

T.P
(043) 62
2021
G 336

TRABAJO FINAL
CARRERA DE ESPECIALIZACIÓN EN APLICACIONES
TECNOLÓGICAS DE LA ENERGÍA NUCLEAR

**Materiales para captura de CO₂: Síntesis,
Estudio y Determinación de propiedades para
su aplicación**

Lic. Antonela Geuna

Director: Dra. Fabiana Gennari
Co-Director: Dr. Facundo Castro
Co-Directora: Dra. M. Laura Grasso

Mayo de 2021

Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo (Instituto Balseiro)
Universidad de Buenos Aires (Facultad de Ingeniería)

(Biblioteca Leo Falicov - CAB)

TESIS DE POSGRADO DE ESPECIALIZACIÓN EN
APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE LA ENERGÍA NUCLEAR

**MATERIALES PARA CAPTURA DE CO₂: SÍNTESIS, ESTUDIO Y
DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES PARA SU APLICACIÓN**

Antonela Geuna
Licenciada en Química

Dra. Fabiana Gennari
Directora

Dr. Facundo Castro
Co-Director

Dra. M. Laura Grasso
Co-Directora

Miembro del jurado:

Dr. Jorge A. González – INTEQUI, Universidad Nacional de San Luis

Mayo 2021

Departamento de Fisicoquímica de Materiales
Gerencia de Investigación Aplicada
Centro Atómico Bariloche

*A todos y cada uno de los que, de una forma
u otra, hicieron posible este logro.*

¡Gracias!

Índice de abreviaturas

GEI	Gases de Efecto Invernadero
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CCS	Carbon Capture Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
MM	Molienda Mecánica
TT	Tratamiento Térmico
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TG	Termogravimetría
MS	Mass Spectrometry
DRX	Difracción de Rayos X
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
ICDD	International Center for Diffraction Data
SEM	Scanning Electron Microscopy
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PDF	Powder Diffraction File

Índice de contenidos

Resumen.....	1
1. Introducción.....	3
1.1. Emisiones de CO ₂ e impacto ambiental.....	3
1.2. Estrategias para la reducción de CO ₂ en la atmósfera – Captura y Secuestro de CO ₂	5
1.2.1. Configuraciones para la captura de CO ₂	5
1.2.2. Tecnologías de separación de CO ₂	8
1.3. Ortosilicato de litio – Li ₄ SiO ₄	10
1.4. Propuesta, motivación y objetivos.....	12
2. Materiales y Métodos	13
2.1. Síntesis.....	14
2.1.1. Molienda mecánica de bolas	14
2.1.2. Tratamiento térmico	15
2.2. Caracterización de los materiales de estudio	16
2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido, Termogravimetría y Espectrometría de Masa – CDB – TG-EM.....	16
2.2.2. Difracción de Rayos X – DRX	18
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis dispersivo en energía – SEM-EDS.....	19
2.3. Estudio de la cinética – Método de Kissinger	20
3. Resultados y discusión	23
3.1. Síntesis.....	23
3.1.1. Material base: 2Li ₂ CO ₃ -SiO ₂	24
3.1.2. Material aditivado con NaF: 2Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ -0,3NaF.....	27
3.1.3. Material aditivado con NaNO ₂ : 2Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ -0,3NaNO ₂	30
3.1.4. Aspectos generales.....	32
3.2. Absorción de CO ₂ – Carbonatación.....	40
3.2.1. Aspectos generales.....	40
3.2.2. Cinética	47
3.2.3. Ciclado	57
4. Conclusiones	59
5. Referencias.....	62

Resumen

El incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero (principalmente CO₂) al ambiente lleva al agravamiento del calentamiento global, lo cual es un problema de gran interés en la actualidad. El consumo de energía va en aumento, y entre las plantas de generación eléctrica, las que utilizan combustibles fósiles son las que emiten mayores cantidades de CO₂. Dentro de las opciones que se están investigando para lograr los objetivos de reducción de CO₂ a mediano y largo plazo, la captura de CO₂ post combustión en centrales térmicas es un método promisorio. A su vez, existen una serie de tecnologías, aún en las primeras etapas de desarrollo, entre las que destaca la absorción de CO₂ empleando materiales cerámicos. En este trabajo se desarrolló un material cerámico para captura de CO₂ a altas temperaturas y bajas presiones parciales: el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄). Se sintetizó de manera exitosa el Li₄SiO₄, tanto por la vía convencional, como por vía húmeda, y también empleando agentes dopantes. Se evaluaron sus propiedades y se comprobó su estabilidad y capacidad de regeneración luego de 5 ciclos de uso.

Palabras clave: GEI – Calentamiento global – Ortosilicato de litio – Captura de CO₂ – Central térmica

MATERIALS FOR CO₂ CAPTURE: SYNTHESIS, STUDY AND DETERMINATION OF PROPERTIES FOR ITS APPLICATION

Abstract

The increase of the greenhouse gas emissions (mainly CO₂) in the environment leads to global warming, which is a problem of great interest today. Energy consumption is increasing, and among electricity generation plants, those that use fossil fuels are the ones that emit the greatest amounts of CO₂. Among the options being investigated to achieve the CO₂ reduction objectives in the medium and long term, post-combustion CO₂ capture in thermal power plants is a promising method. At the same time, there are a series of technologies, still in the early stages of development, among which the absorption of CO₂ using ceramic materials stands out. In this work, a ceramic material was developed to capture CO₂ at high temperatures and low partial pressures: lithium orthosilicate (Li₄SiO₄). Li₄SiO₄ was successfully synthesized, both by the conventional and wet methods, and also employing doping agents. Its properties were evaluated and its stability and regeneration capacity were verified up to 5 cycles of use.

Keywords: GHG – Global warming – Lithium orthosilicate – CO₂ capture – Thermal power plant

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Emisiones de CO₂ e impacto ambiental

Nuestro planeta experimenta un constante cambio climático. Naturalmente ocurren fenómenos de variabilidad interna, tales como fluctuaciones en las emisiones de radiación solar, variaciones de la órbita alrededor del Sol, cambios en las corrientes oceánicas o inyección de aerosoles volcánicos en la atmósfera, entre otros, que hacen que el clima esté cambiando continuamente. El efecto invernadero es un fenómeno perfectamente natural, donde el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y otros gases atmosféricos retienen parte de la radiación infrarroja saliente, causando un incremento en la temperatura de la Tierra. Gracias a él, la temperatura promedio del planeta se mantiene en 15 °C. Sin embargo, debido a las forzantes antropogénicas (entre ellas, emisión de gases de efecto invernadero (GEI), deforestación y urbanización), las concentraciones de GEI en la atmósfera se han incrementado, resultando en una intensificación del efecto invernadero natural, alterando el balance radiativo del Planeta. Esto, a su vez, provoca varios problemas ambientales, tales como un continuo incremento en el nivel del mar, aumento en el número de tormentas de mar, inundaciones, y otras variaciones en los parámetros climáticos (Lu et al., 2009).

Los principales GEI son el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄), y el ozono (O₃). De ellos, el CO₂ es el más importante asociado a actividades humanas, y el segundo más importante en el calentamiento global, después del vapor de agua. Del 100 % de las emisiones de GEI, más del 40 % es debido a la generación de electricidad y calor, seguido por el transporte (25 %), las industrias (25 %), el sector residencial

(5%), y otras actividades como la agricultura, la pesca, etc (<5 %) (International Energy Agency, 2018)(Our World in Data, 2020).

Las plantas que generan electricidad a partir de la quema de combustibles fósiles –tales como carbón, gas oil, fuel oil y gas natural– son las que producen una mayor emisión de CO₂ de origen antropogénico. En particular, las que utilizan carbón como combustible son las que más contribuyen con la emisión de GEI. La combustión del carbón genera un flujo de gas que contiene grandes cantidades de CO₂, además de una serie de contaminantes peligrosos como el mercurio (Hg), dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x).

Para sostener el crecimiento poblacional y los cambios en los hábitos de consumo, es necesario incrementar el suministro de energía de manera significativa. En este punto cabe destacar que las plantas de generación de origen nuclear suministran energía de base, libre de emisiones de CO₂ durante su operación. Este tipo de generación resulta atractivo para reducir las emisiones del sector que más contribuye al aumento de GEI en la atmósfera. No obstante, la estigmatización social, junto con la falta de políticas que fomenten la construcción de centrales nucleares, hace que la matriz energética de la mayoría de los países esté compuesta principalmente de centrales térmicas, que abastecen aproximadamente el 85% de la demanda. Según las predicciones del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés “*The Intergovernmental Panel on Climate Change*”), para el año 2100, la temperatura media global podría aumentar alrededor de 1,9 °C, y el incremento medio en el nivel del mar sería de 3,8 m. Como consecuencia, las emisiones de CO₂ y el consecuente cambio climático generan cada vez más preocupación (Mondal et al., 2012).

El contexto actual respecto a las emisiones de CO₂ a la atmósfera, promueve la búsqueda constante de alternativas para mitigar estos efectos. Actualmente se están estudiando tres formas de reducir la cantidad de CO₂ en la atmósfera:

- 1) Haciendo un uso más eficiente de la energía.
- 2) Empleando combustibles y fuentes de energía alternativas, que sean amigables con el medio ambiente, y en lo posible, renovables.
- 3) Desarrollando métodos de captura y secuestro de CO₂ (CCS por sus siglas en inglés "*Carbon Capture Storage*"), y de captura y conversión de CO₂ (CCU por sus siglas en inglés "*Carbon Capture and Utilization*").

Se espera que estas tres posibilidades, en conjunto, desempeñen un papel importante en la reducción de emisiones de GEI a escala mundial, y en particular de CO₂ (Zaman & Lee, 2013). En esta Tesis, son de interés los métodos de captura y secuestro de dióxido de carbono, como tecnología para mitigar las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

1.2. Estrategias para la reducción de CO₂ en la atmósfera – Captura y Secuestro de CO₂

El proceso de CCS implica la separación de CO₂ (del gas de chimenea u otras corrientes de gas intermedias), seguido de presurización, transporte y secuestro.

1.2.1. Configuraciones para la captura de CO₂

Existen diferentes opciones para la captura de carbono, y su viabilidad y elección adecuada dependen del tipo de central térmica. Las configuraciones principales que se están considerando incluyen: captura post combustión, captura pre combustión, captura oxi-combustión y captura de combustión en bucle químico, las cuales se explicarán a continuación (Mondal et al., 2012)(Zaman & Lee, 2013).

1.2.1.1. CAPTURA POST COMBUSTIÓN

La captura posterior a la combustión implica la eliminación de CO_2 de los gases que provienen de la cámara de combustión de la central térmica, luego de la generación de energía. Los gases de combustión suelen tener una concentración baja de CO_2 , inferior al 15 %. La baja presión parcial de CO_2 , los grandes volúmenes de gases a tratar, y la temperatura relativamente alta del gas de combustión son factores que disminuyen la eficiencia de captura, representando un desafío en cuanto al diseño. Las bajas presiones parciales de CO_2 , y la presencia de impurezas como SO_x y NO_x , hacen que las tecnologías basadas en absorción química se adapten mejor a la captura post combustión.

La ventaja que tiene la implementación de esta técnica es que todas las plantas existentes se pueden reequipar sin ninguna, o con pequeñas modificaciones. Además, también se puede aplicar para capturar CO_2 de procesos industriales como la fabricación de cemento y acero.

1.2.1.2. CAPTURA PRE COMBUSTIÓN

El proceso de captura pre combustión se basa en el tratamiento del gas de síntesis (compuesto principalmente por CO y H_2), la separación del CO_2 y la posterior combustión de H_2 . Para aplicar este método independientemente del combustible empleado en la central térmica, en primer lugar, se debe convertir el combustible en gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno). Este proceso se denomina gasificación. Después de la gasificación, se hace reaccionar al gas de síntesis con vapor de agua, a través de un lecho de catalizadores, para convertir el CO en CO_2 . Luego se realiza la captura de CO_2 de la corriente resultante, compuesta de dióxido de carbono e hidrógeno, dejando sólo H_2 para la generación de energía.

Entre las ventajas, está el hecho de que la energía requerida para la separación y posterior compresión del CO_2 puede ser un 50% menor a la requerida en los procesos post combustión. Además, los compuestos de azufre

se eliminan del gas combustible antes de la captura de CO₂. Su principal desventaja es la necesidad de instalar una planta química frente a la turbina.

1.2.1.3. CAPTURA OXI-COMBUSTIÓN

La captura por combustión de oxígeno y combustible es una tecnología prometedora. Es una variante de captura posterior a la combustión, en la cual el combustible se quema con oxígeno puro (> 95 %) en lugar de aire, de modo que los gases de escape contienen solo CO₂ y agua. Así, el agua puede ser separada de CO₂ por condensación.

Una de las principales ventajas de la oxi-combustión es que el costo de la captura posterior a la combustión es mucho menor que en los métodos convencionales. Sin embargo, el tratamiento del aire para generar oxígeno puro necesario para la combustión puede ser costoso a gran escala, tal como se requiere en una central térmica.

1.2.1.4. COMBUSTIÓN EN BUCLE QUÍMICO

Esta tecnología puede verse como una variación de la combustión de oxi-combustible, con la promesa de costos mucho más bajos. La combustión en bucle químico se lleva a cabo en dos lechos fluidizados: el “*reactor de aire*” donde ocurre la reacción de oxidación, y el “*reactor de combustible*”, donde se lleva a cabo la reacción de reducción. En este último, un óxido de un metal se reduce, liberando O₂. El O₂ liberado reacciona con el combustible, mientras que el metal reducido retorna al reactor de aire, donde se oxida, formando nuevamente el óxido del metal. Dado que las partículas metálicas experimentan ciclos repetidos de oxidación y reducción a altas temperaturas, la estabilidad mecánica y química son los principales problemas a resolver para minimizar los inconvenientes operativos, y obtener la cantidad y pureza necesarias de O₂.

Otra variante, es la gasificación de bucle químico. En ella, un bucle se utiliza para gasificar el combustible y producir gas de síntesis, mientras que el segundo bucle realiza la reacción con vapor de agua para convertir CO en H₂ y CO₂.

1.2.2. Tecnologías de separación de CO₂

Hay varias tecnologías comerciales disponibles para la separación de CO₂. Sin embargo, fueron desarrolladas principalmente para la producción a pequeña escala de CO₂ puro. De las tecnologías que se describirán a continuación, ninguna se ha comercializado a gran escala. Se estima que la implementación de alguna de ellas en las centrales térmicas aumentaría el costo de la electricidad en aproximadamente un 80 %, y la capacidad de generación disminuiría en un 30 %.

La elección de la tecnología más adecuada depende del tipo de planta de energía, y por lo tanto, de las condiciones de la corriente de gas a tratar (temperatura, presión y concentración del CO₂). Entre las tecnologías de captura reportadas, hay una amplia variedad en diferentes niveles de desarrollo, que van desde la absorción basada en aminas, ampliamente comercializada, hasta conceptos más nuevos como el de membranas modificadas o adsorción, aún en desarrollo (Mondal et al., 2012)(Zaman & Lee, 2013).

1.2.2.1. ABSORCIÓN QUÍMICA

En la absorción química, el CO₂ presente en la corriente de gas reacciona con un disolvente químico para formar compuestos intermedios. Como resultado, el CO₂ se elimina de los gases de combustión. Luego de la captura, la solución de disolvente se calienta con vapor de baja presión para su recuperación, y el CO₂ liberado se captura, presuriza, transporta y finalmente almacena. El disolvente recuperado, que contiene sólo pequeñas cantidades de CO₂ disuelto y sus compuestos intermedios, se recicla para un nuevo proceso de absorción.

Cuando se utilizan solventes químicos para un flujo de gas alto, con una presión parcial de CO₂ relativamente baja, los desafíos son de escala, eficiencia, estabilidad y corrosión. La absorción química por monoetanolamina es la tecnología más madura para la captura posterior a la combustión. La regeneración del solvente absorbedor impone una carga parasitaria extra de ~ 25–30 % a la planta, y un 60–90 % de aumento del costo de la electricidad (Bhown, 2014). Este costo energético es actualmente un incentivo para el desarrollo de nuevos procesos y materiales de captura de próxima generación. Los absorbentes sólidos han ganado importancia en el campo de la investigación. Entre ellos, se pueden mencionar como ejemplos los circonatos de litio, silicatos de litio, carbonato de sodio, entre otros. Estos se pueden clasificar en naturales (CaCO₃, NaHCO₃, MgCO₃), que tienen una cinética de reacción rápida y precios económicos; o sintéticos (Li₂ZrO₃, Li₄SiO₄), que generalmente dan cinética de carbonatación más lenta y costos de producción más altos, pero una durabilidad mucho más larga (Lara et al., 2009).

1.2.2.2. ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso para eliminar uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de una superficie sólida. El proceso de adsorción se basa en fuerzas intermoleculares significativas entre los gases y las superficies de ciertos materiales sólidos (como los tamices moleculares y el carbón activado). Así, el CO₂ puede separarse mediante adsorbentes sólidos que lo atraen preferentemente de una corriente de gases a alta presión.

Un proceso de adsorción se compone básicamente de dos pasos, adsorción y regeneración, que operan en un ciclo repetido. En la etapa de adsorción, la corriente de gas alimenta un lecho de adsorbente sólido, que adsorbe el CO₂ de forma selectiva hasta que se alcanza el equilibrio. Un proceso de adsorción posee una serie de ventajas sobre el proceso de absorción convencional, que incluyen: bajos requisitos de energía de regeneración, ausencia de desechos líquidos, y una gama mucho más amplia de posibles temperaturas de

funcionamiento (que suelen oscilar entre la temperatura ambiente y los 700 °C). Dependiendo de la temperatura, la presión parcial, la fuerza superficial y el tamaño de los poros del adsorbente, se pueden adsorber capas simples o múltiples de gases. Materiales como el carbón activado, los tamices moleculares de zeolita, o materiales de estructuras organometálicas son ejemplos de adsorbentes.

1.2.2.3. SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS

Las membranas son materiales porosos/semipermeables, selectivos, capaces de separar componentes de una corriente de gas, ya sea CO₂ del gas de combustión (sistema de post combustión), CO₂ de H₂ (sistemas de pre combustión), O₂ de N₂ (sistema oxi-combustible), entre otros. La superficie de la membrana permite que la molécula de gas deseada se adsorba en ella del lado de alta presión. La selectividad y la permeabilidad son los dos parámetros más importantes que determinan la eficiencia de la misma.

Entre las ventajas del empleo de membranas en la captura de CO₂, es que son sistemas modulares simples y sin corrientes de residuos. Sin embargo, los desafíos para la comercialización de esta tecnología incluyen diversos problemas operativos, por ejemplo, ensuciamiento de la membrana, sensibilidad a compuestos de azufre y otros oligoelementos, así como su aplicación en plantas de energía a gran escala.

1.3. Ortosilicato de litio – Li₄SiO₄

Entre las alternativas que se describieron anteriormente para captura de CO₂ post combustión, las aminas son las únicas comercializadas. Sin embargo, esta tecnología presenta grandes penalizaciones energéticas, debido principalmente a las etapas adicionales necesarias para enfriar los gases de combustión hasta la temperatura de operación, y al proceso de regeneración de las aminas.

Como alternativa está el empleo de materiales cerámicos, capaces de absorber selectivamente CO₂, que pueden ser reutilizados, soportar altas

temperaturas y/o presiones de operación, ser fácilmente adaptables a la salida de reactores y operar en forma continua. Esto hace que el proceso de captura de CO₂ post combustión tenga ventajas económicas y de versatilidad en su aplicación respecto a otras alternativas. En particular, el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) tiene la capacidad de absorber en un amplio rango de temperaturas (300 – 700 °C), su capacidad teórica es de 0,36 g CO₂/g, es estable químicamente, y tiene una temperatura de regeneración moderada (~700 °C) comparado con otros absorbentes, lo que permite su ciclabilidad. Sin embargo, las cinéticas de captura deben ser adecuadas para lograr capturar los efluentes de las chimeneas.

El Li₄SiO₄ sintetizado en estado sólido convencional posee una porosidad muy baja y tamaños de partículas extremadamente grandes, lo que limita la reacción entre las moléculas de Li₄SiO₄ y CO₂. Diferentes variables afectan fuertemente las propiedades de captura de CO₂, tales como la introducción de modificaciones microestructurales en el ortosilicato de litio, el empleo de un metal alcalino como promotor, el dopaje con metales de transición, la sustitución de litio por otro metal, etc. (Amorim et al., 2016). La morfología es otra variable que puede ser modulada para maximizar la cinética de absorción de CO₂, ya que se ha observado que partículas de ortosilicato de litio con forma de plaquetas presentan una mejor cinética de captura de CO₂ (López Ortiz et al., 2014). Para disminuir el tamaño de sus partículas y mejorar su área superficial, se han propuesto diversas modificaciones durante la síntesis. No obstante, dichos absorbentes modificados aún exhiben una cinética de difusión baja en las condiciones de post combustión (gases de combustión calientes y bajas concentraciones de CO₂). Para mejorar la cinética a baja presión parcial de CO₂, el dopado de Li₄SiO₄ con distintos tipos de elementos, en particular, carbonatos alcalinos, se ha convertido en un método factible. Se conoce que después de ser dopado con elementos alcalinos, los carbonatos alcalinos y Li₂CO₃ forman compuestos eutécticos a baja temperatura durante el proceso de absorción a alta temperatura, lo que reduce la resistencia a la difusión del CO₂ (Wang et al., 2017).

1.4. Propuesta, motivación y objetivos

Dada esta situación a nivel mundial, resulta de interés desarrollar nuevas tecnologías que sean capaces de reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En vistas de que las centrales térmicas son las que más emisiones de GEI producen, que el mayor contaminante es el dióxido de carbono, y que el ortosilicato de litio es un material promisorio para la captura, se plantean los siguientes objetivos para este trabajo:

- ✓ Producir ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), a partir de reactivos comerciales de fácil manipulación y bajo costo.
- ✓ Variar la microestructura, mediante métodos de síntesis diferentes, y la composición química del material absorbente, mediante el agregado de aditivos que modifiquen los mecanismos de difusión.
- ✓ Estudiar la influencia de estas variables en las propiedades de captura de CO₂ (capacidad, velocidad y regenerabilidad del material).

Capítulo 2

2. Materiales y Métodos

A continuación, se describirán las técnicas empleadas, tanto para sintetizar los materiales de estudio, como para determinar sus propiedades, tales como estructurales, químicas y microestructurales, antes y después de las transformaciones fisicoquímicas propuestas. Todas las mediciones y equipos utilizados pertenecen al Departamento de Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche, Gerencia de Investigación Aplicada. En la Tabla 2.1 se listan los reactivos utilizados y sus especificaciones técnicas.

Tabla 2.1.- Reactivos utilizados para las síntesis propuestas

Nombre	Fórmula química	Especificaciones
Carbonato de Litio	Li_2CO_3	Laboratorio Cicarelli 97% pureza
Dióxido de Silicio	SiO_2	Sigma Aldrich Pureza Analítica
Fluoruro de Sodio	NaF	Laboratorio Cicarelli Pro-Análisis (A.C.S)
Nitrito de Sodio	NaNO_2	Laboratorio Cicarelli Pro-Análisis (A.C.S)

2.1. Síntesis

2.1.1. Molienda mecánica de bolas

Este es un tratamiento utilizado frecuentemente para el procesamiento de materiales sólidos (Intrater, 2007)(Suryanarayana, 2004). En este caso, el interés se centra en la homogeneización de la mezcla de los reactivos de partida, favoreciendo un mejor contacto entre las partículas de los mismos, facilitando así su posterior reacción sólido-sólido. Sin embargo, esta versátil técnica puede ser empleada para obtener aleaciones metálicas, partiendo de mezclas de metales en polvos; promover reacciones químicas haciendo uso de la energía mecánica del impacto sobre los materiales en la molienda; y refinar polvos, por la reducción del tamaño de las partículas (Intrater, 2007)(Suryanarayana, 2004).

Parámetros como el tipo de molino, la velocidad de molienda, el tamaño y número de bolas (relación masa de bolas a masa de polvo), la temperatura y el tiempo de molienda, determinan la energía transferida al polvo durante la molienda.

Cabe destacar que, durante la molienda mecánica (MM), se produce la deformación intensa de los materiales introduciendo una gran variedad de defectos como son las dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento y un aumento en el número de bordes de grano. Todos estos aspectos favorecen a la generación de superficies activas desde el punto de vista fisicoquímico (Intrater, 2007)(Suryanarayana, 2004).

Para la molienda de los materiales de esta Tesis se utilizó un molino planetario Fritsch Pulverisette P6, de energía intermedia y disposición vertical. Las cámaras y el medio de molienda (bolas) empleados son de acero inoxidable y presentan una capacidad de 80 mL. La relación masa de bolas : masa de polvo empleada fue 50:1. La molienda se realizó a temperatura ambiente y atmósfera de aire, a una velocidad de 400 rpm, durante 1 h, con pausas de 10 min cada 15 min de molienda, para evitar el calentamiento de la muestra.

Para la síntesis del material base se emplearon carbonato de litio y dióxido de silicio como materiales de partida, en una relación $2 \text{Li}_2\text{CO}_3 : 1 \text{SiO}_2$. Luego, para la preparación de los materiales aditivados, se agregó NaF en un caso, y NaNO_2 en el otro, en una relación $2 \text{Li}_2\text{CO}_3 : 1 \text{SiO}_2 : 0,3 \text{NaF}$ (o NaNO_2 , según corresponda).

2.1.2. Tratamiento térmico

Los tratamientos térmicos (TT) son usualmente empleados para la obtención de materiales cerámicos. El objetivo es promover reacciones químicas de estado sólido de los reactivos de partida.

Cuando dos materiales sólidos forman parte de una mezcla, éstos se encuentran en contacto íntimo, a través de diferentes puntos y/o superficies compartidas. Aquí queda en evidencia la influencia del área superficial del sólido en la reactividad del mismo. Al elevar la temperatura del sistema, los reactivos reaccionan parcialmente formando una interfase, debido a la generación de los primeros núcleos de producto de reacción (nucleación). En este punto, la nucleación presentará dificultades dadas por diferencias cristalográficas de los reactivos y productos. Habrá una gran desorganización estructural debida a la formación del producto (por la ruptura de enlaces químicos), y a la migración de átomos a través de distancias variables de escala atómica. La temperatura aumenta la energía térmica del sistema, dando lugar a la migración de los iones desde sus sitios de red, y a la difusión de los mismos a través de todo el cristal, favoreciendo la reacción (H. Schmalzried, 2008).

Las mezclas post molienda mecánica fueron sometidas a tratamiento térmico para obtener el material deseado. Se utilizó una mufla de la marca Indef Serie 273. Se emplearon crisoles de alúmina (químicamente inertes a las muestras en condiciones de calentamiento) de 20 mL de capacidad para contener el polvo molido, y una atmósfera de aire. Se emplearon rampas de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, y se mantuvo a esta temperatura durante 1 o 5 h dependiendo de la mezcla inicial (Grasso et al., 2018a).

También se llevó a cabo una ruta de síntesis alternativa. Ésta consiste en suspender el compuesto en agua, y agregarle ácido cítrico en una relación Li_4SiO_4 :ácido 2:1 con agitación mecánica a 70 °C, durante 1,5 h, para obtener un gel. Obtenido éste, se lo lleva a mufla a 150 °C durante 24 h con el objetivo de eliminar toda el agua presente en la muestra. Finalmente, al gel seco, se lo somete a calcinación en mufla durante 4 h a 700 °C, al aire, para obtener el material deseado. Un procedimiento análogo fue desarrollado previamente, empleando otro ácido (Wang et al., 2016).

2.2. Caracterización de los materiales de estudio

Las siguientes técnicas de caracterización fueron empleadas para el estudio de los materiales cerámicos pre y post carbonatación.

2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido, Termogravimetría y Espectrometría de Masa – CDB – TG-EM

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés “*Differential Scanning Calorimetry*”) permite identificar la temperatura a la que ocurren eventos térmicos de naturaleza endotérmica o exotérmica, asociados a procesos físicos y/o químicos. Se basa en la medición de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y una referencia, ambas soportadas sobre crisoles independientes (de alúmina, cuarzo o aluminio). A partir de la gráfica (termograma) obtenida, es posible estimar parámetros como la entalpía de una reacción, o calores específicos de una sustancia (Wagner et. al., 2018) (Hohne et. al., 2003). A su vez, en los instrumentos que permiten la medición simultánea de cambios en la masa de la muestra, los crisoles están acoplados mecánicamente con una balanza (termobalanza), lo que permite cuantificar los

cambios de masa que experimenta la muestra al ser calentada, mediante comparación con la referencia (termogravimetría – TG).

En el caso particular del equipo empleado para las mediciones de esta Tesis, el DSC-TG se encuentra, además, acoplado a un espectrómetro de masas. La espectrometría de masas (MS por sus siglas en inglés “*Mass Spectrometry*”) permite analizar la corriente de gases proveniente del análisis por DSC-TG, producto de las transformaciones fisicoquímicas experimentadas por la muestra durante el calentamiento. Tiene su fundamento en la interacción entre las moléculas en estado gaseoso y una corriente de electrones de alta energía, que genera especies radicales o iones de distintas masas moleculares. La masa molecular de cada fragmento se mide en función del tiempo que éste tarda en llegar al detector. En función de las masas detectadas, es posible determinar las especies gaseosas que liberó la muestra durante el proceso, ayudando a entender el mecanismo de reacción.

Los análisis calorimétricos se desarrollaron en un equipo Linseis STA PT-1600 acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo Star, Pfeiffer Vacuum). Este último, con la facilidad de emplearlo o no para el análisis de gases.

Para el análisis de las mezclas post molienda mecánica, las mismas fueron sometidas a una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 800°C, manteniéndose 5 minutos a esa temperatura. Se empleó una atmósfera de aire de calidad analítica (de composición O₂ y N₂), con un flujo de 50 scm/min. Los gases desprendidos se analizaron mediante espectrometría de masa, seleccionando sólo aquellos que resultan de interés en función de la muestra medida (CO₂, H₂O y NO_x). Además, se tomaron muestras deteniendo el calentamiento luego de un evento endotérmico significativo, con el objetivo de determinar la composición de la muestra en ese punto.

Para las carbonataciones, se eligieron rampas de 2, 5, 10 y 20 °C/min hasta 800°C, y un flujo de CO₂ (pureza 4,6) de 50 scm/min. En todos los casos se emplearon entre 15 y 20 mg de muestra, y un crisol de alúmina (tanto para la muestra como para la referencia).

Las mediciones termogravimétricas también se emplearon para estudiar el comportamiento de carbonatación y descarbonatación del material. En este caso, se utilizó un equipo TG-HP50 (TA Instruments), empleando un flujo de CO₂ de 30 cm³/min para la etapa de absorción, y un flujo de 30 cm³/min de He para la etapa de descarbonatación. Se comienza con el reactor en aire, y se cambia la atmósfera a He en flujo. Se estabiliza la presión del sistema en 1000 Torr durante 1800 s. Luego se aplica una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 600 °C, en flujo de He. Al alcanzar y estabilizar el sistema en 600 °C, se inicia la captura de CO₂ en flujo (durante 3600 s), seguido de la desorción en flujo de He (3600 s). Este procedimiento se repite hasta completar la cantidad de ciclos deseados. Para definir cuándo finalizó la etapa de captura o de liberación de CO₂, se emplea como criterio la derivada (cambio de masa respecto al tiempo menor que un valor fijo pequeño).

2.2.2. Difracción de Rayos X – DRX

Esta es una técnica de rutina que permite obtener información estructural y cristalográfica de las fases cristalinas presentes en el material (Pecharsky et. al., 2009). El fundamento de la técnica se basa en el fenómeno de dispersión de la radiación debido a la interacción de los rayos X con un sólido cristalino, y en la interferencia constructiva dada por la Ley de Bragg (ver ecuación [1]).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad [1]$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} es la distancia entre los planos de índices hkl , y θ es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado.

La caracterización por Difracción de rayos X de los materiales obtenidos se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance, en el rango de 10° – 80° de 2θ , con un paso de 0,015°, con radiación CuK α y slit de divergencia de 0,2 mm. Se empleó el método de polvos, en el cual la muestra a analizar debe

ser un polvo fino y homogéneo. Esto garantiza la aleatoriedad en la orientación de los cristales presentes en la muestra, logrando así un gran número de planos que puedan satisfacer la ecuación de Bragg. Las muestras en polvo fueron preparadas sobre un portamuestra polimérico, formando una superficie plana y continua de polvo. El análisis de los difractogramas obtenidos se realizó empleando la información de la base de datos de fases cristalinas del JCPDS (por sus siglas en inglés “*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*”) de la ICDD (por sus siglas en inglés “*International Center for Diffraction Data*”). En cada caso, se indicó la tarjeta correspondiente a la fase cristalina identificada.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido con análisis dispersivo en energía – SEM-EDS

La microscopía electrónica de barrido permite obtener información sobre la morfología externa, detalles microestructurales y composición química de una muestra. El fundamento de esta técnica se basa en irradiar, con un haz colimado de electrones acelerados, la superficie de un sólido, en forma de barrido. De la interacción entre el haz de electrones y la muestra, se producirán radiaciones que, al alcanzar un detector, permitirán obtener información de la muestra (Goldstein et. al., 2018). Entre ellas, las de mayor interés son:

➤ *Electrones secundarios*. Permiten obtener información topográfica y morfológica de la superficie de la muestra. De esta manera, es posible construir una imagen tridimensional de la misma.

➤ *Electrones retrodispersados*. Estos electrones interactúan de manera diferente con la muestra, en función del número atómico (Z) de los átomos que la componen. Por este motivo, permiten obtener información sobre la composición química de la misma.

➤ *Rayos X característicos*. Se generan cuando los electrones de la muestra se relajan, luego de que el haz incidente genere cambios en sus niveles energéticos. Dado que cada átomo emite rayos X a una cierta longitud de onda, es posible identificar los elementos químicos presentes en la muestra.

Cabe destacar que, mientras que los electrones secundarios y retrodispersados interactúan con los electrones superficiales de la muestra, los rayos X característicos se generan a partir de interacciones con las capas electrónicas más internas de los átomos. En todos los casos, el haz incidente puede penetrar sólo una porción de la superficie de la muestra (no la atraviesa). Un requerimiento fundamental para poder aplicar esta técnica, es que la muestra sea conductora.

Las muestras fueron observadas en un microscopio SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340, con analizador de EDS. Debido a que la muestra no es conductora, se depositó una pequeña cantidad de polvo sobre una cinta de carbono conductora, y luego se metalizó el polvo con una fina capa de oro. La manipulación se realizó al aire, y se usaron magnificaciones de 500X, 2500X y 10000X. Con el objetivo de conocer la distribución atómica, se realizaron mapeos de los elementos silicio, oxígeno, carbono y sodio según corresponda.

2.3. Estudio de la cinética – Método de Kissinger

La velocidad de una reacción en estado sólido, sin tener en cuenta efectos de presión, se puede describir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad [2]$$

donde A es el factor de frecuencia preexponencial, E_a es la energía de activación, T es la temperatura absoluta, R es la constante de los gases, $f(\alpha)$ es el modelo de reacción, y α la fracción de conversión. Para mediciones gravimétricas, alfa se define como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad [3]$$

donde m_0 es la masa inicial, m_t es la masa en el tiempo t , y m_∞ es la masa final.

De la ecuación [2], y haciendo mediciones isotérmicas, se pueden calcular parámetros cinéticos como el modelo, A y/o E_a , empleando diferentes métodos. Si las mediciones son no isotérmicas, resulta interesante conocer la variación de la fracción de conversión con la temperatura. Esto puede hacerse a través de la expresión [4], que relaciona esta cantidad con la velocidad de reacción dada en [2].

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad [4]$$

donde $d\alpha/dT$ es la velocidad de reacción no isotérmica, $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción isotérmica, y dT/dt es la velocidad de calentamiento (rampa de temperatura, β). Así, la forma diferencial de la ley de velocidad no isotérmica queda definida como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad [5]$$

Si bien la termogravimetría es una de las técnicas más convenientes y precisas para medir la cinética de las reacciones en estado sólido acompañadas de cambio de masa, también se puede analizar por otros métodos analíticos, como son la calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X en polvo (DRX), y resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés “*Nuclear Magnetic Resonance*”). Para cada método analítico, el parámetro medido se debe poder transformar en una fracción de conversión (α), que pueda ser utilizada en las ecuaciones cinéticas (Khawam & Flanagan, 2006).

Para obtener los datos cinéticos, se utilizan ampliamente mediciones convencionales bajo condiciones isotérmicas, y/o bajo incremento lineal de la temperatura. Cuando el cambio de masa medido puede ser directamente correlacionado con la fracción de conversión, el valor de alfa puede ser calculado de las curvas de TG.

La ecuación [2] es aplicable a todo tipo de datos cinéticos, obtenidos bajo cualquier condición de temperatura. Para el caso particular de mediciones no isotérmicas, se proponen varios métodos de análisis cinético. En función de las metodologías empleadas, estos métodos se pueden clasificar en tres categorías:

- Métodos de ejecución única
- Método isoconversional
- Método del pico (Kissinger)

El método del pico, también conocido como método de Kissinger, ha sido ampliamente utilizado para determinar el valor de la energía de activación. Su ecuación cinética está dada por:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left[- \frac{df(\alpha_m)}{d\alpha} \frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad [6]$$

El mismo consiste en tomar la temperatura en el máximo de la derivada del grado de avance de la reacción (T_m), a distintas rampas de temperatura (β), y realizar un gráfico de $\ln \beta/T_m^2$ vs. $1/T_m$. De la pendiente de ese gráfico se obtiene la energía de activación, y de la ordenada el factor preexponencial. Si bien el método es exacto en el caso de procesos cinéticos de primer orden, en muchos casos prácticos, la parte logarítmica de la derecha de la ecuación es aproximadamente constante, por lo que se puede aplicar también a otros procesos (Criado et. al. 1986).

La confiabilidad de los datos cinéticos depende, no solo de la medición precisa de TG, sino también de una buena configuración en las condiciones de medida, dado que los comportamientos cinéticos aparentes están influenciados ampliamente por las condiciones de medición utilizadas. En muchos casos, el mecanismo real de la reacción no es tan simple como el que se asume al formular la función del modelo cinético, por lo que la caracterización del mecanismo requiere mediciones fisicoquímicas adicionales, y observaciones morfológicas. Una mala estimación del modelo cinético deriva en una distorsión de los parámetros cinéticos aparentes (M. Sorai, 2004).

Capítulo 3

3. Resultados y discusión

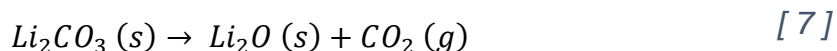
A continuación, se presentarán los resultados obtenidos, tanto durante el proceso de síntesis, como durante la absorción de CO₂ (carbonatación).

3.1. Síntesis

Con el objetivo de determinar los procesos y cambios que le ocurren al material molido al calentarlo hasta 800°C, se realizó el análisis térmico diferencial del mismo en atmósfera de aire, registrando los cambios de masa asociados, y analizando en simultáneo los gases que se desprenden de la muestra. Además, se tomaron muestras luego de cada evento térmico observado, que fueron sometidas a difracción de rayos X para determinar las fases presentes en cada caso.

Es conocido que, dadas las temperaturas de trabajo, el carbonato de litio se descompondrá en óxido de litio y dióxido de carbono, según la ecuación [7]. Además, cerca de los 700 °C tendrá lugar su reacción de fusión [8].

- *Reacción de descomposición del carbonato de litio:*



- *Reacción de fusión del carbonato de litio:*

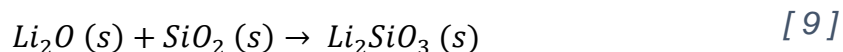


Al tratarse de una reacción sólido-sólido, se propone que el mecanismo de formación de ortosilicato de litio ocurre en dos etapas (Grasso et al., 2018a). En

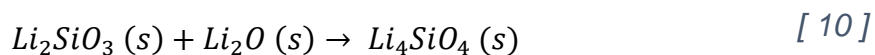
la primera, dada la proximidad de las especies, se forma metasilicato de litio (Li_2SiO_3 , [9]), que luego reaccionará en una segunda etapa con óxido de litio para formar el Li_4SiO_4 [10]. Esto se pudo comprobar mediante DRX, extrayendo muestras a distintas temperaturas, como se presentará más adelante.

- *Reacción de formación de ortosilicato de Litio:*

- *Primera etapa*

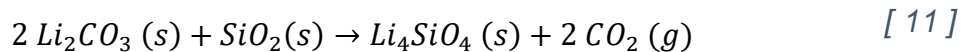


- *Segunda etapa*



La reacción global se escribe en función de los reactivos de partida, como se muestra en la ecuación [11].

- *Reacción global:*



A continuación, se presentarán los resultados que sustentan el mecanismo propuesto.

3.1.1. Material base: $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$

En la Figura 3.1 se presentan las curvas del análisis térmico del material base. Se observa un primer evento endotérmico, asociado con una pérdida de masa en aproximadamente 100 °C, consistente con la eliminación de agua fisisorbida en la superficie de la muestra. La constante pérdida de masa que sigue a continuación (sin evento térmico asociado), corresponde a la eliminación de dióxido de carbono fisisorbido en el material. La identificación de los gases eliminados durante estas etapas es consistente con esta interpretación (Figura

3.1 B). Alrededor de los 500 °C, se observa un pequeño evento endotérmico que finaliza a 530 °C, y coincide con el progresivo aumento de liberación de CO₂. En ese punto se tomó una muestra del material (punto 1 en la Figura 3.1) y se la analizó por DRX (ver Figura 3.2). Finalmente, a partir de los 530 °C ocurre un segundo evento endotérmico, con gran liberación de CO₂, asociado a la descomposición del Li₂CO₃ (ecuación [7]), sumado a la formación del material deseado (ortosilicato de litio) por los mecanismos de las ecuaciones [10] y [11] ocurriendo de manera simultánea. El pequeño pico endotérmico alrededor de 700 °C no tiene pérdida de masa asociada, y corresponde a la fusión del carbonato de litio ([8]). La muestra obtenida finalizado el análisis térmico también fue examinada por DRX (punto 2 en la Figura 3.1, DRX en Figura 3.2).

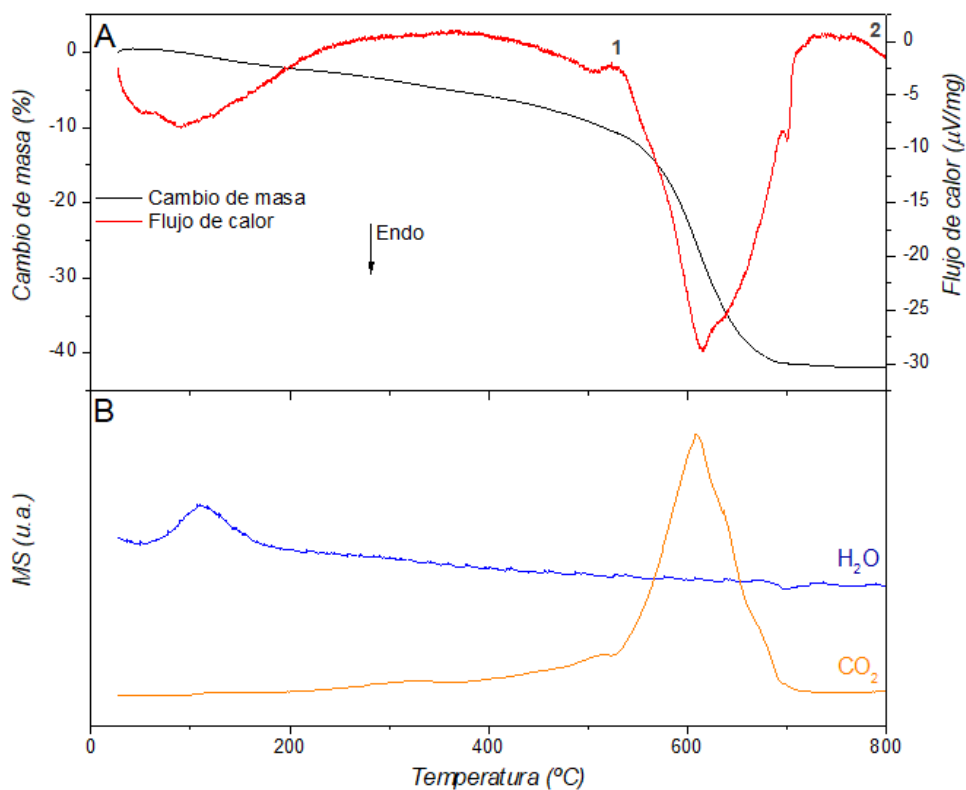


Figura 3.1.- Material base calentado a 800 °C. A) DSC-TG y B) MS

En la Figura 3.2 se presentan los difractogramas de rayos X del material base molido, y de muestras del mismo extraídas a diferentes temperaturas durante el análisis térmico. En primer lugar, y luego de la molienda mecánica de

los componentes de partida, están presentes los picos característicos del carbonato de litio (PDF n° 01-083-1454). Al calentar hasta 530°C se empieza a observar la aparición del metasilicato de litio (PDF n° 01-083-1454) en la mezcla, junto con Li_2CO_3 sin reaccionar.

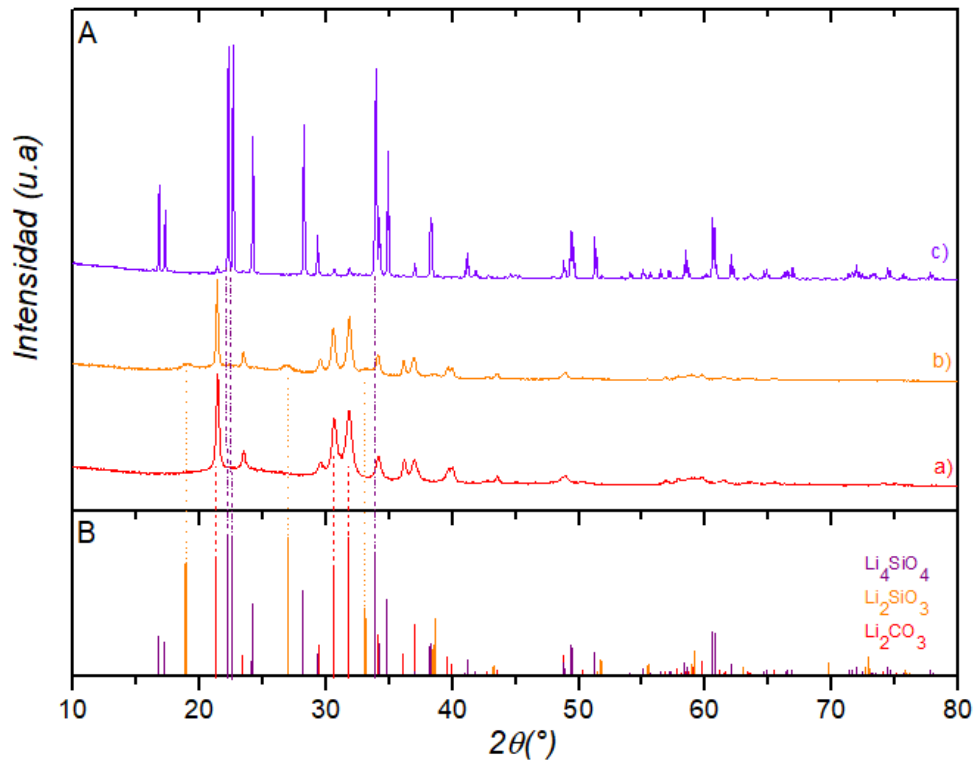


Figura 3.2.- A) DRX del material base a) Post MM, b) 530 °C, c) 800 °C y B) PDF de cada una de las fases detectadas en cada caso.

Finalmente, a 800°C se observa la presencia de las señales correspondientes al Li_4SiO_4 (PDF n° 01-076-1085). En este punto aún permanecen picos del carbonato de litio, pudiendo deberse a que el tiempo que se mantuvo la muestra a esa temperatura no fue suficiente para completar la reacción. Como ya fue informado previamente (Grasso et al., 2018), para completar la formación del ortosilicato de litio, por este método de síntesis, es necesario tratamiento térmico de la mezcla molida por 5 h a 800 °C.

3.1.2. Material aditivado con NaF: $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-}0,3\text{NaF}$

Cuando se estudió por análisis térmico el material aditivado con fluoruro de sodio, se observaron algunas diferencias (Figura 3.3). Los eventos térmicos que ocurren son los mismos, pero se encuentran significativamente más separados en temperatura, respecto al material base, ocurriendo a temperaturas más bajas. El primer evento endotérmico asociado a un pico de pérdida de agua corresponde, nuevamente, a la eliminación del H_2O presente en la muestra. El pico endotérmico entre $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la formación de metasilicato de litio (ecuación [9]). Este hecho se confirmó mediante la extracción de una muestra en ese punto y su posterior análisis por DRX (punto 1 Figura 3.3, DRX Figura 3.4). En $600\text{ }^\circ\text{C}$ se evidencia la descomposición del Li_2CO_3 (debido a la liberación de CO_2 , ver Figura 3.3 B), en simultáneo con la formación de Li_4SiO_4 (punto 2 Figura 3.3, DRX Figura 3.4). Finalmente, un poco por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se observa el evento endotérmico correspondiente a la fusión del carbonato de litio (ver ecuación [8]).

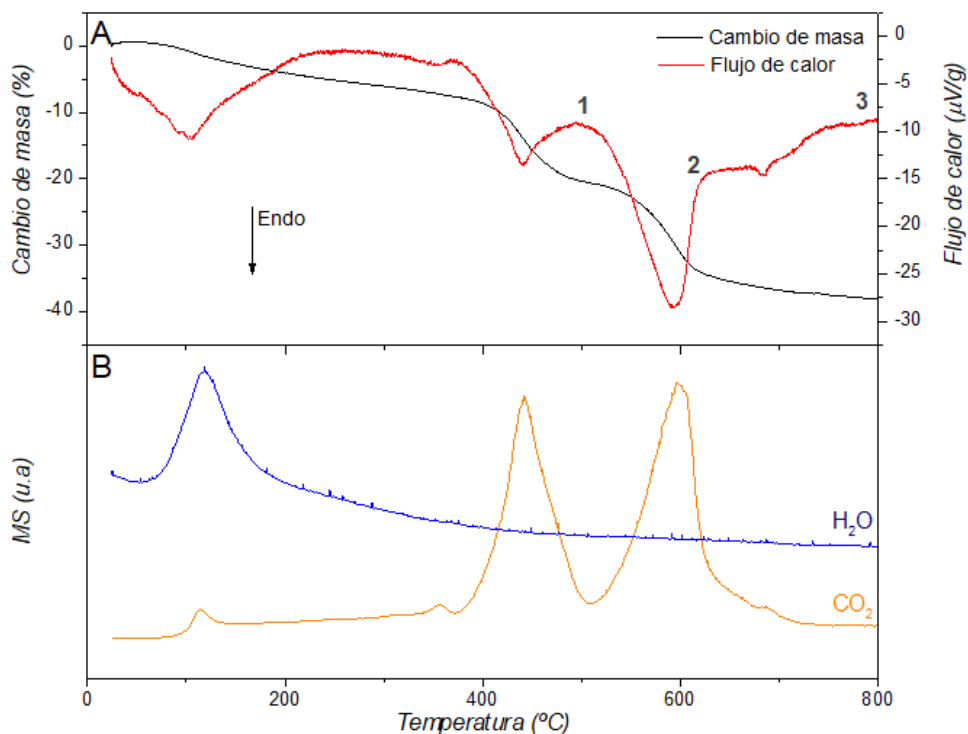


Figura 3.3.- Material base dopado con NaF calentado a $800\text{ }^\circ\text{C}$. A) DSC-TG y B) MS.

La Figura 3.4 muestra las distintas fases que se van obteniendo a medida que se calienta el material dopado con fluoruro de sodio. De abajo hacia arriba, es posible observar que el difractograma correspondiente al compuesto luego de la molienda mecánica (post MM) presenta el patrón típico de difracción del Li_2CO_3 (PDF n° 01-083-1454) y del LiF (PDF n° 00-004-0857). Este último posiblemente formado por una reacción de sustitución entre el fluoruro de sodio y el carbonato de litio durante la molienda mecánica (ver ecuación [12]).

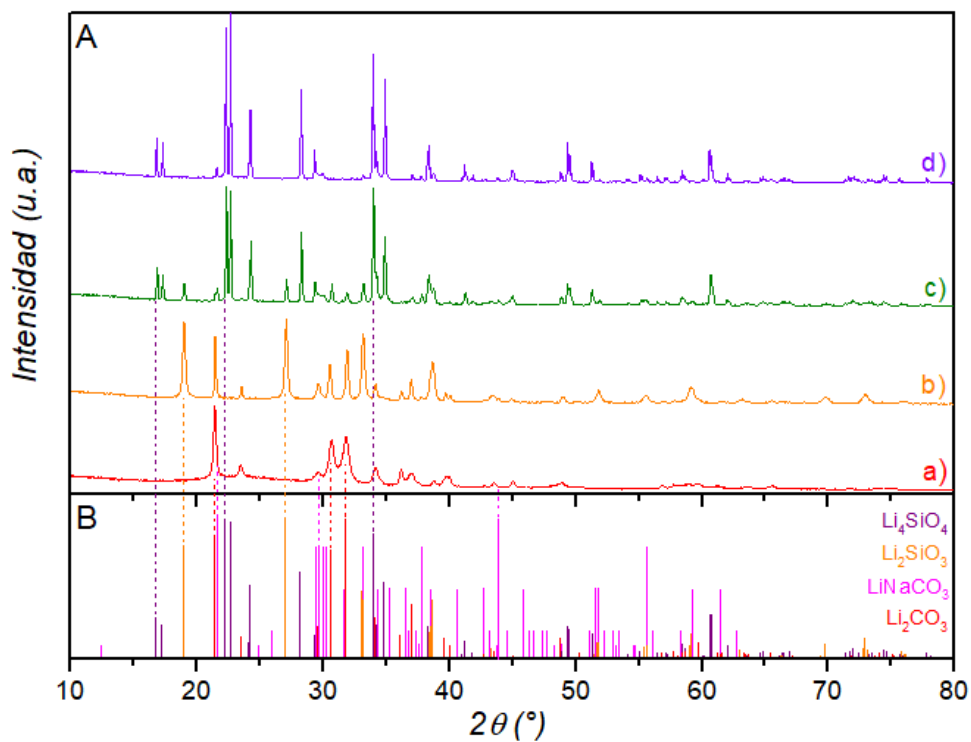
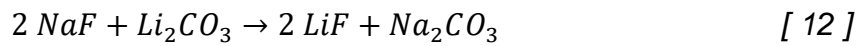


Figura 3.4.- A) DRX del material dopado con NaF a) Post MM, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 800°C y B) PDF de cada una de las fases detectadas en cada caso.

Luego de calentar la mezcla inicial hasta 500 °C, se observa la aparición de los picos característicos del metasilicato de litio (Li_2SiO_3), consistentes con la PDF n° 01-070-0330, y del carbonato mixto de litio y sodio (LiNaCO_3 – PDF n° 00-034-1193). Se mantiene el patrón de difracción del carbonato de litio, que aún no ha reaccionado de manera completa. Al continuar con el calentamiento, en 600 °C comienza a ser evidente la presencia de ortosilicato de litio en la muestra

(Li_4SiO_4 – PDF n° 01-076-1085). En este punto se observan cuatro compuestos coexistentes, el Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , Li_2CO_3 y LiNaCO_3 . Al alcanzar los 800 °C, la presencia de Li_4SiO_4 es mayoritaria, observándose un marcado aumento de la cristalinidad de la muestra. Finalmente, en el difractograma se observan los picos característicos del ortosilicato de litio, superpuestos con el carbonato mixto de litio y sodio, y fluoruro de litio.

3.1.3. Material aditivado con NaNO_2 : $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-}0,3\text{NaNO}_2$

En este caso, los cambios que experimenta el material no son tan marcados como en el caso del material aditivado con NaF (ver Figura 3.5). Sin embargo, el análisis por DRX de las muestras extraídas luego de los eventos endotérmicos más importantes, evidencian que el mecanismo de la reacción es similar. La principal diferencia se observa alrededor de los $350\text{ }^\circ\text{C}$ (punto 1, Figura 3.5), donde ocurre la reacción de descomposición del nitrito de sodio, con desprendimiento de óxidos de nitrógeno [13].

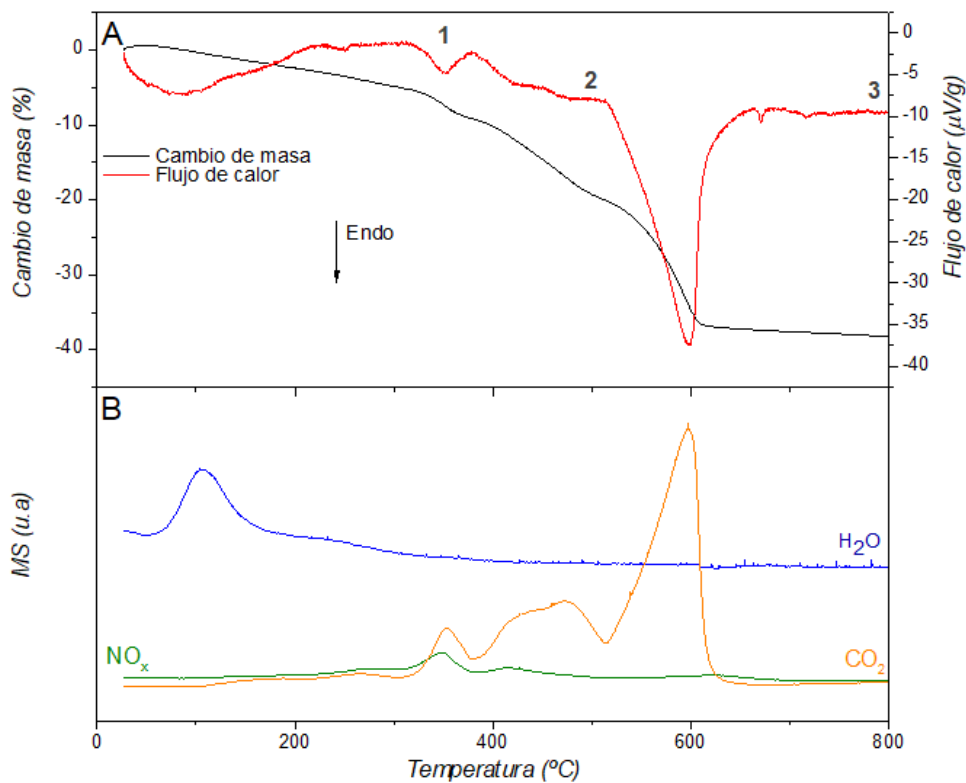
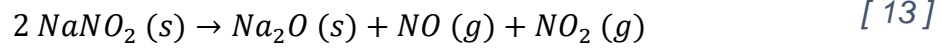


Figura 3.5.- Material base dopado con NaNO_2 calentado a $800\text{ }^\circ\text{C}$. A) DSC-TG y B) MS.

Al igual que en el caso de aditivar con NaF , los eventos ocurren a menor temperatura, incluso la fusión del carbonato de litio. En la Figura 3.6 se pueden

observar las fases presentes en la muestra, luego de los eventos endotérmicos más importantes.

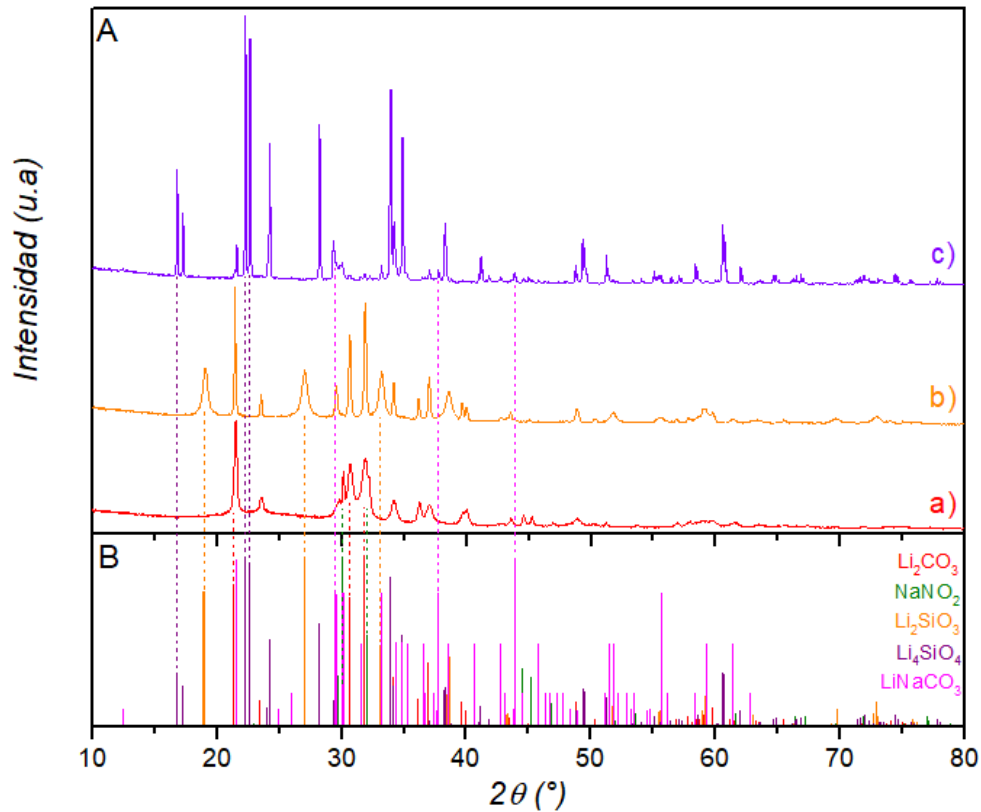


Figura 3.6.- A) DRX del material dopado con NaNO_2 a) Post MM, b) 500 °C, c) 800 °C y B) PDF de cada una de las fases detectadas en cada caso.

En la Figura 3.6 se presentan los difractogramas de rayos X de la muestra dopada con nitrito de sodio, luego de someterla a diferentes temperaturas. En el material luego de la molienda mecánica (post MM) se distinguen las reflexiones correspondientes al NaNO_2 empleado como dopante (PDF n° 00-006-0392), y al carbonato de litio (Li_2CO_3), ambos materiales de partida para la síntesis. Luego de calentar la muestra a 500 °C (punto 2, Figura 3.5), se evidencia la presencia de metasilicato de litio (Li_2SiO_3), y al Li_2CO_3 que aún queda sin reaccionar. En último lugar, luego de alcanzar los 800 °C, se observan los picos de difracción característicos del Li_4SiO_4 (ortosilicato de litio), al igual que los correspondientes tanto al LiNaCO_3 , como al carbonato de litio sin reaccionar, dado que el tiempo no fue suficiente para completar la reacción.

3.1.4. Aspectos generales

En la Tabla 3.2 se resumen las fases detectadas mediante difracción de rayos X, en cada uno de los materiales, a las diferentes temperaturas estudiadas.

Tabla 3.2.- Fases detectadas por DRX.

Muestra	Fases detectadas por DRX
<i>Material base MM</i>	Li ₂ CO ₃
<i>Material base 530°C</i>	Li ₂ SiO ₃
	Li ₂ CO ₃
<i>Material base 800°C</i>	Li ₄ SiO ₄
	Li ₂ CO ₃
<i>Material base + NaF MM</i>	Li ₂ CO ₃
	LiF
<i>Material base + NaF 500°C</i>	Li ₂ SiO ₃
	LiNaCO ₃
<i>Material base + NaF 600°C</i>	Li ₂ CO ₃
	Li ₄ SiO ₄
	Li ₂ SiO ₃
	LiF
<i>Material base + NaF 800°C</i>	LiNaCO ₃
	Li ₄ SiO ₄
	LiF
<i>Material base + NaNO₂ MM</i>	Li ₂ CO ₃
	NaNO ₂
<i>Material base + NaNO₂ 500°C</i>	Li ₂ SiO ₃
	Li ₂ CO ₃
<i>Material base + NaNO₂ 800°C</i>	Li ₄ SiO ₄
	LiNaCO ₃
	Li ₂ CO ₃

Cabe destacar que el SiO_2 debe estar presente para que las reacciones de formación del meta y ortosilicato de litio ocurran, pero al ser amorfo no es posible identificarlo con DRX. La formación exitosa del compuesto deseado evidencia su presencia. Por otro lado, en la muestra dopada con NaF, el LiF está presente en todos los casos, dado que, una vez formado, su estabilidad impide que reaccione.

Con el objetivo de visualizar el cambio en la temperatura de reacción, y las etapas de la misma, empleando distintos materiales, se presenta la Figura 3.7, en la que se comparan los tres materiales a la vez. De allí se desprende que los materiales dopados presentan sus cambios de masa a menor temperatura que el material base, al igual que los eventos endotérmicos. Es decir que, a pesar de obtener el mismo producto final, la transformación comienza aproximadamente 200 °C antes. Además, es posible observar las distintas etapas que tiene la reacción. Mientras que para el material base todas las reacciones ocurren de manera prácticamente simultánea, entre 550 y 750 °C, los materiales aditivados presentan una marcada reacción en etapas. Esto es más evidente cuando se emplea NaF como aditivo, que cuando se emplea NaNO_2 , donde los cambios de masa resultan menos evidentes. Se puede analizar de manera similar con los picos endotérmicos de cada uno de los materiales.

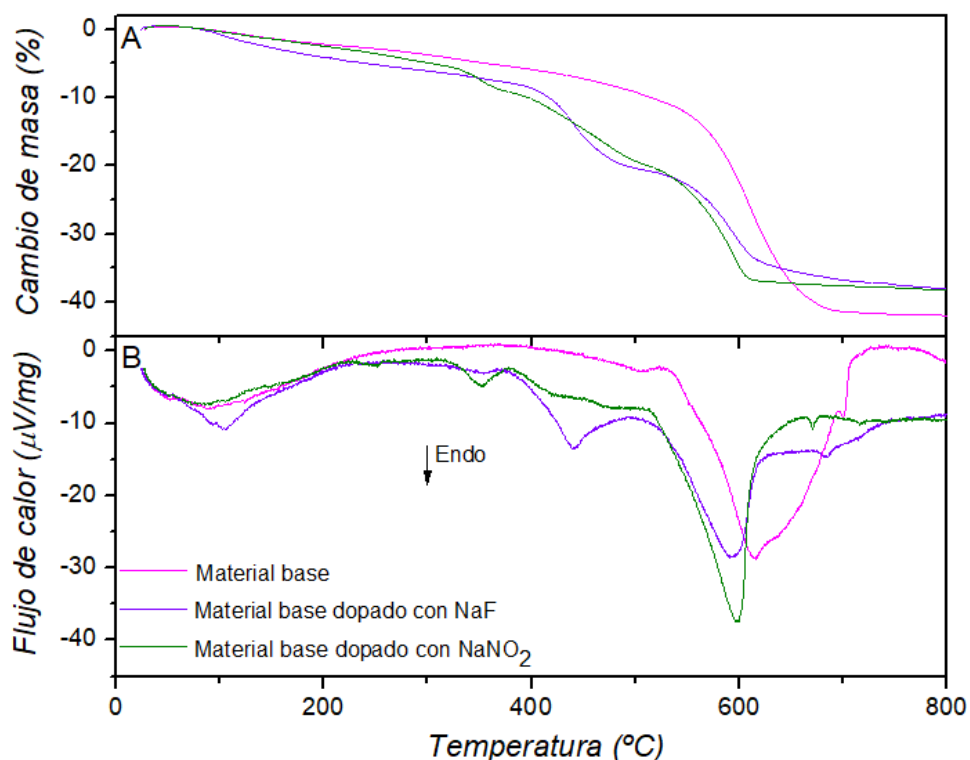


Figura 3.7.- Se presenta, para cada uno de los compuestos a 800 °C A) Pérdida de masa. B) Flujo de calor.

De la Figura 3.7 A, también se pueden analizar los porcentajes de pérdida de masa de cada material. Para el caso del material base, de la ecuación [11] se desprende que, de manera teórica, se perderá un 42,3 % de CO_2 . Por otro lado, de la curva de pérdida de masa se observa una disminución de aproximadamente 42,1 %¹. Cabe destacar que la pérdida de masa real es menor que la teórica y, además, no corresponde únicamente a la pérdida de CO_2 . Dentro de ese porcentaje se encuentra la pérdida de masa debido a especies fisisorbidas, junto a la pérdida de CO_2 por conversión de los reactivos de partida. Esto se puede fundamentar en que los reactivos de partida, además de no tener pureza del 99%, pueden contener H_2O y CO_2 fisisorbidos.

Para los materiales aditivados, tanto con NaF como con NaNO_2 , ocurre algo similar. Las pérdidas de masa teóricas son 39,9 % y 38,5 % respectivamente, mientras que las obtenidas de la curva de pérdida de masa son 38,2 % y

¹ El valor presentado tendrá asociado un error grande, debido a las especies fisisorbidas que puedan contener los materiales de partida, y que no es posible cuantificar de manera directa.

38,3 %. En estos casos valen también las mismas consideraciones hechas para el material base.

Los corrimientos de los eventos térmicos a menor temperatura pueden explicarse por la formación de una fase fundida en una reacción eutéctica (entre el Li_2CO_3 y Na_2CO_3), gracias a la cual la movilidad de las especies se ve favorecida. Esto genera una consecuente disminución en la temperatura de reacción. Según lo reportado por Jiang et al., 2017, esta fase fundida se forma en 498 °C. Sin embargo, en la Figura 3.8 se puede observar que, el evento exotérmico sin cambio de masa asociado, correspondiente a su solidificación durante el proceso de enfriamiento, ocurre en aproximadamente 420 °C. Esta diferencia de temperatura se puede deber a un corrimiento generado por la rampa de calentamiento/enfriamiento, utilizada en la medición por DSC.

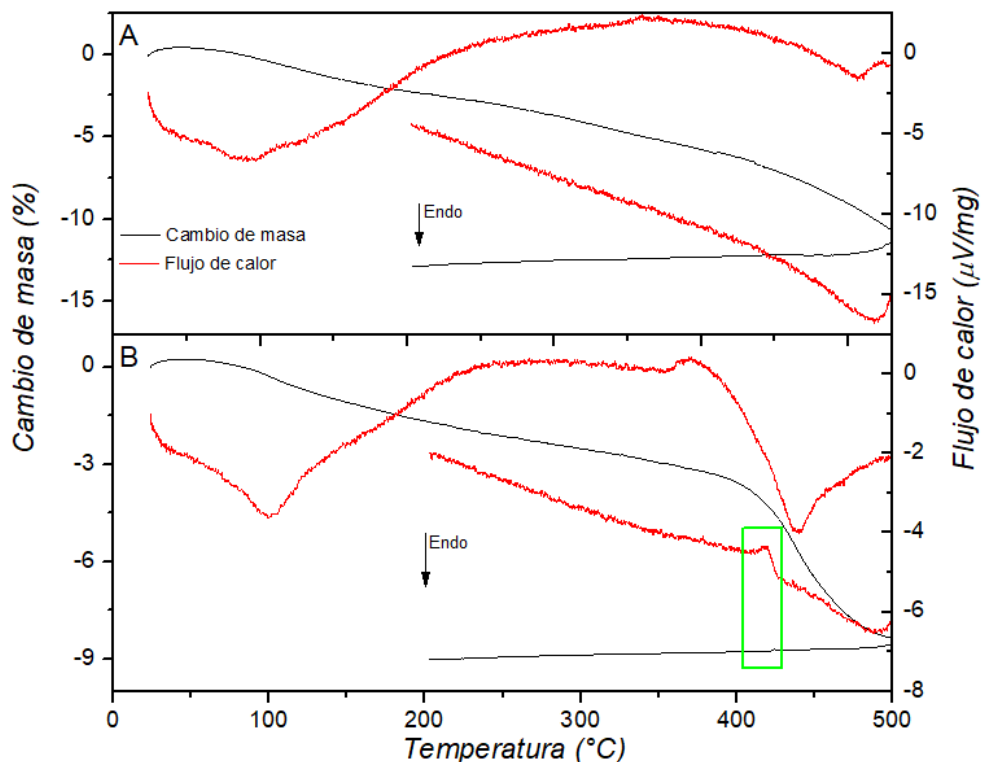


Figura 3.8.- DSC-TG de A) material base, calentado hasta 530 °C, B) material dopado con NaF, calentado hasta 500 °C. El recuadro resalta el evento exotérmico asociado a la solidificación de la fase fundida.

Una vez analizado el mecanismo de reacción, se procedió a realizar el tratamiento térmico de cada uno de los materiales molidos, para obtener el cerámico deseado para las posteriores pruebas de absorción de CO₂.

En la Figura 3.9 se presentan los DRX de las mezclas, luego de ser sometidas a tratamiento térmico en mufla a 800 °C. Como se puede observar, los patrones de difracción presentan las mismas señales en todos los casos, lo que sugiere que, luego de 1 hora de tratamiento térmico, la mezcla aditivada se ha convertido por completo en Li₄SiO₄, a diferencia del material sin aditivar, que requiere 5 h de tratamiento térmico para completar la formación del cerámico.

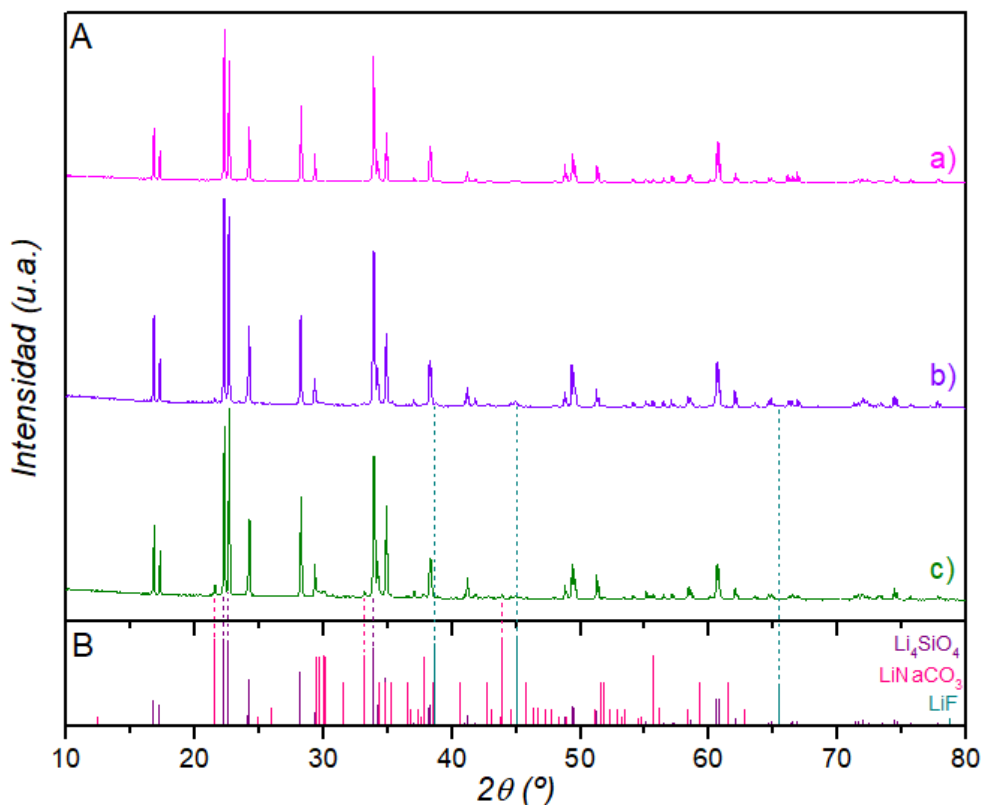


Figura 3.9.- A) Difractogramas de los materiales luego de someterlos a tratamiento térmico a 800 °C. a) Material base, b) Material base dopado con NaF y c) Material base dopado con NaNO₂. y B) PDF de las fases identificadas.

Independientemente del aditivo que se emplee, luego de la formación del ortosilicato de litio queda presente el LiNaCO₃. Esto ocurre debido a que, la descomposición del NaNO₂ proporciona Na₂O como producto, que al reaccionar con el Li₂CO₃ presente en la mezcla, forma el eutéctico durante el calentamiento.

El evento térmico asociado a este proceso queda solapado con los demás procesos que ocurren. Sin embargo, durante el enfriamiento se evidenció su presencia. Este proceso de solidificación de la fase fundida, que ocurre en ambos materiales aditivados, es lo que nos permite observar el eutéctico por DRX. En el caso en el que se emplea NaF como aditivo, también se mantiene la presencia de LiF, debido a su estabilidad termodinámica.

Además del método descrito previamente para la preparación del material, se analizó otra ruta alternativa de síntesis del mismo, basada en la preparación de un gel. El objetivo fue comparar si esta variable influye en las propiedades de captura del mismo. En la Figura 3.10 se muestran los resultados correspondientes al DSC-TG-MS, realizados luego de la primera etapa de síntesis, al denominado “gel seco”. Allí se confirma la presencia de ácido cítrico en el material, ya que es la principal especie que se descompone durante este tratamiento.

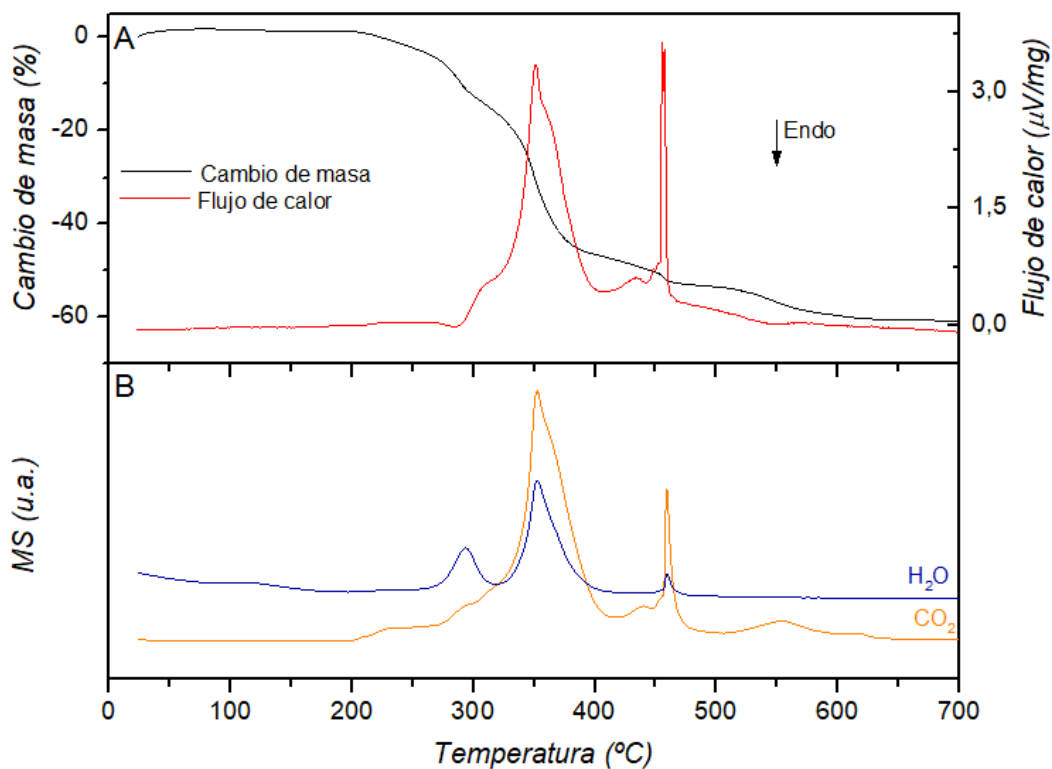
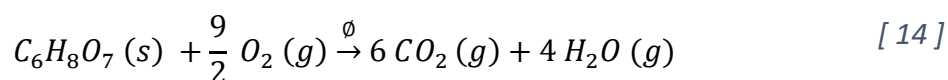


Figura 3.10.- Se presenta, para el gel previo a la calcinación, A) DSC-TG y B) MS.

Se puede ver la liberación simultánea de CO₂ y H₂O, correspondiente con la descomposición térmica del ácido cítrico según la ecuación:



Los difractogramas de rayos X realizados post calcinación, presentados en la Figura 3.11, demuestran la formación exitosa del ortosilicato de litio.

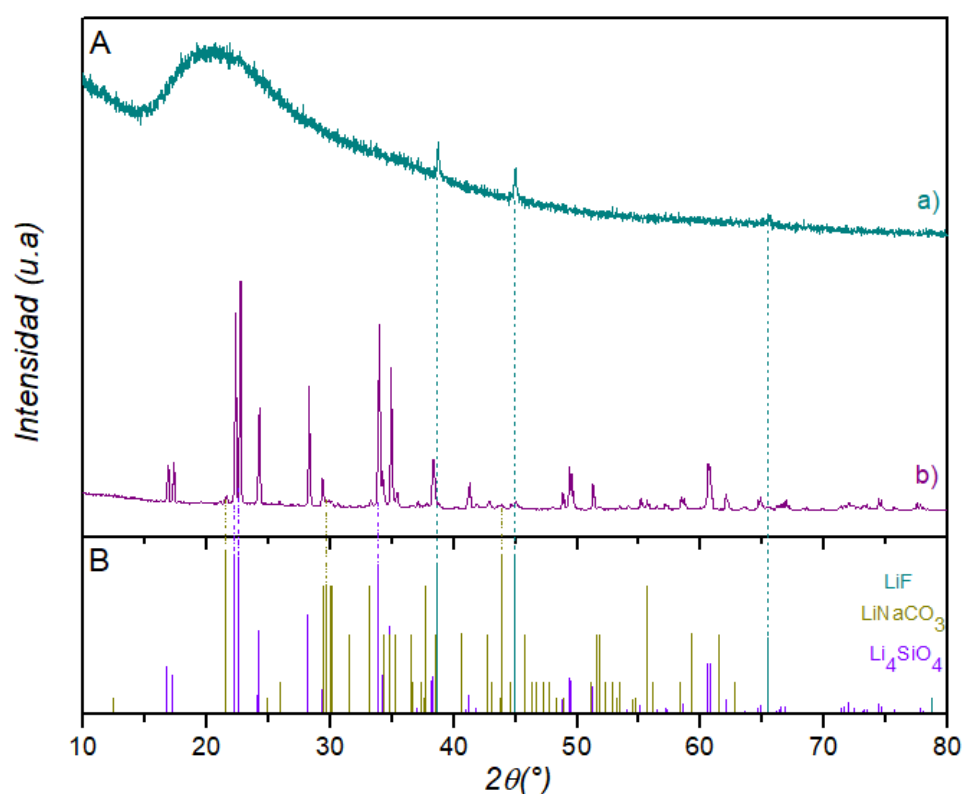


Figura 3.11.- A) DRX del material mediante síntesis alternativa a) Gel previo a calcinar, b) Gel post calcinación. Y B) PDF de las fases detectadas.

En la Figura 3.11 A se observa un material amorfo (difractograma a.), debido a la presencia de ácido cítrico dentro de la estructura del material. Luego de la calcinación a 700 °C, el ácido cítrico se descompone, dando lugar a la estructura cristalina del ortosilicato de litio (difractograma b.). También se puede ver la presencia de fluoruro de litio, lo que indica que la sal cristaliza a 150 °C (que fue la temperatura máxima empleada en el secado), y permanece de manera invariante en el material.

Los materiales obtenidos por ambas vías de síntesis fueron analizados por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes obtenidas se pueden ver en la Figura 3.12.

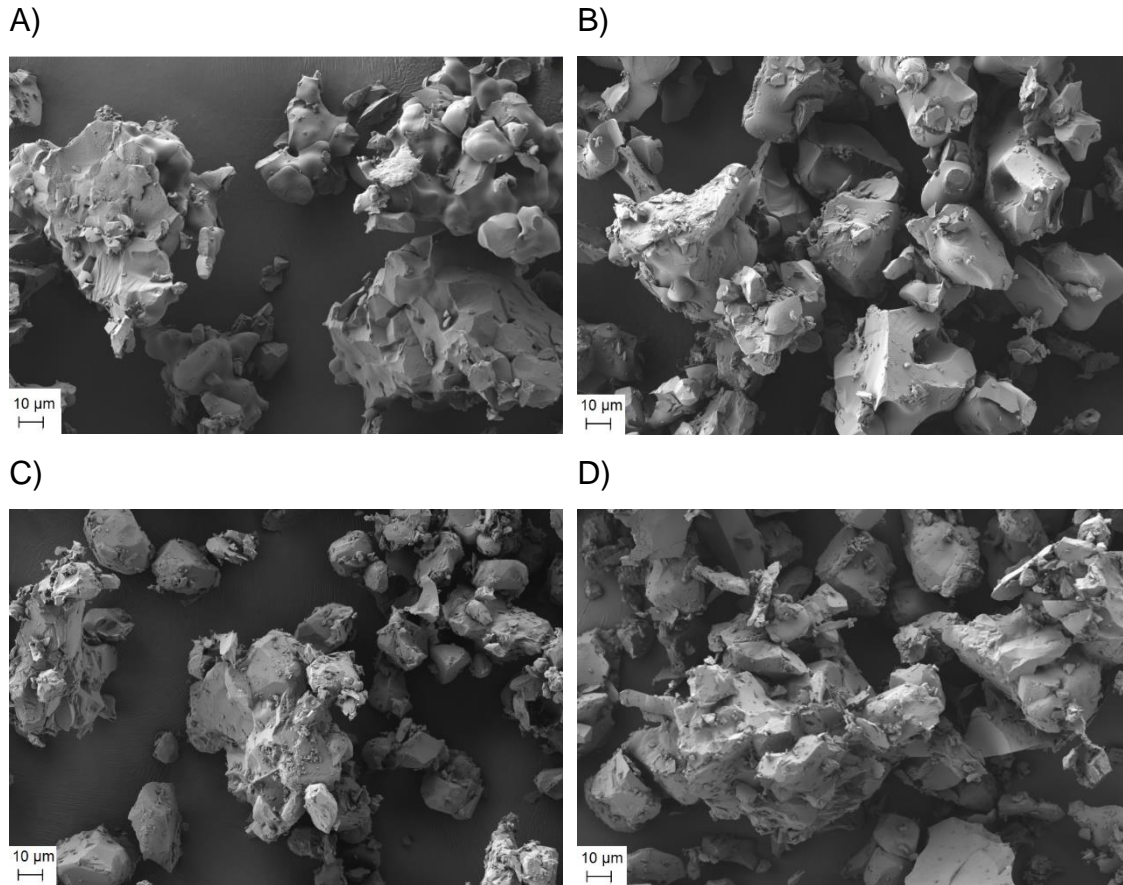


Figura 3.12.- Se presentan las imágenes obtenidas por SEM, magnificación 500X de A) Material base, B) Material base dopado con NAF, C) Material base dopado con NaNO_2 , y D) Material base dopado con NaF sintetizado por vía húmeda.

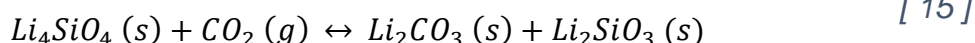
Los materiales de partida, después del TT a 800 °C y posterior mortereado, muestran granos sinterizados que han sido clivados como consecuencia de la desagregación con el mortero. Esto también da cuenta del carácter frágil del material. En las imágenes presentadas, no se observan diferencias notorias en la morfología del material, independientemente de la ruta de síntesis que se emplee.

3.2. Absorción de CO₂ – Carbonatación

Los materiales obtenidos luego del tratamiento térmico a 800 °C, fueron estudiados mediante calorimetría y termogravimetría simultáneas, bajo atmósfera de CO₂, con el objetivo de analizar el proceso de captura de este gas.

3.2.1. Aspectos generales

Durante el calentamiento del ortosilicato de litio en atmósfera de CO₂, ocurre la reacción de carbonatación del material, dando carbonato de litio y metasilicato de litio como principales productos ([15]). Además, debido a la temperatura de trabajo, también tendrá lugar la reacción de fusión del carbonato de litio ([8]).



Estos dos fenómenos se ponen en evidencia en las curvas de TG y DSC (Figura 3.13). En el caso del material sin aditivo, es posible identificar un pico exotérmico (por encima de 8000 segundos), asociado al cambio de masa por la carbonatación del material, seguido de un pico endotérmico (sin cambio de masa asociado), correspondiente a la fusión del carbonato de litio previamente descrita. A partir de ese momento, comienza también una descarbonatación ligera del material, debida a que el sistema está a una temperatura por encima de la temperatura en la que la reacción de carbonatación se equilibra. Este proceso se observa claramente en la disminución del cambio de masa. Se observa también que se acelera a medida que la temperatura aumenta. Una vez alcanzada la máxima temperatura, y con el comienzo de la etapa de enfriamiento (de la línea punteada a la derecha), se observa la re-carbonatación del material (luego de un transitorio con artefactos instrumentales).

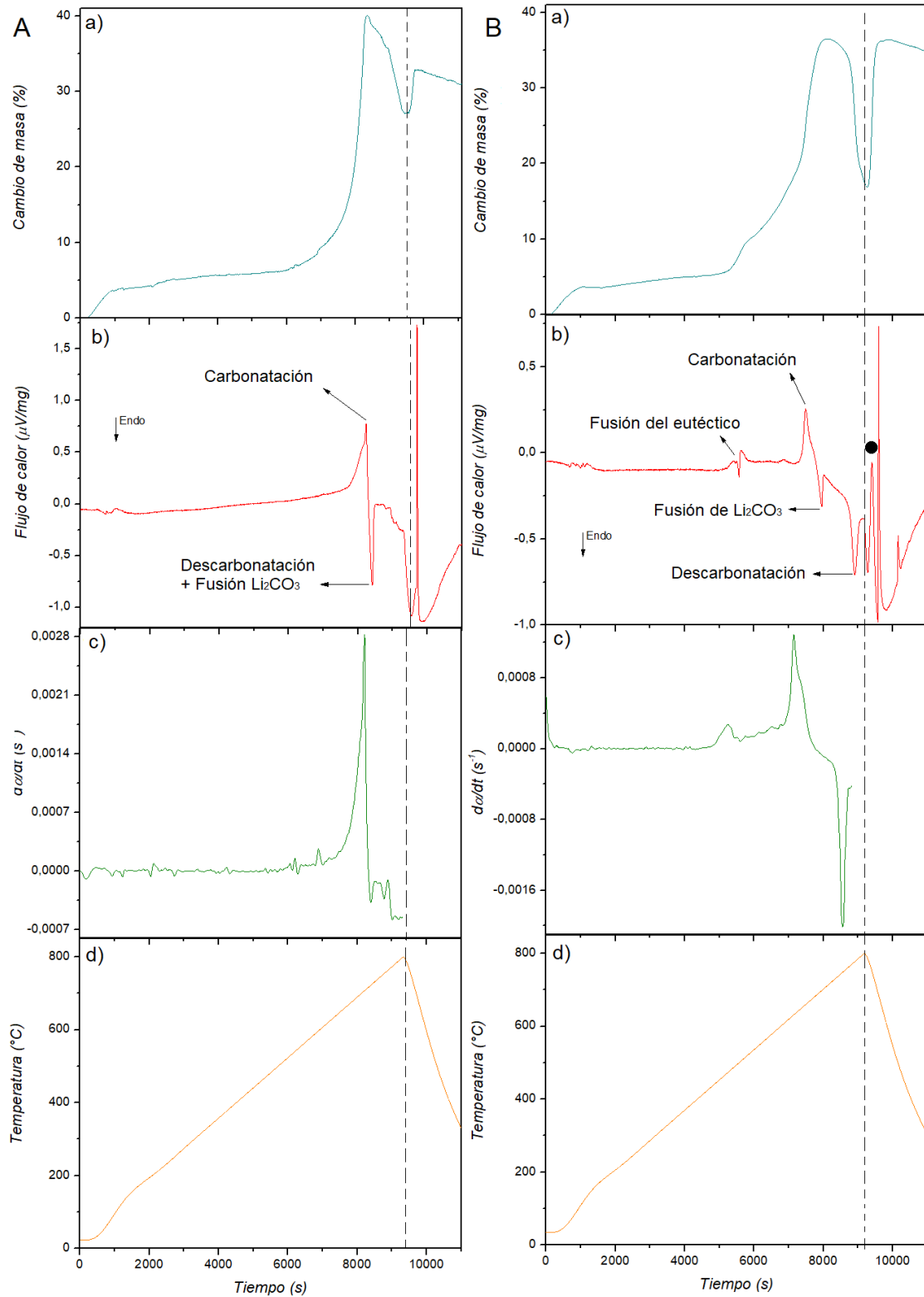


Figura 3.13.- Proceso de carbonatación de A) Material Base y B) Material base dopado con NaNO_2 . En ambos casos, a) Cambio de masa, b) DSC, c) Derivada del grado de conversión, obtenida a partir del cambio de masa, y d) Temperatura (rampa de 5°C/min).

En el caso del material dopado con NaNO_2 ocurren los mismos fenómenos, pero más separados en temperatura. Así, el pico de carbonatación y el de fusión del carbonato de litio están más separados. También se observa con más claridad en el DSC, el pico endotérmico asociado a la descarbonatación, antes de alcanzar la temperatura máxima. Además, se observa el evento endotérmico correspondiente a la formación de la fase fundida (eutéctico) antes del pico de carbonatación, y la solidificación del carbonato de litio (durante la etapa de enfriamiento, identificado como “●”). Las curvas para material dopado con NaF son similares, pero con un pico menos evidente de fusión del eutéctico.

El material, luego de la carbonatación, fue analizado por difracción de rayos X. En la Figura 3.14 se presentan los patrones de difracción del material antes y después de ser expuesto al calentamiento en atmósfera de CO_2 .

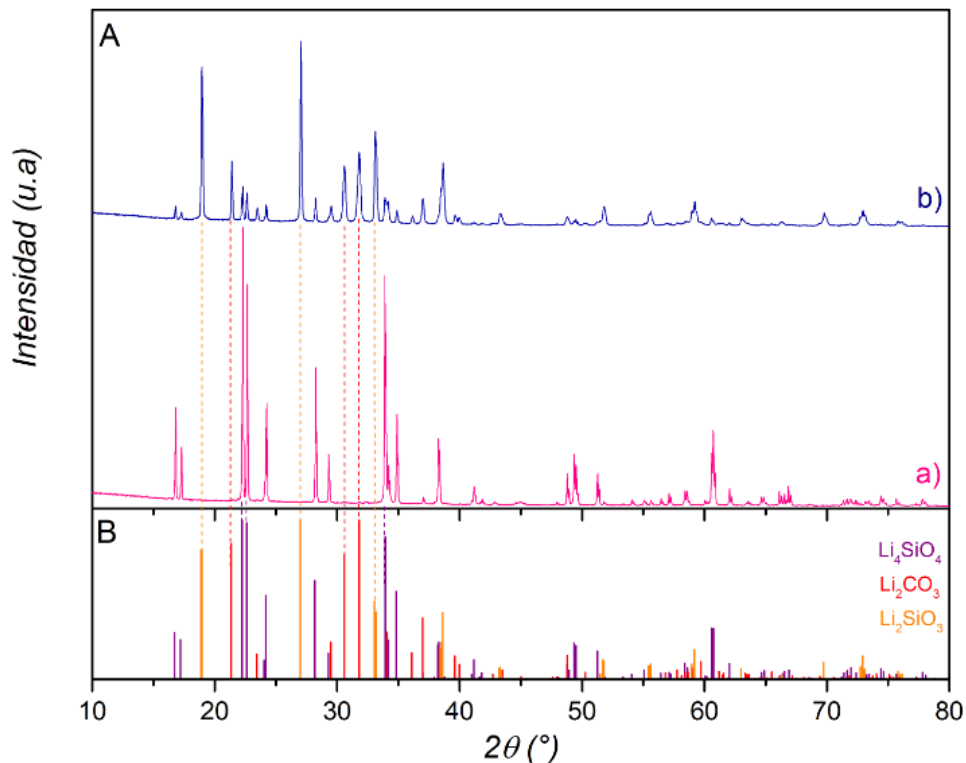
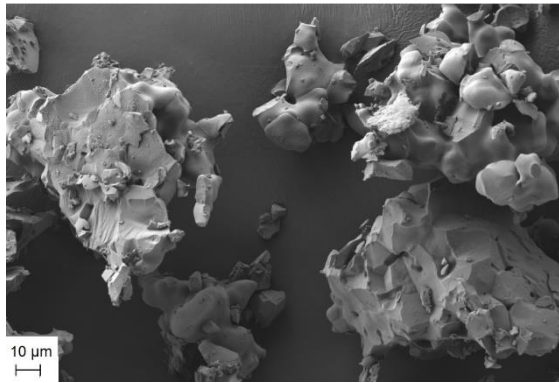


Figura 3.14.- A) Patrones de difracción del material base a) Previo a la carbonatación y b) Posterior a la carbonatación. B) PDF de las fases detectadas.

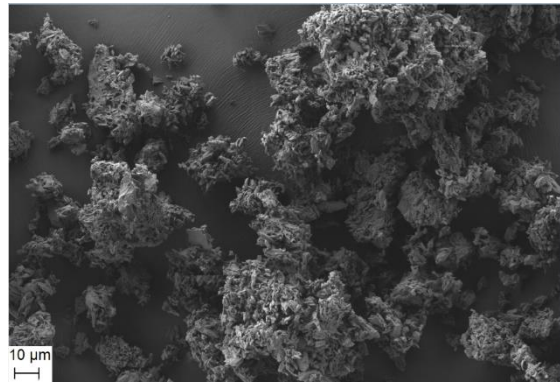
Se observa que luego del tratamiento bajo CO_2 disminuye notoriamente la fase correspondiente al ortosilicato de litio, y aparecen los picos característicos del Li_2CO_3 y metasilicato de litio. Estos resultados son consistentes con la reacción ([15]), la cual describe los productos de la carbonatación del material.

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido que se muestran a continuación (Figura 3.15), se puede observar el cambio de morfología de las muestras, luego de ser sometidas a la carbonatación, en comparación con las imágenes de la muestra previo al proceso de absorción de CO_2 .

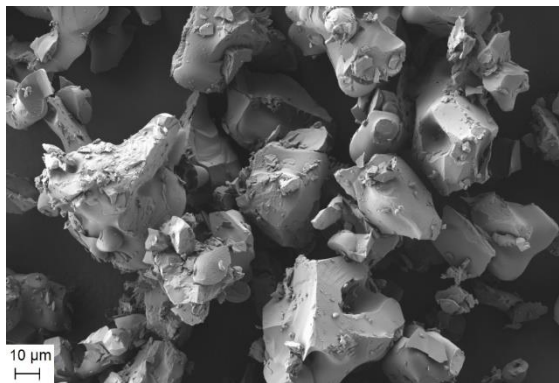
A) *Material base*



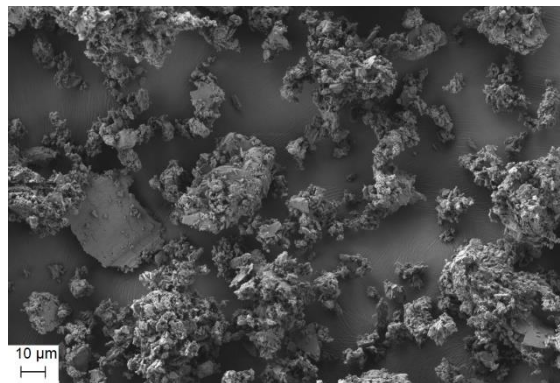
B) *Material base post CO₂*



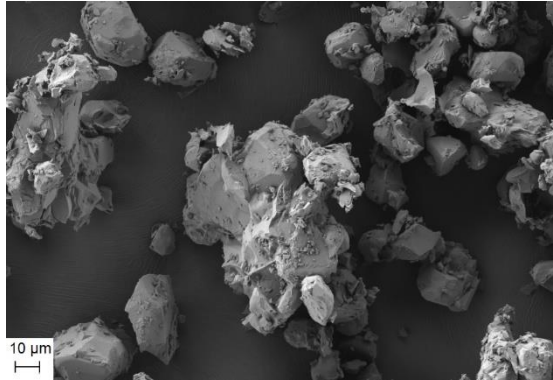
C) *Material dopado con NaF*



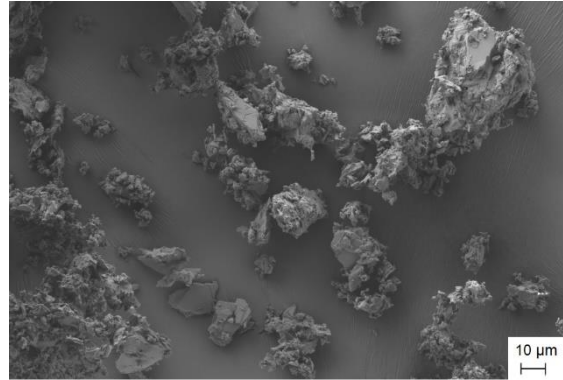
D) *Material dopado con NaF post CO₂*



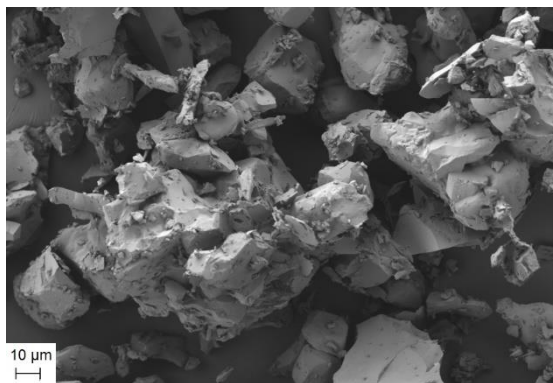
E) Material dopado con NaNO_2



F) Material dopado con NaNO_2 post CO_2



G) Material dopado con NaF gel



H) Material dopado con NaF gel post CO_2

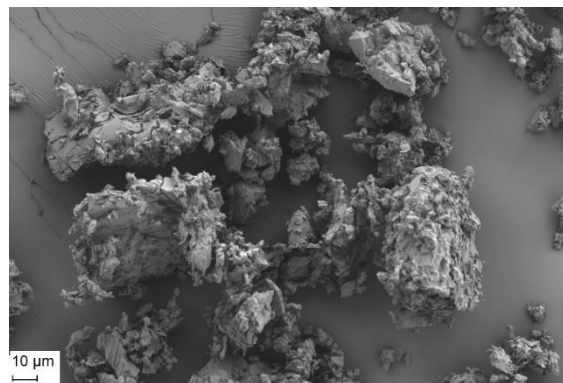


Figura 3.15.- Imágenes de SEM, magnificación 500X.

La reacción de carbonatación lleva a la nucleación y crecimiento de dos fases sólidas a partir del Li_4SiO_4 . Es una reconstrucción del material. Si bien no se puede decir algo respecto al tamaño de los aglomerados porque el material tuvo que ser molido con mortero luego de retirarlo del portamuestra, se observa que el tamaño de los granos disminuye. Respecto al material sintetizado por vía húmeda, no presenta cambios claros respecto al material sintetizado por vía convencional.

Por otro lado, los mapeos de elementos realizados sobre la superficie del material, confirman la presencia de Na en las caras externas del mismo. Dado que el sodio es una impureza, y que éstas se distribuyen en los bordes de grano del material, es posible que se esté analizando esa zona, producto del clivaje al obtener el polvo. Esto se puede ver en la Figura 3.16.

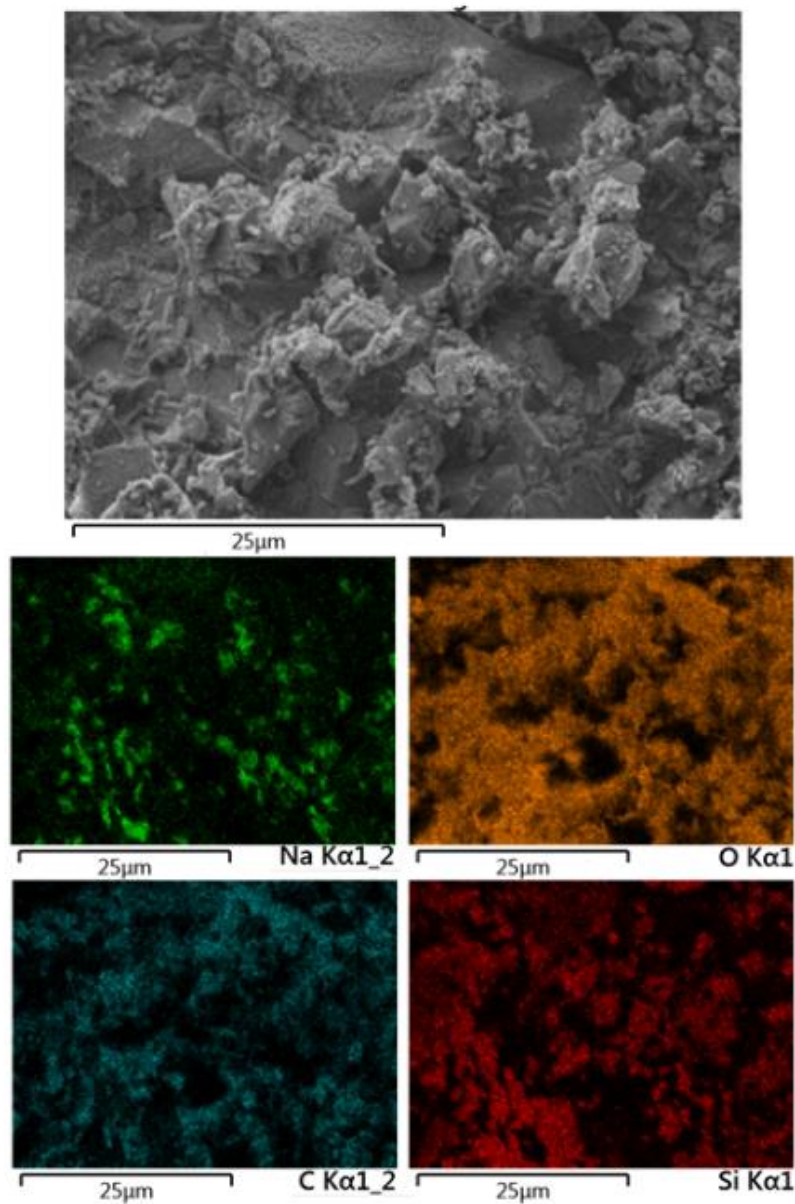


Figura 3.16.- Mapeo de elementos mediante EDS del material dopado con NaF post carbonatación.

Del mapeo de elementos se puede extraer que, cuando el patrón de oxígeno es igual al patrón del silicio, se está ante la presencia del ortosilicato o metasilicato de litio. Por el contrario, cuando el patrón de oxígeno no tiene silicio asociado, en este sistema, se infiere la presencia de carbonato de litio. En cuanto al carbono, es de utilidad para detectar la presencia de Li_2CO_3 (o carbonato mixto, en el caso de las muestras dopadas con sodio).

En la Figura 3.17, se presenta una comparación entre el DSC y el cambio de masa obtenido, tanto por la vía convencional de síntesis, como por la vía alternativa. La principal diferencia entre ambos se observa en la presencia de un marcado pico endotérmico (punto 1, Figura 3.17 B), consistente con la fusión del eutéctico (formado durante el TT del material a 700 °C). En ambos casos se observan los eventos térmicos correspondientes a la carbonatación del material (puntos 1 A y 2 B), la fusión del Li_2CO_3 (puntos 2 A y 3 B), y la descarbonatación del material (puntos 3 A y 4 B). Se pueden apreciar sutiles diferencias en las temperaturas en las que dichos eventos ocurren, además de una mayor resolución en los eventos que tienen lugar en el material sintetizado por vía convencional (principalmente en el evento de carbonatación).

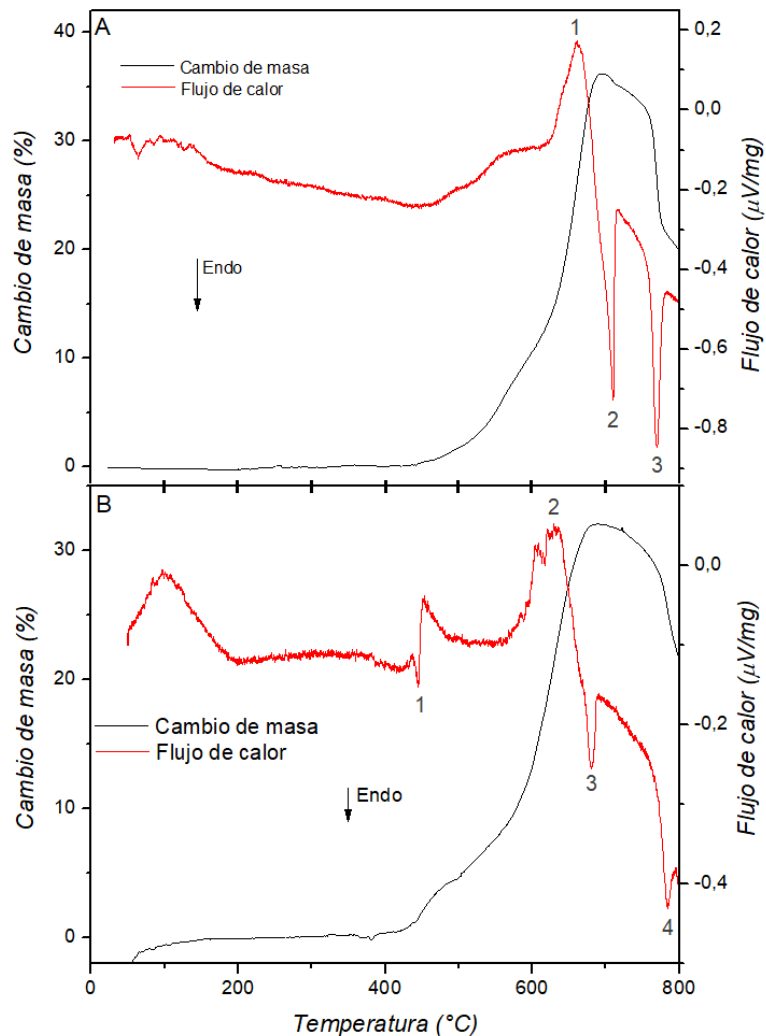


Figura 3.17.- Carbonatación de material base dopado con NaF, a 5 °C/min. A) Síntesis convencional y B) Síntesis alternativa.

3.2.2. Cinética

Para evaluar la cinética de carbonatación, y analizar si hay efectos de la velocidad de calentamiento en el proceso, se realizaron experimentos de análisis térmico utilizando distintas rampas de calentamiento en el rango entre 1 y 20 °C/min. En la Figura 3.18 se presentan las curvas de cambio de masa para los tres materiales estudiados.

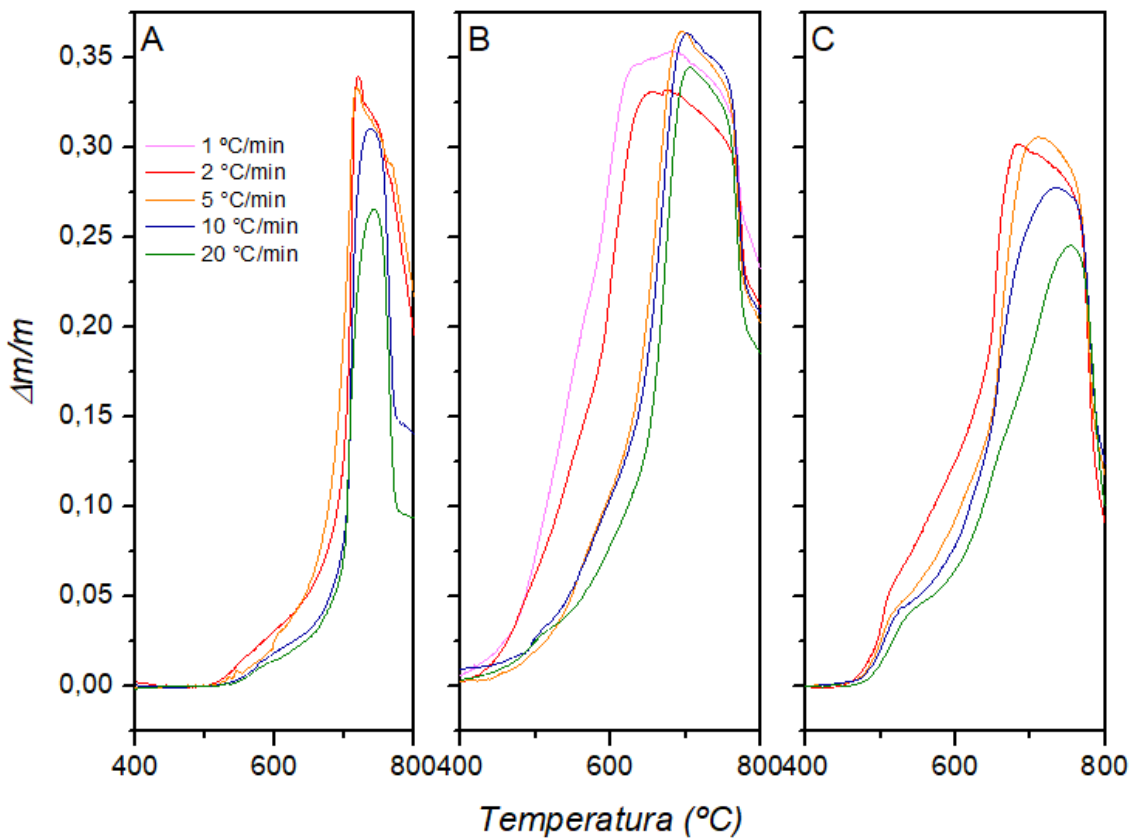


Figura 3.18-. Curvas de carbonatación, a cada una de las rampas estudiadas, de A) Material base, B) Material dopado con NaF, y C) Material dopado con NaNO₂.

Se puede observar que, en los casos del material base y el dopado con nitrito de sodio, las rampas más lentas son las que arrojan mayores grados de carbonatación. En el caso del material base, los valores son cercanos al 35 %, mientras que, para el material dopado con nitrito de sodio, son del 30 %. El material dopado con NaF presenta una capacidad menos dependiente de la rampa, con valores que oscilan alrededor del 35 %. Esto se puede apreciar mejor

comparando los distintos materiales, para cada una de las rampas por separado, en la Figura 3.19. Allí se pone en evidencia el mayor porcentaje de carbonatación obtenido con el material dopado con NaF, independientemente de la rampa de temperatura que se emplee.

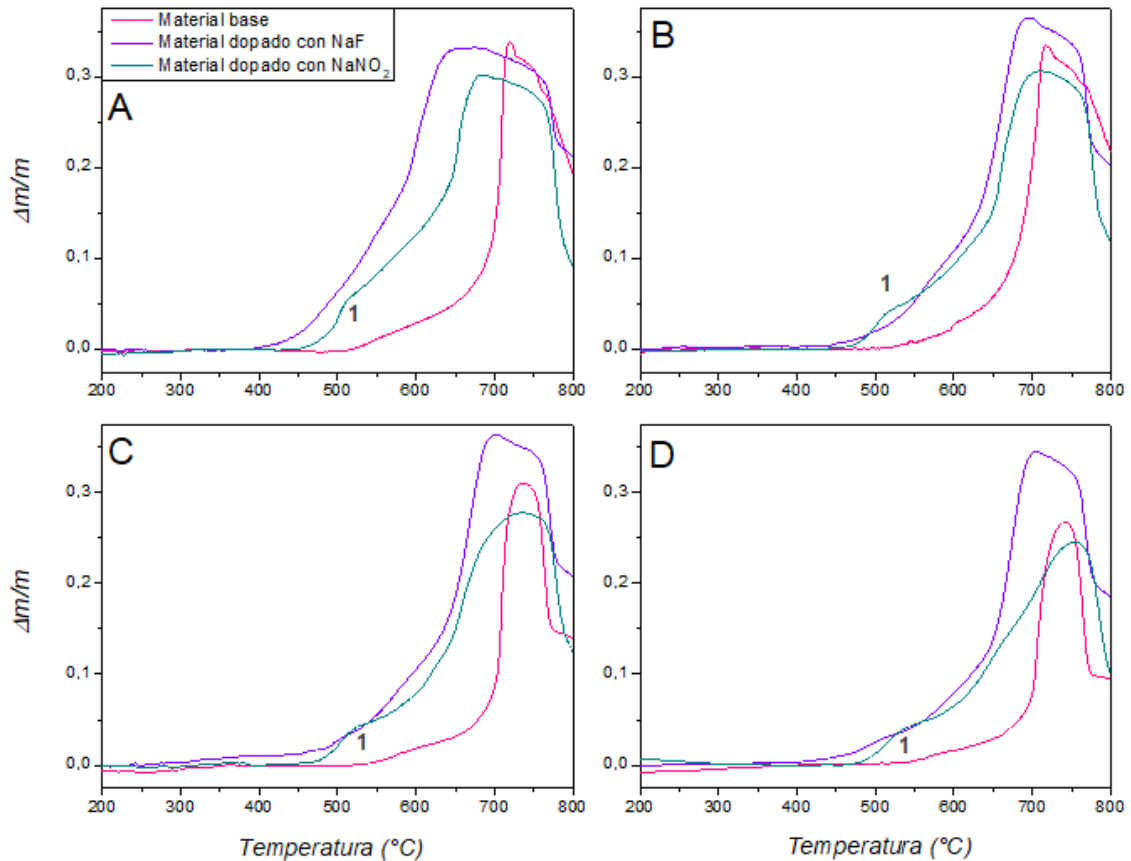


Figura 3.19.- Comparación de la carbonatación de los materiales de estudio con diferentes rampas de temperatura. A) 2 °C/min, B) 5 °C/min, C) 10 °C/min y D) 20 °C/min.

También se pone en evidencia que los materiales dopados comienzan el proceso de carbonatación a menor temperatura que el material base, debido a la aparición de una fase fundida originada en la reacción eutéctica generada entre Li_2CO_3 y Na_2CO_3 . La presencia de esta fase fundida es más evidente para el material dopado con NaNO_2 (esto se puede apreciar en el punto 1 de cada figura). Es claro también en esta figura que, en todos los casos, el material dopado con NaNO_2 es el que presenta menores porcentajes de carbonatación.

Los archivos con los datos obtenidos en DSC-TG fueron tratados en el software del equipo (Linseis) con el objetivo de obtener las curvas de grado de avance de la reacción (alfa, α), a partir del dato de cambio de masa, y también para calcular la derivada de esa cantidad. El procedimiento empleado se detallará a continuación:

1. Se tomó la masa medida y la línea de base, y se las graficó en función de la temperatura.
2. El valor de masa obtenido se dividió por la masa inicial correspondiente a cada caso.
3. Se restó una línea de base suavizada al valor de masa.
4. Se dividió la curva resultante por la capacidad máxima de captura esperada (0,36) para obtener la fracción convertida, o grado de avance. Esto arroja una curva entre 0 y 1.
5. Se derivó la curva resultante (grado de avance) respecto del tiempo.

En algunos casos, la derivada obtenida con el software del equipo resultó ruidosa, imposibilitando una correcta toma de datos. En esos casos, se utilizó una implementación numérica de un método para diferenciar datos con ruido (Chartrand, 2011) para suavizar la curva. Se buscó obtener la mayor suavidad posible, sin alterar los rasgos fundamentales y la altura de los picos de la derivada original. Las curvas obtenidas se presentan en la Figura 3.20.

Las derivadas calculadas son proporcionales a la velocidad de carbonatación de los materiales, y permiten además observar con mayor claridad la presencia de diferentes eventos en el proceso de carbonatación. En el caso del material base, se observa que el proceso ocurre mayoritariamente en un único evento centrado alrededor de los 700 °C. Además, se ve también que la temperatura de máxima tasa de carbonatación no cambia significativamente con la rampa de calentamiento. Esto sugiere que el proceso tiene asociada una energía de activación grande.

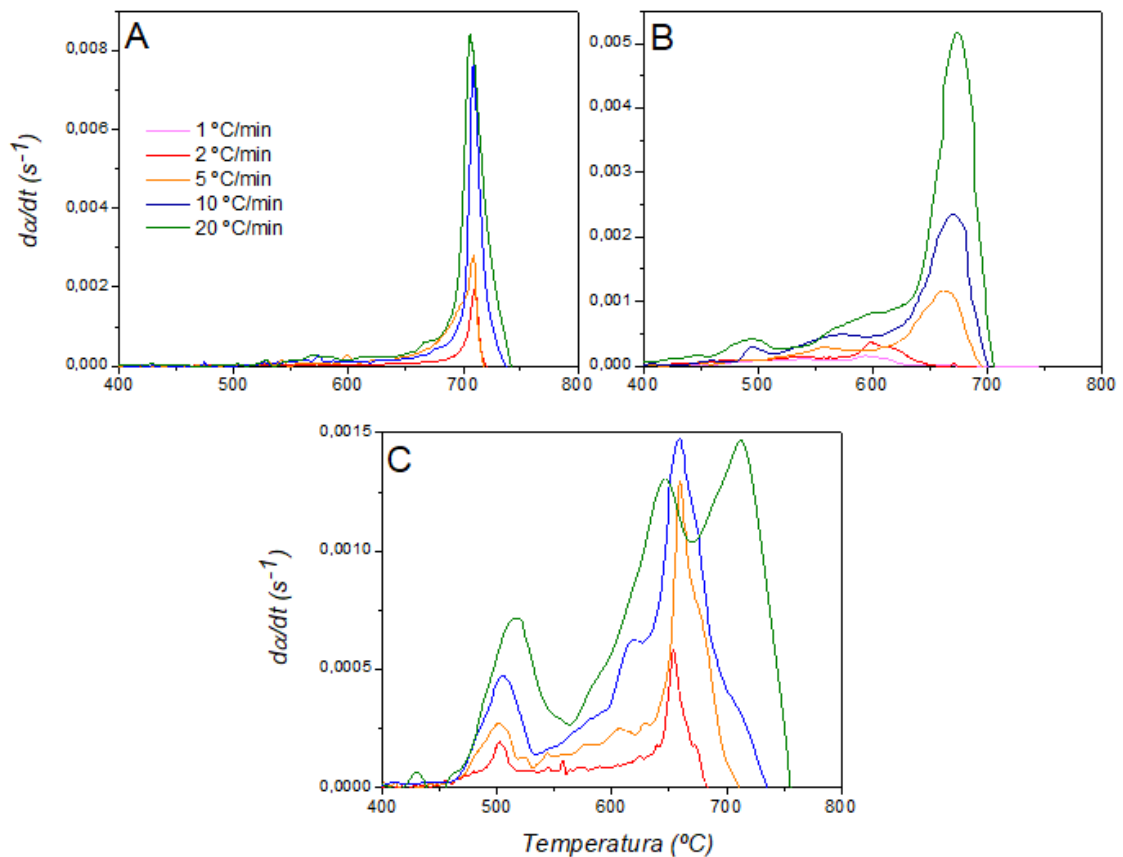


Figura 3.20.- Derivadas del grado de avance de la reacción para A) Material Base, B) Material dopado con NaF, y C) Material dopado con NaNO₂.

Las derivadas de los materiales dopados presentan una mayor estructura. Dependiendo de la velocidad de calentamiento se observan dos o tres eventos de carbonatación diferentes. Esto indica que la carbonatación en estos materiales es más compleja. En el caso del material dopado con NaNO₂, se observa un comportamiento similar para las rampas entre 2 y 10 °C/min, y otro para el caso de 20 °C/min. En el primer conjunto, el proceso principal de carbonatación presenta una tasa máxima alrededor de los 650 °C. En cambio, cuando el calentamiento es rápido, la máxima velocidad de carbonatación ocurre cerca de los 710 °C. Estas diferencias podrían deberse a que las carbonataciones ocurren, o están limitadas por mecanismos diferentes, dependiendo de la velocidad de calentamiento. En los dos casos, sin embargo, se observa un rasgo común que es la presencia de un primer evento de carbonatación con un máximo cerca de los 500 °C, y que se desplaza ligeramente a medida que se usan rampas mayores. Este evento puede

vincularse con la presencia de material fundido originado en la reacción eutéctica, ya que está claramente correlacionado con la señal endotérmica asociada a esa fusión identificada por DSC (Figura 3.13).

Analizando las curvas del material dopado con NaF se observan también dos comportamientos diferentes dependiendo de la velocidad de calentamiento. El proceso principal de carbonatación con rampas lentas (1 - 2 °C/min) tiene un máximo alrededor de los 600 °C, mientras que con rampas rápidas (5 - 20 °C/min) el máximo se sitúa en torno a los 670 °C. Se observa también en los dos casos el pico centrado alrededor de 500 °C asociado a la presencia de material fundido.

En la Figura 3.21 se comparan las derivadas del grado de avance de la reacción para los distintos materiales, para una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

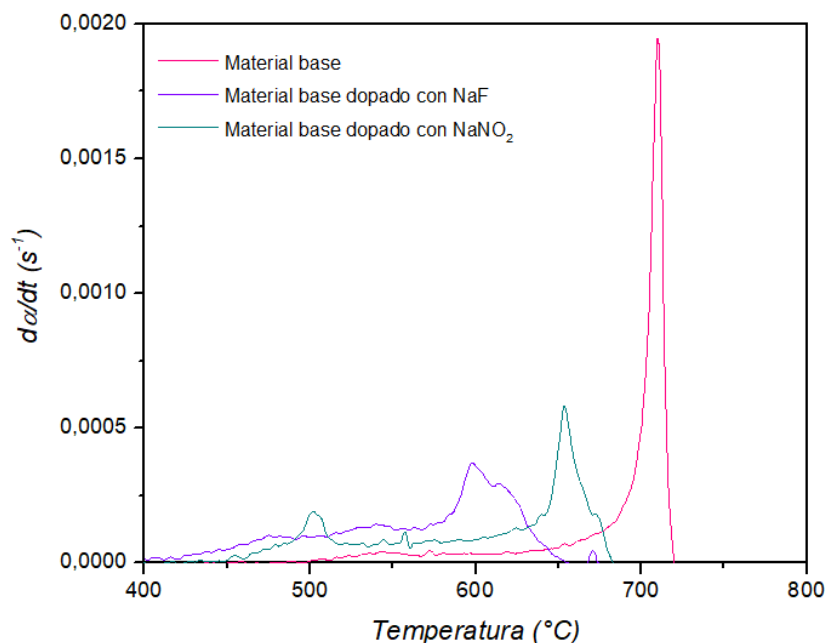


Figura 3.21.- Derivadas del grado de avance de la reacción para los tres materiales, a 2 °C/min.

En esta figura resulta claro que el uso de aditivos disminuye la temperatura de carbonatación, tanto en el inicio como en el punto de máxima tasa. En el caso del NaF el corrimiento hacia temperaturas menores es mayor aún, por lo que los

resultados experimentales sugieren que este aditivo tiene un mejor efecto sobre la cinética de carbonatación que el NaNO_2 . La comparación de las máximas velocidades de carbonatación (altura de los picos) puede resultar engañosa, porque esas máximas velocidades ocurren a distintas temperaturas y estos procesos son térmicamente activados. Por lo tanto, la observación de una mayor altura en el pico del material base no debe interpretarse como una mejor cinética, sino como la consecuencia de que este proceso ocurre a una temperatura mayor a los otros.

Si bien el análisis de las derivadas del grado de avance de la carbonatación mostró que este proceso es complejo e involucra diferentes eventos que ocurren a distintas temperaturas, se aplicó el método de Kissinger (ecuación [6]) a los eventos principales de carbonatación buscando obtener estimaciones de las energías de activación asociadas a esos procesos (Figura 3.22). En el caso del material base las temperaturas de máxima carbonatación, en lugar de aumentar con la rampa de calentamiento, o bien no varían o bien se reducen ligeramente. Este comportamiento, que contradice lo esperado para un proceso térmicamente activado, indica que no es posible aplicar el método en este caso, ya que de hacerlo se obtendrían energías de activación negativas, sin sentido físico. Esto puede ser consecuencia de al menos dos contribuciones:

- 1) Una energía de activación muy elevada, que se traduce en un aumento muy pequeño de las temperaturas de máxima carbonatación con la rampa.

- 2) La contribución no despreciable de procesos de descarbonatación en el material, debido a la cercanía de las temperaturas observadas con la temperatura de equilibrio (dinámico) del proceso de carbonatación.

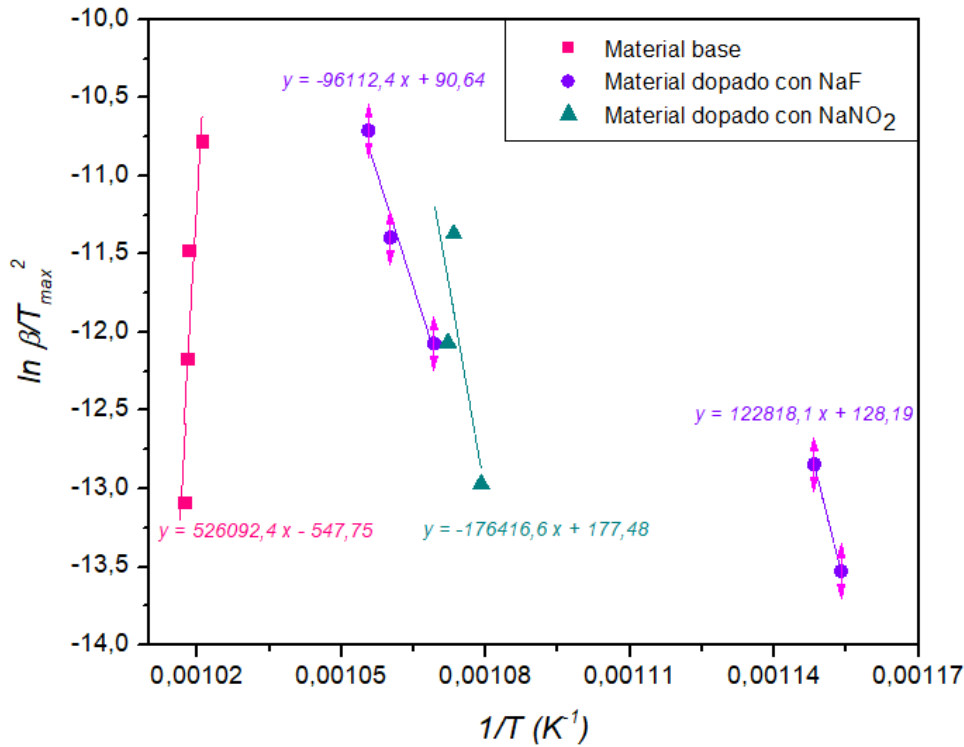


Figura 3.22.- Ajustes lineales del método de Kissinger para los tres materiales.

En el caso del material dopado con NaF, se observan dos conjuntos de datos claramente diferentes en el gráfico de Kissinger, correlacionados con los distintos comportamientos observados a rampas lentas y a rampas rápidas. Realizando un ajuste lineal de cada uno de estos conjuntos de datos se pueden obtener estimaciones muy tentativas de las energías de activación que resultan cercanas a los 1100 kJ/mol (1 - 2 °C/min) y a los 800 kJ/mol (5 - 20 °C/min). Además, las marcadas diferencias en las ordenadas están de acuerdo con la posibilidad de que haya distintos mecanismos operando o controlando la reacción en estos dos conjuntos, como se mencionó anteriormente.

En el caso del material dopado con NaNO₂, solo pudo estimarse la energía de activación asociada a las curvas medidas con rampas entre 2 y 10 °C/min. Se obtuvo una energía del orden de los 1500 kJ/mol, que resulta mayor a las estimadas para el material con NaF. Esto es consistente con las observaciones previas del mejor desempeño cinético del material dopado con NaF. Los valores obtenidos para ambos materiales son del mismo orden de magnitud que los hallados por Grasso et. al. (2018 b) Allí se reporta una energía de activación para

la carbonatación de Li_4SiO_4 sin aditivos de 1468 kJ/mol, similar a las halladas aquí. Estos valores tan elevados podrían estar relacionados con una posible limitación de la carbonatación por un proceso difusional en el sólido, pero también pueden estar asociados a un fenómeno cinético complejo, del cual ya se ha mostrado evidencia mediante las curvas de termogravimetría y calorimetría.

Además, se realizó el tratamiento de los datos, empleando el método isoconvensional para el ajuste cinético (Khawam & Flanagan, 2005)(Khawam & Flanagan, 2006). Este método permite calcular los valores de energía de activación a grados de conversión progresivos (α), sin asumir ningún modelo. Se basa en tomar la ecuación correspondiente a la velocidad de una reacción en estado sólido (ecuación [2]), para luego aplicarle el logaritmo natural, y realizar una ajuste lineal de $\ln (d\alpha/dt)$ vs $1/T$ de la ecuación resultante [16].

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A f(\alpha)) \quad [16]$$

Los resultados obtenidos al aplicar este método carecían de significado físico, y la principal causa es que el mecanismo de la reacción cambia conforme esta avanza. Es sabido que las cinéticas de estado sólido fueron desarrolladas para sistemas homogéneos (Ej. líquidos y gases). A su vez, generalmente se asume que, en la expresión de Arrhenius, tanto A como E_a son constantes. Sin embargo, se ha visto que en reacciones de estado sólido estos parámetros cinéticos pueden variar con el avance de la reacción (α); y estas variaciones se pueden detectar mediante el método isoconvensional. Esto, lejos de estar en contraposición con los principios cinéticos de la química, muestra que las cinéticas de estado sólido son más complejas, y/o suceden en varios pasos, comparado con las reacciones en fase homogénea. Así, la velocidad de formación de producto está controlada por dos o más pasos elementales, cada uno con una energía de activación única. Esta complejidad no está limitada a múltiples pasos químicos, también puede incluir procesos físicos con diferentes E_a , como sublimación, fusión local, adsorción-desorción, difusión de un producto

gaseoso, efectos de tamaño de partícula y morfología, entre otros (Khawam & Flanagan, 2005)(Khawam & Flanagan, 2006). Por lo tanto, al no ser constante la $g(\alpha)$, las rectas resultantes para cada grado de avance no son paralelas como se esperaría. Debido a la complejidad de la reacción que está ocurriendo, el método isoconvensional no es aplicable, imposibilitando el cálculo de la energía de activación por este método.

La Figura 3.23 permite comparar los materiales dopados con NaF, preparados por vía convencional y por vía húmeda. Se observa que los rasgos principales de las curvas son similares, aunque en el caso de la síntesis húmeda, los cambios de masa están corridos un poco a temperaturas más bajas, y la capacidad es un poco menor. Esto significa que la cinética es mejor, y que existe algún proceso que quita algo de eficiencia a la capacidad de captura. La mejora en la cinética de captura podría deberse a que la distribución del aditivo sea más homogénea, dado que no se observaron diferencias significativas en la microestructura de los materiales (Figura 3.15). Esto, posiblemente favorecido por el empleo de una menor temperatura de síntesis.

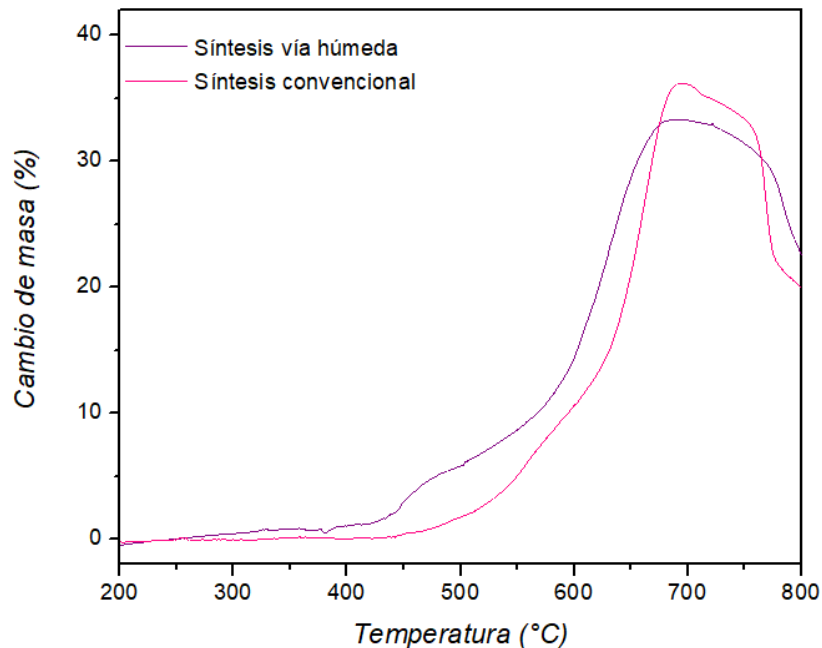


Figura 3.23.- Comparación entre la captura por vía convencional y por vía húmeda.

En la Figura 3.24 se presenta la comparación de las derivadas del grado de avance de la reacción, obtenidas para cada uno de los métodos de síntesis. Una primera diferencia observada entre ambos materiales es el desplazamiento de las curvas hacia temperaturas menores, en el caso del material preparado por vía húmeda. Esto, como se mencionó previamente, es un indicador de una mejor cinética. Además, el mecanismo de reacción del material sintetizado por vía húmeda parece ser independiente de la rampa de temperatura que se emplee. Esto es contrario a lo que se observaba anteriormente, donde a rampas lentas el material se comportaba de una manera diferente, respecto de las rampas más rápidas.

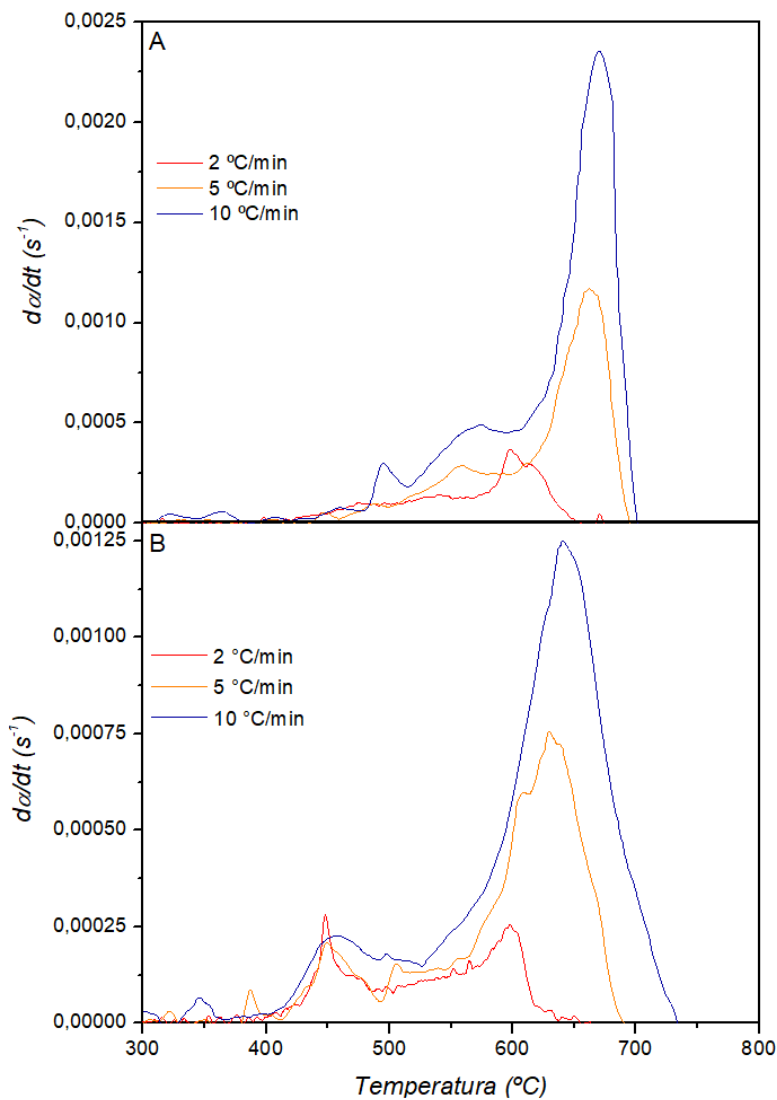


Figura 3.24.- Derivadas del grado de avance de la reacción para el material dopado con NaF mediante A) Síntesis convencional y B) Síntesis alternativa.

Por otra parte, para el caso del material sintetizado por la vía alternativa se hace más evidente la presencia de la fase fundida alrededor de los 450 °C, siendo esto consistente con lo observado en el DSC de la Figura 3.17 B, mediante la aparición de un marcado pico endotérmico.

3.2.3. Ciclado

Con base en los resultados presentados anteriormente, se puede decir que el material dopado con NaF es el que mejores propiedades de captura presenta. Es por este motivo que se decidió realizar un procedimiento de ciclado del mismo a 600 °C, alternando carbonatación (en flujo de CO₂) y descarbonatación (en flujo de He). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.25.

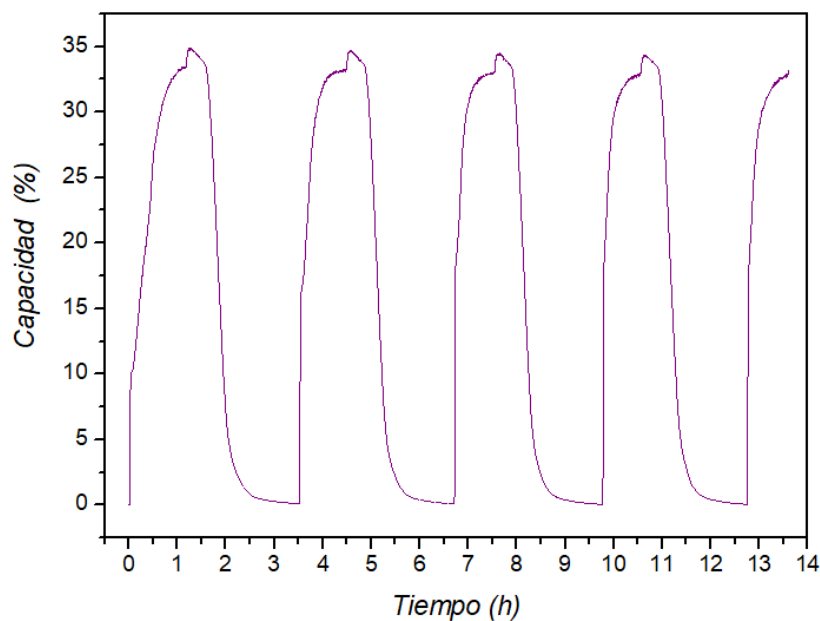


Figura 3.25.- Ciclos de captura y liberación de CO₂ del material dopado con NaF a 600 °C.

La Figura 3.26 muestra de manera más detallada la información obtenida de la Figura 3.25. Allí se puede apreciar que la capacidad de captura del material se mantiene prácticamente invariante con los ciclos de uso, disminuyendo sólo en un 0,6 % su capacidad de absorción en el quinto ciclo de uso. Además, el tiempo que tarda el material en carbonatarse un 50 % disminuye

exponencialmente a medida que el número de ciclos aumenta, por lo que su velocidad de captura es mayor a mayor número de usos. Es decir, se observa una activación del material absorbedor en los primeros ciclos, mientras que la capacidad de captura se mantiene prácticamente constante. Estos resultados resultan promisorios, y muestran que el material es de interés para realizar, a futuro, un estudio completo de la estabilidad del mismo. Esto implica evaluar la evolución de la capacidad y velocidad de captura y liberación de CO₂, con al menos 100 ciclos, para establecer de este modo la viabilidad de aplicación del mismo.

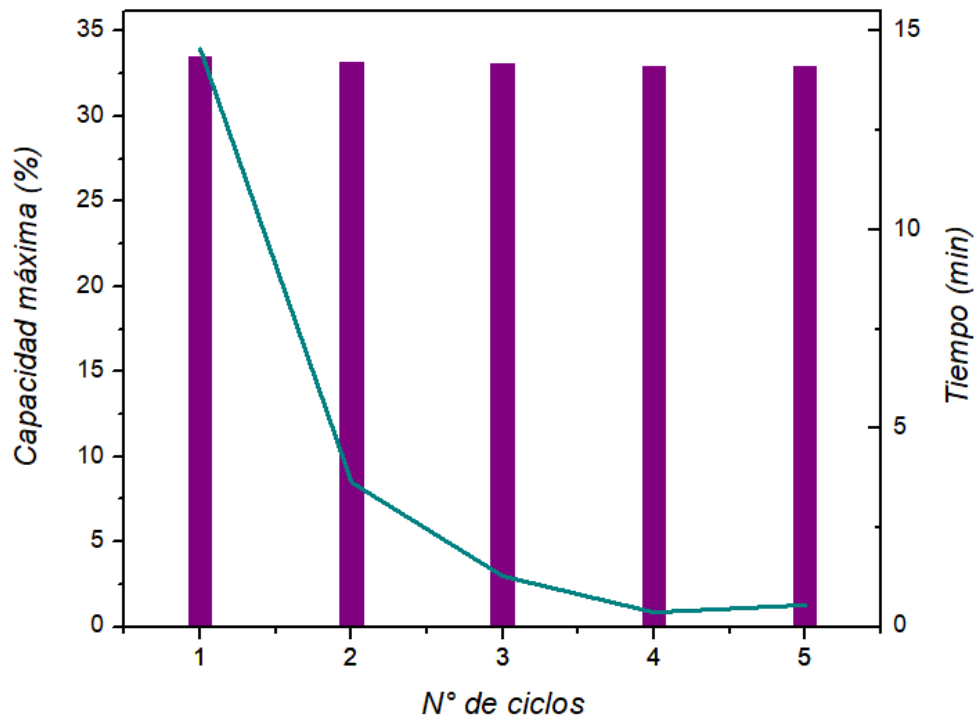


Figura 3.26.- Capacidad máxima (barras) y tiempo en alcanzar el 50 % de captura de CO₂ (línea) como función del número de ciclos.

Capítulo 4

4. Conclusiones

En los últimos años se han incrementado de manera notable los esfuerzos en materia de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Las tecnologías de captura de carbono, en cualquiera de las etapas del proceso de generación de energía, han ganado importancia, aunque la mayoría aún se encuentra en las primeras etapas de desarrollo.

En este trabajo se logró la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de un material capaz de capturar CO₂ post combustión. Además, se sintetizaron materiales aditivados, que mejoran la capacidad de captura respecto del material original. Con el mejor de ellos, se llevó a cabo una ruta de síntesis alternativa y se evaluaron nuevamente las propiedades.

Se comprobó que el agregado de un aditivo al material, forma una fase eutéctica, que facilita la difusión del CO₂ dentro del material, mejorando así su capacidad de captura, y reduciendo la temperatura de carbonatación. El material con aditivo mostró una capacidad de carbonatación que no cambió en pocos ciclos, y una cinética que mejoraba sustancialmente, por lo cual los resultados son promisorios. Queda por explorar aún, la relación óptima entre la cantidad de aditivo empleado, y la cantidad de material capturador formado (Li₄SiO₄). Se debe encontrar una relación de compromiso entre la capacidad de captura del material, y el agregado de aditivo. Además, cuando se emplea NaF como aditivo, se forma LiF que está presente durante la reacción de absorción de dióxido de carbono. Se estima que la presencia de este compuesto podría estar afectando de manera positiva el desempeño del material frente a un flujo de CO₂.

Se obtuvieron valores muy elevados de energía de activación para estos materiales, consistentes con lo reportado en la bibliografía. Sin embargo, se podrían modificar ciertas variables, como el tamaño de grano o el área específica

del material, que se conoce que son parámetros que pueden afectar las propiedades de reacción gas-sólido. Por ello, se propone realizar nuevamente las mediciones, tamizando la muestra a medir, luego de morterearla. Esto reduciría el ruido de las mediciones y se podría estudiar la influencia del tamaño de grano en la capacidad de absorción de CO₂. Además de contar con una granulometría definida, se propone mantener las muestras en una atmósfera controlada, dado que en su exposición al aire la muestra envejece (se pueden adsorber ciertas especies).

Respecto a la síntesis del mejor material por una vía alternativa, aún quedan parámetros por estudiar, como son el área superficial específica y las cinéticas, entre otros. Con los datos preliminares, se puede decir que la síntesis por vía húmeda hace más evidente y limpia la presencia de la fase fundida, separando en temperatura los eventos térmicos que experimenta la muestra durante el calentamiento.

Si bien quedan parámetros por analizar, la evaluación de las propiedades de los materiales cerámicos con lo que se trabajó en esta Tesis es satisfactoria, y los resultados obtenidos son promisorios para llevar a cabo procesos de captura de CO₂ post combustión. En particular, el ortosilicato de litio dopado con fluoruro de sodio es un material de interés para continuar con la investigación.

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mi mamá, por alentarme a cumplir mis sueños, acompañarme en cada paso, incluso a la distancia, y no permitirme bajar los brazos.

A mis amigos de siempre, y a los que me dejó la CEATEN. Sin ellos todo este camino hubiera sido definitivamente más difícil y aburrido.

Al Instituto Balseiro, CNEA, y Universidad de Buenos Aires, por darme la oportunidad de estudiar esta hermosa carrera. A NA-SA por el financiamiento de la beca.

A los directivos, por hacer todo lo posible para que podamos culminar la carrera a pesar de la situación de incertidumbre que se vive actualmente.

A mis directores, Fabiana, Facundo y Laura, por estar siempre dispuestos a ayudarme y enseñarme todo lo necesario para lograr este objetivo.

A Bernardo y Pierre, por su compromiso y buena predisposición para realizar algunas de las mediciones necesarias para el trabajo.

A Jorge, por acceder amablemente a ser jurado de esta Tesis.

A Marcela, por acompañarnos en cada momento, no sólo en cuestiones académicas, sino también personales durante la pandemia.

A Adrián, por caminar a mi lado, tanto en la carrera, como en la vida.

A todos y cada uno de los que, de alguna forma u otra, contribuyeron a que pueda presentar esta Tesis.

Y a la vida, por poner en mi camino esta experiencia tan linda.

¡GRACIAS!

5. Referencias

- Amorim, S. M., Domenico, M. D., Dantas, T. L. P., José, H. J., & Moreira, R. F. P. M. (2016). Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 283, 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.083>
- Bhown, A. S. (2014). Status and analysis of next generation post-combustion CO₂ capture technologies. *Energy Procedia*, 63(650), 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.059>
- Calorimetry & Thermal Analysis, M. Sorai. Wiley 2004
- Chartrand, R. (2011). *Numerical Differentiation of Noisy , Nonsmooth Data*. 2011. <https://doi.org/10.5402/2011/164564>
- Differential Scanning Calorimetry, G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. -J. Flammersheim. Springer, 2003.
- Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, V. Pecharsky, P. Zavalij. Springer, 2009.
- Grasso, M. L., Blanco, M. V., Cova, F., González, J. A., Arneodo Larochette, P., & Gennari, F. C. (2018). Evaluation of the formation and carbon dioxide capture by Li₄SiO₄ using: In situ synchrotron powder X-ray diffraction studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(41), 26570–26579. <https://doi.org/10.1039/c8cp03611j>
- Grasso, M. L., Arneodo Larochette, P., Gennari, F. Estudio cinético del sistema Li₄SiO₄-CO₂ en condiciones isotérmicas. En: Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (2018, San Carlos de Bariloche, Argentina)
- International Energy Agency. *Data and statistics, CO₂ emissions by sectors, World 1990-2018* [en línea]. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/>
- Intrater, J. (2007). Mechanical Alloying and Milling , C. Suryanarayana . *Materials and Manufacturing Processes*, 22(6), 790–791. <https://doi.org/10.1080/10426910701416344>
- Jiang, Y., Sun, Y., Bruno, F., & Li, S. (2017). Thermal stability of Na₂CO₃-Li₂CO₃ as a high temperature phase change material for thermal energy storage. *Thermochimica Acta*, 650, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.01.002>
- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2005). Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. isothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*, 429(1), 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.030>
- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2006). Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(35), 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>
- Lara, Y., Lisbona, P., Martínez, A., & Romeo, L. M. (2009). Energy Procedia Comparative study of optimized purge flow in a CO₂ capture system using different sorbents. *Energy Procedia*, 1(1), 1359–1366.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.178>

- López Ortiz, A., Escobedo Bretado, M. A., Guzmán Velderrain, V., Meléndez Zaragoza, M., Salinas Gutiérrez, J., Lardizábal Gutiérrez, D., & Collins-Martínez, V. (2014). Experimental and modeling kinetic study of the CO₂ absorption by Li₄SiO₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(29), 16656–16666. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.015>
- Lu, J. G., Chen, M. D., Ji, Y., & Zhang, H. (2009). Membrane-based CO₂ absorption into blended amine solutions. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(6), 740–746. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60018-7](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60018-7)
- Mohan, L., Nandhini, B., Kar, S., Keerthiga, G., Shinde, P., Santra, T. S., Shibata, T., & Nagai, M. (n.d.). *CO₂ Nanostructures (a) (b)*. 9500(1), 146–147.
- Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46(1), 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>
- Our World in Data (2020). *CO₂ and other greenhouse emissions*. [en línea] <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy. Springer, 2018.
- Suryanarayana, C. (2004). Mechanical alloying and milling. *Mechanical Alloying and Milling*, 46, 1–472. <https://doi.org/10.4150/kpmi.2006.13.5.371>
- Thermal Analysis in Practice, Fundamental Aspects, M. Wagner. Hanser, 2018
- Wang, K., Zhou, Z., Zhao, P., Yin, Z., Su, Z., & Sun, J. (2016). Synthesis of a highly efficient Li₄SiO₄ ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO₂ capture. *Applied Energy*, 183, 1418–1427. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.105>
- Wang, K., Zhou, Z., Zhao, P., Yin, Z., Su, Z., & Sun, J. (2017). Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents at low CO₂ concentrations. *Applied Energy*, 204(July), 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.072>
- Zaman, M., & Lee, J. H. (2013). Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(8), 1497–1526. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0127-3>