecto son en forma de fibras. El hecho de que los sorbentes sean en formas de fibras tiene la ventaja de que la pérdida del sorbente en su funcionamiento es menor que la de los sorbentes en forma de polvos. En este proyecto de investigación, la mayor capacidad absorbente de CO₂ encontrada es de 185.577 mg de CO₂/ g de sorbente que corresponde a la muestra 20 Na-T-13Z-700. Este valor es mayor a los reportados por otros autores mostrados en la Tabla IV.5, excepto por un valor reportado por Upendar y col. [84] correspondientes a los nanotubos de TiO₂ funcionalizados con Na, los cuales capturaron 194.26 mg de CO₂/g de sorbente. Es importante notar que este mejor resultado fue de TiO₂ funcionalizada con Na, lo cual coincide con la mejor muestra reportada en el presente proyecto.

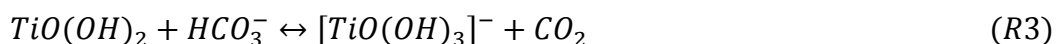
Dutcher y col. [85] describieron mediante una serie de reacciones el funcionamiento de TiO₂ como catalizador para la desorción de CO₂. En esta reacción reversible (R1), la carbonatación ocurre a temperaturas de 50-80°C y la decarbonatación se lleva a cabo a la temperatura de ebullición de la solución.



Uno de los materiales de soporte estudiados por Dutcher y col [85] es el oxi-hidrato de titanio, TiO(OH)₂, producto de condensación de la síntesis sol-gel como el empleado en el presente proyecto. De acuerdo con Dutcher y col. [85] este oxi-hidrato se puede descomponer en TiO₂ de acuerdo a la siguiente reacción R2:



En el presente proyecto, en ambiente acuoso existe alta probabilidad de que la TiO₂ en la superficie este hidratada formando esta especie de oxi-hidrato y/o el correspondiente hidróxido de titanio Ti(OH)₂. Estas especies son las que en realidad intervendrán en la reacción de carbonatación durante la captura de CO₂ en presencia de vapor de agua de acuerdo a la siguiente reacción R3:

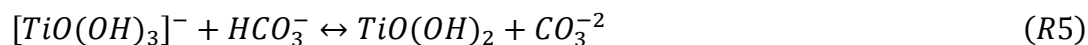


En la reacción R3, el CO₂ en presencia de vapor de agua estará en equilibrio con el ion bicarbonato (HCO₃⁻) de acuerdo a la siguiente reacción R4:



En la cual, la estructura del HCO₃⁻ o [HO-C(O)-O-], el C(O) es el grupo carbonilo que está en resonancia híbrida. Existe un grupo OH unido al C del C=O central, existiendo dos electrones no compartidos en el O, y un O⁻ con tres pares de electrones no compartidos. Entonces el HCO₃⁻ se puede disociar en grupos OH⁻ y CO₂ en forma estable.

Por otro lado [TiO(OH)₃]⁻ es un producto intermedio que puede subsecuentemente liberar el OH⁻ cuando otro ion HCO₃⁻ se aproxima a él. El OH⁻ se puede combinar con otro HCO₃⁻ para formar H₂O y CO₃⁻² de acuerdo a la reacción R5:



4.8 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) de las fibras de los óxidos mixtos funcionalizadas con los iones K y Na, con humedad y con CO₂.

Después de que se llevó a cabo la prueba de adsorción de CO₂ en las muestras T-13Z-700 funcionalizadas con los iones Na y K, se procedió a realizar un análisis mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) tanto a las muestras funcionalizadas adsorbidas con N₂-H₂O como a las muestras funcionalizadas adsorbidas con CO₂-H₂O.

En la **Figura 4.34**, se observa que las bandas a 685 cm^{-1} y 983 cm^{-1} corresponden a los enlaces Ti-O [86, 87]. Rodríguez Mosqueda [88], indica que las bandas presentes a 818 cm^{-1} y 1432 cm^{-1} corresponden a Na_2CO_3 y las ubicadas a 1280 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} y 1920 cm^{-1} son atribuidas a NaHCO_3 . Se observa que la intensidad del pico de NaHCO_3 es mucho mayor y más ancho que el pico correspondiente a Na_2CO_3 , lo que indica una mayor presencia de grupos NaHCO_3 .

Las bandas de 1631 y 1920 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces C=O [89]. Las bandas que van desde $2186\text{-}2161\text{ cm}^{-1}$ se les atribuye el estiramiento C-O de la vibración del monóxido de carbono adsorbido sobre las superficies de cationes individuales de Na a través del átomo carbono que se desplaza hacia la derecha a medida que aumenta la cantidad adsorbida debido a la formación gradual de especies dicarbonilos geminales [90]. Mientras que las bandas que van desde $2738\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas el estiramiento O-H, lo que indica la presencia de agua en las muestra las tres muestras funcionalizadas con Na.

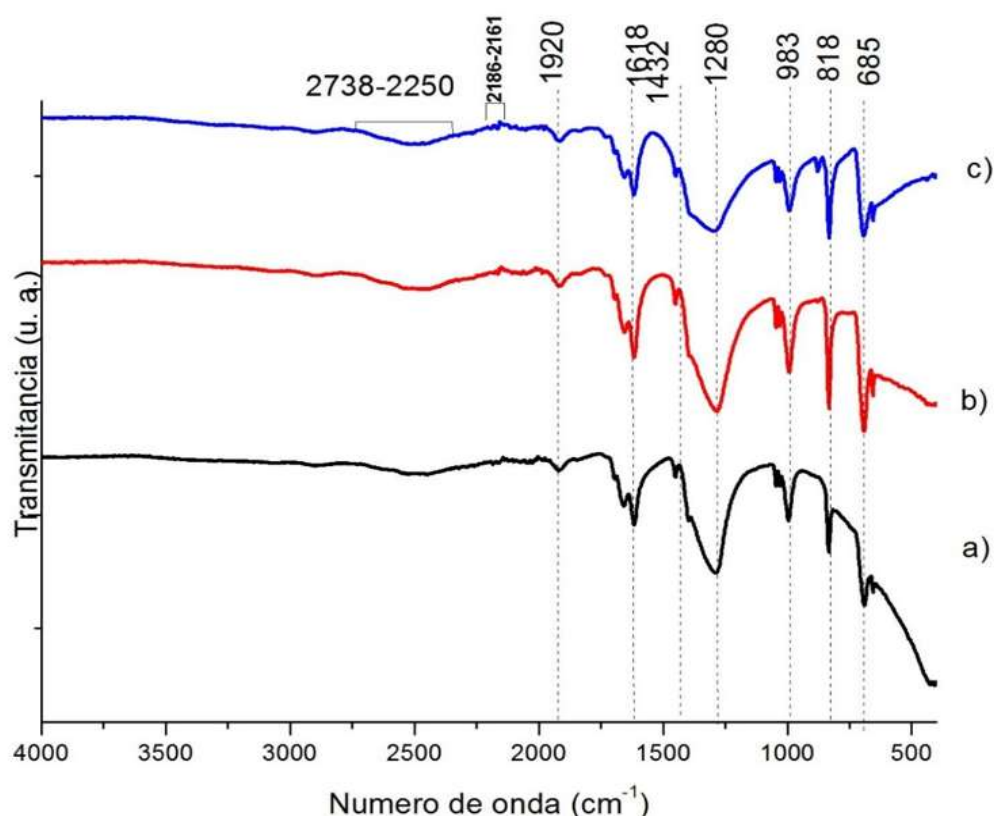


Figura 4.34. Análisis de FTIR de la muestras T-13Z-700 funcionalizadas con Na, a) 10%Na-CO₂-H₂O, b) 20%Na-CO₂-H₂O y c) 40%Na-CO₂-H₂O.

En la **Figura 4.35**, se observa que las bandas de 695 cm^{-1} corresponden a los enlaces Ti-O [89,90]. La banda localizada a 1350 cm^{-1} corresponde a las vibraciones asimétricas de los enlaces de KHCO_3 y la banda de 1400 cm^{-1} corresponde a K_2CO_3 [90], se observa que la intensidad de los picos de KHCO_3 y K_2CO_3 son muy similares, lo que indica semejanza en las cantidades de grupos los grupos KHCO_3 y K_2CO_3 en las muestras. La banda 1631 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los enlaces C=O [89]. Las bandas que van desde $2783\text{-}2489$ y 2936 cm^{-1} son atribuidas el estiramiento O-H, lo que indica la presencia de agua en las muestra las tres muestras funcionalizadas con K, algo que no pasa en las muestras funcionalizadas con sodio.

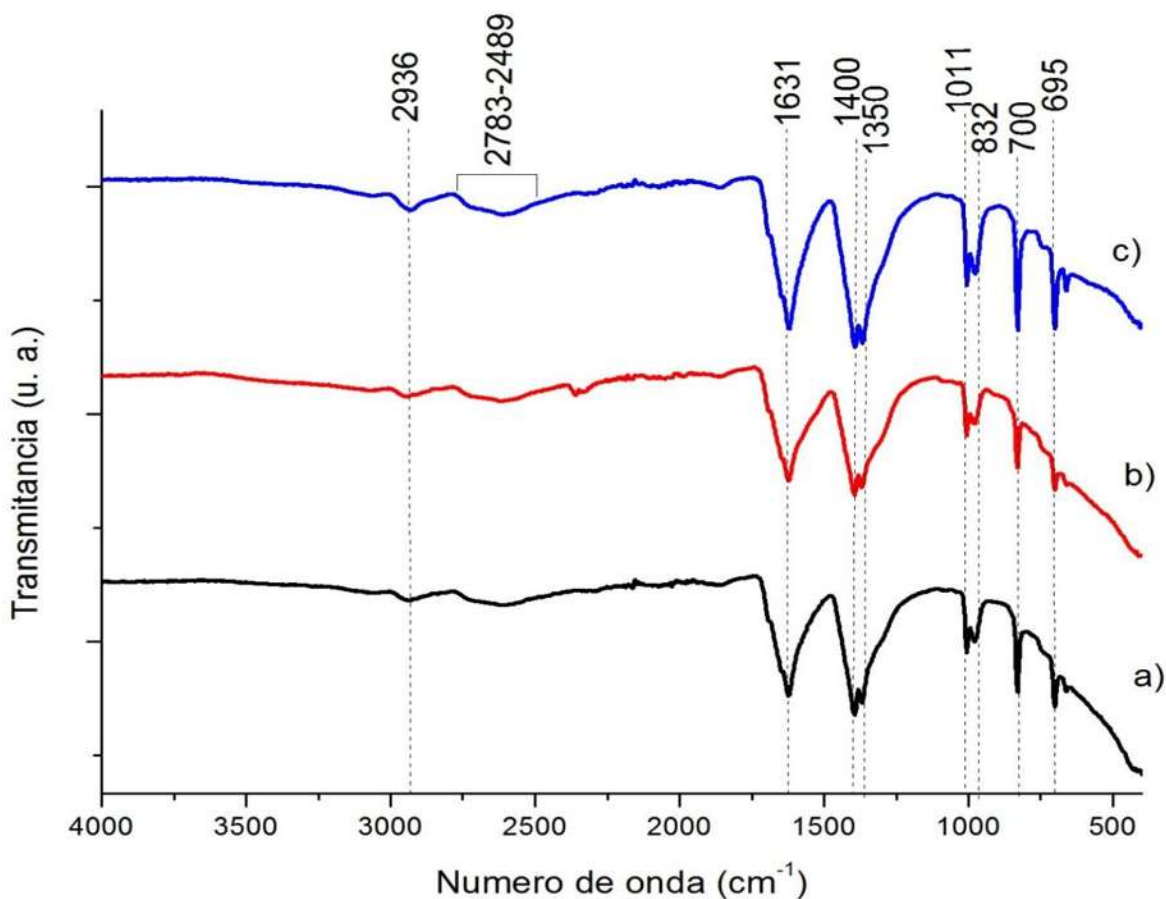


Figura 4.35. Análisis de FTIR de la muestras T-13Z-700 funcionalizadas con K, a) 10%K-CO₂-H₂O, b) 20%K-CO₂-H₂O y c) 40%K-CO₂-H₂O.

La aparición de la banda a 2936 cm^{-1} y el aumento de la intensidad de las bandas $2783\text{-}2489\text{ cm}^{-1}$ corroboran junto con las descomposiciones térmicas de las Figuras 4.30 y 4.33 que las muestras son muy hidrofílicas, pues ya que en los termogramas se observa una mayor pérdida

de peso en agua para las muestras funcionalizadas con potasio que para las muestras funcionalizadas con sodio. La comparación entre los espectros de FTIR de las muestras T-13Z-700 funcionalizadas con sodio y con potasio, se observa que en las muestras funcionalizadas con sodio se forma en más cantidad NaHCO_3 que Na_2CO_3 .

Bulanek y col. [90], han reportado la adsorción de CO en zeolitas funcionalizadas con metales alcalinos (Na y K) mediante estudios de FTIR, en los cuales describieron que las bandas 2180-2167 son atribuidas a las vibraciones del enlace C-O adsorbido en los cationes Na y K, mientras que las bandas a 2120, 2163 y 2161 corresponden a isocarbonilos, monocarbonilos y dicarbonilos. También hacen mención de que las bandas pueden desplazarse hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta la cantidad de C-O adsorbido. Es por esto que aunque las bandas de los espectros FTIR obtenidos en este proyecto no están en la misma frecuencia, si se pueden comparar con las bandas obtenidas por Bulanek y col. [90]. Dutcher y col. [85] reportan en sus FTIR bandas características a 1400 y 1300 cm^{-1} correspondientes a Na_2CO_3 y NaHCO_3 respectivamente. También reportan las bandas 400—900 cm^{-1} que son características de las vibraciones de los enlaces Ti-O.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. De los cuatro tipos de fibras orgánicas probadas como posibles candidatos para la obtención de sustratos fibrosos (cabello humano, nylon, poliéster y fibras de cáñamo) se eligió a las fibras de cáñamo debido a que fueron las que mejor mantuvieron la estructura fibrosa después de la calcinación.
2. El tratamiento químico que se le dio a las fibras de hilo de cáñamo (*cannabis sativa*) sirvió para modificar la superficie, disminuir el tamaño de las fibras, eliminar parte de la celulosa y la lignina contenidas en la fibra.
3. Mediante el método propuesto de síntesis controlada fue posible obtener las fibras de los óxidos mixtos titania-zirconia con estructura porosa hierarquica, formada por mesoporos y macroporos, con estructuras cristalinas en fase anatasa, zirconia monoclinica y cúbica.
4. Las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno demostraron la existencia de la estructura mesoporosa en las fibras obtenidas con isotermas de tipo IV.
5. Se encontró que el volumen de poro y el área superficial específica aumentan con el contenido de zirconia en los óxidos mixtos, hasta llegar a un límite que es en la composición $TiO_2-13ZrO_2$, ya que a mayor composición de ZrO_2 , el volumen de poro y el área superficial disminuyó, a excepción de ZrO_2 pura. El diámetro de poro se comporta de manera inversa al volumen de poro y al área superficial.
6. Se comprobó en el análisis microestructural por MEB que las fibras obtenidas están formadas por partículas nanométricas esféricas ó con morfologías diferentes, esféricas para la TiO_2 y en forma de ojuelas para la ZrO_2 . Dependiendo de la cantidad de ZrO_2 en la muestra se encontró un cambio gradual en la morfología nanoestructural y tamaño de las fibras.
7. En la pruebas de absorción de CO_2 se demostró que las fibras funcionalizadas con Na tuvieron mayor capacidad de absorción de CO_2 que las fibras funcionalizadas con K.
8. Se encontró que la muestra con mayor área superficial y mayor volumen de poro, muestra T-13Z-700, funcionalizada con 20% Na presentó la mayor absorción de CO_2 siendo está de 187.577 mg/g-sorbente.

-
9. En general, la mayoría de las fibras de T-13Z-700 obtenidas en este proyecto mostraron capacidad absorbente de CO₂ competitiva, comparable e incluso superior a los sorbentes reportados por otros autores.
 10. La obtención de fibras micrométricas con estructura nanométrica permite visualizar la factibilidad de proponer un dispositivo tipo filtro que encapsule las fibras permitiendo evitar la pérdida de las partículas nanométricas que las conforman y aprovechando al mismo tiempo las bondades superficiales de este tipo de nanopartículas.

RECOMENDACIONES PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

- Probar la captura de CO₂ el sistema T-13Z-700 funcionalizadas con iones K y Na con varias temperaturas de adsorción para ver el efecto de ésta en captura de CO₂ del sistema.
- Probar las otras composiciones del sistema mixto TiO₂-ZrO₂ en la captura de CO₂ para estudiar la influencia de la ZrO₂ en la captura de CO₂.
- Proponer un prototipo de filtro para encapsular las fibras y probarlo para la captura de CO₂ en condiciones reales en gases de chimenea.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. SUNHO CHOI J H D A C W J. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*. 2, 796 – 854, 2009.
2. LEE S C K, YONG MOK JUNG, SUK YONG LEE, JOONG BEOM RYU, CHONG KUL KIM, JAE CHANG. Excellent thermal stability of potassium-based sorbent using ZrO_2 for post combustion CO_2 capture. *Fuel*. 115(0), 97-100, 2014.
3. WANG W, XIAO J, WEI X, DING J, WANG X, SONG C. Development of a new clay supported polyethylenimine composite for CO_2 capture. *Applied Energy*. 113(0), 334-341, 2014.
4. ZHAO W Z, ZHI LI, ZHENSHAN CAI, NINGSHENG. Continuous CO_2 Capture in Dual Fluidized Beds Using Silica Supported Amine. *Energy Procedia*. 37(0), 89-98, 2013.
5. ZHAO C, PELAEZ M, DIONYSIOU D D, PILLAI S C, BYRNE J A, O'SHEA K E. UV and visible light activated TiO_2 photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis Today*. 1(1), 1-7, 2013.
6. OZA G, PANDEY S, GUPTA A, SHINDE S, MEWADA A, JAGADALE P, SHARON M, SHARON M. Photocatalysis-assisted water filtration: Using TiO_2 -coated vertically aligned multi-walled carbon nanotube array for removal of *Escherichia coli* O157:H7. *Materials Science and Engineering: C*. 33(7), 4392-4400, 2013.
7. SONG H, SHAO J, HE Y, LIU B, ZHONG X. Natural organic matter removal and flux decline with PEG– TiO_2 -doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. *Journal of Membrane Science*. 405–406(0), 48-56, 2012.
8. AKASH KATOCH G-J S, SUN-WOO CHOI, JOON-HYUK BYUN, SANG SUB KIM. Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 411-416, 2013.
9. CHEN WEN Y-J Z, TAKAKI KANBARA, HUA-ZHANG ZHU, CHANG FA XIAO. Effects of I and F codoped TiO_2 on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 5-12, October 2009.
10. JI-AN CHA S-H A, HEE-DONG JANG, CHAN-SOO KIM, DONG-KEUN SONG, TAE-OH KIM. Synthesis and photocatalytic activity of N-doped TiO_2/ZrO_2 visible-light photocatalysis. *Advanced Powder Technology*. 23(1), 717-723, 2012.

11. EN MEI JIN J-Y P, XING GUAN ZHAO, IN-HWA LEE, SANG MUN JEONJ, HAL-BON GU. Photovoltaic properties of TiO₂-ZrO₂ fiber composite electrodes for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*. 126, 281-284, 2014.
12. DE LA CRUZ N, DANTAS R F, GIMÉNEZ J, ESPLUGAS S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 130-131(0), 249-256, 2013.
13. NAKATA K F, AKIRA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13(3), 169-189, 2012.
14. PERRIE A C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. ed. Norwell Massachusetts. Kluwer Academic Publishers. 1998.
15. OCHOA Y, ORTEGÓN Y, VARGAS M, PAÉZ J E R. Síntesis de TiO₂, Fase anatasa por el método Pechini. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 3, 931-937, 2009.
16. LINA MARCELA DUQUE SÁNCHEZ L R, MARCOS LÓPEZ. Electrospinning: La era de las nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 14(1), 1-18, Noviembre 2012.
17. LI L, ZHAO N, WEI W, SUN Y. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*. 108(0), 112-130, 2013.
18. Disponible en: <<http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/zirconia>> [Consultado noviembre 2013]
19. PARDOS J A. *Los ecosistemas forestales y el secuestro de carbono ante el calentamiento global*. ed. Madrid, España. 2010.
20. MUHAMMAD TAHIR N S A. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 25, 560-579, 2013.
21. LAKSHMINARAYANA KUDINALLI GOPALAKRISHNA BHATTA S S, MADHUSOODANA D. CHENGALA, SHARON OLIVERA, KRISHNA VENKATESH. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production*. 1-26, 2015.
22. LI B, DUAN Y, LUEBKE D, MORREALE B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Applied Energy*. 102(0), 1439-1447, 2013.
23. ORR F M. CO₂ capture and storage: are we ready?, *Energy & Environmental Science*. 2, 449-458, 2009.

24. MONDAL M K, BALSORA H K, VARSHNEY P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*. 46(1), 431-441, 2012.
25. QUINTELLA C M, HATIMONDI S A, MUSSE A P S, MIYAZAKI S F, CERQUEIRA G S, MOREIRA A D A. CO₂ capture technologies: An overview with technology assessment based on patents and articles. *Energy Procedia*. 4(0), 2050-2057, 2011.
26. ANDRÉ F. P LUCENA L C, ROBERTO SCHAEFFER, ALEXANDRE SZKLO, PEDRO R. R. ROCHEDO, LARISSA P.P. NOGUEIRA, KATHRYN DAENZER, ANGELO GURGEL, TOM KOBER. Climate policy scenarios in Brazil: A multi-model comparison for energy. *Elservier, Energy Economics*. En linea(2015).
27. M.B. DURÁN-GUEVARA J O-L, H.PFEIFFER, M.I. ESPITIA-CABRERA, M.E.CONTRERAS-GARCÍA. Potassium-based sorbents using mesostructured γ -alumina supports for low temperature CO₂ capture. *Ceramics International*. 41, 3036–3044, 2015.
28. YAFEI GUO C Z, CHANGHAI LI, SHOUXIANG LU. Application of PEI-K₂CO₃/AC for capturing CO₂ from flue gas after combustion. *Applied Energy*. 129, 17-24, 2014.
29. CHANGLEI QIN J Y, JINGYU RAN, LI ZHANG, BO FENG. Effect of support material on the performance of K₂CO₃-based pellets for cyclic CO₂ capture. *Applied Energy*. 130, 280-288, 2014.
30. E. RUBIN L L M A H C. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. ISBN 92-9169-319-7. 18-30, 2005.
31. CO₂ Emission from Fuel Combustion. Statistics Publication of the International Energy Agency. 2009.
32. SRINIVASAN J. Resonance. *Journal of Science Education*. 13, 1148-1145, 2008.
33. Q. WANG J L, Z. ZHONG AND A. BORGNA. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy and Environmental Science*. 4, 44-55, 2011.
34. B. N. NAIR R P B, V. J. GOH, K. NAKAGAWA AND T. YAMAGUCHI. Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ separation. *Prog. Mater Sci*. 54, 511-541, 2009.
35. N. D. HUSTON S A S A E A P. Structural effect on the high temperature adsorption of CO₂ on a synthetic hydrotalcite. *Chem. Mater*. 16, 4135-4143, 2004.
36. Z. ZHAO X C, J. MA AND R. LI. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *J. Greenhouse Gas Control*. 1, 355-359, 2007.

37. S. C. LEE B Y C, T. J. LEE, C. K. RYU, Y. S. AHN AND J. C. KIM. CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents. *Catalysis Today*. 111, 385-390, 2006.
38. (IPCC) I E D G I D E S E C C. La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. 25, 2005.
39. A. BUSCH S A, Y. GENSTERBLUM, D. PRINZ, D. N. DEWHURTS, M. D. RAVEN, H. STANJEK AND B. M. KROSS. Carbon Dioxide Storage Potential of Shales. *J. Greenhouse Gas Control*. 2, 297-308, 2008.
40. LIN J I A Y S. Mechanism of high temperature CO₂ sorption on Lithium zirconate. *Environ. Sci. Tech.* 37, 1999-2004, 2003.
41. LIN R X J I A Y S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium doped lithium zirconate. *Chem. Eng. Sci.* 58, 4327-4385, 2003.
42. R. LEUNING D E, A. LUHAR AND B. DUNCE. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration. *J. Greenhouse Gas Control*. 2, 401-414, 2008.
43. BOSCH H P A P. Thermal Stability and High Temperature Carbon Dioxide Sorption on hexa-lithium zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem Mater*. 17, 1704-1710, 2005.
44. D. M. D'ALESSANDRO B S A J R L. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew Chem. Int.* 49, 6058-6082, 2010.
45. PFEIFFER H. Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors. *ACS Symposium Series*, 1056. 15, 233-253, 2010.
46. H. A. MOSQUEDA C V, P. BOSH AND H. PFEIFFER Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O). *Chem Mater*. 18, 2307-2310, 2006.
47. L. M. ROMEO I B A J E. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs. *Appl. Therm. Eng.* 28, 1039-1046, 2008.
48. CHUANWEN ZHAO X C, CHANGSUI ZHAO. Carbonation Behavior of K₂CO₃ with different microstructure used as an active component of dry sorbents for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem.* 49, 12212-12216, 2010.
49. YU C-T, CHEN W-C, CHYOU Y-P, CHEN S-Y. Synthesis of Calcium Aluminates Granule with TiO₂ Binder for High-temperature CO₂ Capture. *Energy Procedia*. 37(0), 1246-1253, 2013.
50. LIN WAN M Y, XIN HU, GENSHEN HU, JIQING LU, MENGFEI LUO, MAOHONG FAN. Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO₂ capture performance. *Applied Surface Science*. 324, 286-292, 2015.

51. S. CHOI J H D A C W J. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture form Large Anthropogenic Point Sources. *ChemSusChem*. 2, 796-854, 2009.
52. CHRISTIAN CORTÉS J M C, ANTONIO PÉREZ LEPE, ANDRÉS COSTA, JACINTO GARCÍA SANTIAGO, JOSÉ FERMOSE, RUBÉN IRUSTA, JORDI ESQUENA, ALEX VÍLCHEZ, JUAN JOSÉ POTTI, Nanomateriales activos para la reducción de gases de combustión (Proyecto Fénix). 2009.
53. Z. YONG V M A A E R. Adsorption ok Carbon Dioxide at High Temperature- A review. *Sep. Purif. Technol.* 26, 195-205, 2002.
54. SHENGPING WANG S Y, XINBIN MA AND JINLONG GONG. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides. *The Royal Society of Chemistry*. 1, 1-15, 2011.
55. Disponible en: <<http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/zirconia>> [Consultado diciembre 2014]
56. BANGI U K H, PARK C-S, BAEK S, PARK H-H. Sol-gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification. *Powder Technology*. 239(0), 314-318, 2013.
57. NARVÁEZ-SEMANATE J L, CABRERA J J, VARGAS-ZAPATA R A, RODRÍGUEZ-PÁEZ J E. Obtención de nanopartículas de ZrO₂ dopado con Y₂O₃ utilizando rutas químicas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 27(2), 124-134, 2007.
58. CEBALLOS D A C, PÁEZ J E R. Tetragonal ZrO₂ obtained by controlled precipitation method. *Dyna*. 78(165), 224-233, 2011.
59. ZHANG Z, LIU J, WANG F, KONG J, WANG X. Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol-gel with calcination processes. *Ceramics International*. 37(7), 2549-2553, 2011.
60. RODRÍGUEZ AVENDAÑO R G, DE LOS REYES J A, VIVEROS T, MONTOYA DE LA FUENTE J A. Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania. *Catalysis Today*. 148(1-2), 12-18, 2009.
61. MEIYING SU J W, HAIYING DUA, PENGJUN YAO, YANGONG ZHENG, XIAOGAN LI. Characterization and humidity sensitivity of electrospun ZrO₂:TiO₂ heteronanofibers with double jets. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 161, 1038- 1045, 2012.
62. R. PÉREZ HERNANDEZ D M A, M. E. FERNANDEZ, A. GÓMEZ CORTÉS. Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 281(1-2), 200-206, 2008.

63. WAN Y, MA J, ZHOU W, ZHU Y, SONG X, LI H. Preparation of titania–zirconia composite aerogel material by sol–gel combined with supercritical fluid drying. *Applied Catalysis A: General*. 277(1–2), 55-59, 2004.
64. BENJUME M L G. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores mesoporosos de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-ZrO₂. *Cerámicos*. Doctorado, 71-86, 2010.
65. (IUPAC) I U O P A A C. *Manual of Symbols and Terminology*. 31, 1978.
66. FAJARDO C A G, CASTELLANOS F J S, ANNE-CÉCILE ROGER Y CLAIRE COURSON P-, ABRIL 2008. . Sol-gel synthesis of iron catalysers supported on silica and titanium for selectively oxidising methane to formaldehyde. *Revista de Ingeniería e Investigación*. 28, 72-80, 2008.
67. J. S. BECK J C V, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHERPPARD, S. B. MCCULLEN, J. B. HIGGINS, J. L. SCHLENKER. *J. Am Chem. Soc.* 114(10834), 1992.
68. JEFFREY BRINKER G W S. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. ed. San Diego, CA. 1990.
69. YASSER OCHOA Y O, JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ. Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. N.º 52, 29-40., 2009.
70. CHANG Q, ZHOU J-E, WANG Y, MENG G. Formation mechanism of zirconia nanoparticles containing pores prepared via sol–gel-hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*. 21(4), 425-430, 2010.
71. J. E. RODRÍGUEZ-PÁEZ A M, G. ANDRADE, A. DURÁN. Modificación química del precursor de titanio para obtener soles estables de sílice – titania: Uso de acetilacetona. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 43(1), 53-55, 2004.
72. GUZMÁN A. M. A M F, Y. FRANCO, J. H. BAUTISTA & J.E. RODRÍGUEZ PÁEZ. Estudio de las reacciones de Hidrólisis y condensación del Titanio en presencia de acetilcetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31(121), 529-536, 2007.
73. QUANYONG LIU L, LEIJIANG. Biomimetic preparation of elastomeric fibers with micro/nanostructures on the surfaces. *Progress in Natural Science: Materials International*. 22(5), 493-501, 2012.
74. HADI FALLAH MOAFI A F S, MOHAMMAD ALI ZANJANCHI. The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO₂ and ZrO₂ nanosize onto wool fibers. *Applied Surface Science*. 1(256), 4310–4316, 2010.
75. SUÁREZ L M C. *Introducción a la catálisis heterogénea*. ed. 2002.

76. XIA Z, YU X, JIANG X, BRODY H D, ROWE D W, WEI M. Fabrication and characterization of biomimetic collagen–apatite scaffolds with tunable structures for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 9(7), 7308-7319, 2013.
77. YONI ARROYO SALAS M C C, ANTONIO BUENO LAZO, RUBÉN CARDEÑA CCORYMANA, CELINA LUÍZAR OBREGÓN. Obtención y caracterización fisicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (*Mespilus germanica*). *Rev Soc Quím Perú*. . 4, 269-281, 2008.
78. J. MORÁN A V, VIVIANA PAOLA CYRAS. Extracción de Celulosa y Obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal- Caracterización. *Asociación Argentina de Materiales*. 1-6, 2008.
79. WENSHUAI CHENA H Y, YIXING LI, PENG CHEN, MINGXIN ZHANG, YUNFEI HAI. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*. 11804-11811, 2010.
80. P. ROUHANI E S, R.KAUL, D.VASHAEE, L.TAYEBI. Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol–gel and cellulose templating techniques. *Journal of Alloys and Compounds*. 568, 102–105, 2013.
81. KUN KUN HAN L M, HUI MIN ZHAO, XUN LI, YUAN CHUN ↑, JIAN HUA ZHU. In situ synthesis of SBA-3/cotton fiber composite materials: A hybrid device for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 151, 157-162, 2012.
82. BAOCHAO WU R Y, XIANZHI FU. Structural characterization and photocatalytic activity of hollow binary ZrO₂/TiO₂ oxide fibers. *Journal of Solid State Chemistry*. 182, 560-565, 2009.
83. RAJENDER R. KONDAKINDI G M, SNEZANA ALEKSIC, WILLIAM WHITTENBERGER, MARTIN A. ABRAHAMA. Na₂CO₃-based sorbents coated on metal foil: CO₂ capture performance. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 15(65-69, 2013.
84. K. UPENDAR A S H K, N. LINGAIAH, K.S. RAMA RAO, P.S. SAI PRASAD. Low-temperature CO₂ adsorption on alkali metal titanate nanotubes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 10, 191-198, 2012.
85. WU Y C X, DONG W, ZHAO C, ZHANG Z, LIU DENERGY, K₂CO₃/Al₂O₃ for capturing CO₂ in flue gas from power plants. Part 5: Carbonation and failure behavior of K₂CO₃/Al₂O₃ in the continuous CO₂ sorption–desorption system. . *Fuels*. 27, 4804-4809, 2013.

86. ZHAO C C X, ZHAO C, WU Y, DONG W., K_2CO_3/Al_2O_3 for capturing CO_2 in flue gas from power plants. Part 3: CO_2 capture behaviors of K_2CO_3/Al_2O_3 in a bubbling fluidized-bed reactor. *Energy Fuels*. 26, 3062-3068, 2012.
85. BRYCE DUTCHER A M F, BRIAN LEONARD. Use of multifunctional nanoporous $TiO(OH)_2$ for catalytic $NaHCO_3$ decomposition-eventually for $Na_2CO_3/NaHCO_3$ based CO_2 separation technology. *Separation and Purification Technology*. 80, 364-374, 2011.
86. MINGWEI LU F W, QILONG LIAO, KUIRU CHEN, JIANFA QIN, SHEQI PAN. FTIR spectra and thermal properties of TiO_2 -doped iron phosphate glasses. *Journal of Molecular Structure*. 1081, 187-192, 2015.
87. MEHRNAZ GHARAGOZLOU S. Preparation of vitamin B12– TiO_2 nanohybrid studied by TEM, FTIR and optical analysis techniques. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 35, 166-173, 2015.
88. RAFAEL RODRIGUEZ MOSQUEDA. Influencia de la humedad relativa en el proceso de captura de dióxido de carbono (CO_2) en el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3). Instituto de Investigación en Materiales. Universidad Autónoma de México,
89. KAREL FROLICH R B, EVA FRYDOVA. Energetic heterogeneity of Cu^{+} -carbonyl complexes in Y zeolites: Kinetics of CO desorption studied by FTIR combined with CO adsorption microcalorimetry. *Microporous and Mesoporous Materials*. 171, 185-195, 2013.
90. ROMAN BULÁNEK E K. Carbon monoxide adsorption on alkali-metal exchanged BEA zeolite: IR and thermodynamics study. *Microporous and Mesoporous Materials*. 151, 149-156, 2012.