



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

TESIS DE DOCTORADO

DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN LITIO PARA CAPTURA
Y POSTERIOR CONVERSIÓN DE CO₂ EN COMBUSTIBLES
SINTÉTICOS

Tesista
Lic. María Laura Grasso

Director
Dra. Fabiana Gennari
Codirector
Dr. Jorge González

Mendoza, 2020



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS DE DOCTORADO

DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN LITIO PARA CAPTURA
Y POSTERIOR CONVERSIÓN DE CO₂ EN COMBUSTIBLES
SINTÉTICOS

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Tesista

Lic. María Laura Grasso

Director

Dra. Fabiana Gennari

Codirector

Dr. Jorge González

Mendoza, 2020

Agradecimientos

A mis directores de Tesis Doctoral, la Dra. Fabiana Gennari y el Dr. Jorge González, por su acompañamiento y guía durante estos cinco años de trabajo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el financiamiento recibido, el cual posibilitó la dedicación exclusiva a las actividades como estudiante de Doctorado.

A mis compañeros del Departamento de Físicoquímica de Materiales (Gerencia de Investigación Aplicada/CAB/CNEA) que colaboraron conmigo en cualquier situación en la que fuese necesario.

A mi familia por su apoyo en esta experiencia personal y académica.

Índice de contenidos

Resumen	13
Capítulo 1. Introducción General.....	15
1.1 Dióxido de carbono: rol en la naturaleza y contaminante atmosférico.....	15
1.1.1 Dióxido de carbono como gas de Efecto Invernadero	18
1.1.2 Cambio climático: observaciones y predicciones.....	21
1.2 Políticas de control de emisiones de CO ₂ antropogénicas en el mundo y en Argentina ...	24
1.3 Tecnologías para la captura de CO ₂	25
1.3.1 Captura de CO ₂ en diferentes esquemas de combustión	25
1.3.2 Materiales convencionales para la captura de CO ₂	28
1.4 Tecnologías para la conversión de CO ₂	41
1.5 Objetivos generales y específicos	45
1.6 Referencias.....	46
Capítulo 2. Preparación de Muestras y Técnicas Experimentales	56
2.1 Técnicas para la preparación de materiales.....	56
2.1.1 Molienda mecánica de bolas.....	56
2.1.2 Tratamiento térmico	61
2.1.3 Manipulación de los materiales en caja de guantes	63
2.1.4 Estación de carga/ descarga de gases	63
2.1.5 Materiales de Partida	65
2.2 Técnicas de caracterización y estudio de los materiales	67

2.2.1	Difracción de Rayos X de polvos.....	67
2.2.2	Microscopia electrónica de barrido (MEB) con Análisis dispersivo en Energía ..	71
2.2.3	Espectroscopia de Infrarrojo para muestras sólidas	73
2.2.4	Espectroscopia Raman con microscopia confocal	74
2.2.5	Isotermas de Adsorción/Desorción de Nitrógeno.....	75
2.2.6	Análisis térmico diferencial	77
2.2.7	Calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas.....	77
2.2.8	Mediciones volumétricas	78
2.2.9	Software de base de datos termodinámicos.....	79
2.3	Estudio de las propiedades específicas de captura y conversión de CO ₂	80
2.3.1	Termogravimetría.....	80
2.3.2	Cromatografía de gases.....	80
2.3.3	Espectroscopia de Infrarrojo para muestras gaseosas.....	81
2.4	Referencias bibliográficas	83
Capítulo 3. Producción de carbonato de litio a partir del mineral espodumeno		85
3.1	Introducción	85
3.2	Estudio de la extracción de litio a partir de β-espodumeno utilizando un método estado sólido	90
3.2.1	Caracterización estructural y microestructural del mineral.....	90
3.2.2	Preparación de las muestras de β-LiAlSi ₂ O ₆	91
3.2.3	Caracterización estructural y microestructural de las muestras de β-EM y β-ES92	
3.2.4	Análisis de la reactividad de β-LiAlSi ₂ O ₆ con Na ₂ CO ₃	94

3.2.5	Análisis de la reactividad de β -LiAlSi ₂ O ₆ con NaOH.....	97
3.3	Conclusiones Parciales	101
3.4	Referencias bibliográficas	103
Capítulo 4. Estudio de materiales para captura de CO₂: Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄.....		108
4.1	Introducción	108
4.2	Preparación y estudio de los silicatos de litio para captura de CO ₂	111
4.2.1	Preparación del Li ₂ SiO ₃ y Li ₄ SiO ₄ a partir de Li ₂ CO ₃ comercial.....	111
4.2.2	Análisis termodinámico de los sistemas Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ y 2Li ₂ CO ₃ -SiO ₂	112
4.2.3	Estudio térmico de los sistemas Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ y 2Li ₂ CO ₃ -SiO ₂	114
4.2.4	Caracterización estructural de los materiales sintetizados mediante difracción de rayos X	116
4.2.5	Estudio de la reactividad de Li ₂ SiO ₃ y Li ₄ SiO ₄ con CO ₂	119
4.2.6	Estudio cinético del sistema Li ₄ SiO ₄ -CO ₂ en condiciones dinámicas.....	122
4.3	Efecto del almacenamiento prolongado al aire (envejecimiento) sobre las propiedades de captura de Li ₄ SiO ₄	129
4.3.1	Modificación del material por molienda mecánica: caracterización	129
4.3.2	Propiedades de captura de Li ₄ SiO ₄ luego del almacenamiento en aire	132
4.3.3	Estudio de la estabilidad fisicoquímica del Li ₄ SiO ₄ en diferentes atmósferas ..	138
4.3.4	Interacciones entre Li ₄ SiO ₄ y el aire: mecanismo de reacción	145
4.4	Conclusiones Parciales	147
4.5	Referencias bibliográficas	149
Capítulo 5. Materiales para conversión catalizada de CO₂: hidruros complejos de Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄		155

5.1	Introducción	155
5.2	Preparación y caracterización de los hidruros	159
5.2.1	Síntesis en dos etapas: molienda mecánica y tratamiento térmico a alta temperatura y presión	159
5.2.2	Caracterización estructural y microestructural de los materiales	159
5.3	Estudio del comportamiento térmico de los sistemas $Mg_2FeH_6-CO_2$ y $Mg_2NiH_4-CO_2$	161
5.3.1	Estudio dinámico de la interacción entre los hidruros y CO_2	161
5.3.2	Estudio estático de la interacción térmica los hidruros y CO_2	166
5.3.3	Estudio termodinámico de la interacción entre Mg_2FeH_6 y CO_2	174
5.4	Mecanismo de reacción en la conversión de CO_2 en CH_4 utilizando hidruros.....	174
5.5	Efecto de la microestructura sobre la reacción de Mg_2NiH_4 y CO_2	179
5.5.1	Preparación de Mg_2NiH_4 por molienda mecánica.....	179
5.5.2	Caracterización del material obtenido	182
5.5.3	Reacción de formación y descomposición de Mg_2NiH_4 en atmósfera inerte	188
5.6	Comparación de la reactividad frente a CO_2 de las muestras de Mg_2NiH_4	190
5.7	Conclusiones Parciales	195
5.8	Referencias bibliográficas	197
Capítulo 6. Estudio de la interacción entre MgH_2 y Li_2CO_3, como portadores de H_2 y CO_2		203
6.1	Introducción	203
6.2	Estudio del comportamiento mecanoquímico del sistema $MgH_2-Li_2CO_3$	207
6.2.1	Evolución de la fase gaseosa durante la molienda mecánica de $4MgH_2-Li_2CO_3$	208

6.2.2	Estudio estructural y morfológico de los productos sólidos después de la reacción mecanoquímica	210
6.2.3	Análisis del efecto de la relación molar $MgH_2: Li_2CO_3$ en la reacción	216
6.2.4	Estudio de la cinética y el mecanismo de reacción	217
6.3	Estudio del comportamiento termoquímico del sistema $MgH_2-Li_2CO_3$	228
6.3.1	Caracterización de los productos de la reacción térmica	228
6.4	Conclusiones Parciales	233
6.5	Referencias bibliográficas	235
Capítulo 7. Conclusiones finales y perspectivas futuras		238
7.1	Materiales para captura de CO_2	238
7.2	Materiales para conversión de CO_2	240
7.3	Perspectivas futuras	242
Anexo		244
Producción Científica		246
Certificaciones pertinentes		249

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1.1. Ciclo biogeoquímico de carbono.....	16
Figura 1.2. Tendencia anual de la concentración promedio de CO ₂ en el aire registrada en el Observatorio de Mauna Loa.....	17
Figura 1.3. Modelo idealizado del Efecto Invernadero en la atmósfera terrestre	18
Figura 1.4. Contribuciones de los principales gases de Efecto Invernadero a la composición atmosférica.....	19
Figura 1.5. Emisiones de CO ₂ según diferentes actividades humanas.....	20
Figura 1.6. Esquema del proceso de pre-combustión	26
Figura 1.7. Esquema del proceso de post-combustión.....	26
Figura 1.8. Esquema del proceso de oxi-combustión	27
Figura 1.9. Diferentes materiales para captura de CO ₂	28
Figura 1.10. Propiedades deseadas en un material capturador de CO ₂	29
Figura 1.11. Esquema de las etapas de regeneración idealizado de los materiales adsorbedores sólidos	30
Figura 1.12. Principales usos del CO ₂	42
Figura 2.1. Molino Fritsch Pulverisette 6 (A) y los tipos de cámaras utilizadas (B,C)	59
Figura 2.2. Molino SPEX 8000M (A) y cámara de molienda utilizada (B)	60
Figura 2.3. Reactor Parr (A) y horno (B) utilizados para tratamientos a alta presión y temperatura	62
Figura 2.4. Caja de guantes MBraun Unilab utilizada para la manipulación de materiales	63
Figura 2.5. Estación de carga/descarga de gases.....	64
Figura 2.6. Esquema de las conexiones de gases empleados.....	65
Figura 2.7. Portamuestras de DRX ex situ sin domo (A) y con domo (y llave) (B)	68
Figura 2.8. Arreglo experimental para las mediciones de SR-XRPD in situ.....	69

Figura 2.9. Celda de FTIR para sólidos para mediciones en atmósfera controlada (A) y en aire (B)	74
Figura 2.10. Celda de gases para para mediciones de FTIR	82
Figura 3.1. Representaciones de las estructuras cristalinas α (A), β (B) y γ (C)	87
Figura 3.2. Fotografías del mineral en fragmentos (A) y en polvo (B)	90
Figura 3.3. Patrón de difracción (A) y micrografía (B) del mineral en polvo	91
Figura 3.4. Patrón de difracción (A) y micrografía (B) del mineral en polvo	93
Figura 3.5. DSC-TG-MS (A) y patrones de difracción (B) a diferentes temperaturas: 545°C (a), 720°C (b) y 1200°C (c) durante la síntesis de β -ES	93
Figura 3.6. DSC-TG del sistema β -LiAlSi ₂ O ₆ -Na ₂ CO ₃ hidratado en aire	94
Figura 3.7. MS del sistema β -LiAlSi ₂ O ₆ - Na ₂ CO ₃ hidratado en aire	95
Figura 3.8. Patrones de difracción del sistema β -ES-Na ₂ CO ₃ calentado a 370°C (a), 560°C (b) y 800°C (c)	96
Figura 3. 9. DSC-TG (A) y MS (B) del sistema β -LiAlSi ₂ O ₆ -NaOH en aire	98
Figura 3.10. Patrón de difracción (a) y espectro de infrarrojo (b) después de la reacción con NaOH a 400°C	99
Figura 3.11. TG (A), DRX (a) y espectro de infrarrojo (b) (B) del sistema β -LiAlSi ₂ O ₆ -NaOH en CO ₂	99
Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la muestra de β -LiAlSi ₂ O ₆ -NaOH calentada a 400°C en aire antes (a) y después (b) del lavado con agua	101
Figura 4.1. Composición de equilibrio de Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ con relación molar 1:1 (A) y 2:1 (B).....	113
Figura 4.2. Curvas de TG (a) y DTA (b) de las mezclas de Li ₂ CO ₃ -SiO ₂ molidas mecánicamente (MM), mezclados físicamente (MF) y de Li ₂ CO ₃ y SiO ₂ molidas	114
Figura 4.3. Patrones de difracción de SR-XRPD in situ durante la síntesis de Li ₄ SiO ₄	116
Figura 4.4. Patrones de difracción de ex situ durante la síntesis de Li ₂ SiO ₃ a diferentes temperaturas y tiempos.....	117

Figura 4.5. Patrones de difracción de ex situ durante la síntesis de Li_4SiO_4 a diferentes tiempos y temperaturas.....	118
Figura 4.6. Curva de TG (A) de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 durante el calentamiento en CO_2 puro y ciclo de carbonatación/decarbonatación de Li_4SiO_4 (B).....	119
Figura 4.7. Curva de TG a diferentes ciclos de carbonatación (A) y decarbonatación de Li_4SiO_4 a 800°C (B).....	121
Figura 4.8. Imagen de electrones secundarios del Li_4SiO_4 sintetizado (A) y del material después de la carbonatación (B)	122
Figura 4.9. Patrones de difracción SR-XRPD in situ durante la carbonatación a diferentes temperaturas.....	123
Figura 4.10. Refinamiento Rietveld de los patrones DRX (A) colectados durante la carbonatación y evolución de la fracción de masa (B) de Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y Li_2CO_3	124
Figura 4.11. Curva de TG de Li_4SiO_4 de la carbonatación en un proceso no isotérmico e isotérmico (A) y ajuste de los datos experimentales con el modelo de Avrami-Erofeyev (B)	125
Figura 4.12. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 4% en peso (A) y 16% en peso (B) de CO_2 bajo condiciones no isotérmicas	127
Figura 4.13. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 6% en peso de CO_2 bajo condiciones isotérmicas	128
Figura 4.14. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 6% en peso de CO_2 bajo condiciones isotérmicas	130
Figura 4.15. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 en muestras de Li_4SiO_4	131
Figura 4.16. Micrografías de Li_4SiO_4 : L600 (A), L600M (B), L800 (C) y L800M (D)	132
Figura 4.17. Curvas de TG de carbonatación y decarbonatación de L600M envejecido por diferentes días.....	133

Figura 4.18. Ganancia inicial de masa de CO ₂ en L600 y L600M en función del tiempo de envejecimiento: días de envejecimiento (A) y número de aperturas del recipiente contenedor (B)	134
Figura 4.19. Carbonatación (A) y descarbonatación (B) de las muestras L600 y L600M envejecidas a temperatura ambiente	135
Figura 4.20. Micrografías de L600M después de la carbonatación (A) y después de la descarbonatación (B)	137
Figura 4.21. Análisis por EDS de la muestra L600M después de la carbonatación	137
Figura 4.22. Dispositivo experimental utilizado para evaluar el efecto de HR	138
Figura 4.23. Curvas de TG de la carbonatación de L800M y L800M expuesta a HR de 92% durante diferentes tiempos	139
Figura 4.24. Micrografías de L800M después de la exposición a HR 92% por 1 hora (A) y L800M después de 30 ciclos de carbonatación/ descarbonatación (B).....	140
Figura 4.25. Patrón de difracción (A) y espectro de IR (B) de L800M y L800M después de la exposición a HR de 92% por 1 y 5 horas	141
Figura 4.26. Curvas TG de un ciclo de carbonatación/descarbonatación de L800M previamente expuestas a CO ₂ durante 1 y 5 horas a temperatura ambiente.....	142
Figura 4.27. Carbonatación/descarbonatación de L800M y L800M expuesta a 92% de HR a temperatura ambiente: primeros dos ciclos (A) y capacidad de captura de CO ₂ en cada ciclo	143
Figura 4.28. Temperatura máxima para que ocurra el 50% de la reacción frente la composición de CO ₂ en la mezcla de gases (aire) a presión atmosférica (a) e Isotermas de presión-composición (b)	144
Figura 4.29. Composición de equilibrio del sistema Li ₄ SiO ₄ -H ₂ O con relación molar 1:1 (A) y cambio de energía libre estándar de Gibbs en las reacciones de carbonatación (B)	146
Figura 5.1. Patrones de difracción del sistema 2MgH ₂ -Ni (a) y 2MgH ₂ -Fe (b) después de la síntesis en dos etapas	160

Figura 5.2. Imágenes SEM de los hidruros obtenidos Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B)	160
Figura 5.3. Curvas TG durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 en He hasta $500^\circ C$...	161
Figura 5.4. Patrones de difracción de Mg_2FeH_6 (a) y Mg_2NiH_4 (b) después del calentamiento en He hasta $500^\circ C$	162
Figura 5.5. Curvas TG durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 en CO_2 hasta $500^\circ C$.	163
Figura 5.6. Análisis por MS de los productos gaseosos detectados durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B) en CO_2 hasta $500^\circ C$ ($3^\circ C/min$).....	164
Figura 5.7. Patrones de difracción de Mg_2FeH_6 (a) y Mg_2NiH_4 (b) después del calentamiento en flujo de CO_2	165
Figura 5.8. Espectro de infrarrojo de la fase gaseosa de Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B) después del calentamiento a $400^\circ C$ en atmosfera de CO_2	166
Figura 5.9. Espectro de infrarrojo de la fase gaseosa de Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B) después del calentamiento a $400^\circ C$ por 5 horas con diferente relación molar $H_2:CO_2$	168
Figura 5.10. Patrones de difracción después de la reacción entre $Mg_2FeH_6-CO_2$ (A) y $Mg_2NiH_4-CO_2$ (B) a $400^\circ C$ a diferentes tiempos.....	169
Figura 5.11. Micrografías después de la reacción entre $Mg_2FeH_6-CO_2$ a $400^\circ C$ por 10 horas (A) y en detalle (B)	170
Figura 5.12. Micrografías después de la reacción entre $Mg_2NiH_4-CO_2$ a $400^\circ C$ por 10 horas y en detalle (B)	170
Figura 5.13. Análisis EDS de $Mg_2FeH_6-CO_2$ después de 10 horas a $400^\circ C$	171
Figura 5.14. Mapeo composicional de $Mg_2NiH_4-CO_2$ después de 10 horas a $400^\circ C$	171
Figura 5.15. Espectro Raman de $Mg_2FeH_6-CO_2$ y $Mg_2NiH_4-CO_2$ después del calentamiento en condiciones dinámicas y estáticas a $400^\circ C$ por 5 horas	172
Figura 5.16. Espectro de infrarrojo del sistema $Mg_2NiH_4 -CO_2$ después la reacción en condiciones estáticas a diferentes tiempos	173
Figura 5.17. Composición de equilibrio del sistema $4H_2 -CO_2$	175

Figura 5.18. Composición de equilibrio del sistema $Mg_2FeH_6 - CO_2$	176
Figura 5.19. Cambios de presión (a) y de temperatura (b) durante la molienda mecánica de $2MgH_2-Ni$	180
Figura 5.20. Comparación entre la variación de presión y de la temperatura durante las primeras 20 horas de molienda con y sin material	181
Figura 5.21. Difractogramas a diferentes tiempos de molienda y su correspondiente ajuste por el método Rietveld (A) y detalle en el rango de 2θ de $15^\circ-37^\circ$ (B)	183
Figura 5.22. Evolución de la fracción en peso durante la molienda mecánica reactiva de $2MgH_2-Ni$	183
Figura 5.23. Deshidrogenación no isotérmica de la mezcla molida $2MgH_2-Ni$ por 25 y 60 horas	184
Figura 5.24. DSC de la mezcla molida $2MgH_2-Ni$ a diferentes tiempos entre $25^\circ C$ y $400^\circ C$	186
Figura 5.25. Micrografías y mapeo elemental de la mezcla $2MgH_2-Ni$ molida por 5 y 60 horas	187
Figura 5.26. Evolución del tamaño de cristalita durante la molienda de la mezcla $2MgH_2-Ni$	188
Figura 5.27. Espectros de infrarrojo de la fase gaseosa después del calentamiento a $400^\circ C$ de $MM-Mg_2NiH_4$ (a) y $MM/TT-Mg_2NiH_4$ (b) en CO_2 por 5 horas	190
Figura 5.28. Patrones de difracción después del calentamiento de $MM-Mg_2NiH_4$ en flujo de Ar (a) y en atmósfera de CO_2 (b).....	191
Figura 5.29. Espectro Raman después del calentamiento a $400^\circ C$ durante 5 horas en CO_2 de $MM-Mg_2NiH_4$ (a) y $MM/TT-Mg_2NiH_4$ (b)	192
Figura 5. 30. Comparación del comportamiento térmico de ambas muestras de $MM/TT-Mg_2NiH_4$ (a) y $MM-Mg_2NiH_4$ (b)	193
Figura 6.2. Cromatogramas del sistema $4MgH_2-Li_2CO_3$ para CH_4 (A) y H_2 (B) a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación	209

Figura 6.3. Cromatogramas del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ para CH_4 (A) y H_2 (B) a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación	210
Figura 6.4. Difractogramas de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ a diferentes tiempos de molienda (A) y velocidades de rotación (B).....	211
Figura 6.5. Tamaño de cristalita de las fases cristalinas identificadas a diferentes tiempos y velocidades de rotación	212
Figura 6.6. Espectros de infrarrojo de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ después de la molienda a 750 rpm (a) y 1000 rpm (b) durante 720 min.....	214
Figura 6.7. Espectros Raman de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ después de la molienda a 750 rpm (a) y 1000 rpm (b) durante 720 min	214
Figura 6.8. Micrografías de los reactivos de partida MgH_2 (A) y Li_2CO_3 (B) antes de la molienda mecánica	215
Figura 6.9. Micrografías y mapeo composicional del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ a 65 min (A) y 720 min (B) de molienda mecánica.....	216
Figura 6.10. Moles de CH_4 (A) e H_2 (B) formados en función del tiempo a diferentes relaciones molares $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$	217
Figura 6.11. Conversión para CH_4 e H_2 a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación	217
Figura 6.12. Ajuste de los datos experimentales para CH_4 usando los modelos de Avrami-Erofeyev	219
Figura 6.13. Ajuste de los datos experimentales para H_2 usando los modelos contracción geométrica	220
Figura 6.14. R^2 para CH_4 e H_2 a diferentes velocidades de rotación para diferentes ajustes...	222
Figura 6.15. Composición de equilibrio como función de la presión de $2\text{MgH}_2\text{:1Li}_2\text{CO}_3$ (A) y $4\text{MgH}_2\text{:1Li}_2\text{CO}_3$ (B)	224

Figura 6.16. Composición de equilibrio como función de la presión de $1,82\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$: $0,18\text{Mg}$ (A) y $3,64\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3:0,36\text{Mg}$ (B)	225
Figura 6.17. Moles de H_2 formados durante la molienda a 875 rpm de la mezcla $4\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ y MgH_2	226
Figura 6.18. Cromatograma de $\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C a diferentes tiempos y composiciones molares.....	229
Figura 6.19. Espectros de infrarrojo de $\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C a diferentes tiempos y composiciones molares.....	230
Figura 6.20. Difractogramas de $\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C diferentes tiempos y con composición $2\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$ (a, b) y $4\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$ (c, d).....	231
Figura 6.21. Micrografías de $4\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C por 24 horas (A) y el detalle (B)	232
Figura 6.22. Micrografía y análisis EDS del sistema $4\text{MgH}_2-\text{Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C a por 24 horas.....	232
Figura A. 1. Micrografías y distribución del tamaño de partículas a diferentes tiempos de molienda	245
Tabla 1. 1. Ejemplos de materiales capturadores de CO_2	36
Tabla 2. 1. Reactivos químicos utilizados como materiales de partida	66
Tabla 3.1. Métodos reportados para la extracción de litio desde espodumeno.....	89
Tabla 5.2. Cantidades de cada fase a diferentes tiempos de molienda	184
Tabla 5.3. Distribución de tamaños medio de partículas a diferentes tiempos de molienda ..	187
Tabla 6.1. Tamaño de grano en función de la velocidad de rotación.....	212
Tabla 6.2. Proporción de las fases cristalinas de base Mg identificadas en cada muestra	213
Tabla 6.3. Modelos teóricos utilizados para el ajuste de los datos experimentales de CH_4 y H_2	218

Tabla 6.4. Constantes de velocidad para CH ₄ e H ₂ usando el modelo de Avrami-Erofeyev y modelos de contracción geométrica, respectivamente	223
Tabla 6. 5. Valores de conversión de CH ₄ a diferentes tiempos y relaciones molares	229
Tabla 6.6. Proporción de las fases cristalinas identificadas en los ensayos vía térmica.....	231

Resumen

El tema central de esta Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología es el estudio de materiales cerámicos capaces de capturar dióxido de carbono (CO_2) en condiciones de alta temperatura, y la posterior, reutilización del gas como materia prima para la producción de hidrocarburos.

En particular, se llevó a cabo la síntesis de silicatos de litio (metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4)) utilizando carbonato de litio (Li_2CO_3) y óxido de silicio (SiO_2) como materiales de partida. El método de síntesis utilizado implica dos etapas consecutivas: molienda mecánica de bolas y tratamiento térmico. Posteriormente, los materiales obtenidos fueron caracterizados antes y después de la interacción con el CO_2 , utilizando técnicas estructurales (DRX *ex situ* e *in situ* y espectroscopia de infrarrojo) y microestructurales (MEB). La capacidad de captura experimental de cada silicato fue evaluada por termogravimetría (TG), observando un comportamiento superior frente a CO_2 por parte de Li_4SiO_4 en comparación con Li_2SiO_3 .

También se estudiaron aspectos relevantes para la aplicación del Li_4SiO_4 como material capturador de CO_2 : la regeneración tras ciclos de sorción/desorción del gas, y la estabilidad fisicoquímica durante la exposición prolongada al aire a temperatura ambiente. El Li_4SiO_4 presenta una adecuada ciclabilidad, perdiendo un 5% de la capacidad de captura inicial después de 30 ciclos operando a 700°C y en un flujo de CO_2 puro. Por otra parte, el material evidencia ser susceptible a la exposición a la humedad del aire después de largos tiempos, siendo más notorio mientras mayor es el área superficial del material. Si bien, lo anterior disminuye la capacidad de captura del Li_4SiO_4 , puede ser revertido mediante un calentamiento inicial del Li_4SiO_4 a 700°C en gas inerte.

Adicionalmente, para contribuir a la sustentabilidad en la producción del material capturador se estudió un método extractivo de Li_2CO_3 a partir del mineral espodumeno disponible en Argentina. Se determinaron condiciones óptimas para extraer la sal de litio sin la utilización de solventes y a menores temperaturas respecto a lo reportado en la bibliografía.

Respecto a la reutilización del CO₂, se llevaron a cabo ensayos de conversión del gas mediante hidrogenación empleando hidruros metálicos como fuente de hidrógeno y de especies con actividad catalítica. Primeramente, se estudió la interacción entre CO₂ e hidruros complejos (Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄) en condiciones termoquímicas dinámicas y estáticas, obteniendo metano (CH₄) como principal producto. Por otra parte, se evaluó la interacción mecanoquímica entre CO₂ e H₂, utilizando sólidos como portadores de cada gas: carbonato de litio (Li₂CO₃) e hidruro de magnesio (MgH₂), respectivamente. Los resultados obtenidos muestran la formación de mezclas combustibles de H₂/CH₄. Resultados similares, pero con menores rendimientos se obtuvieron al estudiar el sistema MgH₂-Li₂CO₃ bajo condiciones termoquímicas. En este caso, resulta de particular interés el estudio de la conversión del CO₂ portado en un sólido como Li₂CO₃, el cual podría provenir de un residuo de la captura de CO₂ utilizando cerámicos de litio, Li₄SiO₄, por ejemplo.

La presente Tesis proporciona información que contribuye al entendimiento de la aplicación de Li₄SiO₄ como material capturador y sobre el potencial uso del CO₂ capturado para la obtención de productos de valor.

Capítulo 1. Introducción General

En este capítulo se presentan las principales características del dióxido de carbono (CO_2) como compuesto natural y como contaminante atmosférico. Además, se muestran los registros históricos de CO_2 en la atmósfera, las principales fuentes de origen humano, las implicancias sobre los espacios naturales y las predicciones teóricas a lo largo de este siglo.

Luego, se describe al conjunto de tecnologías disponibles para la captura y reciclado de CO_2 , las cuales son consideradas una alternativa para la mitigación de las emisiones de este gas y, en consecuencia, la desaceleración del cambio climático antropogénico. Por último, se presentan a continuación los objetivos de la Tesis.

1.1 Dióxido de carbono: rol en la naturaleza y contaminante atmosférico

El dióxido de carbono es una molécula que forma parte de un ciclo biogeoquímico natural (Fig. 1.1), el cual permite mantener un equilibrio en las cantidades de carbono en la atmósfera, la corteza terrestre, los océanos y la biomasa. Este ciclo puede describirse como una serie de reservorios de carbono en el Sistema Terrestre los cuales están interconectados mediante flujos de materia [1]. El principal reservorio de carbono comprende las rocas en la corteza terrestre en donde este elemento permanece durante millones de años. Las plantas terrestres y el humus también son depósitos importantes de carbono orgánico, pero con un tiempo de permanencia considerablemente menor [2].

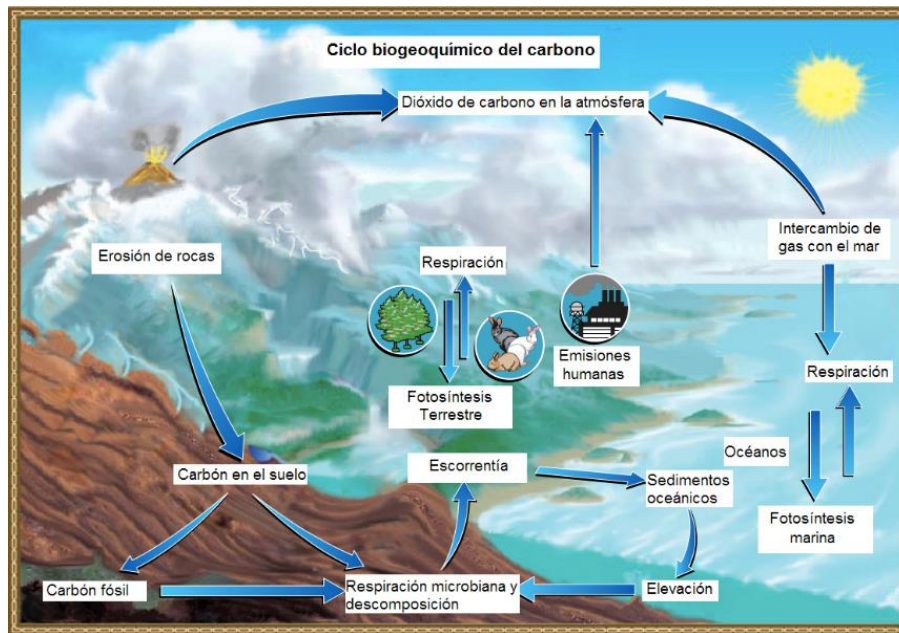


Figura 1.1. Ciclo biogeoquímico de carbono [3]

En este ciclo pueden distinguirse dos dominios [1]. El primer dominio representa grandes flujos de material y cortos tiempos de intercambio (de pocos años, décadas o milenios) entre la atmósfera, los océanos, los sedimentos marinos y la vegetación terrestre, el suelo y las fuentes de agua dulce. El segundo dominio consiste en el carbono almacenado en rocas y sedimentos, los cuales intercambian material mediante emisiones volcánicas, carbonatación de rocas de silicatos, erosión, y la formación de sedimentos en el suelo marino, con tiempos de intercambio del orden de 10 mil años o más.

En la atmósfera, el carbono forma parte del CO₂, metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), otros hidrocarburos, aerosoles de negro de humo y compuestos orgánicos. En particular, los dos primeros se forman por la descomposición microbiana de la materia orgánica [2]. El CO₂ puede ser removido de la atmósfera mediante la fotosíntesis y la fijación del carbono en los tejidos vegetales, y luego, ser devuelto a la atmósfera por la respiración de organismos autótrofos (plantas) y heterótrofos (microorganismos del suelo y los animales), y eventos esporádicos como los incendios forestales [1]. El CO₂ atmosférico también es intercambiado en la superficie de los océanos y en él está disponible como ácido carbónico (H₂CO₃) e iones bicarbonato (HCO₃⁻) y carbonato (CO₃²⁻). Otro sumidero de carbono está representado por la biota

marina (principalmente, fitoplancton), la cual tiene periodos de intercambio de días a semanas.

El normal funcionamiento del ciclo biogeoquímico del carbono contribuye a que no ocurran desequilibrios en el intercambio de materia entre la atmósfera, el suelo y los océanos. Sin embargo, desde los comienzos de la Revolución Industrial (segunda mitad del siglo XVIII), se ha hecho evidente una contribución adicional de carbono dada por las actividades humanas. El incremento de la demanda de energía basada en la combustión de combustibles de base carbono (carbón, petróleo y gas natural), ha desencadenado la emisión de CO₂ en grandes cantidades a la atmósfera. Estas observaciones coinciden con el crecimiento tecnológico, económico y demográfico experimentado en esa época. La concentración promedio de CO₂ atmosférico ha variado desde 280 ppm (en 1750) hasta 409,8 ppm (en 2019) [4]. Esta tendencia creciente en la concentración promedio se observa en la Figura 1.2.

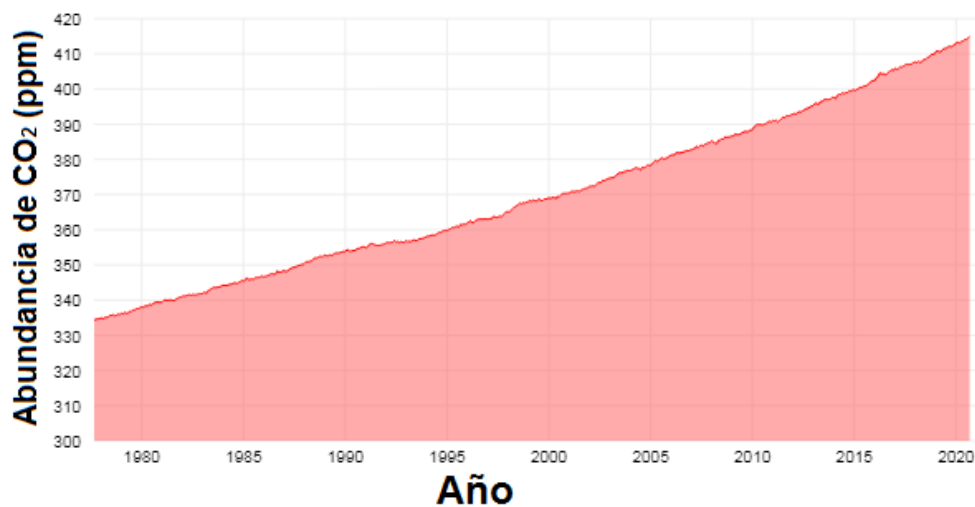


Figura 1.2. Tendencia anual de la concentración promedio de CO₂ en el aire registrada en el Observatorio de Mauna Loa [4]

Las secuencias históricas de la variación de CO₂ atmosférico han podido establecerse debido al desarrollo de técnicas químicas como el uso de los isótopos de carbono ¹²C, ¹³C y ¹⁴C [1]. Esta herramienta se basa en el análisis de la relación isotópica considerando la ocurrencia, abundancia y estabilidad de cada isótopo (por ejemplo, ¹⁴C es una especie

radiactiva que se descompone por la acción de rayos cósmicos). Otras técnicas geoquímicas empleadas son la cuantificación de isótopos de carbono en los anillos de crecimiento de los árboles y el análisis de burbujas de CO₂ atrapadas en testigos de hielo en glaciares.

1.1.1 Dióxido de carbono como gas de Efecto Invernadero

El Efecto Invernadero [5] es un fenómeno natural que permite que las condiciones de temperatura en la Tierra sean propicias para las formas de vida actuales. Sin la ocurrencia de este fenómeno, la temperatura promedio en la superficie terrestre podría alcanzar los 21°C bajo cero o menos. Cuando la radiación solar ingresa a la atmósfera de la Tierra, una parte de ella calienta la superficie y el resto es re-emitida como radiación infrarroja hacia el espacio o es absorbida por los gases presentes en las capas inferiores de la atmósfera (Fig.1.3). Estos gases son llamados de Efecto Invernadero (GEI) e incluyen al dióxido de carbono, metano, vapor de agua (H₂O), óxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y algunos compuestos de naturaleza sintética como los clorofluorocarbonos. La Fig. 1.4 representa la contribución porcentual de cada GEI en la atmósfera.



Figura 1.3. Modelo idealizado del Efecto Invernadero en la atmósfera terrestre [6,7]

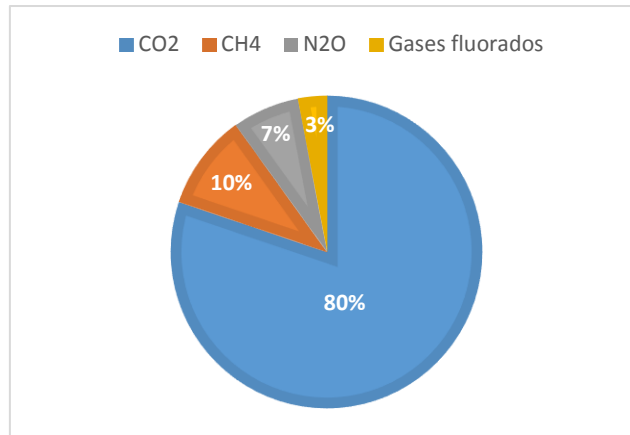


Figura 1.4. Contribuciones de los principales gases de Efecto Invernadero a la composición atmosférica

El incremento de la concentración atmosférica de CO₂ y de otros gases de Efecto Invernadero, representa un problema medioambiental debido a un exceso de calor absorbido por estos gases y, en consecuencia, el incremento de la temperatura promedio de la Tierra.

Las principales contribuciones antropogénicas de CO₂ a nivel mundial están dadas por las siguientes actividades (Fig. 1.5) [8]:

- Medios de transporte (aéreos, terrestres, ferroviario y marítimos): la combustión de combustibles como gasolinas y diésel es uno de los mayores aportes, representando un 33,6% del total de emisiones de CO₂ y el 27,3% de todos los Gases de Efecto Invernadero.
- Producción de electricidad: en 2018, la generación de energía eléctrica domiciliar e industrial representaba un 32,3% del total de las emisiones de CO₂ y 26,3% de todos los GEI (estos porcentajes varían según el tipo de combustible empleado).
- Industria: diversos procesos químicos producen CO₂ por mecanismos diferentes a la combustión. La industria del cemento, metalúrgica de hierro y acero, y otras de síntesis. Esta contribución representa un 15,4% del total de las emisiones y 12,5% de

las GEI. Aquí también se tiene en cuenta la emisión adicional de CO₂ por el uso de la electricidad.

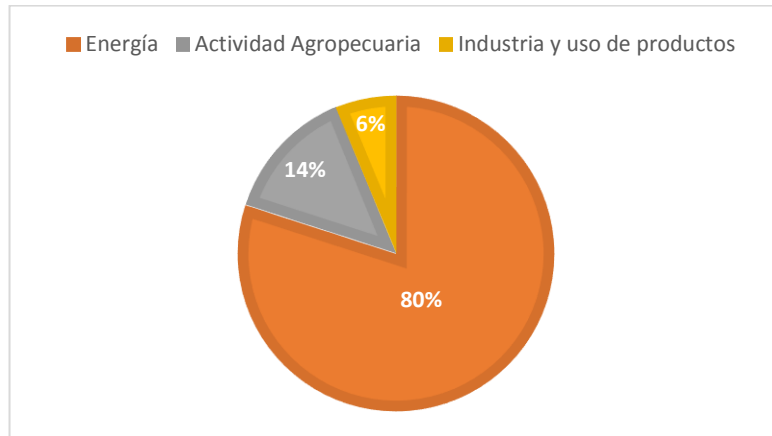


Figura 1.5. Emisiones de CO₂ según diferentes actividades humanas

Adicionalmente, otros gases de Efecto Invernadero pueden tener una contribución de origen humano [6]:

- Metano (CH₄)

Este gas es emitido durante la producción y transporte de carbón, gas natural y petróleo, la actividad ganadera (la digestión del ganado doméstico y almacenamiento del estiércol), algunas prácticas agrícolas, y la descomposición de residuos orgánicos dispuestos en basurales a cielo abierto, rellenos sanitarios y compostaje. Entre el 50-65% del metano proviene de actividades humanas.

- Óxidos de nitrógeno (N₂O)

Estos son emitidos durante la actividad agrícola (aplicación de fertilizantes, algunas prácticas de cosecha, y el manejo del estiércol animal), la actividad industrial (el N₂O como co-producto en la síntesis de ácido nítrico), la ignición de combustibles fósiles y de residuos sólidos orgánicos, y el tratamiento de las aguas residuales (procesos de nitrificación y desnitrificación). A nivel global, el 40% de las emisiones de N₂O se deben a la intervención humana.

- Gases fluorados (hidrofluorados, perclorados, hexafluoruro de azufre, y trifluoruro de nitrógeno)

Son compuestos de origen sintético generados en diversos procesos de la industria química. En general, estas especies son emitidas en pequeñas cantidades, pero debido a su contribución al Efecto Invernadero se considera que tienen un potencial de alto riesgo. Son utilizados como sustitutos de sustancias que agotan la capa de ozono (refrigerantes, propulsores de aerosoles, agentes espumantes, disolventes y retardantes de fuego), y en la fabricación del aluminio y semiconductores. Tienen un tiempo de vida prolongado en la atmósfera (incluso miles de años), y debido a su buena solubilidad pueden distribuirse por todo el mundo.

1.1.2 Cambio climático: observaciones y predicciones

Cuando hablamos de clima nos referimos a un concepto complejo dado por una condición meteorológica característica de un determinado lugar geográfico durante largos periodos y fundada por datos estadísticos. Múltiples factores influyen en un determinado tipo de clima: la temperatura, la presión atmosférica, el patrón de vientos, precipitaciones, humedad relativa, irradiación solar, latitud, altitud, topografía, proximidad a cuerpos de agua y sus corrientes. A su vez, frente a cambios abruptos de estos factores el clima posee la capacidad de adaptarse rápidamente [5].

El cambio climático ha ocurrido siempre a lo largo de la historia geológica y la magnitud de los cambios ha dependido de la escala de tiempo en los que las variaciones se han manifestado. En el año 2013, el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) afirmaba el rol dominante de la actividad humana sobre el fenómeno llamado Cambio Climático Antropogénico, diferenciándolo de aquellas variaciones del clima ocurridas por eventos prehistóricos como el aumento de la actividad volcánica, movimiento de placas tectónicas, fluctuaciones en la órbita terrestre y la actividad solar [9].

Las predicciones obtenidas a partir de modelos climáticos, sirven para conjeturar cómo las emisiones de gases de Efecto Invernadero cambiarán el clima a lo largo de este siglo. Estos modelos son representaciones sobre procesos físicos, químicos y biológicos

que afectan al sistema climático (Modelos de Sistemas Terrestres), cuya precisión se determina por el ajuste con los datos de los registros experimentales. El primer modelo matemático cuantitativo data de 1896, cuando el premio Nobel en Química Svante Arrhenius demostró la sensibilidad de la temperatura de la superficie terrestre a diferentes niveles de CO₂ en la atmósfera (titulado "*On the influence of carbonic acid [CO₂] in the air upon the temperature of the ground*") [7]. Si bien, con este estudio se pudo deducir la sensibilidad del clima a la influencia del CO₂, no se supusieron los efectos perjudiciales sobre el clima.

Actualmente, un gran número de cambios observados en los ecosistemas naturales son atribuidos al Cambio Climático Antropogénico [5]:

- Cambios en las reservas de carbono en el suelo:

Estas variaciones se atribuyen a cómo el aumento de la temperatura global estimula la descomposición microbiana de la materia orgánica. Otro factor que reduciría el contenido de carbono en el suelo es el calentamiento de suelos boreales y húmedales (los cuales poseen un 24% del carbono total del suelo) debido a la liberación de CO₂ a la atmósfera.

- Efecto sobre la agricultura:

Si bien el CO₂ podría actuar como fertilizante estimulando la fotosíntesis y reduciendo así, una fracción de las emisiones de CO₂ antropogénicas en la atmósfera (cuando el contenido de nitrógeno no es limitante), se ha observado que altos niveles de CO₂ pueden disminuir el valor nutricional de los cultivos de alimentos.

- Cambios en las precipitaciones:

Estos cambios han implicado severas consecuencias sobre la producción agrícola y la seguridad alimentaria. La información empírica sostiene que las zonas húmedas están haciéndose secas y que las secas se convierten en húmedas. Se han registrado eventos de lluvias severas e inundaciones frecuentes en el Norte de América, de Europa y Asia, representando pérdidas económicas cuantiosas para los países de la región.

- Cambios en el ciclo hidrológico:

El calentamiento global tiene como manifestación la fusión de cuerpos de hielo en los Polos resultando en el aumento del nivel del mar y la inundación de zonas costeras. Los registros indican que entre 1880 y 1990 el nivel del mar ha aumentado cerca de 80 mm.

Las predicciones hechas por los modelos climáticos anuncian una mayor humedad en la atmósfera conforme aumente el calentamiento global (incremento en los fenómenos de evaporación, transpiración, precipitación y escorrentía en la superficie). Otras consecuencias esperadas son la reducción de la humedad del suelo y sequías extremas.

- Acidificación de los océanos:

A medida que aumenta la temperatura, los eventos de “blanqueamiento” de corales y enfermedades infecciosas en especies marinas se han hecho cada vez más frecuentes. El CO₂ solubilizado en los océanos comienza a reducir las velocidades de calcificación en la formación de arrecifes de coral y organismos asociados a los mismos. Este efecto se debe a la alteración de la química del mar por la disminución del pH. Se estima que entre el 30% y el 40% del CO₂ generado por la actividad humana termina disolviéndose en estos cuerpos de agua. Este es un fenómeno sin precedentes en la historia conduciendo a cambios de gran magnitud en los ecosistemas marinos.

- Efectos sobre los animales:

Como consecuencia del cambio climático se proyecta la prevalencia de eventos como olas de calor, lo cual no solo afecta a la producción agrícola sino a la salud de los animales. Además, las altas temperaturas promueven el desarrollo de enfermedades provocadas por parásitos, la ocurrencia de incendios y epidemias de insectos en bosques. Otro aspecto es la vulnerabilidad de especies animales, lo cual puede resultar en la pérdida de biodiversidad. Un ejemplo de esto último son los cambios en especies de peces y mariscos debido a modificaciones en el genotipo, ciclos vitales (reproducción y migraciones), alteraciones fisiológicas, vulnerabilidad a enfermedades y cambios en las interacciones de la cadena trófica.

En concreto, las consecuencias sobre la salud humana incluyen aspectos sobre la cadena de producción de los alimentos, suministro y deterioro de la calidad del agua,

intensidad en la ocurrencia de eventos extremos, y propagación de enfermedades a través del alimento, el agua y demás vectores.

1.2 Políticas de control de emisiones de CO₂ antropogénicas en el mundo y en Argentina

En 1992, en el contexto de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático, se reconoce la importancia de la problemática ambiental y el compromiso a tomar iniciativas para mitigar sus emisiones conjuntas (CO₂ y otros GEI) [12]. Luego, en 1997 mediante la firma del Protocolo de Kioto se establece la reducción de al menos 5% de las emisiones globales de GEI al año 2012, respecto a los valores de 1990. Si bien se logró la reducción del 8% de los niveles globales de GEI, se considera que estas acciones no pudieron responder a las expectativas iniciales. Con dos Conferencias previas en 2010 (Acuerdo de Cancún) y 2011 (Acuerdo de Durban), en 2015 se elaboró el Acuerdo de París, el cual vinculaba legalmente a 55 países responsables de al menos el 50% de las emisiones globales de GEI. Además, se estableció como nuevo límite la variación máxima de 2,7°C de la temperatura para 2100.

Según las estadísticas del año 2018, los principales países emisores de CO₂ fueron China, Estados Unidos, India, Federación de Rusia y Japón. En el caso local, Argentina registró en 2017 emisiones de CO₂ por 200 millones de toneladas anuales (equivalentes a 4,5 toneladas/persona sobre la base de una población de 44.072.000 aproximadamente) [8].

Argentina ha ratificado el Acuerdo de Kioto y de París por ser parte de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático [11] y responde a las obligaciones asumidas en materia de informar los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero, programas nacionales que traten medidas para mitigar y facilitar la adecuada adaptación al cambio climático, y la presentación de informes periódicos. Además, en el marco de la Ley de Presupuestos Mínimos de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático Global (N.º 27520) presenta un plan de acción que incluye cambios respecto a la energía como el uso de fuentes renovables no productoras de CO₂ dado la gran dependencia de la matriz energética de Argentina a los combustibles de base carbono: gas natural (56%), petróleo (31%) y carbón mineral (1%) al 2016.

Frente a la urgente demanda de herramientas eficientes para la mitigación de las emisiones de CO₂, diferentes estrategias tecnológicas están siendo desarrolladas y adoptadas para este fin. Entre las herramientas que están siendo implementadas se incluyen tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (*CCS, carbon capture and storage*), tecnologías de captura y conversión de carbono (*CCU, carbon capture and utilization*), procesos más eficientes en el uso de la energía, el uso de energías renovables (como la solar, eólica y biomasa) y la bioingeniería (como la forestación).

1.3 Tecnologías para la captura de CO₂

Para tratar la separación de CO₂ debe considerarse si la remoción del gas será en la chimenea de una planta de producción de energía, en pozos de gas natural o desde la corriente de los gases de combustión. Cada procedimiento será distinto y dependerá de las diferentes condiciones de composición de gases, presiones parciales y temperatura [12].

1.3.1 Captura de CO₂ en diferentes esquemas de combustión

Los diferentes esquemas de combustión son:

- Pre-combustión

En este esquema el combustible (usualmente gas natural o carbón) es tratado antes de la combustión. Para el carbón, implica una gasificación (entre 30 y 70 atm) en una baja presión de oxígeno (sub-estequiométrica) formando gas de síntesis o *syngas* (mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂)) [13, 14]. Luego, en un reactor catalítico el *syngas* reacciona en presencia de vapor de agua mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (*WGS, water gas shift reaction*) para convertir CO a CO₂, y formar más H₂. Por otra parte, cuando se utiliza gas natural como combustible, el gas metano (principal componente) es reformado a CO₂. La concentración de CO₂ en este proceso es alta (entre 25% y 35%) y ocurre a altas temperaturas (250°C-450°C) [12]. En la Fig. 1.6 se representa esquemáticamente el proceso de pre-combustión.

De esta manera, también es posible producir H₂ puro, el cual en su reacción con el aire es utilizado como combustible para obtener energía [12].

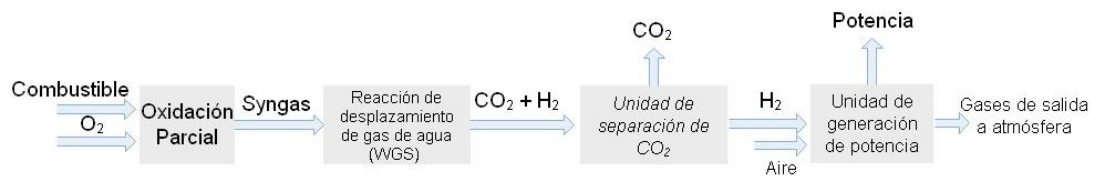


Figura 1.6. Esquema del proceso de pre-combustión (Adaptado de [12,14])

- Post-combustión

En este proceso la separación de CO_2 es directa en la corriente de gases de combustión de procesos industriales como el quemado en aire de combustibles fósiles, biomasa y gas natural (Fig. 1.7). En estas condiciones de combustión, la concentración de CO_2 es baja (entre 7-8% al quemar gas natural y entre 13-15% al quemar carbón) con una presión total cercana a 1 atm y en general, contiene otros componentes como nitrógeno, óxidos de azufre y vapor de agua [12, 14]. Debido a esto para la separación de CO_2 de la corriente de combustión se deben tratar grandes volúmenes de gas, aumentando los costos de instalación y de operación [14].

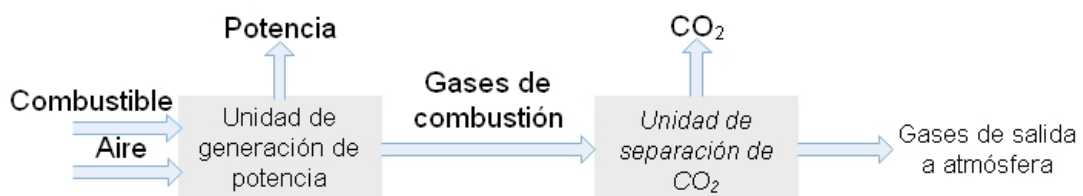


Figura 1.7. Esquema del proceso de post-combustión (Adaptado de [14])

- Oxi-combustión

Este proceso permite separar el CO_2 de los gases de combustión o modificar la combustión para alcanzar mayores presiones parciales de CO_2 en la corriente de salida [14]. El combustible se quema en una atmósfera rica en O_2 mezclado con un gas de reciclado de combustible (Fig. 1.8). Esta reacción resulta en una corriente de gas principalmente compuesta por CO_2 y H_2O , a una temperatura muy alta. La concentración

de CO_2 en la corriente de salida varía entre 70-98% dependiendo del combustible utilizado [13]. Como resultado es posible reducir los costos en la captura del gas de carbono debido a la reducción de los volúmenes de gas a tratar, la elevada concentración de CO_2 y al evitar la formación de NO_x a partir del aire. Sin embargo, la oxi-combustión presenta como limitaciones la necesidad de usar materiales resistentes a las altas temperaturas, el incremento de los costos debido a la recirculación del gas de reciclado y la operación de la unidad de separación por condensación [14].

La tecnología de oxi-combustión forma la base de las “plantas de emisión cero” las cuales son consideradas más promisorias que las de postcombustión. La primera planta piloto para captura de CO_2 usando oxi-combustión opera en Alemania (*Schwarze Pumpe* de la compañía *Vattenfall*) desde 2008 [16].

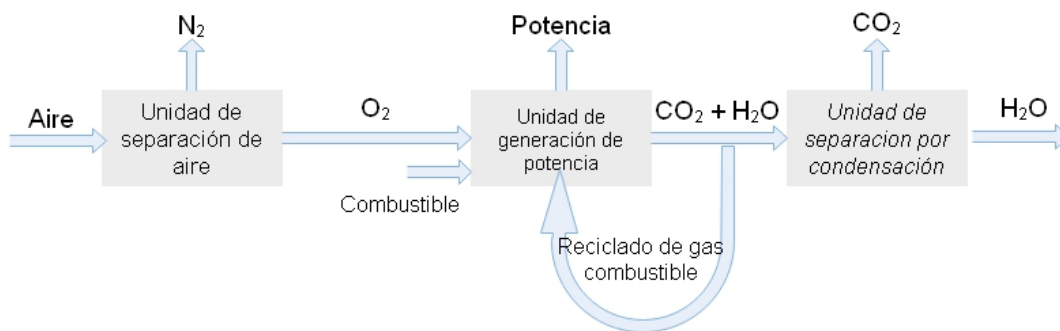


Figura 1.8. Esquema del proceso de oxi-combustión (Adaptado de [14])

De la comparación de los tres procesos anteriores, la pre-combustión es principalmente aplicable a las plantas de gasificación de carbón, mientras que los otros dos procesos son más adecuados para las plantas de carbón y gas natural [13].

También existe otro proceso de combustión alternativo específico para la separación de CO_2 de los otros gases llamado bucle químico (*chemical looping*). Consiste en la combustión indirecta, en donde el combustible es quemado sin entrar en contacto directo del aire. Se utiliza como “conductor de oxígeno” a un óxido metálico (basados en Fe, Mn, Cu, Ni y Co). Los productos finales son CO_2 y H_2O , pudiendo remover a este

último por condensación. Este proceso tiene como principal ventaja la obtención de CO₂ puro separado de N₂ y O₂ [17].

1.3.2 Materiales convencionales para la captura de CO₂

Se han reportado muchas opciones para la separación de CO₂ las cuales incluyen procesos de absorción usando un líquido, adsorción en un sólido, criogénesis, el uso de membranas y el secuestro en minerales. Según el esquema de combustión y el fenómeno por el cual el material captura el CO₂, podemos mencionar los siguientes materiales capturadores:

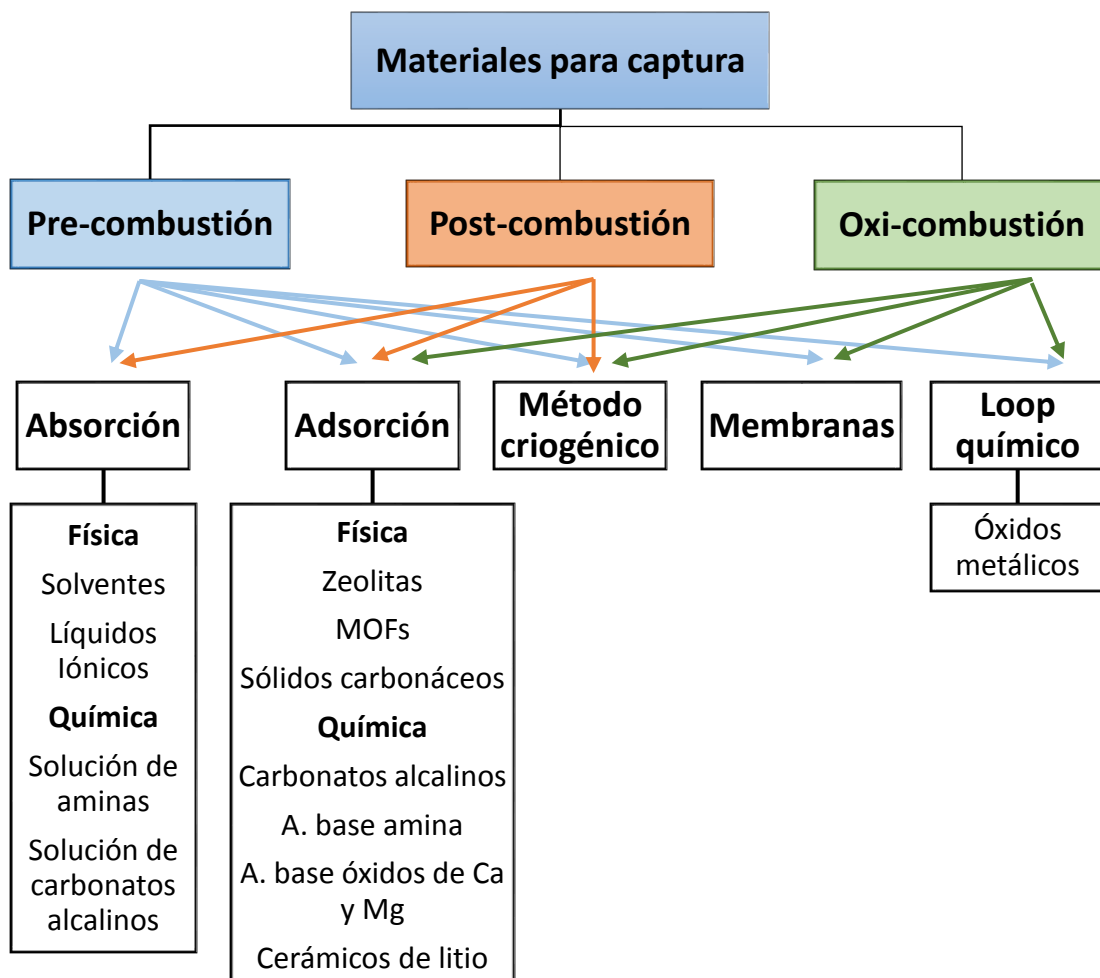


Figura 1.9. Diferentes materiales para captura de CO₂ (Adaptado de [12,15])

Las propiedades buscadas en un material para la separación de CO₂ son (Fig. 1.10): una elevada selectividad hacia CO₂, gran capacidad de captura, un bajo calor de ab/adsorción, fácil reciclabilidad, gran estabilidad térmica y química, resistencia al agua e impurezas, una rápida cinética durante la captura/liberación de CO₂, y bajo costo [18].

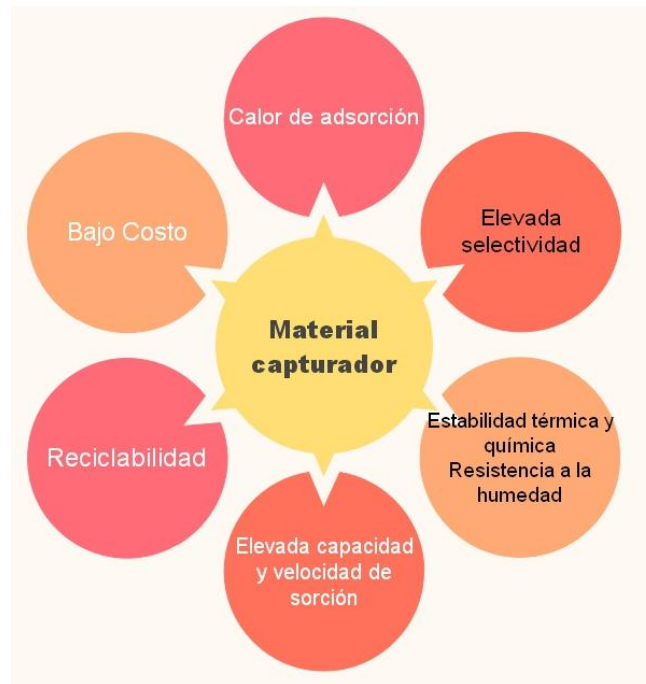


Figura 1.10. Propiedades deseadas en un material capturador de CO₂ (Adaptado de [15])

La regeneración de un material es un aspecto importante en las aplicaciones de captura de CO₂, ya que la cantidad de energía necesaria para la desorción del gas es clave en la factibilidad económica de todo el proceso. Por ello, los materiales empleados deben demostrar estabilidad durante largos periodos de captura y liberación del CO₂ bajo condiciones operativas de escala industrial [19].

Cuando el material ab/adsorbedor ha completado la etapa de captura (el cual puede presentarse empacado en una columna o en un lecho fluido), debe ser regenerado mediante algún procedimiento como variaciones de temperatura (TSA, *Temperature swing adsorption*), de presión (PSA, *Pressure swing adsorption*) o la aplicación de vacío

(VSA, *Vacuum swing adsorption*). En el primer caso, el material captador es calentado gradualmente para promover la desorción del gas hasta alcanzar una temperatura máxima en donde no se eluyan más moléculas de gas. Luego, se realiza una purga con N_2 (u otro gas inerte) y se deja enfriar (Fig. 1.11 a). En el caso de la variación de presión (PSA) o aplicación de vacío (VSA) (Fig. 1.11 b y c), la corriente de alimentación se interrumpe para reducir la presión y así, liberar el CO_2 del material, acondicionándolo para un nuevo ciclo [14, 19].

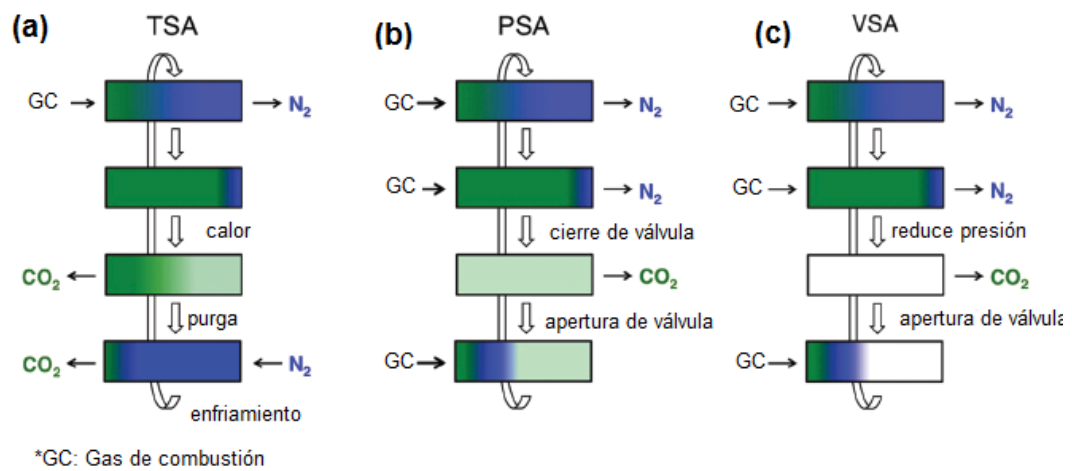


Figura 1.11. Esquema de las etapas de regeneración idealizado de los materiales adsorbentes sólidos (Adaptado de [19])

A su vez, los materiales para captura de CO_2 pueden clasificarse según el rango de temperatura ideal de operación:

- Materiales de baja temperatura (menor a $200^\circ C$)

En este grupo de materiales podemos encontrar a ciertos solventes disponibles en forma comercial como SelexolTM, PurisolTM, RectisolTM, Ipexol-2TM, FluorTM, SufonolTM y MorphosorbTM. Estos materiales han sido utilizados industrialmente desde hace 50 años en la remoción de CO_2 para la purificación del gas natural. Si bien estos materiales tienen elevadas capacidades de captura, bajos calores de absorción, y no son corrosivos con el

equipamiento, presentan un elevado costo y requieren cuidados extras para su descarte final [20].

Los líquidos iónicos (*ILs*, *Liquid Ionics*) son sales orgánicas con elevados puntos de ebullición y que pueden absorber CO₂ a baja temperatura [12,20]. Si bien la capacidad de captura de los *ILs* es proporcional a la presión parcial de CO₂, son poco selectivos a CO₂ y tienen bajas velocidades de absorción debido a su carácter viscoso. Estas limitaciones se han podido mejorar al modificar los *ILs* por funcionalización con grupos aminos [12].

Otra tecnología madura para la captura de CO₂ es el uso de aminas en solución acuosa (usualmente de 25-30% p/v). Estas han sido empleadas en sistemas de post-combustión industriales para la remoción de CO₂ y H₂S en los últimos 60 años. Sin embargo, el uso de aminas para la captura de CO₂ presenta como desventajas el elevado costo en la energía de regeneración, la corrosión de la infraestructura y la degradación química por la presencia de vapor de agua, O₂, SO_x y NO_x [12]. Una estrategia empleada para mejorar la eficiencia de estos materiales es utilizar mezclas de aminas primarias y secundarias para mejorar la cinética de absorción de CO₂ y el uso de aminas ternarias con menores calores de regeneración [15, 18].

Adicionalmente, para evitar los problemas observados al utilizar soluciones de aminas, se estudió el uso de adsorbentes sólidos modificados con aminas. En comparación con las primeras, éstos requieren menor costo de inversión, bajas presiones en la corriente gaseosa y menor energía de regeneración. Se ha reportado la modificación de estos materiales utilizando métodos de impregnación, inserción posterior a la síntesis y condensación directa [21]. En él también se incluyen estudios de dispersión de las aminas en diferentes soportes como sílice [22-24], arcillas (montmorillonita y bentonita) [25-27], zeolitas [28-31], y MOF [32,33].

También se encuentran disponibles varios procesos de absorción de CO₂ basados en soluciones de amoníaco. El diseño de los mismos difiere en las condiciones de operación (concentración del solvente, temperaturas del líquido y la corriente gaseosa, y la presión). Este método presenta ventajas como una elevada capacidad de captura de CO₂, bajo costo y bajos requerimientos de energía para la regeneración del solvente. Sin

embargo, la elevada presión de vapor del amoníaco conduce a la pérdida de líquido absorbedor [18].

Otro miembro de este grupo de materiales son las zeolitas, las cuales son aluminosilicatos (naturales o sintéticos) con una carga eléctrica dada por la sustitución parcial de Si con Al (u otros metales) y el balance por cationes intercambiables (como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) en la estructura interna porosa [21,34]. La adsorción de CO_2 en las zeolitas depende de las propiedades electroestáticas de éstas, disminuyendo la interacción al aumentar la temperatura. Otras desventajas de las zeolitas en la captura de CO_2 es su reducida selectividad en comparación con otros gases como N_2 , CH_4 y H_2O [34], y su degradación en presencia de humedad lo cual posteriormente implica temperaturas cercanas a 300°C para su regeneración [35].

Los *MOFs* (*Metal-organic Frameworks*) han sido ampliamente utilizados para la separación de gases como CO_2 . Las aplicaciones industriales de los *MOF* en almacenamiento de gases, separación y catálisis se atribuyen a su robustez, gran estabilidad térmica y química, elevadas áreas superficiales internas (superiores a $5000 \text{ m}^2/\text{g}$), grandes volúmenes vacíos (de 55- 99% del volumen total), y bajas densidades (de $0,21$ a $1 \text{ g}/\text{cm}^3$), las cuales pueden conservarse después de remover las moléculas gaseosas de sus poros [12,19]. Sin embargo, presenta desventajas como la débil interacción entre CO_2 y el *MOF* (van der Waals), lo que condiciona su uso a bajas temperaturas (menores a 40°C) y su elevado costo [18]. Por otra parte, estos materiales presentan una gran capacidad de captura a altas presiones parciales de CO_2 , debido a que aumenta el contacto con la superficie del *MOF* y el gas [19].

Otro grupo de capturadores de baja temperatura son los compuestos carbonáceos en donde se incluye al carbón activado, grafeno y nanotubos de carbono. Son considerados muy prometedores para la captura de CO_2 debido a su alta área superficial, versatilidad a la funcionalización y modificación de estructura de poro, relativa fácil regeneración y resistencia a la humedad [12,21]. Sin embargo, la interacción con CO_2 es muy débil lo cual lo hace sensible a la temperatura y de pobre selectividad. La caída en la capacidad del material ha sido observada entre 50 y 120°C . Uno de los aspectos que influyen en las propiedades de estos materiales es la estructura y tamaño de poro, por lo que el diseño de materiales con gran volumen de poros es importante para alcanzar

una alta capacidad de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente [36]. Otros trabajos han demostrado la mejora significativa en las propiedades de estos materiales introduciendo grupos funcionales nitrogenados (diciandiamida, quitosano y HNO₃) en sus estructuras y tratamientos de activación química o térmica. Estos materiales dopados muestran altas velocidad de adsorción de CO₂ y elevada selectividad para la separación CO₂/N₂, y facilidad en la regeneración [37].

Dentro de los materiales carbonáceos el carbón activado ha sido empleado para procesos de post- y pre- combustión [18]. Adicionalmente, el grafeno es atractivo como material para captura de CO₂ debido a su bajo costo, pero presenta como desventaja la baja afinidad frente al gas y reducida área superficial. Estos problemas se han logrado mejorar aplicando diferentes tratamientos: exfoliación o formación de nuevas superficies [39], funcionalización [40,41] y síntesis de materiales híbridos (utilizando Mn₃O₄, quitosano, sílice y Pd) [42-44]. Si bien estos materiales tienen potencial para las aplicaciones de captura de CO₂, requieren un tratamiento previo para su producción y activación de elevados costos [21].

Por último, las soluciones de carbonatos alcalinos (Na₂CO₃ o K₂CO₃) presentan altas capacidades de adsorción, bajo costo y abundancia [12,20,21]. En particular, soluciones de K₂CO₃ (20-40% p/v) son usadas en la escala piloto en plantas de gas natural y de carbón [12]. Estos carbonatos también pueden emplearse en procesos de adsorción a temperaturas inferiores a 200°C como materiales sólidos [45,46]. En general el rango de temperaturas de captura para estos materiales es entre 50°C y 100°C. Las desventajas de estos materiales son la baja velocidad de captura, pobre selectividad, reducida durabilidad y rango limitado de temperatura. Como alternativas a mejorar las propiedades de captura de los carbonatos alcalinos surge la dispersión sobre soportes porosos como Al₂O₃, carbón activado, TiO₂, SiO₂, MgO, y ZrO₂. De esta manera es posible incrementar el área superficial y la porosidad del material adsorbedor [21].

- Materiales de temperatura intermedia (entre a 200°C y 400°C)

El óxido de magnesio (MgO) reacciona con CO₂ para formar MgCO₃ en el rango de temperaturas de 200°C-400°C, pudiendo ser regenerado a relativas bajas presiones (~1 atm) y a 500°C [21]. Sin embargo, presenta una moderada capacidad de adsorción, bajas

velocidades de reacción y pérdida de área superficial durante la regeneración del material. Las mejoras de estos aspectos se han logrado al disminuir el tamaño de partículas [47], la síntesis de MgO poroso [48,49], la dispersión de nanopartículas de MgO sobre soportes porosos [50,51], la modificación mediante carbonatos o nitratos alcalinos [52-55] y la preparación de mezclas de óxidos [56,57].

En este grupo también podemos mencionar los *LDH* (*Layered double hydroxide*). Estos compuestos pertenecen a un gran conjunto de arcillas aniónicas o básicas que suelen ser identificados como compuestos tipo hidrotalcita. Estas estructuras son representadas con la fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$, donde M^{2+} es un catión divalente como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} o Mn^{2+} ; M^{3+} es un catión trivalente como Al^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} ; y A^{m-} es un anión intercalado como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- u OH^- [58]. En general, los *LDH* poseen elevadas áreas superficiales, abundantes sitios básicos y estabilidad térmica entre 200°C y 400°C. Sin embargo, su capacidad de captura es baja en comparación con otros adsorbentes de temperatura intermedia [59]. Diferentes estudios se han realizado para mejorar las propiedades de captura de estos materiales incluyendo: modificar el contenido de aluminio, el contenido de agua, la temperatura de síntesis, la intercalación de aniones orgánicos, utilizar materiales híbridos de base, el control del tamaño de partícula y el dopado con metales alcalinos como Na, K y Cs [21, 59]. Mg_3Al-CO_3 muestra una elevada capacidad de captura de CO_2 (2,3% en peso) en comparación con los *LDH* con HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- . Por otra parte, la intercalación de aniones de cadenas carbonadas largas (como los estearatos) incrementa marcadamente la capacidad de captura de CO_2 (5,5% en peso). Otra mejora estudiada con *LDH* es el uso de óxido de grafeno (OG) como soporte, lo cual mejora su capacidad de sorción y su reciclabilidad [21].

- Materiales de alta temperatura (mayor a 400°C)

Los materiales de alta temperatura son considerados más adecuados para la integración del sistema de captura en plantas de potencia [18]. En este grupo podemos mencionar a los compuestos de base óxido de calcio, los cuales presentan una elevada capacidad teórica de adsorción de CO_2 (78,5% en peso) a temperaturas por encima de 600°C y bajo costo, lo cual lo hace atractivo para estas aplicaciones [60]. Al igual que MgO son ampliamente utilizados debido a la gran disponibilidad en minerales. Además,

estos óxidos son de bajo costo y escalables a grandes cantidades. El principal problema que se presenta con CaO es la baja reversibilidad en la reacción de carbonatación debido al sinterizado de las partículas de adsorbente. Los estudios realizados para mejorar este inconveniente se han orientado a los mismos aspectos mencionados para MgO [61-64].

También, mediante la novedosa tecnología del bucle de calcio (*Calcium looping technology*) [65] es posible incorporar la reacción de carbonatación de CaO en la manufactura del cemento, utilizando compuestos de calcio residuales y el CO₂ producido de esta misma actividad industrial. Estas ventajas hacen de esta tecnología una opción atractiva para la descarbonización de la industria del cemento con desarrollos actuales a escala piloto en Alemania y España [66,67].

En este grupo de materiales de alta temperatura también se incluyen cerámicos de litio como silicatos, circonatos, aluminatos, cupratos y titanatos (Li₄SiO₄, Li₂ZrO₃, Li₅AlO₄, Li₂CuO₂ y K₂Ti₂O₅) los cuales ha sido estudiados para la captura de CO₂ a alta temperatura [68]. Estos materiales son atractivos para esta aplicación debido a su gran capacidad de adsorción, rápida velocidad de captura, estabilidad tras ciclos de captura/liberación de CO₂ y costos relativamente bajos de síntesis. En general, la limitación de estos cerámicos de litio se debe a la velocidad de reacción dependiente de una alta concentración de CO₂ y el sinterizado del material a las altas temperaturas durante los ciclos de carbonatación/descarbonatación. Estos materiales son adecuados para procesos de post-combustión.

En el Capítulo 4 estudiaremos en particular la interacción entre silicatos de litio (Li₄SiO₄) y dióxido de carbono.

A modo comparativo, la Tabla 1 presenta diferentes materiales capturadores de CO₂ de acuerdo al rango de temperatura de operación y las condiciones experimentales de uso. La posibilidad de aplicar cada uno de estos materiales en un proceso dado depende de factores como la temperatura de la corriente gaseosa de salida, la composición del gas (presencia de impurezas y presión parcial de CO₂), la velocidad de captura de CO₂ por parte del material y las condiciones de regeneración. Esta es un área en desarrollo, de gran interés, asociado a la descarbonización de la energía y al desarrollo de sistemas energéticos sostenibles.

Tabla 1.1. Ejemplos de materiales capturadores de CO₂

Tipo de material	Compuesto	Capacidad de sorción de CO ₂
Solventes físicos	Selexol™ [69]	Solubilidad (25°C): 6,41kg/L solvente
	Purisol™ [69]	Solubilidad (25°C): 6,36kg/L solvente
Líquidos iónicos	[bmim][PF6][70]	11,3% en peso IL, 40-60°C, 0-90 atm
	[bmim][Tf ₂ N] [70]	7,9% en peso IL, 28-71°C,1-42 atm
Aminas	20% (p/v) MEA [71]	41% en peso amina, 40°C, 1 atm
	34% (p/v) DEA [71]	22% en peso amina, 40°C, 1 atm
Zeolitas	H-SSZ-13 [72]	17,6% en peso zeolita, 25°C, 1 atm
	Ca-CHA [73]	6,2% en peso zeolita,200°C,20 atm
MOF	Cu ₃ (BTC) (1571 m ² /g) [74]	55,9% en peso MOF, 25°C,15 atm
	Cu ₃ (BTC) (2042 m ² /g) [75]	51 % en peso MOF, 0°C, 1,3 atm
Materiales carbonáceos	Carbón activado (CA) [76]	11,5% en peso CA, 25°C, 1 atm
	Grafeno-APTS [41]	5,1% en peso grafeno, 25°C, 1 atm
Carbonatos alcalinos	Na ₂ CO ₃ [77]	16% en peso carbonato,70°C, 8%CO ₂ , 16%H ₂ O, 76% He
	K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ [45]	8,5% en peso carbonato, 60°C, 1%CO ₂ , 9%H ₂ O, 90% N ₂
Óxido de magnesio	MgO/TiO ₂ (sol-gel) [57]	2% en peso adsorbente, 25°C, 1 atm
	MgO modificado con nitratos alcalinos [79]	83,9% en peso adsorbente, 325°C, 1 atm
	Mg ₃ Al-estearato [80]	5,1% en peso LDH,200°C, 1 atm

LDH	MgAl-CO ₃ /OG [81]	2% en peso LDH, 300°C, 20%CO ₂ en N ₂
Óxido de calcio	CaO (co-precipitación) [62]	69,9% en peso CaO, 700°C, 35% CO ₂ en N ₂
	CaO (sol-gel) [82]	59% en peso CaO, 650°C, 15% CO ₂ en N ₂
Cerámicos de litio	Li ₄ SiO ₄ [83]	35% en peso, 700°C, 1 atm
	Li ₂ ZrO ₃ [84]	29% en peso, 500°C, 1 atm
	Li ₄ TiO ₄ [85]	42% en peso, 856°C, 1 atm

1.3.2.1 Otras tecnologías para la separación de CO₂

- Membranas

La separación selectiva de gases utilizando membranas ha mostrado aplicaciones prometedoras en sistemas de post-combustión (CO₂ desde mezclas de combustión), procesamiento de gas natural (CO₂ del gas natural), pre-combustión (CO₂ de H₂) y oxi-combustión (O₂ de N₂). Las membranas son barreras semipermeables capaces de separar moléculas por diferentes mecanismos: solución/difusión, adsorción/difusión, tamizado molecular y transporte iónico. Poseen un tiempo de respuesta instantáneo y alta flexibilidad. Sin embargo, requieren concentraciones de CO₂ mayores al 20% (v/v) para una mayor actividad a través de la membrana y pierden su estabilidad en presencia de vapor de agua y sulfuro de hidrógeno. Las temperaturas de aplicación dependen de la naturaleza de la membrana.

Las membranas pueden estar constituidas por materiales inorgánicos (cerámicos, carbones, óxidos metálicos, y zeolitas) u orgánicas (acetato de celulosa, polímeros y fibras delgadas) [12]. Las membranas inorgánicas pueden operar a altas temperaturas por lo que son especialmente atractivas para sistemas de pre-combustión [86]. El mecanismo para la separación con membranas inorgánicas típicamente se basa en la

adsorción selectiva y la difusión superficial. Las membranas comerciales disponibles son γ -alúmina y sílice microporosa, las cuales tienen factores de separación H_2/CO_2 mayores a 40. Sin embargo, éstas son sensibles a la presencia de vapor de agua en la corriente gaseosa afectando a la conservación del tamaño de poros de la membrana [12].

También se han desarrollado membranas híbridas para mejorar la selectividad a bajas presiones: zeolitas (o alúmina) sobre la cual se colocan capas porosas de alúmina, sílice, o circonia, seguida de una capa funcionalizada de MgO de gran afinidad con CO_2 . Aquí se han obtenido selectividades altas de CO_2/N_2 entre $120^\circ C$ y $350^\circ C$ [86]. Por otra parte, las membranas cerámicas basadas en perovskita (conocidas como membranas de conducción protónica) requieren altas temperaturas ($\sim 800^\circ C$) para alcanzar flujos adecuados (difusión entre canales de las estructuras porosas). Respecto al uso de compósitos de base paladio, estos muestran alta selectividad y permeabilidad frente a otros gases en el rango de temperatura de $300^\circ C$ - $600^\circ C$ y aplicabilidad en sistemas de pre-combustión [12].

Por último, las membranas poliméricas constituyen la segunda clase más empleada para la separación de mezclas CO_2/CH_4 en el gas natural [86]. Los polímeros comúnmente utilizados se basan en acetato de celulosa y derivados, y presentan como desventaja la sensibilidad a la degradación (deformación y compactación) en presencia de vapor de agua. Por otra parte, las membranas de polisulfona y poliimida presentan ventajas sobre las anteriores debido a mejores permeabilidades, selectividades, y resistencias químicas y térmicas [12].

- Separación criogénica

Este método de separación es aplicado comercialmente para la separación de CO_2 desde corrientes gaseosas con alta concentración de CO_2 [12-14]. Este proceso implica la compresión (100-200 atm) y el enfriamiento ($-100^\circ C$ a $-135^\circ C$) de las mezclas de gases en múltiples etapas para inducir el cambio de estado de agregación del CO_2 (a sólido o líquido según las condiciones de operación) e inevitablemente de otros componentes [13]. La ventaja de esta separación es que no emplea compuestos químicos y puede obtenerse CO_2 líquido el cual es fácilmente transportable en barcos y en gasoductos. Por otra parte, la criogénesis requiere minimizar la cantidad de agua en la corriente gaseosa

para evitar la formación de clatratos de CO₂ y hielo los cuales provocan obstrucciones y así, variaciones de presión durante la operación [14]. La remoción del agua implica costosas etapas, por lo que este método es más adecuado para aplicaciones de pre-combustión. En este método de separación se puede obtener un 90-95% del CO₂ de la corriente gaseosa [13].

- Secuestro de CO₂ por carbonatación de un mineral

Los primeros ensayos de carbonatación de minerales silicatos datan de 1990, y hoy en día existen opciones tecnológicas en la etapa comercial. Este proceso puede ocurrir por debajo (*in situ*) o por encima (*ex situ*) de la superficie terrestre [87]. La carbonatación *in situ* implica la inyección del CO₂ en reservorios subterráneos para promover la reacción entre el gas y los minerales alcalinos para la formación de carbonatos. Por otra parte, el proceso *ex situ* requiere la extracción mineral de la roca (minería) y la reducción de tamaño como etapas iniciales. Los limitantes en la eficiencia de la carbonatación mineral es la lenta cinética en las reacciones CO₂-silicatos, los requerimientos de energía de los pre-tratamientos, y los aspectos logísticos como la localización de las reservas de mineral y las fuentes de emisión de CO₂, y las facilidades en el desarrollo y almacenamiento de los carbonatos formados en gran escala [88].

En la carbonatación *in situ* las reacciones son espontáneas y exotérmicas. Los compuestos más reactivos para la mineralización del CO₂ son óxidos de metales divalentes (Ca y Mg), cuya disponibilidad en la naturaleza es principalmente en forma de silicatos como olivina ((Mg,Fe)₂SiO₄), ortopiroxeno (Mg₂Si₂O₆-Fe₂Si₂O₆), clinopiroxeno (CaMgSi₂O₆-CaFeSi₂O₆) y serpentina ((Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄) formada por la hidratación de la olivina. Cuando el CO₂ se disuelve en agua, reacciona con los silicatos formando los correspondientes carbonatos fijando el gas al mineral [89]. Los depósitos más atractivos para la carbonatación *in situ* son los de peridotitas y basaltos.

Por otra parte, en el proceso *ex situ* la carbonatación puede realizarse por dos rutas [89]: en forma directa, donde los minerales ricos en Mg/Ca son carbonatados en una sola etapa mediante una reacción gas-sólido o en medio acuoso; o en forma indirecta, al extraer el compuesto de Mg/Ca usando ácidos o solventes para luego, carbonatarlo. En cualquiera de las rutas mencionadas se debe tener en cuenta el origen del mineral,

la relación de CO₂: mineral, las condiciones de pretratamiento (molienda mecánica, o procesos químicos y/o térmicos) [90,91], condiciones de temperatura y presión para la operación, aditivos químicos empleados y el grado de conversión del mineral frente a CO₂ [91].

Si bien el empleo de los procesos de carbonatación directa sin pretratamientos del mineral es directo y libre de solventes, presentan como desventaja los bajos valores de conversión, mejorables al elevar la temperatura y la presión parcial de CO₂ [90]. La carbonatación de minerales *in situ* es una alternativa con gran potencial en aplicaciones de gran volumen que busquen fijar el CO₂ en forma permanente utilizando minerales de gran disponibilidad y reactivos a CO₂ [87]. Por otra parte, la carbonatación *ex situ* presenta inconvenientes referidos a la manipulación y pretratamiento del mineral, lo cual requiere una gran cantidad de energía, limitando la aplicación a emisores de CO₂ pequeños y medianos [87, 89].

1.3.2.2 Captura de CO₂ en el aire

La captura directa de CO₂ en la atmósfera es un híbrido entre la remoción del gas durante el ciclo biogeoquímico y un proceso de escala industrial de CCS. Estos métodos directos consisten en un área de contacto expuesta al aire, un solvente o material capturador (adsorbente o absorbente) y un módulo de regeneración de éste. Puede tratarse de sistemas de baja y alta temperatura según el material utilizado [92]. Entre los sistemas de captura directa se reporta el uso de soluciones de NaOH (empleando Ca(OH)₂ para la etapa de regeneración) [93], K₂CO₃ sin [94] y con soporte de ytria [95], aminas [96], aminas con soporte polimérico [97], MOFs [98] y zeolitas [99]. Otro material capaz de capturar de CO₂ desde la atmósfera a temperatura ambiente, es el Ca(OH)₂, el cual además, forma parte de mezclas utilizadas en la construcción [100]. El LiOH, en particular, es empleado para la remoción de CO₂ en espacios cerrados como en submarinos y naves aeroespaciales [101, 102].

Algunas desventajas de la captura en el aire es la baja presión parcial de CO₂ (~400 ppm), lo cual hace que se requiera el uso de materiales muy selectivos al gas, se

requieren grandes áreas de contacto aire-material, la operación a altas presiones y temperatura ambiente, elevando los costos del proceso.

En la actualidad, 15 plantas de captura directa se encuentran en funcionamiento, alcanzando una separación anual de más de 9000 toneladas de CO₂ [103]. Estas plantas se encuentran en Europa, Canadá y Estados Unidos. Un ejemplo de ellas es la empresa *Carbon Engineering* (Vancouver, Canadá) la cual cuenta con 2 módulos de planta: para captura y almacenamiento geológico, y otro para captura y conversión en productos de valor como diésel, gasolina y combustible de avión [104].

1.4 Tecnologías para la conversión de CO₂

Después de la captura de dióxido de carbono, éste es transportado (utilizando barcos, oleoductos y camiones cisterna) [105] a un sitio de almacenamiento geológico o donde será utilizado [13]. Esto último implica el reciclado del gas como alternativa para reducir su impacto sobre el medioambiente. Esta propuesta está asociada al principio de química sustentable en el cual las concentraciones de CO₂ se reducen y el gas es utilizado para obtener productos de interés como la producción de combustibles y precursores de la industria química. La conversión de CO₂ puede clasificarse en (Fig. 1.12): uso indirecto (producción de combustibles y producción química), y en uso directo (manufactura de hielo seco, extinguidores de incendio, refrigerantes, en granjas de algas para fotosíntesis y solventes) [106]. La aplicación directa del CO₂ es limitada y con poco efecto sobre la cantidad de CO₂ global a reducir. También puede utilizarse en procesos de mejoramiento de extracción de petróleo (*EOR, enhanced oil recovery*), gas (*EGR, enhanced gas recovery*) y sistemas geotérmicos (*EGS, enhanced geothermal recovery*).

Existen además otras tecnologías de conversión no incluidas aquí como la fotoquímica, bioquímica (mediante la fotosíntesis), electroquímica, plasma químico, y solar termoquímico mediante las cuales el CO₂ se transforma en productos de valor [107].

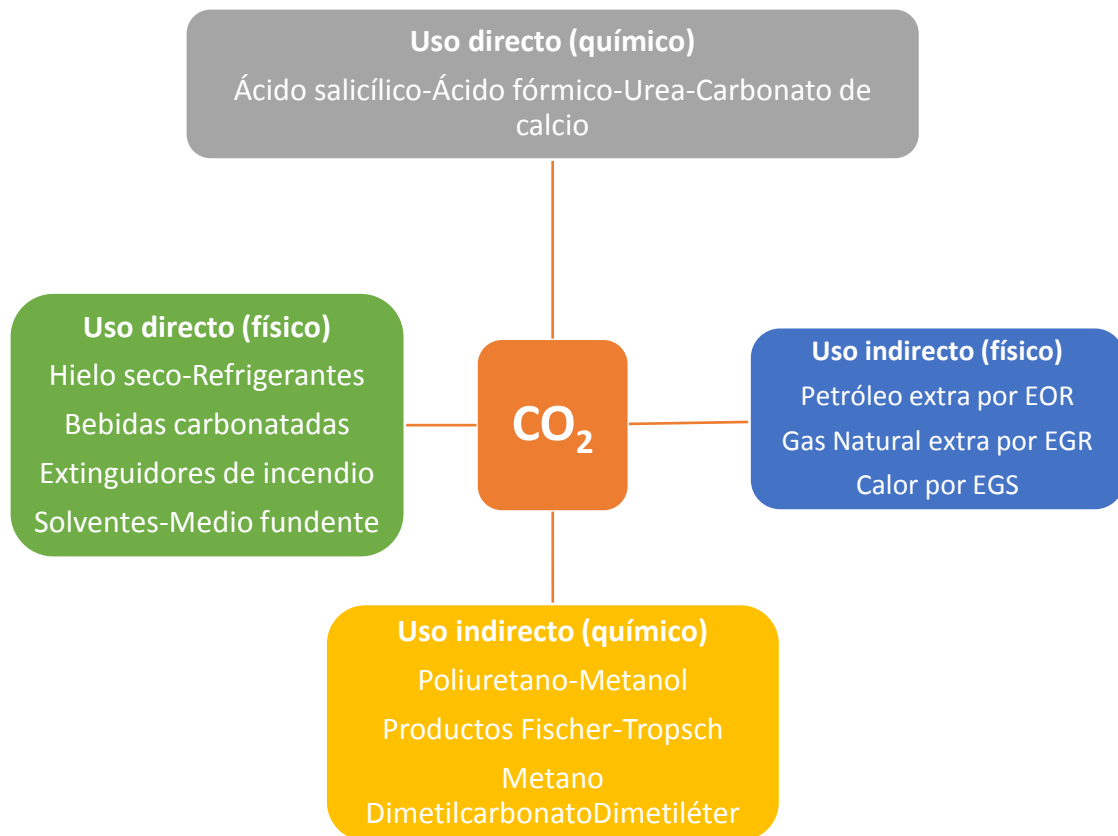


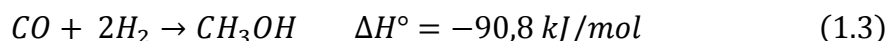
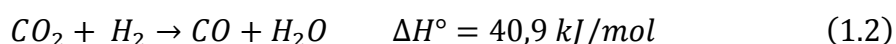
Figura 1.12. Principales usos del CO₂

De las cantidades de CO₂ producidas anualmente en forma masiva, sólo 200 millones de toneladas de CO₂ son reutilizados [13], frente a una emisión anual de 32000 millones de toneladas. A pesar de las mencionadas ventajas de la utilización industrial de CO₂, la comercialización del carbono y el desarrollo eficiente del almacenamiento de CO₂, aún hay muchas incertezas asociadas a la aplicación y desarrollo de la tecnología respecto a los efectos del ciclo de vida, costos, permanencia durante el almacenamiento y capacidades [107]. Las tecnologías que forman parte de CCS y CCU tienen un rol crucial en la mitigación del cambio climático antropogénico. Algunos aspectos que actúan como barrera para la implementación de estas tecnologías: no existen mecanismos para penalizar a los principales emisores de CO₂, y no hay incentivos de largo plazo y suficientes para recompensar a las empresas o entidades que apliquen herramientas para la reducción de emisiones. Si bien la mayor parte de las alternativas de CCS son viables económicamente, implican procesos con altos requerimientos de energía, lo cual reduce la eficiencia neta de todo el proceso, e incrementa los costos de capital y

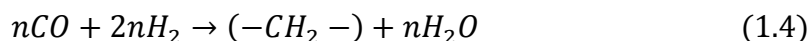
operación de aquellas plantas con sistemas de CCS, respecto a aquellas sin sistemas de captura [13].

Los principales procesos para la utilización química indirecta de CO₂ en la escala industrial son la síntesis del metanol, hidrocarburos de cadena larga, metano y polímeros.

La síntesis de metanol es posible mediante la hidrogenación selectiva de CO₂. Este es un proceso adoptado por la industria global y con una producción anual de 70 millones de m³ del alcohol. El metanol es la materia prima para la producción de formaldehído, ácido acético, clorometano, entre otros. Este compuesto ha recibido gran atención debido a que es considerado un combustible limpio aplicable a celdas de combustible para la producción de electricidad [108]. Puede obtenerse por la hidrogenación directa de CO₂ (ecuación 1.1) o por la reacción de desplazamiento de gas de agua y posterior hidrogenación (ecuaciones 1.2 y 1.3).



Mediante el proceso de Fischer-Tropsch es posible transformar el gas de síntesis (CO/H₂) a largas cadenas hidrocarbonadas. El mismo fue estudiado a comienzos de siglo XX en la búsqueda de alternativas para la provisión de combustibles para transporte. El primer producto obtenido en el proceso se llama *syncrude* el cual, luego, es mejorado por separaciones sucesivas en varios hidrocarburos como nafta, diesel, ceras y gas licuado (LPG). En un reactor catalítico (usando cobalto o hierro) el gas de síntesis es transformado mediante la siguiente reacción [109]:



en donde la producción de metano implica un $\Delta H_{298K} = -210$ kJ/mol de CO y para hidrocarburos de cadena larga (C₂₅), -110 kJ/mol de CO. La producción de diferentes hidrocarburos a partir de la hidrogenación de CO₂ invoca un considerable interés. De hecho, los hidrocarburos de 2 a 4 carbonos (C₂-C₄) pueden utilizarse para mejorar el valor calorífico del biogás y el gas natural mediante la inyección en las redes de distribución. Además, estas olefinas livianas son sustancias de base para la producción

de polímeros. Bajo condiciones atmosféricas, alcanos de más de 5 carbonos tienen altas densidades de energía y son más adecuados en la distribución de combustibles líquidos, por ejemplo, son un precursor atractivo para el combustible de aviones. En correspondencia con el metanol, los alcoholes superiores se consideran combustibles limpios y precursores alternativos a las olefinas de cadena corta debido a su elevado índice de octanos, sus vapores volátiles aromáticos y sus bajas emisiones de NO_x [13].

Otro proceso de interés es la metanación de CO₂ (también llamada reacción de Sabatier). Esta reacción consiste en una reacción catalítica en donde CH₄ es obtenido a partir de H₂ y CO₂ (ecuación (1.5)) [109,111].



El gas de síntesis y el gas natural comprimido son una de las muchas aplicaciones que dependen de la metanación del CO₂. Termodinámicamente, la reacción es bastante favorable con restricciones cinéticas debido a que es un proceso de 8 electrones y requiere de un catalizador adecuado. Esta reacción será estudiada con más detalle en el Capítulo 5.

Dentro de este grupo de procesos de reutilización indirecta del CO₂, se puede mencionar la producción de poliuretano. Éste se basa en la reacción entre CO₂ y óxido de propileno usando un catalizador de hexacianocobaltato y un alcohol multifuncional como iniciador. La valorización del uso de CO₂ en esta producción se debe al gran mercado del poliuretano [107]. Assen y cols. [112] estudiaron la síntesis del polímero en forma directa e indirecta utilizando 0,3 kg CO₂/kg de poliuretano y 1,73 kg CO₂/kg de poliuretano, respectivamente, lo que demuestra la magnitud de consumo de CO₂.

Considerando los procesos de captura y de reutilización de CO₂ descritos anteriormente, se observa una oportunidad para la industria química y de producción de energía, mediante el aprovechamiento del CO₂ capturado y empleado como materia prima en la producción de productos de valor como combustibles y plásticos.

1.5 Objetivos generales y específicos

Considerando la problemática ambiental asociada a las emisiones de CO₂ antropogénicas, resulta urgente desarrollar e implementar herramientas tecnológicas que permitan reducir la concentración de este gas en la atmósfera. En la presente Tesis se propone utilizar recursos naturales locales para la preparación de un material sólido capaz de capturar CO₂ en procesos de post-combustión a altas temperaturas. Además, se planea explorar la conversión de este CO₂ en hidrocarburos empleando hidruros como materiales portadores de hidrógeno.

Las actividades realizadas en esta Tesis estuvieron dirigidas a cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Preparar el silicato de litio mediante dos rutas de síntesis diferentes: una de ellas empleando espodumeno de la provincia de San Luis (composición general Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂) como material de partida; y la otra a partir de los reactivos comerciales, Li₂CO₃ (como también Li₂O y/o LiCl) y SiO₂.
- Desarrollar metodologías alternativas y adecuadas que puedan aplicarse al aprovechamiento de recursos minerales portadores de litio de la Argentina.
- Caracterizar aspectos químicos, estructurales, térmicos, texturales, morfológicos y microestructurales del silicato de litio obtenido para su empleo en aplicaciones de captura de CO₂, antes y después de su empleo en condiciones específicas de servicio.
- Analizar las propiedades tecnológicas del silicato de litio obtenido para su empleo en aplicaciones de captura de CO₂: la capacidad de captura de CO₂, la velocidad de captura/liberación, la estabilidad fisicoquímica luego de ciclos sucesivos, el efecto del tiempo de almacenamiento en atmósfera de aire (envejecimiento) sobre las propiedades de captura de CO₂, etc.
- Estudiar los mecanismos y cinéticas de reacción sólido-gas que representen el proceso de carbonatación, y establecer los principales parámetros cinéticos.
- Explorar y valorizar el uso de hidruros para convertir el CO₂ en hidrocarburos. Determinar los productos obtenidos en función de la temperatura y el tiempo.
- Evaluar la potencialidad de transformar CO₂ en mezclas combustibles, empleando como materia prima un material obtenido a partir del proceso de captura de CO₂ y un hidruro portador de hidrógeno.

1.6 Referencias

1. P. Ciais, C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao y P. Thornton, 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
2. M.T. Madigan, J.M. Martinko, P.V. Dunlap y D.P. Clark. Brock. Biología de los microorganismos. Ed. Pearson, 2009, España.
3. Khan academy.
<https://www.khanacademy.org/science/biology/ecology/biogeochemical-cycles/a/the-carbon-cycle>. Acceso 11.11.20
4. Climate.gov. Science & information for a climate smart nation. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Acceso 11.11.20
5. D.E. Reichle. Chapter 11 - Anthropogenic alterations to the global carbon cycle and climate change. The Global Carbon Cycle and Climate Change. Scaling Ecological Energetics from Organism to the Biosphere, 2020, 209-251.
6. IPCC. https://archive.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/faq-1-3.html. Acceso 11.11.20
7. T.R. Anderson, E. Hawkins y P.D. Jones. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. Endeavour 40 (3), 2016, 178-187.
8. Our World In Data. <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. Acceso 11.11.20
9. J.T. Hardy. Climate Change: Causes, Effects, and Solutions. Ed. Wiley, 2003.
10. P-C. Chiang y S-Y. Pan. Carbon Dioxide Mineralization and Utilization. Ed. Springer Nature, 2017
11. SGAYDS. 2019. Tercer Informe Bial de Actualización de Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático (CMNUCC)

12. D. M. D'Alessandro, B. Smit y J.R. Long. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie* 49, 2010, 6058-6082.
13. D. Y.C. Leung, G. Caramanna, M. Mercedes Maroto-Valer. An Overview of current status of carbon dioxide capture and storage materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 ,2014, 426-443.
14. M.K. Mondal, H. K. Balsona y P. Varshney. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy* 46, 2012, 431-441.
15. G. Singh, J. Lee, A. Karakoti, R. Bahadur, J. Yi, D. Zhao, K. AlBahily y A. Vinu. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. *Chemical Society Reviews* 49 (13), 2020, 4360-4404.
16. Vattenfall. <https://group.vattenfall.com/press-and-media/pressreleases/2020/vattenfall-and-aker-carbon-capture-to-achieve-negative-emissions-in-bio-ccs-projects>. Acceso 21.11.20.
17. J.C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D.E. Wiley, H. Li, M. T. Ho, E. Mangano y S. Brandani. Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 2015, 126-166.
18. M. Zaman y J. H. Lee. Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30 (8), 2013, 1497-1526.
19. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. Mc. Donald, E.D. Bloch, Z. R. Herm, T-H. Bae y J. R. Long. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews* 112, 2012, 724-781.
20. F. Vega, M. Cano, S. Camino, L.M. Gallego-Fernández, E. Portillo y B. Navarrete. Solvents for Carbon Dioxide Capture, Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery, Iyad Karamé, Janah Shaya and Hassan Srour, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.71443. <https://www.intechopen.com/books/carbon-dioxide-chemistry-capture-and-oilrecovery/solvents-for-carbon-dioxide-capture>
21. J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare y Z. Zhong. Recent Advances in Solid Sorbents for CO₂ Capture and New Development Trends. *Energy & Environmental Sciences* 7 (11), 2014, 3478-3518.
22. H. Zhao, J. Hu, J. Wang, L. Zhou y H. Liu. CO₂ Capture by the Amine-modified Mesoporous Materials. *Acta Physico-Chimica Sinica* 23 (6), 2007, 801-806.

23. J. Yu, Y. Le y B. Cheng. Fabrication and CO₂ adsorption performance of bimodal porous silica hollow spheres with amine-modified surfaces. *RSC Advances* 2, 2012, 6784-6791.
24. F-Y. Chang, K-J. Chao, H-H. Cheng y C-S. Tan. Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas. *Separation and Purification Technology* 70 (1), 2009, 87-95.
25. L. Stevens, K. Williams, W. Y. Han, T. Drage, C. Snape, J. Wood y J. Wang. Preparation and CO₂ adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route. *Chemical Engineering Journal* 215-216, 2013, 699-708.
26. C. Chen, D-W. Park, W-S. Ahn. Surface modification of a low-cost bentonite for post-combustion CO₂ capture. *Applied Surface Science* 283, 2013, 699-704.
27. W. Wang, X. Wang, C. Song, X. Wei, J. Ding y J. Xiao. Sulfuric Acid Modified Bentonite as the Support of Tetraethylenepentamine for CO₂ Capture. *Energy & Fuels* 27 (3), 2013, 1538-1546.
28. F. Su, C. Lu, S-C. Kuo y W. Zeng. Adsorption of CO₂ on Amine-Functionalized Y-Type Zeolites. *Energy & Fuels* 24 (2), 2010, 1441-1448.
29. P.D. Jadhav, R.V. Chatti, R.B. Biniwale, N.K. Labhsetwar, S. Devotta y S.S. Rayalu. Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO₂ Adsorption at Different Temperatures. *Energy & Fuels* 21 (6), 2007, 3555-3559.
30. Y-K. Kim, Y-H. Mo, J. Lee, H-S. You, C-K. Yi, Y.C. Park y S-E. Park. Tetraethylenepentamine Embedded Zeolite A for Carbon Dioxide Adsorption. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13 (4), 2013, 2703-2707.
31. Y. Jing, L. Wei, Y. Wang y Y. Yu. Synthesis, characterization and CO₂ capture of mesoporous SBA-15 Adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers. *Microporous and Mesoporous Materials* 183, 2014, 124-133.
32. Y. Lin, C. Kong y L. Chen. Polyethyleneimine Incorporated Metal-Organic Frameworks Adsorbent for Highly Selective CO₂ Capture. *Scientific Reports* 3, 2013, 1-7.
33. S. Couck, J.F.M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon y F. Kapteijn. An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄. *Journal of the America Chemical Society* 131, 2009, 6326-6327.

34. M. Younas, M. Sohail, L.K. Leong, M. J. K. Bashir y S. Sumathi. Feasibility of CO₂ adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13, 2016, 1839-1860.
35. P.J.E. Harlick y A. Sayari. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silicas. 2. Development a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (21), 2005, 8007-8013.
36. M. Sevilla y A.B. Fuertes. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy & Environmental Science* 4 (5), 2011, 1765-1771.
37. S. Feng, W. Li, Q. Shi, Y. Li, J. Chen, Y. Ling, A. M. Asiri y D. Zhao. Synthesis of nitrogen-doped hollow carbon nanospheres for CO₂ capture. *Chemical communications* 50 (3), 2014, 329-331.
38. A. Arenillas, K.M. Smith, T.C. Drage y C.E. Snape. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel* 84 (17), 2005, 2204-2210.
39. L-Y. Meng y S-J. Park. Effect of exfoliation temperature on carbon dioxide capture of graphene nanoplates. *Journal of Colloid and Interface Science* 386 (1), 2012, 285-290.
40. M. Asai, T. Ohba, T. Iwanaga, H. Kanoh, M. Endo, J. Campos-Delgado, M. Terrones, K. Nakai y K. Kaneko. Marked Adsorption Irreversibility of Graphitic Nanoribbons for CO₂ and H₂O. *Journal of American Chemical Society* 133 (38), 2011, 14880-14883.
41. S-M. Hong, S. H. Kim y K. Bong Lee. Adsorption of Carbon Dioxide on 3-Aminopropyl-Triethoxysilane Modified Graphite Oxide. *Energy & Fuels* 27 (6), 2013, 3358-3363.
42. D. Zhou, Q. Liu, Q.Y. Cheng, YC. Zhao, Y. Cui, T. Wang y BH Han. Graphene-manganese oxide hybrid porous material and its application in carbon dioxide adsorption. *Chinese Science Bulletin* 57 (23), 2012, 3059-3064.
43. A.A. Alhwaige, T. Agag, H. Ishida y S. Qutubuddin. Biobased chitosan hybrid aerogels with superior adsorption: Role of graphene oxide in CO₂ capture. *RSC Advances* 3, 2013, 16011-16020.
44. A.K. Mishra y S. Ramaprabhu. Palladium nanoparticles decorated graphite nanoplatelets for room temperature carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Journal* 187, 2012, 10-15.

45. J. B. Lee, B.Y. Choi, T.J. Lee, C.K. Ryu, Y.S. Ahn y J.C. Kim. CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents. *Catalysis Today* 111, 2006, 385-390.
46. C. Zhao, C. Chen y C. Zhao. Carbonation Behavior of K₂CO₃ with Different Microstructure Used as an Active Component of Dry Sorbents for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemical Research* 49, 2010, 12212-12216.
47. A. M. Ruminski, K-J. Jeonx y J.J. Urban. Size-dependent CO₂ capture in chemically synthesized magnesium oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* 21, 2011, 11486-11491.
48. S-W. Bian, J. Baltrusaitis, P. Galhotra y V. H. Grassian. A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide adsorption. *Journal of Materials Chemistry* 20 (39), 2010, 8705-8710.
49. K. K. Han, Y. Zhou, W. G. Lin y J. H. Zhu. One-pot synthesis of foam-like magnesia and its performance in CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 169, 2013, 112-119.
50. L. Li, X. Wen, X. Fu, F. Wang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei y Y. Su. MgO/Al₂O₃ Sorbent for CO₂ Capture. *Energy & Fuels* 24 (10), 2010, 5773-5780.
51. W-J. Liu, H. Jiang, K. Tian, Y-W. Ding y H-Q. Yu. Mesoporous Carbon Stabilized MgO Nanoparticles Synthesized by Pyrolysis of MgCl₂ Preloaded Waste Biomass for Highly Efficient CO₂ Capture. *Environmental Science & Technology* 47 (16), 2013, 9397-9403.
52. S. C. Lee, H. J. Chae, S. J. Lee, B. Y. Choi, C. K. Yi, J. B. Lee, C. K. Ryu y J. C. Kim. Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K₂CO₃ for CO₂ capture at low temperatures. *Environmental Science & Technology* 42 (8), 2008, 2736-2741.
53. G. Xiao, R. Singh, A. Chaffee, P. Webley. Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 2011, 634-639.
54. M. Liu, C. Vogt, A.L. Chaffee y S.L. Y. Chang. Nanoscale Structural Investigation of Cs₂CO₃-Doped MgO Sorbent for CO₂ Capture at Moderate Temperature. *Journal of Physical Chemistry C* 117 (34), 2013, 17514-17520.
55. A. Dal Pozzo, A. Armutlulu, M. Rekhtina, P. M. Abdala y C. R. Müller. CO₂ Uptake and Cyclic Stability of MgO-Based CO₂ Sorbents Promoted with Alkali Metal Nitrates and Their Eutectic Mixtures. *Applied Energy Materials* 2, 2019, 1295-1307.

56. S. Jin, G. Bang, L. Liu y C-H. Lee. Synthesis of mesoporous MgO-CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 288, 2019, 109587.
57. H. Jeon, Y. J. Min, S. Hoon Ahn, S. Min Hong, J. Shik Shin, J. Hak Kim y K. Bong Lee. Graft copolymer templated synthesis of mesoporous MgO/TiO₂ mixed oxide nanoparticles and their CO₂ adsorption capacities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 414, 2012, 75-81.
58. M.K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G.Q. M. Lu y J. C. Diniz da Costa. Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 2006, 7504-7509.
59. Martunus, M. R. Othman, W.J.N. Fernando. Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. *Microporous and Mesoporous Materials* 138, 2011, 110-117.
60. S. Wang, S. Yan, X. Ma y J. Gong. Recent advances in capture of carbon dioxide using alkali-metal-based oxides. *Energy & Environmental Science* 4, 2011, 3805-3819.
61. P. Xu, M. Xie, Z. Cheng y Z. Zhou. CO₂ Capture Performance of CaO-Based Sorbents Prepared by a Sol-Gel Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 2013, 12161-12169.
62. D. Karami y N. Mahinpey. Highly Active CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture Using the Precipitation Method: Preparation and Characterization of the Sorbent Powder. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 2012, 4567-4572.
63. N. J. Amos, M. Widyawati, S. Kureti, D. Trimis, A.I. Minett, A.T. Harris y T.L. Church. Design and synthesis of stable supported-CaO sorbents for CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 2014, 4332-4339.
64. C. Luo, Y. Zheng, Y. Xu, H. Ding, C. Zheng, C. Quin y B. Feng. Cyclic CO₂ capture characteristics of a pellet derived from sol-gel CaO powder with Ca₁₂Al₁₄O₃₃ support. *Korean Journal of Chemical Engineering* 32, 2015, 934-938.
65. M. Biu, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallet, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E.S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox y N. Mac Dowell. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy & Environmental Science* 11, 2018, 1062-1176.

66. B. Arias, M.E. Diego, A. Méndez, J. C. Abanades, L. Díaz, M. Lorenzo y A. Sanchez-Biezma. Operating Experience in la Pereda 1.7 MWth Calcium Looping Pilot. *Energy Procedia* 114, 2017, 149-157.
67. J. Kremer, A. Galloy, J. Ströhle y B. Epple. Continuous CO₂ Capture in a 1-MWth Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology* 36, 2013, 1518-1524.
68. Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare y Q. Wang. Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *Journal of Material Chemistry A* 7 (14), 2019, 7962-8005.
69. B. Burr y L. Lyddon. A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal. GPA Annual convention proceeding (2008).
70. M. Aghaie, N. Rezaei y S. Zendehboudi. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 96, 2018, 502-525.
71. P. Galindo, A. Schäffer, K. Brechtel, S. Unterberger y G. Scheffknecht. Experimental research on the performance of CO₂-loaded solutions MEA and DEA at regeneration conditions. *Fuel* 101, 2012, 2-8
72. M.R. Hudson, W.L. Queen, J.A. Mason, D. W. Fickel, R. F. Lobo y C. M. Brown. Unconventional, Highly Selective CO₂ Adsorption in Zeolite SSZ-13. *Journal of American Chemical Society* 134, 2012, 1970-1973
73. S-H. Hong, M-S. Jang, S. J. Cho y W-S. Ahn. Chabazite and zeolite 13 X for CO₂ capture under high pressure and moderate temperature conditions. *Chemical Communications* 50, 2014, 4927-4930.
74. Z. Liang, M. Marshall y A. Chaffee. CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). *Energy & Fuels* 23 (5), 2009, 2785-2789.
75. Y. Yang, P. Shukla, S. Wang, V. Rudolph, X-M. Chen y Z. Zhu. Significant improvement of surface area and CO₂ adsorption of Cu-BTC *via* solvent exchange activation. *RSC Advances* 3, 2013, 17065-17072.
76. R.V. Siriwardane, M-S. Shen, E. P. Fisher y J.A. Poston. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels* 15(2), 2001, 279-284.
77. Y. Liang, D.P. Harrison, R.P. Gupta, D.A. Green y W.J. Mc. Michael. Carbon dioxide Capture Using Sodium-Based Sorbents. *Energy & Fuels* 18, 2004, 569-575.

78. S.C. Lee, Y. Kwon, C. Ryu, H. J. Chae, D. Ragupathy, S.Y. Jung, J. B. Lee, C. K. Pyu y J.C. Kim. Development of new alumina modified sorbents for CO₂ sorption and regeneration at temperatures below 200°C. *Fuel* 90 (4), 2011, 1465-1470.
79. J. Ding, C. Yu, J. Lu, X. Wei. W. Wang y G. Pan. Enhanced CO₂ adsorption of MgO with alkali metal nitrates and carbonates. *Applied Energy* 263, 2020, 114681.
80. Q. Wang, H. H. Tay, Z. Zhong, J. Luo y A. Borgna. Synthesis of high-temperature CO₂ adsorbents from organo-layered doubled hydroxides with markedly improved CO₂ capture capacity. *Energy & Environmental Science* 5, 2012, 7526-7530.
81. A. Garcia-Gallastegui, D. Iruretagoyena, V. Gouvea, M. Mokhtar, A.M. Asiri, S. N. Basahel, S. A. Al-Thabaiti, A. O. Alyoubi, D. Chadwick y M. S. P. Shaffer. Graphene Oxide as Support for Layered Double Hydroxides: Enhancing the CO₂ Adsorption Capacity. *Chemistry of Materials* 24, 2012, 4531-4539.
82. P. Xu, M. Xie, Z. Cheng y Z. Zhou. CO₂ Capture Performance of CaO-Based Sorbents Prepared by a Sol-Gel Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (34), 2013, 12161-12169.
83. M. Kato, K. Nakagawa, K. Essaki, Y. Maezawa, S. Takeda, R. Kogo y Y. Hagiwara. Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (6), 2005, 467-475.
84. J-i. Ida y Y.S. Lin. Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate. *Environmental Science & Technology*, 37(9), 2003,1999–2004.
85. N. Togashi, T. Okumura y K. OH-Ishi. Synthesis and CO₂ Absorption Property of Li₄TiO₄ as a Novel CO₂ Absorbent. *Journal of Ceramic Society of Japan* 115, 2007, 324-328.
86. C. A. Scholes, K. H. Smith, S. E. Kentish y G. W. Stevens. CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (5), 2010, 739-755.
87. A. Sanna, M.R. Hall y M. Maroto-Valer. Post-processing pathways in carbon capture and storage by mineral carbonation (CCSM) towards the introduction of carbon neutral materials. *Energy & Environmental Science* 5, 2012, 7781-7796.
88. R. Svensson, M. Odenberger, F. Johnsson y L. Strömberg. Transportation systems for CO₂—application to carbon capture and storage. *Energy Conversion and Management* 45 (15-16), 2004, 2343-2353.

89. S. Ó. Snæbjörnsdóttir, B. Sigfússon, C. Marieni, D. Goldberg, S. R. Gislason y E. H. Oelkers. Carbon dioxide storage through mineral carbonation. *Nature Reviews Earth & Environment* 1(2), 2020, 1-13.
90. N. Gamba, V. Farina, S. Garroni, G. Mulas y F. C. Gennari. CO₂ storage and conversion to CH₄ by wet mechanochemical activation of olivine at room temperature. *Powder Technology* 377, 2021, 857-867.
91. V. Farina, N. S. Gamba, F. C. Gennari, S. Garroni, F. Torre, A. Taras, S. Enzo, Gabriele Mulas. CO₂ hydrogenation induced by mechanochemical activation of olivine with water under CO₂ atmosphere. *Frontiers in Energy Research* 7 (Article107),2019.
92. M. Fasihi, O. Efimova y C. Breyer. Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. *Journal of Cleaner Production* 224, 2019, 957-980.
93. D. W. Keith, G. Holmes, D. St. Angelo y K. Heidel. A process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule* 2, 2018, 1573-1594.
94. R. B. Polak (2012). Carbon Dioxide Removal Systems. Patente N^o US 2012/0003722 A1.
95. V.S. Derevschikov, J. V. Veselovskaya, T. Y. Kardash, D.A. Trubitsyn y A.G. Okunev. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Y₂O₃ composite sorbent. *Fuel* 127, 2014, 212-218.
96. Climeworks. <https://www.climeworks.com/co2-removal> Acceso: 04.12.2020
97. E. Ping, M. Sakwa-Novak y P. Einsenberger. Lowering the cost of direct air capture technology. International Conference on Negative CO₂ Emissions (Gotemburgo2018).
98. A. Sinha, L. Darunte, C. Jones, M. Realff y Y. Kawajiri, Y. Systems design and economic analysis of direct air capture of CO₂ through temperature vacuum swing adsorption using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF adsorbents. *Industrial & Engineering Chemical Research* 56 (3), 2017, 750-764.
99. A. Kulkarni y D. Sholl. Analysis of equilibrium-based TSA processes for direct capture of CO₂ from air. *Industrial & Engineering Chemical Research* 51 (25), 2012, 8631-8645.
100. G. Rayner-Canham. Química analítica descriptiva. Editorial Pearson Educación, 2^aEdición, México, 2000.
101. M. B. Hrycak (2005). Enhanced Carbon Dioxide Adsorbent. Patente N^oWO 2006/025853 A1.

102. A.P. Colburn, F. B. F. Dodge (1945). Adsorption process for removal of carbon dioxide from the atmosphere of a submarine. Patente N° 25545194.
103. IEA. <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>. Acceso 04.12.2020
104. Carbon Engineering <https://carbonengineering.com/> . Acceso 04.12.2020
105. S.M. Forbes, P. Verma, T.E. Curry, S.J. Friedmann y S.M. Wade. Guidelines for carbon dioxide capture, transport and storage, 2008, pp.144 (http://pdf.wri.org/ccs_guidelines.pdf)
106. A. Mustafa, B. G. Lougou, Y. Shuai, Z. Wang y H. Tan. Current technology development of CO₂ utilization into solar fuels and chemicals: A review. Journal of Energy Chemistry 49,2020, 96-123
107. A. Rafiee, K. R. Khalilpour, D. Milani y M. Panahi. Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems Perspective. Journal of Environmental Chemical Engineering 6, 2018, 5771-5794.
108. W. Cho, H. Yu y Y. Mo. CO₂ Conversion to Chemicals and Fuel for Carbon Utilization, Recent Advances in Carbon Capture and Storage, Yongseung Yun, IntechOpen, 2017. DOI: 10.5772/67316. Available from: <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-carbon-capture-and-storage/co2-conversion-to-chemicals-and-fuel-for-carbon-utilization>
109. G.P. Van der Laan y A.A.C.M. Beenackers. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. Catalysis Reviews 41 (3-4), 1999, 255-318.
110. P. Sabatier y J. B. Senderens. New synthesis of methane. Acad. Sci. Paris 134,1902, 514–516.
111. M. A. Vannice, in Catalysis: Science and Technology, Ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Springer, Berlin, Heidelberg,1982, vol. 3, pp. 139–198.
112. N. von der Assen, A. Sternberg, A. Käthörn y A. Bardow. Environmental potential of carbon dioxide utilization the polyurethane supply chan. Faraday Discussions 183, 2015, 291-307.

Capítulo 2. Preparación de Muestras y Técnicas Experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos empleados para la preparación de las muestras de estudio a partir de los diferentes reactivos de partida. Luego, se presentan las técnicas de caracterización experimentales utilizadas para estudiar propiedades de los materiales como su estructura, composición y microestructura antes y después de las transformaciones fisicoquímicas propuestas. Además, se detallan las técnicas experimentales consideradas para el estudio de la interacción los materiales y el CO₂.

2.1 Técnicas para la preparación de materiales

2.1.1 Molienda mecánica de bolas

La molienda mecánica de bolas es un tratamiento frecuentemente empleado para el procesamiento de materiales sólidos. Los resultados buscados con esta técnica van desde la aleación mecánica partiendo de mezclas de metales en polvos, la promoción de reacciones químicas haciendo uso de la energía mecánica del impacto sobre los materiales en la molienda, la mejora en la homogeneidad de una mezcla, la incorporación de defectos puntuales de superficie, y el refinamiento de polvos por la reducción del tamaño de las partículas.

La energía transferida al polvo durante la molienda depende de diferentes parámetros como el tipo de molino, la velocidad de molienda, el tamaño y distribución de las bolas, la temperatura y el tiempo de molienda. Durante la molienda de alta energía, el impacto de las bolas sobre las partículas de polvo hace que éstas se deformen plásticamente, permitiendo que actúen los mecanismos de soldadura en frío y fractura. En este proceso se forman superficies nuevas las cuales pueden unirse entre sí (coalescencia), aumentando el tamaño de las partículas. Esto determina un nuevo rango

de tamaños de partículas que pueden incluso triplicar los valores iniciales, y, además, modifica el aspecto de las mismas presentando una apariencia laminar. Al continuar con la molienda (y la deformación), las partículas son soldadas y fracturadas como resultado de la falla por fatiga del material. Luego, el tamaño de los fragmentos generados sigue disminuyendo en ausencia de grandes fuerzas que las aglomeren, predominando el mecanismo de fractura sobre el de soldadura. Si bien la estructura de las partículas está altamente refinada mantienen un tamaño constante, debido a que se reduce el espacio entre las láminas en la partícula, mientras que el número de láminas aumenta.

Después de moler un material por un determinado tiempo se alcanza un estado estacionario, el cual ocurre cuando hay un balance entre la velocidad de soldadura y la velocidad de fractura. En esta etapa las partículas pequeñas pueden resistir a la fractura y comienzan a agregarse formando partículas mayores. Luego, la distribución de tamaños se acota debido a que las partículas más grandes que el promedio, reducen su tamaño al mismo tiempo que los fragmentos pequeños menores al tamaño promedio crecen por aglomeración de partículas pequeñas.

Con esta descripción es importante destacar que durante la molienda mecánica 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 [1].

2.1.1.1 Tipos de molinos y cámaras de molienda utilizados

En general, los dispositivos para este procesamiento mecánico se dividen en molinos de baja energía (con una frecuencia f de impacto de cada bola de 0,16-2,7 Hz), energía intermedia (f de 4,7-30 Hz) y de alta energía (f de 12-30 Hz).

Junto a la frecuencia, otros parámetros como el tamaño y número de bolas, cantidad de polvo, velocidad y tipo de reactor, son los responsables de la cantidad de energía que puede transferirse al material durante la molienda [2,3].

La descripción siguiente será solo de aquellos molinos empleados en esta Tesis.

- Molino Planetario Fritsch Pulverisette P6

Este tipo de molino es de energía intermedia y de disposición vertical (Fig. 2.1 A), ampliamente utilizado en los laboratorios de investigación. Recibe este nombre, debido al movimiento que realiza la cámara de molienda (vial), el cual se asemeja al movimiento de los planetas en el sistema solar. La cámara rota sobre su propio eje, y a la vez, se encuentra sobre un soporte que gira en dirección opuesta. Como cada rotación ocurre en sentidos distintos, se generan fuerzas centrífugas opuestas, las cuales actúan alternadamente sobre el contenido de la cámara (medio de molienda o bolas y el polvo). Por un lado, se produce el movimiento del medio de molienda sobre la pared interna de la cámara (fricción), y por otro lado, ocurre el impacto dado por el movimiento del medio de molienda de un lado a otro de la cámara [1].

Las cámaras de molienda y el medio de molienda utilizados con este molino son de acero inoxidable y presentan una capacidad de 80 a 200 mL (Fig. 2.1 B). Otros materiales comunes son: ágata, nitruro de silicio, corindón sinterizado, circonia, acero cromado, acero Cr-Ni, carburo de tungsteno y plástico de tipo poliamida [1].

Cualquiera sea el tipo cámara de molienda utilizada, el material de la cámara no debe interactuar químicamente con la muestra durante la molienda, ya que esto puede provocar la contaminación y alteración de la composición química de la muestra. Otro aspecto asociado al tipo de material, es aquel que constituye al medio de molienda, el cual, en general, está fabricado del mismo material que la cámara de molienda correspondiente [1]. Adicionalmente, las tapas de la cámara de molienda pueden presentar una válvula de apertura para la carga/descarga de gases (Fig. 2.1.B (a)).

Este molino fue utilizado para la preparación de los materiales de estudio en el Departamento de Físicoquímica de Materiales (Centro Atómico Bariloche, Argentina) y en el Departamento de Nanotecnología (*Helmholtz Research Center Geesthacht*, Alemania). En este último laboratorio, se realizaron mediciones de la presión y temperatura en el interior de la cámara durante toda la molienda mecánica. Esto fue posible, utilizando una cámara de molienda de fabricación casera (Fig. 2.1 C), acoplada a un sensor de presión y temperatura, cuyo registro se digitalizó mediante el software MATLAB [4].

- Molino vibratorio SPEX 8000M

Este dispositivo de alta energía fue utilizado para llevar a cabo reacciones sólido-sólido y gas-sólido. Consta de una cámara de molienda sujeta por una agarradera para su fijación durante la molienda (Fig. 2.2 A). El movimiento de la cámara consiste en un balanceo hacia adelante y hacia atrás varias veces por minuto, sumado a un movimiento lateral, lo cual define una trayectoria en forma de 8 o de signo infinito. Debido a la amplitud del movimiento (cerca de 5 cm) y la velocidad del balanceo (cerca 1200 rpm), la velocidad de las bolas es alta (del orden de 5 m/s), dando como consecuencia, una fuerza de impacto inusualmente grande [1].

La cámara utilizada es de 76 mL de capacidad, fabricada en acero inoxidable, y con dos tapas (superior e inferior) con un septo en cada una. Esta entrada/salida de la cámara fue utilizada para la carga/descarga de gases y recolección de muestra gaseosa durante los experimentos de molienda (Fig. 2.2 B). Otros materiales comúnmente utilizados para la construcción de estas cámaras y bolas son acero, alúmina (Al_2O_3), carburo de tungsteno (WC), circonia (ZrO_2), acero inoxidable, nitruro de silicio (SiN), ágata, plástico y metacrilato [1].

El molino SPEX utilizado presenta modificaciones respecto a la versión comercial en su presentación y control de velocidades de rotación. Esta herramienta fue utilizada en el Departamento de Química y Farmacia de la Universidad de Sassari (Italia).

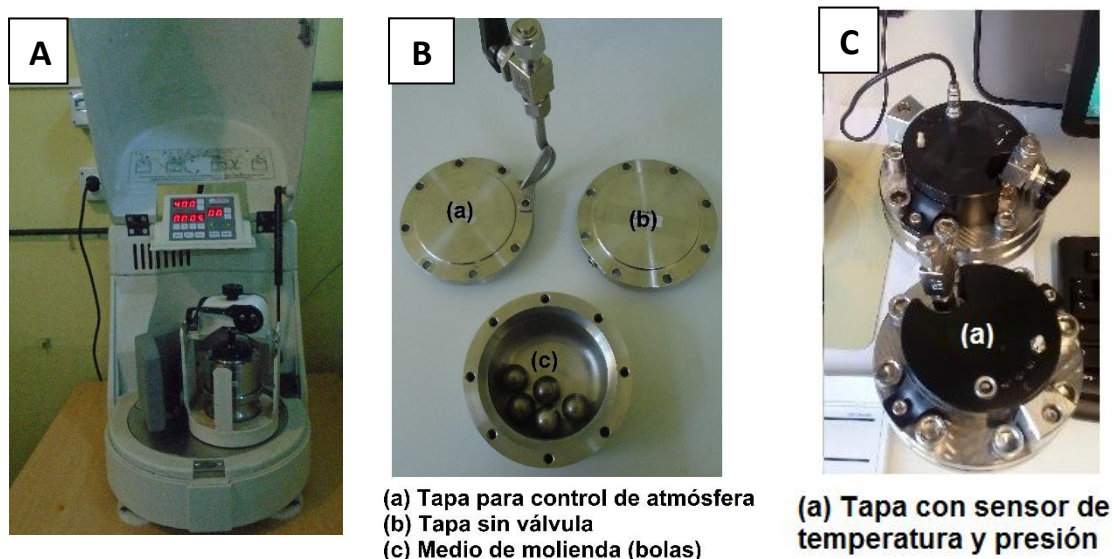


Figura 2.1. Molino Fritsch Pulverisette 6 (A) y los tipos de cámaras utilizadas (B,C)

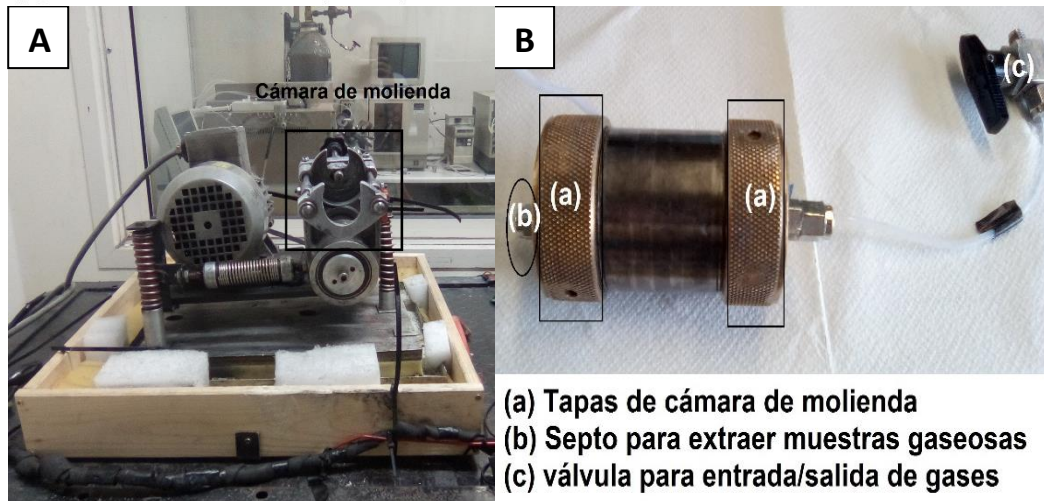


Figura 2.2. Molino SPEX 8000M (A) y cámara de molienda utilizada (B)

2.1.1.1 Variables del proceso de molienda

Para definir previamente las condiciones de molienda es necesario tener en cuenta también las siguientes variables experimentales [1]:

- Velocidad de molienda: esta variable está limitada al tipo de molino empleado y el valor crítico de velocidad por encima del cual las bolas no incrementan su movimiento, y por lo tanto, la magnitud del impacto sobre el polvo.
- Relación masa de bolas-masa de polvo: es definida al fijar la cantidad de bolas y el tamaño de cada una utilizada como medio de molienda. En general, para los contenedores pequeños (como en el molino vibratorio SPEX) se elige la relación 10:1, y para los viales de mayor capacidad, la relación empleada asciende a 50:1 o incluso 100:1.
- Tiempo de molienda: está definido por el tipo de molino utilizado, la velocidad de rotación, la relación de masa de bolas a masa de polvo usado, y la temperatura de la molienda. Se debe tener en cuenta, que largos tiempos de molienda favorecen a la contaminación de la muestra con el material del medio de molienda y la cámara.
- Espacio libre en la cámara de molienda: comprende el espacio que no está ocupado por la muestra y las bolas. Se recomienda dejar libre el 50% del espacio total de la cámara.

- Atmósfera de molienda: se puede elegir un gas reactivo como oxígeno, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono (el cual puede participar en la molienda reactiva) o un gas inerte como helio, nitrógeno o argón (para prevenir la oxidación o la hidratación del material).
- Temperatura: las variaciones de temperatura registradas durante la molienda dependen de dos factores: de la energía cinética transferida por las bolas en cada impacto, y por procesos exotérmicos que puedan ocurrir durante la molienda. También, puede darse la combinación de éstos. En la práctica, cuando el efecto de la temperatura no es relevante ni deseado, se puede evitar el calentamiento del contenedor mediante la combinación de intervalos de molienda seguidos de intervalos de pausa hasta alcanzar el tiempo total del procesamiento del material.

2.1.2 Tratamiento térmico

Como parte del procedimiento para la preparación de los materiales estudiados en esta Tesis, se realizaron tratamientos térmicos entre 400°C y 1100°C, para promover reacciones químicas en el estado sólido a partir de los reactivos de partida. Este es un procesamiento usual para la obtención de materiales cerámicos.

Para el estudio de una reacción en el estado sólido, deben considerarse las características termodinámicas y cinéticas del sistema bajo estudio. La termodinámica determinará cuáles reacciones son factibles considerando los cambios en la energía libre estándar ΔG° del sistema, mientras que la cinética definirá la velocidad a la que dicha reacción ocurre. Cuando dos materiales sólidos forman parte de una mezcla, éstos se encuentran en contacto íntimo, a través de diferentes puntos y/o superficies compartidas, evidenciando la influencia del área superficial de los sólidos en la reactividad. 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). Aquí, la nucleación presentará dificultades dadas por diferencias cristalográficas de los reactivos y productos, una gran desorganización estructural debida a la formación del producto (por la ruptura de enlaces químicos), y la migración de átomos a través de distancias variables de escala atómica. Al calentar los materiales,

la energía térmica del sistema aumenta, dando lugar a la migración de los iones desde sus sitios de red, y la difusión de los mismos a través de todo el cristal [5].

En este trabajo, los materiales tratados térmicamente fueron previamente molidos. Estos polvos fueron colocados en contenedores (crisoles) de alúmina comerciales de 20 mL de capacidad, los cuales son químicamente inertes a las muestras en las condiciones de calentamiento. Estos contenedores pueden ser fabricados de materiales metálicos (oro y platino), cerámicos refractarios (alúmina, *silica glass* y circonia), siendo estos últimos los más utilizados debido a su relativo bajo costo.

Para los tratamientos térmicos se utilizaron muflas de la marca Indef Series 331 y 273 (hasta 1250°C) y 135 (hasta 1400°C). Los dos primeros hornos pertenecen al Departamento de Físicoquímica de Materiales (Centro Atómico Bariloche), y el de la serie 135 fue facilitado por la División Metales del mismo Centro.

Es posible llevar a cabo el tratamiento térmico de los materiales bajo una atmósfera determinada de gas, incorporando otra variable experimental al estudio. De esta manera, pueden estudiarse reacciones sólido-gas, en donde el gas es una especie reactiva como oxígeno, hidrógeno y dióxido de carbono, a una presión (o concentración) para su interacción con el sólido durante el calentamiento. Para este tipo de experimentos se utilizó un reactor Parr (*Parr Instrument*) y un horno (Fig. 2.3 A y B, respectivamente) en el cual el tratamiento se realizó a alta presión (148 atm) y temperatura (a 450°C).

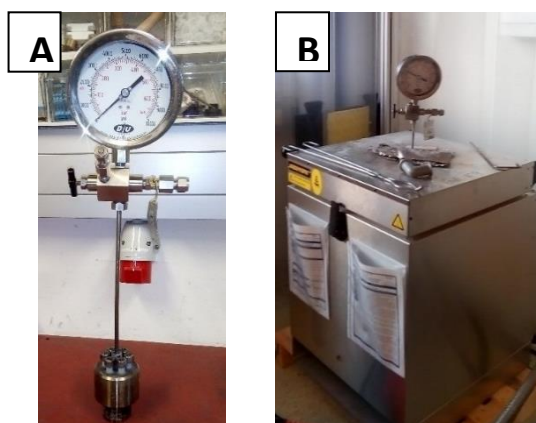


Figura 2.3. Reactor Parr (A) y horno (B) utilizados para tratamientos a alta presión y temperatura

2.1.3 Manipulación de los materiales en caja de guantes

Los materiales sensibles a la humedad y al oxígeno del aire fueron manipulados dentro de compartimentos con atmósfera de argón, con control de concentraciones de oxígeno y humedad (inferiores a 1 ppm), llamados Cajas de Guantes. En estas condiciones se almacenaron los compuestos hidruros, óxidos de metales alcalinos (altamente higroscópicos), y los productos de reacción obtenidos a partir de éstos. En la Fig. 2.4 se muestra una de las Cajas de Guantes utilizadas para en este trabajo experimental, pertenecientes al Departamento de Fisicoquímica de Materiales (CAB/CNEA).

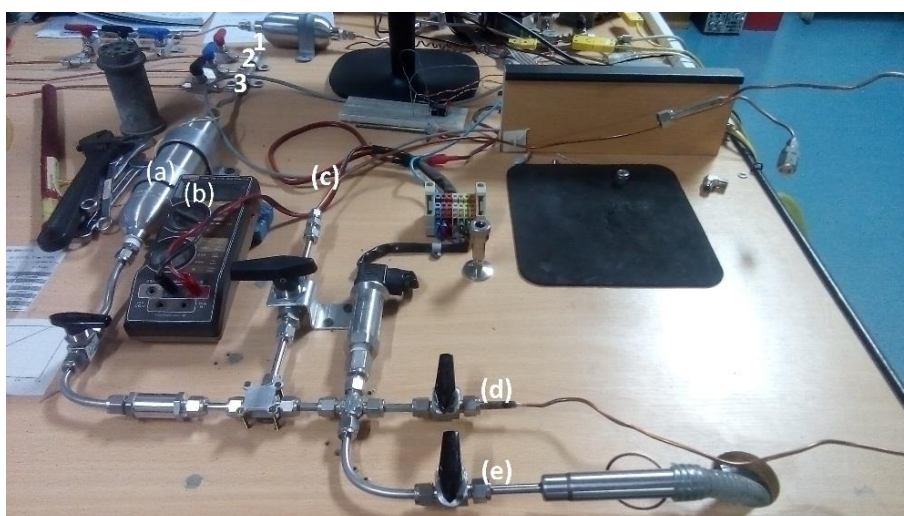


Figura 2.4. Caja de guantes MBraun Unilab utilizada para la manipulación de materiales

2.1.4 Estación de carga/ descarga de gases

El uso de una atmósfera gaseosa reactiva en las cámaras de molienda o en un reactor, requiere remplazar la atmósfera de argón de la caja de guantes o el aire, por el gas reactivo seleccionado. Para ello se utilizó una estación de carga y descarga de gases, que dispone de un sistema de vacío y un medidor de presión, con el cual es posible

determinar con precisión la presión final del gas en el recipiente, reactor o cámara de molienda. Esta estación cuenta también con una conexión para un septum o celda para gases permitiendo el análisis de muestras gaseosas expandidas desde una cámara de molienda o un reactor. Los gases utilizados fueron argón, nitrógeno como gases inertes, e hidrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, como gases reactivos. En las Figs. 2.5 y 2.6 se muestran la estación de carga/descarga y las conexiones de gases utilizadas en el Departamento de Fisicoquímica de Materiales (CAB/CNEA).



(a) Tubo/pulmón de gas 1: Hidrógeno, 2: Argón, 3:Auxiliar
(b) Voltímetro
(c) Conexión a reactor o cámara de molienda
(d) Conexión a celda de gases o septum para GC
(e) Salida a bomba de vacío

Figura 2.5. Estación de carga/descarga de gases.

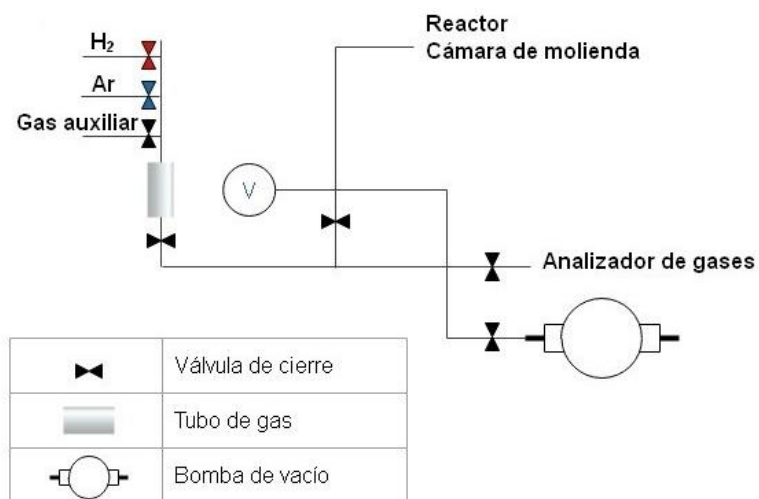


Figura 2.6. Esquema de las conexiones de gases empleados

2.1.5 Materiales de Partida

Los reactivos químicos y la muestra de mineral utilizados como materiales de partida son presentados en la Tabla 2.1, en la cual se indica la fórmula química, la fuente de su adquisición y el objetivo final de su aplicación.

Tabla 2.1. Reactivos químicos utilizados como materiales de partida

<i>Nombre</i>	Reactivo		Material sintetizado	Aplicación
	Fórmula química	Características		
α -espodumeno	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	Mineral (San Luis, Argentina)	β -espodumeno (βEM)	Producción de Li_2CO_3
Carbonato de Litio	Li_2CO_3	Comercial, 97%, Laboratorios Cicarelli	β -espodumeno (βES) Li_2SiO_3 Li_4SiO_4	
Óxido de silicio	SiO_2	Comercial, PA, Sigma Aldrich	β -espodumeno (βES) Li_2SiO_3 Li_4SiO_4	
Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Comercial, $\geq 76,5\%$, Biopack	β -espodumeno (βES)	
Hidruro de magnesio	MgH_2	Comercial, 99,8%, Rookwood (Alemania) Sigma Aldrich (Argentina)	Mg_2NiH_4 Mg_2FeH_4	Conversión de CO_2
Hierro	Fe	Comercial, 98%, Alfa Aesar	Mg_2FeH_6	
Níquel	Ni	Comercial, 99%, Alfa Aesar	Mg_2NiH_4	

2.2 Técnicas de caracterización y estudio de los materiales

2.2.1 Difracción de Rayos X de polvos

La difracción de rayos X (DRX) aplicada al estudio de materiales policristalinos es una técnica de rutina que permite obtener información sobre la composición química y cristalográfica de las fases cristalinas presentes en el material. 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 (ecuación 2.1).

$$n \cdot \lambda = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (2.1)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} es la distancia entre los planos con índices de Miller hkl , θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos (hkl). En este trabajo fue empleado el método de polvos, en el cual la muestra a analizar debe ser un polvo fino y homogéneo, garantizando de esta manera la aleatoriedad en la orientación de los cristales presentes en la muestra, y así, lograr un gran número de planos que puedan satisfacer la ecuación de Bragg.

Durante una medición de DRX se registra la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. Este registro resulta en un gráfico denominado patrón de difracción (difractograma) compuesto por líneas o picos de diferente intensidad a distintos valores angulares de 2θ . Aquí, la intensidad medida es función del número y tipo de centros de dispersión (átomos) y las concentraciones relativas de los mismos en cada plano. Luego, el difractograma es analizado por la comparación directa con patrones de difracción de fases cristalinas contenidas en bases de datos tales como JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En dichas bases de datos es posible encontrar información adicional como la nomenclatura química del compuesto, la formulación química, características cristalográficas, clasificación mineralógica, entre otras [6].

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X *ex situ*, utilizando lámpara de Cu con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, con difractómetros Bruker D8 Advance (Departamento de Físicoquímica de Materiales, CAB), Bruker D8 Discover (Departamento de

Fisicoquímica y Control de Calidad. Gerencia Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, CAB) y Rigaku DMax (Departamento de Química y Farmacia, Universidad de Sassari).

Las muestras de polvo medidas deben disponerse sobre un portamuestras tratando de formar una superficie plana y continua de polvo. En la Fig. 2.7 se presentan los portamuestras utilizados en estos difractómetros los cuales pueden estar abiertos a la atmósfera o aislados mediante una tapa (Fig. 2.7 A) o domo de polimetilmetacrilato (PMMA) (Fig. 2.7 B). Este último es utilizado para medir muestras no estables al aire, las cuales son manipuladas y aisladas en atmósfera controlada (ver sección §2.1.3). Sin embargo, una desventaja en el uso de estos portamuestras con domo de PMMA es que presentan una señal en DRX como un pico ancho alrededor de 18° en 2θ .

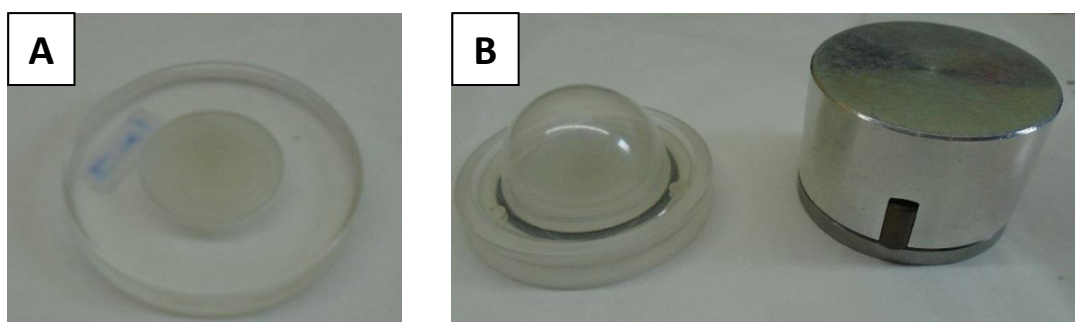
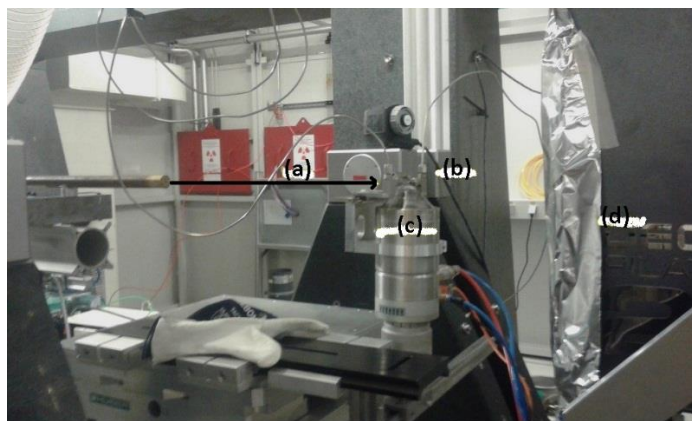


Figura 2.7. Portamuestras de DRX ex situ sin domo (A) y con domo (y llave) (B)

También se llevaron a cabo mediciones *in situ*, utilizando como fuente de radiación de sincrotrón (SR-XRPD sigla en inglés de *Synchrotron radiation X-ray powder diffraction*), el haz ID31 de la *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, Francia). Se empleó la longitud de onda de $0,1717 \text{ \AA}$ y un detector 2D Perkin Elmer. Estas mediciones se hicieron con el objetivo de estudiar la evolución de las fases cristalinas durante un proceso termoquímico en diferentes atmósferas (de aire, nitrógeno y dióxido de carbono). Para mediciones en flujo, la configuración experimental consistió en colocar la muestra en polvo en un capilar cuarzo (Fig. 2.8) con ambos extremos abiertos para permitir la entrada y salida de los gases. Estas mediciones fueron llevadas a cabo por la Dra. María Valeria Blanco y el Dr. Federico Cova en el marco de un trabajo de colaboración.



(a) Haz
 (b) Muestra
 (c) Soplador de gas
 (d) Detector

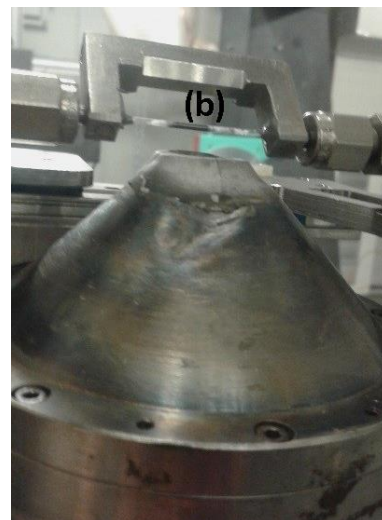


Figura 2.8. Arreglo experimental para las mediciones de SR-XRPD in situ (gentileza de la Dra. Valeria Blanco)

2.2.1.1 Determinación del tamaño de cristalita

En un polvo, las partículas habitualmente se encuentran formando parte de aglomerados, lo cual dificulta la determinación precisa de las dimensiones de cada partícula. Una partícula individual puede consistir en muchos granos (o cristalitas), los cuales definen un dominio coherente de difracción. Mediante técnicas microscópicas se puede determinar tamaños de partículas, mientras que con técnicas de difracción se puede obtener información útil para estimar el tamaño de grano. Esta magnitud y la tensión de la red (microdeformaciones) pueden deducirse del análisis del ancho de los picos presentes en un patrón de difracción. El ensanchamiento de los picos se debe a dos contribuciones (independientes o no), los cuales son: efectos instrumentales, por un lado, la presencia de una cristalita pequeña y microdeformaciones en el material por el otro. Estas contribuciones pueden separarse utilizando técnicas de estándares como el uso de la fórmula de Scherrer (ecuación 2.2):

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

Donde d es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada, $FWHM$ es el ancho del pico a media altura, y θ es ángulo de Bragg. Esta técnica analítica es adecuada para tamaños de cristalita que van de 10 a 100 nm.

La presencia de fases amorfas (sin ordenamiento cristalino de largo alcance), en general, se infiere por la aparición del ensanchamiento de los picos en patrones de difracción de rayos X. Sin embargo, la observación individual de los picos no permite distinguir entre materiales que a) sean verdaderamente amorfos, b) tengan granos extremadamente pequeños, c) haya cristales muy pequeños embebidos en una matriz amorfa. Para una conclusión menos ambigua, es necesario recurrir a otras técnicas como la difracción de neutrones, la cual permite detectar átomos livianos en presencia de átomos pesados [6].

En esta Tesis se realizó el cálculo de tamaño de cristalita por la fórmula de Scherrer para complementar el estudio estructural de las muestras.

2.2.1.2 Refinamiento por método Rietveld

El método de Rietveld es ampliamente utilizado en la determinación o refinamiento de estructuras cristalinas, mediante la simulación del patrón de difracción experimental (de rayos X o de neutrones) a partir de un modelo teórico. Este modelo se basa en parámetros estructurales (grupo espacial, dimensiones de la celda unidad, coordenadas atómicas, ocupaciones atómicas, y orientación preferencial) e instrumentales (como la función que describe a los factores instrumentales). Otros aspectos considerados son las constantes de fondo, factores de escala, parámetros de desplazamiento atómico total y parámetros de vibración térmica de los átomos.

El objetivo de este procedimiento es la minimización no lineal por mínimos cuadrados de una función Φ , mediante el refinamiento de los parámetros considerados en el modelo:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (2.3)$$

$$Y_1^{calc} = kY_1^{obs}, Y_2^{calc} = kY_2^{obs}, \dots, Y_n^{calc} = kY_n^{obs} \quad (2.4)$$

donde $w_i=1/Y_i$ es el peso asignado a cada punto observado i , Y_i^{obs} es la intensidad observada e Y_i^{calc} es la intensidad calculada en el punto i , k es un factor de escala, y la

sumatoria es sobre todos los puntos n medidos. Es importante destacar, que para aplicar este método la información del patrón de difracción medido debe estar digitalizada en cada punto con alta precisión.

La calidad del ajuste realizado con este método es cuantificada utilizando los siguientes criterios: la diferencia gráfica entre el gráfico de Y_i^{obs} e Y_i^{calc} , desviaciones mínimas en los puntos de esa diferencia, un valor bajo de la prueba de bondad R_{wp} , entre otros. Además de esto, los resultados obtenidos durante el refinamiento deben ser razonables desde el punto de vista físico y químico [9].

Este análisis permite obtener información refinada de las coordenadas y la ocupación atómica, la cuantificación de las fases cristalinas, los parámetros de celda, el análisis de las microdeformaciones y de textura (orientación preferencial de cristales).

En esta Tesis, el método Rietveld fue aplicado utilizando softwares libres como MAUD y FullProf Suite.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) con Análisis dispersivo en Energía

Esta técnica permite obtener información sobre la morfología externa, detalles microestructurales y composición química de una muestra. Para ello, la superficie de un sólido es irradiada con un haz colimado de electrones acelerados, recorriendo la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Durante esta interacción surgen diferentes señales, de las cuales nos interesan tres tipos: haces de electrones secundarios, electrones retrodispersados, y de rayos X característicos.

Los electrones secundarios son de baja energía, ya que son emitidos por los átomos más próximos a la superficie de la muestra después de la colisión con el haz incidente, los cuales, al ser detectados, proporcionan información topográfica y morfológica, permitiendo la construcción de una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. Por otra parte, los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que luego de interactuar con los átomos de la muestra, son reflejados y detectados. En ambos casos la intensidad del haz emitido por el material depende del ángulo formado entre el haz incidente y la superficie de la muestra, y en particular para los electrones retrodispersados, depende del número atómico (Z) de los átomos de la muestra. Debido

a esto último, puede obtenerse información sobre la composición química de la muestra.

Otra técnica utilizada para estudiar la composición química y su distribución en la muestra, es el análisis dispersivo en energía (sigla en inglés *EDS*, por *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Si el haz primario de electrones colisiona sobre alguna capa interna de los átomos de la muestra, una mayor energía es transferida a éstos, resultando en la promoción electrónica hacia niveles de energía vacantes por excitación. Una vez que el átomo regresa a su estado fundamental, un haz de rayos X de longitud de onda característica es emitido. De esta manera, midiendo la energía característica es posible identificar los elementos químicos presentes. Una manera de presentar esta información es mediante la construcción de espectros, y de mapas de composición, los cuales muestran la distribución de los elementos químicos en la sección transversal de la muestra observada [7,8].

Las muestras fueron observadas en dos microscopios con un analizador *EDS* (SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340 y SEM-FEI, Inspect S50 pertenecientes a la Gerencia de Investigación Aplicada, a cargo de los grupos de Fisicoquímica de Materiales y de Caracterización de Materiales, respectivamente). Las muestras a estudiar fueron preparadas utilizando una pequeña cantidad de polvo, el cual fue distribuido sobre una cinta de carbono conductora, y metalizadas con oro. Este procedimiento se realiza para garantizar la conductividad eléctrica de las muestras que naturalmente son no conductoras o aislantes, como los cerámicos y los hidruros. En todos los casos, la preparación de las muestras fue realizada al aire, tratando de minimizar los tiempos de exposición de la muestra para reducir el posible deterioro de la superficie de aquellos materiales sensibles al aire.

Además, utilizando esta microscopia se obtuvo la distribución del tamaño de partícula de cada muestra. Los cálculos fueron realizados utilizando el software *iTEM* el cual aproxima los diámetros medios de cada partícula a un polígono ideal. La distribución de tamaño fue estimada utilizando 15 micrografías (con la misma magnificación y escala) para cada muestra.

2.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo para muestras sólidas

La espectroscopia de infrarrojo se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas, estructuras cristalinas y cristales en diferentes tipos de muestras. Es posible incluso estudiar a aquellos compuestos que no presenten un ordenamiento cristalino de largo alcance (material amorfo), transparentes a los rayos X. Los espectros obtenidos presentan bandas características en el rango para la radiación infrarroja (1000 a 100 cm^{-1}).

Como ocurre en todas las espectroscopias, las energías a las que se presentan las bandas características dependen de las propiedades de las moléculas: la identidad de los átomos que las componen, la estructura molecular y el enlace atómico. En una molécula, cada enlace químico puede representarse como un puente que conecta a dos masas, una en cada extremo. Este puente se comporta según la ley de Hooke, en la cual el puente ejerce una fuerza proporcional cuando se haya comprimido o alargado una dada distancia desde su posición de equilibrio. Un grupo de masas unidas de esta manera tienen un movimiento particular cuando se agitan, vibrando con una frecuencia característica que depende de las masas (átomos) y la fortaleza del puente (enlace). Estas frecuencias son las que se miden en los espectros vibracionales. En el caso de las moléculas formadas por más de dos átomos, las frecuencias vibracionales se complejizan (junto con su descripción matemática), y se deben considerar los modos normales de vibración de la molécula, como los modos de tensión simétricos y asimétricos y los modos de flexión molecular (variación en el ángulo de enlace respecto a la condición de equilibrio).

Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia característica de una molécula, ésta absorbe la radiación, siempre que el modo de vibración sea activo a la radiación infrarroja. Esto último ocurre cuando hay un cambio neto en el momento dipolar de la molécula (definido como la asimetría de carga eléctrica en un enlace químico), permitiéndole interactuar con el campo eléctrico alternante de la radiación incidente.

El espectro de infrarrojo medido puede ser procesado aplicando la operación de la Transformada de Fourier (FTIR, sigla en inglés de *Fourier Transform infrared spectroscopy*) de la de luz transmitida (no absorbida) a cada frecuencia (o longitud de

onda), pudiendo obtener espectros en segundos en el rango de frecuencias seleccionado, los cuales pueden analizarse por comparación con bases de datos disponibles [8, 10, 11].

Se analizaron muestras sólidas utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Series 400, del departamento de Físicoquímica de Materiales. Las muestras se prepararon en forma de pastilla utilizando como sal diluyente bromuro de potasio (KBr) (Fig. 2.9 (a)), tanto al aire como en atmósfera controlada (Caja de Guantes). La relación utilizada entre la muestra y el diluyente es entre 1:50 y 1:100. Para estas últimas, se utilizaron portamuestras o celdas herméticas con ventanas de KBr (Fig. 2.9 (b)).

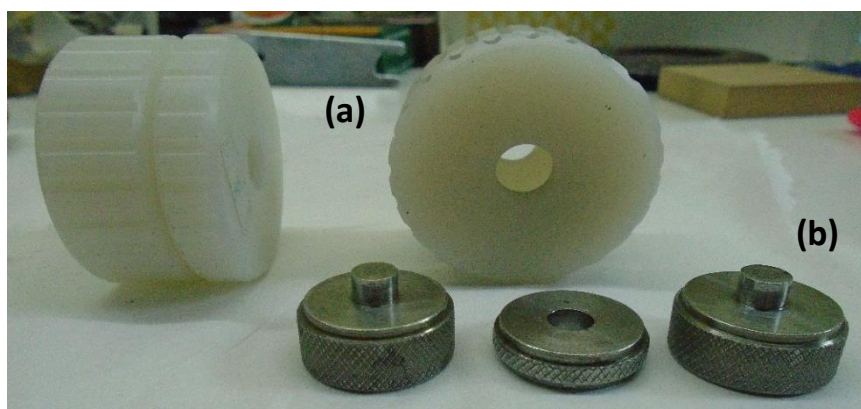


Figura 2.9. Celda de FTIR para sólidos para mediciones en atmósfera controlada (A) y en aire (B)

2.2.4 Espectroscopia Raman con microscopia confocal

La espectroscopia Raman es considerada complementaria a la espectroscopia infrarroja debido a que ambas técnicas analizan las vibraciones moleculares, proporcionando información similar. A diferencia de la espectroscopia de infrarrojo, en la espectroscopia Raman, se modifica la polarización de la molécula, induciendo un dipolo eléctrico por la presencia de un campo eléctrico externo.

La interacción entre la polarización y el campo eléctrico de la radiación incidente conduce a la formación de un momento dipolar inducido, el cual absorbe y emite radiación dispersada tanto elásticamente (energía Rayleigh) como inelásticamente

(energía Raman). Esta energía Raman representa solo una pequeña fracción de fotones (10^{-6}) del haz dispersado, y se encuentra desplazada en frecuencia respecto a la radiación incidente, debido a la energía vibracional que es ganada o perdida por las moléculas en la muestra [12, 13].

Experimentalmente, una manera de aislar la señal proveniente de una región reducida de la muestra, limitando el volumen de análisis y la información que alcanzan al detector, se hace uso de la técnica de microscopia confocal. Mediante la selección de la longitud de onda de un láser y la apertura numérica del objetivo del microscopio, es posible definir la iluminación de un volumen de muestra. El sistema confocal consiste en un filtro espacial, ubicado en un plano de la imagen entre el microscopio y el detector, el cual limita la profundidad de foco. Al disminuir el tamaño del filtro, decrece la profundidad efectiva del foco, y reduce la contribución de capas adyacentes al espectro Raman [13].

En esta Tesis, la técnica fue utilizada para determinar la presencia de carbono (de tipo grafitico y/o amorfo) en muestras sólidas. Para ello, una pequeña cantidad de muestra fue colocada sobre un vidrio porta objetos y observada bajo la lente de un microscopio (LabRAM HR *Evolution Raman microscope* con una longitud de onda de radiación de láser de 514 nm), para seleccionar el volumen de estudio a analizar por la técnica espectroscópica. El instrumento utilizado pertenece al Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica de la Gerencia de Física (CAB/CNEA).

2.2.5 Isotermas de Adsorción/Desorción de Nitrógeno

Para determinar el valor de área específica de la superficie de una muestra, se midieron las isotermas de sorción de nitrógeno y se procesaron mediante el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). Este modelo deriva de la teoría de Langmuir la cual describe la superficie de la muestra como un arreglo de N^s sitios de adsorción equivalentes e independientes entre sí (una molécula por sitio), donde la fracción de sitios ocupados por N^a moléculas es $\theta=N^a/N^s$. Esta teoría sostiene que la sorción de la molécula (adsorbato) en un sitio es independiente de la adsorción en los sitios adyacentes debido a la ausencia de interacciones laterales, siendo constante la energía de activación para la adsorción para cada sistema. Además, esta descripción es extensible a la formación

de una monocapa en donde cada sitio activo puede estar ocupado solo por una molécula. Por otra parte, la teoría BET permitió extender la descripción propuesta por Langmuir a la adsorción/ desorción multicapa, en donde las moléculas adsorbidas en una capa pueden actuar como sitios de adsorción de moléculas en la siguiente capa a cualquier presión por debajo de una determinada presión de saturación.

El método BET es uno de los procedimientos estándar para la determinación del área de polvos finamente definidos y materiales porosos. La ecuación de la isoterma BET en su forma linear es:

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n^a \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m^a \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.5)$$

donde n^a es el peso de nitrógeno adsorbido a una presión relativa (P/P_0), n_m^a la capacidad de la monocapa, y C es una constante. Luego, la siguiente etapa para el cálculo de la área superficial específica $a_s(BET)$ de la muestra utiliza la siguiente ecuación:

$$a_s(BET) = \frac{n_m^a \cdot L \cdot a_m}{m} \quad (2.6)$$

Donde L es la constante de Avogadro y a_m la sección transversal de la molécula del adsorbato de masa m . Los valores reportados para las sustancias usualmente empleadas como adsorbatos son: $0,162 \text{ nm}^2$ para nitrógeno, $0,138 \text{ nm}^2$ para argón y $0,202 \text{ nm}^2$ para kriptón [14].

Esta medición se lleva a cabo en un recipiente cerrado, en donde la muestra sólida es expuesta a una presión dada de gas a -196°C , el cual después de un tiempo comienza a ser adsorbido por la muestra, disminuyendo la presión en el recipiente. Esta adsorción está asociada a la interacción física entre el sólido y las moléculas de gas. Estos valores de presión medidos, permiten construir gráficas de cantidad de gas adsorbido frente a la presión relativa en el recipiente (P/P_0). Adicionalmente, la forma de estas curvas aporta información sobre el sistema de poros: la presencia de microporos (menos de 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) o macroporos (más de 50 nm) [15].

En la práctica, una pequeña cantidad de muestra ($>200 \text{ mg}$) es desgasada por calentamiento en condiciones de alto vacío (350°C , durante toda la noche y a una presión inferior a $1 \mu\text{Pa}$). Así, es posible remover aquellas especies gaseosas que pudiesen haber sido absorbidas en la superficie de la muestra durante su

almacenamiento y manipulación al aire. Las muestras medidas con esta técnica fueron materiales cerámicos (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3), utilizando un analizador Micromeritics ASAP 2020 del Departamento de Físicoquímica de Materiales (CAB/CNEA).

2.2.6 Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial (*DTA* del inglés *Differential thermal analysis*) es una técnica cualitativa en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (que puede ser alúmina, carburo de silicio u otra sustancia inerte) cuando ambos son sometidos a un programa de temperatura controlada, para identificar cambios físicos y/o químicos que pueda experimentar la muestra a una temperatura específica.

En general, los instrumentos utilizados están diseñados para permitir la circulación de un gas inerte, como nitrógeno, o gases reactivos como oxígeno y aire, y a bajas presiones parciales. Aquí también se utilizan unos pocos miligramos de muestra (y de la referencia), los cuales son introducidos en pequeños platillos de alúmina colocados sobre dos termocuplas (una para la muestra y otra para la referencia), en el interior de un horno calefaccionado eléctricamente. Luego, las señales de voltaje de salida de la termocupla de la muestra y de la referencia son digitalizadas y amplificadas como una diferencia de voltaje. Esta diferencia puede convertirse en una diferencia de temperatura para expresarla como abscisa en la gráfica resultante (termograma) [8].

Las mediciones de DTA presentadas en esta Tesis fueron realizadas por la Dra. Sandra Mosconi del Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET, San Luis, Argentina), en un instrumento Shimadzu DTA/TG.

2.2.7 Calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas

En esta técnica, la muestra también es calentada y comparada frente a una referencia (la cual puede ser de alúmina, aluminio y cuarzo), respecto a la diferencia en el flujo de calor (ΔQ) entre las mismas. La información obtenida por *DSC* (del 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. En comparación con *DTA*, con *DSC* es posible estimar parámetros termodinámicos como la entalpía de una reacción dada o calores específicos de una sustancia.

La espectrometría de masas (*MS*, del inglés *Mass spectrometry*) se utilizó para la identificación de las especies gaseosas presentes durante el calentamiento. La base de *MS* es la interacción entre las moléculas de la muestra gaseosa y una corriente de electrones de alta energía, lo cual genera especies radicales o iones de distintas masas moleculares. Se mide el tiempo necesario para que estas especies lleguen al detector debido a una diferencia de potencial, para determinar de esta manera la masa molecular de cada especie gaseosa detectada. La utilidad de esta técnica es que permite obtener información sobre la composición elemental y relaciones isotópicas presentes en la muestra en sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos [8].

Para estas mediciones, se pesaron entre 10 y 40 mg de muestra, los cuales fueron colocados en un crisol de alúmina, igual que la referencia. El calentamiento fue llevado a cabo en diferentes rangos de temperatura entre 25°C y 1200°C (en flujo de aire sintético, 100 mL/min) y de 25°C a 400°C (en hidrógeno, 0,98 atm). Los equipos empleados fueron Linseis PT-1800 (de la Gerencia de Investigación Aplicada y a cargo de Físicoquímica de Materiales, CAB/CNEA) el cual permite medir el cambio de masa simultáneo con la calorimetría, y un equipo DSC 204 HP Phoenix de la marca Netzsch (perteneciente al Departamento de Nanotecnología, *Helmholtz Research Center Geesthacht*).

Estas mediciones se realizaron para caracterizar la síntesis de muestras minerales (espodumeno) y su interacción con agentes químicos para la extracción de litio, y para estudiar transiciones de fase y/o descomposición de compuestos hidruros.

2.2.8 Mediciones volumétricas

Las mediciones volumétricas son uno de los métodos más versátiles y directos para el cálculo de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de un material. La sorción (absorción/desorción) de H₂ desde la muestra es deducida por los cambios en la presión en un volumen conocido de referencia a una temperatura fija. Estas mediciones pueden

realizarse en un amplio rango de presiones (entre 0,98 atm y 200 atm) y de temperaturas (hasta 400°C), utilizando diferentes transductores de presión y materiales adecuados para la manipulación de gases como viales de muestra de acero inoxidable. El gas utilizado para la purga del sistema es helio u argón.

La parte principal de un aparato volumétrico para medir la capacidad de almacenamiento de hidrógeno (también conocido como dispositivo Sieverts), consiste en una llave de paso con una serie de tubos y válvulas conectando el vial de la muestra con uno o más reservorios de gases de volumen conocido, y a transductores para medir la presión en el reservorio. Una medición típica consiste en la siguiente serie de pasos: 1) un pretratamiento de la muestra (si fuese necesario), 2) cerrar la válvula entre la muestra y el reservorio, e introducir gas en el mismo para alcanzar la presión de interés, y 3) abrir la válvula entre la muestra y el reservorio para observar la variación en la presión. Luego, la cantidad de gas absorbido o liberado por la muestra es estimada por la disminución (o aumento) de la presión en el reservorio, después de considerar los volúmenes muertos del vial de la muestra [16].

En general, para estas mediciones se utilizan entre 100 mg y 10 gramos de muestra, empleando viales de acero inoxidable de diferentes volúmenes. En este trabajo se usó dos aparatos volumétrico tipo Sieverts (*HERA hydrogen system*), pertenecientes al Departamento de Físicoquímica de Materiales [17] y al Departamento de Nanotecnología (*Helmholtz Research Center Geesthacht*, Alemania).

2.2.9 Software de base de datos termodinámicos

Utilizando el software *HSC for Chemistry* [18] se llevaron a cabo cálculos de cambio de energía estándar ΔG° , ΔH° y ΔS° para reacciones químicas propuestas, y de composición en el equilibrio termodinámico para un dado sistema inicial. Estas últimas son calculadas mediante el método GIBBS el cual se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs. La minimización de energía libre de Gibbs se calcula a una presión dada, cambiando la temperatura o a una temperatura dada, dejando que el sistema modifique la presión. El estado final de minimización de la energía libre de Gibbs depende de las especies consideradas en el sistema, de aquí su adecuada selección e inclusión en la lista de posibles compuestos.

2.3 Estudio de las propiedades específicas de captura y conversión de CO₂

2.3.1 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es una técnica analítica que permite estudiar propiedades físicas y/o químicas de la muestra en función de la temperatura. En ella, la masa de la muestra es registrada durante un proceso de calentamiento en atmósfera controlada (en gas inerte o reactivo). Se obtienen curvas de cambios de masa (% porcentual) en función de la temperatura o del tiempo en el cual la temperatura aumenta.

El instrumento utilizado consta de una termobalanza, un horno, un sistema de purga de gases para el control de la composición de la atmósfera, y un sistema electrónico automatizado para el control mecánico y la adquisición de los datos [8].

En este estudio, la termobalanza (TG-HP50, Departamento de Fisicoquímica de Materiales) fue operada entre la temperatura ambiente y 800°C. La cantidad de muestra empleada para cada medición fue entre 30 y 70 mg de muestra, y se colocó en un crisol comercial de óxido de aluminio (alúmina). Los ensayos de carbonatación no-isotérmica se realizaron calentando la muestra bajo un flujo de CO₂ puro (50 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta la temperatura final. Por otra parte, las mediciones en condiciones isotérmicas se hicieron calentando la muestra en flujo de gas He, a la misma velocidad y caudal que en condiciones no isotérmicas, para luego cambiar la atmósfera gaseosa a CO₂. Una vez alcanzada la temperatura final de estudio, el sistema se mantiene constante bajo flujo de CO₂.

Para el estudio de regeneración de un material capturador de CO₂, la etapa de descarbonatación se realizó calentando la muestra en He (50 mL/min) con una velocidad de calentamiento idéntica a la utilizada durante la carbonatación no isotérmica a una temperatura constante seleccionada.

2.3.2 Cromatografía de gases

El fundamento de la cromatografía se basa en la separación selectiva de los analitos presentes en una mezcla (en este caso, gaseosa) según el grado de afinidad química de éstos para con la fase móvil (un gas) o la fase estacionaria (sólido contenido en una

columna cromatográfica). De esta manera, es posible separar en el tiempo las señales detectadas de los analitos que componen la muestra [8].

Los detectores utilizados fueron de ionización de llama (*FID*) y de conductividad térmica (*TCD*). En estas caracterizaciones se utilizaron tres cromatógrafos de gases comerciales: Fisons 8000 (fase móvil: He y detector: *TCD*), Perkin Elmer 8500 (fase móvil: Ar y detector: *FID*) y Agilent 7820 (fase móvil: Ar y detector: *TCD*). La diferencia práctica entre estos instrumentos está en el tipo de especies a detectar y la fase móvil adecuada al detector en cada caso. Aquí, los dos primeros equipos están a cargo del Departamento de Química y Farmacia de la Universidad de Sassari, mientras que el último, pertenece del Departamento de Fisicoquímica de Materiales.

La recolección de las muestras se realizó de acuerdo a la configuración experimental de reacción utilizada previamente:

- Las muestras obtenidas durante la molienda mecánica, fueron colectadas directamente desde la cámara de molienda desde un septum de goma, el cual era empujado por una jeringa cromatográfica (de 1 mL) en cada toma de muestra.
- Las muestras producidas durante un tratamiento térmico en condición estática en un reactor proveniente del equipo volumétrico de tipo Sievert fueron expandidas en una estación de carga de gases acoplado a un septum (de volumen conocido y constante).

Para todos los casos, la presión de la cámara de molienda o del reactor fue registrada y considerada para los cálculos de conversiones posteriores. La cuantificación de los gases en la muestra fue realizada utilizando mezclas estándar de gases ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) y gases puros como CH_4 , CO_2 , CO , e H_2 .

2.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo para muestras gaseosas

Con los fundamentos de la técnica expuestos en la sección §2.2.3, se caracterizaron muestras gaseosas utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Series 400. La caracterización consiste en identificar las especies gaseosas formadas y presentes en la fase gaseosa como resultado de una reacción dada (ya sea en una cámara de molienda o en un reactor). Esta técnica permite identificar especies activas a la radiación infrarroja, no siendo posible determinar la presencia de H_2 , N_2 y otras especies cuyo enlace químico no presente polaridad.

Estas muestras fueron medidas utilizando una celda de gases con ventanas de KBr en la dirección del camino óptico, y con una válvula de alto vacío para la carga/descarga de las muestras (Fig.2.10), diseñada y fabricada por el Departamento de Físicoquímica de Materiales.

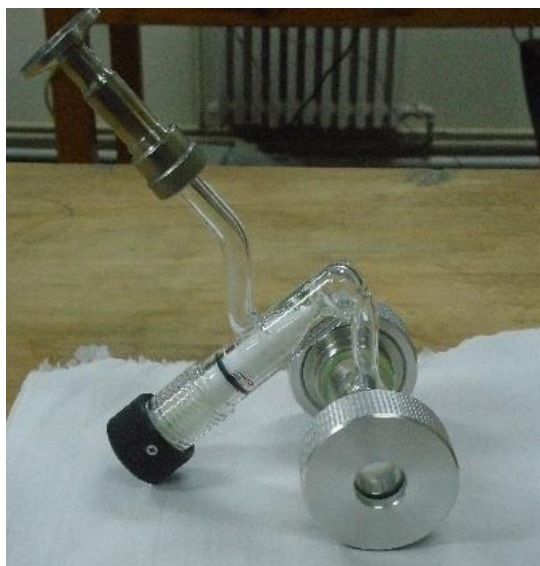


Figura 2.10. Celda de gases para para mediciones de FTIR

2.4 Referencias bibliográficas

1. C. Suryanarana. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science. 2001, 46, 1-184.
2. J. Puszkiel, F.C. Gennari, P. Arneodo Larochette. Synthesis of Mg₁₅Fe materials for hydrogen storage applying ball milling procedures. Journal of Alloys and Compounds 495, 2010, 655-658.
3. E. Colacino, M. Carta, A. Porcheddum, P.C. Ricci, F. Delogu. Processing and Investigation Methods in Mechanical Kinetics. ACS Omega 3, 2018, 9196-9209.
4. MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States. <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>
5. H. Schmalzried. Chemical Kinetics of Solids. Ed. John Wiley and Sons Inc. 1º Edición, Weinheim, 2008.
6. M. De Graef, M.E. Mc. Henry. Structure of Materials. An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. Cambridge University. 1º Edición, New York, 2007.
7. R.E. Egerton. Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM and AEM. Springer. 1º Edición, New York, 2005.
8. D. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch. Principios de Análisis Instrumental. Cengage Learning. 6º Edición, México, 2008.
9. The Rietveld Method. In: Powder Diffraction. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006
10. K.A. Rubinson, J.F. Rubinson. Análisis Instrumental. Prentice Hall. 1º Edición. España. 2001.
11. NIST Standard Reference Data. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
12. R. Lewis, H. Edwards. Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line. Marcel Dekker Inc. EE.UU., 2001.
13. R. Lewandowska. Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2010, 1–6.

14. J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing. Absorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press INC. 2ª Edición, Londres, 2013.
15. International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure & Appl. Chem. Vol, 67 (4), pp. 603-619, 1986.
16. Y-W. Lee, B. M. Clemens, K. J. Gross. Novel Sieverts' type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities. Journal of Alloys and Compounds 452, 2008, 410–413.
17. J. A. Puszkiel. Preparación, estudio y optimización de hidruros complejos para almacenamiento de hidrógeno. / Preparation, study and optimization of complex hydrides for hydrogen storage. Tesis Doctoral en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2012.
18. H. S. C. Outokumpu, Chemistry For Windows, Version 6.1, Outokumpu Research Oy, Finland, 2009.

Capítulo 3. Producción de carbonato de litio a partir del mineral espodumeno

El mineral espodumeno es una de las fuentes de litio más relevantes para la cual han sido reportados diversos métodos extractivos para la producción de sales de litio de interés. Debido a ello, en este capítulo, primero se resumen los métodos ya propuestos en la bibliografía para la obtención del litio a partir del mineral y las condiciones experimentales consideradas.

Luego, se presenta un método extractivo utilizando sales de sodio basado en una reacción de sustitución en estado sólido. Para el seguimiento de la reacción propuesta, los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. Adicionalmente, la evolución del sistema durante la reacción fue analizada por técnicas dinámicas como la calorimetría diferencial de barrido y la termogravimetría. Por otro lado, para completar el estudio de las especies químicas formadas durante la reacción entre el mineral y las sales de sodio, los productos gaseosos fueron analizados por espectrometría de masas durante el calentamiento.

Como estrategia a la escasez del material de partida espodumeno, se propuso la síntesis de la fase β -espodumeno a partir de reactivos comerciales. Luego de la caracterización del compuesto sintético, se evaluó la reactividad del mismo durante la extracción de litio, comparándolo con su análogo natural.

3.1 Introducción

El carbonato de litio (Li_2CO_3) es uno de los precursores más comunes utilizados en la síntesis de cerámicos de litio con propiedades interesantes para la captura de CO_2 : silicatos (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4), circonatos (Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6), titanatos (Li_4TiO_4) y aluminatos (LiAlO_2 , $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$). Una de las ventajas en el uso del Li_2CO_3 es su gran estabilidad química al aire y relativo bajo costo [1-6].

En la naturaleza, una de las principales fuentes de litio son los minerales como lepidolita [$\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$], espodumeno [$\text{Li}_2\text{AlSi}_2\text{O}_6$], petalita [$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$] y

ambligonita ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH},\text{F})$), de los cuales el espodumeno se destaca por su contenido en óxido de litio (Li_2O), con un valor promedio entre 6 y 9% en peso. La distribución geográfica de las reservas de espodumeno abarca países como Australia (42 kT Li), Chile (18 kT Li), China (7,5 kT Li) y Argentina (6,4 kT Li) [7,10].

El espodumeno presenta tres fases polimorfas, alfa (α), gamma (γ) y beta (β) (Fig. 3.1). En la naturaleza, se encuentra la fase α , mientras que la fase β puede obtenerse de forma irreversible a partir de α luego de un tratamiento térmico a alta temperatura (1000°C - 1100°C). Por otra parte, la fase γ ha sido reportada como fase metaestable obtenida por el calentamiento entre 950°C y 1050°C de la fase α , sometida a un proceso de amorfización o activación [11, 12]. Esta fase metastable es considerada intermediaria entre α y β [11-15].

En la Fig. 3.1, se muestran las representaciones de las fases polimorfas del espodumeno [14,16, 17, 18]. Las características cristalográficas de la fase α la incluyen dentro del sistema monoclinico (grupo espacial n° 15, C 2/c), presentando una estructura basada en una cadena de silicatos $-\text{SiO}_3-$ dispuestos en forma tetraédrica, en donde los iones Li^+ y Al^{3+} presentan una coordinación octaédrica. La estructura de la fase β es tetragonal (grupo espacial n° 96, P4_32_12), dominada por la presencia de anillos de tetraedros de $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ intercalados, y dispuestos en forma paralela a los planos (010) o (100). Además, los iones Li^+ ocupan posiciones intersticiales de la estructura, permitiendo la formación de canales similares a los presentes en las zeolitas, los cuales son de importancia para el intercambio catiónico [9-13].

Los dos procesos más importantes para la extracción de litio desde el mineral se basan en la disolución por ácidos [20-25] o álcalis [26], y el método de calcinación de caliza [27, 28, 29]. En el uso de ácidos, se destaca el empleo de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado a 200°C - 250°C [30] y ácido fluorhídrico al 7% (v/v) a 75°C [21]. Entre los álcalis o bases utilizados para la extracción de litio, se reporta el uso de hidróxido de sodio (NaOH) o de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en una disolución a alta presión (entre 0,98 y 17 atm) durante agitación a una temperatura de 100°C - 200°C [26]. En estos métodos, los residuos del mineral son lixiviados con agua para solubilizar el ion litio, el cual puede ser precipitado en una etapa siguiente, mediante la adición de agentes como carbonato de sodio (Na_2CO_3).

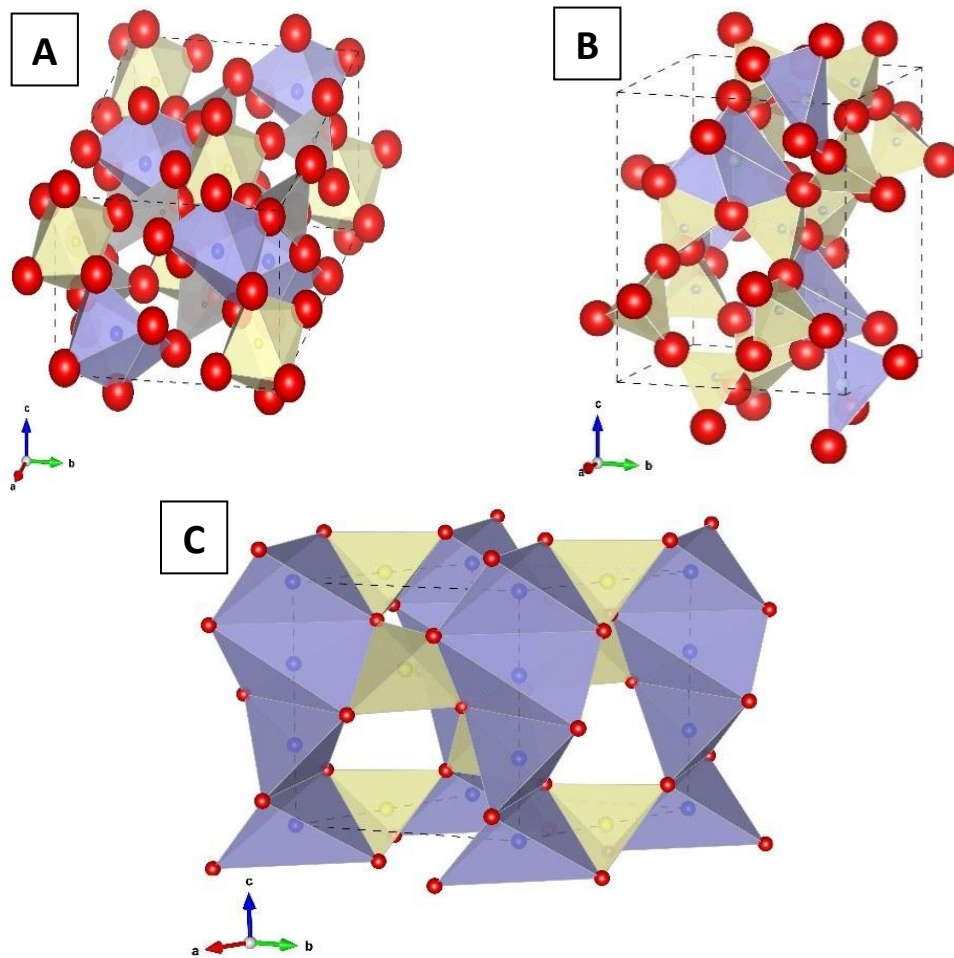


Figura 3.1. Representaciones de las estructuras cristalinas α (A), β (B) y γ (C) [19]

Por otra parte, el tratamiento con caliza (CaCO_3) consiste en mezclar el mineral con el carbonato a 1000°C - 1300°C en un horno rotatorio para así evitar la aglomeración de las partículas. En este calentamiento ocurre la transición de fase del mineral formando la fase β y a su vez, se produce la descomposición del CaCO_3 en CaO y CO_2 . Este residuo de la calcinación es enfriado y mezclado, para luego, lavarlo con agua y precipitar litio en forma de carbonato.

En general, en estos métodos se utiliza el mineral en la forma de fase β , ya que la fase α tiende a fracturarse durante la molienda astillándose, dificultando la reducción del material a un polvo fino y el posterior contacto entre el espodumeno con el agente químico para la extracción del litio. Otro aspecto es que la transición de fase del mineral, facilita el ataque químico debido a la apertura espacial de la estructura [31]. Si bien, estos métodos permiten obtener elevados valores de recuperación de litio ($>87\%$),

presentan como desventajas el uso de agentes químicos nocivos para la salud y el ambiente [32], requieren un gran consumo de energía debido a la operación a altas temperaturas, y el uso de equipamiento resistente a medios corrosivos y/o a altas presiones. Sumado a esto debe tenerse en cuenta la generación de efluentes acuosos y su neutralización y/o remediación.

También, han sido reportados procedimientos de extracción de litio (Tabla 3.1) basados en el uso de sales inorgánicas [33-37] y orgánicas [38, 39]. Gran parte de los métodos disponibles en la bibliografía, implican la sustitución o intercambio iónico en el cual el mineral reemplaza el ion litio por el catión de la sal adicionada en estado sólido o el ácido (Na^+ , K^+ o H^+) en medio acuoso, dando lugar a la formación de una sal soluble de litio del anión utilizado. Por ello, la etapa de mezclado del mineral con la sal es considerada relevante en la eficiencia de la extracción de litio.

Como parte de esta Tesis, se evaluó el uso de compuestos de bajo costo (Na_2CO_3 y NaOH) que permitiesen extraer litio desde el mineral mediante una reacción en estado sólido. Se buscó reducir la temperatura de reacción y que ésta ocurra a presión atmosférica, evitando la utilización de solventes no acuosos. En la siguiente sección, se presentan los principales resultados experimentales del estudio del espodumeno como fuente de litio, obtenido desde el mineral y sintetizado a partir de reactivos comerciales.

Tabla 3.1. Métodos reportados para la extracción de litio desde espodumeno

Ref.	Etapa extractiva			Etapa de precipitación		
	Fase	Agente químico	Temperatura	Agente lixiviante	Temperatura	Recuperación de Li
[26]	β	CaO (Ca(OH) ₂)/NaOH (Na ₂ CO ₃)	100-200°C,1-17atm	Agua		
[35]	β	NaC ₂ H ₃ O ₂ /Na ₂ CO ₃ , NaCOOH/Na ₂ CO ₃	200-350°C	Agua		80-87%
[27]	β	CaO	1000-1300°C	Sol.NaCl. 20 atm		
[29]	α	CaSO ₄ /CaCO ₃	1000-1500°C	Agua		
[28]	β			Sol. Ca(OH) ₂	100-205°C	
[23]	β	Na ₂ SO ₄ . Aditivo: NaOH/CaO	230°C. R. Autoclave			90,7 % (NaOH), 93,3% (CaO)
[34]	α	CaMg ₂ Cl ₆ .12H ₂ O	1150°C	Agua	T ebullición	78%
[42]	β	Cl ₂	1100°C			
[33]	β	CaCl ₂	900°C	Agua	60°C	90,2%
[21]	β			HF	75°C	90%
[24]	α			HF/H ₂ SO ₄	100°C	96%
[36]	β	NaF	600°C	H ₂ SO ₄	30°C	90%
[41]	β	Na ₂ CO ₃	225°C. R. Autoclave			94%
[37]	β	NaCl. Aditivo: Ca(OH) ₂	200°C. R. Autoclave			98%
[40]	β	NaCl/Na ₂ CO ₃	650°C			70%

3.2 Estudio de la extracción de litio a partir de β -espodumeno utilizando un método estado sólido

3.2.1 Caracterización estructural y microestructural del mineral

La muestra de mineral a estudiar se presenta en fragmentos grandes con tonalidad blanquecina a grisácea (Fig. 3.2 A) y como un polvo (Fig. 3.2 B) (debido a la reducción de tamaño previa por molienda mecánica).



Figura 3.2. Fotografías del mineral en fragmentos (A) y en polvo (B)

La muestra en polvo fue caracterizada por difracción de rayos X (Fig. 3.3 A), identificando la presencia de α -LiAlSi₂O₆ y SiO₂, como únicas fases cristalinas. Sin embargo, no puede descartarse la presencia de óxidos minoritarios y minerales asociados a los depósitos de espodumeno como albita y microclino, los cuales no pueden ser detectados si se encuentran en cantidades menores al límite de detección de la técnica. La composición química de la muestra de mineral fue determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) y reportada en [43]. Del análisis por microscopía electrónica de barrido (Fig. 3.3 B), se observan partículas del material con bordes irregulares y con una amplia distribución de tamaño de partícula entre 116 y 460 μ m.

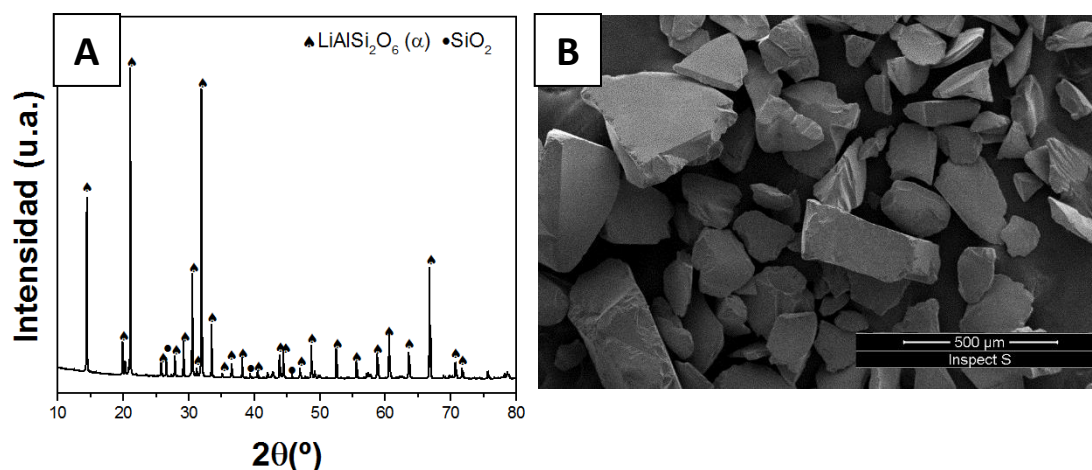


Figura 3.3. Patrón de difracción (A) y micrografía (B) del mineral en polvo

Utilizando la información del difractograma y del análisis del perfil de pico para cada fase cristalina identificada, es posible aplicar la ecuación de Scherrer [43] y estimar el tamaño de grano (cristalita) promedio para cada fase. Luego, usando el método semi-cuantitativo basado en el radio de referencia de intensidades (RIR, *Reference Intensity ratio*) [44], se determinaron las cantidades relativas de las fases en la muestra.

Para el material de partida se determinó un tamaño de grano de 30 nm y 72 nm para las fases α -LiAlSi₂O₆ y SiO₂, respectivamente. También, los valores de composición relativa calculados fueron 95% α -LiAlSi₂O₆-5% SiO₂.

3.2.2 Preparación de las muestras de β -LiAlSi₂O₆

Se prepararon dos muestras de β -espodumeno. Una a partir del mineral y otra en forma sintética. En el primer caso, basándonos en la temperatura de transición de fase desde α a β espodumeno reportadas en la bibliografía [11, 13, 14], el mineral fue calentado a 1100°C al aire durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En el segundo caso, como estrategia frente a la limitación de la provisión del mineral durante el desarrollo de esta Tesis para los ensayos propuestos, se realizó la preparación de β -LiAlSi₂O₆ sintético a partir del método cerámico utilizando precursores químicos comerciales de litio, aluminio y silicio. Considerando la síntesis cerámica reportada por

Ogiwara y cols. [45], se propuso un método análogo empleando diferentes precursores. Se utilizaron como materiales de partida: Li_2CO_3 , Al_2O_3 y SiO_2 , los cuales primero fueron mezclados mecánicamente en una proporción molar de 1:1:4 y al aire. Cabe aclarar que el Al_2O_3 fue obtenido a partir del hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$) comercial tratado previamente por el método Flash para la deshidratación del reactivo y obtención de fases de Al_2O_3 metaestables (principalmente γ) [46]. Se espera una mayor reactividad de la mezcla a emplear $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en comparación con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las condiciones de molienda empleadas fueron las siguientes: velocidad de 400 rpm, relación de masa de bolas a masa de polvo de 10 a 1, y un tiempo de molienda de 1 hora con pausas intermedias para evitar el calentamiento no deseado de la mezcla. Luego, se llevó a cabo la etapa final de calentamiento, bajo las mismas condiciones que para la transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Para mayor claridad en la identificación de las muestras la nomenclatura elegida es: $\beta\text{-EM}$ para la muestra obtenida a partir del mineral, y $\beta\text{-ES}$ para la muestra obtenida por síntesis cerámica.

3.2.3 Caracterización estructural y microestructural de las muestras de $\beta\text{-EM}$ y $\beta\text{-ES}$

En la Fig. 3.4 A, se muestra la caracterización de las muestras $\beta\text{-EM}$ y $\beta\text{-ES}$, en comparación con el mineral de partida. En las muestras obtenidas a alta temperatura, se identifica la presencia de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$, evidenciando la transformación de fase completa y la síntesis cerámica, respectivamente. Adicionalmente, se observa una pequeña contribución de la reflexión más intensa de SiO_2 ($26,6^\circ$ en 2θ). Los valores de tamaño de grano calculados para $\beta\text{-EM}$ y $\beta\text{-ES}$ son 60 nm y 32 nm, respectivamente.

El incremento observado en esta cantidad es debido al tratamiento térmico durante la transición de fase de α a β . Respecto a las cantidades relativas se estiman: 97% $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ -5% SiO_2 para $\beta\text{-EM}$ y 99,6% $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ -<0,1% SiO_2 para $\beta\text{-ES}$.

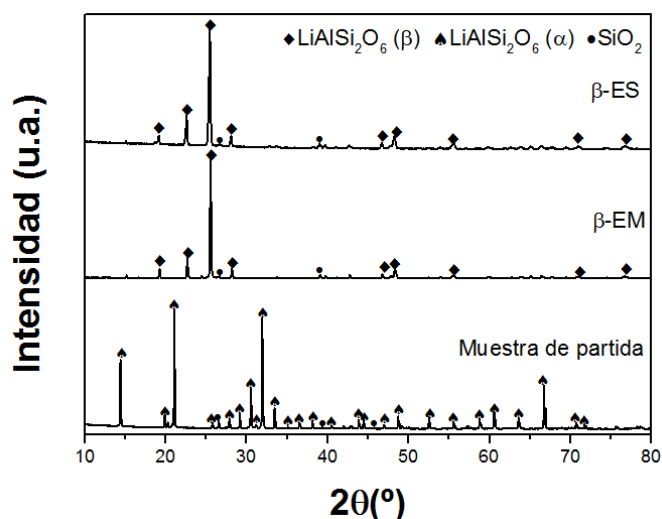


Figura 3.4. Patrón de difracción (A) y micrografía (B) del mineral en polvo

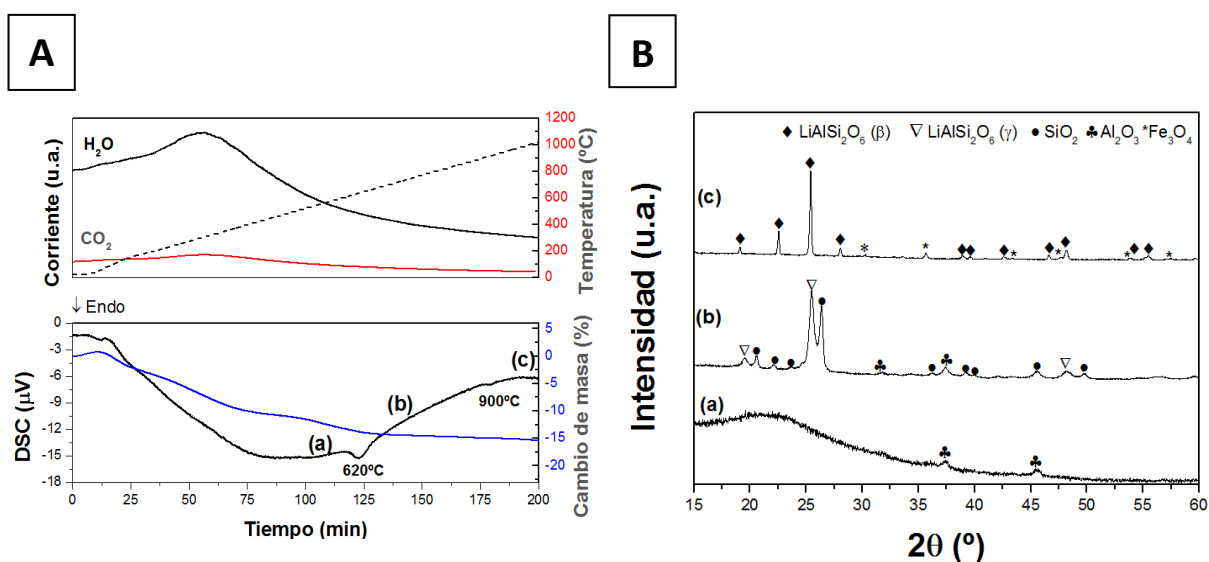


Figura 3.5. DSC-TG-MS (A) y patrones de difracción (B) a diferentes temperaturas: 545°C (a), 720°C (b) y 1200°C (c) durante la síntesis de β -ES

La Fig. 3.5 A presenta el estudio térmico de la mezcla de partida de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$ para la síntesis de la fase β espodumeno por calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1200°C. En la gráfica, desde el comienzo del tratamiento térmico se observa pérdida de masa en la muestra, la cual continúa hasta los 1200°C. Desde los 100°C este cambio de masa está acompañado por la identificación en MS de vapor de agua y CO_2 debido a la liberación de especies adsorbidas en la superficie de la mezcla. A mayor temperatura, alrededor de 620°C, se identifica un evento térmico de naturaleza endotérmica el cual puede asociarse a la formación del aluminosilicato en fase γ (Fig. 3.5

A (b)). En este rango de temperaturas no se detecta la presencia de silicatos de litio (Li_2SiO_3 y $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) cristalinos, como lo reporta Ogiwara y cols. [45]. Luego, alrededor de 900°C se observa otro evento endotérmico atribuible a la transformación de la fase γ a la fase β [47]. Por último, a 1200°C se detectan sólo la fase $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ y SiO_2 , evidenciando una síntesis completa de la fase deseada.

3.2.4 Análisis de la reactividad de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con Na_2CO_3

El estudio del sistema $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-Na}_2\text{CO}_3$ se realizó utilizando una mezcla con relación molar de $\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ de 1:1. La mezcla fue molida (utilizando las mismas condiciones de molienda descritas en la § 3.2.2), y calentada bajo flujo de aire sintético (100 mL/min) hasta 800°C (10°C/min). Para seguir la evolución de la reacción entre $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ y Na_2CO_3 se realizaron mediciones dinámicas con la técnica DSC-TG acoplada a un espectrómetro de masas (MS) y se analizaron los gases liberados durante el calentamiento. Para comparar la reactividad de las muestras de $\beta\text{-EM}$ y con $\beta\text{-ES}$, se realizó el mismo experimento con cada muestra.

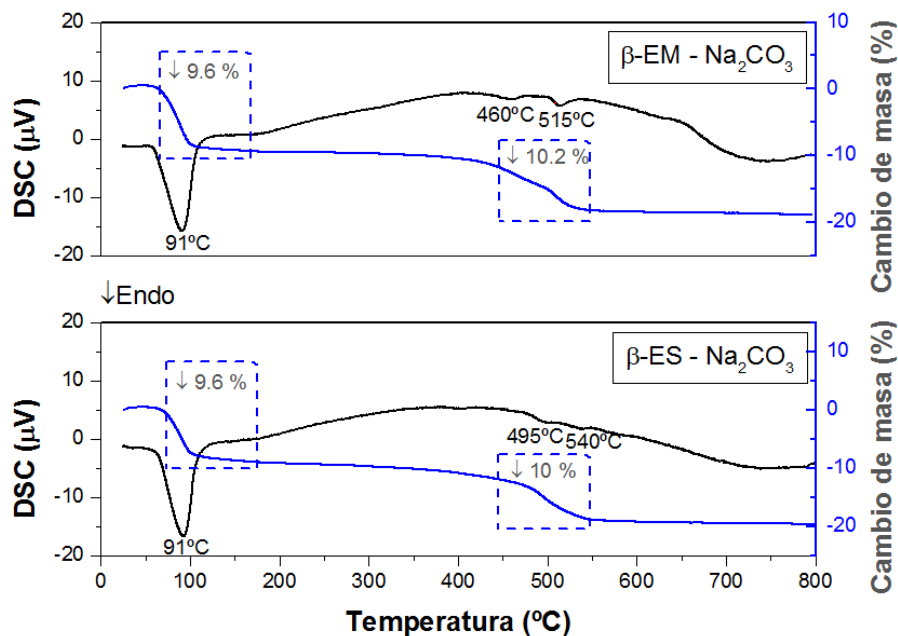


Figura 3.6. DSC-TG del sistema $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-Na}_2\text{CO}_3$ hidratado en aire

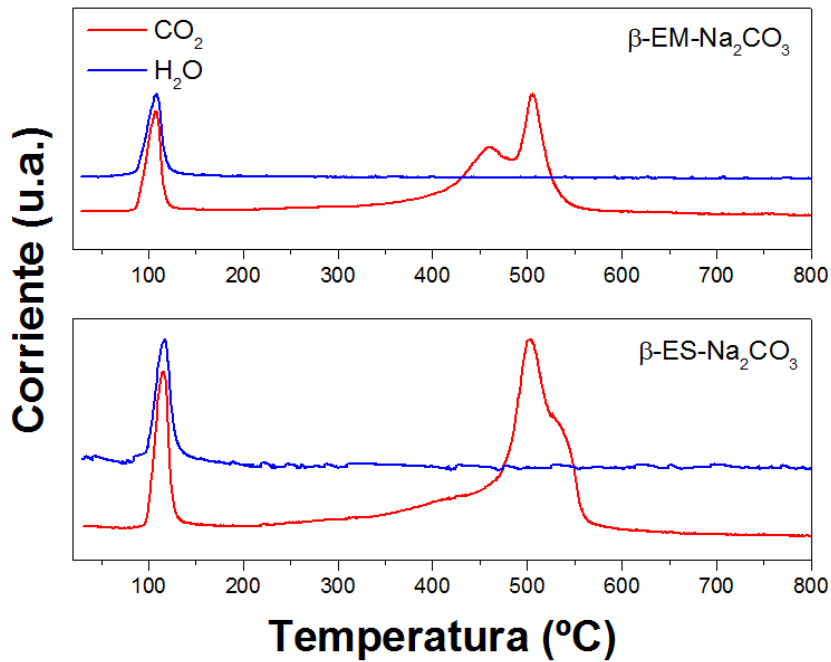


Figura 3.7. MS del sistema β -LiAlSi₂O₆- Na₂CO₃ hidratado en aire

De la comparación del comportamiento de las muestras β -EM y β -ES durante el calentamiento, se observan similitudes respecto a las temperaturas de los eventos térmicos, cambios de masa y liberación de especies gaseosas. Para ambas muestras (Fig. 3.6), a 91°C aparece un pico endotérmico coincidente con un cambio de -9,6% en peso, el cual coincide con las señales simultáneas en MS de CO₂ y H₂O (Fig. 3.7), pudiendo asociarse a la liberación de especies fisiorbidas sobre la superficie de la muestra. La fisiorción de estas especies presentes en el aire se favorece durante la molienda, ya que reduce el tamaño de las partículas y aumenta el área específica del polvo. Luego, a mayor temperatura (alrededor de 480°C y 550°C), se presenta otra pérdida de masa (~10% en peso) y un evento endotérmico, acompañada por la detección de CO₂.

Para avanzar en el estudio de la interacción entre la fase β espodumeno y el carbonato de sodio, se caracterizaron los productos de la reacción en diferentes puntos del calentamiento, a 370°C, 560°C y 800°C (Fig. 3.8). Para la primera temperatura, previo al segundo cambio de masa en Fig. 3.6, se identifica la presencia de un aluminosilicato de sodio llamado analcima (NaAlSi₂O₆) junto con el carbonato mixto NaLiCO₃ y SiO₂. Esto evidencia que ocurrió la sustitución de Li en LiAlSi₂O₆ por Na en NaAlSi₂O₆. Luego, en el difractograma de la muestra de 560°C, se observa la disminución de las fases analcima

y SiO_2 , y la formación de NaAlSiO_4 y Li_2SiO_3 . Estos cambios en la naturaleza de las fases presentes, se asocian a los dos eventos endotérmicos observados, uno de ellos en simultáneo con la medición de un cambio de masa. La presencia de este silicato de litio, puede deberse a la reacción entre el óxido de silicio y algún compuesto de litio tal como Li_2CO_3 [2, 48]. Esta reacción se evidencia por la detección de CO_2 debida a la descomposición del carbonato de litio formado por el calentamiento del sistema β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - Na_2CO_3 . El cambio de masa medido ($\sim 10\%$) es del orden al calculado, suponiendo que todo el carbonato inicial se descompone a CO_2 ($\sim 9,2\%$). Por último, el difractograma de la muestra a 800°C , indica el desplazamiento de la reacción hacia la formación de silicato de litio y nefelita (NaAlSiO_4) con diferente ordenamiento cristalográfico.

La analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) ha sido reportada por dos Santos y cols. [40] como producto de reacción en estudios para la extracción de litio en fase sólida utilizando mezclas de sales de sodio ($\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$). Sin embargo, estos estudios informan temperaturas superiores a los 600°C , incluso a largos tiempos de reacción, para alcanzar una conversión completa de la fase β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Esto pone en evidencia la importancia de moler la mezcla de sólidos para mejorar el contacto entre los reactivos y de esta forma lograr una buena reactividad entre el espodumeno y el Na_2CO_3 .

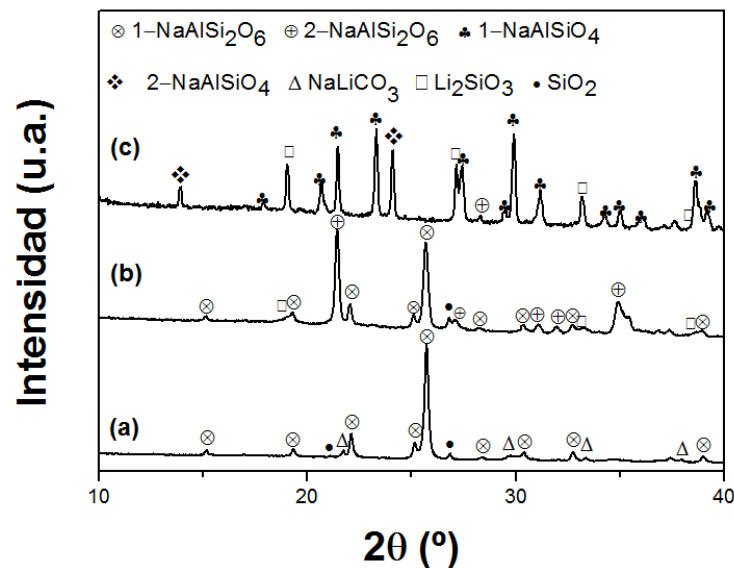
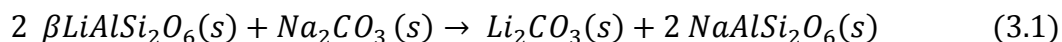


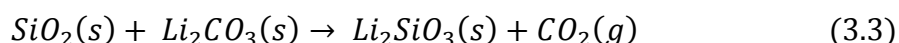
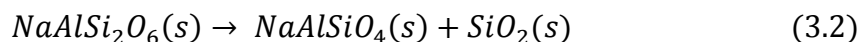
Figura 3.8. Patrones de difracción del sistema β -ES- Na_2CO_3 calentado a 370°C (a), 560°C (b) y 800°C (c)

Considerando la evidencia experimental, las reacciones propuestas para la interacción entre β -LiAlSi₂O₆ y Na₂CO₃ son:

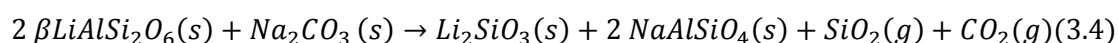
- A $T < 400^{\circ}\text{C}$:



- A $T > 400^{\circ}\text{C}$:



A alta temperatura (800°C) puede proponerse como reacción global:



A temperaturas menores a 400°C es factible extraer litio desde el mineral en forma de carbonato, mientras que a temperaturas superiores la reacción se desplaza hacia la formación de un producto de litio de interés como Li₂SiO₃.

3.2.5 Análisis de la reactividad de β -LiAlSi₂O₆ con NaOH

Basándonos en los estudios de la sección anterior, se analizó la reactividad de la muestra β -EM con NaOH durante el calentamiento en las mismas condiciones dinámicas, utilizando una mezcla inicial molida mecánicamente con una relación molar Li₂O:Na₂O de 1:1.

En la Fig. 3.9, alrededor de los 100°C, al igual que en la medición con carbonato de sodio, se observa un evento endotérmico asociado a la liberación de especies gaseosas fisisorbidas. Luego, a 450°C, la muestra presenta un pequeño cambio de masa (-0,37%), coincidente con la detección de agua.

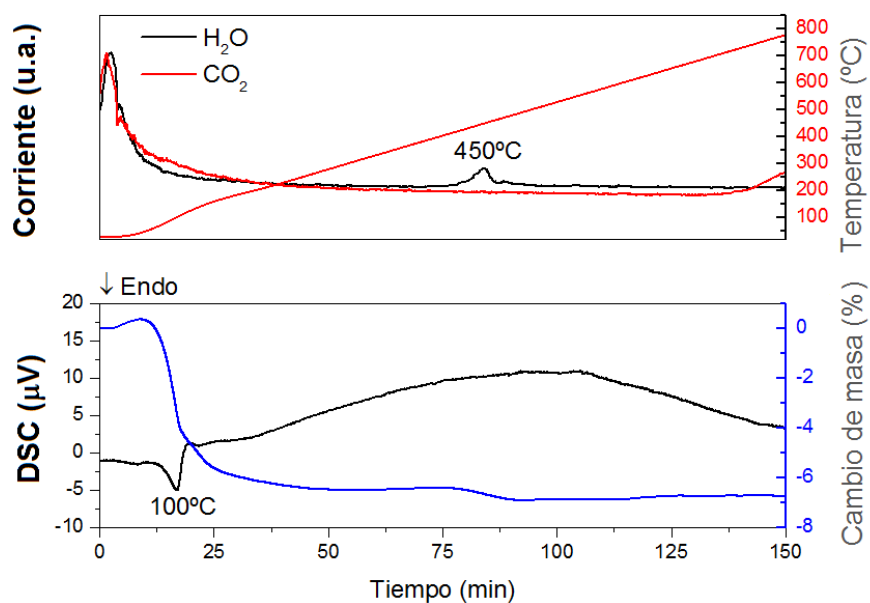


Figura 3.9. DSC-TG (A) y MS (B) del sistema β -LiAlSi₂O₆-NaOH en aire

Teniendo en cuenta el comportamiento térmico de la mezcla (Fig. 3.9), los productos de reacción a 400°C durante 5 horas fueron caracterizados por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. Esta temperatura fue elegida, para evitar otras transformaciones de la muestra que pudiesen implicar la formación no deseada de un compuesto de litio estable químicamente como Li₂SiO₃. En la Fig. 3.10 A, se identifica nuevamente la fase analcima, NaAlSi₂O₆ y SiO₂. No se identifica ningún compuesto cristalino que contenga litio. Sin embargo, la ausencia de los picos de difracción del espodumeno y la formación de NaAlSi₂O₆ son una evidencia de la completa sustitución de Li por Na. En la Fig. 3.10 B, se observan bandas en 1041, 869 y 781 cm⁻¹ las cuales se atribuyen a ν_{as} de Si-O-Si (A₁), ν'_s de O-Si-O (B₁) y ν_{as} de Si-O-Si (B₁), asociadas a la estructura del aluminosilicato. Las bandas observadas entre 1600 y 1400 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones por la elongación de los enlaces CO en el ion carbonato en Li₂CO₃, el cual pudo formarse por carbonatación del LiOH (formado a partir de NaOH) expuesto al CO₂ del aire [49]. Adicionalmente, las señales en 3327 y 1721 cm⁻¹, se atribuyen a las vibraciones del grupo funcional OH⁻ [50-53].

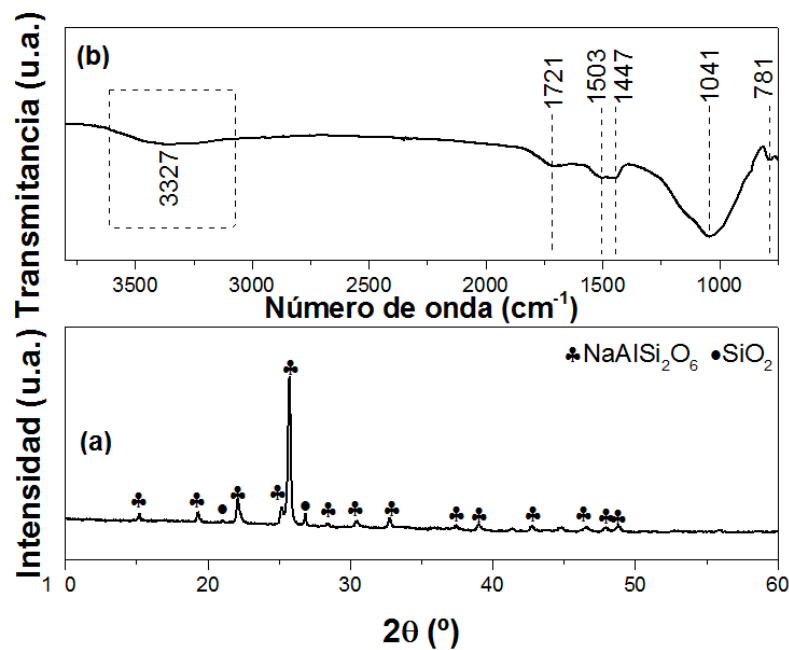


Figura 3.10. Patrón de difracción (a) y espectro de infrarrojo (b) después de la reacción con NaOH a 400°C

Por último, para identificar la presencia del LiOH supuestamente formado durante la reacción entre β -EM y NaOH, se propuso un experimento en el cual la mezcla reactiva fuese calentada en flujo de gas inerte (He) hasta 400°C, evitando así la exposición al aire, para luego, exponer la muestra a un flujo de CO₂ a temperatura constante.

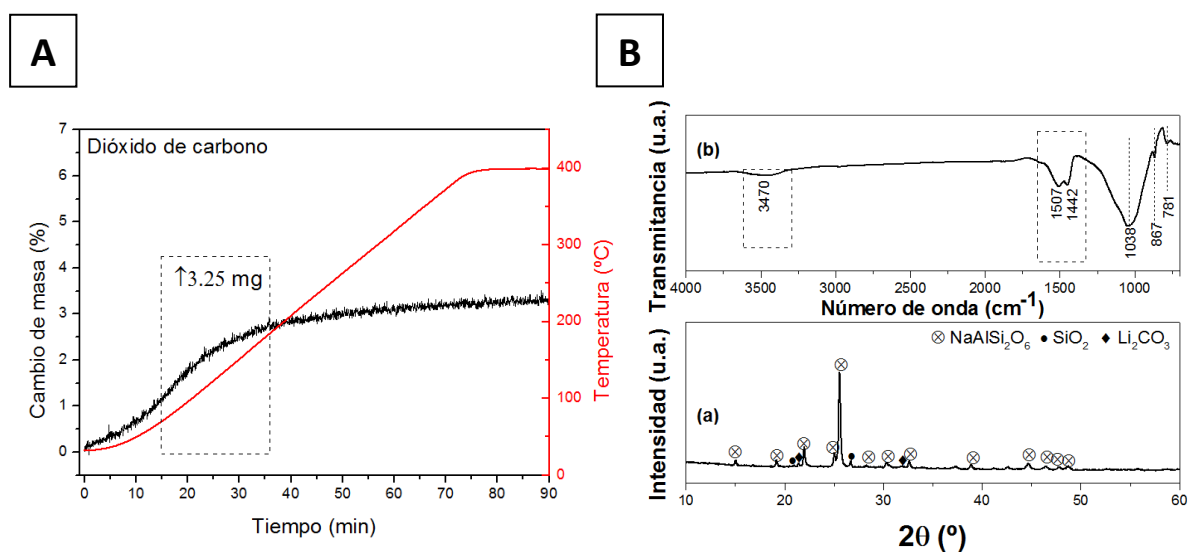


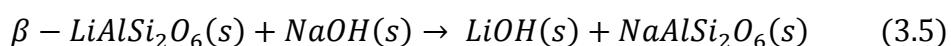
Figura 3.11. TG (A), DRX (a) y espectro de infrarrojo (b) (B) del sistema β -LiAlSi₂O₆-NaOH en CO₂

En la Fig. 3.11 A, se observa una ganancia en la masa de la muestra (3,25% en peso), atribuible a la absorción de CO₂ por el LiOH formado durante la reacción entre el β-LiAlSi₂O₆ y NaOH a 400°C. El valor porcentual medido experimentalmente, coincide con la masa teórica de CO₂ que podría absorber todo el hidróxido formado a partir del Li₂O contenido en el mineral. Por otro lado, en el patrón de difracción de la muestra después de la reacción (Fig. 3.11 B (a)), se identifica una cantidad incipiente de Li₂CO₃ (ICDD 01-083-1454), junto con NaAlSi₂O₆ (ICDD 01-080-1561) y SiO₂ (ICDD 01-083-2467). Adicionalmente, la presencia del carbonato de litio se confirma por la definición de bandas entre 1600 y 1400 cm⁻¹ en el espectro de infrarrojo (Fig. 3.11 B (b)).

El efecto de la atmósfera de reacción de CO₂, ya ha sido reportado por Chen et al. [41], en obtención de Li₂CO₃ desde LiHCO₃ en medio acuoso utilizando un reactor autoclave para la reacción entre LiAlSi₂O₆ y Na₂CO₃ a 250°C. En nuestro caso, el proceso involucra dos etapas: la reacción de β-espodumeno con NaOH a 400°C, para promoverla formación de NaAlSi₂O₆ y LiOH (no detectado); luego, el calentamiento a la misma temperatura en atmósfera de CO₂ (a 5°C/min y flujo de 50 mL/min) para carbonatar el LiOH, y demostrar la formación de LiOH en la primera etapa.

A partir de los resultados experimentales, se proponen las siguientes reacciones para el sistema β-LiAlSi₂O₆-NaOH:

- A temperaturas < 400°C:



Para evaluar la separación del Li₂CO₃ formado bajo atmósfera de CO₂, se realizó un lavado con agua destilada del sólido (en condiciones de temperatura y presión ambiente) luego de la reacción entre LiAlSi₂O₆ y NaOH a 400°C. Después del lavado, se analizó el residuo por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Fig. 3.12), en donde se observa la desaparición de las bandas correspondientes al carbonato de litio respecto a la muestra en Fig. 3. 11 (a), evidenciando la remoción del Li₂CO₃ mediante la fase acuosa.

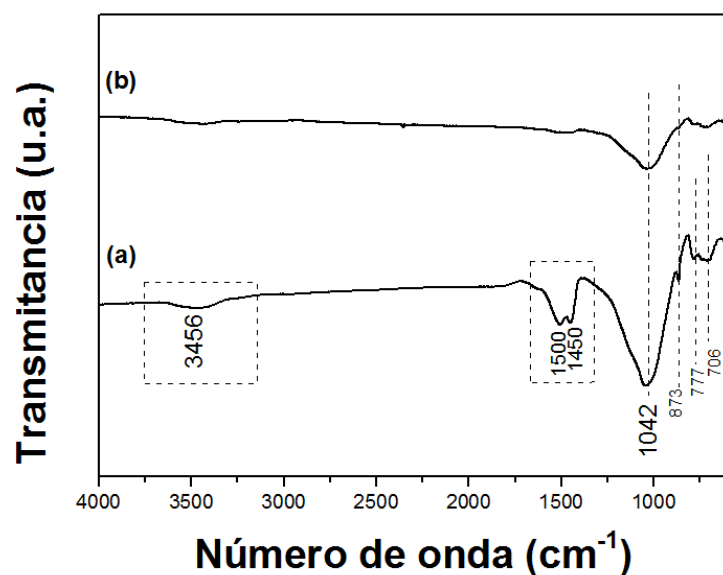


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la muestra de β -LiAlSi₂O₆-NaOH calentada a 400°C en aire antes (a) y después (b) del lavado con agua

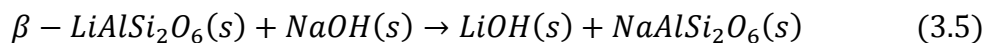
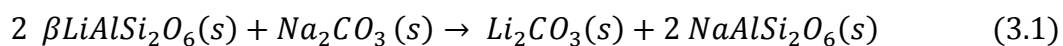
3.3 Conclusiones Parciales

El estudio de la preparación de la fase β -espodumeno se realizó utilizando una vía tradicional desde el mineral y una alternativa a partir de reactivos comerciales. Luego, la reactividad de las muestras de β -espodumeno fue comparada al reaccionar con carbonato de sodio comercial durante el calentamiento en aire. Los resultados obtenidos muestran que la reactividad de ambos materiales es similar, con la conversión de β -EM y β -ES en una fase isomorfa NaAlSi₂O₆ a bajas temperaturas. En estos ensayos se determinó en forma indirecta la formación de Li₂CO₃, debido a la posterior formación de Li₂SiO₃ a temperaturas superiores a 500°C.

Por otra parte, del estudio de la interacción entre β -EM con NaOH en aire y CO₂, se obtuvieron resultados que evidencian el efecto de la atmósfera, favoreciendo la formación del Li₂CO₃ durante el calentamiento hasta 400°C en flujo de CO₂. El producto de la reacción fue lavado con agua destilada a temperatura ambiente y caracterizada posteriormente, evidenciando la remoción del Li₂CO₃ mediante el solvente acuoso.

Este es un resultado prometedor ya que las condiciones experimentales utilizadas para la extracción de litio desde el mineral para formar carbonato, tales como la

temperatura y presión son menores a las reportadas por otros autores [20, 42]. Para describir la reacción de estudio, podemos escribir las siguientes ecuaciones aplicables en diferentes rangos de temperatura:



A partir de los resultados experimentales obtenidos durante el estudio de la interacción entre el mineral en la forma beta y una sal de sodio, con miras a encontrar una alternativa a la extracción de litio mediante la reacción en el estado sólido, se hallaron condiciones de reacción adecuadas para la extracción del metal desde el mineral vía la formación de un producto de interés comercial como lo son Li_2SiO_3 y especialmente, el Li_2CO_3 obtenido a partir de la carbonatación del LiOH .

Como trabajo futuro, proponemos la exploración de una vía separativa para la purificación del carbonato de litio, del residuo de la sal de sodio (analcima), intentando mejorar este método para la obtención de precursores para la síntesis de materiales capaces de absorber CO_2 , utilizando recursos minerales nacionales.

3.4 Referencias bibliográficas

- 1 Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hara y Q. Wang. Recent advances in lithium containing ceramics-based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A*. 7, 2019, 7062-8005.
- 2 H. Pfeiffer, P. Bosch y S. Bulbulian. Synthesis of lithium silicates. *Journal of Nuclear Materials* 257, 1998, 309-317.
- 3 M. Escobedo Bretado, V. Gúzman Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez y A. López Ortiz. A new synthesis route of Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent. *Catalysis Today* 107-108, 2005, 863-867.
- 4 H. Pfeiffer y P. Bosch. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate. *Chemistry of Materials* 17, 2005, 1704-1710.
- 5 S. Ueda, R. Inoue, K. Sasaki, K. Wakuta y T. Ariyama. CO₂ Absorption and Desorption Abilities of Li₂O-TiO₂ Compounds. *ISIJ International* 51, 2011, 530-537.
- 6 T.L. Ávalos-Rendón y H. Pfeiffer. High CO₂ Chemisorption in α -Li₅AlO₄ at Low Temperatures (30-80°C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy & Fuels* 26, 2012, 3110-3114.
- 7 U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020. ISBN 978-1-4113-4362-7
- 8 C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, N. Laroche y J-F. Magnan. Spodumene: The Lithium Market, Resources and Processes. *Minerals* 9, 2019, 334-351.
- 9 P.K. Choubey, M. Kim, R.R. Srivastava, J-C. Lee y J-Y. Lee. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering* 89, 2016, 119-137.
- 10 B. Swain. Review: Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* 172, 2017, 388-403.
- 11 H.J. Gasalla, E.F. Aglietti, J.M. Porto López y E. Pereira. Changes in physicochemical properties of α -spodumene by mechanochemical treatment. *Materials Chemistry and Physics* 17, 1987, 379-389.
- 12 A. Berger, V. Boldyrev y L. Menzheres. Mechanical activation of α -spodumene. *Materials Chemistry and Physics* 25, 1990, 339-350.

13 F. Habashi. Principles of Extractive Metallurgy Pyrometallurgy, Vol.3. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1986.

14 N.P. Kotsupalo, L.T. Menzheres, A.D. Ryabtsev y V.V. Boldyrev. Mechanical Activation of α -Spodumene for Further Processing into Lithium Compounds. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 44, 2010, 454-459.

15 R.L. Moore, J.P. Mann, A. Montoya y B.S. Haynes. In situ synchrotron XRD analysis of the kinetics of spodumene phase transitions. Physical Chemistry Chemical Physics 20, 2018, 10753-10761.

16 A.A. Abdullah, H.C. Oskierski, M. Altaeawneh, G. Senanayake, G. Lumpkin y B.Z. Dlugogorski. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. Minerals Engineering 140, 2019, 105883.

17 B.Z. Dlugogorski. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. Minerals Engineering 140, 2019, 105883.

18 C-T. Li. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II (" β -spodumene"). Zeitschrift für Kristallographie, 126, 1968, 46-65.

19 C-T. Li. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -III (high-quartz solid solution). Zeitschrift für Kristallographie, 127, 1968, 327-348.

20 W. Holand y G.H. Beall. Gas-Ceramic Technology. The American Ceramic Society, 2^o Ed, 2012.

21 K. Momma y F. Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr.44, 2011, 1272-1276.

22 I. Rezza, E. Salinas, V. Calvente, D. Benuzzi y M.I. Sanz de Tosetti. Extraction of lithium from spodumene and bioleaching. Letters in Applied microbiology 25, 1997, 172-176.

23 G.D. Rosales, M. del C. Ruíz y M.H. Rodríguez. Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF. Hydrometallurgy 147-148, 2014, 1-6.

24 P. Meschram, B.D. Pandey y T.R. Mankhand. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. Hydrometallurgy 150, 2014, 192-208.

25 G. Kuang, Y. Liu, H. Li, S. Xing, F. Li y H. Guo. Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. Hydrometallurgy 177, 2018, 49-56.

26 H. Guo, H-Z Yu, A-a Zhou, M-h Lu, Q. Wang, G. Kuang y H-D. Wang. Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 29 (2), 2019, 407-415.

27 T.E. Dwyer (1957). Recovery of Lithium from Spodumene Ores, Patente N° 2801153. EE.UU.

28 P.A. Chubb (1963). Treatment of lithium ores, Patente N° 3073673. EE.UU.

29 A.V. Kroll (1957). Method of producing lithium salts from lithium minerals, Patente N° 2793933. EE.UU.

30 C.M. McIntosh Nicholson (1946). Production of Lithium Compounds, Patente N° 2413644. Canadá.

31 E.T. Hayes, F.P. Williams (1950). Production of Lithium Chloride from Spodumene, Patente N° 2533246. EE.UU.

32 G.P. Robinson (1961). Recovery of Lithium from Ore, Patente N° 2983576. EE.UU.

33 J. W. Colton. Recovery of Lithium from complex silicates. In Handling and Uses of the alkali metals (Cap. 1, 3-8), Advances in Chemistry Vol. 19. American Chemistry Society, 1957.

34 National Library of Medicine. <https://www.nlm.nih.gov/toxnet/index.html>

35 L.I. Barbosa, J.A. González y M. del C. Ruiz. Extraction of lithium from β -spodumene e using chlorination roasting with calcium chloride. Thermochemica Acta 605, 2015, 63-67.

36 L.F. Medina y M. El-Naggar. An alternative Method for the Recovery of lithium from spodumene. Metallurgical Transactions B, 15, 1984, 755-726.

37 J.A. Peterson (1960). Process for recovering lithium values, Patente N°2924507. EE.UU.

38 G.D. Rosales, A. C.J. Resentera, J.A. González, E.G. Wuilloud, y M.H. Rodríguez. Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. Chemical Engineering Research and Design 150, 2019, 320-326.

39 G.G. Gabra, A.E. Tornma y C.A. Olivier. Pressure leaching of beta-spodumene by sodium chloride. Canadian Metallurgical Quarterly, 14 (4), 355-359, 1975.

40 L.L. dos Santos, R. Maribonado do Nascimento y S.B. Castella Pergher. Beta-spodumene: Na_2CO_3 : NaCl system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt. *Chemical Engineering Research and Design* 147, 2019, 338–345.

41 Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi y T. Liao. Preparation of Lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* 109 (2011) 43-46.

42 L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco y J.A. González. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Minerals Engineering* 6, 2014, 29-34.

43 L. Alexander y P.H. Klug. Determination of Crystalline Size with the X-Ray Spectrometer. *Journal of Applied Physics* 21, 1950, 137-147.

44 C.R. Hubbard. RIR- Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder diffraction* 3, 1988, 74-77.

45 T. Ogiwara, Y. Noda y O. Kimura. Low-Temperature Sintering of β -spodumene Ceramics Using Li_2O - GeO_2 as a Sintering Additive. *Journal of American Ceramic Society* 96, 2013, 2577-2582.

46 H.J. Gasalla y E. Pereira. Activation-deactivation mechanism in spodumene samples. *Solid State Ionics* 42, 1990, 1-6.

47 M.L. Grasso, M.V. Blanco, F. Cova, J.A. González, P. Arneodo Larochette y F.C. Gennari. Evaluation of the formation and carbon dioxide capture of Li_4SiO_4 using in situ synchrotron powder X-ray diffraction studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 2018, 26570-26579.

48 Y. Cho, J-L Lee, A. D. Bokare, S-B. Kwon, D-S Park, W-S Jung, J-S Choi, Y-M Yang, J-Y Lee y W. Choi. LiOH -embedded zeolite for carbon dioxide capture under ambient conditions. *J. of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 2015, 350-356.

49 L. Botto. Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid roast processing. *Materials Chemistry and Physics*, 13, 1985, 423-436.

50 B. Zhang, M. Nieuwoudt y A.J. Easteal. Sol-Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles. *Journal of American Ceramic Society* 91, 2008, 1927-1932.

51 S. Kaufhold, K. Emmerich, R. Dohrmann, A. Steudel y K. Ufer. Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. *Applied Clay Science* 86, 2013, 23-37.

52 G. Weber, E. Sciora, J. Guichard, F. Bouyer, I. Bezverkhyy, J.M. Salazar, C. Dirand, F. Bernard, H. Lecoq, R. Besnard y J-P. Bellat. Investigation of hydrolysis of lithium oxide by thermogravimetry calorimetry and in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry* 132, 2018, 1055-1064.

Capítulo 4. Estudio de materiales para captura de CO₂: Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄

Como alternativa para la remoción de CO₂ en la atmósfera y la captura en los sitios de generación de este gas, se ha propuesto el uso de diversos materiales absorbentes según su estabilidad fisicoquímica a la temperatura de operación.

En este capítulo se estudió la síntesis cerámica de silicatos de litio (Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄) a partir de materiales de bajo costo, asequibles y de sencilla manipulación. Para determinar las condiciones óptimas de síntesis, las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X *in situ* y *ex situ*, técnicas calorimétricas como DSC y TG, y microscopia electrónica de barrido con mapeos de composición elemental. Las muestras sintetizadas fueron evaluadas durante el calentamiento en flujo de CO₂, identificando la evolución de las fases cristalinas, observando los cambios morfológicos en la fase sólida y obteniendo información sobre el mecanismo de carbonatación.

Luego, se realizó un estudio sistemático de los cambios que ocurren en el Li₄SiO₄ durante la exposición a los gases presentes en el aire, como vapor de agua y dióxido de carbono, durante el almacenamiento y manipulación del material con diferentes microestructuras, y su efecto sobre las propiedades de captura de CO₂. Para caracterizar las modificaciones del material se utilizaron las técnicas mencionadas anteriormente, sumando la espectroscopia de infrarrojo para identificar las especies no cristalinas presentes en los productos sólidos. Los estudios de este capítulo fueron complementados con cálculos termodinámicos para la minimización de la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas.

4.1 Introducción

En la bibliografía se reporta el uso de los silicatos de litio como materiales absorbentes de CO₂ de alta temperatura [1-23], siendo el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) uno de los materiales más prometedores para esta aplicación, debido a su elevada

capacidad de captura de CO₂ teórica (36 g CO₂ cada 100 g de material), gran selectividad por CO₂ con respecto a otros gases y el relativo bajo costo de producción. Estos cerámicos de litio han sido obtenidos por diversas vías de síntesis como la reacción en estado sólido [1,8,13,19,25-28], método sol-gel [4,25,30-33], por impregnación-precipitación [12,26,34], secado en spray [37], método hidrotermal [35,36] y combustión [38,39].

Investigaciones sobre la preparación del Li₄SiO₄ incluyen como variables de estudio el tipo de precursor de silicio [7, 11, 14,23, 28, 29,40], el efecto del mezclado de los reactivos [41], la microestructura [5,6, 8,12] y la adición de aditivos [9, 16, 18, 20,42] y analizan su efecto sobre las propiedades finales del material. Sin embargo, estudios sobre el mecanismo de formación de Li₄SiO₄ y la ocurrencia de otros silicatos de litio durante la síntesis no han sido reportados.

Respecto al comportamiento del material durante la interacción con CO₂, han sido propuestos diferentes estudios cinéticos que ajustan los resultados experimentales con modelos teóricos describiendo los procesos de carbonatación y descarbonatación. Ortiz Landeros et al. [43] explican al proceso de absorción en dos etapas: la primera, dada por una etapa rápida de quimisorción de CO₂, donde ocurre la formación de una capa externa de productos de Li₂CO₃ y Li₂SiO₃, seguida de una etapa más lenta controlada por la difusión de los iones Li⁺ y O²⁻ a través de la capa de producto en la superficie, para reaccionar luego con CO₂. Este modelo asume que toda la reacción es controlada por un proceso difusivo, utilizando como tratamiento matemático para el ajuste de los datos experimentales el modelo de doble exponencial. Rusten et al. [44] reportan que ninguno de los modelos tradicionales, como el modelo de núcleo contráctil, muestran un ajuste satisfactorio con los datos experimentales. Por ello, los autores utilizan la expresión general $F(x)=(1-x)^n$, donde n igual a 2 permite un mejor ajuste de los datos. Si bien, este análisis no explica el mecanismo de la carbonatación, sí indica que la etapa controlante de la velocidad cambia con el avance de la reacción. Por otra parte, Qi et al. [45] propusieron la combinación de los modelos de Avrami-Erofeyev y de doble capa de producto, para el ajuste de los datos de la adsorción y desorción de CO₂. La descripción física dada incluye la formación de núcleos de Li₂CO₃ y Li₂SiO₃ cuando el gas CO₂ reacciona con la superficie de Li₄SiO₄, donde esos núcleos crecen para formar una doble capa sobre el Li₄SiO₄ sin reaccionar. Luego, el CO₂ difunde a través de una capa externa

de Li_2CO_3 para reaccionar con los iones Li^+ y O^{2-} , los cuales se desplazan a lo largo del Li_2SiO_3 desde el material cerámico sin reaccionar.

La aplicación del Li_4SiO_4 a gran escala requiere que el material cumpla características como una gran capacidad de captura de CO_2 , elevada estabilidad química a altas temperaturas y que el material pueda ser regenerado rápidamente en cada ciclo de carbonatación / descarbonatación [3,4,8,9,12,14,16-18]. Si bien el ortosilicato de litio tiene una temperatura de operación elevada (450°C - 700°C), éste puede ser regenerado en las mismas condiciones rigurosas. Todo esto hace al Li_4SiO_4 un material atractivo, ya que podría evitarse el cambio de condiciones operativas en el sitio de aplicación, por ejemplo, en la corriente de gases de escape de una central de potencia eléctrica, manteniendo una capacidad de absorción y regeneración (ciclabilidad) adecuadas.

Otro de los aspectos relevantes de la aplicación del material como absorbente de CO_2 es el comportamiento en presencia de vapor de agua y a bajas presiones parciales de CO_2 , considerando condiciones próximas a las de manipulación y aplicación reales. Estudios de la captura de CO_2 en estas condiciones experimentales han sido reportados por diferentes autores [2, 15, 24, 46-49]. Essaki y cols. [2] muestran que el Li_4SiO_4 puede absorber CO_2 a temperatura ambiente mediada por la presencia de agua, proponiendo un modelo de reacción que incluye una reacción ácido-base y una hidrólisis. Un trabajo posterior de Ochoa-Fernández y cols. [24] reporta el efecto del vapor de agua en la velocidad de carbonatación/descarbonatación de varios cerámicos de litio utilizados como absorbentes, reportando que la adición de agua tiene un efecto favorable en las propiedades de captura de CO_2 del Li_4SiO_4 a 525°C , proponiendo que el vapor de agua mejora la movilidad del ion Li^+ al promover la velocidad de carbonatación. Sin embargo, esta mejoría disminuye con los ciclos de captura y liberación de CO_2 probablemente por la combinación de la segregación de fases, sinterizado y/o la pérdida de litio por volatilización. Ortiz-Landeros y cols. [43] estudian la hidratación del Li_4SiO_4 , el cual puede absorber agua por mecanismos de adsorción y absorción de acuerdo a las condiciones de humedad relativa y temperatura. También, estos autores proponen que la reactividad química del silicato de litio se ve modificada por la presencia del vapor de agua. Yin y cols. [47] modifican al material Li_4SiO_4 mediante un proceso combinado de hidratación-calcinación, aumentando el área superficial específica del material y mejorando la interacción de ésta con el CO_2 y así, la cinética de la carbonatación. Un

trabajo posterior de Yanase y cols. [48], evalúa el comportamiento de Li_4SiO_4 en presencia del vapor de agua a temperatura ambiente, en donde se identifica la formación de una solución alcalina sobre la superficie del Li_4SiO_4 debido a la absorción de agua, lo cual mejora la adsorción de CO_2 a temperatura ambiente. Toda esta evidencia experimental reportada da relevancia al estudio del rol del vapor de agua en el proceso de carbonatación del Li_4SiO_4 durante su aplicación como adsorbente para Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS, *Carbon Capture and Storage*).

En este capítulo, se presentará la síntesis del Li_4SiO_4 por reacción en estado sólido utilizando precursores comerciales de litio y silicio. Con el objetivo de desarrollar un método de preparación del material escalable, se estudiaron diferentes condiciones experimentales de manera de encontrar aquellas que fueran óptimas. Además, con motivo avanzar en el entendimiento del mecanismo de formación del Li_4SiO_4 se utilizó el análisis térmico y estructural *in situ* y *ex situ*, el cual fue corroborado por cálculos termodinámicos. Luego, para profundizar en el estudio del mecanismo de reacción durante la interacción del Li_4SiO_4 con CO_2 del aire, se consideraron diferentes condiciones experimentales para la carbonatación.

Por último, para analizar el comportamiento del material en presencia de vapor de agua y CO_2 a temperatura ambiente, se diseñaron experimentos específicos, los cuales permitieron dilucidar las interacciones fisicoquímicas entre el material y estos gases a baja temperatura.

4.2 Preparación y estudio de los silicatos de litio para captura de CO_2

4.2.1 Preparación del Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 a partir de Li_2CO_3 comercial

La síntesis del material fue llevada a cabo por reacción en estado sólido utilizando como materiales de partida carbonato de litio Li_2CO_3 y óxido de silicio SiO_2 . Con estos reactivos se prepararon mezclas de Li_2CO_3 : SiO_2 con relaciones molares de 1:1 (para Li_2SiO_3) y 2:1 (para Li_4SiO_4), las cuales fueron molidas mecánicamente al aire en un molino Planetario en las siguientes condiciones experimentales: relación de masa de bolas a masa de polvo de 50 a 1, una velocidad de 400 rpm, de 1 a 5 horas y a temperatura ambiente. Para evitar el calentamiento no deseado de la muestra durante la molienda, se incluyeron pausas de 10 minutos cada 15 minutos de molienda. El

procesamiento mecanoquímico realizado mejora la homogeneización del sistema debido al mezclado y contribuye a disminuir la volatilización de litio (y consecuente pérdida) a las altas temperaturas debido a la mezcla de SiO_2 con Li_2CO_3 [49].

Luego, las mezclas molidas fueron calentadas al aire en una mufla a temperaturas diferentes entre 500°C y 800°C (con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$), y durante 5 y 24 horas. Para el estudio de la síntesis de los silicatos de litio, también se molieron los reactivos de partida en las mismas condiciones experimentales que las mezclas de relación molar 1:1 y 2:1.

En las secciones siguientes, a partir de estas muestras se estudió la reactividad como función de la temperatura y el tiempo para determinar las condiciones óptimas para la obtención de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , utilizando cálculos termodinámicos, métodos térmicos (DTA-TG) y difracción de rayos X *in situ*.

4.2.2 Análisis termodinámico de los sistemas $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ y $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$

Se realizaron cálculos de las composiciones en el equilibrio termodinámico [50] del sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ para dos relaciones molares diferentes. Este análisis se basa en la minimización de la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), considerando la evolución de las especies químicas en una atmósfera de aire y en función de la temperatura, a partir de composiciones iniciales de cada mezcla reactiva: 2 kmol Li_2CO_3 - 1 kmol SiO_2 y 1 kmol Li_2CO_3 -1 kmol SiO_2 . Las especies químicas consideradas en estos cálculos fueron $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{s})$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, siendo estos tres últimos los principales gases componentes del aire.

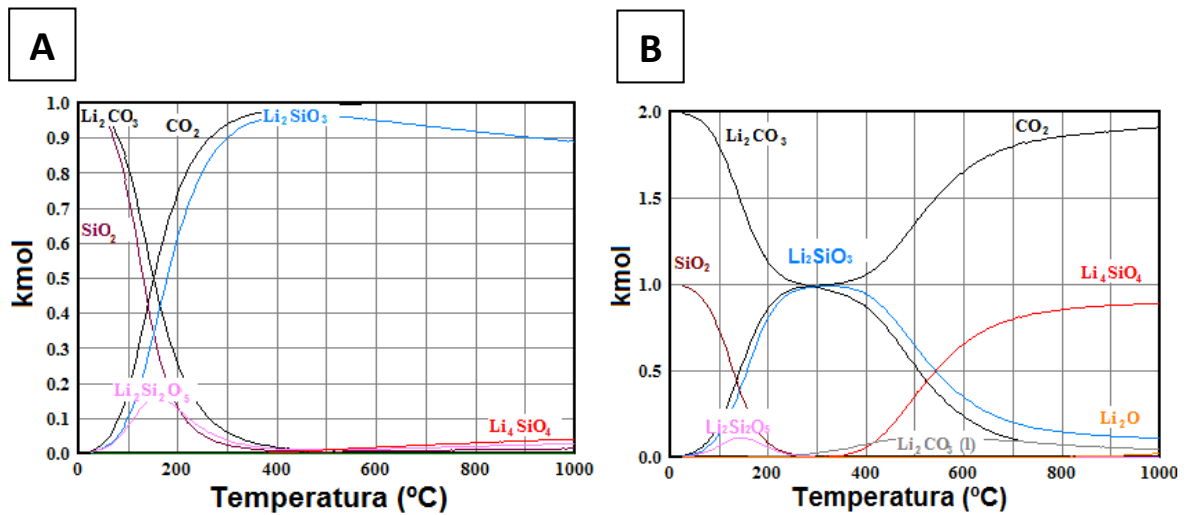
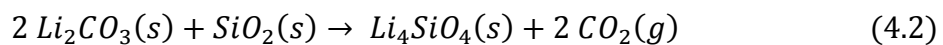
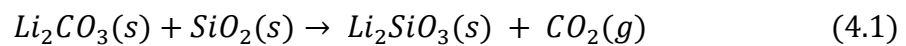
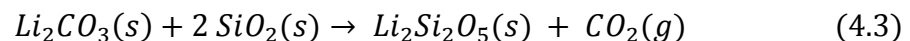


Figura 4.1. Composición de equilibrio de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ con relación molar 1:1 (A) y 2:1 (B)

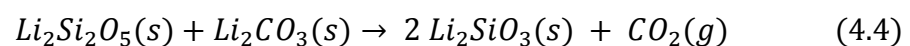
Para cada composición molar, se proponen las siguientes reacciones globales:



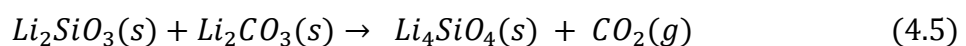
De las Figs. 4.1 A y 4.1 B la termodinámica predice que la formación de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 comienza alrededor de los 100°C y 400°C , respectivamente, con la formación de CO_2 como único producto gaseoso. Para ambas composiciones, se presenta como fase intermedia $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en un rango de temperatura que depende de la composición inicial de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$. La reacción 4.3, ocurre entre temperatura ambiente y 400°C para 1:1, y entre temperatura ambiente y 300°C para 2:1.



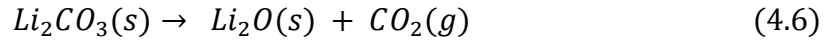
Luego, al incrementar la temperatura, la fase intermedia es consumida durante la formación de Li_2SiO_3 (reacción 4.4).



Para la composición 2:1, los cálculos de equilibrio termodinámico sugieren que el mecanismo de formación de Li_4SiO_4 involucra dos etapas: primero, la formación de Li_2SiO_3 por encima de los 350°C (ecuación 4.1), seguida por la reacción entre esta fase y el Li_2CO_3 remanente a medida que aumenta la temperatura (ecuación 4.5).



La composición en equilibrio para esta misma composición predice que Li_4SiO_4 es la fase predominante en el sólido a 800°C , con una pequeña cantidad de Li_2SiO_3 a alta temperatura (800°C - 1000°C) junto a Li_2O y CO_2 en un sistema cerrado dado por la reacción 4.6 [51].



Debe tenerse en cuenta que estos cálculos de equilibrio se realizan para sistemas cerrados. En los experimentos en sistemas abiertos, la remoción de un producto gaseoso formado puede favorecer que una reacción se complete totalmente.

4.2.3 Estudio térmico de los sistemas Li_2CO_3 - SiO_2 y $2\text{Li}_2\text{CO}_3$ - SiO_2

Para evaluar la influencia de la composición inicial de las mezclas de reactivos en la síntesis de los silicatos de litio Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , se realizó el análisis térmico de las mezclas mediante la técnica TG-DTA después de procesarlos por molienda mecánica y por mezcla física en un mezclador en forma de V. A modo de comparación, los reactivos de partida molidos, también fueron analizados. Esta medición fue realizada desde la temperatura ambiente y hasta los 800°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo una atmósfera de N_2 .

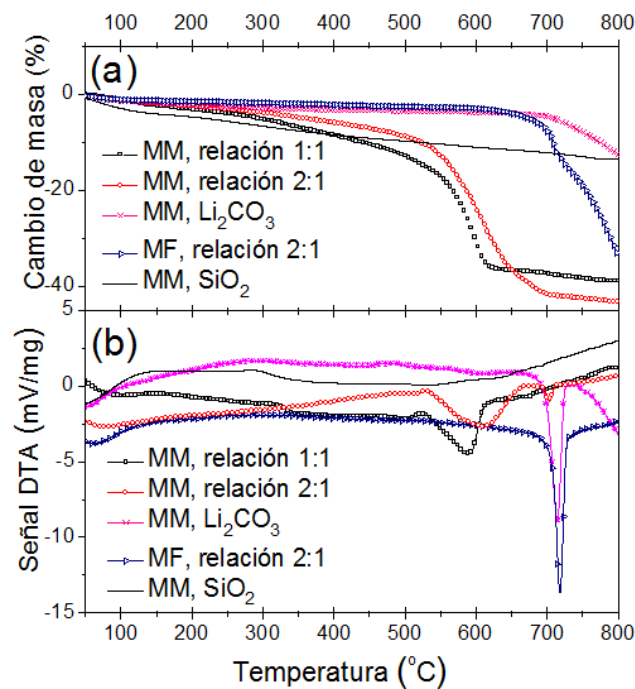


Figura 4.2. Curvas de TG (a) y DTA (b) de las mezclas de Li_2CO_3 - SiO_2 molidas mecánicamente (MM), mezclados físicamente (MF) y de Li_2CO_3 y SiO_2 molidas

En las curvas termogravimétricas de las mezclas $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ (Fig. 4.2 (a)), se observa la progresiva pérdida de masa desde la temperatura ambiente y hasta los 500°C . Luego, para las composiciones molares de 1:1 y 2:1 y hacia los 800°C , se observa una caída abrupta en el valor de la masa correspondiente al 39% y 43% en peso para las relaciones molares 1:1 y 2:1, respectivamente. Estos valores son los esperados de acuerdo a las reacciones 4.1 y 4.2 de 32,8% y 42,3% en peso, respectivamente. La pérdida de masa gradual a bajas temperaturas puede asociarse con la absorción previa de agua y otras posibles especies volátiles, los cuales se liberan durante el calentamiento. De hecho, el SiO_2 molido muestra una gran pérdida de masa en todo el rango de temperaturas, siendo del 10% a 500°C . Por otro lado, la mezcla física de $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ no muestra un cambio de masa a 600°C , pero pierde un 38% en peso a 800°C . Comparando estas mediciones, es evidente que la adsorción de agua y otras especies volátiles se ve favorecida por la molienda, debido a la mejora en el área superficial de las muestras. Considerando los valores de masa medidos a 400°C para la mezcla molida $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ para las composiciones 1:1 y 2:1 de 9% y 6% en peso, éstos se aproximan a los valores teóricos dados por las reacciones 4.1 y 4.2. Sin embargo, las diferencias entre estos valores después de la corrección por el agua adsorbida indican que la reacción entre Li_2CO_3 y SiO_2 es incompleta durante el calentamiento dinámico a 800°C .

Luego, el análisis del sistema $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ por DTA (Fig. 4.2 (b)), confirma la interpretación realizada previamente por el análisis termodinámico, al identificar dos zonas de temperaturas diferentes durante el calentamiento. Desde la temperatura ambiente hasta alrededor 500°C , se observa una señal de DTA para todas las muestras que no corresponde a un cambio térmico definido, independientemente de la presencia o no de especies absorbidas. Después, para las mezclas $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$, un proceso químico de naturaleza endotérmico comienza y se asocia a un cambio de masa negativo, atribuible a la liberación de CO_2 desde Li_2CO_3 debido a la formación de Li_2SiO_3 de acuerdo a la reacción 4.1, promovida por la molienda mecánica en presencia de SiO_2 . Para la composición 2:1, las reacciones 4.1, 4.2 y 4.5 son termodinámicamente favorables en este rango de temperaturas para producir Li_4SiO_4 como producto final. Adicionalmente, se observa un pico endotérmico a 705°C . Para la mezcla física y el Li_2CO_3 molido, aparece un pico similar a 715°C . Este evento puede asociarse al punto de fusión del Li_2CO_3

remanente, por sobre el cual, la reactividad entre Li_2CO_3 (l)- Li_2SiO_3 (s) o Li_2CO_3 (l)- SiO_2 (s) residual es favorecida para la formación adicional de Li_4SiO_4 .

4.2.4 Caracterización estructural de los materiales sintetizados mediante difracción de rayos X

Con el objetivo de correlacionar los datos de composición en equilibrio (Fig. 4.1 B) y el comportamiento térmico de la mezcla molida de Li_2CO_3 - SiO_2 (Fig. 4.2) de composición molar 2:1, la evolución de las fases cristalinas formadas durante el calentamiento en aire fue seguida por DRX con fuente de radiación de sincrotrón (SR-XRPD *in situ*) en función del tiempo. La Fig. 4.3, muestra los patrones de difracción colectados durante el calentamiento de una muestra molida de Li_2CO_3 - SiO_2 entre 40°C y 615°C (5 °C/min) bajo un flujo de aire sintético (10 mL/min).

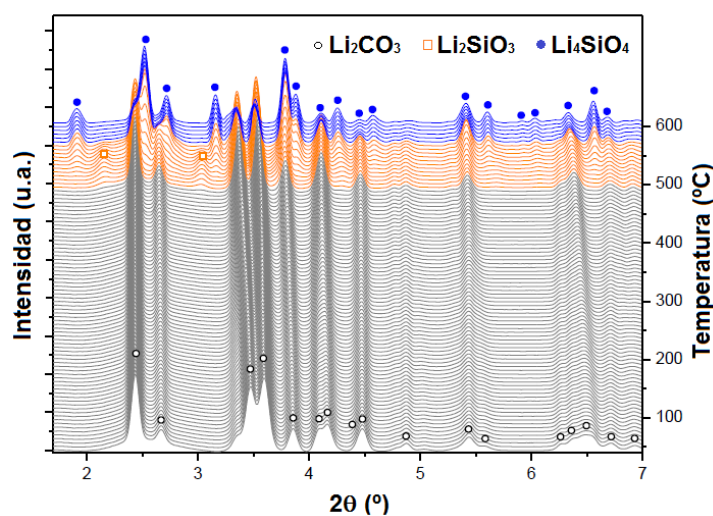


Figura 4.3. Patrones de difracción de SR-XRPD *in situ* durante la síntesis de Li_4SiO_4

Por debajo de los 400°C, no se evidencian cambios estructurales en la mezcla molida. Al aumentar la temperatura a 490°C, es claramente identificada la presencia de la fase Li_2SiO_3 . Un posterior aumento de la temperatura lleva a la aparición de los picos más intensos de Li_4SiO_4 . Cuando se alcanzan los 550°C se observa el consumo completo de Li_2SiO_3 y la conversión a Li_4SiO_4 , después de la coexistencia previa de ambos silicatos.

Alcanzados los 615°C, las fases identificadas son Li_4SiO_4 y Li_2CO_3 sin reaccionar, requiriendo un incremento adicional de temperatura para completar la producción de Li_4SiO_4 .

De este estudio *in situ*, es posible concluir que Li_2SiO_3 es un compuesto intermediario durante la síntesis de Li_4SiO_4 , formado y consumido en un rango específico de temperatura. Estos resultados van de acuerdo a las predicciones termodinámicas y confirman que dos mecanismos de formación de Li_4SiO_4 contribuyen al pico observado por DTA: la formación de Li_2SiO_3 como intermediario (reacción 4.4), y la reacción directa entre Li_2CO_3 y SiO_2 (reacción 4.2). Por otra parte, no se obtiene evidencia experimental de la formación del compuesto $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ durante el calentamiento, en contraste con lo predicho por la termodinámica, probablemente debido a restricciones cinéticas. Las diferencias observadas en las temperaturas de reacción entre las mediciones de TG-DTA y SR-XRPD, pueden atribuirse a diferencias en las condiciones de flujo utilizadas en cada uno de los experimentos.

Adicionalmente, para el estudio del comportamiento térmico de la mezcla Li_2CO_3 - SiO_2 de composición 1:1 y 2:1, se evaluó el efecto de diferentes temperaturas (500, 600 y 800°C) y tiempos (5 y 24 horas) en la síntesis de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , utilizando DRX *ex situ*.

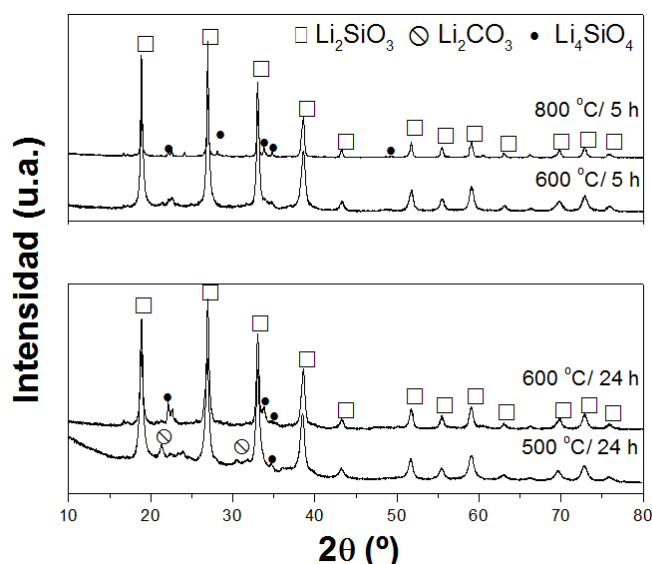


Figura 4.4. Patrones de difracción de *ex situ* durante la síntesis de Li_2SiO_3 a diferentes temperaturas y tiempos

De las Figuras 4.4 y 4.5, se observa que el calentamiento a 600°C durante 5 horas de las mezclas $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ de composición molar de 1:1 y 2:1, favorece la formación de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , respectivamente. Para la mezcla 1:1 (Fig. 4.4), a 600°C (después de 5 y 24 horas) se identifican cantidades menores de Li_4SiO_4 , las cuales coexisten con Li_2SiO_3 incluso después del calentamiento a 800°C por 5 horas, en concordancia con los cálculos termodinámicos.

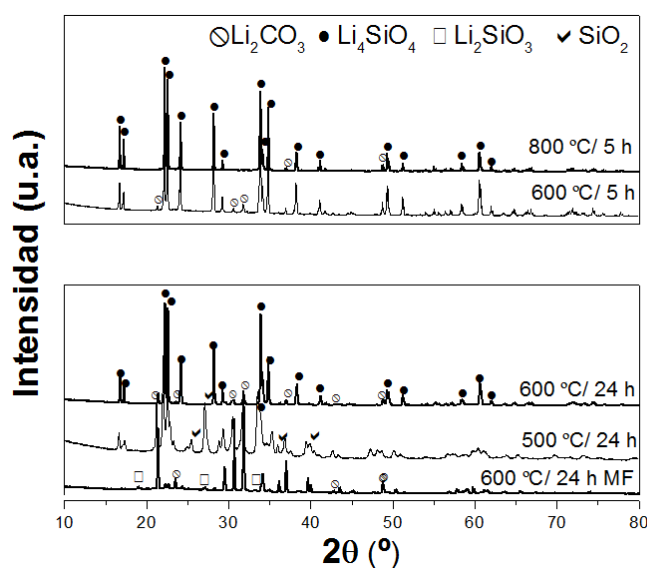


Figura 4.5. Patrones de difracción de ex situ durante la síntesis de Li_4SiO_4 a diferentes tiempos y temperaturas

Por otra parte, para la composición 2:1 (Fig. 4.5), la mayor parte del Li_4SiO_4 formado fue observado después del calentamiento a 600°C por 5 y 24 horas, junto a la presencia de Li_2CO_3 . El calentamiento a 800°C durante 5 horas induce a la formación de Li_4SiO_4 , reduciendo la cantidad de Li_2CO_3 detectado.

La reducción de la temperatura observada respecto a los valores típicos para la síntesis en el estado sólido convencional (de alrededor de los 800°C) [2,19,25,26,37] y el efecto del método de mezclado de los reactivos (Fig. 4.5), demuestra la importancia de la etapa de molienda mecánica en la síntesis. Es sabido que la molienda mecánica favorece el refinamiento de la microestructura de los polvos y la generación de defectos

de superficie y de volumen, los cuales, mejoran la reactividad posterior de los componentes, en especial en los materiales cerámicos [52, 53].

A partir del refinamiento Rietveld [54,55] de las muestras de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$, se obtiene un valor máximo de Li_4SiO_4 (94% en peso) a partir de la molienda mecánica, seguida de un tratamiento térmico a 800°C durante 5 horas.

4.2.5 Estudio de la reactividad de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 con CO_2

Las muestras de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 obtenidas por reacción en el estado sólido a 800°C durante 5 horas en aire fueron seleccionadas para ser evaluadas como materiales adsorbentes de CO_2 en condiciones no isotérmicas e isotérmicas. En la Fig. 4.6 A se muestra la curva de TG de ambos silicatos durante el calentamiento ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) en flujo de CO_2 (50 mL/min) para la carbonatación y en He (50 mL/min) para la descarbonatación (isotérmica a 720°C).

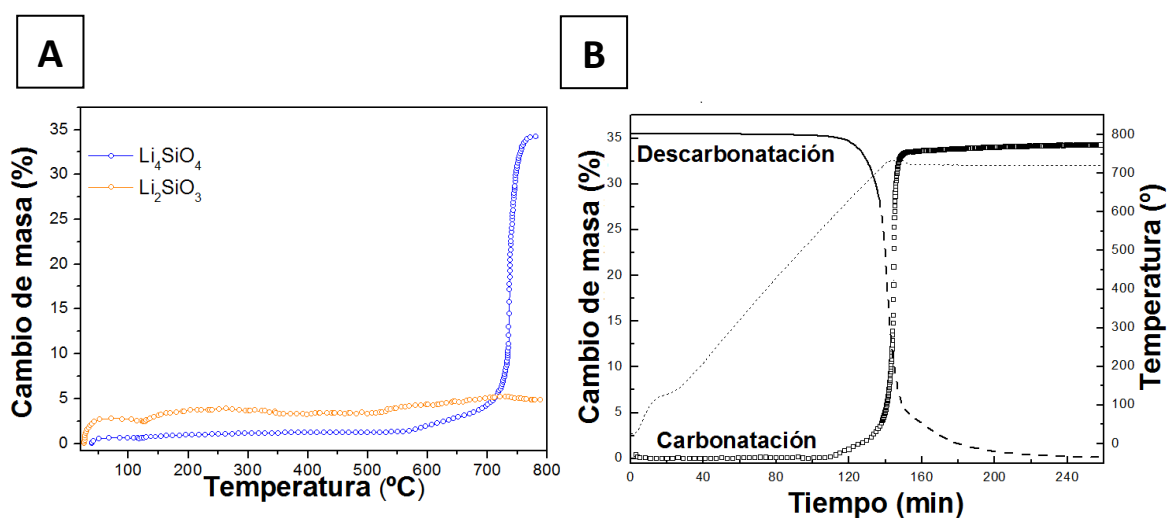


Figura 4.6. Curva de TG (A) de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 durante el calentamiento en CO_2 puro y ciclo de carbonatación/descarbonatación de Li_4SiO_4 (B)

En la curva de TG del Li_2SiO_3 , se observa la absorción de CO_2 a baja temperatura, alcanzando un valor máximo de 5% en peso a 200°C . Luego, con el aumento de la temperatura, el material no evidencia un incremento de masa relevante incluso a 800°C . Otros autores han estudiado el comportamiento de este material durante la captura de

CO₂, mostrando cierta contradicción entre los resultados. Khomane y cols. [56] observaron una lenta absorción de CO₂ hasta 580°C, excepto por un abrupto incremento de masa entre esa temperatura y 610°C. Venegas y cols. [4] reportan que el Li₂SiO₃ formado por la carbonatación del Li₄SiO₄ reacciona con CO₂ para formar SiO₂ y Li₂CO₃, dando lugar a una captura adicional de CO₂. Kato et al. [1] muestran que el material no captura CO₂ incluso al ser calentado a 900°C, sugiriendo que el Li₂SiO₃ absorbería a temperaturas menores a 250°C y muy lentamente. Otros autores [10], predicen la captura de CO₂ por los silicatos ricos en litio incluso a bajas temperaturas basados en cálculos teóricos. Esto indica un desacuerdo entre la información teórica y experimental, lo cual podría deberse a limitaciones cinéticas condicionantes de la velocidad de la carbonatación. Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo coinciden con la observación de que Li₂SiO₃ podría absorber CO₂ a baja temperatura, pero en una cantidad limitada debido a las restricciones cinéticas de la reacción.

Por otro lado, el Li₄SiO₄ comienza a absorber CO₂ a 550°C, mostrando un incremento abrupto a 720°C, y alcanzando un valor máximo de 34% en peso (frente al valor teórico de 36,7% en peso del absorbente). La captura de CO₂ por este material puede dividirse en dos rangos bien definidos de temperatura: la primera etapa, entre 550°C y 700°C asociada a procesos superficiales; y una segunda etapa, de 700°C a 720°C, correspondiendo a procesos de difusión de CO₂ en el volumen del material. De la Fig. 4.6 B, puede afirmarse que el Li₄SiO₄ puede capturar y liberar CO₂ de manera reversible, manteniendo una capacidad de absorción entre 34-35% en peso después de 10 ciclos de carbonatación/descarbonatación (Fig. 4.7). Sin embargo, la velocidad en cada ciclo disminuye después del tercero y con el incremento en el número de ciclos. Este comportamiento se asocia a los cambios en la microestructura del material debido al sinterizado a la temperatura de trabajo, el cual ha sido previamente observado [7,53], y coincidiendo con observaciones propias, que se muestran a continuación.

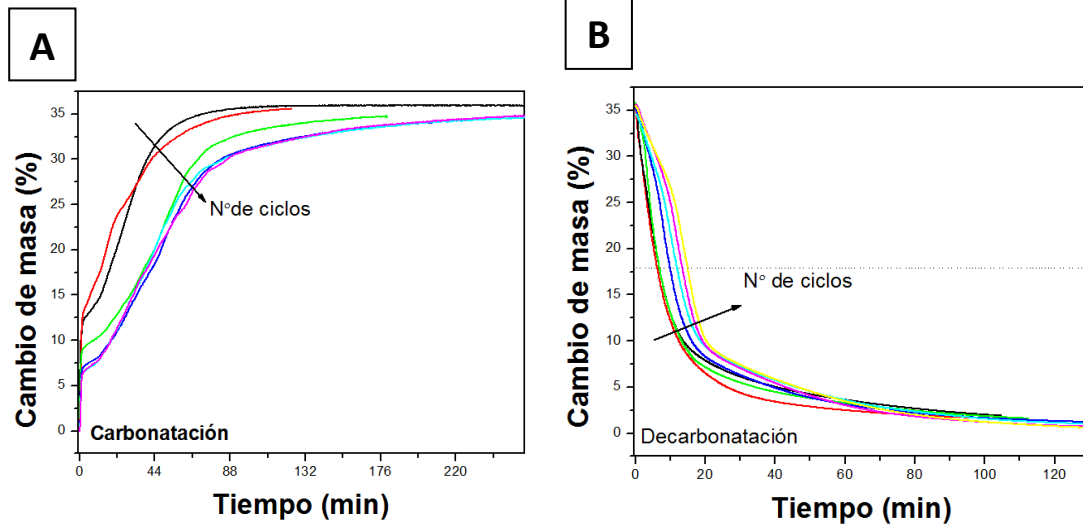


Figura 4.7. Curva de TG a diferentes ciclos de carbonatación (A) y descarbonatación de Li_4SiO_4 a 720°C (B)

Las características morfológicas de las muestras de Li_4SiO_4 antes y después de la carbonatación se muestran en las Fig. 4.8 A y B, respectivamente. En la Fig. 4.8 A, se observan aglomerados de tamaño inferior a los $50\ \mu\text{m}$, presentando un aspecto totalmente diferente al del material después de la reacción con CO_2 . En la Fig. 4.8 B, se identifican agregados de partículas de bordes redondeados. La formación de carbonato a elevada temperatura durante la quimisorción conduce al aglomerado del material, pudiendo proponerse que el carbonato formado inicialmente en la superficie forma una capa alrededor de las partículas de Li_4SiO_4 y promueve su coalescencia. Luego, la formación progresiva de carbonato en el volumen contribuye al desarrollo de microestructura de agregados, tal como se observa en Fig. 4.8 B, en donde el efecto del sinterizado es evidente.

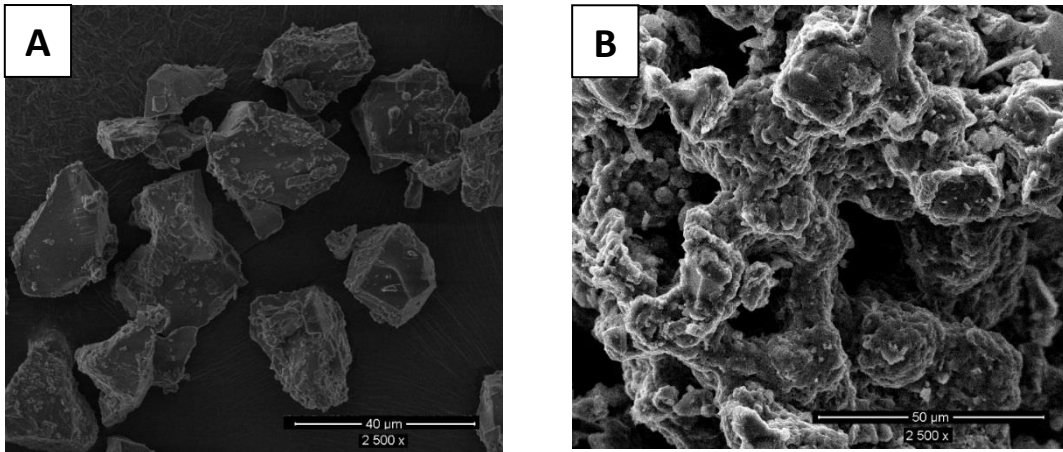


Figura 4.8. Imagen de electrones secundarios del Li_4SiO_4 sintetizado (A) y del material después de la carbonatación (B)

4.2.6 Estudio cinético del sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-CO}_2$ en condiciones dinámicas

Para avanzar en el entendimiento del mecanismo de reacción entre Li_4SiO_4 y CO_2 , se realizó el estudio de difracción de rayos X *in situ* del silicato durante la carbonatación en condiciones dinámicas, colectando patrones de difracción a diferentes temperaturas. En este experimento, la muestra fue expuesta a flujo de $\text{CO}_2\text{:N}_2$ (50:50) durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 645°C . Luego, cada temperatura se mantuvo constante durante 2 horas y se adquirió el difractograma. Luego, el calentamiento continuó hasta 750°C .

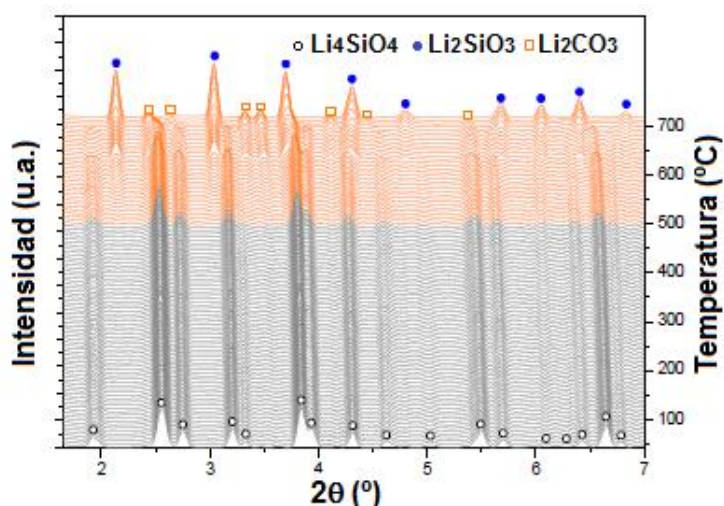
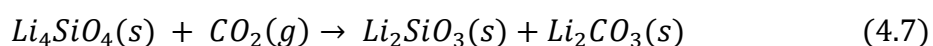


Figura 4.9. Patrones de difracción SR-XRPD in situ durante la carbonatación a diferentes temperaturas

A partir de la Fig. 4.9, se observa que la carbonatación del Li_4SiO_4 comienza alrededor de 410°C , lo cual se infiere por la detección simultánea de Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 . Si bien la captura de CO_2 es considerable a 615°C , después de 2 horas a esta temperatura, la reacción no es completa sino hasta 715°C . La completitud de esta reacción se deduce de la desaparición de los picos más intensos de Li_4SiO_4 , y el incremento en los picos de la fase Li_2SiO_3 . Si bien el Li_2CO_3 es un coproducto de la carbonatación de Li_4SiO_4 , se observa una disminución progresiva de la fracción cristalina X con la temperatura asociada a la fusión del Li_2CO_3 y la volatilización y/o la descomposición parcial de esta fase en flujo de CO_2 . De hecho, cuando el sistema es enfriado, se identifica la fase Li_2CO_3 , debido a la recristalización parcial de la misma. Esta información experimental confirma la ausencia de reacciones secundarias y revalida que la carbonatación de Li_4SiO_4 ocurre según la reacción 4.7, formando Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 .



Del procesamiento de los patrones de difracción obtenidos por SR-XRPD *in situ* utilizando herramientas de software como *pyFAI package* y Fullprof suite software [55], se realizó el refinamiento Rietveld de las fases cristalinas y se estimaron las fracciones de masa de cada fase formada y consumida durante toda la carbonatación (Fig. 4.10).

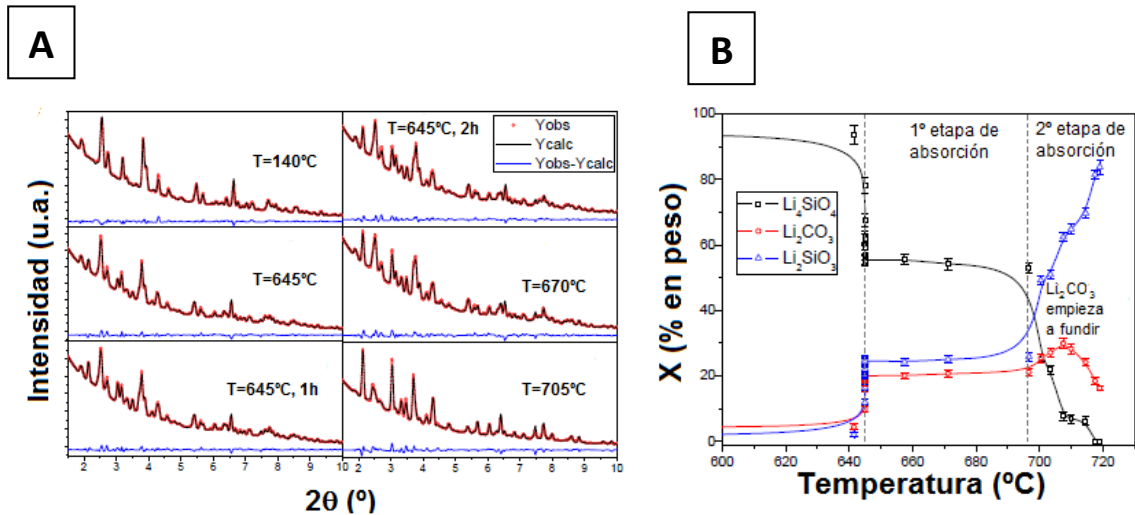


Figura 4.10. Refinamiento Rietveld de los patrones DRX (A) colectados durante la carbonatación y evolución de la fracción de masa (B) de Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y Li_2CO_3

La Fig. 4.10 A, presenta los ajustes de los datos de DRX usando el refinamiento Rietveld para diferentes temperaturas durante la carbonatación de Li_4SiO_4 , con lo cual se calcularon las cantidades relativas de Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 a cada temperatura. Es posible observar que el material absorbe CO_2 en dos etapas. La primera etapa comienza a 410°C , y continúa hasta 645°C , incrementando las cantidades de Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 . Sin embargo, después de 2 horas a esta temperatura, no es posible completar la reacción y se alcanza un estado de equilibrio a una fracción de masa de Li_4SiO_4 cercana al 50% en peso. De la observación de los difractogramas, es necesario alcanzar los 715°C para lograr una transformación completa. La diferencia en la temperatura a la ocurren estos procesos se debe a diferencias en la naturaleza de los mismos.

Después de la primera etapa, no hay absorción de CO_2 incluso con el aumento de la temperatura, observándose una meseta (o *plateau*) en el valor de la fracción de masa. Esto podría indicar una reacción de superficie donde ocurre la formación de la capa de Li_2CO_3 . Al alcanzar la temperatura de 696°C , el sistema ingresa a la segunda etapa, la cual continúa hasta que la absorción es completa. Alrededor de 708°C , se observa un segundo *plateau*, el cual es un artefacto en la medición causada por el comienzo de la fusión del Li_2CO_3 .

Para el entendimiento de la primera etapa de la carbonatación del Li_4SiO_4 , se llevaron a cabo dos mediciones termogravimétricas: una en condiciones no isotérmicas (bajo

flujo de CO₂ calentando a 5°C/min hasta 700°C) y otra medición en condiciones isotérmicas (calentando la muestra en flujo de He, y luego, manteniendo la temperatura a 700°C bajo un flujo de CO₂). En la medición realizada en condiciones no isotérmicas desde temperatura ambiente hasta 700°C (Fig. 4.11 A), se observa un comportamiento similar al visto en Fig. 4.6 A para Li₄SiO₄, donde se identifican dos regiones. La primera región se caracteriza por una rápida ganancia de masa del 4% en peso, debido a que el material captura CO₂ bajo condiciones no isotérmicas (entre 560°C y 700°C), y alcanza un valor de 8,5% en peso en condiciones isotérmicas (700°C), con una velocidad de carbonatación de 0,29 % en peso por min. La segunda etapa ocurre completamente a 700°C y se distingue por una lenta absorción de CO₂ (0,04% en peso por min cuando absorbe 11% en peso), la cual alcanza un 16% en peso después de 6,7 horas.

Adicionalmente, la carbonatación isotérmica a 700°C del material Li₄SiO₄, muestra un comportamiento inesperado mostrando una captura final de CO₂ de sólo un 6% en peso, con una etapa inicial de absorción rápida seguida por la disminución de la velocidad de la reacción en la segunda etapa. Considerando que el arreglo experimental y las condiciones de flujo de CO₂ son las mismas para ambas mediciones, un mecanismo controlante de la reacción parece influir en las mediciones cinéticas isotérmicas durante la carbonatación.

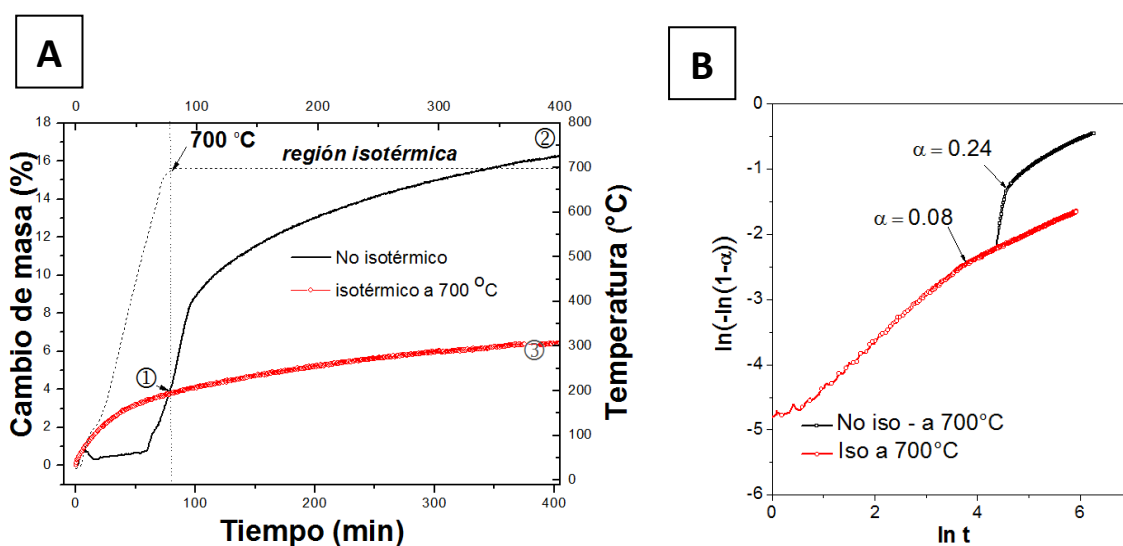


Figura 4.11. Curva de TG de Li₄SiO₄ de la carbonatación en un proceso no isotérmico e isotérmico (A) y ajuste de los datos experimentales con el modelo de Avrami-Erofeyev (B)

El modelo de Avrami-Erofeyev fue recientemente aplicado para la carbonatación de Li_4SiO_4 , demostrando que es una descripción adecuada para la absorción de CO_2 en un amplio rango de temperatura [17,45]. En particular, este modelo puede describir una etapa de reacción rápida la cual suele ser desestimada en los modelos de doble exponencial o de núcleo contráctil. La Fig. 4.11 B, representa la gráfica de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln t$ de los datos experimentales medidas en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, donde α representa el grado de conversión de Li_4SiO_4 ($\alpha = \text{masa de CO}_2 \text{ adsorbida/capacidad teórica del Li}_4\text{SiO}_4$). En ambas curvas se observan los puntos de inflexión a bajas conversiones: $\alpha=0,08$ (para condiciones isotérmicas) y $\alpha=0,24$ (para condiciones no isotérmicas).

De los ajustes lineales de Fig. 4.11 B, se obtuvieron los valores de pendiente n para cada etapa de absorción. En la primera etapa, para la medición no-isotérmica el valor de n es mayor que 1 (alrededor de 4), mientras que, en la medición isotérmica, n es menor que 1 ($\sim 0,7$). Estos valores permiten deducir que, en el primer caso, la reacción es controlada por la velocidad de formación y crecimiento de los productos de reacción (punto 1, Fig. 4.11 A), mientras que, en el segundo caso, el proceso es controlado por la difusión. Esto evidencia que hay un control cinético diferente operando desde la formación inicial de Li_2CO_3 , el cual reduce la carbonatación posterior debido a un control difusional en condiciones isotérmicas. Adicionalmente, en la segunda etapa, los valores de n para ambas mediciones son cercanos a 0,4, lo cual sugiere que la absorción de CO_2 ocurre bajo control difusional. Luego, para la medición no isotérmica en la región isotérmica (indicada en la Fig. 4.11 A) ocurre un cambio de la etapa controlante, mientras que toda la medición isotérmica está bajo control difusional.

La información microestructural de Li_4SiO_4 durante la carbonatación fue obtenida empleando microscopía electrónica de barrido en diferentes estadios (punto 1, 2 y 3, Fig. 4.11 A). Las imágenes de electrones secundarios y el mapeo elemental de Li_4SiO_4 después de 4% en peso de captura de CO_2 (punto 1) bajo condiciones no isotérmicas se muestran en Fig. 4.12 A. El elemento oxígeno fue tomado como referencia debido a su presencia en Li_2CO_3 y $\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{Li}_4\text{SiO}_4$. Por otro lado, el elemento carbono está homogéneamente distribuido en el material, sugiriendo la presencia de Li_2CO_3 en toda la superficie. A su vez, zonas con alta concentración de carbono fueron identificadas y relacionadas estructuras de Li_2CO_3 de menos de 2 μm . En estas zonas, silicio es

prácticamente indetectable. Sin embargo, en el resto de zona analizada, se identifica este elemento evidenciando la presencia de Li_4SiO_4 en la superficie cercana, la cual está disponible para la interacción con CO_2 . La Fig. 4.13, muestra la morfología y el mapeo químico de Li_4SiO_4 después de 6% en peso de absorción bajo condiciones isotérmicas (punto 3, Fig. 4.12 A). La micrografía muestra la presencia de cristales de alrededor de $10\ \mu\text{m}$ (indicado con una flecha) de Li_2CO_3 , como indica el mapeo de carbono. Silicio no es detectado en estos cristales y su distribución es claramente no uniforme. Estas observaciones refuerzan la idea de que la capa de carbonato se forma sobre la superficie de las partículas de Li_4SiO_4 llevando a una lenta absorción de CO_2 , cuya etapa controlante está dada por la difusión del litio a través de la doble capa.

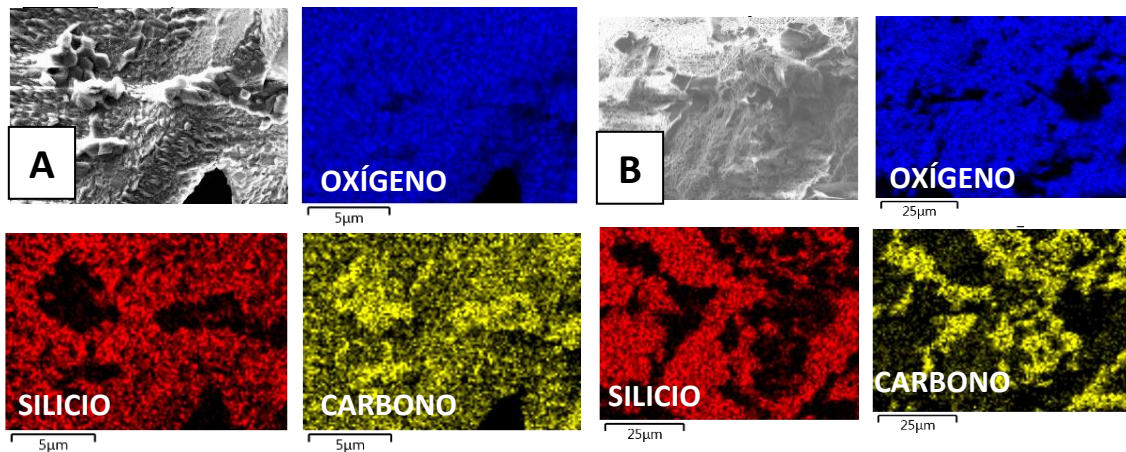


Figura 4.12. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 4% en peso (A) y 16% en peso (B) de CO_2 bajo condiciones no isotérmicas

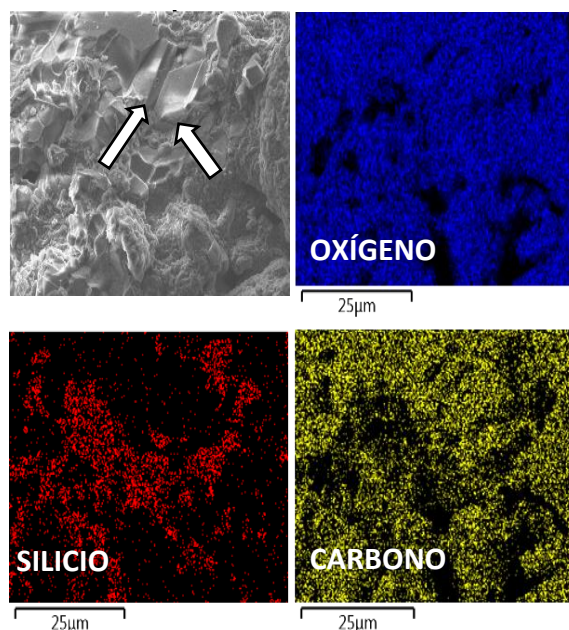


Figura 4.13. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 6% en peso de CO_2 bajo condiciones isotérmicas

En la Fig. 4.12 B, se muestra la morfología y el mapeo elemental después de 16% en peso (punto 2, Fig. 4.10 A). La distribución de carbono y silicio evidencia la presencia de cristales de Li_2CO_3 , con tamaño similares al observado con una captura de 6% en peso bajo condiciones isotérmicas. Este resultado resulta interesante, ya que incluso después de la absorción de un 16% en peso de CO_2 , algunas regiones muestran la presencia de silicio cerca de la superficie del material.

La información experimental mostrada anteriormente evidencia la relación entre el mecanismo de formación de la capa de Li_2CO_3 , su microestructura y la capacidad de captura de CO_2 observada a una determinada temperatura. La carbonatación isotérmica permite la formación de una gran cantidad de núcleos de Li_2CO_3 los cuales forman una delgada capa de carbonato. De esta manera, esta capa cubre la superficie de las partículas de Li_4SiO_4 , reduciendo la disponibilidad de superficie activa para el proceso de carbonatación sucesiva. La difusión del CO_2 a través de esta capa desde la superficie hacia el volumen interno del cerámico es la etapa limitante desde el comienzo de la carbonatación. Por el contrario, durante la carbonatación no isotérmica, la generación de pocos núcleos de Li_2CO_3 conduce a una demora en la formación de la doble capa de

producto. Luego, la velocidad de formación y el crecimiento de los núcleos de Li_2CO_3 constituyen la etapa controlante de la reacción hasta valores de conversión más altos. De esta forma, se logran mayores capacidades de captura y velocidades de reacción durante las condiciones no isotérmicas.

4.3 Efecto del almacenamiento prolongado al aire (envejecimiento) sobre las propiedades de captura de Li_4SiO_4

Las muestras de Li_4SiO_4 sintetizadas por molienda de la mezcla $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ seguida de un tratamiento térmico (24 horas a 600°C y 5 horas a 800°C) fueron modificadas para analizar el efecto del envejecimiento en aire sobre las propiedades de almacenamiento de CO_2 . Para ello se estudió el efecto de la exposición de la muestra a CO_2 y a vapor de agua (presentes en el aire) en forma independiente, a temperatura ambiente.

4.3.1 Modificación del material por molienda mecánica: caracterización

El Li_4SiO_4 obtenido por la síntesis en estado sólido (§ 4.2.1) a 600°C por 24 horas (L600) y a 800°C por 5 horas (L800) fue modificado por molienda mecánica de bolas. Las condiciones de molienda consideradas fueron: 1 hora de molienda, velocidad de molienda de 400 rpm, una relación de masa de bolas a masa de polvo de 10 a 1, bajo una atmósfera de aire y a temperatura ambiente. Las muestras modificadas fueron identificadas como L600M y L800M.

La caracterización por difracción de rayos X de las muestras modificadas (Fig. 4.14), evidencia la presencia de Li_2CO_3 debido a la identificación de las reflexiones de mayor intensidad de esta fase. Esto podría deberse a la creciente carbonatación de la superficie del material expuesto al aire, promovida por la molienda, a temperatura ambiente. Además, se espera la formación de Li_2SiO_3 y SiO_2 formados a partir de la carbonatación de Li_4SiO_4 (reacción 4.7). Sin embargo, como estas especies no se detectan por DRX, puede deberse a que son sólidos amorfos.

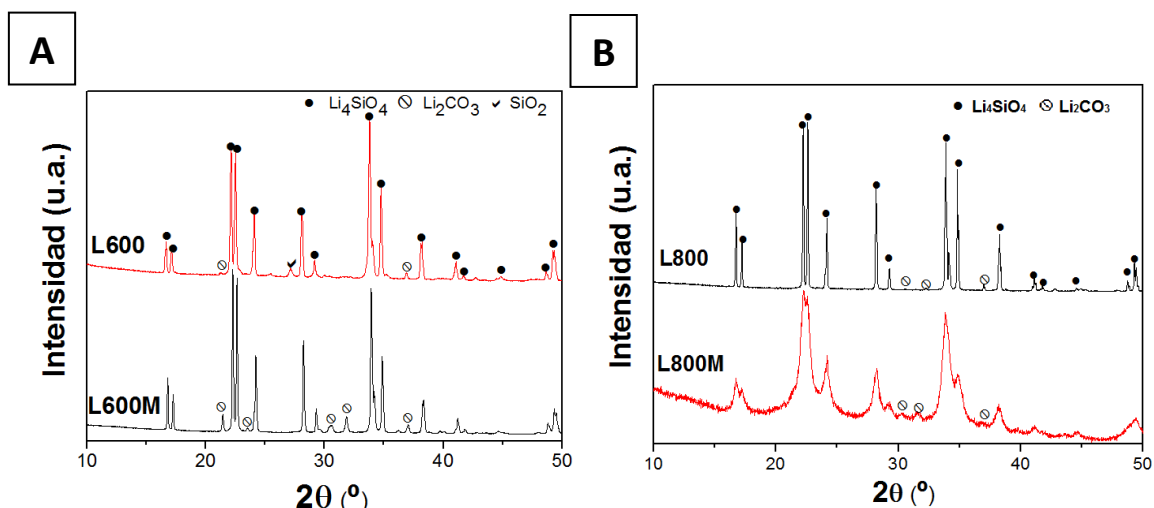


Figura 4.14. Imágenes MEB y mapeo químico de Li_4SiO_4 después de absorber 6% en peso de CO_2 bajo condiciones isotérmicas

El área superficial de L600 y L800 (Fig. 4.15) aumenta desde $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $29 \text{ m}^2/\text{g}$ y $4 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, como consecuencia de la molienda. De acuerdo con la clasificación IUPAC [57], las isothermas para L600, L800, L600M y L800M son del tipo II con ciclos de histéresis angostos H3, asociados a materiales macroporosos o no porosos. Esto significa que el Li_4SiO_4 molido después de 1 hora presenta hasta 29 veces (L600M) o 4 veces (L800M) más de área superficial específica que el material sin moler.

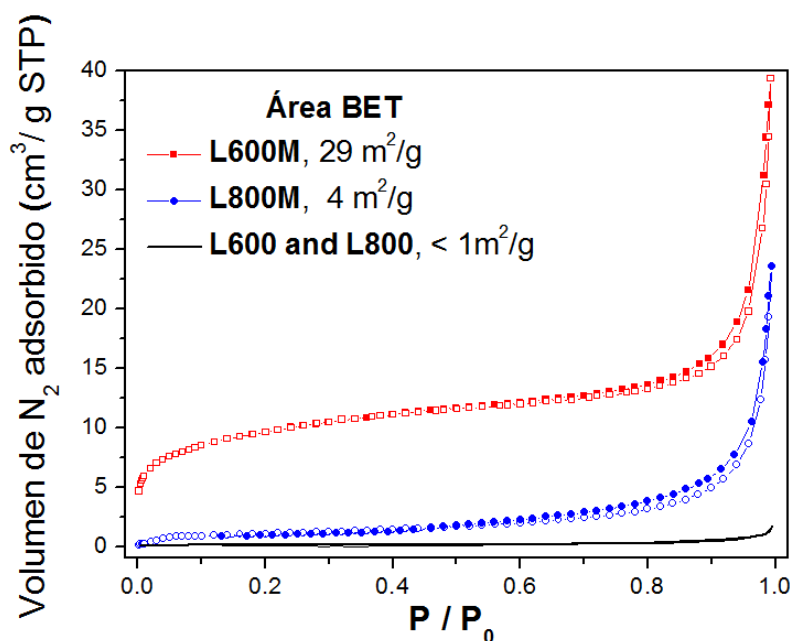


Figura 4.15. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ en muestras de Li₄SiO₄

Del análisis microestructural de las muestras de Li₄SiO₄ por microscopía electrónica de barrido (Fig. 4.16), se evidencian cambios en la forma y el tamaño de los aglomerados debido al procesamiento mecánico. La síntesis en estado sólido a 600°C (L600) conduce a la formación de aglomerados densos con bordes rectos y con tamaños entre 10-150 μm, con una cantidad menor de partículas desagregadas. Por otra parte, los aglomerados del Li₄SiO₄ después de la molienda presentan tamaños menores de 10 μm y con superficies en forma de placas separadas entre sí. Observaciones similares fueron halladas en L800 y L800M. La síntesis a 800°C produce aglomerados densos de Li₄SiO₄ con una amplia distribución de tamaños entre 10 y 200 μm, observándose aglomerados con bordes rectos y lisos. Después de la molienda, el tamaño promedio de éstos disminuye a 20 μm. La morfología de los aglomerados cambia presentando bordes redondeados formados por partículas en forma de placas.

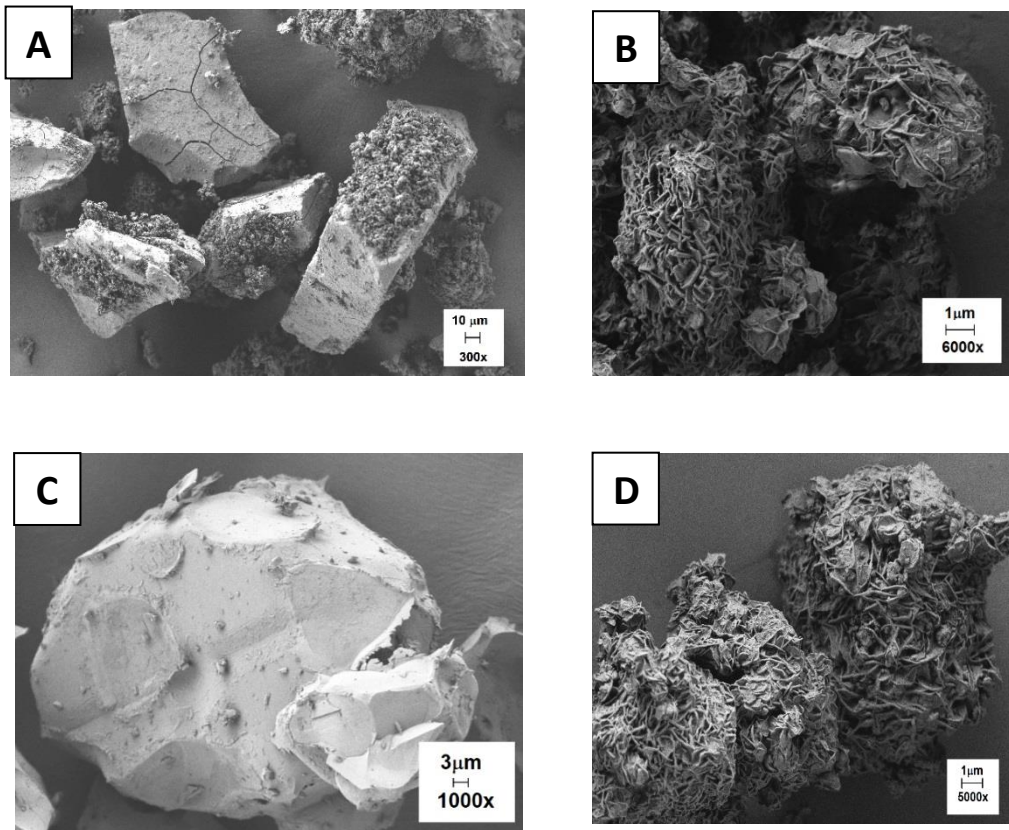


Figura 4.16. Micrografías de Li_4SiO_4 : L600 (A), L600M (B), L800 (C) y L800M (D)

4.3.2 Propiedades de captura de Li_4SiO_4 luego del almacenamiento en aire

Las muestras L600 y L600M fueron almacenadas bajo atmósfera de aire dentro de recipientes cerrados por un total de 49 y 50 días, respectivamente. A distintos tiempos intermedios se tomó una cantidad de cada muestra (40-50 mg), para medir las propiedades de absorción de CO_2 mediante termogravimetría (TG) (Fig. 4.17). La medición fue realizada utilizando un flujo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de gas (CO_2 o He) con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 700°C .

La corrección de estas curvas se realizó tomando como masa inicial aquella correspondiente al primer estado descarbonatado. Se considera que la cantidad de CO_2 liberado por el material durante el calentamiento, es la suma de la cantidad de CO_2 capturado en la primera parte del ciclo y un adicional del mismo gas almacenado en la muestra previo a la medición durante el almacenamiento.

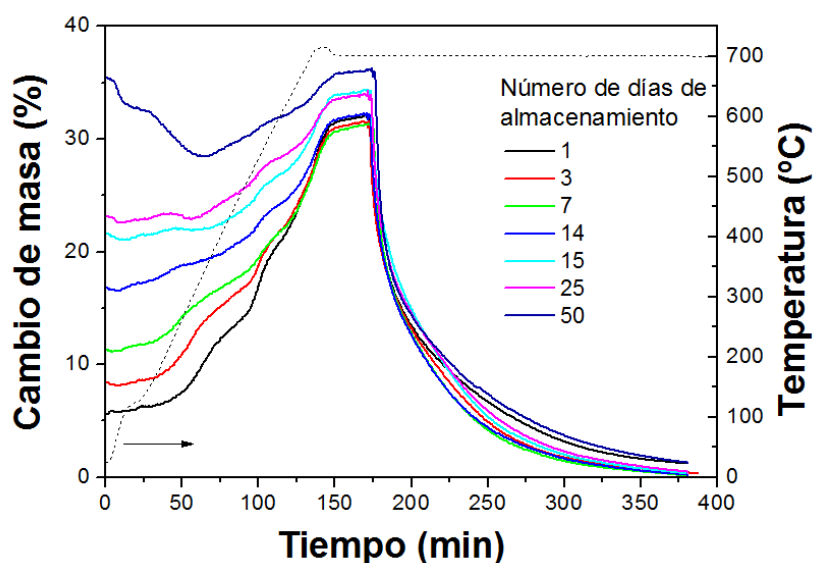


Figura 4.17. Curvas de TG de carbonatación y descarbonatación de L600M envejecido por diferentes días

Utilizando la información de las curvas de TG (Fig. 4.17), se determinó la masa inicial de CO_2 en la muestra debida al almacenamiento como función del tiempo de envejecimiento (Fig. 4.18 A) y el número de aperturas del recipiente contenedor (Fig. 4.18 B). En el caso de la muestra L600 (no molida), no se observa un cambio abrupto en la masa inicial con el tiempo y el número de aperturas, sugiriendo una menor interacción de L600 con el aire. En contraste, la muestra L600M muestra un gran incremento en la masa inicial con el tiempo de envejecimiento al aire. Este resultado demostraría que la muestra molida (la cual presenta una elevada área superficial específica) tiene una mayor interacción con los componentes del aire, promoviendo la carbonatación del Li_4SiO_4 a temperatura ambiente.

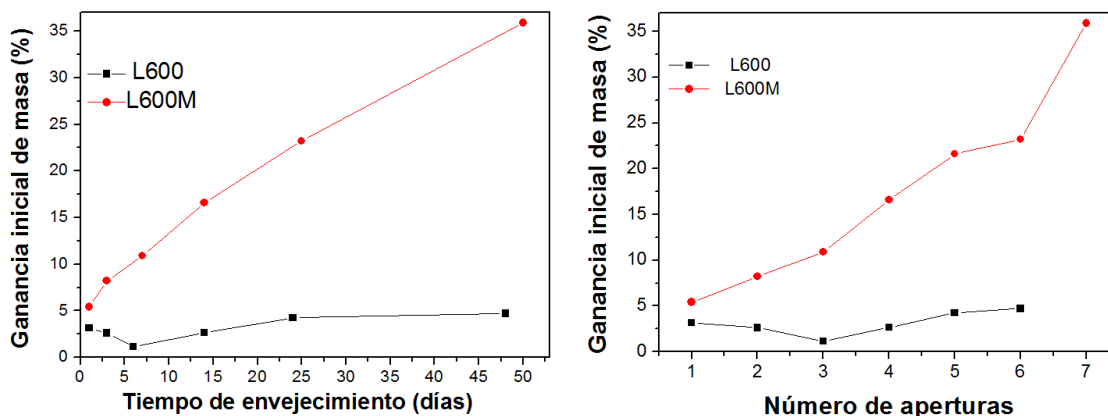


Figura 4.18. Ganancia inicial de masa de CO₂ en L600 y L600M en función del tiempo de envejecimiento: días de envejecimiento (A) y número de aperturas del recipiente contenedor (B)

Para comparar el comportamiento durante la captura de CO₂ de las muestras L600 y L600M después de un prolongado envejecimiento, se midió el cambio de masa durante el calentamiento hasta 700°C en flujo de CO₂ (Fig. 4.18 A). Las muestras L600 y L600M absorben CO₂ en dos rangos de temperatura. Para L600, la primera etapa comienza alrededor de 230°C y se extiende hasta 500°C, adsorbiendo 2% en peso de CO₂ mayoritariamente de manera superficial; y la segunda etapa, entre 500°C y 700°C, corresponde a la difusión del CO₂ en el volumen, de manera similar que lo observado en L800 anteriormente (Fig. 4.6 A) [55].

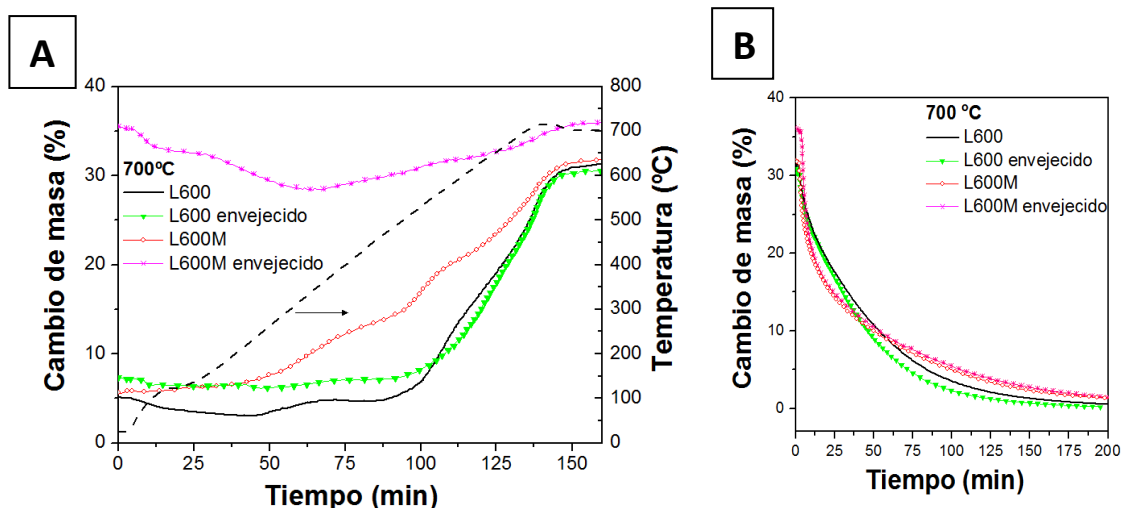


Figura 4.19. Carbonatación (A) y descarbonatación (B) de las muestras L600 y L600M envejecidas a temperatura ambiente

Por otra parte, L600M absorbe 10% en peso entre 80°C y 500°C, y este valor se incrementa a 700°C, absorbiendo un total de 31,2% y 31,6% en peso para L600 y L600M, respectivamente (Fig. 4.18 A). Las diferencias observadas en el comportamiento cinético pueden deberse a modificaciones microestructurales introducidas en el Li_4SiO_4 durante la molienda mecánica. Es bien sabido que, durante el procesamiento mecánico de un material, la colisión entre las bolas con el polvo adherido y las paredes de la cámara de molienda genera zonas de alta presión, en donde compiten dos mecanismos: la fractura y la soldadura en frío del polvo. Además, en condiciones adecuadas, ocurre la reducción del tamaño de los aglomerados y de grano, incrementando el área superficial específica, tensiones y deformaciones introducidas en el material [53, 58]. Estos cambios son evidentes en las imágenes de microscopía observadas previamente y en el incremento en el área superficial específica, mejorando la interacción de los polvos con el aire donde se evidencia la influencia del envejecimiento sobre el material.

En el caso de L600 y L600 envejecido (Fig. 4.19 A), inicialmente absorben CO_2 entre 230°C y 500°C con un 2% y <0,5% en peso respectivamente, y esta etapa es seguida por un incremento abrupto de la masa adsorbida a 700°C. La capacidad de captura de CO_2 medida final es prácticamente la misma para L600 y L600 envejecido (31,2% versus

30,7% en peso, respectivamente), sugiriendo que el almacenamiento al aire por 49 días produce una degradación menor del Li_4SiO_4 debido a la baja área superficial expuesta. En oposición, L600M evidencia cambios en la adsorción de CO_2 debido al envejecimiento en aire por 50 días. Dado que la muestra L600M envejecida libera CO_2 en la posterior etapa de descarbonatación, esto indica que la ganancia de masa ocurrió durante el almacenamiento de la muestra. Si bien este es un comportamiento no esperado, evidencia que está ocurriendo alguna interacción de la muestra con el aire durante su almacenamiento a temperatura ambiente.

Las curvas de descarbonatación de la muestra L600 y L600 envejecida proporcionan información adicional sobre la interacción de los materiales con el aire (Fig. 4.19 B). Para todas las muestras, la cantidad de CO_2 liberado tiende al mismo valor (31%) independientemente de la capacidad de CO_2 observada en la carbonatación, excepto para el L600M envejecida, el cual libera una cantidad adicional de CO_2 , incorporada en las muestras antes del primer ciclo de carbonatación. Un resultado interesante es que las muestras molidas muestran una cinética de descarbonatación mejor después de 35 minutos, como era de esperar por tener un área superficial específica mayor.

La microestructura del Li_4SiO_4 es modificada en cada ciclo de captura (en flujo de CO_2 desde temperatura ambiente hasta 700°C) y liberación del CO_2 (en flujo de He a 700°C). Las partículas del silicato se fusionan (coalescencia) y crecen por el sinterizado después la reacción a 700°C , mostrando, además, cristales de Li_2CO_3 embebidos en el silicato con formas piramidales como lo evidencia el análisis por EDS (Figs. 4.20 A y 4.21). Por otra parte, la reacción de descarbonatación induce a un sinterizado adicional, observando partículas de Li_4SiO_4 de tamaños micrométricos con bordes redondeados (Fig. 4.20 B). Este fenómeno de agregado de las partículas reduce la región interfacial efectiva para la interacción con CO_2 , explicando por qué la captura en el primer ciclo ocurre más rápidamente que en los ciclos sucesivos [13, 22].

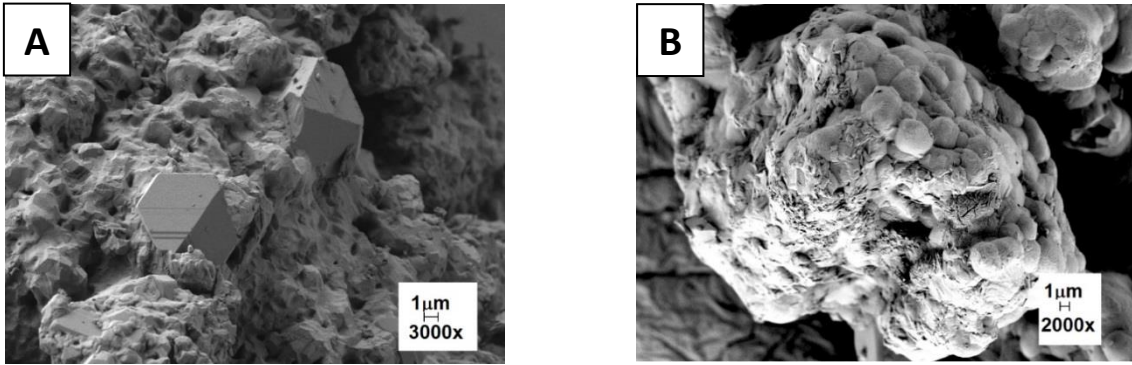


Figura 4.20. Micrografías de L600M después de la carbonatación (A) y después de la descarbonatación (B)

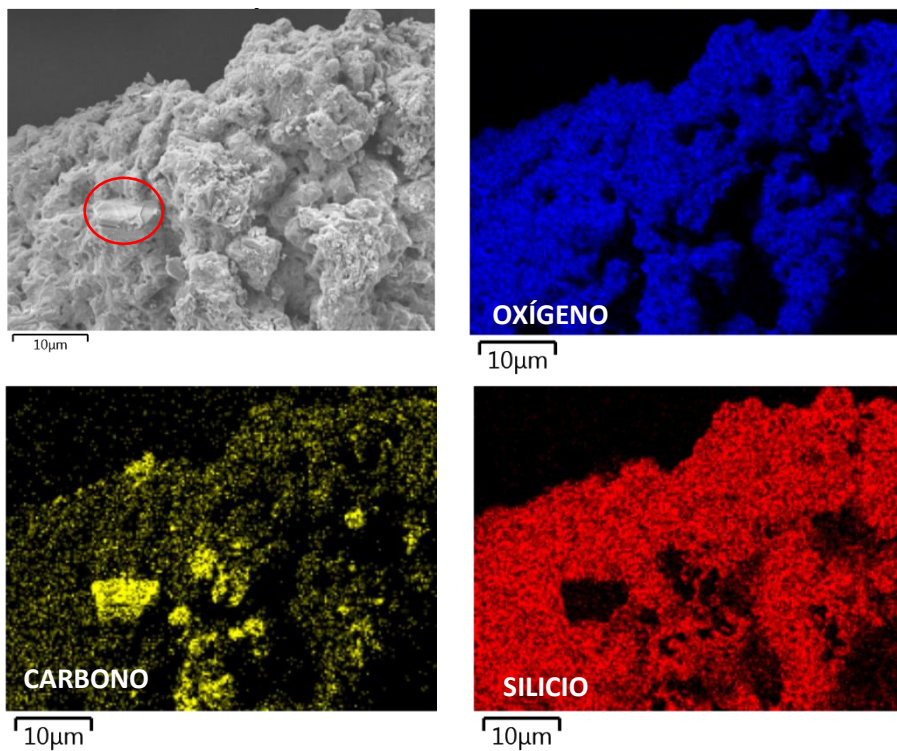


Figura 4.21. Análisis por EDS de la muestra L600M después de la carbonatación

4.3.3 Estudio de la estabilidad fisicoquímica del Li_4SiO_4 en diferentes atmósferas

4.3.3.1 Efecto de la humedad relativa (HR) a temperatura ambiente

Para analizar el efecto de la humedad relativa (HR) sobre la estabilidad fisicoquímica del silicato de litio, se diseñó un dispositivo específico con un sensor de humedad relativa y temperatura (Fig. 4.22). El dispositivo consiste en un reservorio de agua sobre una placa de calentamiento, en donde un vaso de precipitado contiene a la muestra cubierto por un vaso de precipitado más grande invertido. En la pared interna de éste se colocó el sensor de temperatura y humedad relativa (sensor DHT 11 junto con un microprocesador Arduino UNO). Para cada experimento, muestras diferentes de L800M se expusieron a una HR de 92% a 32°C, durante diferentes tiempos 1, 5 y 10 horas.

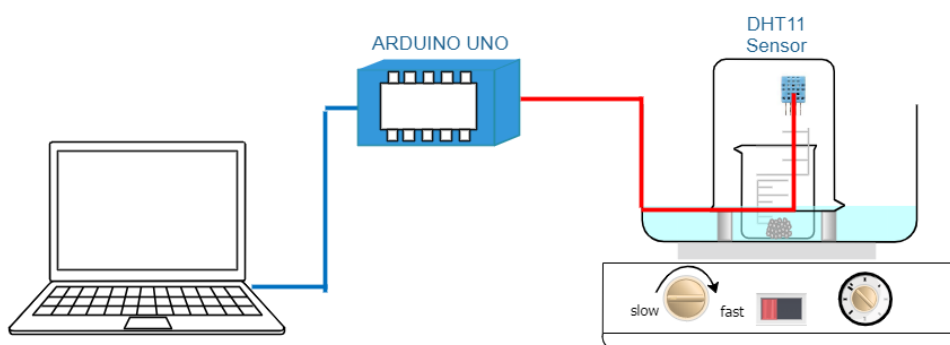


Figura 4.22. Dispositivo experimental utilizado para evaluar el efecto de HR

Luego, se llevaron a cabo ciclos de carbonatación (en CO_2) y descarbonatación (en He) a 725°C (5°C/min) utilizando la muestra L800M antes y después de ser expuesta a la humedad relativa de 92% por 1 hora. El cambio de masa observado en las muestras L800M y L800M expuestas a la HR durante 1, 5 y 10 horas durante el calentamiento en flujo de CO_2 se presenta en la Fig. 4.23. La curva de carbonatación de L800M muestra un comportamiento similar que la muestra L600M (Fig. 4.19 A). La ganancia de masa medida en L800M ocurre entre 50°C y 300°C, asociándolo a la absorción de CO_2 debido a la modificación de la superficie de Li_4SiO_4 por la molienda mecánica (Fig. 4.14 y 4.15).

La velocidad de absorción observada disminuye con el tiempo de exposición a la HR, evidenciando el efecto del vapor sobre la muestra molida. La muestra L800M presenta una capacidad de captura de CO₂ máxima de 16% durante el calentamiento hasta 700°C, mientras que las muestras expuestas a HR 1 h y 5 h presentan un cambio de masa de 8% y -2% en peso, respectivamente. Aparentemente, todas las muestras expuestas a una HR de 92%, presentan procesos superpuestos durante todo el rango de temperatura estudiado: la absorción de CO₂ y la liberación de agua por deshidratación de la muestra.

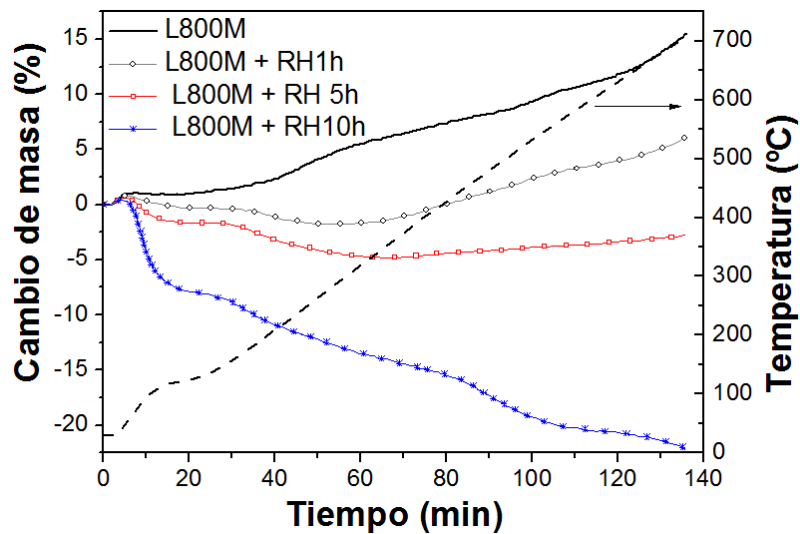


Figura 4.23. Curvas de TG de la carbonatación de L800M y L800M expuesta a HR de 92% durante diferentes tiempos

La exposición al vapor de agua a temperatura ambiente del Li₄SiO₄ molido suaviza la morfología de la superficie de los aglomerados (Fig. 4.24 en comparación con Fig. 4.16 D), a la vez que borra en forma gradual las placas de Li₂CO₃. Los aglomerados de Li₄SiO₄ después de la carbonatación y decarbonatación a 700°C muestran partículas más grandes que la muestra molida, indicando que el ciclado induce el sinterizado. Este deterioro en la morfología es similar a la observada después del envejecimiento y posterior ciclo de carbonatación/decarbonatación (Fig. 4.20). Luego, después de un ciclo, no se observan evidencias del efecto de la exposición a la HR en la morfología del material.

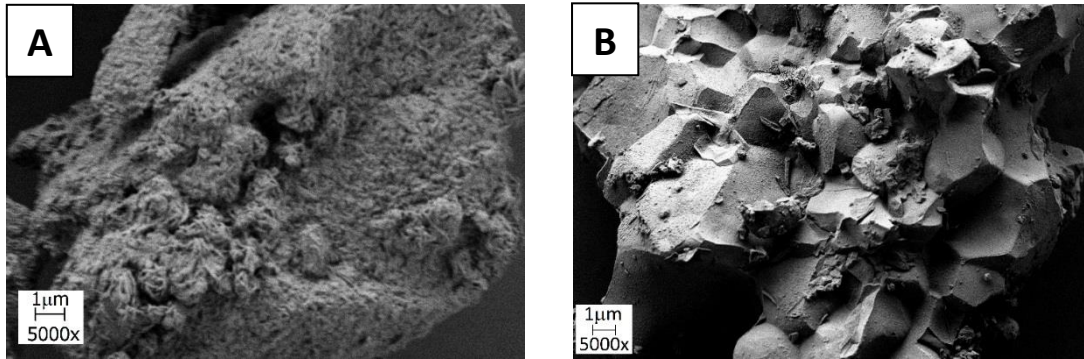


Figura 4.24. Micrografías de L800M después de la exposición a HR 92% por 1 hora (A) y L800M después de 30 ciclos de carbonatación/ descarbonatación (B)

Para clarificar las interacciones que ocurren entre el vapor de agua y las muestras, se realizaron estudios estructurales con difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (Fig. 4.25 A y B). En los difractogramas, se observa la pérdida de la cristalinidad en L800M con el tiempo de exposición al vapor de agua. Las reflexiones más intensas de Li_4SiO_4 se identifican en todas las muestras, mientras que las fases LiOH y Li_2CO_3 sólo se observan en las muestras expuestas al vapor de agua. Como consecuencia de una exposición prolongada al vapor de agua (10 horas), se identifican como fases principales $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y SiO_2 . Estos cambios estructurales fueron confirmados por la espectroscopia de infrarrojo. Las bandas en 1054, 981, 869 y 731 cm^{-1} son asignadas a vibraciones ν_{as} y ν'_{as} Si-O-Si, ν'_s O-Si-O y ν_{as} Si-O-Si, las cuales se asocian a la estructura del silicato de litio [23, 43, 59]. En particular, la banda de 731 cm^{-1} fue asignada a la vibración de ν_{as} Si-O-Si, correspondiente a la cadena SiO_3 de Li_2SiO_3 [23, 43]. Las bandas de IR entre 1600-1400 cm^{-1} son debidas a las vibraciones por la elongación del enlace C=O en el ion carbonato, cuya intensidad aumenta con la exposición al vapor de agua, indicando que la formación progresiva de Li_2CO_3 está favorecida. Un aspecto importante, es que las bandas observadas a 3677 y 3588 cm^{-1} , solo se detectan en las muestras expuestas al vapor de agua, estando asociadas a la formación de LiOH [60] y a la vibración por el enlace de O-H del agua en $\text{LiOH}\cdot\text{OH}$, respectivamente. En todas las muestras, se identifica una banda en 952 cm^{-1} próxima a una banda ancha en 981 cm^{-1} la cual está

asociada a la elongación asimétrica del enlace Si-OH, el cual no presenta una relación clara en su intensidad con el tiempo de exposición al vapor de agua.

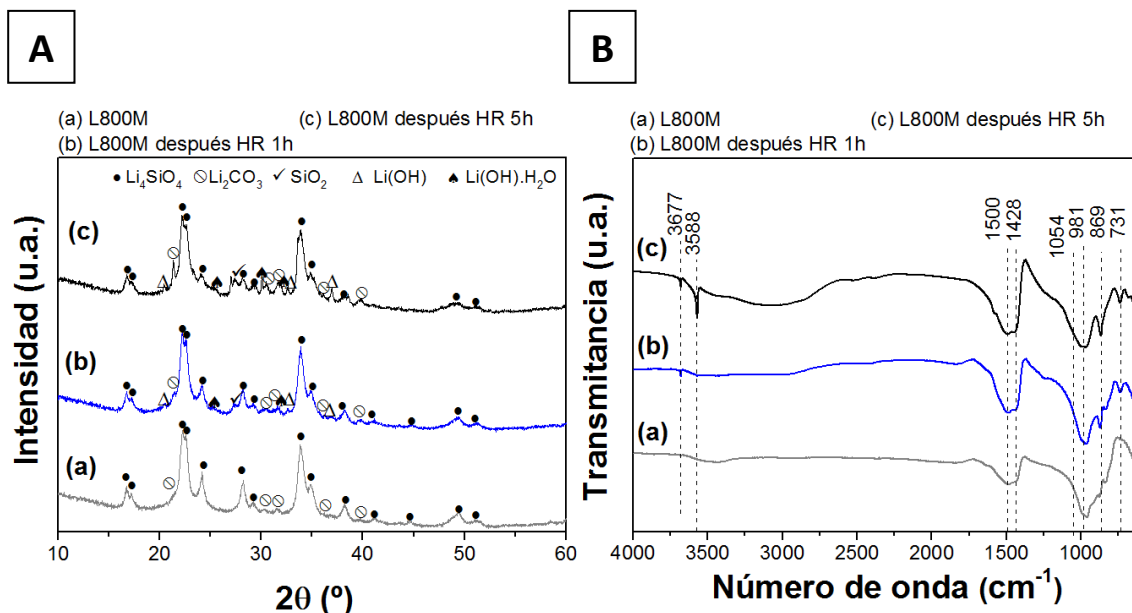


Figura 4.25. Patrón de difracción (A) y espectro de IR (B) de L800M y L800M después de la exposición a HR de 92% por 1 y 5 horas

La capacidad de captura de CO_2 por LiOH ha sido observada incluso a temperatura ambiente [2, 15, 23], por lo que la hidroxilación de los iones litio durante la exposición a una elevada humedad relativa promueve la formación de Li_2CO_3 por la reacción entre LiOH y el CO_2 del aire. De hecho, la carbonatación de L800M después de ser expuesta a la HR de 92% puede implicar una ganancia de masa debido a la reacción entre LiOH o Li_4SiO_4 y el CO_2 , superpuesto a la pérdida de masa por deshidratación (Fig. 4.23). Adicionalmente, una disminución abrupta de masa se observó en las muestras L800 expuesta a 92% de HR durante 10 horas, sugiriendo la ocurrencia de otra reacción: la formación de Li_4SiO_4 mediante la reacción entre LiOH y SiO_2 o Li_2SiO_3 y la liberación de agua. Ambas reacciones son factibles termodinámicamente a temperatura ambiente.

4.3.3.2 Efecto de la exposición a CO₂ a temperatura ambiente

Por otro lado, para evaluar el efecto de la exposición al CO₂ a temperatura ambiente, la muestra L800M fue colocada bajo un flujo de CO₂ durante 1 y 5 horas a temperatura ambiente en una balanza termogravimétrica. En el mismo equipo, sin sacar la muestra, fue medida a continuación la carbonatación y descarbonatación bajo flujo de He.

En la Fig. 4.26, se observa que durante la exposición de las muestras a CO₂ a temperatura ambiente, no muestra cambios de masa, inclusive después de 5 horas. Durante el calentamiento, la ganancia de masa es de 25 y 28% en peso después de 1 y 5 horas, respectivamente. Esta diferencia en las capacidades es debido a diferentes tiempos de exposición al aire previo a la carbonatación, midiendo la muestra expuesta a CO₂ durante 5 horas, el día después de la molienda, y a la muestra expuesta 1 hora, el segundo día después de la molienda. Esto puede confirmarse durante la descarbonatación de ambas muestras en He en donde liberan 36% en peso, evidenciando claramente que la capacidad de captura de ambas es independiente del tratamiento previo a temperatura ambiente.

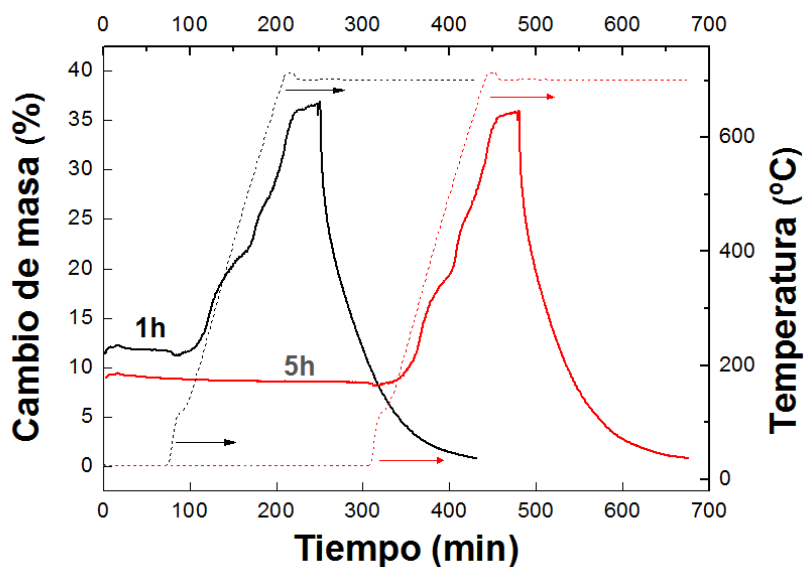


Figura 4.26. Curvas TG de un ciclo de carbonatación/descarbonatación de L800M previamente expuestas a CO₂ durante 1 y 5 horas a temperatura ambiente

La estabilidad de L800M durante el ciclado se comparó con L800M expuesta previamente a 92% de HR por 1 hora y almacenada en aire en un recipiente cerrado durante 60 días (Fig. 4.27). En el primer ciclo de carbonatación, se observa el efecto de la humedad en ambas muestras. Sin embargo, el comportamiento de las muestras durante la descarbonatación es similar. Durante el segundo ciclo de la muestra expuesta a la humedad, se observa una pequeña mejoría en la adsorción, mientras que la capacidad de carbonatación y su velocidad se mantienen sin cambios relevantes (pérdida <5%) después de 30 ciclos consecutivos (Fig. 4.27 B). Estos resultados muestran que la muestra de Li_4SiO_4 molida y expuesta al vapor de agua es bastante estable, ya que recupera sus propiedades de captura de CO_2 durante el ciclado. La reducción en la capacidad de captura de CO_2 del Li_4SiO_4 con los ciclos de carbonatación/descarbonatación se debe a los cambios microestructurales durante el sinterizado y la disminución en el área superficial específica del material ($<1\text{m}^2/\text{g}$). Esto indica que el Li_4SiO_4 envejecido puede regenerarse por calentamiento hasta 700°C .

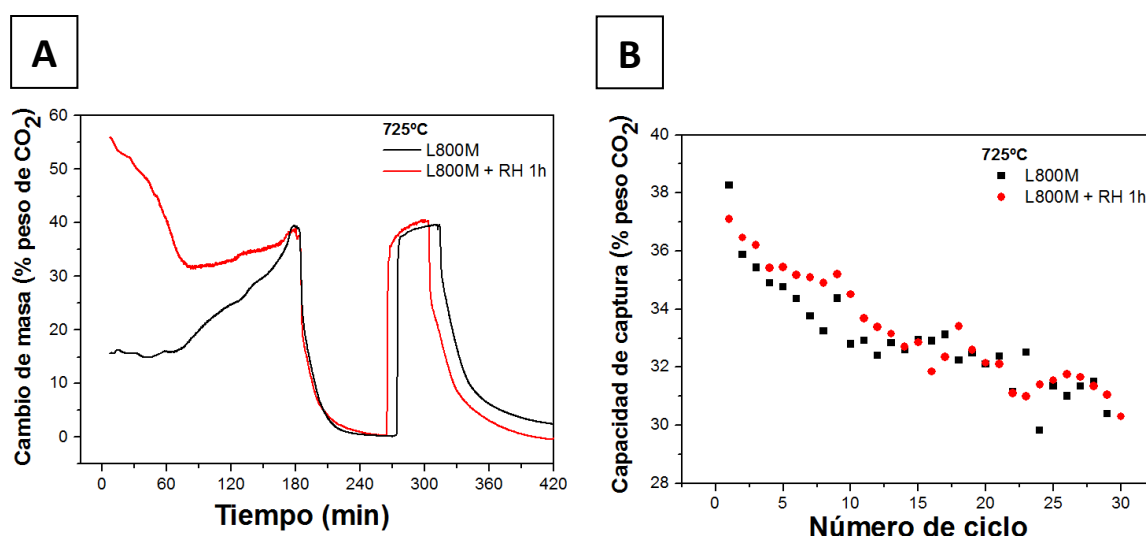


Figura 4.27. Carbonatación/descarbonatación de L800M y L800M expuesta a 92% de HR a temperatura ambiente: primeros dos ciclos (A) y capacidad de captura de CO_2 en cada ciclo

El estudio de las propiedades termodinámicas del Li_4SiO_4 proporciona información relevante sobre el comportamiento bajo una atmósfera diluida de CO_2 . La muestra

después de un ciclo de carbonatación /descarbonatación se mantuvo a una temperatura entre 700°C y 770°C bajo una atmósfera de He durante 10 minutos. Luego, se introdujo un pequeño flujo de CO₂ usando un controlador de masa, registrando un aumento de presión del sistema de 0,25 atm/hora. A partir de este experimento, se obtuvieron isothermas de Presión-Composición (PCI) a diferentes temperaturas (gráfica embebida en Fig. 4.28) y con la información tomada de dichas curvas, se determinó la temperatura máxima a la cual ocurre el 50% de la absorción de CO₂ a presión atmosférica. Con cada curva tipo PCI se obtuvo un valor de temperatura, que es presentada en la Fig. 4.28. De lo observado, se deduce que la reacción de carbonatación ocurre lentamente a 725°C debido a restricciones cinéticas, restringiendo la concentración de las mezclas de gases a 50% o más de CO₂ en las cuales se pueden obtener adsorciones relevantes a esa temperatura.

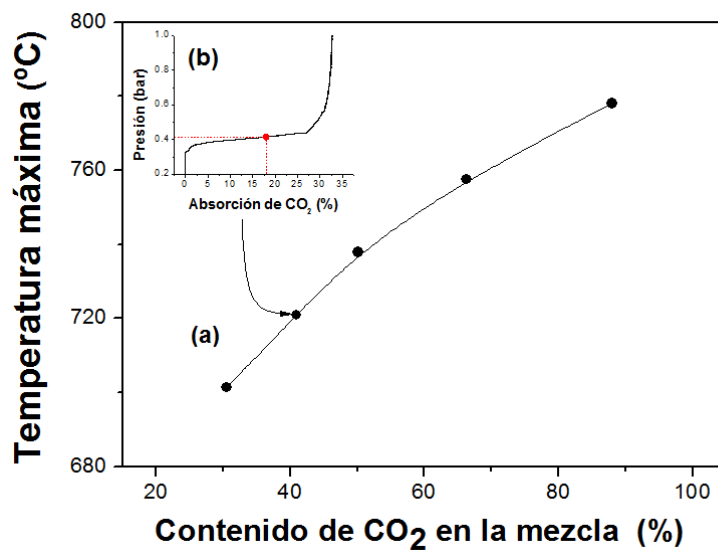


Figura 4.28. Temperatura máxima para que ocurra el 50% de la reacción frente la composición de CO₂ en la mezcla de gases (aire) a presión atmosférica (a) e Isothermas de presión-composición (b)

4.3.4 Interacciones entre Li_4SiO_4 y el aire: mecanismo de reacción

A partir de los experimentos propuestos, es posible conocer más sobre la estabilidad del Li_4SiO_4 después de largos periodos de almacenamiento al aire. Esta es una propiedad relevante en la aplicación del silicato de litio como material absorbedor de CO_2 , donde este es empleado debido a su elevada capacidad de captura y ciclabilidad a las temperaturas de interés.

En este estudio, se ha observado que el Li_4SiO_4 sintetizado por reacción en el estado sólido con un área superficial específica baja ($<1\text{m}^2/\text{g}$), presenta buena estabilidad después de un almacenamiento prolongado al aire (50 días). Por otra parte, las muestras de Li_4SiO_4 de alta área superficial específica guardadas en recipientes plásticos cerrados por 50 días experimentan cambios fisicoquímicos que modifican su primer ciclo de carbonatación tanto en su capacidad máxima como en la velocidad de la absorción.

Los experimentos previos fueron diseñados para comprender el efecto del vapor de agua y el CO_2 del aire en las propiedades del material en la carbonatación/descarbonatación. La exposición de una muestra de Li_4SiO_4 a CO_2 no promueve la carbonatación a temperatura ambiente, algo que sí parece ocurrir en presencia del vapor de agua.

Se realizaron cálculos termodinámicos de las composiciones en equilibrio del sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ para la relación molar de 0,1 kmol:0,1 kmol, incluyendo O_2 y N_2 en la fase gaseosa (Fig. 4.29 A), para comparar con los resultados experimentales. Las especies en fase sólida consideradas fueron $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{LiOH}(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{SiO}_3(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{s})$ y $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{s})$.

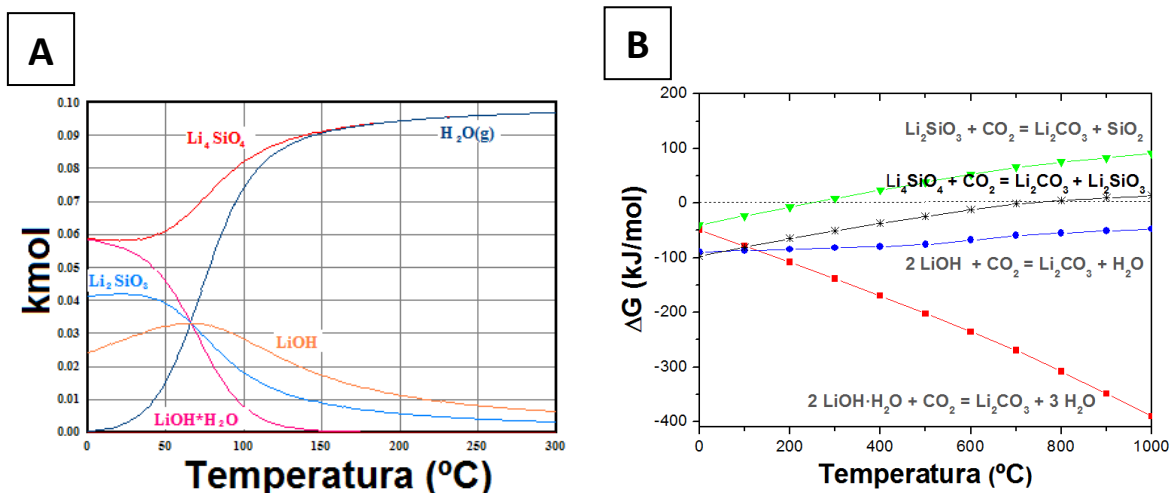
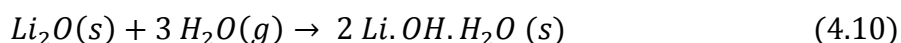
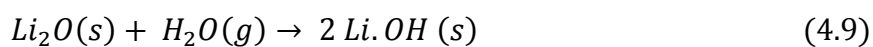
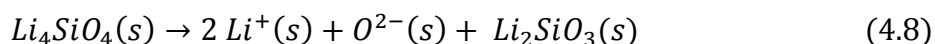


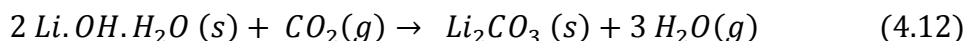
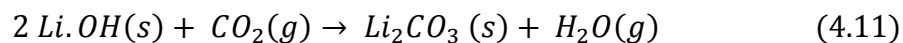
Figura 4.29. Composición de equilibrio del sistema $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ con relación molar 1:1 (A) y cambio de energía libre estándar de Gibbs en las reacciones de carbonatación (B)

En la gráfica, se observa que, al aumentar la temperatura, el Li_4SiO_4 es la principal fase sólida en equilibrio. Simultáneamente, las cantidades relativas de hidróxidos ($\text{LiOH}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y Li_2SiO_3 formadas a temperatura ambiente disminuyen. Tanto los cálculos termodinámicos como los resultados experimentales muestran que gran parte de la superficie de las partículas de Li_4SiO_4 es activada en presencia del vapor de agua a temperatura ambiente, formando inicialmente Li_2O y Li_2SiO_3 , como ha sido propuesto en [61] y para posteriormente favorecer la hidroxilación del óxido según las siguientes reacciones:



A partir del análisis del cambio de energía libre de Gibbs estándar [50] durante la carbonatación (Fig. 4.29 B), se observa que la exposición posterior del Li_2O al aire, favorece la carbonatación. De todas las posibles especies, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ presentó un $\Delta G^\circ < 0$ a temperaturas más bajas que las de Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 , lo que sugiere que $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ reaccionaría más fácilmente con CO_2 desde el punto de vista termodinámico. Si bien todas las reacciones de carbonatación presentan un $\Delta G^\circ < 0$ a temperatura ambiente, experimentalmente se ha observado que Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 no absorben CO_2 debido a

restricciones cinéticas a esta temperatura [2, 55, 62]. De esta manera, después de exponer el Li_4SiO_4 a condiciones controladas de HR, se forman LiOH y $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, especies capaces de reaccionar con CO_2 presente en el aire a temperatura ambiente según:



Finalmente, los resultados experimentales demuestran fuertemente que una elevada área superficial específica del Li_4SiO_4 puede interactuar con el vapor de agua presente en el aire formando LiOH en la superficie. Las características de este proceso dependen de diferentes variables como la humedad relativa, el área superficial específica inicial del material y el tiempo de exposición. La presencia de LiOH en la superficie de Li_4SiO_4 promueve la formación de Li_2CO_3 a temperatura ambiente, resultando en la degradación de la capacidad de captura de CO_2 inicial y la cinética del Li_4SiO_4 . Teniendo en cuenta la información experimental, las muestras empleadas en esta Tesis fueron sintetizadas y calentadas para eliminar el efecto de la carbonatación a temperatura ambiente (el cual es reversible). En los estudios de captura de CO_2 , se tuvo en cuenta el envejecimiento, utilizando muestras recién sintetizadas, evitando el almacenamiento y/o aplicando el tratamiento térmico.

4.4 Conclusiones Parciales

A partir de reactivos comerciales de bajo costo como Li_2CO_3 y SiO_2 se obtuvieron silicatos de litio Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 mediante un método de síntesis en dos etapas: molienda mecánica de bolas seguida de un tratamiento térmico. A partir de la evidencia experimental, se demostró que el Li_2SiO_3 es una fase intermediaria en la formación de Li_4SiO_4 en concordancia con los cálculos termodinámicos. El método de síntesis propuesto sería fácilmente trasladable a la producción de kilos debido a la naturaleza de las etapas que involucra tales como la molienda mecánica y el tratamiento térmico. Luego, por la combinación adecuada de estos procesos se logró reducir los valores de temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Se evaluó el comportamiento de ambos silicatos durante la carbonatación, siendo Li_4SiO_4 el que presenta mayor capacidad de

captura de CO_2 (34% en peso versus el valor teórico de 36,7% en peso) en el rango de temperatura entre 550°C y 730°C , con una buena regeneración a 720°C . Por otra parte, el Li_2SiO_3 mostró una limitada capacidad de captura del 5% en peso a 800°C .

El análisis cinético de la reacción de carbonatación entre Li_4SiO_4 y CO_2 a 700°C bajo condiciones no isotérmicas evidencia la formación de pocos núcleos de Li_2CO_3 , retrasando la formación de la doble capa de producto. En este caso, la etapa de nucleación y crecimiento es aquella que controla la velocidad de la carbonatación incluso a elevados valores de conversión. Por el contrario, el proceso llevado a cabo en condiciones isotérmicas promueve la formación de un gran número de núcleos de Li_2CO_3 , los cuales forman una capa de producto ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SiO}_3$). Esta capa dificulta el acceso del CO_2 al Li_4SiO_4 , reduciendo la capacidad de captura efectiva. De esta manera, la difusión del gas a través de la capa de producto representa la etapa limitante desde el comienzo del proceso.

Por otra parte, también se evaluó la estabilidad fisicoquímica del Li_4SiO_4 modificado por molienda mecánica después de la exposición al aire durante un tiempo prolongado (envejecimiento). A partir de los resultados obtenidos, se determinó que las muestras con mayor área superficial expuestas al aire durante mucho tiempo experimentan una carbonatación progresiva a temperatura ambiente. En los ensayos de exposición de la muestra a vapor de agua en condiciones controladas de humedad relativa de 92%, se identificó que el Li_4SiO_4 es activado en presencia de vapor de agua a temperatura ambiente formando Li_2O y Li_2SiO_3 , y luego, $\text{LiOH}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, los cuales reaccionan con el CO_2 del aire produciendo Li_2CO_3 . De esta manera, se observa la carbonatación de Li_4SiO_4 a temperatura ambiente durante el almacenamiento prolongado al aire de las muestras. Si bien este fenómeno se evidencia en la reducción de la capacidad de captura del material en el primer ciclo, estas propiedades pueden revertirse al calentar la muestra a 700°C en atmósfera inerte. En conclusión, los cambios en la superficie del Li_4SiO_4 por hidroxilación y su carbonatación durante el almacenamiento al aire deben ser considerados antes de su uso, en particular en aquellas aplicaciones que no involucren una etapa previa de acondicionamiento del material.

4.5 Referencias bibliográficas

1. M. Kato, S. Yoshikawa y K. Nakagawa. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters* 21, 2002, 485-487.
2. K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato y H. Uemoto. CO₂ absorption by Lithium silicate at room temperature, *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 37, 2004, 772–777.
3. K. Essaki, M. Kato y H. Uemoto. Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets. *Journal of Materials Science* 18, 2005, 5017-5019.
4. M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel y H. Pfeiffer. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect. *Industrial & Engineering Chemical Research* 46, 2007, 2407-2412.
5. T. Okumura, Y. Matsukura, K. Gotou y K. Oh-Ishi. Particle size dependence of CO₂ absorption rate of powdered Li₄SiO₄ with different size. *Journal of Ceramic Society of Japan* 116(12), 2008, 12883-1288.
6. L.C. Buelens, H. Poelman, C. Detavernier, G. B. Marin y V. V. Galvita. CO₂ sorption properties of Li₄SiO₄ with a Li₂ZrO₃ coating, *Journal of CO₂ Utilization* 34, 2019, 688-699.
7. M. Olivares-Marín y T.C. Drage y M.M. Maroto-Valer. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 2010, 623-629.
8. R. Rodríguez-Mosqueda y H. Pfeiffer. Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *Journal of Physical Chemistry A* 114, 2010, 4535–4541.
9. M. Seggiani, M. Puccini y S. Vitolo. High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 2011, 741–748.
10. Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I. C. Romero-Ibarra, D. C. Sorescu, D. R. Luebke y J. W. Halley, CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: an *ab initio* thermodynamic and experimental approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 2013, 13538–13558.

11. S. Y. Shan, Q. M. Jia, L. H. Jiang, Q. C. Li, Y. M. Wang y J. H. Peng. Novel Li_4SiO_4 -based sorbents from diatomite for high temperature CO_2 capture. *Ceramics International*, 2013, 39, 5437–5441.
12. I.C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros y H. Pfeiffer. Microstructural and CO_2 chemisorption analysis of Li_4SiO_4 : Effect of surface modification by the ball milling process. *Thermochimica Acta* 567, 2013, 118–124.
13. H. Kim, H.D. Jang y M. Choi. Facile synthesis of microporous Li_4SiO_4 with remarkably enhanced CO_2 adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 280, 2015, 132-137.
14. A. Sanna, I. Ramli y M. M. Maroto-Valer. Development of sodium/lithium/fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO_2 capture. *Applied Energy* 156, 2015, 197–206.
15. B. Alcántar-Vázquez, P. R. Díaz Herrera, A. Barrera Gonzalez, Y. Duan y H. Pfeiffer, Analysis of the CO_2 - H_2O Chemisorption in Lithium Silicates at Low Temperatures (30–80 °C), *Industrial & Engineering Chemical Research* 54, 2015, 6884-6892.
16. K. Kanki, H. Maki y M. Mizuhata. Carbon dioxide absorption behavior of surface-modified lithium orthosilicate/potassium carbonate prepared by ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(2), 2016, 18893–18899.
17. S. M. Amorim, M. D. Domenico, T. L. P. Dantas, H. J. José y R. F. P. M. Moreira. Lithium orthosilicate for CO_2 capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. *Chemical Engineering Journal* 283, 2016, 388–396.
18. P. V. Subha, B. N. Nair, A. Peer Mohamed, G. M. Anilkumar, K. G. K. Warriar, T. Yamaguchi y U. S. Hareesh. Morphologically and compositionally tuned lithium silicate nanorods as high-performance carbon dioxide sorbents. *Journal of Materials Chemistry A* 4, 2016,16928–16935.
19. M. T. Izquierdo, A. Turana, S. García y M. M. Maroto-Valer. Optimization of Li_4SiO_4 synthesis conditions by solid state method for maximum CO_2 capture at high temperature. *J Journal of Materials Chemistry A* 6, 2018, 3249–3257.
20. V. L. Mejia-Trejo, E. Fregoso-Israel y H. Pfeiffer. Textural, Structural, and CO_2 Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium ($\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$). *Chemistry of Materials* 20, 2008, 7171–7176.
21. X. Yang, W. Liu, J. Sun, Y. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Zhang y X. Li, M. Xu. Preparation of novel Li_4SiO_4 sorbents with superior performance at low CO_2 concentration, *ChemSusChem*. 9, 2016,1607–1613.

22. S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa y T. Hashimoto. Evaluation of reaction kinetics of CO₂ and Li₄SiO₄ by thermogravimetry under various CO₂ partial pressures. *Materials Research Bulletin* 97, 2018, 56-60.
23. L. Salazar Hoyos, B. Faroldi y L. Cornaglia. Reactivity of rice husk-derived lithium silicates followed by in situ Raman spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* 778, 2019, 699-711.
24. E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning y D. Chen. Effects of steam addition on the properties of high temperature ceramic CO₂ acceptors. *Journal of Environmental Engineering* 135, 2009, 397-403.
25. Pfeiffer, P. Bosch y S. Bulbulian. Synthesis of lithium silicates. *Journal of Nuclear Materials* 257, 1998, 309-317.
26. M. Escobedo Bretado, V. G. Velderrain, D.L. Gutiérrez, V.C. Martínez y A.L. Ortiz. A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent. *Catalisis Today* 107-108, 2005, 863-867.
27. T. Tang, Z. Zhang, J-B Meng y D-L Luo. Synthesis and characterization of lithium silicate powders. *Fusion Engineering and Design* 84, 2009, 2124-2130.
28. A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya y P. Chaudhuri. Synthesis and sintering of Li₄SiO₄ powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method. *Journal of Alloys and Compounds* 590, 2014, 440-445.
29. M. Zhao, H. Fan, F. Yang, Y. Song, X. He, M. Z. Memon, S.K. Bhatia y G. Ji. Kinetic analysis for cyclic CO₂ capture using lithium orthosilicate sorbents derived from silicon precursors. *Dalton transactions* 47, 2018, 9038-9050.
30. P. Li, B.A. Ferguson y L.F. Francis. Sol-gel processing of lithium disilicate. *Journal of Materials Science* 30, 1995, 4076-4086.
31. X.Wu, Z. Wen, X. Xu, X. Wang y J. Lin. Synthesis and characterization of Li₄SiO₄ nano-powders by a water-based sol-gel process. *Journal of Nuclear Materials* 392, 2009, 471-475.
32. B. Zhang, M- Nieuwoudt y A.J. Easteal. Sol-gel route to Nanocrystalline lithium metasilicate particles. *Journal of American Ceramic Society* 92 (6), 2008, 1927-1932.
33. M. Puccini, T. Harada, E. Stedanelli, S. Votolo y T. Alan Hatton. Sol-gel synthesis of Li₄SiO₄ nanoparticles for CO₂ capture at high temperature. *Chemical Engineering Transactions* 57, 2017, 1147-1152.

34. C-C Chang, C.C. Wang y P.N. Kumta. Chemical synthesis and characterization of lithium orthosilicate (Li_4SiO_4). *Materials and Design* 22,2001, 617-623.
35. A. Alemi y S. Khademinia. Part 1: lithium metasilicate (Li_2SiO_3)-mild condition hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties. *International Nano Letters* 5, 2015, 15-20.
36. J. Ortiz Landeros, López-Juárez, I. Dávalos-Velasco y H. Pfeiffer. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. *Journal of Advanced Ceramics* 1 (3), 2012, 204-220.
37. E. Carella y M. T. Hernández. High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis. *Ceramics International*, 2014, 40,9499–9508.
38. D.Cruz y S. Bulbulian. Synthesis of lithium tritium breeder powders by a modified combustion method. *Journal of Nuclear Materials* 312, 2003, 262-265.
39. D. Cruz, H.B. Ortiz-Oliveros, A. Rivera Zepeda, G. Rosano-Ortega y N. Tepale Ochoa. Effect of Urea on Synthesis of Ceramics Materials by Modified Combustion Method. *Acta Physica Polonica A* 128, 2015, 336-339.
40. K. Wang, X. Guo, P. Zhao, F. Wang y C. Zheng. High temperature capture of CO_2 on lithium-based sorbents from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials* 189, 2011, 301-307.
41. A. Yang, H. Wang, W. Li y J. Shi. Synthesis of Lithium Metasilicate Powders at Low Temperature via Mechanical Milling. *Journal of the American Ceramic Society* 95 (6), 2012, 1-4.
42. M.Puccini, M. Seggiani y S. Vitolo. Lithium silicate pellets for CO_2 capture at high temperature. *Chemical Engineering Transactions* 35, 2013, 373-378.
43. J. Ortiz-Landeros, L. Martínez-dlCruz, C. Gómez-Yáñez y H. Pfeiffer. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li_4SiO_4), *Thermochimica Acta* 515, 2011, 73–78.
44. H. K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, H. Lindborg, D. Chen y H. A. Jakobsen. Numerical Investigation of Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Using Li_2ZrO_3 as CO_2 -acceptor. *Industrial & Engineering Chemical Research* 46, 2007, 8729–8737.
45. Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian y Z. Zibin. Analysis of CO_2 Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms of Li_4SiO_4 . *American Institute of Chemical Engineers Journal* 59(3),2013, 901–911.

46. Z. Yin, K. Wang, P. Zhao y X. Tang. Enhanced CO₂ Chemisorption Properties of Li₄SO₄, Using a Water Hydration–Calcination Technique, *Industrial & Engineering Chemical Research* 55 (4), 2016, 1142–1146.
47. I. Yanase, K. Sato, H. Kobayashi, T. Doe y T. Naka. CO₂ absorption property of Li₄SiO₄ in the presence of water vapor at room temperature, *Chemical Engineering Journal* 356, 2019, 81–90.
48. Z. Zhang, B. Wang, Q. Sun y L. Zheng. A novel method for the preparation of CO₂ sorption sorbents with high performance. *Applied Energy* 123, 2014, 179–184.
49. J-W. Kim, Y-D. Lee, Y-. Kang y H-G. Lee. Decomposition of Li₂CO₃ in existence of SiO₂ in mould flux of steel casting. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, 2004.
50. H. S. C. Outokumpu, *Chemistry For Windows, Version 6.1*, Outokumpu Research Oy, Finland, 2009
51. V. Kaplan, E. Wachter y I. Lubomirsky. Conditions of stability for (Li₂CO₃+Li₂O) melts in air. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 43(11),2011, 1623–1627.
52. M. Sopicka-Lizer. *High-Energy ball milling, Mechanochemical Processing of nanopowders*, Woodhead Publishing, 1^o Edición, Oxford, 2010.
53. I.A. Carbajal Ramos, J. J. Andrade Gamboa, A. M. Condó y F. C. Gennari. Formation of cubic Li₂TiO₃ by mechanical activation and its transformation to monoclinic phase: Stability in Helium and hydrogen flows, *Solid State Ionics* 308, 2017, 46–53.
54. J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* 192 (1-2), 1993, 55–69.
55. M. L. Grasso, M. V. Blanco, F. Cova, J. González, P. Arneodo Larochette y F. C. Gennari. Evaluation of the formation and carbon dioxide capture of Li₄SiO₄ using in situ synchrotron powder X-ray diffraction studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 2018, 26570–79.
56. R. B. Khomane, B. K. Sharma, S. Saha y B. D. Kulkarni. Reverse microemulsion mediated sol-gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: Scope for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Science*. 61, 2006, 3415–3418.
57. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol y K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87, 2015, 1051–69.

58. C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46, 2001, 1–184.
59. B. Zhang, M. Nieuwoudt y A. J. Easteal. Sol–Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles, *Journal of American Ceramic Society* 91 (6), 2008, 1927–1932.
60. A.S. Cavanagh, Y. Lee, B. Yoonand y S.M. George. Atomic Layer Deposition of LiOH and Li₂CO₃ Using Lithium t-butoxide as the Lithium Source, *ECS Transactions* 33 (2), 2010 223-229.
61. S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni y Z. Zhu. Absorption behaviors study on doped Li₄SiO₄ under a humidified atmosphere with low CO₂ concentration, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2014, 17913–17920.
62. Y. Cho, J-Y. Lee, A.D. Bokare, S-B. Kwon, D-S. Park, W-S. Jung, J-S. Choi, Y-M. Yang, J-Y. Lee y W. Choi. LiOH-Embedded Zeolite for Carbon Dioxide Capture Under Ambient Conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 2015, 350–356.

Capítulo 5. Materiales para conversión catalizada de CO₂: hidruros complejos de Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄

Una de las propuestas para la reutilización del CO₂ capturado por los diversos materiales disponibles es su empleo como materia prima de productos de valor tales como los combustibles sintéticos, plásticos, alcoholes, entre otros.

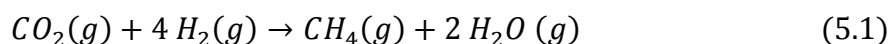
En el presente capítulo, se analizó el potencial uso de compuestos almacenadores de hidrógeno como los hidruros complejos Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄, para la transformación selectiva de CO₂ en CH₄ bajo condiciones experimentales dinámicas y estáticas. La reactividad de los sistemas Mg₂FeH₆-CO₂ y Mg₂NiH₄-CO₂ fue caracterizada utilizando técnicas de análisis térmico (DSC y TG), análisis de gases (MS y espectroscopia de infrarrojo), estructurales (DRX, espectroscopia de infrarrojo para sólidos y Raman) y microestructurales (MEB y DRX). Los resultados experimentales fueron complementados utilizando cálculos termodinámicos para determinar el mecanismo de reacción en la interacción entre cada hidruro complejo y CO₂. Los materiales portadores de H₂ fueron sintetizados por un procedimiento en dos etapas: una molienda mecánica en atmósfera reactiva seguida de un tratamiento térmico.

Luego, para evaluar el rol de la microestructura en el comportamiento del hidruro Mg₂NiH₄ frente al CO₂, una muestra de dicho compuesto fue sintetizada por molienda mecánica. Durante todo el procesamiento mecánico la evolución de la presión y la temperatura en el interior de la cámara de molienda fue registrada, a la vez que, se realizó la identificación y cuantificación de las fases cristalinas formadas mediante DRX y método de refinamiento Rietveld, respectivamente.

5.1 Introducción

La conversión de CO₂ es considerada una tecnología atractiva debido a que consiste en reutilizar el CO₂ residual en procesos industriales en los cuales pueda ser emitido. Durante la metanación (o también, reacción de Sabatier) el gas CO₂ es hidrogenado para formar metano (CH₄) y agua [1-3]. Este proceso fue descrito por primera vez a

comienzos de siglo XX, como un procedimiento adecuado para la remoción de óxidos de carbono en la corriente de alimentación durante la síntesis del amoníaco. La reacción de Sabatier es un proceso altamente exotérmico ($\Delta H_{298K} = -165 \text{ kJ/mol}$), termodinámicamente favorable ($\Delta G_{298K} = -113,2 \text{ kJ/mol}$), y cuya ecuación general es la siguiente [4,5]:



Recientemente, la aplicación de la metanación ha adquirido relevancia debido al concepto de la tecnología *Power to Gas* [6,7], la cual vincula la red de generación de energía eléctrica con la red de gas natural, a través de un proceso en dos etapas: la producción de H_2 mediante la electrólisis del agua utilizando energía eléctrica de fuentes convencionales o renovables (eólica y/o solar) y luego, la transformación del mismo en CH_4 utilizando una fuente externa de CO o CO_2 . Seguidamente, el CH_4 producido puede ser inyectado en la red de distribución o almacenamiento de gas existente, y utilizarse como combustible de motor (GNC) o en otras instalaciones de gas natural bien establecidas.

Uno de los aspectos que condicionan la aplicación de la metanación son sus restricciones cinéticas, las cuales requieren el uso de catalizadores para alcanzar una velocidad y selectividad adecuadas durante la reducción del carbono de CO_2 (o CO) a CH_4 . El rango de temperaturas observado para esta reacción es de 200°C a 550°C , según las condiciones experimentales y la naturaleza del catalizador empleado [7-9]. Actualmente, la falta de estabilidad y eficiencia en los catalizadores estudiados condiciona la aplicación de la metanación a escala industrial [10]. Para ello, se ha estudiado la actividad de diferentes metales de transición (Fe, Co, Ni y Cu) durante la conversión de CO_2 , mediante el uso de herramientas de simulación como DFT (de las siglas, *Density Functional Theory*). Estos estudios concluyen que el desempeño del catalizador depende de aspectos como la naturaleza del metal de transición, la estructura de los *clusters*, y la naturaleza y estructura del soporte del catalizador. Esto se debe a que estas propiedades influyen en la adsorción, activación y reducción del CO_2 . Adicionalmente, los autores reportan que la quimisorción del CO_2 sobre estos metales ocurre espontáneamente, y que los primeros metales en la serie 3d presentan una barrera de energía baja para la reducción del CO_2 [11]. Los metales Fe, Co, Ni y Cu

presentan propiedades catalíticas adecuadas para la activación del CO₂. Por un lado, los cálculos indican que Fe presenta la superficie más favorable para la adsorción de CO₂ respecto a los otros metales, pero también la fuerte interacción Fe-CO₂ genera un sumidero termodinámico desfavorable para el sistema. Por otra parte, el CO₂ interactúa más favorablemente con Co y Ni en las etapas elementales de la catálisis.

Desde el punto de vista experimental, se estudió el uso de los catalizadores de Ni en la reacción de metanación. Estos estudios reportan ventajas en la utilización del metal debido a su elevada actividad, selectividad hacia la formación de CH₄ y bajo costo. Sin embargo, entre las desventajas asociadas al uso del metal Ni encontramos la desactivación del catalizador debido al sinterizado, los depósitos de carbono como coque y los aspectos toxicológicos concernientes a su manipulación y disposición final [12-14]. Respecto a los metales Co y Fe, éstos muestran un comportamiento similar al Ni durante la metanación, pero presentan un costo elevado (en el caso de Co) y una baja selectividad (como ocurre con Fe) [11]. Otros trabajos experimentales [10-14] indican que las partículas compuestas por metales de transición tienen un rol clave en la hidrogenación del CO₂ tanto en la etapa de activación como de la reducción.

La naturaleza del soporte influye también sobre la microestructura, la estructura de las fases con actividad catalítica, la etapa de adsorción y las propiedades del catalizador. Los soportes comúnmente utilizados son óxidos simples o mixtos, zeolitas, arcillas y materiales mesoporosos. Tada y cols. [13] reportan la influencia de diferentes soportes como CeO₂, α -Al₂O₃, TiO₂ y MgO, encontrando valores máximos de conversión y selectividad al utilizar Ni sobre CeO₂ a baja temperatura (275°C). Estas observaciones se atribuyen a que la adsorción de CO₂ (y otras especies CO_x) está promovida por la reducción de la superficie de CeO₂. También, se ha demostrado que los diferentes niveles de basicidad de los soportes favorecen la adsorción de CO₂ y su activación. Para el catalizador Ni/MgO su elevada actividad se asocia a las propiedades básicas del óxido empleado como soporte sobre la cual el CO₂ es fuertemente adsorbido [14]. También, se ha propuesto que el MgO puede iniciar la reacción de metanación al unirse el CO₂ en la superficie del óxido, formando especies de carbonato de magnesio (MgCO₃) [15]. En la investigación de otros soportes como las hidrotalcitas (Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆(H₂O)₄), se ha observado que la adición de metales alcalinos térreos mejora la activación de CO₂ y evidencia un incremento en la estabilidad del soporte [16-18]. Adicionalmente, se ha

evaluado el efecto de Fe y Mg como promotores para el sistema Ni-Al₂O₃-hidrotalcita. Este estudio muestra que la dispersión de Ni aumenta y que el crecimiento de las partículas de NiO puede evitarse [16]. Por el contrario, una alta carga de Mg disminuye el grado de reducción del catalizador y de esta manera, mejora la interacción de Ni con el soporte.

Con respecto al estudio de otras especies catalíticas para la reacción de metanación, las aleaciones almacenadoras de hidrógeno (hidruros) son consideradas atractivas respecto a los catalizadores clásicos. Por un lado, podrían actuar como fuente de hidrógeno y por otro, proveer las especies catalíticas activas para la reacción de conversión. Selvam y cols. reportaron, por primera vez, la interacción entre CO₂ y las aleaciones LaNi₅, CaNi₅, Mg₂Ni, Mg₂Cu, FeTi y Mg₂NiH₄ [19, 20]. Estos autores observaron la formación de carbonatos en la superficie como también de óxidos e hidróxidos. Esto corrobora lo reportado sobre las superficies oxidadas de capas superiores y con presencia de especies carbonatadas, favorecen la reacción entre estas aleaciones y CO₂. Posteriormente, Kato y cols. estudiaron las propiedades catalíticas de la superficie del hidruro complejo Mg₂NiH₄ para la metanación de CO₂. En la caracterización de la superficie del hidruro durante la deshidrogenación en flujo de CO₂ y la reacción de metanación se observan cambios como la formación de una capa superficial de óxido, la cual inhibe la descomposición completa de la fase hidruro. La oxidación de esta superficie ocurre por la segregación de óxidos de Mg y Ni en la superficie de la fase Mg₂NiH_{4-x}. A su vez, la precipitación de los *clusters* de Ni en la superficie facilita la disociación de H₂, logrando una superficie modificada más reactiva hacia la reacción de metanación de CO₂ [21].

En este capítulo, se estudiaron compuestos hidruros como Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄, con el objetivo de evaluar su aplicación como materiales portadores de H₂ en la reacción de conversión de CO₂ en condiciones experimentales dinámicas y estáticas vía térmica. El propósito fue determinar la selectividad y la extensión de la transformación de CO₂ a CH₄, como también obtener información del mecanismo de reacción. Se analizó el efecto de la naturaleza del metal promotor de la reacción y la influencia de la microestructura en la conversión de CO₂.

5.2 Preparación y caracterización de los hidruros

Los hidruros complejos fueron preparados a partir de reactivos comerciales como MgH_2 , Fe y Ni. Con ellos se prepararon mezclas con relación molar $2\text{MgH}_2\text{-1M}$ (M: Fe o Ni). La manipulación de los reactivos y de las muestras preparadas a partir de ellos se realizó en Caja de Guantes bajo atmósfera de argón (con niveles de O_2 y H_2O menores a 1 ppm), para garantizar la estabilidad química de las mismas.

5.2.1 Síntesis en dos etapas: molienda mecánica y tratamiento térmico a alta temperatura y presión

Este procedimiento para la síntesis de los hidruros comenzó con la molienda mecánica de cada una de las mezclas de reactivos $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ y $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$. Esta molienda se llevó a cabo en una atmósfera de H_2 de 9,8 atm, buscando mejorar el contacto entre las partículas e hidrogenar el Mg libre presente en el reactivo de hidruro de magnesio [22-24]. Las condiciones de molienda utilizadas fueron: 5 horas (sin pausas), una velocidad de 500 rpm y una relación de masa de bolas a masa de polvo de 10 a 1. Luego, la última etapa de síntesis, consistió en el tratamiento térmico de las muestras molidas en un reactor Parr a 450°C y bajo una presión de 148 atm de H_2 (medida a temperatura ambiente) durante 5 horas.

5.2.2 Caracterización estructural y microestructural de los materiales

En análisis por difracción de rayos X de las muestras después de la síntesis (Fig. 5.1) evidencia la presencia de Mg_2FeH_6 (grupo espacial cúbico n° 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) y Mg_2NiH_4 (grupo espacial monoclinico n°15, $\text{C}12/\text{c}1$) como fases mayoritarias.

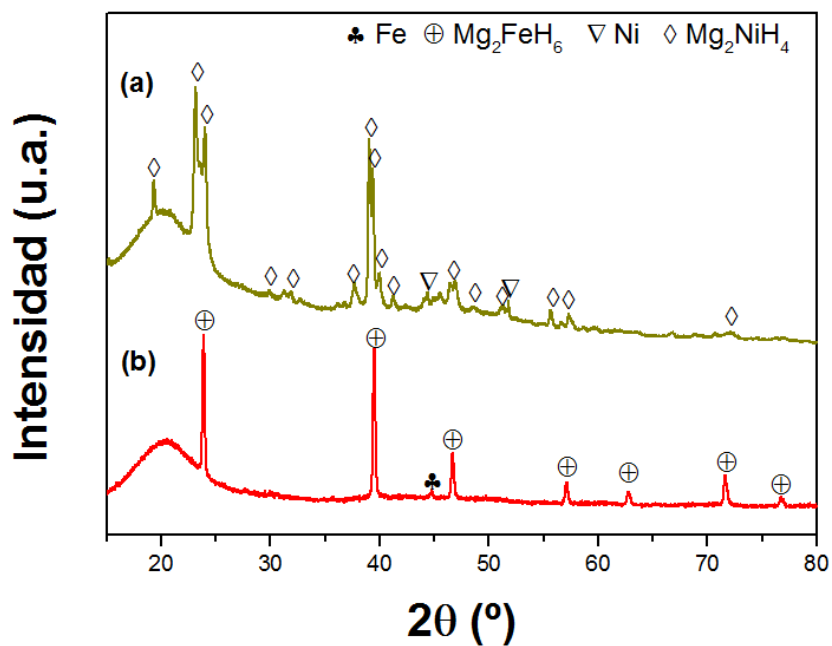


Figura 5.1. Patrones de difracción del sistema $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$ (a) y $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ (b) después de la síntesis en dos etapas

Las micrografías de las muestras de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 (Fig. 5.2 A y B) presentan aglomerados de $30\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$, respectivamente, con pequeñas partículas redondeadas dispersas sobre la superficie.

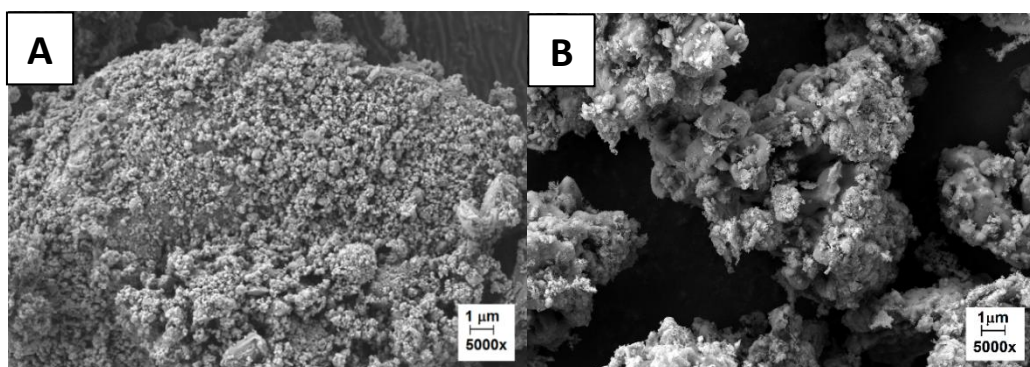


Figura 5.2. Imágenes SEM de los hidruros obtenidos Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B)

5.3 Estudio del comportamiento térmico de los sistemas $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ y $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$

Para estudiar la reactividad de cada hidruro complejo frente al gas CO_2 se realizaron ensayos en condiciones dinámicas y estáticas.

5.3.1 Estudio dinámico de la interacción entre los hidruros y CO_2

Inicialmente, mediante termogravimetría en flujo de gas inerte He (Fig. 5.3), se determinó experimentalmente la capacidad de almacenamiento de H_2 de cada hidruro. Para ello, una muestra de hidruro fue calentada hasta 500°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo un flujo de 50 mL/min de He. En el caso de Mg_2FeH_6 , la pérdida de masa se observa entre 275°C y 340°C , con un cambio de masa de 5,3% en peso, mientras que para Mg_2NiH_4 , el cambio de masa ocurre a 315°C , con un valor de 3,5% en peso. Estos valores experimentales coinciden con los valores teóricos de las capacidades de almacenamiento de H_2 para cada hidruro [24-26]. Para ambos casos, la descomposición en flujo de gas inerte ocurre en una sola etapa.

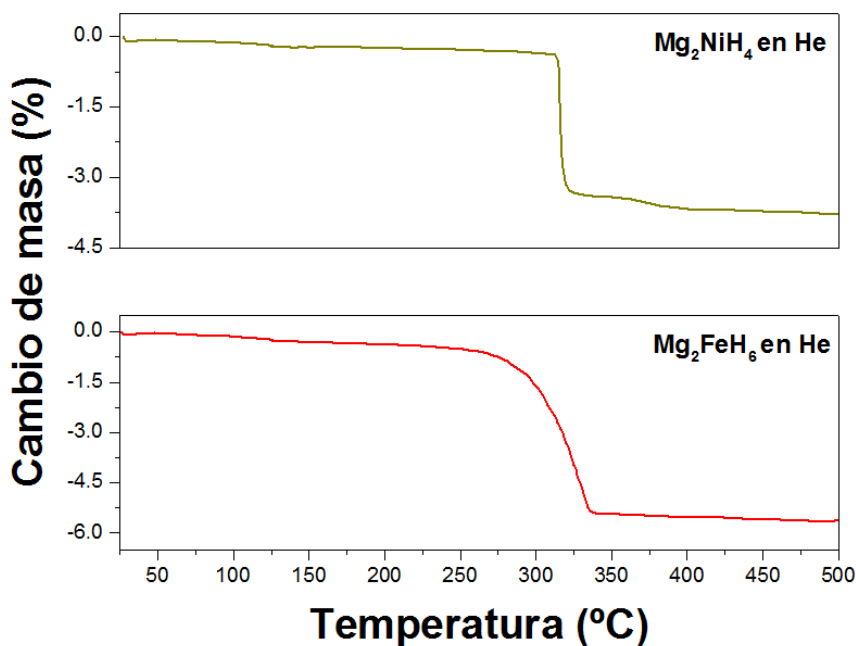


Figura 5.3. Curvas TG durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 en He hasta 500°C

Luego, de la caracterización estructural de la fase sólida después de la descomposición de los hidruros en He (Fig. 5.4), se deduce la presencia de Fe y Mg para Mg_2FeH_6 , y de Mg_2Ni para Mg_2NiH_4 , lo cual concuerda con lo reportado en la bibliografía [25-28]. De esta manera, se puede describir la reacción de descomposición según las siguientes ecuaciones [25, 27]:

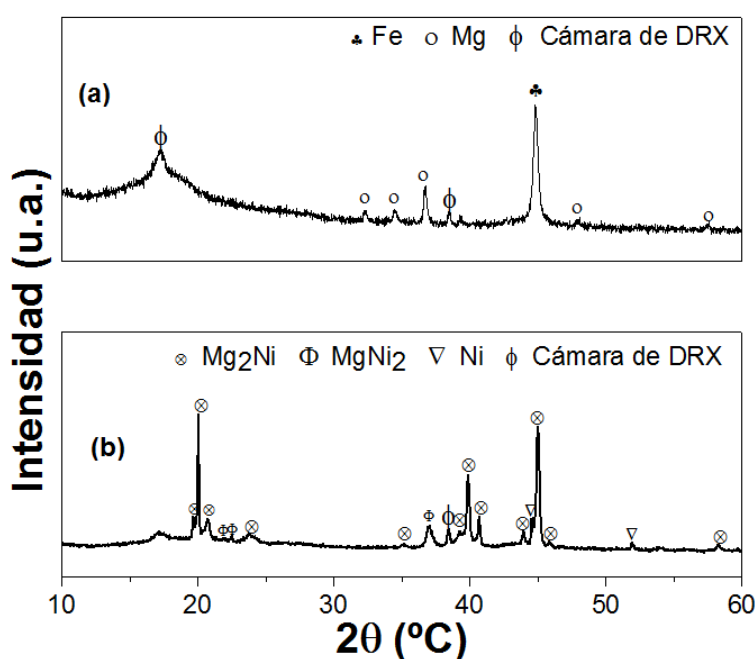
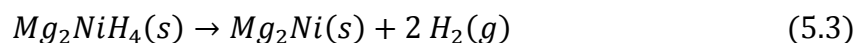
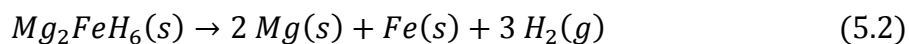


Figura 5.4. Patrones de difracción de Mg_2FeH_6 (a) y Mg_2NiH_4 (b) después del calentamiento en He hasta 500°C

Las mediciones dinámicas en flujo de CO_2 (50 mL/min) también se llevaron a cabo calentando hasta 500°C. Además, de manera simultánea al calentamiento, la composición de la fase gaseosa fue medida en tiempo real mediante espectrometría de masas (MS). Durante el calentamiento de los hidruros en CO_2 (Fig. 5.5) se observaron ganancias de masa para ambos casos. Para Mg_2FeH_6 , se evidencia un aumento progresivo de masa debido a la absorción de CO_2 del 3,5% en peso por encima de 375°C,

seguida de un incremento abrupto de masa del 20% en peso entre 375°C y 500°C. De acuerdo al análisis de los productos gaseosos por MS (Fig. 5.6 A), se identifican dos zonas de reacción y se asocian a la liberación continua de H₂ entre 375°C y 525°C. En la primera zona alrededor de 405°C, comienza la conversión de CO₂ en CH₄ y continúa por 45 minutos durante el calentamiento de Mg₂FeH₆. La segunda zona de reacción con CO₂ ocurre a 480°C, siendo CH₄, H₂ y CO los productos gaseosos identificados. Las zonas de reacción descritas coinciden con la ganancia de masa observadas entre 375°C y 500°C. Por otra parte, durante la interacción entre Mg₂NiH₄ y CO₂, se observa un incremento de masa de 4% desde la temperatura ambiente y hasta 500°C. Luego, en el análisis de los gases (Fig. 5.6 B), se identifica una zona de reacción entre 365°C y 410°C, donde se forma una pequeña cantidad de CH₄ e H₂ durante 45 minutos.

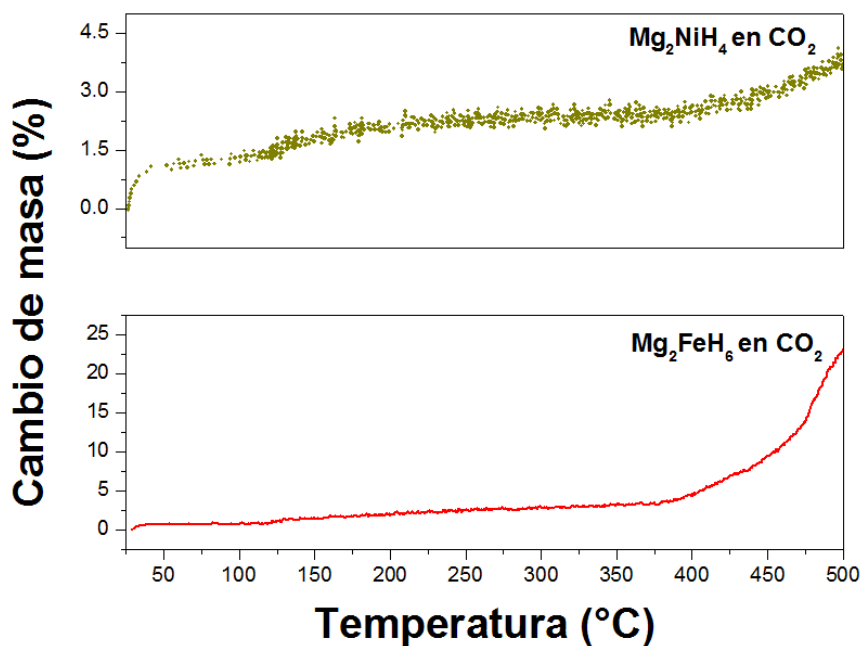


Figura 5.5. Curvas TG durante el calentamiento de Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄ en CO₂ hasta 500°C

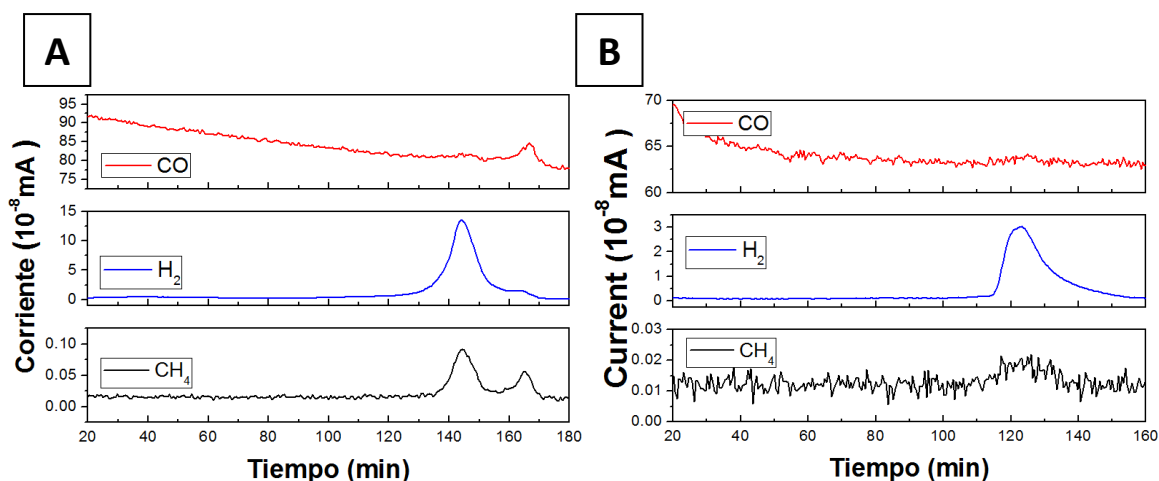


Figura 5.6. Análisis por MS de los productos gaseosos detectados durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B) en CO_2 hasta 500°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$)

Después del calentamiento de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 en flujo de CO_2 , los productos de reacción fueron analizados por DRX. La muestra de Mg_2FeH_6 después del calentamiento a 400°C en CO_2 presenta Fe y Mg (Fig. 5.7 (a)), de manera similar a lo observado después de la descomposición del hidruro en He. A su vez, la presencia de la fase Mg_2FeH_6 remanente sugiere la reacción incompleta entre el hidruro y CO_2 a esa temperatura. Después del calentamiento a 500°C , también se observa la presencia de MgO y Fe_2O_3 , los cuales pueden haberse formado en la superficie del metal a bajas temperaturas. Además, éstos no son detectados a 400°C , pudiendo deberse a su tamaño nanométrico. Los resultados experimentales de MS y DRX de la reacción gas-sólido entre Mg_2FeH_6 y CO_2 evidencian la formación de CH_4 a partir de la reducción de CO_2 y la oxidación de Mg y Fe.

En el caso del Mg_2NiH_4 , las fases cristalinas identificadas después del calentamiento hasta 400°C en condiciones dinámicas fueron Ni, MgO y Mg_2Ni , observando un remanente de la fase hidruro sin reaccionar (Fig. 5.7 (b)). Estas fases se correlacionan con los productos de la descomposición parcial de Mg_2NiH_4 y la desproporción parcial de Mg_2Ni en Ni y Mg, los cuales luego, son oxidados. El calentamiento de la muestra de hidruro a 500°C resulta en una completa descomposición del mismo y la posterior formación de MgO en simultáneo con Mg_2Ni , MgNi_2 y Ni libre.

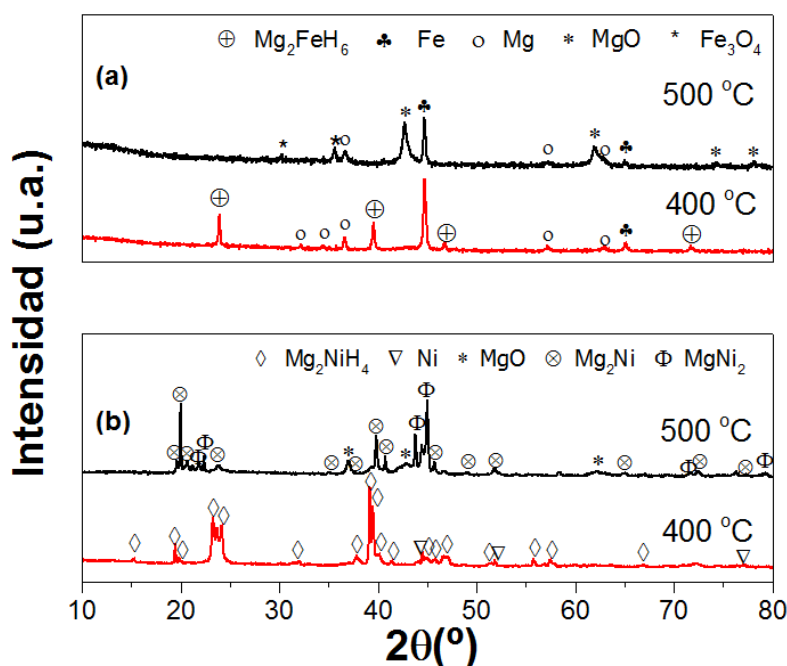


Figura 5.7. Patrones de difracción de Mg_2FeH_6 (a) y Mg_2NiH_4 (b) después del calentamiento en flujo de CO_2

Del calentamiento de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 en flujo de CO_2 , se puede inferir que la ganancia de masa se debe a la absorción inicial de CO_2 en la superficie de cada hidruro. Este proceso retrasa la descomposición del hidruro debido a la pasivación/oxidación de la superficie (Fig. 5.5), siendo este efecto más notorio para el sistema Mg-Fe-H. Como consecuencia, el H_2 es liberado a temperaturas mayores en presencia de CO_2 en comparación con lo que ocurre en atmósfera inerte. De hecho, como el CO_2 está en contacto con la superficie del hidruro desde la temperatura ambiente, el gas puede interactuar con el hidruro por procesos de adsorción molecular o por quimisorción disociativa.

Durante el proceso de adsorción, los cationes Mg^{2+} son altamente afines al CO_2 , formando óxidos y en algunos casos, carbonatos en las siguientes etapas de reacción [16]. La quimisorción disociativa implica la escisión de la molécula de CO_2 en $CO(ads)$ y $O(ads)$. Luego, el $CO(ads)$ puede ser desorbido como $CO(g)$, reaccionar con el H_2 liberado por el hidruro y finalmente formar CH_4 . El $O(ads)$ favorece la oxidación de la superficie y la segregación de MgO . Ha sido reportado que las superficies desproporcionadas son más reactivas para la disociación de CO_2 , promoviendo la metanación [21]. Como

evidencia de este proceso, en el análisis por difracción de rayos X (Fig. 5.7) se observa la formación de MgO y la segregación de Fe o Ni y Mg₂Ni debido a las interacciones entre ambos hidruros y el CO₂. De esta manera, estas fases formadas *in situ* durante la descomposición de los hidruros podrían tener actividad catalítica durante la reacción de metanación [21, 29].

5.3.2 Estudio estático de la interacción térmica los hidruros y CO₂

Las mediciones en condiciones estáticas de la interacción entre los hidruros complejos y CO₂ fueron realizadas en un reactor de acero inoxidable acoplado a un equipo volumétrico de tipo Sieverts, el cual permite la selección de la presión y temperatura en el reactor. 200 mg de hidruro fueron calentados hasta 400°C (10°C/min) por diferentes tiempos (1, 5 y 10 horas). Desde la temperatura ambiente, la muestra estuvo en contacto con CO₂ a una presión tal que garantice una relación molar de 4H₂:CO₂, teniendo en cuenta la capacidad de almacenamiento de H₂ experimental de cada hidruro (ver Fig. 5.3).

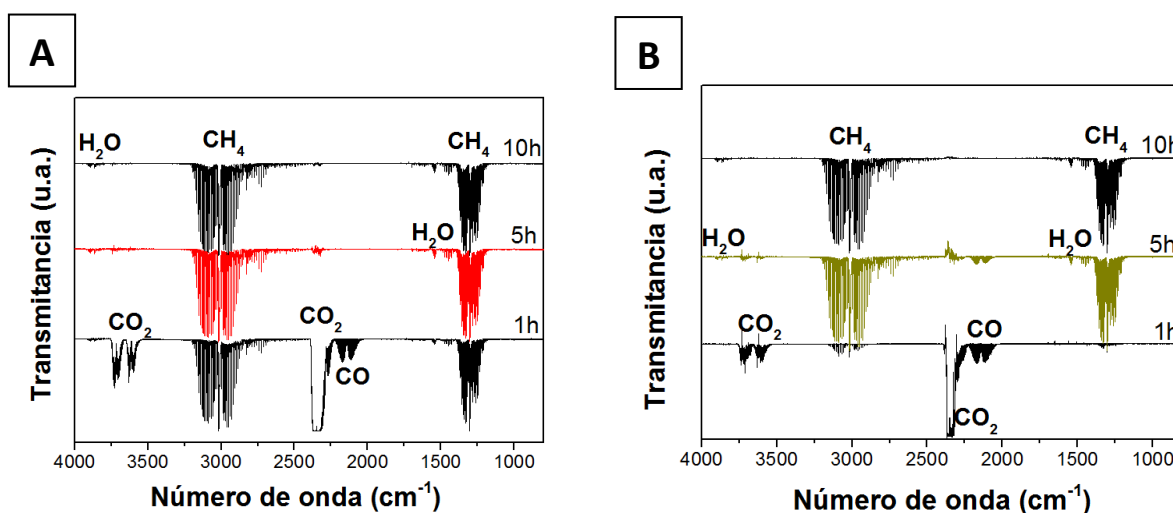


Figura 5.8. Espectro de infrarrojo de la fase gaseosa de Mg₂FeH₆ (A) y Mg₂NiH₄ (B) después del calentamiento a 400°C en atmósfera de CO₂

La caracterización de los productos gaseosos después del calentamiento de Mg₂FeH₆-CO₂ y Mg₂NiH₄-CO₂ se observa en la Fig. 5.8 A y 5.8 B, respectivamente. Para

Mg₂FeH₆, se identifica como principal componente gaseoso al CH₄ para todos los tiempos de calentamiento en CO₂. Esto se confirma por la presencia de las bandas típicas por el aleteo del enlace C-H (entre 1390-1204 cm⁻¹) y los modos de elongación de C-H (entre 3181-2818 cm⁻¹). Después de 1 hora de calentamiento a 400°C, se detecta CO en simultáneo con el gas CO₂ remanente. La conversión completa del CO₂ en CH₄ es alcanzada después de 5 horas de calentamiento. Por otra parte, para ese mismo tiempo de calentamiento de Mg₂NiH₄, se detecta CO y CO₂ sin reaccionar. Esto podría deberse a que la quimisorción de CO sobre las partículas de Ni retrasa procesos en la superficie como la recombinación del hidrógeno [30]. Luego, después de 10 horas de calentamiento de ambos hidruros en CO₂, éste no es detectado, evidenciando una eficiente conversión de CO₂ en CH₄.

Adicionalmente, las bandas de menor intensidad en la región de 3700 y 1600 cm⁻¹ son atribuidas al vapor de agua y no se evidencia la presencia de etano, propano y metanol. De esta manera, durante la descomposición de los hidruros complejos, CO y CH₄ son los únicos productos compuestos por carbono detectados en la fase gaseosa.

Luego, para evaluar la influencia de la composición molar inicial H₂:CO₂, se realizaron ensayos utilizando una relación molar de 2H₂:CO₂ para el calentamiento a 400°C por 5 horas. Los espectros de infrarrojo de la fase gaseosa (Fig. 5.9), muestran que la disminución de la relación molar conduce a un incremento en las cantidades de CO formado y CO₂ sin reaccionar, evidenciando una fuerte dependencia de la reacción a la relación molar H₂:CO₂ inicial.

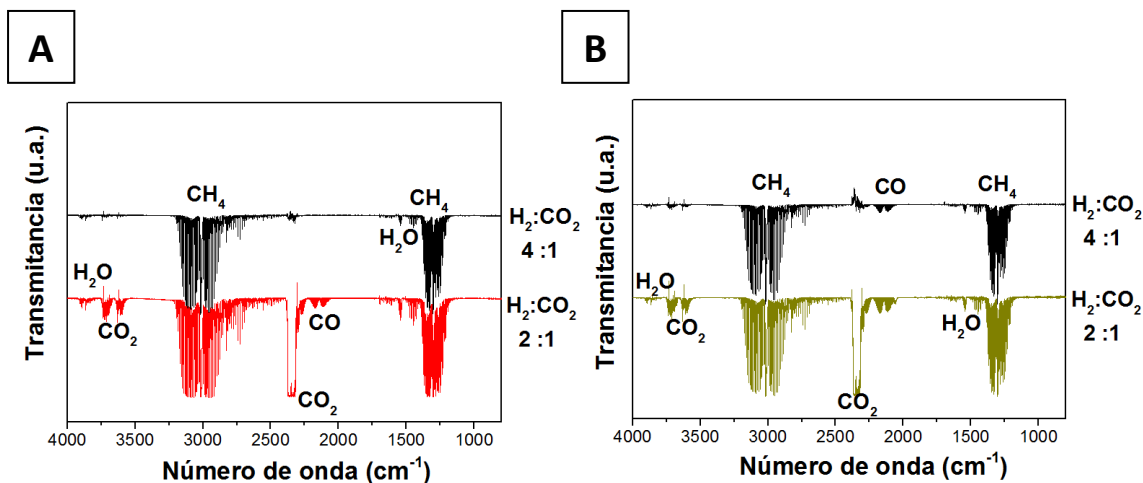


Figura 5.9. Espectro de infrarrojo de la fase gaseosa de Mg_2FeH_6 (A) y Mg_2NiH_4 (B) después del calentamiento a 400°C por 5 horas con diferente relación molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$

La evidencia experimental de Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 durante la conversión de CO_2 bajo condiciones estáticas, sugiere diferencias en la cinética o el mecanismo de reacción de cada hidruro en la interacción térmica con el gas CO_2 . Para clarificar el mecanismo de reacción entre los hidruros y CO_2 , se analizaron los posibles cambios estructurales en la fase sólida por difracción de rayos X (Fig. 5.10). Para el sistema $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ después de 1 hora de reacción, se identifican MgH_2 , Fe y MgO con un remanente del hidruro complejo. Después de 5 horas de reacción, se induce el total consumo de Mg_2FeH_6 , observando como fases cristalinas finales Fe, MgO y Mg. Por otra parte, $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ después de 1 hora de reacción, se detectan MgH_2 y Ni, evidenciando la descomposición parcial del hidruro. Aquí, la presencia de MgO en el sólido no puede descartarse debido a que podría estar como fase amorfa. Luego, un tiempo adicional de reacción a 5 y 10 horas induce a la desproporción de Mg_2NiH_4 en Mg_2Ni , Ni y Mg con la cristalización simultánea de MgO . La identificación de MgH_2 y MgNi_2 durante la metanación por reacción de CO_2 con Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 respectivamente, evidencia que la desproporción de la superficie está asociada al mecanismo de reacción.

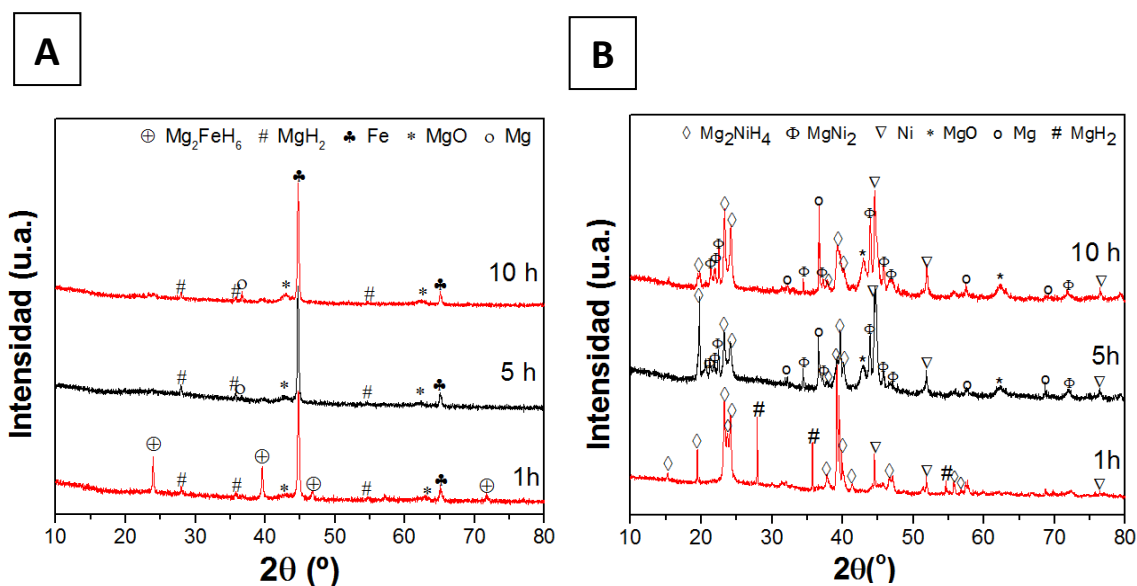


Figura 5.10. Patrones de difracción después de la reacción entre $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ (A) y $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ (B) a 400°C a diferentes tiempos

En las Figs. 5.11 y 5.12 se presenta la caracterización morfológica de las muestras $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ y $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ después de 10 horas a 400°C . La micrografía de Fig. 5.11 A muestra una superficie con aglomerados micrométricos con una apreciable cantidad de poros y partículas de caras rectas de MgO rodeadas de granos de Fe como fue confirmado por el análisis elemental (EDS, Fig. 5.13). La identificación de Au en la superficie del hidruro, se debe al metalizado de la misma durante la preparación para la observación microscópica. La Fig. 5.12, presenta una parte de aglomerados de Mg_2NiH_4 compuestos por partículas esféricas de MgO , las cuales están rodeadas por partículas de Ni (mapeo composicional, Fig. 5.14). En estas micrografías se observa que algunas partículas son huecas y con superficies suavizadas. La ubicación de las partículas de MgO respecto a Fe y Ni sugiere que el mecanismo de oxidación de Mg puede estar influenciado por la actividad de los metales como catalizadores.

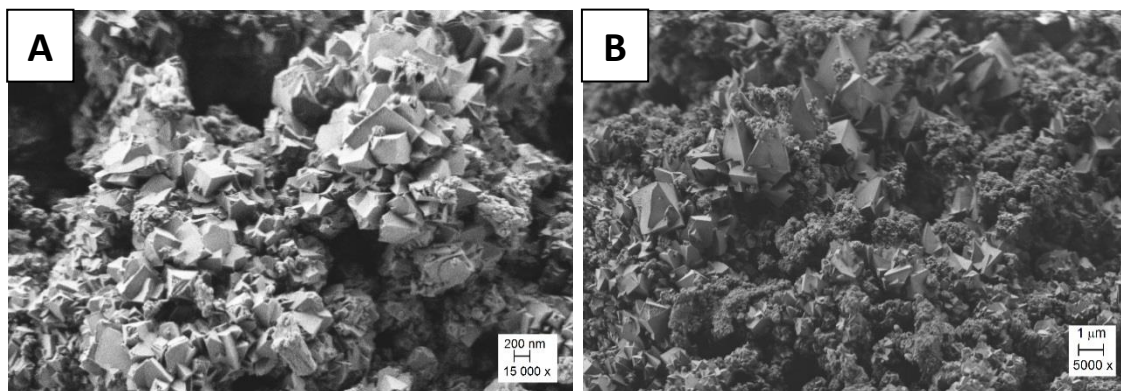


Figura 5.11. Micrografías después de la reacción entre $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ a 400°C por 10 horas (A) y en detalle (B)

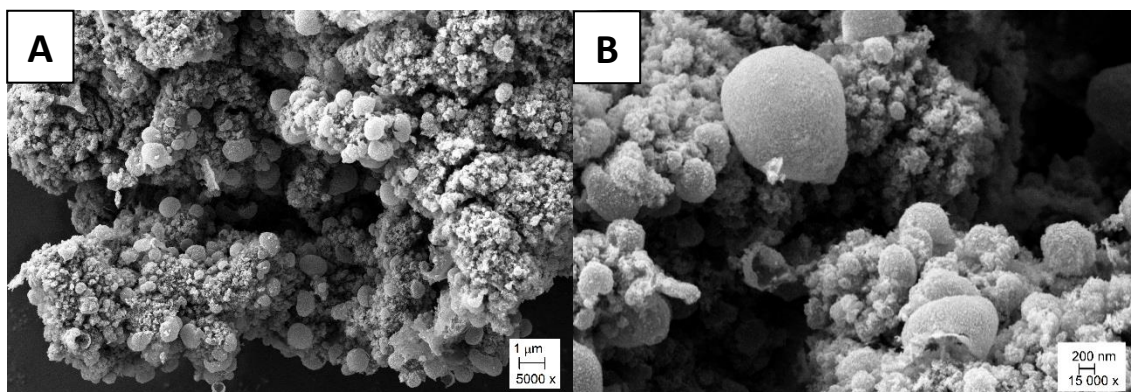


Figura 5.12. Micrografías después de la reacción entre $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ a 400°C por 10 horas y en detalle (B)

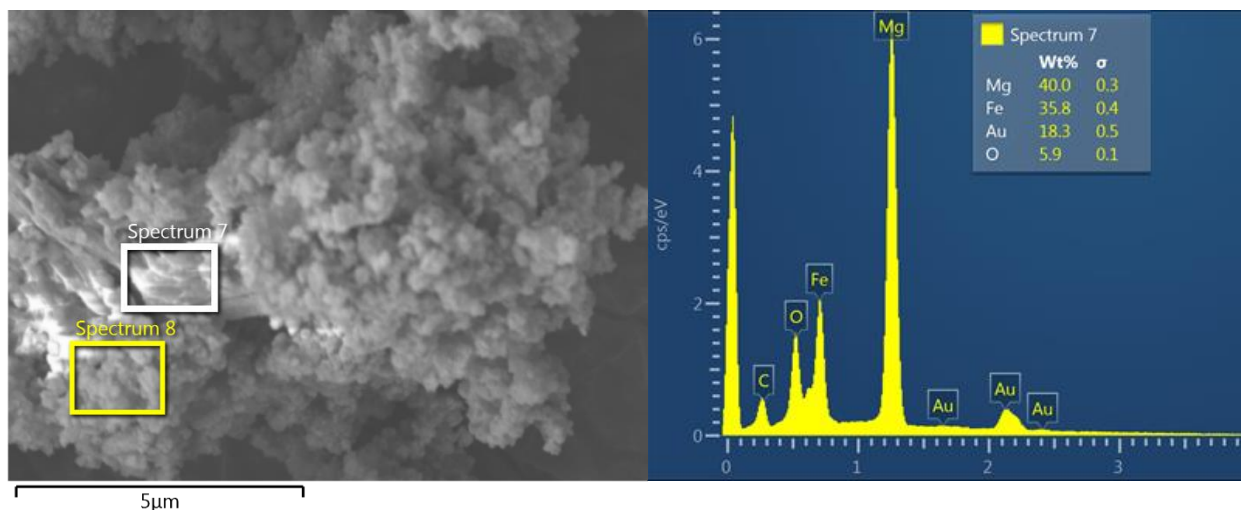


Figura 5.13. Análisis EDS de $Mg_2FeH_6-CO_2$ después de 10 horas a $400^\circ C$

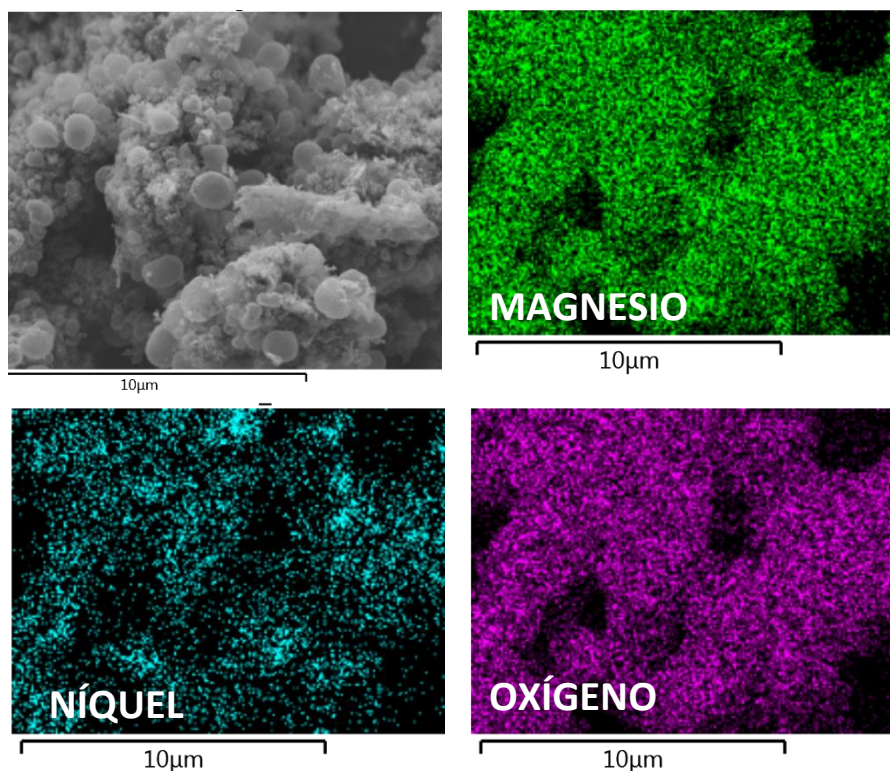


Figura 5. 14. Mapeo composicional de $Mg_2NiH_4-CO_2$ después de 10 horas a $400^\circ C$

El sistema $Mg_2FeH_6-CO_2$ muestra resultados superiores en la conversión de CO_2 respecto al sistema $Mg_2NiH_4-CO_2$, obteniendo después de 1 hora de reacción a $400^\circ C$, 30 veces la cantidad de CH_4 obtenida con Mg_2NiH_4 . Esto concuerda con las observaciones bajo condiciones dinámicas. La cuantificación de CH_4 fue realizada por cromatografía de gases y curvas de calibración de CH_4 adecuadas. De hecho, la

conversión completa de CO_2 es alcanzada a 400°C después de 5 horas, en donde Mg_2FeH_6 es simultáneamente descompuesto. En el caso de $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$, después de 1 hora de reacción el hidruro es parcialmente descompuesto induciendo la formación de CO y CH_4 . Esto sugiere que el CO es quimisorbido sobre la superficie de Ni , desactivando la superficie de las especies catalíticas de Ni/Mg-Ni [31]. Como consecuencia de esto, la deshidrogenación de Mg_2NiH_4 se retrasa al impedir la recombinación del hidrógeno. A su vez, el Mg es oxidado y la segregación de Ni y MgNi_2 ocurre.

Para evaluar la presencia de carbono en los productos sólidos de reacción bajo condiciones dinámicas y estáticas, se utilizó la espectroscopia Raman (Fig. 5.15). Los espectros del sistema $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ exhiben dos picos intensos: en 1590 cm^{-1} correspondiente al modo G del grafito originado por la vibración en el plano del dominio sp^2 típico del grafito, y en 1341 cm^{-1} del modo D relacionado a defectos y desórdenes en el carbono [32]. Por otra parte, después de la reacción entre Mg_2NiH_4 y CO_2 no se observa ninguna señal asociada a las bandas G o D, independientemente de las condiciones experimentales. De esta manera, esta espectroscopia confirma la formación de carbono durante la producción de CH_4 en presencia de Fe .

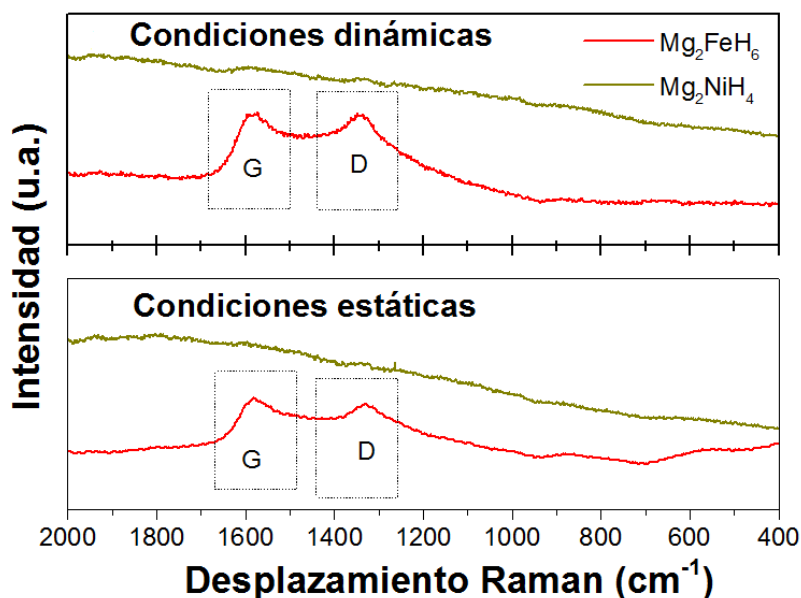


Figura 5.15. Espectro Raman de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ y $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ después del calentamiento en condiciones dinámicas y estáticas a 400°C por 5 horas

Para completar la caracterización de la fase sólida después de la reacción de Mg_2NiH_4 con CO_2 a 400°C , las muestras fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Fig. 5.16). Después de 1 hora de reacción no se observan cambios relevantes y se identifican bandas a 1630 cm^{-1} debido a la fisisorción de agua y a 3400 cm^{-1} debido a grupos hidroxilos superficiales. Después de 5 horas de reacción, un pico muy marcado correspondiente a CH_x es identificado y atribuido a la disociación de CH_4 sobre la superficie de Ni [33]. Adicionalmente, en la región entre 1800 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , varias bandas se asocian a especies carbonatadas. Entre ellas las bandas a 1474 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} son atribuidas a un carbonato monodentado, mientras que a 1630 cm^{-1} pueden asignarse a especies bicarbonatadas [34]. El cambio en las intensidades en las bandas de los carbonatos indica que habría un reordenamiento en la superficie de la muestra durante la metanación en presencia de vapor de agua de 5 a 10 horas. Estos resultados muestran que en presencia del catalizador de Ni, la metanación favorece la formación de carbonato en lugar de carbono.

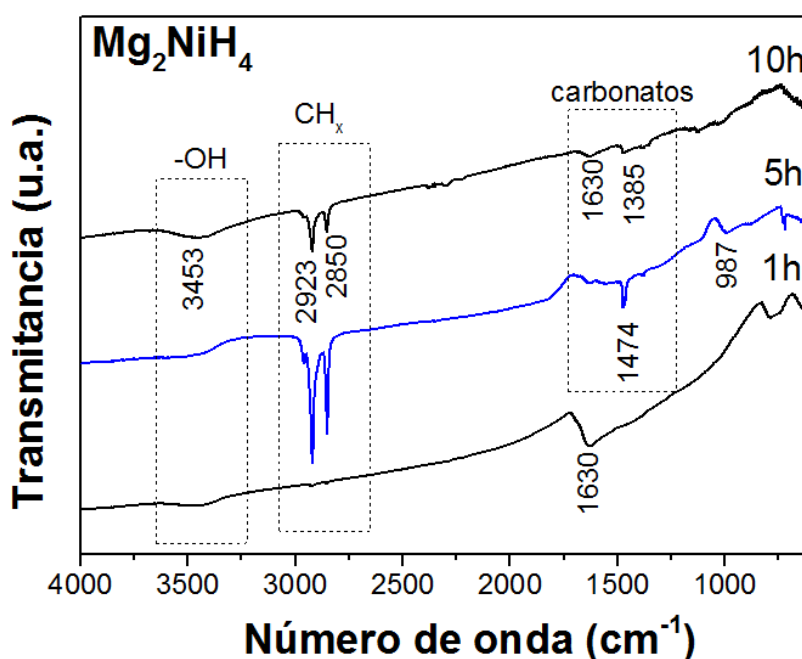


Figura 5.16. Espectro de infrarrojo del sistema Mg_2NiH_4 - CO_2 después la reacción en condiciones estáticas a diferentes tiempos

5.3.3 Estudio termodinámico de la interacción entre Mg_2FeH_6 y CO_2

Los cálculos de equilibrio de los sistemas $4\text{H}_2\text{-CO}_2$ y $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$ como función de la temperatura fueron calculados utilizando un software de datos termodinámicos [35]. Cuando todas las especies en el sistema de reacción son propuestas inicialmente (reactivos y productos), el software determina la distribución de los productos cuando la energía libre de Gibbs alcanza un mínimo a presión constante. Para el sistema $4\text{H}_2\text{-CO}_2$, los cálculos fueron realizados considerando como especies $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ y $\text{C}(\text{s})$ como posibles especies. Para el cálculo del equilibrio del sistema $0,75\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$, los resultados obtenidos son aquellos para un sistema de reacción compuesto por $4\text{H}_2\text{-CO}_2$ donde el hidrógeno es suministrado por el hidruro, y donde las posibles especies consideradas fueron $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, $\text{C}(\text{s})$, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, $\text{MgO}(\text{s})$, $\text{Mg}(\text{s})$, $\text{MgH}_2(\text{s})$, $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{FeO}(\text{s})$, $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ y $\text{FeCO}_3(\text{s})$. Para el sistema $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-CO}_2$ no fue posible llevar a cabo este análisis debido a la falta de disponibilidad de datos termodinámicos en la versión del software empleado.

El análisis de la composición de equilibrio basado en la minimización de la energía libre de Gibbs es una herramienta muy útil para la predicción de las cantidades de productos involucrados en múltiples reacciones en un sistema en equilibrio. En un trabajo reportado por Gao y cols. [36] realizan el análisis de factores como la composición inicial de los reactivos, la temperatura y la presión sobre la reacción de metanación de CO_x , comparando los cálculos termodinámicos con los resultados experimentales, pudiendo identificar las restricciones cinéticas y las interacciones específicas entre las especies involucradas. Basándonos en esto, sería posible profundizar en el mecanismo de la metanación del CO_2 utilizando Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 .

5.4 Mecanismo de reacción en la conversión de CO_2 en CH_4 utilizando hidruros

En la Fig. 5.17 se presenta la fracción molar porcentual de los productos como función de la temperatura, para un sistema con una relación molar de $4\text{H}_2\text{:CO}_2$ y una presión de 1 atm, aplicando el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

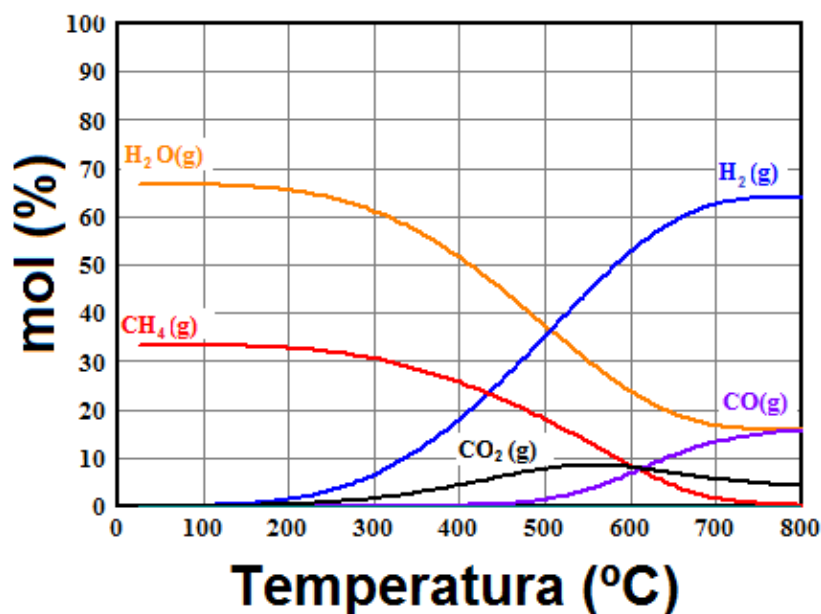
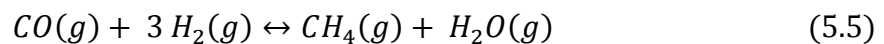
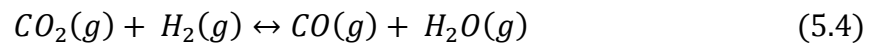


Figura 5.17. Composición de equilibrio del sistema $4\text{H}_2\text{-CO}_2$

De estos cálculos se puede inferir que la temperatura óptima de operación para esta reacción es desde baja temperatura hasta 400°C , en la cual la formación de CH_4 es selectiva y con elevados valores de conversión. Si bien, es esperable que la velocidad de reacción aumente con la temperatura, los cálculos termodinámicos indican que a partir de 450°C la formación de CO como co-producto se favorece debido a la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (WGS, *water gas-shift reaction*). Durante este proceso, las cantidades de CO_2 e H_2 aumentan, mientras disminuye la producción de CH_4 . En las condiciones experimentales consideradas, no se predice la formación de carbono. En estos cálculos de composición en equilibrio se observa que al disminuir la relación molar $\text{H}_2\text{:CO}_2$, también lo hace la selectividad y la eficiencia hacia la formación de CH_4 , por lo que se esperan depósitos de carbono por debajo de 500°C [36]. Luego, a partir de estos cálculos termodinámicos, para obtener altos rendimientos de CH_4 y reducir las cantidades de carbono en la fase sólida final, se deben considerar temperaturas menores a 400°C y una relación molar $\text{H}_2\text{:CO}_2$ elevada como 4:1.

Los resultados experimentales obtenidos tanto en condiciones dinámicas y estáticas muestran que la producción de CH_4 es posible cuando el CO_2 está en contacto con el hidruro complejo a temperaturas cercanas a 400°C . Siendo ésta una reacción selectiva

hacia CH₄, ya que no se identifican otros productos como etano, propano u otros hidrocarburos. Las variables que influyen sobre la producción de CH₄ son la relación molar entre H₂:CO₂ y el tiempo de reacción entre cada hidruro y CO₂ a una temperatura de 400°C, tanto en condiciones dinámicas como estáticas. Considerando la evidencia experimental, puede proponerse que la reacción de metanación ocurre mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, seguida de la hidrogenación de CO en presencia de vapor de agua como lo describen las siguientes ecuaciones:



Estas reacciones estarían favorecidas por especies catalíticas activas como Fe, Ni y/o Mg-Ni, las cuales se forman durante la descomposición de los hidruros Mg₂FeH₆ y Mg₂NiH₄ [10,14]. En efecto, durante el calentamiento de los hidruros en presencia de CO₂ (tanto en flujo como en condiciones estáticas) la formación de CO es detectada como una fase intermedia junto con CH₄.

La composición de equilibrio como función de la temperatura para el sistema Mg₂FeH₆-CO₂ (Fig. 5.18) muestra que a 100°C, Fe, MgH₂ y MgO son estables en la fase sólida, mientras que CH₄ es la única especie en la fase gaseosa. Esto sugiere que el hidruro Mg₂FeH₆ se descompone parcialmente a temperaturas bajas como 100°C para producir CH₄ y Fe/Mg/MgH₂ como principales fases sólidas.

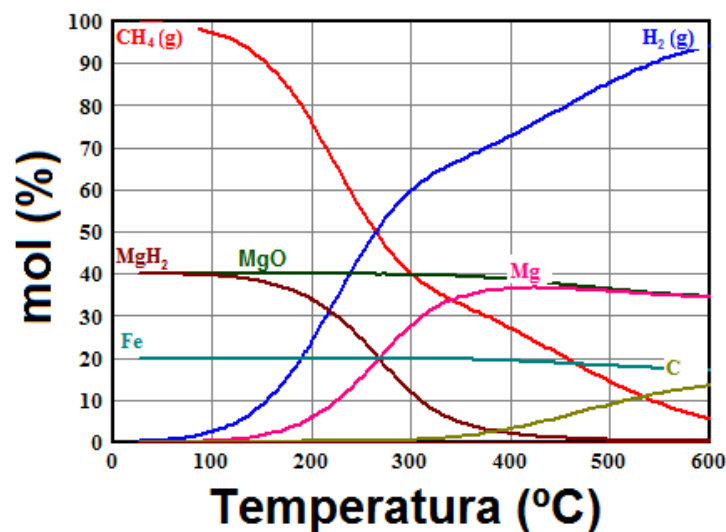
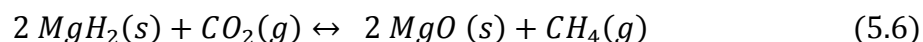
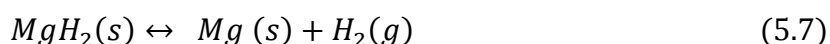


Figura 5.18. Composición de equilibrio del sistema Mg₂FeH₆-CO₂

Adicionalmente, una parte de MgH_2 formado podría reaccionar con CO_2 para producir MgO según la siguiente ecuación:



Al aumentar la temperatura, los cálculos termodinámicos predicen dos reacciones adicionales: la descomposición del MgH_2 y el craqueo del metano.



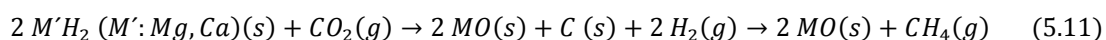
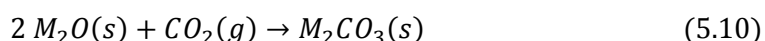
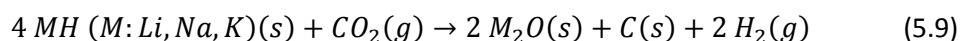
En contraste con los cálculos termodinámicos, la evidencia experimental demuestra que la descomposición de Mg_2FeH_6 requiere altas temperaturas como $300^\circ C$ en flujo He (u otro gas inerte) y cerca de $375^\circ C$ en flujo de CO_2 . Esto significa que la deshidrogenación de este hidruro está limitada cinéticamente a temperaturas bajas como $300^\circ C$, restringiendo la disponibilidad de hidrógeno para la hidrogenación del CO_2 . En el rango de temperatura entre $350^\circ C$ y $450^\circ C$, dos contribuciones al proceso global son posibles. La principal contribución es la hidrogenación de CO_2 usando Mg_2FeH_6 como fuente de hidrógeno. Es posible asumir que la metanación ocurre mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, seguida de la hidrogenación de CO en presencia de vapor (reacciones 5.4 y 5.5). Esta reacción está favorecida por la actividad de especies catalíticas como Fe , producidas por la descomposición de Mg_2FeH_6 y/o la desproporción de la superficie debida a la activación de CO_2 . De acuerdo con el mecanismo propuesto, durante el calentamiento de Mg_2FeH_6 en CO_2 en condiciones dinámicas y estáticas, la formación de CH_4 y de CO como intermediario fue verificado por la caracterización de los productos en fase gaseosa, alcanzando la conversión total de CO_2 después de 5 horas de reacción. De hecho, el mecanismo es clarificado por los experimentos a $400^\circ C$ bajo diferentes relaciones molares de $H_2:CO_2$. Con una relación molar $4H_2:CO_2$, después de 1 hora, la conversión de CO_2 es parcial y se detecta CO , de acuerdo a las ecuaciones 5.4 y 5.5. Sin embargo, después de 5 horas, se logra la conversión completa de CO_2 , lo cual no ocurre con $2H_2:CO_2$.

Otra de las contribuciones (menores) a la formación de CH_4 , es la actividad reductora de MgH_2 . Esto se basa en las siguientes observaciones: la formación de CO no es predicha por los cálculos termodinámicos como un producto de la reducción de CO_2 por

la fase hidruro; una pequeña cantidad de MgO es detectada; y por último, la correlación entre la descomposición total del hidruro y el consumo del CO₂ utilizando la relación 4H₂:CO₂.

Adicionalmente, en la reacción de metanación usando Mg₂FeH₆ como fuente de hidrógeno, se detecta carbono amorfo tanto en condiciones dinámicas como estáticas, lo cual es promovido probablemente por la composición molar local de H₂:CO₂ menor que 4:1 a 400°C. La deposición de carbono puede originarse por el craqueo de CH₄ (ecuación 5.8), aunque tampoco pueden descartarse otras fuentes como la reacción de Boudouart, la reducción de CO o CO₂ [36].

El camino de reacción observado para la metanación de CO₂ usando Mg₂FeH₆ es diferente de la reportada por la reducción termoquímica de CO₂ promovida por hidruros de metales alcalinos (como LiH y NaH) [38] o alcalino térreos (como MgH₂ y CaH₂) [39] en donde la metanación sigue las siguientes ecuaciones globales:



El estudio de la conversión de CO₂ utilizando hidruros de metales alcalinos en una relación molar de 4H₂:CO₂) muestra que el rendimiento de CH₄ depende del tiempo de reacción y la temperatura, en donde las condiciones óptimas se obtienen a 450°C después de 48 horas de reacción en los sistemas LiH-CO₂ y NaH-CO₂. De manera similar, la reactividad de los sistemas CaH₂-CO₂ y MgH₂-CO₂ presenta una fuerte dependencia con el tiempo de reacción, la temperatura, y la relación molar H₂:CO₂ inicial. En oposición, en el sistema Mg₂FeH₆-CO₂, las partículas de Fe facilitan la metanación de CO₂ a 400°C, conduciendo a la conversión parcial de CO₂ en CO después de 1 hora en presencia de vapor de agua y una conversión completa en CH₄ después de 5 horas con una composición molar H₂:CO₂ igual a 4:1 (ecuaciones 5.4 y 5.5).

Por otra parte, la interacción de Mg₂NiH₄ con CO₂ a 400°C evidencia un mecanismo diferente al anterior. Si bien el proceso de la metanación catalítica se observa a 400°C, los resultados después de 10 horas sustentan el hecho de que la reducción de CO₂ por Mg₂NiH₄ contribuye al proceso global: la descomposición completa de Mg₂NiH₄ no se logra, se consume todo el CO₂ y no se observan depósitos de carbono en el producto

sólido. Este mecanismo está parcialmente asociado con la desactivación de la superficie del catalizador de compuestos de base-Ni por CO después de 1 hora de reacción, disminuyendo así su capacidad catalítica. Al mismo tiempo, la captura de CO₂ y la desproporción de la superficie ocurre durante la descomposición de Mg₂NiH₄ con la formación de MgH₂, MgNi₂ y MgO. La carbonatación de MgO conduce a la formación de MgCO₃ en la superficie después de 5 horas de reacción y el posterior reordenamiento de la superficie en la presencia de agua (Fig. 5.16).

A modo de resumen, la comparación de los resultados experimentales obtenidos con los sistemas Mg₂FeH₆-CO₂ y Mg₂NiH₄-CO₂ y lo reportado en la bibliografía, muestra las ventajas de estos sistemas respecto a las temperaturas y tiempos de reacción óptimos para lograr la conversión completa de CO₂ en CH₄ utilizando como fuente de H₂ un hidruro.

5.5 Efecto de la microestructura sobre la reacción de Mg₂NiH₄ y CO₂

Dado que el Ni es un excelente catalizador para la reacción de Sabatier [12-14], se analizará el efecto de modificar la microestructura del Mg₂NiH₄ en la reactividad frente a CO₂ en condiciones estáticas. La molienda mecánica reactiva (reacción gas-sólido) fue empleada para reducir el tamaño de las fases activas de Ni, debido al refinamiento de la microestructura. En este capítulo, se incluyó a la microestructura del hidruro como variable para estudiar la reactividad del mismo frente a CO₂ en condiciones estáticas (sección §5.3.2) y para ello, se sintetizó una muestra de Mg₂NiH₄ por molienda mecánica en atmósfera de hidrógeno.

5.5.1 Preparación de Mg₂NiH₄ por molienda mecánica

La síntesis por molienda mecánica se realizó a partir de 5 gramos de una mezcla estequiométrica 2MgH₂-Ni, en las siguientes condiciones experimentales: una presión de H₂ de 20 atm, una velocidad de 500 rpm, relación de masa de bolas a masa de polvo de 10:1 y un tiempo total de molienda de 60 horas. Este procedimiento fue llevado a cabo en una cámara de molienda de acero inoxidable de 200 mL, utilizando un medio de molienda (bolas) del mismo material que la cámara. Durante todo el procesamiento mecánico, la presión y la temperatura fueron medidas (Fig. 5.19) utilizando un sensor

de dichas variables localizado en el interior de la tapa de la cámara de molienda. Para asumir la reproducibilidad de las mediciones de presión y temperatura, la molienda de la mezcla de reactivos hasta 60 horas se repitió dos veces sin interrupciones ni pausas. Luego, para la caracterización estructural y microestructural se tomaron muestras cada 5 horas, deteniendo la molienda cada 5 horas repitiendo este procedimiento hasta tres veces.

Durante las primeras 15 horas de molienda, se observa un incremento en la temperatura de 18°C, para luego alcanzar un valor constante hasta el final del proceso. Por otra parte, la presión aumenta abruptamente alrededor de 1 atm en las primeras 3 horas de molienda, para luego disminuir hacia las 15 horas, aumentar y hacerse constante después de 25 horas de molienda.

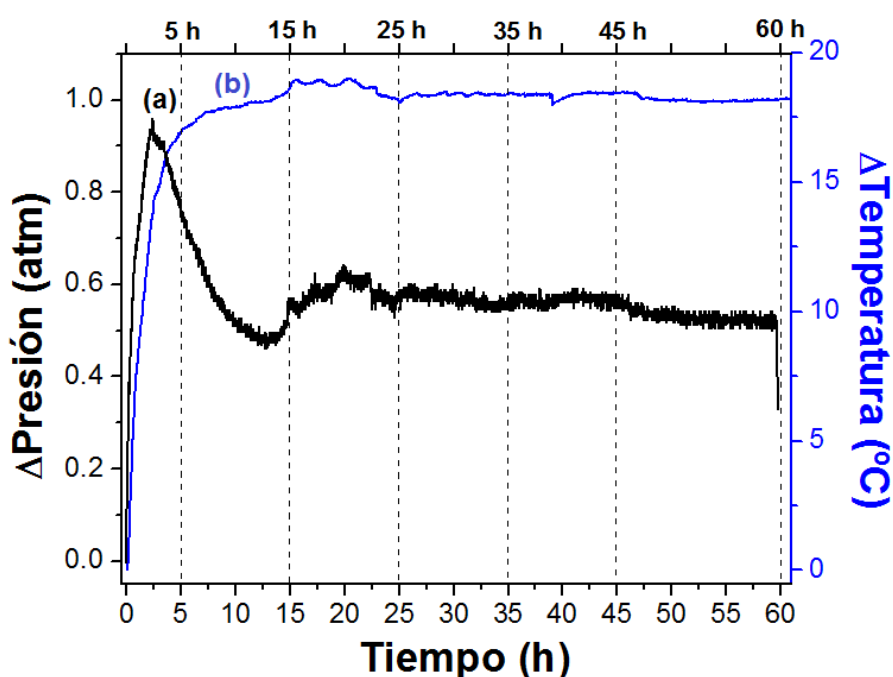


Figura 5.19. Cambios de presión (a) y de temperatura (b) durante la molienda mecánica de 2MgH₂-Ni

Para profundizar en los fenómenos que pudiesen ocurrir durante la molienda, se realizó un experimento testigo denominado “blanco de molienda”, el cual se llevó a cabo en las condiciones experimentales ya descritas (presión inicial de H₂, temperatura,

velocidad, relación masa de bolas a masa de polvo), pero sin material. De la misma manera, se registró la evolución de la presión y la temperatura durante la molienda sin material (Fig. 5.20). Se observa un incremento de ambas variables durante las 2 primeras horas de molienda, para luego alcanzar un valor constante. El incremento observado en la presión podría deberse al aumento simultáneo de la temperatura debido a la molienda. Teniendo en cuenta el material de la cámara y medio de molienda (acero inoxidable), el cual tiene una elevada conductividad térmica, se puede asumir que el comportamiento observado se debe al equilibrio térmico alcanzado entre el sistema de molienda y el ambiente. Por ello, todo el trabajo mecánico producido es convertido en calor, el cual se disipa a través de la superficie de la cámara de molienda.

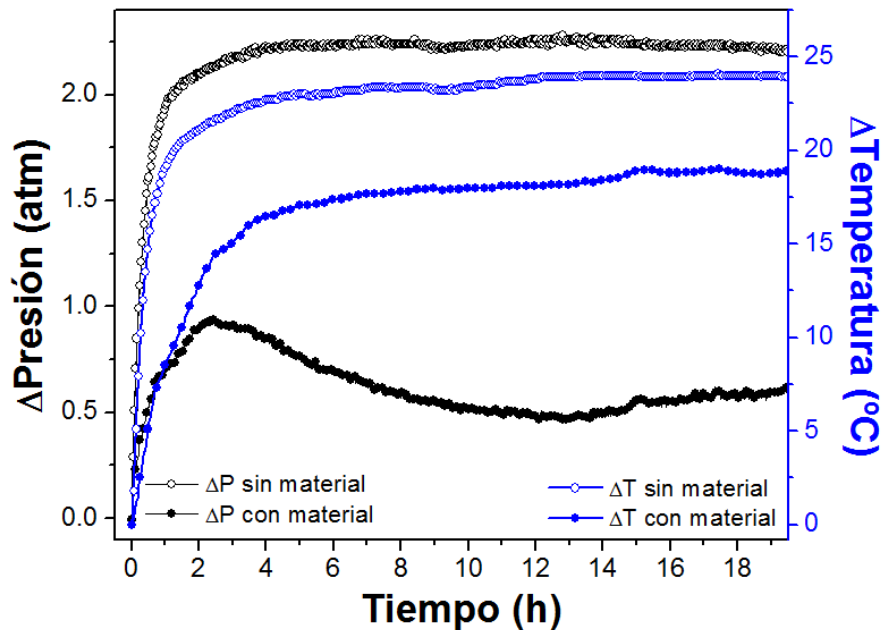


Figura 5.20. Comparación entre la variación de presión y de la temperatura durante las primeras 20 horas de molienda con y sin material

El incremento de la presión y la temperatura durante las primeras horas en el “blanco de molienda” es mayor que la observada durante la molienda con el material $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$: $\Delta T = 24^\circ\text{C}$ versus $\Delta T = 19^\circ\text{C}$ y $\Delta P = 2,2 \text{ atm}$ versus $\Delta P = 1 \text{ atm}$, respectivamente. Esto sugiere

que parte de la energía mecánica trasferida por el medio de molienda al material es utilizada en la síntesis del hidruro y en el refinamiento de microestructura del material.

5.5.2 Caracterización del material obtenido

La caracterización estructural del material y la cuantificación de las fases cristalinas identificadas durante la molienda fue realizada por difracción de rayos X (Figs. 5.21 A y B) y análisis por método Rietveld (Fig. 5.22 y Tabla 5.1). Después de 5 horas de molienda, se detectan Ni, MgH₂ y Mg libre (proveniente del material de partida). Luego, hacia las 15 horas (después del incremento en la presión observado en Fig. 5.19) se evidencia la presencia de la fase cúbica Mg₂NiH₄ (grupo espacial n° 225, Fm-3m) junto con Ni y MgH₂. Después de 25 horas de molienda se observa la fase monoclinica Mg₂NiH₄ (grupo espacial n°15, C12/c1) y un notable aumento de la fase cúbica de hidruro (de 9,1% a 83,9% en peso). Continuando con el procesamiento mecánico, entre las 25 y las 45 horas, la cantidad de la fase monoclinica asciende a 29,1% en peso y luego, disminuye a 5,7% en peso hacia el final de la molienda. A su vez, la fase cúbica alcanza un valor de 90,8% en peso. Al final de la molienda (a las 60 horas), los productos finales identificados son Mg₂NiH₄ (fase cúbica: 90,8% en peso y fase monoclinica: 5,7% en peso) y Ni (3,5% en peso).

El hidruro complejo Mg₂NiH₄ tiene dos fases polimorfas. A baja temperatura se presenta una estructura monoclinica (grupo espacial n°15, C12/c1) [40], y alrededor de los 230°C, experimenta una transición de fase a una estructura cúbica (grupo espacial n°225, Fm-3m) [41-43]. Esta transformación estructural está fuertemente influida por las tensiones internas inducidas por el procesamiento mecánico o por la compresión estática durante el calentamiento [44, 45]. Adicionalmente, la estructura de baja temperatura puede presentarse como variaciones con diferencias a nivel de la celda unidad: una no distorsionada (LT1, *untwinned*) y otra distorsionada (LT2, *twinned*). La proporción entre las estructuras LT1 y LT2 en una muestra dependerá de la historia térmica y mecánica de la misma [40, 46-48].

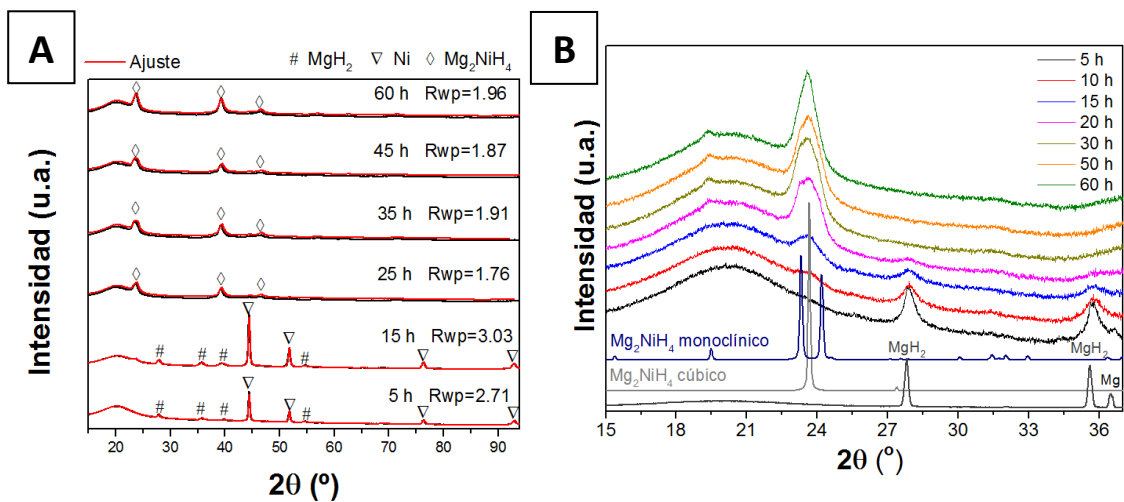


Figura 5.21. Difractogramas a diferentes tiempos de molienda y su correspondiente ajuste por el método Rietveld (A) y detalle en el rango de 2θ de 15° - 37° (B)

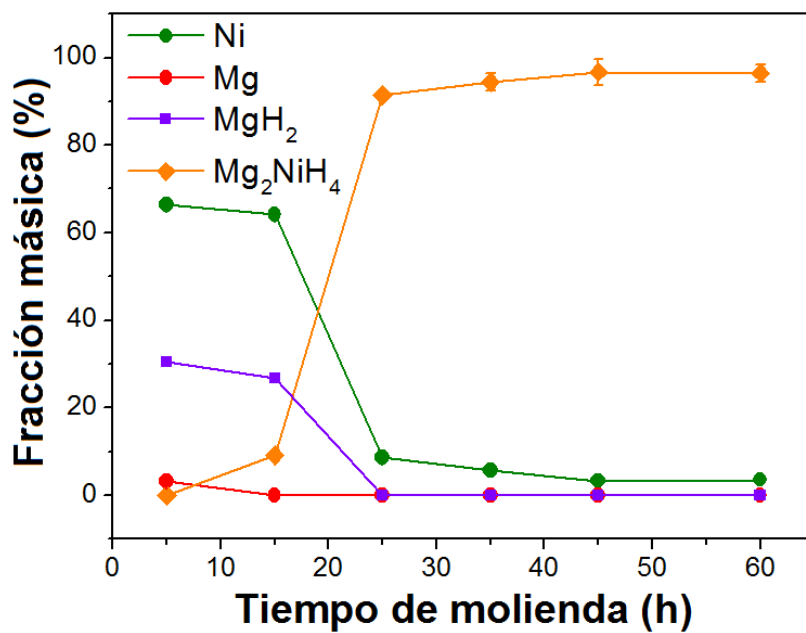


Figura 5.22. Evolución de la fracción en peso durante la molienda mecánica reactiva de $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$

Tabla 5.1. Cantidades de cada fase a diferentes tiempos de molienda

Tiempo (h)	Ni	Mg	MgH ₂	Mg ₂ NiH ₄ monoclinico	Mg ₂ NiH ₄ cúbico	Mg ₂ NiH ₄ total	Rwp (%)
5	66,4±0,6	3,2±0,1	30,4±0,1	-	-	-	2,71
15	64,1±0,5	-	26,8±0,1	-	9,1±0,1	9,1±0,1	3,03
25	8,6±0,5	-	-	7,5±0,2	83,9±0,9	91,4±1	1,76
35	5,6±0,1	-	-	20,2±0,6	74,2±1	94,4±2	1,91
45	3,3±0,1	-	-	29,1±1	67,6±2	96,7±3	1,87
60	3,5±0,1	-	-	5,7±0,2	90,8±2	96,5±2	1,95

Las cantidades de la fase Mg₂NiH₄ después de 25 y 60 horas de procesamiento mecánico, fueron corroboradas por mediciones volumétricas (Fig. 5.23) durante la deshidrogenación no isotérmica de las muestras a diferentes tiempos. Esta medición fue realizada calentando la muestra entre 25°C y 400°C (a 3°C/min) bajo una presión de 0,98 atm de H₂. Considerando la capacidad de almacenamiento de H₂ teórica de Mg₂NiH₄ de 3,6% en peso de H₂ (dada por la ecuación 5.3), se obtuvo un 89% y 92% en peso de Mg₂NiH₄ después de 25 y 60 horas de molienda, respectivamente.

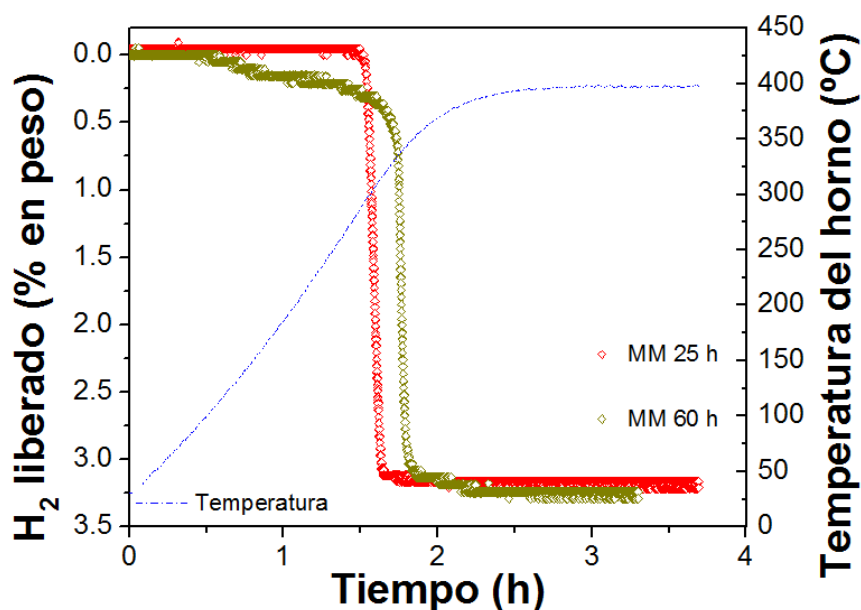


Figura 5.23. Deshidrogenación no isotérmica de la mezcla molida 2MgH₂-Ni por 25 y 60 horas

Para profundizar en la evolución de las fases polimorfas de Mg_2NiH_4 durante todo el procesamiento mecánico, se realizaron mediciones adicionales de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas mediciones se hicieron calentando muestras de diferentes tiempos de molienda hasta 400°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo $0,98\text{ atm}$ de H_2 (Fig. 5.24). La curva calorimétrica de la mezcla $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$ molida por 5 horas, muestra un evento endotérmico a 275°C dando cuenta de la descomposición del MgH_2 catalizada por Ni (Figs. 5.19, 5.21 B y 5.24), en concordancia con lo reportado por otros autores [49, 50]. La muestra después de 15 horas de molienda, presenta el mismo pico (275°C) con un hombro solapado a una menor temperatura (267°C). Los picos observados pueden atribuirse a la descomposición del Mg_2NiH_4 (cuya temperatura de descomposición reportada es 250°C) y del reactivo MgH_2 ($\sim 300^\circ\text{C}$), respectivamente [50, 41]. En la curva de DSC no se detectan eventos térmicos asociados a la descomposición de la fase LT1 (por debajo de la temperatura de transición de fase, $\sim 230^\circ\text{C}$) o a la transición entre LT a HT [42, 51, 52], sugiriendo que la fase LT- Mg_2NiH_4 no estaría presente en la muestra después de 15 horas de molienda, en concordancia con las cantidades determinadas por el refinamiento Rietveld (Tabla 5.1). El análisis calorimétrico del material molido 25 horas, muestra dos eventos de naturaleza endotérmica. Primero, un pico pequeño y ancho alrededor de 230°C (antes de la temperatura de transición desde LT a HT), el cual puede ser asociado a la descomposición temprana de LT1- Mg_2NiH_4 como ha sido reportado por Rönnebro y cols. [52]. Aquí, la transición de fase desde LT a HT podría no ser observada debido a la superposición con la descomposición de la fase LT1. El segundo pico (alrededor de 290°C) es mucho más intenso que el primero y se atribuye a la deshidrogenación de la fase cúbica Mg_2NiH_4 . Los datos experimentales de difracción de rayos X y del refinamiento Rietveld posterior, corroboran el comportamiento térmico de la muestra después de 25 horas de molienda, debido a que es posible identificar una pequeña cantidad de la fase LT1 (7,6% en peso).

Finalmente, la curva de DSC del material molido por 60 horas muestra un pico endotérmico ancho entre 180°C y 250°C asociado a la descomposición de la fase LT1- Mg_2NiH_4 . Luego, se observan otros dos eventos endotérmicos superpuestos entre sí: uno pequeño centrado en 280°C y otro de mayor intensidad en 295°C . Según lo reportado en la literatura [52], el primer pico se atribuye a una segunda desorción de hidrógeno desde LT1- Mg_2NiH_4 , mientras que el segundo pico, se asigna a la

deshidrogenación de la fase cúbica HT-Mg₂NiH₄. Es importante mencionar que la superposición de estos eventos endotérmicos no se observa después de 25 horas de molienda, a pesar de una mayor cantidad de fase LT1-Mg₂NiH₄.

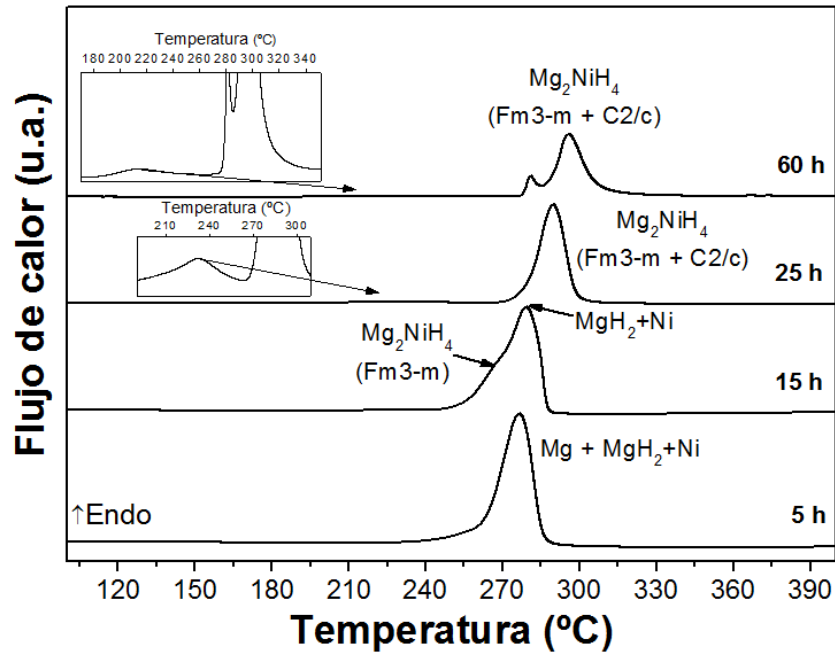


Figura 5.24. DSC de la mezcla molida 2MgH₂-Ni a diferentes tiempos entre 25°C y 400°C

Los aspectos morfológicos y la distribución elemental de Mg y Ni de las muestras de molienda fueron estudiados por microscopia electrónica de barrido y mapeo composicional (Fig.5.25). Esta información evidencia un buen mezclado entre las fases con contenido de Mg y Ni a medida que avanza el tiempo de molienda. Adicionalmente, a partir de las micrografías se determinó la distribución del tamaño medio de las partículas (Tabla 5.2) a partir del cual se construyeron histogramas (Fig. A1, Anexo), de los cuales se puede deducir que el tamaño de partícula del material decrece de 20 µm a 10 µm durante las primeras 30 horas de molienda, para luego alcanzar un valor final de 47 µm.

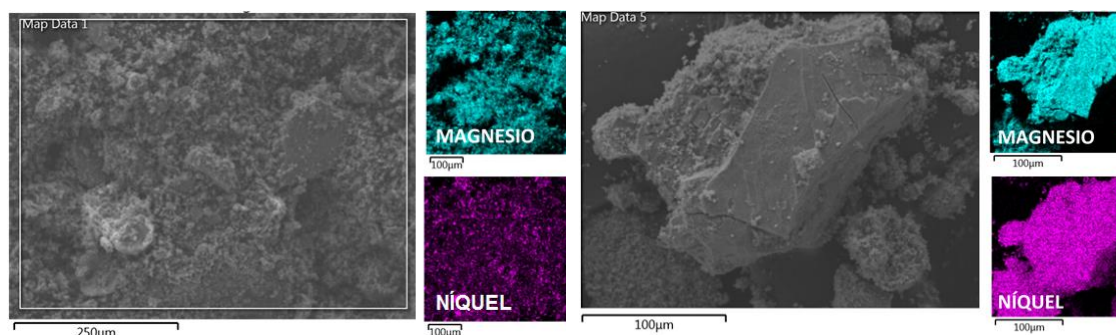


Figura 5.25. Micrografías y mapeo elemental de la mezcla $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$ molida por 5 y 60 horas

Tabla 5.2. Distribución de tamaños medio de partículas a diferentes tiempos de molienda

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de partícula media (μm)
5	20
10	20
20	15
30	10
35	17
40	17
50	20
60	47

Utilizando la información de difracción de rayos X (Fig. 5.21) y la ecuación de Scherrer (§2.2.1.1), se estimó el tamaño de cristalita de las fases cristalinas MgH_2 , Ni y Mg_2NiH_4 (Fig. 5.26). Durante las primeras 15 horas de molienda, se observa la reducción del tamaño de cristalita de MgH_2 de 75 nm a 15 nm hasta que es consumido totalmente en la reacción de síntesis. Después de 45 horas de molienda, Ni reduce su cristalita de 65 nm a menos de 5 nm. Una vez que se ha formado una cantidad considerable de fase cúbica Mg_2NH_4 , el tamaño de cristalita de esta fase se mantiene constante con un valor de 10 nm.

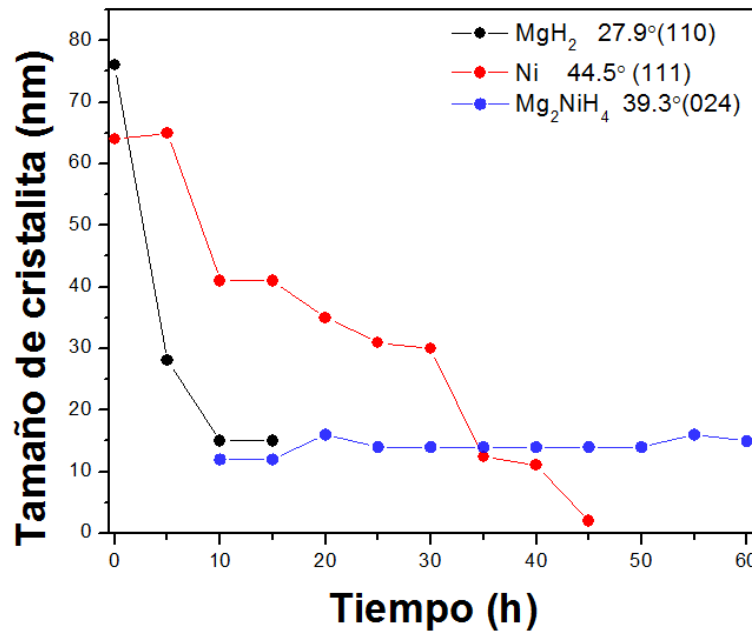


Figura 5.26. Evolución del tamaño de cristalita durante la molienda de la mezcla $2\text{MgH}_2\text{-Ni}$

5.5.3 Reacción de formación y descomposición de Mg_2NiH_4 en atmósfera inerte

La síntesis del hidruro complejo Mg_2NiH_4 por molienda mecánica fue estudiada en forma *in situ* durante todo el proceso. El seguimiento de la presión en el interior de la cámara de molienda, muestra una disminución de 0,5 atm de H_2 después de las primeras 2 horas de molienda. A partir de la información de difracción de rayos X (Fig. 5.21) y del análisis por método Rietveld (Tabla 5.1) es evidente la presencia de Mg libre (3,2% en peso). Considerando la disminución de la presión de H_2 en el interior de la cámara de molienda, entre las 2 y las 13 horas del proceso, se puede asumir que el H_2 es consumido en la formación de MgH_2 siguiendo la ecuación (5.7) inversa. Esto se confirma al no observar Mg libre después de 15 horas de molienda. A ese mismo tiempo ya se observa la fase cúbica HT- Mg_2NiH_4 . Respecto a esta fase cúbica, es conocido que puede obtenerse a partir de LT mediante la molienda mecánica, dando lugar a una estructura

cúbica con gran cantidad de tensiones internas inducidas por el procesamiento mecánico [44, 53].

Luego, tiempos mayores de molienda mecánica conducen a la síntesis de una pequeña cantidad de la fase LT1-Mg₂NiH₄, la cual empieza a formarse después de las 20 horas, alcanzando una cantidad máxima (29,1% en peso) después de 45 horas de molienda. Este incremento en la cantidad de la fase LT podría deberse a una transición de fase inversa desde la fase HT, la cual reduce tensiones estructurales (descompresión) por la ruptura y reducción del tamaño de partículas de 20 μm a 10 μm entre las 10 y 30 horas de molienda [52]. También, la relajación de la fase cúbica podría atribuirse a la ineficiente transferencia de energía entre el medio de molienda (bolas) y el polvo. Entre las 30 y 45 horas de molienda, el tamaño de partícula aumenta por debajo de 20 μm. Luego, entre las 40 y 45 horas de molienda, el tamaño de las partículas supera los 45 μm y el material comienza a aumentar su tamaño por soldadura en frío. Por último, después de 60 horas de molienda, la cantidad de fase LT1-Mg₂NiH₄ disminuye notablemente (hasta 5,7% en peso), pudiendo deberse a la compresión de la estructura por la aglomeración de las partículas, resultando en la transformación de LT1 en HT. Un aspecto significativo es la presencia de la fase LT1-Mg₂NiH₄ no distorsionada (*untwinned*) en lugar de la fase LT2-Mg₂NiH₄ (*twinned*) distorsionada, lo cual está de acuerdo a lo reportado, en donde la presencia de Mg libre evita la formación de la fase LT2 y la de MgH₂ reduce la cantidad presente de esta misma fase [54]. Por ello, la ocurrencia de la fase LT1 podría estar promovida por la presencia de Mg libre e MgH₂ durante las 13 y 25 horas de la síntesis del hidruro complejo, respectivamente.

Las curvas calorimétricas de las muestras después de 25 y 60 horas de molienda (Fig. 5.24) concuerdan con las fases polimorfas de Mg₂NiH₄ detectadas por DRX. La temperatura de descomposición elevada y el pico doble endotérmico observado por calorimetría a 60 horas de molienda puede atribuirse a la condición de engrosamiento del material, ya que esto genera limitaciones en la difusión durante la deshidrogenación del hidruro y la liberación de hidrógeno. De acuerdo con nuestros resultados y con trabajos previos [44, 53], la reacción de síntesis por molienda mecánica del hidruro complejo procede según la siguiente ecuación:



5.6 Comparación de la reactividad frente a CO₂ de las muestras de Mg₂NiH₄

Para evaluar la reactividad de la muestra de Mg₂NiH₄ obtenida por molienda mecánica (identificada como MM-Mg₂NiH₄) y el gas CO₂, la muestra fue calentada hasta 400°C durante 5 horas y bajo presión de CO₂ manteniendo una relación molar de 4H₂:CO₂ (ver sección §5.3.2). Los resultados obtenidos fueron comparados con los del hidruro preparado por la síntesis en dos etapas (identificado como MM/TT-Mg₂NiH₄) estudiado en la §5.3.1. En la Fig. 5.27 se observa para ambos casos, como producto gaseoso principal el CH₄. La intensidad relativa de las bandas de CH₄ en el espectro de infrarrojo sugieren que el hidruro sintetizado por molienda mecánica parece producir una cantidad de producto menor que el hidruro obtenido por la síntesis en dos etapas. Por otra parte, en el primer caso tampoco se observa la presencia de CO₂ y CO, como si ocurre con MM/TT-Mg₂NiH₄.

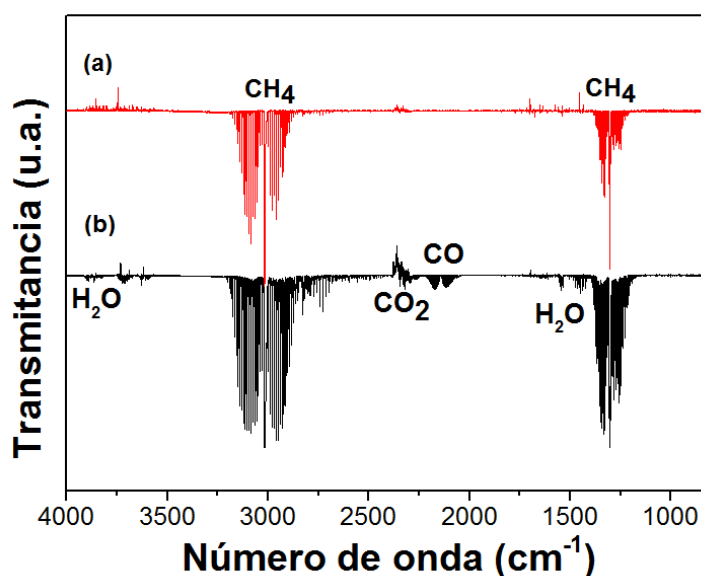


Figura 5.27. Espectros de infrarrojo de la fase gaseosa después del calentamiento a 400°C de MM-Mg₂NiH₄ (a) y MM/TT-Mg₂NiH₄ (b) en CO₂ por 5 horas

En la Fig. 5.28 se muestran los difractogramas de la muestra MM-Mg₂NiH₄ después del calentamiento a 400°C en flujo de gas inerte (Ar) y luego, en condiciones estáticas en CO₂ durante 5 horas. Después de la deshidrogenación en flujo de Ar, las fases cristalinas detectadas son principalmente Mg₂Ni y Ni. Mientras que para el calentamiento en CO₂, las fases identificadas son Mg₂Ni, Ni, MgO y MgNi₂.

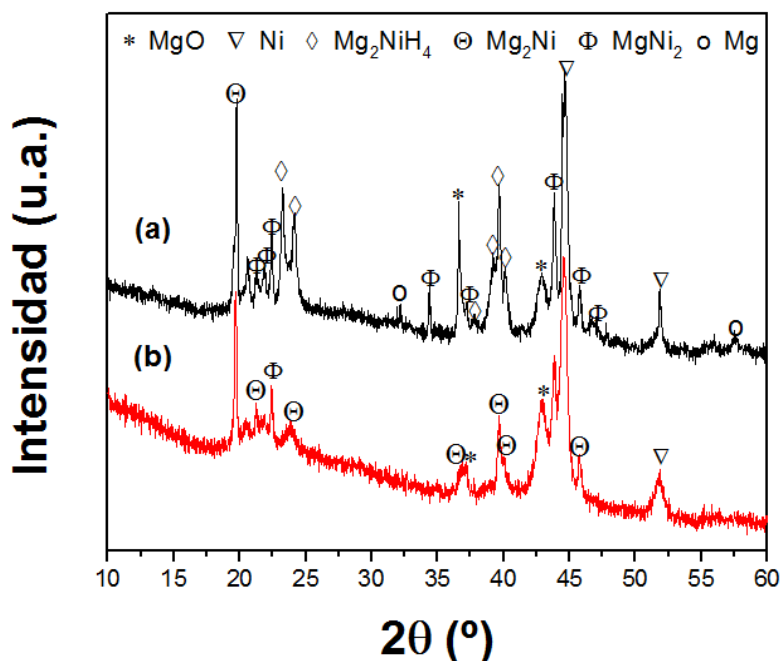


Figura 5.28. Patrones de difracción después del calentamiento de MM-Mg₂NiH₄ en flujo de Ar (a) y en atmósfera de CO₂ (b)

En la Fig. 5.29, se presenta el espectro Raman de las dos muestras de Mg₂NiH₄ después del calentamiento durante 5 horas en una atmósfera de CO₂ a 400°C. Se observan dos picos correspondientes a las vibraciones en el plano del dominio sp² del grafito (modo G a 1590 cm⁻¹) y a los defectos y/o desorden del sólido carbonáceo (modo D a 1341 cm⁻¹) [32]. De la comparación de los espectros Raman de ambas muestras, es evidente que las especies gráficas estarían presentes solo en el Mg₂NiH₄ sintetizado por molienda mecánica en atmósfera de H₂ después de la interacción térmica con CO₂.

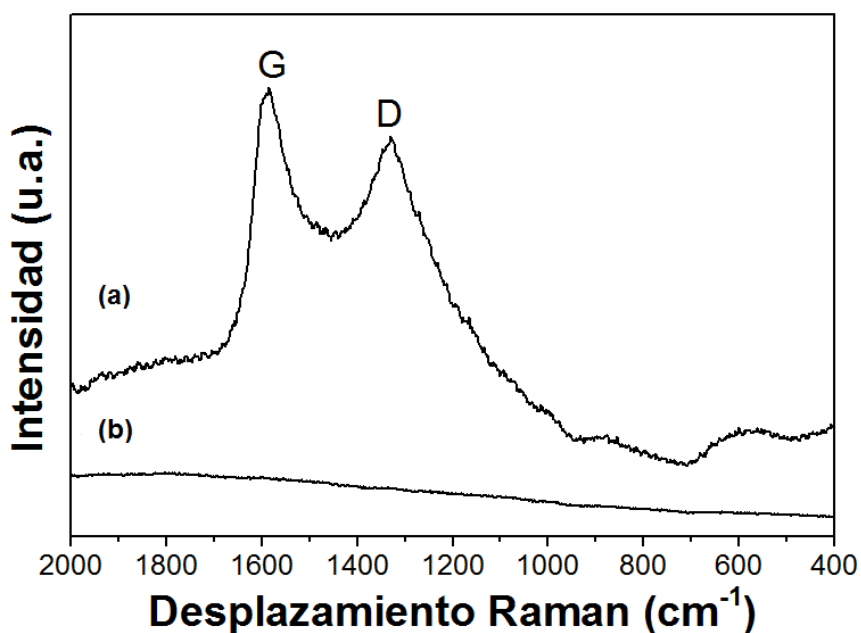


Figura 5.29. Espectro Raman después del calentamiento a 400°C durante 5 horas en CO_2 de MM- Mg_2NiH_4 (a) y MM/TT- Mg_2NiH_4 (b)

Al comparar la reactividad de ambas muestras de hidruro frente a CO_2 , con MM- Mg_2NiH_4 se observa la conversión completa del CO_2 en CH_4 después de 5 horas de reacción, la descomposición completa del hidruro y la ausencia de otras especies gaseosas intermediarias como el CO , lo que no ocurre con MM/TT- Mg_2NiH_4 . Como se indicó antes, el CO se puede formar y descomponer durante la metanación, siendo una evidencia de este proceso la presencia de carbono gráfico en la fase sólida al final de la reacción entre el hidruro y CO_2 . Esto sugiere que el mecanismo global de la metanación con MM- Mg_2NiH_4 es más rápido y diferente al observado con MM/TT- Mg_2NiH_4 .

Por otra parte, el comportamiento térmico de las muestras de Mg_2NiH_4 también fue estudiado en condiciones no isotérmicas ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo 1 atm de H_2 (Fig. 5.30). La muestra de MM/TT- Mg_2NiH_4 se descompone a temperaturas mayores (325°C - 400°C) que MM- Mg_2NiH_4 (200°C - 325°C). En el caso de esta última muestra, la estructura cúbica HT del hidruro está presente incluso a temperatura ambiente, teniendo, además, un mayor estado metálico de Mg en la superficie después de la transición LT a HT (alrededor de 230°C) [21], y de este modo, una superficie más reactiva desde el comienzo de la

descomposición del hidruro. Considerando el rango de temperaturas menor al cual se observa la descomposición de MM-Mg₂NiH₄ y la mayor reactividad de esta superficie, es altamente probable que esta muestra se descomponga en presencia de CO₂ al alcanzar los 400°C.

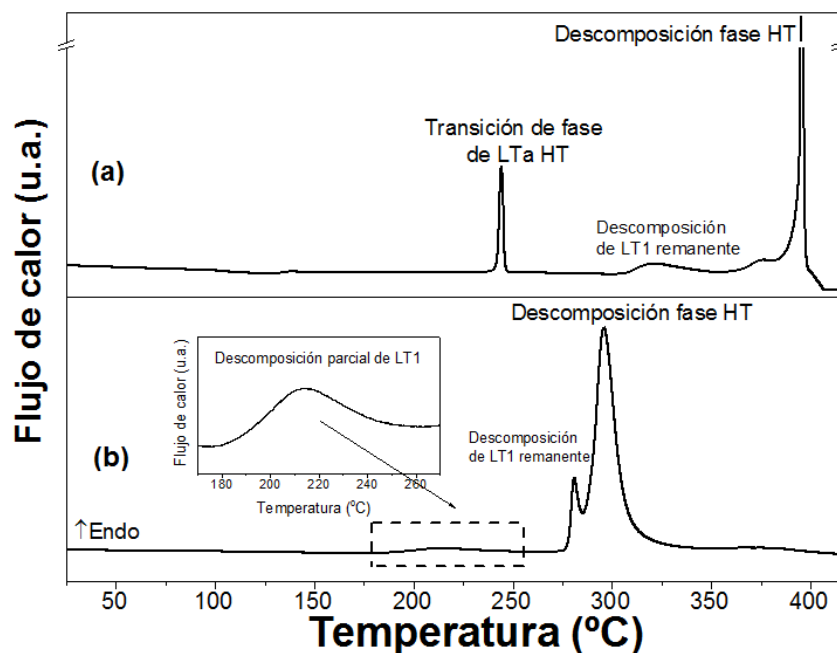
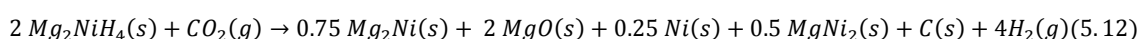


Figura 5. 30. Comparación del comportamiento térmico de ambas muestras de MM/TT-Mg₂NiH₄ (a) y MM-Mg₂NiH₄ (b)

De los cálculos del cambio en la energía libre estándar de Gibbs como función de la temperatura, considerando la estequiometría y las fases cristalinas identificadas experimentalmente, se deduce que la siguiente ecuación global es factible termodinámicamente ($\Delta G^\circ < 0$) para la reacción entre MM-Mg₂NiH₄ y CO₂ bajo condiciones estáticas:



Si bien este proceso debe ser activado térmicamente antes de los 400°C, una mayor reactividad de Mg₂NiH₄ con CO₂ se ha observado a 400°C o a temperaturas mayores [21]. Para ello, primero debe adsorberse el CO₂ sobre la superficie de la fase cúbica de hidruro Mg₂NiH₄ (con un alto grado de Mg en el estado metálico y una pequeña cantidad

de partículas de Ni disponibles) para la activación y la escisión de la molécula de CO₂ [7,8,11,21]. Luego, la desproporción de la superficie del hidruro complejo lleva a la formación de especies con actividad catalítica como Ni-MgNi₂-Mg₂Ni/MgO, sobre las cuales el CO₂ es fuertemente adsorbido debido las propiedades conocidas del MgO como soporte de catalizador [14]. El mecanismo global propuesto sugiere que el camino de metanación podría ocurrir por la formación del intermediario C* adsorbido y la formación directa de CH₄ como fue propuesto por Ren y cols. [55]. Luego, 2 moles de H₂ pueden reaccionar con 1 mol de C a través de la gasificación convencional de un sólido de acuerdo a la ecuación 5.13:



Al final del proceso de metanación y considerando la estequiometría 4H₂:CO₂, el exceso de hidrógeno predicho en los cálculos acuerda con esta reacción. Este mecanismo global de la metanación es propuesto como el principal. Sin embargo, reacciones secundarias tales como la reacción de Sabatier y la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (WGS), involucrando H₂O y CO, pueden ocurrir en un menor grado. Si bien, la fase cúbica Mg₂NiH₄ se descompone totalmente, el consumo de H₂ y C es incompleta (espectroscopia Raman, Fig. 5.29). Luego, la señal débil de CH₄ en los espectros de infrarrojo en comparación con la muestra MM/TT-Mg₂NiH₄ (Fig. 5.27), podría deberse a la desactivación del Ni u otros compuestos de base Ni debido a depósitos de coque superficial [10-15].

A partir de la evidencia experimental y los datos reportados en la bibliografía, se sugiere que el mecanismo participante en la reacción entre MM-Mg₂NiH₄ y CO₂ es levemente diferente del propuesto para el sistema Ni soportado sobre MgO, considerando las diferencias dadas por la interacción de catalizador-soporte, la cual afecta al mecanismo, la actividad y la selectividad hacia los productos [56, 57]. Además, el comportamiento de MM-Mg₂NiH₄ frente a CO₂, difiere del observado con MM/TT-Mg₂NiH₄, evidenciando no solo la naturaleza de la fase activa/soporte determinan la actividad del catalizador para la conversión de CO₂ sino también la microestructura.

5.7 Conclusiones Parciales

En este capítulo, se estudió el uso de los hidruros complejos Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 como materiales portadores de H_2 para la reacción de conversión de CO_2 tanto en condiciones dinámicas como estáticas. Para ello, primero los hidruros fueron sintetizados mediante un procedimiento en dos etapas: molienda mecánica seguida de un tratamiento térmico a alta temperatura y presión.

A partir de los resultados experimentales obtenidos se demostró que el Mg_2FeH_6 puede ser utilizado como fuente de hidrógeno para la conversión selectiva de CO_2 en CH_4 bajo condiciones experimentales controladas. Se encontró que la conversión total de CO_2 se alcanza después de 5 horas a $400^\circ C$ con una relación molar de $4H_2:CO_2$ mediante la acción catalítica de las partículas de Fe. El mecanismo global involucra la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua seguida de la metanación de CO en presencia de vapor de agua. Después de 10 horas de reacción, se observa la oxidación parcial de Mg y la deposición de carbono. Por otra parte, estudios del mecanismo de metanación del CO_2 utilizando Mg_2NiH_4 muestran que la reducción directa de CO_2 por el sistema MgH_2/Mg_2NiH_4 , presenta un rol importante en todo el proceso. La carbonatación de MgO se confirma después de 5 horas de reacción. Los cálculos termodinámicos de minimización de la energía resultan consistentes con la interpretación de las reacciones intervinientes.

El método térmico catalizado propuesto permite obtener CH_4 selectivamente a partir de CO_2 , utilizando en forma dual fases de hidruros de bajo costo y portables como Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 . Por un lado, estos hidruros actúan como fuentes de hidrógeno, y por otro lado, proveen especies catalíticas promoviendo la completa conversión de CO_2 en CH_4 . Este último punto es un factor determinante para la aplicación en las tecnologías de conversión en sistemas CO_2-CH_4 .

Otro aspecto investigado en este capítulo fue el efecto de la microestructura dado por el método de síntesis del hidruro Mg_2NiH_4 sobre la reactividad frente a CO_2 . Para estudiar este efecto, el hidruro fue preparado mediante molienda mecánica reactiva. Durante todo el procesamiento mecánico, la evolución del sistema fue estudiada midiendo la presión y la temperatura en el interior de la cámara de molienda, la caracterización fue realizada por difracción de rayos X y la cuantificación de las fases

cristalinas mediante método Rietveld. El seguimiento de la síntesis del material evidencia que las tensiones internas inducidas por el trabajo mecánico conducen a la síntesis del Mg_2NiH_4 con una estructura cúbica desde el comienzo del procesamiento mecánico. Durante la molienda, diferentes cantidades de la fase polimorfa monoclinica también fueron observadas debido a la compresión y relajación de la fase cúbica. Al final de la síntesis, el material se compone por un 90,8% en peso de fase cúbica, 5,7% en peso de fase monoclinica, y un remanente de 3,5% en peso de Ni. Luego, durante el estudio de la reactividad frente a CO_2 , se evidencian diferencias en el mecanismo de reacción respecto a la muestra de Mg_2NiH_4 obtenida por molienda mecánica seguida de un tratamiento térmico. Bajo condiciones estáticas a 400°C , el sistema compuesto por el hidruro obtenido por molienda mecánica y CO_2 alcanza una conversión completa a CH_4 después de 5 horas. Estudios del mecanismo global sugieren que el Mg_2NiH_4 cúbico nanoestructurado presenta mayor reactividad, conduciendo a la rápida descomposición bajo la atmósfera de CO_2 , dando lugar al sistema catalítico Ni- Mg_2Ni - MgNi_2/MgO para la reacción de metanación. Los resultados experimentales sugieren que el mecanismo global consistiría en la adsorción de C y la gasificación directa de los sólidos a través de la formación de CH_4 . El carbono remanente en la fase sólida puede provocar la pasivación de las fases activas, resultando en una cantidad inferior de CH_4 .

5.8 Referencias bibliográficas

- 1 D. Leung, G. Caramanna y M. Maroto-Valer. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 39, 2014, 426-443
- 2 M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. Martin Trusler, P. Webley, J. Wilcox y N. Mac Dowell. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. *Energy and Environmental Sciences*. 11, 2018, 1062–1176.
- 3 M. Aresta, A. Dibenedetto y A. Angelini. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. *Technological Use of CO₂*. *Chemical Reviews* 114, 2014, 1709–1742.
- 4 P. Sabatier y J. B. Senderens. New synthesis of methane. *Acad. Sci. Paris* 134, 1902, 514–516.
- 5 M. A. Vannice, in *Catalysis: Science and Technology*, Ed. J. R. Anderson and M. Boudart, Springer, Berlin, Heidelberg, 1982, vol. 3, pp. 139–198.
- 6 M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. M. D. Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert y T. Kolb. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* 85, 2016, 1371–1390.
- 7 T. Schaaf, J. Grünig, M. Roman Schuster, T. Rothenfluh y A. Orth. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy, Sustainability and Society* 4 (1), 2014, 2–14.
- 8 J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong y F. Su. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* 5, 2015, 22759–22776.
- 9 S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran y S. Bajohr. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 2016, 276–296.
- 10 M. Younas, L. L. Kong, M. J. K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad y S. Sethupathi. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy & Fuels* 30, 2016, 8815–8831.

- 11 C. Luj, T. R. Cundari y A. K. Wilson. CO₂ reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni and Cu) surfaces: In comparison with Heterogeneous Catalysis, *Journal of Physical Chemistry C* 116, 2012, 5681–5688.
- 12 S. De, J. Zhang, R. Luque y N. Yan. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. *Energy and Environmental Sciences* 9, 2016, 3314–3347.
- 13 S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda y R. Kikuchi. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012, 5527–5531.
- 14 M. Guo y G. Lu, The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Communications* 54, 2014, 55–60.
- 15 J. N. Park y E. W. A. McFarland. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *Journal of Catalysis* 266, 2009, 92–97.
- 16 X. Wang, T. Zhen y C. Yu. Application of Ni–Al-hydrotalcite-derived catalyst modified with Fe or Mg in CO₂ methanation. *Applied Petrochemical Research* 6(15),2016, 1–7.
- 17 J. Shen, J. M. Kobe, Y. Chen y J. A. Dumesic. Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites. *Langmuir* 10(10), 1994, 3902–3908.
- 18 D. Wierzbicki, R. Debeka, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Gálvez y P. Da Costa. Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Communications* 83, 2016, 5–8.
- 19 P. Selvam, B. Viswanathan y V. Srinivasan. The influence of atmospheric CO₂ on the surface properties of Mg₂NiH₄ and a comparison with some hydrogen storage alloys. *Journal of Less-Common Metals* 158, 1990, L1–L7.
- 20 P. Selvam, B. Viswanathan y V. Srinivasan. Evidence for the formation of surface carbonates on some hydrogen storage intermetallic compounds: an XPS study. *International Journal of Hydrogen Energy* 15(2), 1990, 133–137.
- 21 K. Kato, A. Borgschulte, D. Ferri, M. Biemann, J.-C. Crivello, D. Wiedenmann, M. Parlinska-Wojtan, P. Rossbach, Y. Lu, A. Remhofa y A. Zuttel. CO₂ hydrogenation on a metal hydride Surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 2012, 5518–5526.

- 22 P. Selvam y K. Yvon. Synthesis of Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 and Mg_2NiH_4 by high-pressure sintering of the elements. *International Journal of Hydrogen Energy* 16, 1991, 615–617.
- 23 J. C. Bobet, E. Akiba, Y. Nakamura y B. Darriet. Study of Mg-M (M= Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying—Hydrogen sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy* 25(10), 2000,987–996.
- 24 M. Polanski, T. K. Nielsen, Y. Cerenius, I. Kunce y J. Bystrzycki. Synthesis and decomposition mechanisms of Mg_2FeH_6 studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC. *International Journal of Hydrogen Energy* 35(8), 2010, 3778–3782.
- 25 Puszkiel, J. J. Andrade Gamboa y F. C. Gennari. In *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, ed. K. Y. Cheong, G. Impellizzeri and M. Fraga, Elsevier, 1st Ed., 2018, cap.12, pp. 393–428.
- 26 M. Polanski, T. K. Nielsen, I. Kunce, M. Norek, T. Płociński, C. Jaroszew Gundlach y T. R. Jensen. Mg_2NiH_4 synthesis and decomposition reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, 4003–4010.
- 27 F. C. Gennari, F. J. Castro y J. J. Andrade Gamboa. Synthesis of Mg_2FeH_6 by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. *Journal of Alloys and Compounds* 339, 2002, 261–267.
- 28 J. A. Puszkiel, F. C. Gennari, P. Arneodo Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, R. Gosalawit-Utke, J. Jepsen, T. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen y M. Dornheim. Sorption behavior of the MgH_2 – Mg_2FeH_6 hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 2013, 14618–14630.
- 29 G. Mulas, R. Campesi, S. Garroni, F. Delogu y C. Milanese. Hydrogenation of carbon monoxide over nanostructured systems: a mechanochemical approach. *Applied Surface Science* 257, 2011, 8165–8170.
- 30 W. N. Shen y J. A. Dumesic. Deactivation of nickel methanation catalysts induced by the decomposition of iron carbonyl: I. Deactivation via pore-mouth blocking. *Journal of Catalysis* 68, 1981,152–165.
- 31 E. Fromm, *Kinetics of Metal-Gas Interactions at Low Temperatures*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1998.
- 32 J. Hong, M. K. Park, E. J. Lee, D. E. Lee, D. S. Hwang y S. Ryu. Origin of new broad Raman D and G peaks in annealed graphene. *Scientific Reports* 3, 2013, 2700.

- 33 G. Jianzhong, H. Zhaoyin, G. Jing y Z. Xiaoming. DRIFTS Study on Adsorption and Activation of CH₄ and CO₂ over Ni/SiO₂ Catalyst with Various Ni Particle Sizes. *Chinese Journal of Catalysis* 28,2007,22–26.
- 34 H. Du, C. T. Williams, A. D. Ebner y J. A. Ritter. In Situ FTIR Spectroscopic Analysis of Carbonate Transformations during Adsorption and Desorption of CO₂ in K-Promoted HTlc. *Chemistry of Materials* 22, 2010, 3519–3526.
- 35 H. S. C. Outokumpu, *Chemistry For Windows, Version 6.1*, Outokumpu Research Oy, Finland, 2009.
- 36 Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu., F. Gu y F. Su. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances* 2, 2012, 2358–2368.
- 37 H. Wang, Y. Pei, M. Qiao y B. Zong. *Advances in methanation catalysis. Catalysis* 29, 2017, 1–28
- 38 B.-X Dong, L.-Z Wang, L. Song, J. Zhao y Y.-L Teng. Thermochemical Reduction of Carbon Dioxide with Alkali Metal Hydrides, Producing Methane and Hydrogen Fuels at Moderate Temperatures. *Energy & Fuels* 30, 2016, 6620-6625.
- 39 J. Zhao, Y-F Wei, Y-L Cai, L-Z Wang, J. Xie, Y. Teng, W. Zhu, M. Shen y B-X Dong. Highly Selective and Efficient Reduction of CO₂ to Methane by Activated Alkaline Earth Metal Hydrides Without a Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (5), 2019, 4831-4841.
- 40 P. Zolliker, K. Yvon y C. H. Baerlocher. Low-temperature structure of Mg₂NiH₄: evidence for microtwinning. *Journal of Less-Common Metals* 115, 1986, 65–78.
- 41 J. J. Reilly y R. H. Wiswall Jr. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg₂NiH₄. *Inorganic Chemistry* 7, 1968, 2254–2256.
- 42 J. Schefer, P. Fischer, W. Hälg, F. Stucki, L. Schlapbach, J. J. Didisheim, K. Yvon y A. F. Andresen. New structure results for hydrides and deuterides of the hydrogen storage material Mg₂Ni. *Journal of Less-Common Metals* 74, 1980, 65–73.
- 43 Z. Gavra, M. H. Mintz, G. Kimmel y Z. Hadari. Allotropic transitions of magnesium nickel hydride (Mg₂NiH₄). *Inorganic Chemistry* 18(12), 1979, 3595–3597
- 44 E. Rönnebro, J. O. Jensen, D. Noréus y N. J. Bjerrum. Structural studies of disordered Mg₂NiH₄ formed by mechanical grinding. *Journal of Alloys and Compounds* 293, 1999, 146–149.

- 45 S. Yamamoto, Y. Fukai, E. Rönnebro, J. Chen y T. Sakai. Structural changes of Mg_2NiH_4 under high hydrogen pressures. *Journal of Alloys and Compounds* 356–357,2003, 697–700.
- 46 D. Noréus y L. Kihlberg. Twinning at the unit cell level in the low temperature phase of Mg_2NiH_4 studied by electron microscopy. *Journal of Less-Common Metals* 123, 1986, 233–239.
- 47 H. Blomqvist y D. Noréus. Mechanically reversible conductor–insulator transition in Mg_2NiH_4 . *Journal of Applied Physics* 91, 2002, 5141–5148.
- 48 H. Blomqvist, D. Noréus, O. Babushkin, F. Nion y E. Vourien. Structure and resistivity correlations in Mg_2NiH_4 studied with in situ X-ray diffraction. *Journal of Materials Science Letters* 22, 2003, 1487–1505.
- 49 N. Hanada, T. Ichikawa y H. Fujii. Catalytic Effect of Nanoparticle 3d-Transition Metals on Hydrogen Storage Properties in Magnesium Hydride MgH_2 Prepared by Mechanical Milling. *Journal of Physical Chemistry B* 109,2005, 7188–7194.
- 50 J. A. Puzkiel y F. C. Gennari. Reversible hydrogen storage in metal-doped $Mg-LiBH_4$ composites. *Scripta Materialia* 60, 2009, 667–670.
- 51 P. Zolliker, K. Yvon, J.D. Jorgensen y F.J. Rotella. Structural studies of the hydrogen storage material magnesium nickel hydride (Mg_2NiH_4): Monoclinic low-temperature structure. *Inorganic Chemistry* 25 (20), 1986, 3590-3593.
- 52 E. Rönnebro y D. Noréus. Surface sensitivity of Mg_2NiH_4 leading to a profound color change. *Applied Surface Science* 228,2004,115–119.
- 53 R. Martínez-Coronado, M. Retuerto y J. A. Alonso. Simplified mechano-synthesis procedure of Mg_2NiH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012, 4188–4193.
- 54 H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Noréus y T. Kijii. Competing stabilization mechanism in Mg_2NiH_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, 2002, 268-270.
- 55 J. Ren, H.L. Guo, J.Z. Yang, Z.F. Qin, J.Y. Lin y Z. Li. Insights into the mechanisms of CO_2 methanation on Ni (111) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science* 351,2015, 504-516.
- 56 P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas y A.C. Roger. Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today* 215, 2013, 201-207.

57 M. Li, H. Amari y A. C.van Veen. Metal-oxide interaction enhanced CO₂ activation in methanation over ceria supported nickel nanocrystallites. *Applied Catalysis B: Environmental* 239,2018, 27-35.

Capítulo 6. Estudio de la interacción entre MgH_2 y Li_2CO_3 , como portadores de H_2 y CO_2

Continuando con el estudio de alternativas experimentales para la reutilización de CO_2 como materia prima en diversos procesos industriales diversos, en este capítulo se estudió la interacción de MgH_2 y Li_2CO_3 como potenciales fuentes de H_2 y CO_2 , respectivamente. Aquí se valorizan las ventajas de almacenar gases combustibles (H_2) en un sólido y el reciclado de un residuo de la captura de CO_2 (Li_2CO_3).

Inicialmente, la reactividad del sistema MgH_2 - Li_2CO_3 fue analizada en condiciones mecanoquímicas utilizando cromatografía gaseosa, espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido. Luego, los resultados experimentales de conversión fueron ajustados con modelos teóricos para reacciones en el estado sólido, que junto a cálculos termodinámicos permitieron clarificar el mecanismo de reacción entre MgH_2 y Li_2CO_3 . Adicionalmente, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos, se realizaron ensayos con el mismo sistema de reacción, en condiciones termoquímicas a diferentes temperaturas y tiempos.

6.1 Introducción

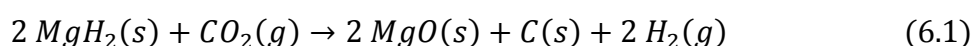
La utilización del CO_2 como materia prima para la síntesis de productos de valor como alcoholes, combustibles y polímeros, es una estrategia de remediación medioambiental atractiva. En la síntesis de combustibles a partir de CO_2 , el gas metano (CH_4) es un hidrocarburo de interés debido a sus propiedades fisicoquímicas. El metano presenta una elevada relación elemental de H/C, posee un calor gravimétrico (55,5 MJ/kg) mayor que el del butano (49,5 MJ/kg), diésel (44,8 MJ/kg) y metanol (22,7 MJ/kg) [1]. Además, este hidrocarburo presenta compatibilidad frente a la infraestructura actual para el almacenamiento y distribución de los hidrocarburos en las ciudades, haciendo del metano una fuente de energía alternativa. Por otra parte, se ha reportado que la adición de hidrógeno a metano resulta en una mezcla combustible con

propiedades mejoradas para su aplicación en sistemas estacionarios como calentadores, turbinas y calderas, o en sistemas móviles como motores de combustión interna y turbinas de gas [2, 3]. De hecho, los amplios límites de ignición y la velocidad de llama del H₂ tienen un impacto positivo, mejorando el valor de densidad de energía del gas natural en las condiciones de operación. Adicionalmente, las mezclas H₂/CH₄ permiten una reducción sustancial de las emisiones de CO₂. Estas mezclas enriquecidas en H₂ (hasta 20%) pueden distribuirse en las redes de gas de presiones medias o almacenarse bajo presión usando las tecnologías convencionales de almacenamiento de CH₄ sin modificaciones técnicas considerables [4].

En la búsqueda de métodos alternativos para la conversión de CO₂ mediante hidrogenación, en el Capítulo 5 presentamos el uso de hidruros complejos con función dual: portadores de hidrógeno y como especies catalíticas [5, 6]. En el sistema Mg₂FeH₆-CO₂ o Mg₂NiH₄-CO₂, la formación de CH₄ (metanación) es promovida por la presencia de Fe, Ni, y/o aleaciones de Mg-Ni formadas *in situ* durante la descomposición del hidruro, mientras que la conversión de CO₂ depende de la naturaleza química del hidruro, las condiciones experimentales y la relación molar H₂:CO₂. El mecanismo global para ambos hidruros incluye la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua seguida de la metanación de CO en presencia de vapor de agua. Sin embargo, en el caso de Mg₂NiH₄, la reducción directa de CO₂ usando hidruros como MgH₂/Mg₂NiH_x tiene un rol importante en todo el proceso. Luego, se ha observado que el refinamiento de la microestructura del Mg₂NiH₄ a la escala nanométrica modifica al mecanismo de metanación de CO₂ y ocurre por la adsorción de C y la gasificación directa del sólido hacia la formación de CH₄ [6].

En este contexto, el desarrollo de métodos simples para la conversión de CO₂ bajo condiciones suaves (presiones y temperaturas moderadas) es un tópico de interés en la comunidad científica. La síntesis mecanoquímica es considerada una tecnología simple, eficiente, barata, escalable, de bajo costo, y libre de solventes para la producción de compuestos químicos a temperatura ambiente [7,8]. La activación mecanoquímica de diferentes sólidos ha sido aplicada para promover el almacenamiento de CO_x y/o la conversión por diferentes reacciones gas-sólido [9, 10, 11, 12, 13]. Mulas y cols. [9] estudiaron la hidrogenación mecanoquímica de CO sobre catalizadores de FeCo y Mg₂Ni. Las transformaciones químicas fueron promovidas por el tratamiento mecánico en la

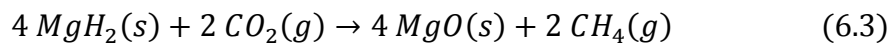
interfase del sistema gas-sólido en condiciones moderadas (a temperatura ambiente y presión atmosférica). La conversión de CO₂ en CH₄ utilizando el catalizador FeCo es similar a los valores correspondientes a las condiciones térmicas. Por otra parte, una investigación reciente [10], reporta la producción de CH₄ y otros hidrocarburos (etano, propano, butano y pentano) por molienda del mineral olivina ((Mg,Fe)₂SiO₄) y agua bajo una atmósfera de CO₂. La molienda mecánica de bolas de alta energía promueve la activación del sistema olivina-agua, libera H₂ y permite la hidrogenación de CO₂ *in situ* sobre catalizadores de base magnetita [11]. El mecanismo de todo el proceso es complejo, y presenta reacciones competitivas como la precipitación de fases de carbonato, las cuales dependen de la relación molar CO₂/H₂O. Estas investigaciones exhiben el potencial del procesamiento mecanoquímico para promover reacciones gas-sólido en presencia de catalizadores y en condiciones moderadas. En esta misma línea, dos investigaciones recientes reportan la conversión mecanoquímica del CO₂ para producir una mezcla de CH₄/H₂ utilizando hidruros metálicos (LiH, NaH, MgH₂ y CaH₂) como fuente de hidrógeno a temperatura ambiente y en ausencia de catalizadores. Dong y cols. [12] informan por primera vez, la formación de mezclas de CH₄/H₂ libres de CO_x por una reacción gas-sólido. La conversión de CH₄ alcanzada depende de la naturaleza del hidruro metálico, la velocidad y la duración de la molienda, y la presión inicial de CO₂. Por otra parte, la selectividad de la reacción depende de estos parámetros, detectando la formación de CO a altas relaciones molares de H₂:CO₂. Los resultados experimentales indican que el mecanismo de la reducción de CO₂ usando MgH₂ (o LiH) implica la producción de carbono amorfo seguida de la etapa de hidrogenación:



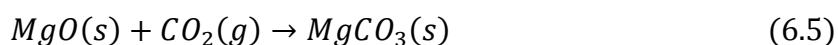
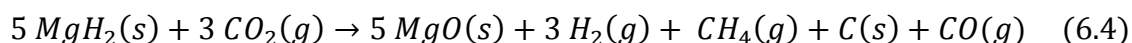
En estas condiciones, la reacción entre el C y el H₂ producido *in situ* durante el procesamiento mecánico conduce a la formación de CH₄.

Usando una estrategia similar, Pu y cols. [13] investigaron el efecto de diferentes relaciones molares de H₂:CO₂ sobre la eficiencia de conversión de CO₂ en CH₄ por la reducción mecanoquímica con hidruros metálicos (LiH, NaH, MgH₂ y CaH₂) a temperatura ambiente. De acuerdo, a la evidencia experimental dada por difracción de

rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y fotoelectrones de rayos X, el mecanismo de reacción propuesto para una relación molar H₂:CO₂ menor que 2:1 es:



Al aumentar la concentración de CO₂, se observa la formación de CO. Para la relación molar H₂:CO₂ de 7:5, los productos sólidos formados son MgO, MgCO₃ y C, siguiendo el siguiente mecanismo:



En general, LiH y MgH₂, contrariamente con NaH, favorecen la reducción de CO₂ y la formación de CH₄. Así, estas investigaciones demuestran que el mecanismo de la reducción de CO₂ por los hidruros metálicos depende de muchos factores como la relación H₂:CO₂ y la naturaleza del metal del hidruro.

Recientemente, Dong y cols. [14] estudiaron la interacción entre hidruros metálicos y carbonatos alcalinos como fuentes de H₂ y CO₂, respectivamente, a temperatura ambiente y sin catalizador. Este estudio evaluó la reactividad del sistema MH₂-MCO₃ (donde M: Mg o Ca) durante la molienda mecánica. Los autores reportan un método altamente selectivo para convertir CO₂ en mezclas de CH₄/H₂ libres de CO_x. Diferentes parámetros como largos tiempos de molienda de hasta 48 horas, altas velocidades (450-550 rpm) y una gran relación molar H₂:CO₂, promueven la formación de CH₄ como único hidrocarburo en los productos. El análisis de las fases gaseosa y sólida muestra que la reacción de metanación ocurre entre la liberación de H₂ desde el hidruro y el carbono amorfo producido por la reducción del carbonato. Este mecanismo de reacción es similar al propuesto por Pu et al. [13] durante la reducción de CO₂ por la vía mecanoquímica usando hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Basándonos en el conocimiento previo, el remplazo de los gases CO₂ e H₂ por un carbonato alcalino y un hidruro para lograr la reacción de metanación, presenta algunas ventajas. Desde el punto de vista de la manipulación de los materiales, los carbonatos inorgánicos son asequibles, abundantes, y fácilmente manipulables al aire. Como ventaja adicional, algunos carbonatos son el principal producto obtenido después de la

captura de CO₂ en absorbentes como Li₄SiO₄ o Na₂ZrO₃ [15-19], por lo que su uso como fuente de CO₂ podría permitir el reciclado de los materiales absorbentes degradados después de largos periodos de operación. Además, el uso de CO₂ y de H₂ como material almacenador facilita el transporte y el almacenamiento reduciendo costos y riesgos del trabajo a altas presiones. Finalmente, la reducción de carbonatos inorgánicos refuerza el objetivo de la reutilización del CO₂ como materia prima en otros procesos químicos [20-22]. Sin embargo, a pesar de los recientes aportes a la bibliografía, los sistemas basados en carbonatos livianos-hidruros han sido poco explorados.

En este capítulo, se profundizará en el estudio del uso de MgH₂ y de Li₂CO₃ como fuentes portables de H₂ y de CO₂, respectivamente, para la producción de hidrocarburos mediante un procesamiento mecanoquímico a temperatura ambiente y sin la utilización de catalizadores. Luego, los resultados obtenidos serán comparados con la evaluación del sistema MgH₂-Li₂CO₃ bajo condiciones termoquímicas.

6.2 Estudio del comportamiento mecanoquímico del sistema MgH₂-Li₂CO₃

Se prepararon mezclas con diferentes relaciones molares MgH₂:Li₂CO₃ de 4:1 y 2:1, las cuales fueron procesadas mediante molienda mecánica de bolas utilizando un molino de alta energía SPEX 8000M. Las condiciones de molienda consideradas fueron: una cámara y medio de molienda (bolas) de acero inoxidable, relación masa de bolas a masa de polvo de 4 a 1, temperatura ambiente, una presión interna de argón de 0,98 atm, y velocidades de rotación de 750, 875, 925 y 1000 rpm. La molienda se realizó deteniendo el funcionamiento del molino cada 5 minutos, evitando de esta manera, el incremento de la temperatura de la cámara de molienda y de la mezcla. Debido a la sensibilidad al aire del reactivo MgH₂, todos los materiales fueron manipulados en una caja de guantes con control de los niveles de oxígeno y de agua (por debajo de 1 ppm).

6.2.1 Evolución de la fase gaseosa durante la molienda mecánica de 4MgH₂-Li₂CO₃

Al analizar los productos gaseosos formados durante la molienda de la mezcla 4MgH₂:Li₂CO₃ a diferentes tiempos, se identificaron hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y cantidades menores de otros hidrocarburos (como etileno y acetileno). La técnica empleada fue la cromatografía de gases con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de llama (FID). Luego, para la cuantificación de las especies gaseosas a diferentes tiempos de molienda se utilizaron mezclas de gases estándares adecuadas. La conversión (α) de los productos gaseosos H₂ y CH₄ se determinó según las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CO_2}} \quad (6.6)$$

$$\alpha_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{MgH_2}} \quad (6.7)$$

donde son: n_{CH_4} , moles de CH₄ formados; n_{CO_2} , moles de CO₂ provistos por Li₂CO₃; n_{H_2} , moles de H₂ formados, y n_{MgH_2} , moles de MgH₂ de partida.

Para cortos tiempos de molienda del sistema 4MgH₂-Li₂CO₃, independientemente de la velocidad de rotación, el principal producto formado es CH₄ e H₂ (Figs. 6.1 A y B, respectivamente). En condiciones de alta energía (a 1000 rpm), se promueve la formación de otros hidrocarburos como etileno (C₂H₄) y acetileno (C₂H₂). La concentración de estos últimos es menor al 1% v/v para todas las velocidades de rotación. La presencia de CO₂ o CO en la fase gaseosa no fue detectada en ninguna condición experimental.

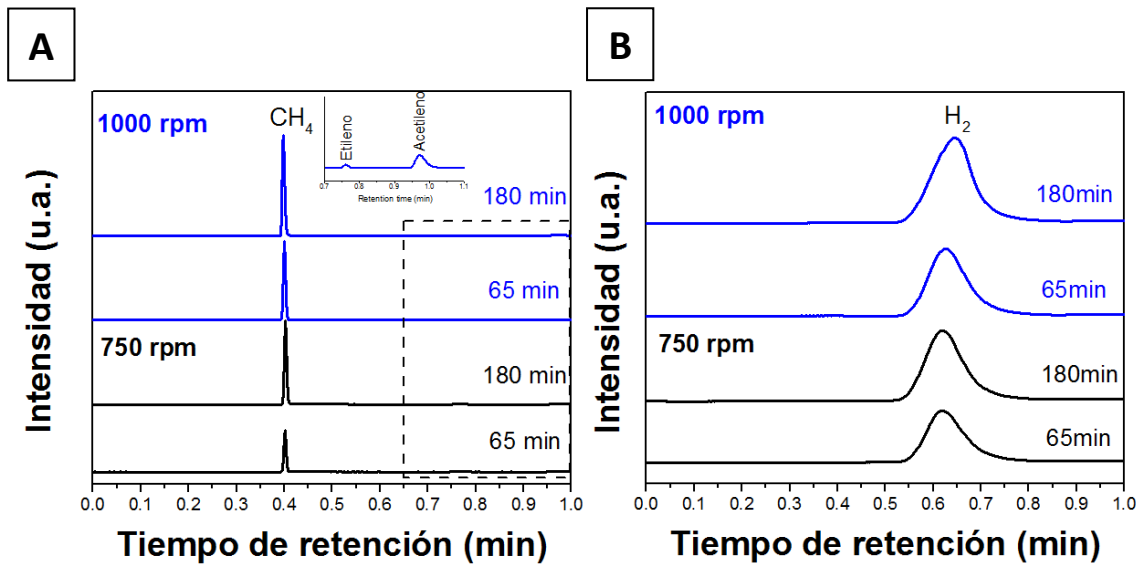


Figura 6.1. Cromatogramas del sistema 4MgH₂-Li₂CO₃ para CH₄ (A) y H₂ (B) a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación

La evolución de los moles de CH₄ e H₂ como función del tiempo de molienda a diferentes velocidades (Fig. 2 A y B, respectivamente) muestra que la cantidad de cada gas aumenta con ambos parámetros. Las curvas para CH₄ presentan una dependencia cuadrática con el tiempo de molienda, mientras que los moles de H₂ crecen siguiendo una tendencia lineal desde el comienzo del procesamiento mecánico. En ambos casos, los moles de H₂ formados a un tiempo y velocidad de rotación fijos son al menos dos veces el número de moles detectados de CH₄.

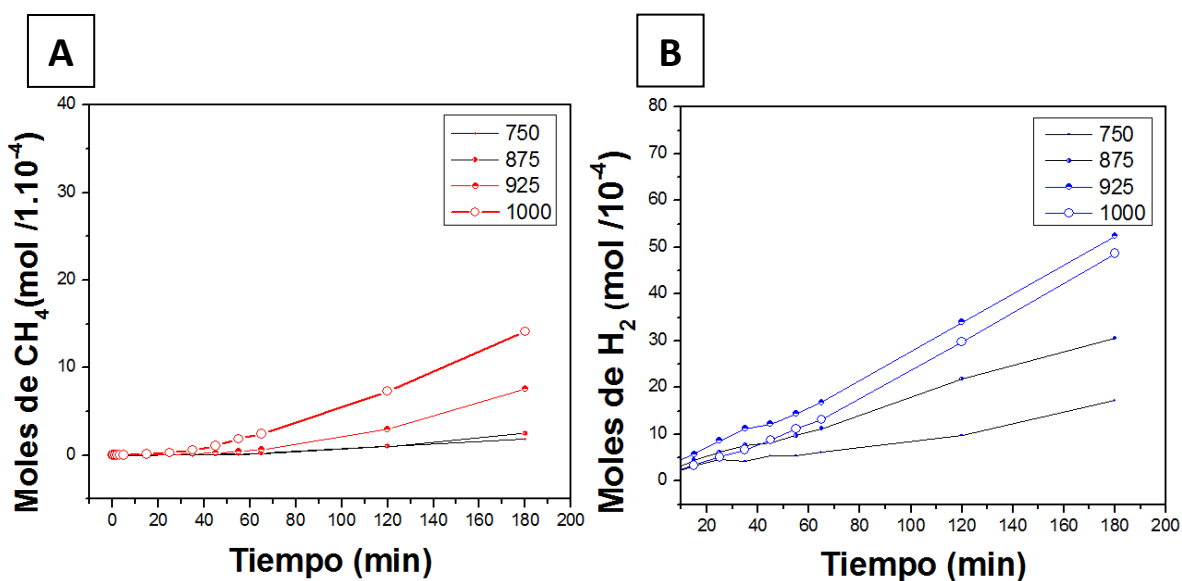


Figura 6.2. Cromatogramas del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ para CH_4 (A) y H_2 (B) a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación

6.2.2 Estudio estructural y morfológico de los productos sólidos después de la reacción mecanoquímica

La caracterización de los sólidos a diferentes tiempos de molienda fue realizada por difracción de rayos X, utilizando una celda especial para evitar el deterioro al aire de las muestras. Además, utilizando la ecuación de Scherrer (§ 2.2.1.1) se calculó el tamaño de cristalita de las fases identificadas considerando la reflexión de mayor intensidad: MgH_2 (2θ : $27,9^\circ$), Li_2CO_3 (2θ : $21,3^\circ$), MgO (2θ : $42,9^\circ$) y Mg (2θ : $36,6^\circ$).

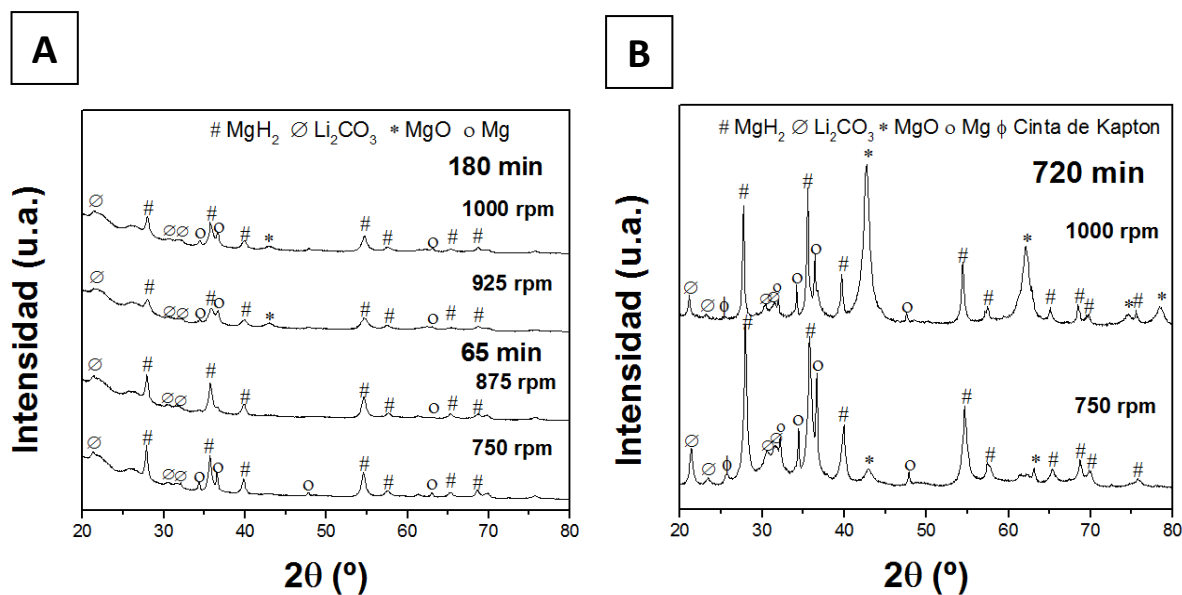


Figura 6.3. Difractogramas de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ a diferentes tiempos de molienda (A) y velocidades de rotación (B)

Para todos los tiempos de molienda, en la Fig. 6.3, se observa el ensanchamiento de los picos debido a los cambios en la microestructura inducidos durante el procesamiento mecánico. Independientemente del tiempo de molienda y de la velocidad de rotación, se identifica un remanente de MgH_2 y Li_2CO_3 , y de Mg libre durante el procesamiento mecánico (Fig. 6.3 A). A altas velocidades de rotación como 925 rpm, es posible reconocer las reflexiones más intensas de MgO a $42,9^\circ$ y $62,31^\circ$. La formación progresiva de MgO es confirmada al alcanzar 1000 rpm (Fig. 6.3 B), junto con MgH_2 y Li_2CO_3 indicando una transformación incompleta incluso en condiciones altamente energéticas.

Respecto al tamaño de cristalita de los reactivos y de los productos obtenidos por la molienda mecánica se muestran en la Tabla 6.1. Los valores evidencian la tendencia del tamaño de grano a decrecer con el tiempo y la velocidad de rotación para los reactivos MgH_2 , Li_2CO_3 y las especies asociadas como Mg libre. Por otra parte, la cristalita de MgO muestra un incremento durante la molienda probablemente debido a su cristalización parcial durante el procesamiento mecánico.

Tabla 6.1. Tamaño de grano en función de la velocidad de rotación

Velocidad de rotación a 65 min	Tamaño de cristalita (nm)				
	MgH ₂	Li ₂ CO ₃	Mg	MgO	Mg(OH) ₂
0 rpm	49	47	67	-----	185
750 rpm	23	14	46	-----	-----
875 rpm	17	11	31	7	-----
1000 rpm	14	9	27	9	-----

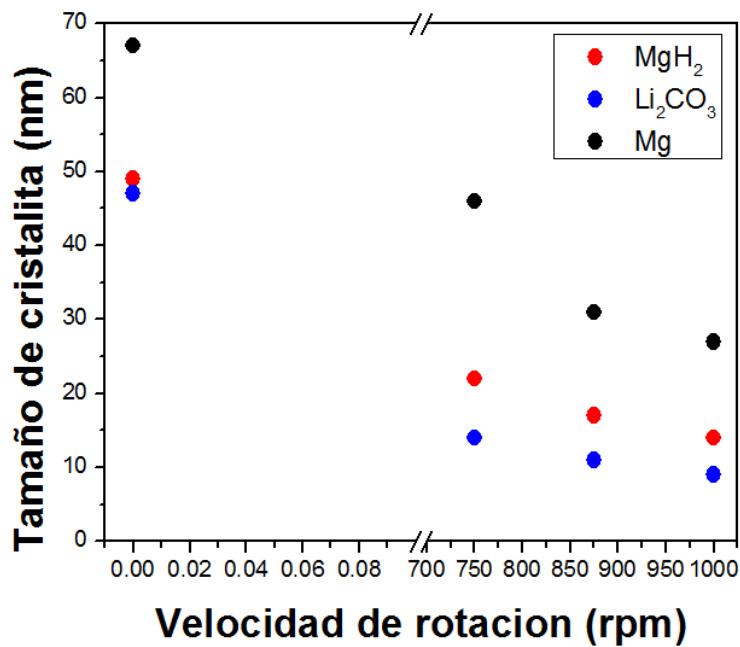


Figura 6.4. Tamaño de cristalita de las fases cristalinas identificadas a diferentes tiempos y velocidades de rotación

Por otra parte, considerando que el valor de área del pico en la reflexión principal de cada fase cristalina es proporcional a la cantidad de cada fase cristalina en la muestra, es posible estimar la proporción de una fase X respecto a las demás fases con contenido de Mg (MgH₂, Mg y MgO). Para ello, se utilizó la siguiente ecuación:

$$P_X = \frac{P_X}{I_{MgH_2} + I_{Mg} + I_{MgO}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

Donde X es la especie de interés e I es la intensidad integrada de la reflexión más intensa de cada una de las fases cristalinas. Las cantidades relativas de cada fase se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Proporción de las fases cristalinas de base Mg identificadas en cada muestra

Tiempo (min)	Velocidad de rotación					
	750 rpm			1000 rpm		
	Proporción de fases (%)					
	MgH ₂	Mg	MgO	MgH ₂	Mg	MgO
0 min	88	11	-----	88	11	-----
65 min	65	34	1	21	12	65
720 min	68	21	11	13	15	71

Las muestras sólidas después de 720 minutos de molienda a 750 y 1000 rpm, fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Fig. 6.5) y Raman (Fig. 6.6). La Fig. 6.5 confirma la presencia de Li₂CO₃ en ambas muestras en concordancia con los resultados de difracción de rayos X. Las bandas de infrarrojo observadas y atribuidas al carbonato se localizan en 867, 1503, 1437 cm⁻¹ (debidas a las vibraciones asimétricas por el aleteo y elongación del carbonato), junto a una pequeña banda en 1088 cm⁻¹ (debido a vibraciones simétricas por la elongación del enlace) [23]. La banda en 3677cm⁻¹ es atribuida a OH⁻ sobre Li⁺ debido a la hidroxilación parcial de la muestra. La presencia de estos grupos puede deberse a la reacción entre Li₂O con la humedad del aire de acuerdo con otros trabajos [24]. No se observa la hidroxilación del MgO, lo que puede confirmarse por la ausencia señal en 3699 cm⁻¹ dada por la vibración correspondiente al estiramiento del enlace [25]. Además, estos resultados están en concordancia con el mínimo en la energía libre de Gibbs estándar obtenida en la hidrólisis de Li₂O (-88,1 kJ/mol) en comparación con MgO (-35,7 kJ/mol) a temperatura ambiente, sugiriendo que el Li₂O reacciona más favorablemente con H₂O desde el punto de vista termodinámico.

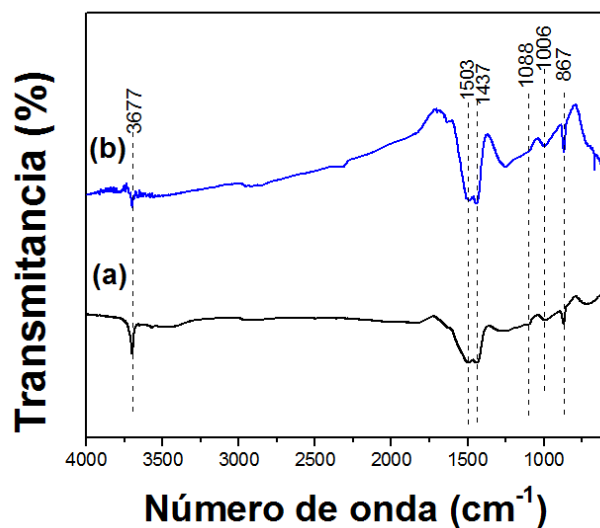


Figura 6.5. Espectros de infrarrojo de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ después de la molienda a 750 rpm (a) y 1000 rpm (b) durante 720 min

Las mediciones con espectroscopia Raman (Fig. 6.6) fueron realizadas para determinar la presencia de carbono en las muestras sólidas. Los espectros muestran la ausencia de las bandas G y D en la región entre 1600 y 1350 cm^{-1} , la cual se atribuye al grafito y a los defectos en sólidos carbonáceos, respectivamente [26].

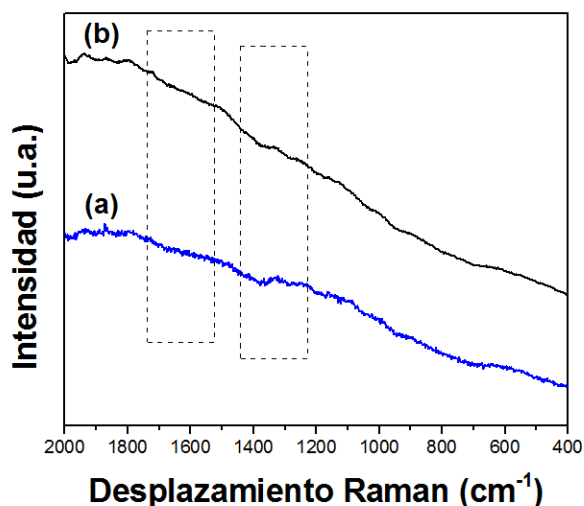


Figura 6.6. Espectros Raman de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ después de la molienda a 750 rpm (a) y 1000 rpm (b) durante 720 min

La caracterización morfológica de los reactivos de partida (Fig. 6.7) revela una distribución uniforme de los aglomerados de MgH_2 con un tamaño promedio de partículas de $180 \mu\text{m}$, mientras que el reactivo Li_2CO_3 presenta una distribución amplia de tamaños entre 60 y $700 \mu\text{m}$. En ambos casos, los aglomerados presentan bordes rectos, con una separación parcial de los aglomerados para el caso de Li_2CO_3 . Luego, la molienda mecánica del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ introduce modificaciones relevantes en la microestructura de los materiales de partida como la formación de aglomerados que van desde 40 a $60 \mu\text{m}$. La mezcla molida de $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ a 750rpm por 65 y 720 minutos presenta aglomerados de partículas. La superficie de cada aglomerado fue caracterizada mediante un mapeo composicional por EDS, evidenciando una distribución uniforme de Mg, O y C debido a un buen mezclado de los materiales precursores. En particular, después de 65 minutos de molienda (Fig. 6.8 A), se observan partículas de aspecto liso con una composición química correspondiente a Mg. A largos tiempos de molienda (720 minutos) se favorece la uniformidad de todos los elementos con tamaños pequeños como $1 \mu\text{m}$ (Fig. 6.8 B).

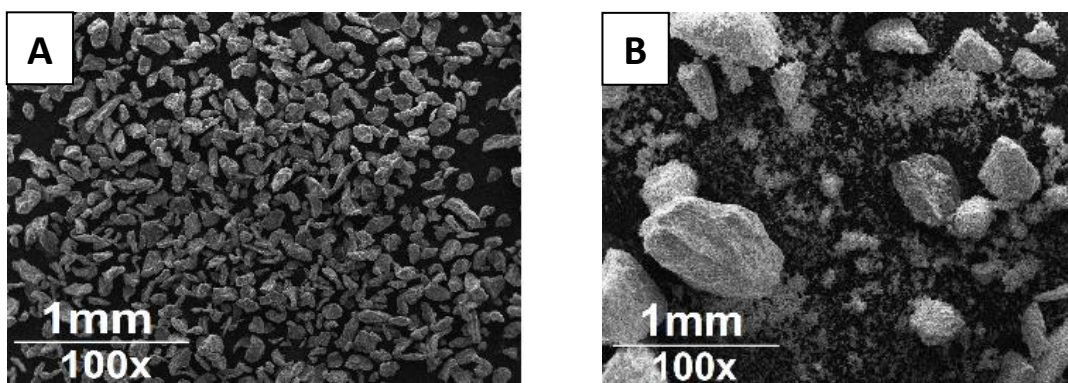


Figura 6.7. Micrografías de los reactivos de partida MgH_2 (A) y Li_2CO_3 (B) antes de la molienda mecánica

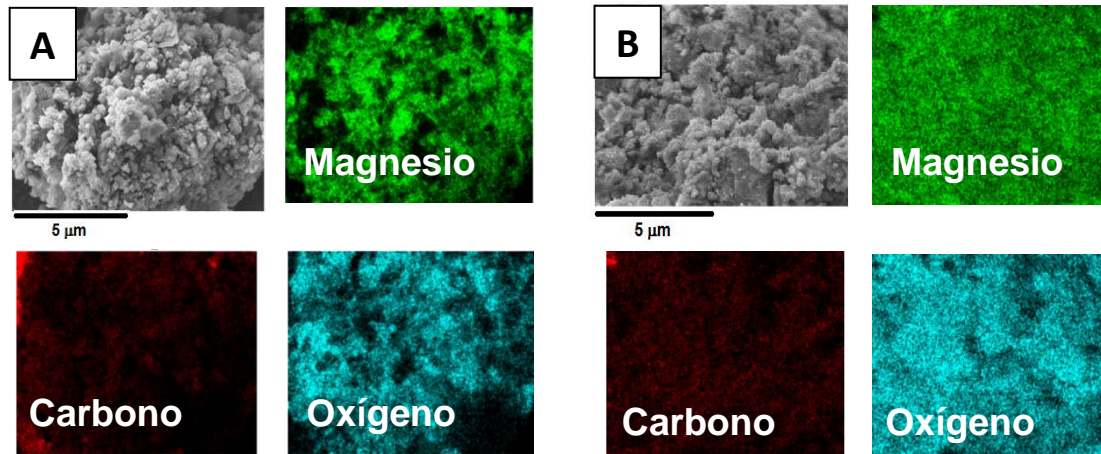


Figura 6.8. Micrografías y mapeo composicional del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ a 65 min (A) y 720 min (B) de molienda mecánica

6.2.3 Análisis del efecto de la relación molar $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ en la reacción

Para estudiar la influencia de la relación molar $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ en la reactividad del sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$, se eligió la condición más energética (1000 rpm) para comparar la cantidad de gases producida con el tiempo de molienda (Fig. 6.9 y Tabla 6.3). La forma de las curvas para CH_4 e H_2 para $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ de 4:1 y 2:1 es similar. De hecho, la cantidad de H_2 (detectada en la fase gaseosa) crece con el incremento de la relación molar $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ y no tiene un efecto claro en los moles formados de CH_4 . Esto sugiere que el mecanismo controlante del proceso global es el mismo independientemente de la relación molar inicial.

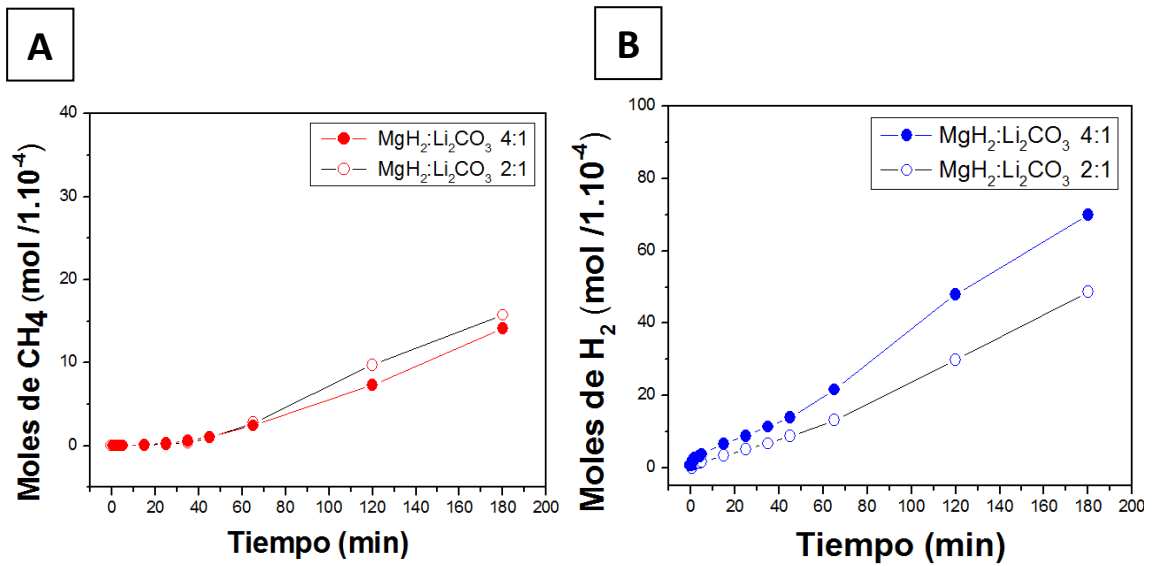


Figura 6.9. Moles de CH₄ (A) e H₂ (B) formados en función del tiempo a diferentes relaciones molares MgH₂: Li₂CO₃

6.2.4 Estudio de la cinética y el mecanismo de reacción

Para analizar el mecanismo controlante de la reacción entre MgH₂ y Li₂CO₃ durante el procesamiento mecanoquímico se utilizaron los valores de conversión α (Fig. 6.10).

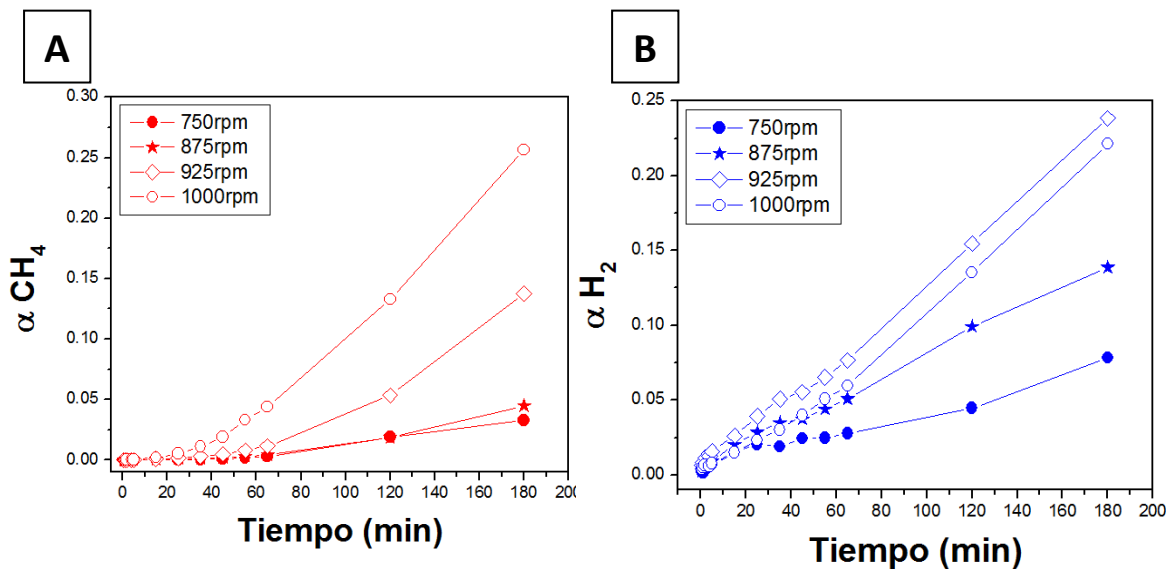


Figura 6.10. Conversión para CH₄ e H₂ a diferentes tiempos de molienda y velocidades de rotación

Los resultados experimentales fueron ajustados usando diferentes modelos teóricos (Tabla 6.3). Para ello se emplearon, funciones linealizadas desarrolladas para reacciones en estado sólido, tales como los modelos de Avrami-Erofeyev, Ley de Potencia y de Difusión. Estos modelos asumen que la reacción en estado sólido ocurre en una sólo etapa. Sin embargo, en muchos casos, pueden observarse experimentalmente fases intermediarias, indicando un mecanismo de reacción complejo.

Tabla 6.3. Modelos teóricos utilizados para el ajuste de los datos experimentales de CH₄ y H₂.

Modelo	Forma Integral $g(\alpha)=kt$
Modelos de Nucleación	
Ley de Potencia (P2)	$\alpha^{1/2}$
Ley de Potencia (P3)	$\alpha^{1/3}$
Ley de Potencia (P4)	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Modelos de Contracción Geométrica	
Área contráctil (R2)	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Volumen contráctil (R3)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Modelos de Difusión	
Difusión 1D (D1)	α^2
Difusión 2D (D2)	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
Difusión 3D-Jander equation (D3)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Reacción de orden cero	
Orden cero (F0)	α
1º orden (F1)	$-\ln(1-\alpha)$
2º orden (F2)	$(1-\alpha)^{-1}-1$
3º orden (F3)	$0,5[(1-\alpha)^{-2}-1]$

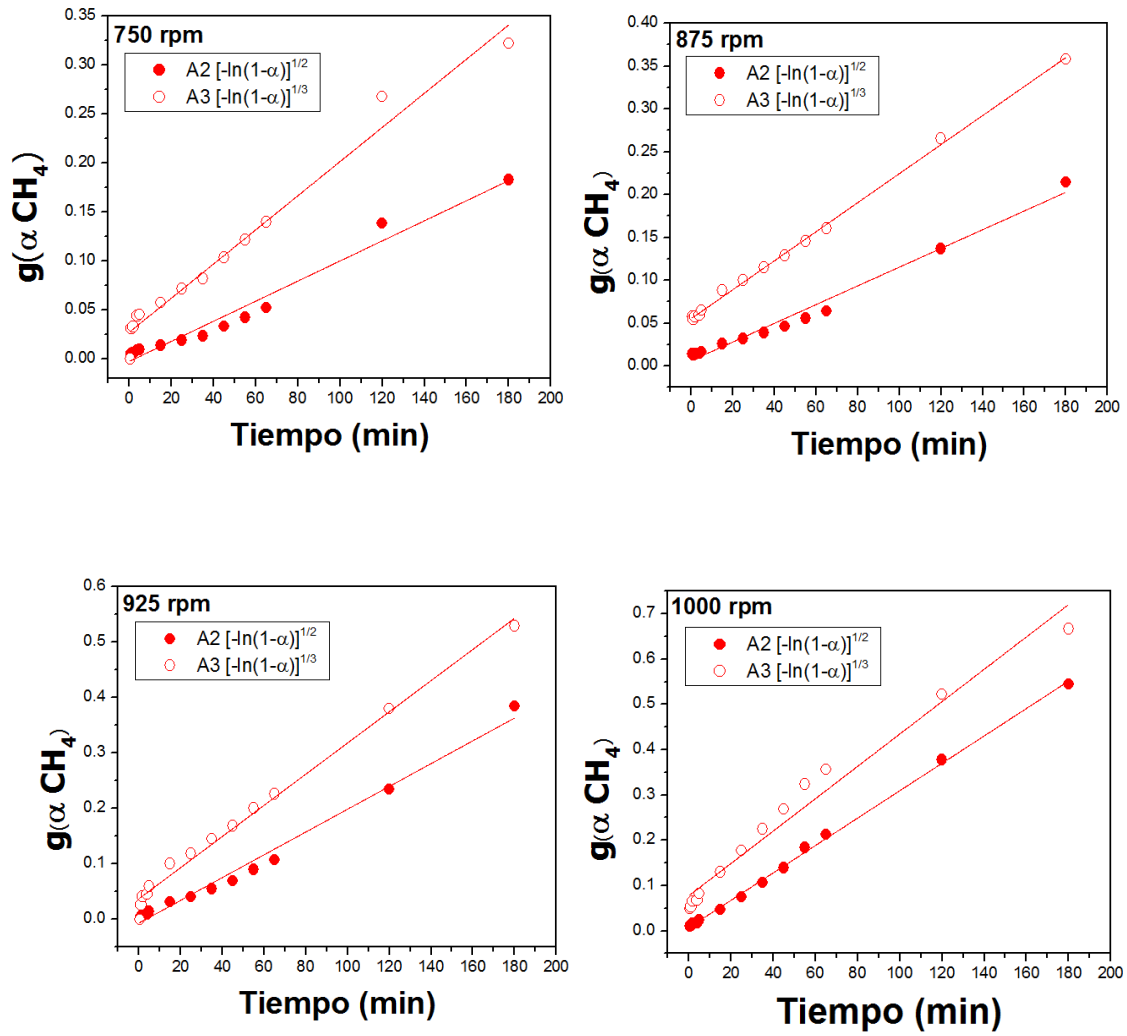


Figura 6.11. Ajuste de los datos experimentales para CH₄ usando los modelos de Avrami-Erofeyev

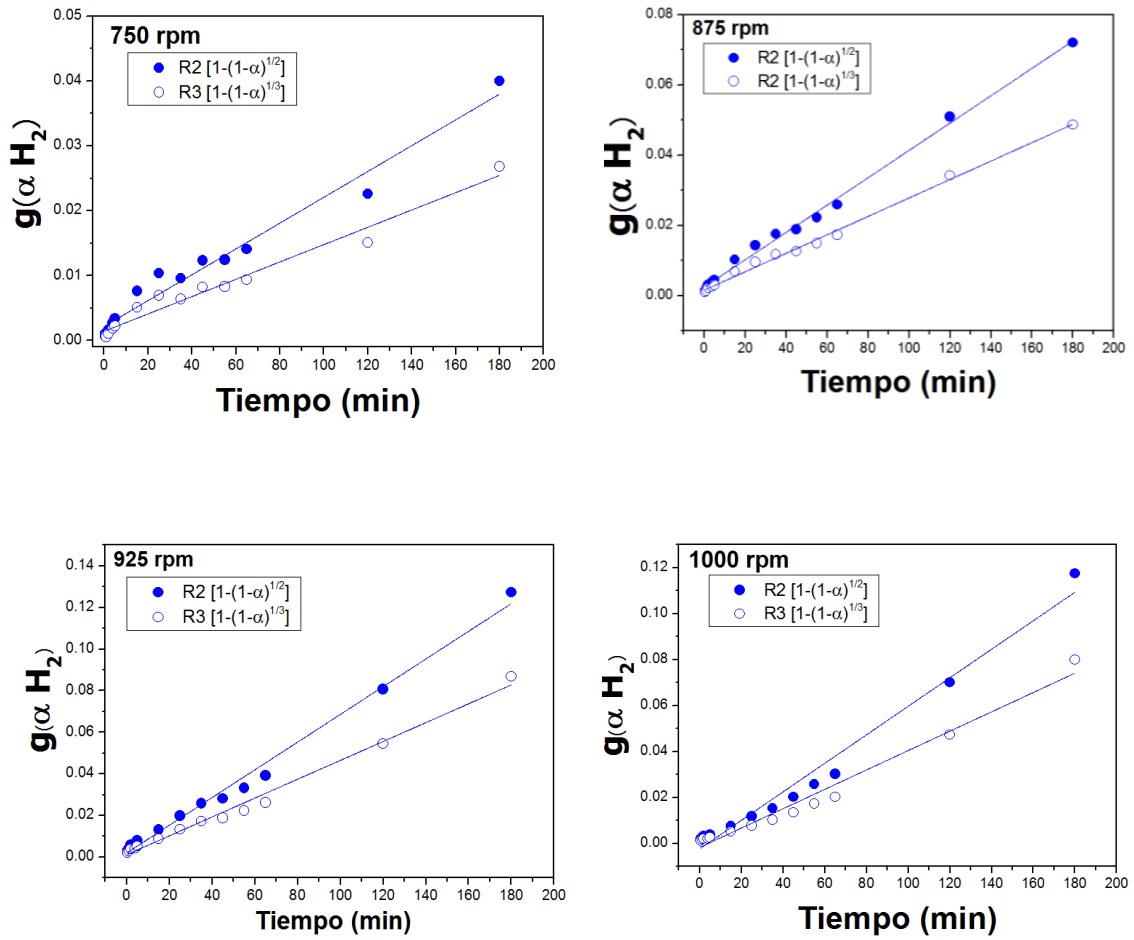


Figura 6.12. Ajuste de los datos experimentales para H_2 usando los modelos contracción geométrica

En este análisis, el valor R^2 (coeficiente de correlación cuadrado) fue elegido como parámetro para establecer la bondad del ajuste. En la Fig. 6.13 se muestran los valores R^2 obtenidos ajustando los datos experimentales en todo el rango de tiempo (hasta 180 minutos) para cada modelo propuesto por Flanagan y cols. [27]. De esta figura es posible deducir que el mecanismo controlante para la producción de cada gas es diferente. Los valores de α para CH_4 se ajustan bien con modelos de nucleación como los de Avrami-Erofeyev y Ley de Potencia, con un R^2 entre 0,97 y 0,998. Sin embargo, la Ley de Potencia es un modelo numérico sin una asociación específica con el mecanismo físico. Por otra parte, para el modelo de Avrami-Erofeyev, su exponente describe la viabilidad de la nucleación y usualmente, proporciona información acerca de la etapa limitante de la velocidad y la dimensionalidad del proceso de crecimiento.

Para el H_2 , los valores de α ajustan bien con los modelos de contracción geométrica (R2 y R3) con un R^2 promedio de 0,995. Estos modelos asumen que la nucleación ocurre rápidamente en la superficie de la partícula y que todas las partículas son equivalentes en tamaño y forma. La reacción es usualmente controlada por la reacción en la interfase avanzando hacia el centro de las partículas.

Los valores de la constante de velocidad como función de la velocidad de rotación obtenidas de la Fig. 6.13 se presentan en la Tabla 6.4. La tendencia muestra que la constante de velocidad para cada modelo aumenta con la velocidad de rotación, mostrando una mejora en las condiciones de producción de CH_4 y H_2 .

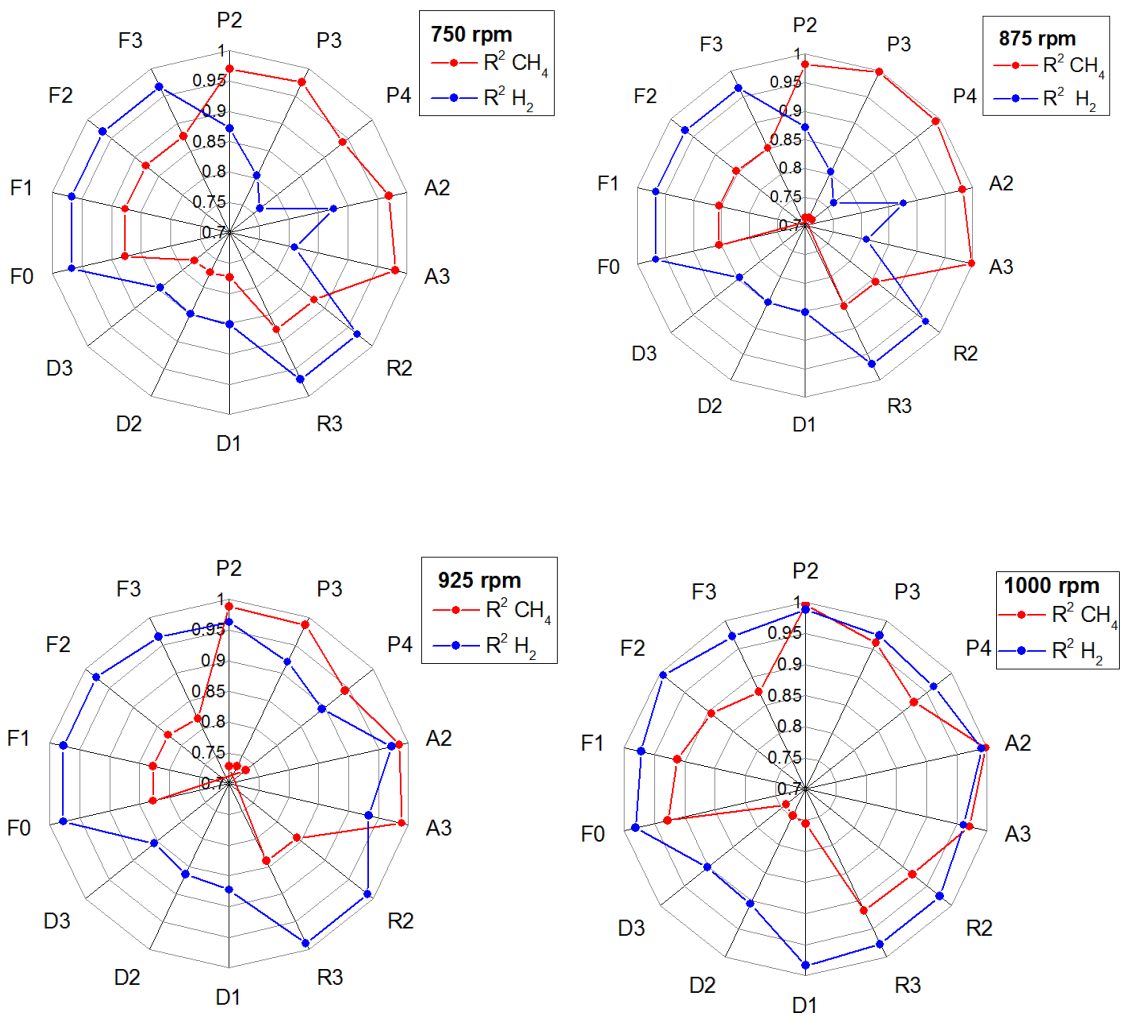


Figura 6.13. R^2 para CH_4 e H_2 a diferentes velocidades de rotación para diferentes ajustes

Tabla 6.4. Constantes de velocidad para CH₄ e H₂ usando el modelo de Avrami-Erofeyev y modelos de contracción geométrica, respectivamente

Velocidad de rotación	Constante de velocidad	Constante de velocidad
	para datos de CH ₄	para datos de H ₂
750 rpm	1,66 .10 ⁻⁵ (A2)	3,3 .10 ⁻⁶ (R2)
	3,33 .10 ⁻⁵ (A3)	2,21 .10 ⁻⁶ (R3)
875 rpm	1,66 .10 ⁻⁵ (A2)	4,8 .10 ⁻⁶ (R2)
	3,33 .10 ⁻⁵ (A3)	4,37.10 ⁻⁶ (R3)
925 rpm	3,33 .10 ⁻⁵ (A2)	1,11 .10 ⁻⁵ (R2)
	5,10 .10 ⁻⁵ (A3)	7,55 .10 ⁻⁵ (R3)
1000 rpm	5,10 .10 ⁻⁵ (A2)	1,0 .10 ⁻⁵ (R2)
	6,67 .10 ⁻⁵ (A3)	7,03 .10 ⁻⁵ (R3)

Para la reacción entre MgH₂ y Li₂CO₃ a temperatura ambiente y promovida por molienda mecánica, se realizaron cálculos termodinámicos (Fig. 6.14) como función de la presión utilizando herramientas de software (§ 2.2.9). Dadas las especies químicas de partida, el software determina la composición para el mínimo de energía libre estándar de Gibbs ΔG° a temperatura constante. Para los cálculos se consideraron las siguientes relaciones molares iniciales 4MgH₂:1Li₂CO₃; 2MgH₂:1Li₂CO₃; 3,64MgH₂:1Li₂CO₃:0,36 Mg y 1,82MgH₂:1Li₂CO₃:0,18Mg, teniendo en cuenta los reactivos de partida utilizados. Para este sistema se tuvieron en cuenta las siguientes especies químicas: Ar(g), CO₂(g), H₂(g), CO(g), O₂(g), CH₄(g), C₂H₄(g), C₂H₂(g), C₂H₆(g), H₂O(g), Li₂O(s), LiOH(s), Li₂CO₃(s), Li₂C₂(s), MgH₂(s), Mg(s), MgO(s), Mg(OH)₂(s), MgCO₃(s) y C(s).

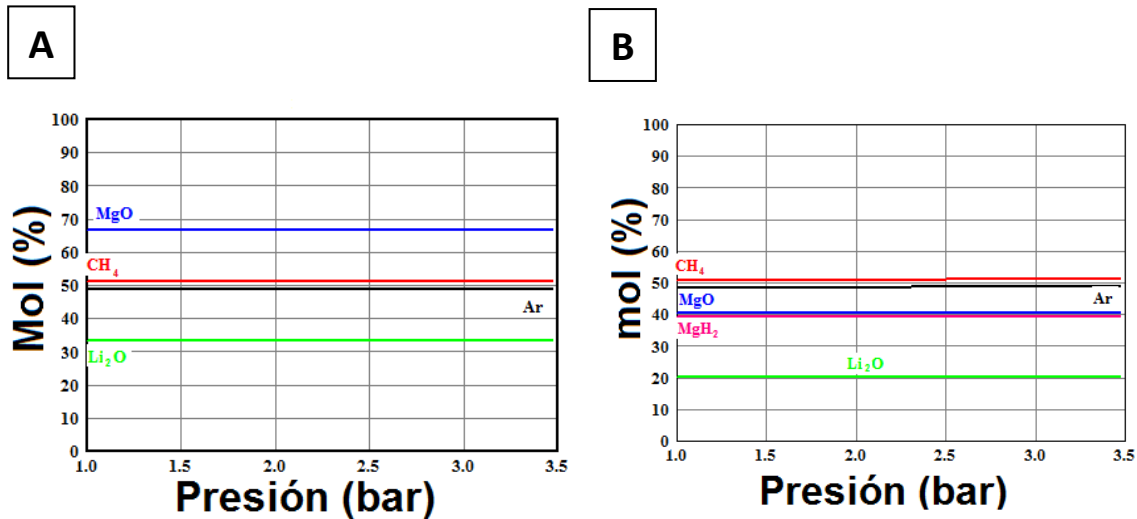
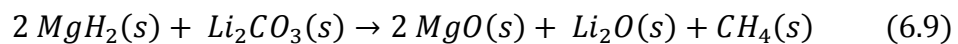


Figura 6.14. Composición de equilibrio como función de la presión de 2MgH₂:1Li₂CO₃ (A) y 4MgH₂:1Li₂CO₃ (B)

Las gráficas obtenidas muestran la composición en el equilibrio de las especies gaseosas y sólidas como función de la presión a temperatura ambiente. Resultados similares fueron obtenidos para las dos relaciones molares MgH₂:Li₂CO₃ (Fig. 6.14). Se observa que MgO y Li₂O son especies estables en la fase condensada en todo el rango de presiones estudiado, mientras que CH₄ aparece como única nueva especie en la fase gaseosa. La composición en el equilibrio para esas especies es constante independientemente de la presión total en el sistema a temperatura ambiente. Para el sistema 2MgH₂:Li₂CO₃, se predice la oxidación completa del MgH₂ a MgO, mientras que para 4MgH₂:Li₂CO₃, queda MgH₂ remanente sin reaccionar. La reacción global basada en los cálculos termodinámicos para la relación molar 2MgH₂:Li₂CO₃ puede expresarse como:



En el caso de la relación molar 4MgH₂:Li₂CO₃, se espera que 2 moles de hidruro permanezcan sin reaccionar en la fase sólida. Para los cálculos termodinámicos realizados considerando que la mezcla inicial de MgH₂-Li₂CO₃ contiene una relación molar menor que 2:1 o 4:1 debido a la descomposición parcial de MgH₂ en Mg en la mezcla de partida (Fig. 6.15 A y B), la formación de C y Li₂C₂ es predicha. Sin embargo, esto no es confirmado por las mediciones Raman.

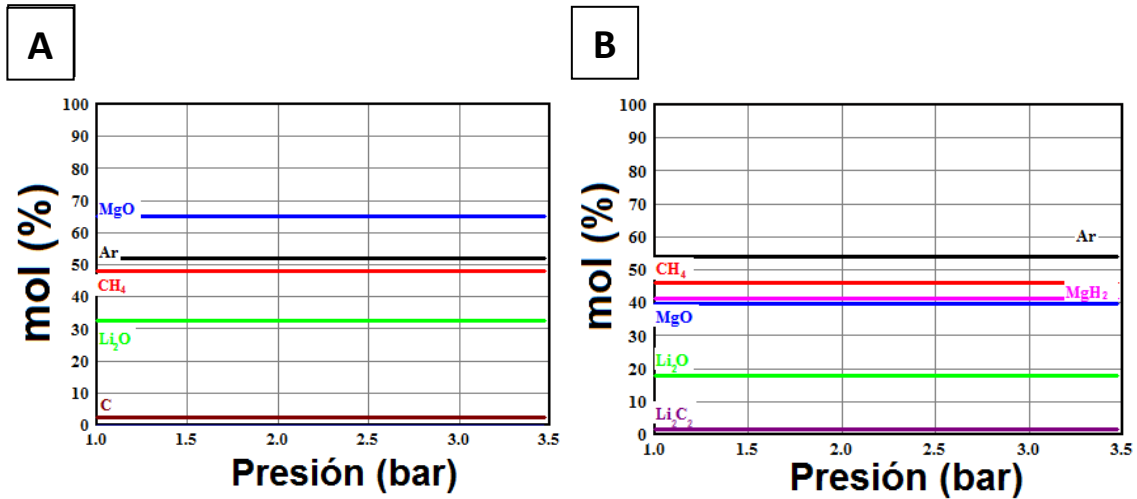


Figura 6.15. Composición de equilibrio como función de la presión de 1,82MgH₂:Li₂CO₃:0,18Mg (A) y 3,64MgH₂:Li₂CO₃:0,36Mg (B) (1 bar= 0,987 atm)

La formación de H₂ en la fase gaseosa no es predicha en los cálculos termodinámicos independientemente de la relación molar inicial considerada. La detección de este gas durante la molienda en la mezcla MgH₂-Li₂CO₃ puede tener restricciones cinéticas operando sobre el sistema de reacción, las cuales dificultan el consumo de H₂ para formar CH₄. De hecho, la cantidad de H₂ disponible en la fase gaseosa excede la cantidad necesaria para formar CH₄, sugiriendo que la disponibilidad no es un factor limitante. La molienda de MgH₂ puro (Fig. 6.16) en las mismas condiciones mecanoquímicas aplicadas con la mezcla MgH₂-Li₂CO₃, demuestra que el H₂ se forma a partir de la descomposición directa de MgH₂ (ecuación 6.10).

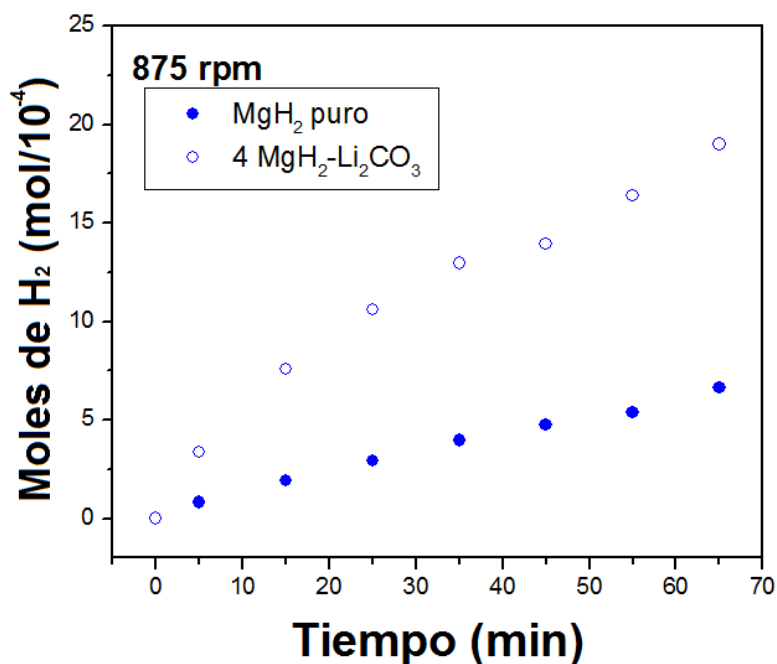
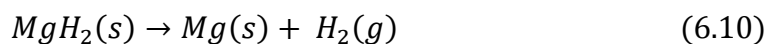


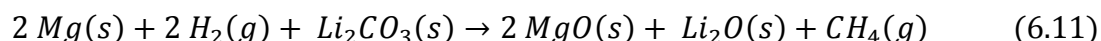
Figura 6.16. Moles de H₂ formados durante la molienda a 875 rpm de la mezcla 4MgH₂-Li₂CO₃ y MgH₂



Además, cuando el hidruro es molido simultáneamente con el carbonato, la liberación de H₂ es promovida desde el comienzo de la reacción. Una posible explicación, es que la presencia de una segunda fase con diferentes propiedades mecánicas (como el Li₂CO₃) modifica las condiciones de molienda, afectando a la transferencia de energía durante la fractura y el trabajo en frío actuando sobre los polvos. Otra explicación es que la presencia del carbonato podría modificar la estabilidad del hidruro por oxidación superficial, favoreciendo su descomposición. Por otra parte, no hay evidencia de la formación de CO y CO₂ a partir de la molienda de Li₂CO₃ puro en las mismas condiciones.

La ecuación 6.10 explica la presencia de H₂ detectada por cromatografía gaseosa, a pesar de no ser predicha por los cálculos termodinámicos. Como ya se indicó, la cantidad de H₂ formado excede al menos en un factor 2 la correspondiente para CH₄. De acuerdo a los estudios cinéticos, la liberación de H₂ es controlada por una reacción en la interface

entre MgH₂/Mg o MgH₂/MgO. La formación de Mg por la reacción (6.10) permite la reacción con Li₂CO₃ para formar CH₄ en un ambiente rico en H₂:



La reacción anterior es favorecida termodinámicamente a temperatura ambiente [28]. La combinación de las reacciones 6.10 y 6.11 resulta en la reacción global 6.9, predicha por los cálculos termodinámicos. Considerando que la constante de velocidad para el volumen contráctil es proporcional a la constante de velocidad de la reacción interfacial controlante e inversamente proporcional a las dimensiones de la partícula [29], el incremento en la constante de velocidad con la velocidad de rotación durante la molienda (Tabla 6.4) puede atribuirse al incremento en el refinamiento microestructural de las fases de base Mg (Figs. 6.4 y 6.8).

Considerando que la reacción 6.10 es un proceso rápido y que no es la etapa controlante de la reacción global, las reacciones 6.9 y 6.10 podrían ocurrir simultáneamente para producir CH₄. El cambio en las cantidades relativas de MgH₂ y Mg (Tabla 6.2) con el tiempo de molienda a 750 rpm y 1000 rpm muestra que la cantidad de MgH₂ disminuye, mientras que la cantidad de Mg aumenta. Este comportamiento demuestra que la reacción 6.10 ocurre, justificando la detección de H₂ en la fase gaseosa y el incremento en la cantidad relativa de Mg con el tiempo de molienda. Además, la cantidad de MgH₂ disminuye debido al consumo del hidruro por la reacción directa 6.9 o de la combinación de 6.10 y 6.11. La formación de CH₄ parece estar restringida cinéticamente por la alta estabilidad observada en Li₂CO₃ bajo el procesamiento mecánico. De hecho, los datos experimentales evidencian la ausencia de CO₂ y CO en la fase gaseosa como fuente de carbono. Por otro lado, no hay otras fuentes alternativas de carbono en la fase sólida como carbono amorfo o Li₂C₂. Las restricciones cinéticas para la producción de CH₄ involucran la formación de Li₂O y MgO por la reacción 6.9 o 6.11. La transferencia de los átomos de oxígeno desde Li₂CO₃ hacia dos tipos de óxidos es necesaria y puede ser la etapa controlante de la velocidad. En este contexto, los modelos de nucleación y crecimiento son adecuados para describir el mecanismo de la reacción.

En esta sección, los resultados experimentales obtenidos demuestran que Li₂CO₃ y MgH₂ pueden ser utilizados como fuente de CO₂ y H₂ para la producción de mezclas de

CH₄/H₂ a temperatura ambiente y mediante un procesamiento mecanoquímico. Además, del ajuste de los datos experimentales de conversión de H₂ y CH₄, se concluye que el modelo teórico que mejor ajusta la evolución de CH₄ es el modelo de Avrami-Erofeyev, mientras que para H₂, el modelo de contracción volumétrica ajusta bien con los datos experimentales.

6.3 Estudio del comportamiento termoquímico del sistema MgH₂-Li₂CO₃

Las mezclas de reactivos MgH₂:Li₂CO₃ con diferentes composiciones molares (4:1 y 2:1), fueron molidas mecánicamente para mejorar el grado de mezclado entre los reactivos. Las condiciones experimentales de la molienda fueron: relación masa de bolas a masa de polvo de 10 a 1, velocidad de 400 rpm (molino planetario de energía intermedia), una presión de argón de 1 atm y 1 hora de molienda. Luego, con el propósito de estudiar el comportamiento termoquímico, las mezclas fueron calentadas en un reactor de acero inoxidable como el utilizado en la § 5.3.2, en condiciones de vacío (<0,1 atm), hasta 400°C y por distintos tiempos (5 y 24 horas). La temperatura para el tratamiento térmico fue seleccionada teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 5.

6.3.1 Caracterización de los productos de la reacción térmica

La caracterización de la fase gaseosa después de la reacción se realizó utilizando cromatografía de gases (Fig. 6.17). Para las composiciones molares MgH₂:Li₂CO₃ 4:1 y 2:1, y a diferentes tiempos de calentamiento a 400°C, se identifican CH₄, CO e H₂. La pequeña señal invertida del H₂ se debe a las condiciones experimentales de la medición al utilizar un detector de conductividad térmica (TCD) y He como gas portador, impidiendo una cuantificación adecuada de H₂ en la muestra. La cuantificación de los gases permitió calcular la conversión (α) de CH₄ en diferentes condiciones experimentales, utilizando la ecuación (6.6). Los valores de α (Tabla 6.5) muestran que la conversión de CH₄ es favorable para ambas composiciones molares MgH₂:Li₂CO₃ y que tanto para CH₄ como para CO, α aumenta con el tiempo de reacción.

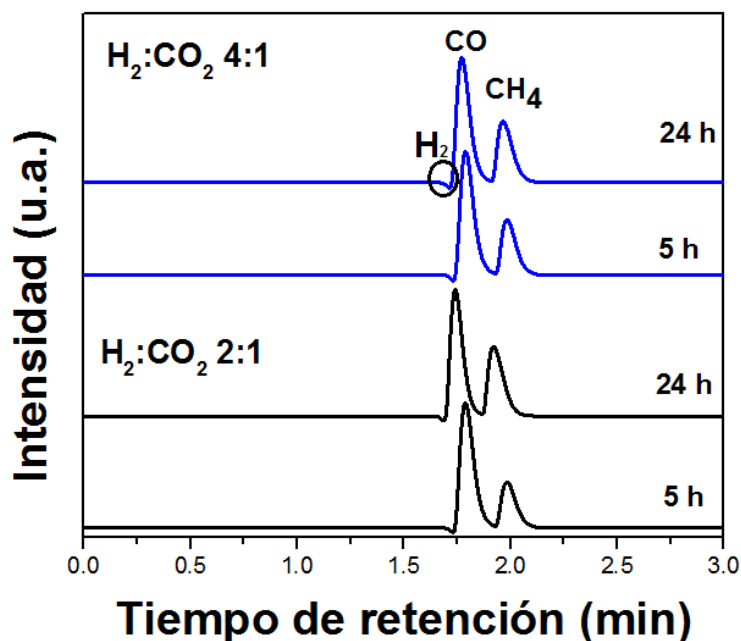


Figura 6.17. Cromatograma de $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C a diferentes tiempos y composiciones molares

Tabla 6.5. Valores de conversión de CH_4 a diferentes tiempos y relaciones molares

400°C	Tiempo	Conversión α CH_4 (%)	Conversión α CO (%)
$2\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$	5 h	19	36
	24 h	30	51
$4\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$	5 h	24	38
	24 h	36	47

Para completar el análisis de la fase gaseosa, se utilizó la espectroscopia de infrarrojo a temperatura ambiente. En la Fig. 6.18, para todas las muestras, se identifican bandas típicas de CH_4 por el aleteo del enlace C-H (entre $1390\text{-}1204\text{ cm}^{-1}$) y los modos de elongación de C-H (entre $3181\text{-}2818\text{ cm}^{-1}$). También, se observan bandas superpuestas a las de CH_4 atribuidas a otros hidrocarburos como C_2H_6 [33], el cual también fue identificado en la fase gaseosa durante la molienda mecánica del sistema $4\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

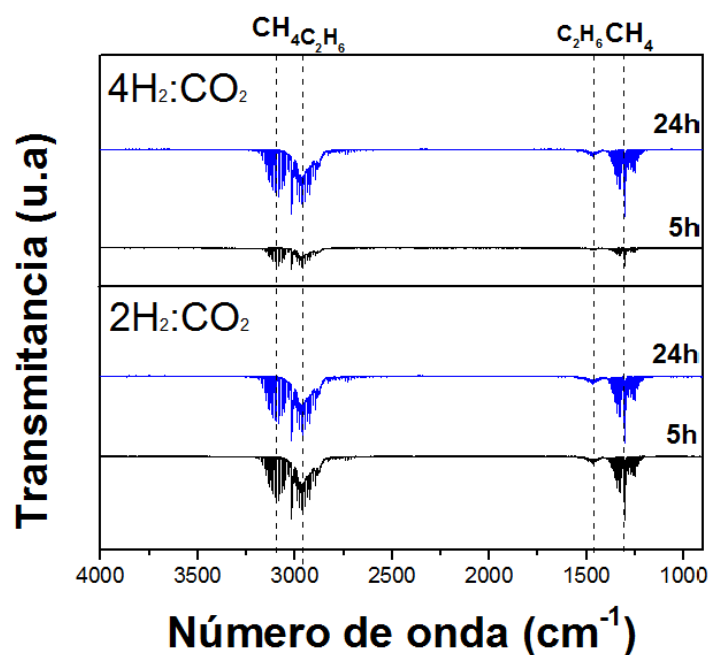


Figura 6.18. Espectros de infrarrojo de MgH₂-Li₂CO₃ calentado a 400°C a diferentes tiempos y composiciones molares

La caracterización de la fase sólida por difracción de rayos X (Fig. 6.19) después de diferentes tiempos de reacción muestra la presencia de MgO, Mg y Li₂O como productos de reacción, junto con Li₂CO₃ remanente para la composición 4MgH₂:Li₂CO₃. Este es un resultado interesante, ya que en el estudio de la reactividad termoquímica de la mezcla MgH₂-Li₂CO₃ hay evidencia directa de la formación de Li₂O cristalino. En el caso del procesamiento mecanoquímico, Li₂O no fue observado a partir de los difractogramas; esto puede deberse a que se amorfiza debido a la molienda o que todo el Li₂O formado reacciona en las condiciones del experimento.

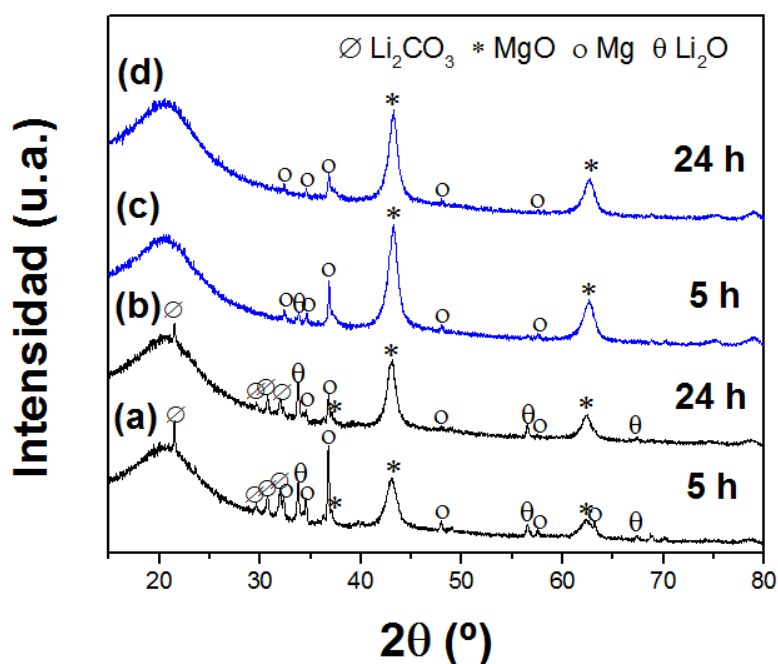


Figura 6.19. Difractogramas de $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ calentado a 400°C diferentes tiempos y con composición $2\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ (a, b) y $4\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$ (c, d)

Para la estimación semicuantitativa de las fases cristalinas de base magnesio (Tabla 6.6), se utilizaron los valores de intensidad de las reflexiones principales de cada fase cristalina, utilizando la ecuación (6.8). Las reflexiones utilizadas para estos cálculos fueron: MgH_2 (2θ : $27,9^\circ$), Li_2CO_3 (2θ : $21,3^\circ$), MgO (2θ : $42,9^\circ$) y Mg (2θ : $36,6^\circ$). Los valores de proporción de fase para MgO muestran una tendencia creciente con el tiempo de molienda, mientras que la cantidad de Mg decrece con la misma variable. Este comportamiento se observa para ambas composiciones molares de $\text{MgH}_2\text{:Li}_2\text{CO}_3$.

Tabla 6.6. Proporción de las fases cristalinas identificadas en los ensayos vía térmica.

Temperatura	Tiempo	Proporción de fase (%)		
		MgH_2	Mg	MgO
400°C	5 h	-----	63	36,6
	24 h	-----	33,6	66,3
400°C	5 h	-----	44,5	55,4
	24 h	-----	20,3	79,7

Por último, de la caracterización morfológica de la muestra después del calentamiento a 400°C por 24 horas (Fig. 6.20 A y B) se observa un material aglomerado conformado por partículas esféricas huecas con un tamaño promedio de 570 nm. El análisis composicional de las partículas redondeadas (Fig. 6.21) demuestra que su composición está dada por MgO. Esto es similar a lo observado en el capítulo 5, para el sistema $Mg_2NiH_4-CO_2$ durante el tratamiento térmico a 400°C por 24 horas.

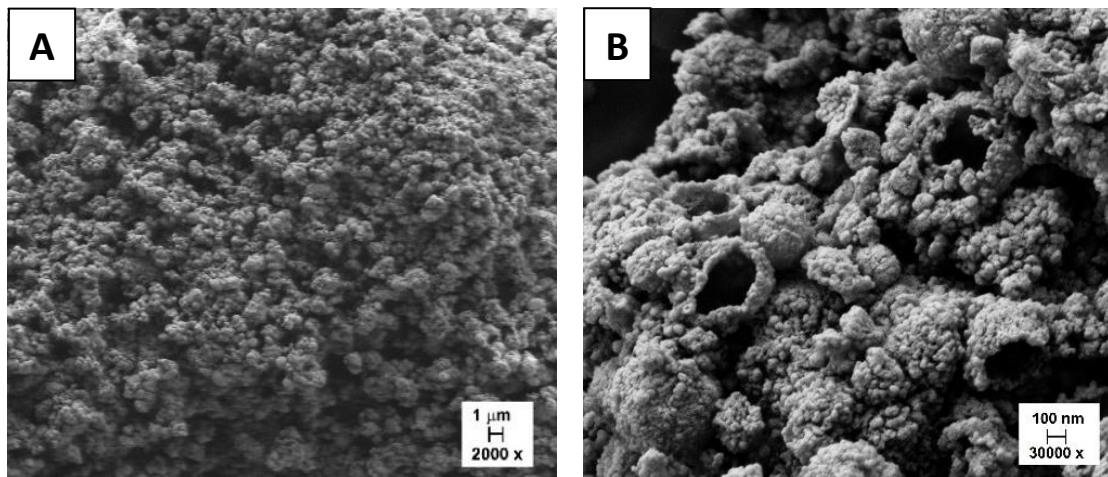


Figura 6.20. Micrografías de $4MgH_2-Li_2CO_3$ calentado a 400°C por 24 horas (A) y el detalle (B)

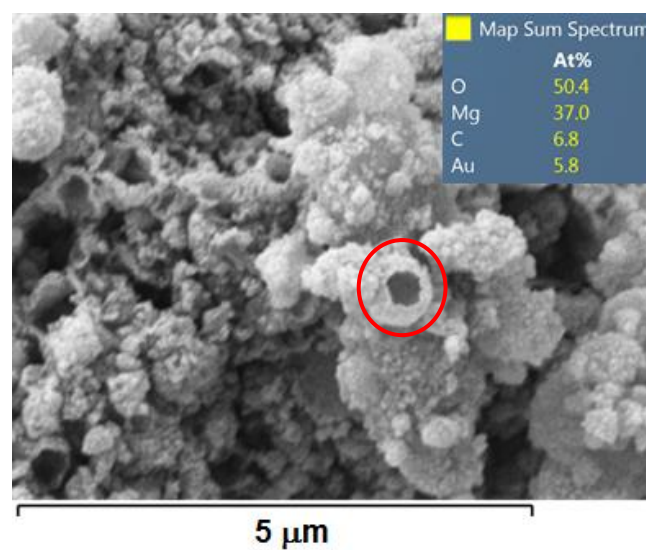


Figura 6.21. Micrografía y análisis EDS del sistema $4MgH_2-Li_2CO_3$ calentado a 400°C a por 24 horas

A partir de la evidencia experimental puede concluirse que existen diferencias en el comportamiento del sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ en condiciones térmicas respecto a condiciones mecanoquímicas. Esto se evidencia por los bajos valores de conversión de CH_4 incluso después de 24 horas de reacción a 400°C y por el consumo completo de los reactivos de partida. Por un lado, puede sugerirse un mecanismo de reacción similar al observado durante la molienda mecánica de $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$, en donde la descomposición del hidruro (ecuación 6.10) da H_2 y Mg , los cuales luego reaccionan con el Li_2CO_3 (ecuación 6.11). Por otro lado, la presencia de CO en la fase gaseosa para todas las composiciones molares sugiere la ocurrencia de la reducción de Li_2CO_3 en atmósfera de H_2 tal como ha sido reportado o de reacciones de descomposición de Li_2CO_3 más complejas [20, 21].

Desde el punto de vista del consumo energético, la producción de metano a partir de MgH_2 y Li_2CO_3 por procesamiento mecánico presenta ventajas: después de 5 horas de reacción mecanoquímica a una velocidad máxima (1000 rpm) se consumen 740 Wh para alcanzar una conversión de 42% de CH_4 , mientras que para un mismo tiempo de reacción termoquímica se consumen 16500 Wh pero obteniendo solo un 24% de CH_4 . Estas estimaciones fueron realizadas utilizando los valores de consumo energético reportados por los fabricantes de cada equipamiento.

6.4 Conclusiones Parciales

En este capítulo, se estudió el potencial uso de MgH_2 y Li_2CO_3 como portadores de H_2 y CO_2 , para la reacción de metanación, utilizando la activación mecánica de los materiales y la vía termoquímica. En el primer caso mediante la molienda mecánica de alta energía del sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ pudieron obtenerse mezclas de CH_4/H_2 en condiciones no catalizadas y a temperatura ambiente. Los resultados experimentales fueron comparados con los cálculos de composición en equilibrio termodinámico, los cuales coinciden respecto a la formación de productos como MgO , Li_2O y CH_4 . Los cálculos teóricos predicen la reducción completa de CO_2 a CH_4 con la formación simultánea de Li_2O y MgO , y la evidencia experimental sostiene la formación progresiva de MgO , el consumo de MgH_2 y la aparición de Li_2O durante la molienda. La presencia de H_2 en la fase gaseosa se debe a la elevada estabilidad de Li_2CO_3 y las restricciones

cinéticas de la formación de CH₄. La conversión de MgH₂-Li₂CO₃ a CH₄/H₂ depende del tiempo de molienda, velocidad de rotación y la relación molar inicial de MgH₂/Li₂CO₃.

Los datos experimentales de conversión de H₂ y CH₄ fueron ajustados utilizando modelos teóricos utilizando R² como bondad de ajuste. El modelo cinético que mejor ajusta la evolución de CH₄ es el de Avrami-Erofeyev, el cual puede asociarse a la nucleación de MgO y Li₂O y su crecimiento tridimensional a lo largo de la interfase Li₂CO₃ y Mg/MgH₂. En el caso del gas H₂, el modelo de contracción volumétrica ajusta bien con los datos experimentales y está controlado por la reacción de interfase entre MgH₂/Mg o MgH₂/MgO.

Por otra parte, el estudio de la reactividad de este sistema vía térmica evidencia un proceso menos selectivo hacia la formación de CH₄ que la observada en condiciones mecanoquímicas. Los valores de conversión de CH₄ obtenidos calentando el sistema MgH₂-Li₂CO₃ (con diferentes composiciones molares) a 400°C por 24 horas no supera el alcanzado después de 4 horas de molienda a 1000 rpm y a temperatura ambiente. También, en condiciones termoquímicas se identificó la presencia de CO en los productos gaseosos, sugiriendo la ocurrencia de otras reacciones químicas respecto a lo observado durante el procesamiento mecánico.

Finalmente, en este estudio se demuestra que Li₂CO₃ y MgH₂ pueden utilizarse como fuentes de CO₂ y H₂ para producir efectivamente una mezcla combustible de CH₄/H₂. Todos los productos obtenidos pueden ser utilizados y/o aplicados: la mezcla CH₄/H₂ como combustibles para motores de combustión o turbinas de gas, mientras los óxidos de Mg o de Li se emplean como absorbentes de CO₂ para el tratamiento de los gases de salida en la industria cementera o de producción de electricidad.

6.5 Referencias bibliográficas

1. H. Sun, Y. Zhang, Z. Guan, J. Huang y C. Wu. Direct and highly selective conversion of captured CO₂ into methane through integrated carbon capture and utilization over dual functional materials. *Journal of CO₂ Utilization* 38, 2020, 262-272.
2. S. Specchia, S. Tacchino y V. Specchia. Facing the catalytic combustion of CH₄/H₂ mixtures into monoliths. *Chemical Engineering Journal* 167 (1-3), 2011, 622-633.
3. Y. Yu, W. Lin y Z. Zhang. Effects of hydrogen addition on the combustion characteristics of diesel fuel jets under ultra-high injection pressures. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (7), 2020, 10592-10601.
4. N. Muradov. Chapter 8: Transition to low- and zero- carbon energy and fuels, *Liberating Energy From Carbon: Introduction to Decarbonization*, 1ªEd. Springer, New York, 2014, pp. 279-323.
5. M. L. Grasso, J. Puszkiel, L. Fernández Albanesi, M. Dornheim, C. Pistidda y F.C. Gennari. CO₂ utilization for methane production via catalytic promoted by hydrides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 2019, 19825-19843.
6. M. L. Grasso, J. Puszkiel, C. Pistidda, A. Santoru, M. Dornheim y F.C. Gennari. CO₂ reactivity with Mg₂NiH₄ synthesized by in situ monitoring mechanical milling. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, 2020, 1944-1952.
7. C. Bolm y J.G. Hernández. Mechanochemistry of gaseous reactants. *Angewandte Chemie International Edition in English* 58 (11), 2019, 3285-3299.
8. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J.M. Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii y K. Wiczorek-Ciurowa. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews* 42, 2013, 7571-7637.
9. G. Mulas, R. Campesi, S. Garroni, F. Delogu y C. Milanese. Hydrogenation of carbon monoxide over nanostructured systems: mechanochemical approach. *Applied Surface Sciences* 257, 2011, 8165-8170.
10. V. Farina, N.S. Gamba, F. Gennari, S. Garroni, F. Torre, A. Taras, S. Enzo y G. Mulas. CO₂ hydrogenation induced by mechanochemical activation of olivine with water under CO₂ atmosphere. *Frontiers in Energy Research* 7, 2019, 107-117.
11. F. Torre, V. Farina, A. Taras, C. Pistidda, A. Santoru, J. Bednarcik, G. Mulas, S. Enzo y S. Garroni. Room temperature hydrocarbon generation in olivine powders: effect of

mechanical processing under CO₂ atmosphere. *Powder Technology* 364, 2020, 915-923.

12. B-X. Dong, L.-Z. J. Zhao, Y.-L. Wang, W.-L. Teng, L. Liu y L. Wang. Mechanochemical synthesis of CO_x-free hydrogen and methane fuel mixtures at room temperature from light metal hydrides and carbon dioxide. *Applied Energy* 204, 2017, 741–748.

13. K. Pu, Pu, Y. Yang, X.Q, M. Gao, Y. Liu y H. Pan. Room temperature conversion of Carbon Dioxide into fuels gases by mechanochemically reacting with metal hydrides. *Chemistry Select* 2, 2017, 5244–5247.

14. B-X. Dong, L. Wang, J. Zhao, Y-L. Teng, C. Ping, W. Zhu, H-B. Chen y W-L. Liu. Highly Selective Room-Temperature Catalyst-Free Reduction of Alkaline Carbonates to Methane by Metal Hydrides. *Energy Technology* 7 (3), 2019, 1800719.

15. M.L. Grasso, M.V. Blanco, F. Cova, J.A. González, P. Arneodo Larochette y F.C. Gennari. Evaluation of the formation and carbon dioxide capture of Li₄SiO₄ using in situ synchrotron powder X-ray diffraction studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 2018, 26570–26579.

16. X. Yan, Y. Li, X. Ma, J. Zhao, Z. Wang. Performance of Li₄SiO₄ material for CO₂ capture: a review. *International Journal of Molecular Sciences* 20, 2019, 928–950.

17. Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare y Q. Wang. Recent advances in lithium containing ceramics-based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A Home-Materials for Energy and Sustainability* 7, 2019, 7962–8005.

18. D. Peltzer, J. Múnera y L. Cornaglia. Operando Raman spectroscopic studies of lithium zirconates during CO₂ capture at high temperature. *RSC Advances* 6, 2016, 8222–8231.

19. I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer. CO₂ absorption on Na₂ZrO₃: a kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 2008, 6520–6525.

20. D. Jagadeesan, M. Eswaramoorthy y C.N.R. Rao. Investigations of the conversion of inorganic carbonates to methane. *ChemSusChem*. 2, 2009, 878–882.

21. S. Lux, G. Baldauf-Sommerbauer y M. Siebenhofer. Hydrogenation of inorganic metal carbonates: a review on its potential for carbon dioxide utilization and emission reduction. *ChemSusChem*. 11, 2018, 3357–3375.

22. G. Baldauf-Sommerbauer, S. Lux, W. Aniser y M. Siebenhofer. Reductive calcination of mineral magnesite: hydrogenation of carbon dioxide without catalysts, *Chemical Engineering & Technology* 39 (11), 2016, 2035–2041.
23. P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita y M. Rękas. Structural properties of Li_2CO_3 – BaCO_3 system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* 596 (1–3), 2001, 151–156.
24. G. Weber, E. Sciora, J. Guichard, F. Bouyer y I. Bezverkhyy. Investigation of hydrolysis of lithium oxide by thermogravimetry, calorimetry and in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 132 (2), 2018, 1055–1064.
25. A. Ansari, A. Ali, M. Asif y Shamsuzzaman. Microwave-assisted MgO NPs catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. *New Journal of Chemistry* 42, 2018, 184–197.
26. J. Hong, M.K. Park, E.J. Lee, D.E. Lee, D.S. Hwang y S. Ryu. Origin of new broad raman D and G peaks in annealed graphene, *Scientific Reports* 3, 2012, 2700.
27. A. Khawam y D. Flanagan. Solid state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *Journal of Physical Chemistry B* 110, 2006, 17315–17328.
28. N. Tian, C. Hua, Z. Wang y L. Chen. Reversible reduction of Li_2CO_3 . *Journal of Materials Chemistry A Home-Materials for Energy and Sustainability* 3, 2015, 14173–14177.
29. Y. Pang, Q. Li. A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 2016, 18072–18087.
30. B.C. Sempuga y Y. Yao. CO_2 hydrogenation from a process synthesis perspective: setting up process targets. *Journal of CO_2 Utilization* 20, 2017, 34–42.
31. S. Saeidi, N.A.S. Amin y M. Reza Rahimpour. Hydrogenation of CO_2 to value-added products-A review and potential future developments. *Journal of CO_2 Utilization* 5, 2014, 66–81.
32. J. Zhao, Y.-F. Wei, Y.-L. Cai, L.-Z. Wang, J. Xie, Y.-Lei. Teng, W. Zhu, M. Shen y B.-X. Dong. Highly selective and efficient reduction of CO_2 to methane by activated alkaline earth metal hydrides without a catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7, 2019, 4831–4841.
33. N. Makhoukhi, E. Peré, R. Creff y C. Pouchan. Determination of the composition of a mixture of gases by infrared analysis and chemometric methods. *Journal of Molecular Structure* 744-747, 2005, 855-859.

Capítulo 7. Conclusiones finales y perspectivas futuras

En el presente capítulo se describen las conclusiones a las que se arribó durante el estudio de materiales para la captura y la conversión de CO₂ en productos con valor agregado, donde el Li₂CO₃ está presente en diferentes etapas de las reacciones involucradas.

7.1 Materiales para captura de CO₂

Con el objetivo de obtener el Li₂CO₃ comúnmente empleado en la síntesis de los silicatos de litio, debido a su fácil manipulación y abundancia, se exploraron métodos extractivos que permitiesen obtener el carbonato desde recursos naturales locales como el mineral espodumeno (LiAlSi₂O₆). Las vías extractivas estudiadas en esta Tesis consisten en reacciones en el estado sólido y el uso de reactivos comerciales de sodio (Na₂CO₃ y NaOH) a partir de la fase β-LiAlSi₂O₆ (tanto de origen natural como sintético). Los resultados experimentales obtenidos sugieren la recuperación del litio como Li₂CO₃ (o LiOH) y la formación de NaAlSi₂O₆ sin el uso de solventes orgánicos y a bajas temperaturas (cercasas a 400°C) en comparación con los trabajos reportados en la bibliografía.

Adicionalmente, al analizar la reactividad del sistema β-LiAlSi₂O₆-NaOH en aire y en CO₂, se observa el efecto de la atmósfera de reacción, la cual promueve la formación del Li₂CO₃ a partir de la carbonatación de LiOH (formado *in situ*). Ensayos preliminares sugieren que es posible separar el Li₂CO₃ del residuo de reacción (NaAlSi₂O₆ y/o SiO₂) mediante un lavado con agua destilada. Los resultados obtenidos son prometedores ya que las condiciones experimentales (temperatura y presión) utilizadas para la extracción de litio desde el mineral en forma de carbonato, son menores a las reportadas por otros autores.

Los silicatos de litio estudiados para la absorción de CO_2 (Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4) fueron obtenidos utilizando precursores químicos comerciales como Li_2CO_3 y SiO_2 , y un método de síntesis consistente en una etapa de molienda mecánica de bolas seguida de un tratamiento térmico. Dicho procedimiento incluye operaciones unitarias factibles a ser aplicadas a escala industrial, para producir mayores cantidades de silicatos de litio. El proceso global es simple, evita el uso de solventes y la generación de residuos. Del análisis *in situ* y *ex situ* de los materiales durante la síntesis, se identificó a Li_2SiO_3 como fase cristalina intermediaria en la formación de Li_4SiO_4 , tal como lo predicen los cálculos termodinámicos. Además, de la optimización de las condiciones de síntesis se determinó que es posible obtener Li_4SiO_4 después de 1 hora de molienda mecánica al aire de $2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$, seguida del calentamiento a 600°C por 24 horas o a 800°C por 5 horas.

Luego, el comportamiento de los silicatos de litio frente a CO_2 , muestra una mayor capacidad de captura de CO_2 para Li_4SiO_4 (34% en peso versus el valor teórico de 36.7% en peso) en el rango de temperatura entre 550°C y 730°C , con una buena regeneración a 720°C . Mientras que Li_2SiO_3 evidencia una limitada capacidad de captura del 5% en peso a 800°C . Respecto a los estudios de ciclabilidad del Li_4SiO_4 , se observó que el material mantiene su capacidad inicial incluso después de 10 ciclos de carbonatación/descarbonatación.

A partir del análisis cinético de la reacción de carbonatación de Li_4SiO_4 a 700°C bajo condiciones no isotérmicas e isotérmicas, se evidencian diferentes mecanismos de reacción para el mismo material. Bajo condiciones no isotérmicas (calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C en CO_2), se observa la formación de pocos núcleos de Li_2CO_3 , retrasando la formación de la doble capa de producto, sin perjuicio de la capacidad final del Li_4SiO_4 . En este caso, la etapa de nucleación y crecimiento controla la velocidad de la reacción de carbonatación incluso a altos valores de conversión. Por otra parte, cuando el proceso es isotérmico (calentamiento en He hasta 700°C y luego, en CO_2), se promueve la formación de un gran número de núcleos de Li_2CO_3 , los cuales forman la capa de producto ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SiO}_3$) la cual dificulta el acceso del CO_2 al Li_4SiO_4 , reduciendo la capacidad de captura efectiva del material.

Se estudió la estabilidad fisicoquímica de Li_4SiO_4 luego del almacenamiento prolongado al aire, y del mismo material con mayor área superficial específica obtenido

por molienda mecánica. Estas últimas evidenciaron una carbonatación progresiva a temperatura ambiente a diferencia de su equivalente con baja área específica.

Primero, la muestra de Li_4SiO_4 con mayor área superficial se expuso a una humedad relativa de 92% y 32°C durante distintos tiempos, dando lugar a la formación de Li_2O y Li_2SiO_3 , y luego, $\text{LiOH}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Como consecuencia de la degradación del Li_4SiO_4 , se observó el deterioro en las propiedades de captura de CO_2 debido a la carbonatación de $\text{LiOH}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. Sin embargo, esto puede ser revertido tras un calentamiento a 700°C en atmósfera inerte. Por otra parte, los ensayos sobre el efecto del CO_2 sobre el Li_4SiO_4 molido, no muestran un marcado efecto de esta variable sobre las propiedades finales de captura en ausencia de humedad. A modo de conclusión, los cambios observados en la superficie del Li_4SiO_4 se asocian a la hidroxilación y posterior carbonatación durante el almacenamiento al aire, las cuales deben considerarse antes de su uso, en particular en aquellas aplicaciones que no involucren una etapa previa de acondicionamiento.

7.2 Materiales para conversión de CO_2

En el estudio del reciclado del CO_2 como materia prima para producir compuestos de valor industrial, se evaluó el rol de hidruros complejos (Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4) como fuentes portables de hidrógeno y de especies catalíticas para la reacción de reducción de CO_2 en condiciones térmicas dinámicas y estáticas.

Los hidruros complejos empleados en este estudio fueron sintetizados mediante un procedimiento en dos etapas: molienda mecánica reactiva seguida de un tratamiento térmico a alta temperatura y presión, reportado previamente por el grupo de trabajo.

Luego, los resultados experimentales del sistema $\text{Mg}_2\text{FeH}_6\text{-CO}_2$, evidencian la conversión completa del hidruro y selectividad hacia la formación de CH_4 bajo condiciones experimentales controladas (tanto estáticas como dinámicas) y en presencia de catalizadores formados *in situ* a partir de la descomposición del hidruro (partículas de Fe y Mg). El mecanismo global propuesto para la conversión de CO_2 usando Mg_2FeH_6 , incluye la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua seguida de la hidrogenación de CO en presencia de vapor de agua.

Por otra parte, la metanación del CO_2 utilizando Mg_2NiH_4 sugiere un mecanismo diferente al propuesto anteriormente: la simultaneidad de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y la reducción directa de CO_2 mediada por MgH_2 . Otra diferencia en este sistema de reacción, es la descomposición parcial del hidruro incluso después de 10 horas a 400°C .

El estudio realizado permitió mostrar que diferentes variables influyen en la conversión de CO_2 : temperatura, tiempo de reacción, relación molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$, la naturaleza de la fase catalítica y la microestructura del hidruro. En este sentido, se investigó el uso de Mg_2NiH_4 nanoestructurado frente a CO_2 en condiciones estáticas. Para estudiar este efecto, una muestra del hidruro fue preparada mediante molienda mecánica reactiva con control (y registro) simultáneo de presión y temperatura en el interior de la cámara de molienda, y caracterizaciones estructurales a diferentes tiempos. La comparación de las reactividades de las diferentes muestras de Mg_2NiH_4 frente a CO_2 , sugiere diferencias en el mecanismo de reacción. El hidruro obtenido por molienda mecánica alcanza una conversión completa a CH_4 a menor tiempo de reacción (5 horas y a 400°C). Estos estudios sugieren que el Mg_2NiH_4 cúbico nanoestructurado (obtenido por molienda) presenta mayor reactividad, concordando con la rápida descomposición del mismo bajo la atmósfera de CO_2 . Los resultados experimentales y los cálculos de minimización de la energía libre estándar de Gibbs en función de la temperatura, sugieren que el mecanismo global podría consistir en la adsorción de C y la gasificación directa de los sólidos a través de la formación de CH_4 . Por otra parte, el mismo carbono podría pasivar a las fases activas, resultando en una cantidad inferior de CH_4 .

Podemos concluir que estos hidruros poseen una doble función: por un lado, actúan como fuentes de hidrógeno, y por otro lado, proporcionan especies catalíticas, promoviendo la completa conversión de CO_2 en CH_4 , siendo éste un factor relevante para su aplicación en las tecnologías de conversión en sistemas $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Por último, se exploró la producción de metano a partir de CO_2 e H_2 almacenados en el estado sólido como en Li_2CO_3 y MgH_2 en condiciones mecanoquímicas y termoquímicas. En el primer caso, se obtuvieron mezclas de CH_4/H_2 de composición variable según las condiciones de molienda consideradas como el tiempo de molienda,

velocidad de rotación y la relación molar inicial de $\text{MgH}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$. Los resultados experimentales obtenidos fueron comparados con cálculos de composición en equilibrio termodinámico, observando coincidencias respecto a la formación de productos como MgO , Li_2O y CH_4 . Luego, los valores de conversión de H_2 y CH_4 fueron ajustados utilizando modelos teóricos utilizando R^2 como criterio de la bondad de ajuste. Los modelos que mejor ajustan los datos experimentales de la evolución de CH_4 es el de Avrami-Erofeyev, el cual puede asociarse a la nucleación de MgO y Li_2O y su crecimiento tridimensional a lo largo de la interfase Li_2CO_3 y Mg/MgH_2 . En el caso del gas H_2 , el modelo de contracción volumétrica ajusta bien con los datos de conversión y está controlado por la reacción de interfase entre MgH_2/Mg o MgH_2/MgO . El procesamiento mecanoquímico permite que la reacción sea promovida a temperatura ambiente debido a la transferencia de energía mecánica a los materiales en polvo.

Cuando la interacción del sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ es promovida por vía térmica, se observa una menor selectividad hacia la formación de CH_4 que la alcanzada en condiciones mecanoquímicas. Los valores de conversión de CH_4 obtenidos calentando el sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (con diferentes composiciones molares) a 400°C por 24 horas no supera el alcanzado después de 4 horas de molienda a 1000 rpm y a temperatura ambiente. También, en condiciones termoquímicas se identificó la presencia de CO en los productos gaseosos, sugiriendo la ocurrencia de otras reacciones químicas respecto a lo observado durante el procesamiento mecánico.

Finalmente, este estudio propone la aplicación de Li_2CO_3 y MgH_2 como fuentes de CO_2 y H_2 para la producción de mezclas combustibles de CH_4/H_2 , en ausencia de catalizadores, siendo posible reutilizar el producto de la captura de CO_2 como es Li_2CO_3 .

7.3 Perspectivas futuras

Para contar con el Li_2CO_3 obtenido a partir de recursos naturales nacionales, se planea avanzar en los estudios del sistema $\beta\text{-espodumeno-NaOH}$:

- Separar el Li_2CO_3 formado mediante lavado y cuantificar el rendimiento del proceso, para analizar la factibilidad de aplicación a mayor escala.

- Analizar la reactividad entre este Li_2CO_3 en la síntesis de Li_4SiO_4 , comparar con el Li_2CO_3 comercial.

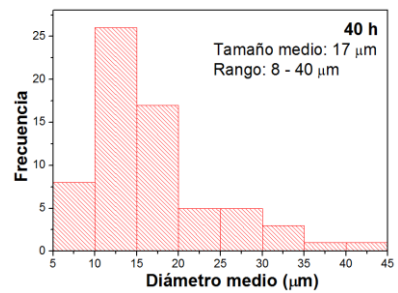
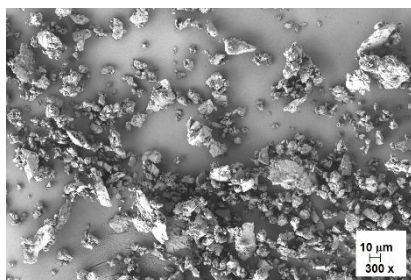
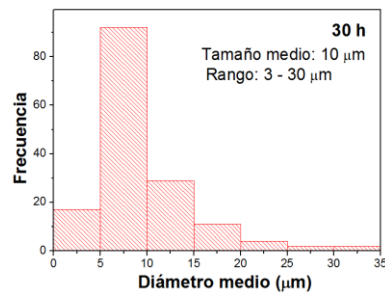
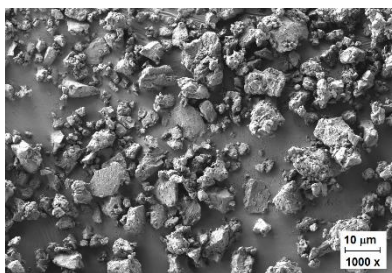
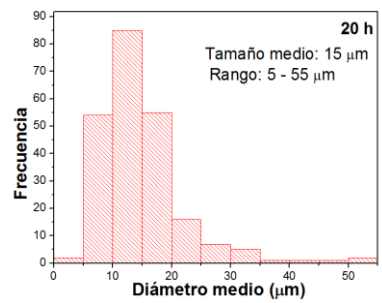
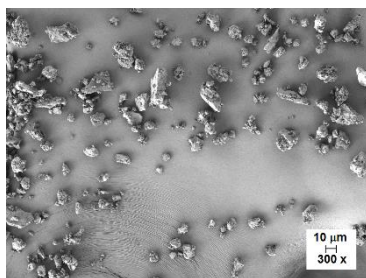
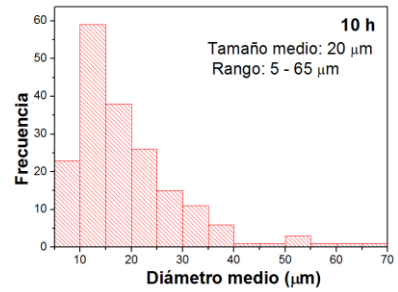
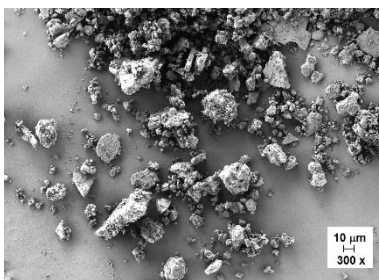
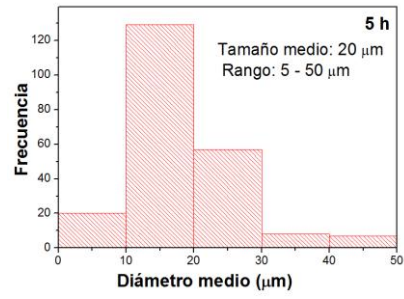
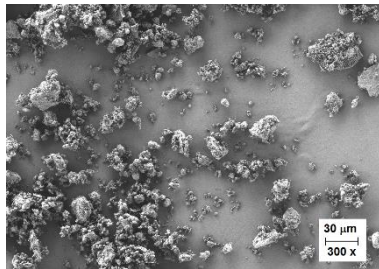
Para continuar con el estudio de los materiales para la captura de CO_2 :

- Mejorar las propiedades del Li_4SiO_4 : se está estudiando una modificación del Li_4SiO_4 por el agregado de aditivos para reducir la resistencia a la difusión de las especies mediante la formación de una fase que promueve una alta movilidad de litio. Además, se planea modificar este material por tratamiento con un ácido orgánico para tener mayor área específica.
- Estudiar en detalle la interacción del Li_4SiO_4 modificado con corrientes gaseosas de CO_2 en presencia de otros gases como SO_2 , NO_2 y H_2O , para evaluar la aplicabilidad del Li_4SiO_4 como absorbente de CO_2 en procesos de post-combustión.

Para continuar con el estudio de los materiales para la conversión de CO_2 se ha considerado:

- Evaluar el uso de fuentes de Mg y Fe provenientes del descarte industrial para contribuir a la sustentabilidad del proceso de síntesis de los hidruros complejos Mg_2FeH_6 y Mg_2NiH_4 .
- Estudiar el efecto de adicionar SiO_2 a la mezcla $\text{MgH}_2:\text{Li}_2\text{CO}_3$ para favorecer la descomposición del Li_2CO_3 durante la reacción de conversión de CO_2 y a la vez, que permita alcanzar la estequiometría necesaria para reformar el Li_4SiO_4 desde el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{SiO}_3$.

Anexo



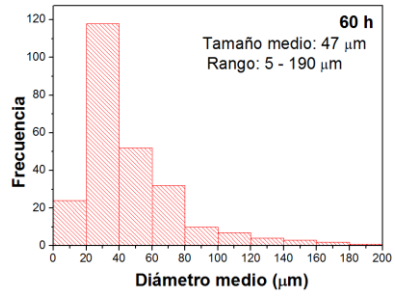
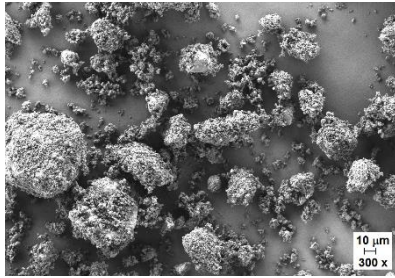
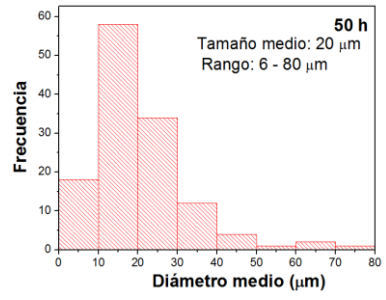
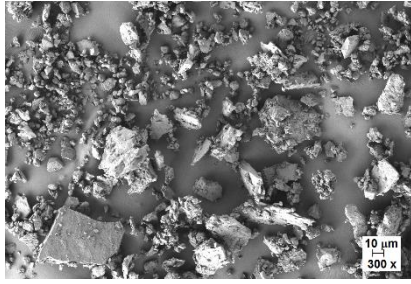


Figura A. 1. Micrografías y distribución del tamaño de partículas a diferentes tiempos de molienda

Producción Científica

En esta sección se listan los trabajos publicados en revistas científicas durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

- “Evaluation of the formation and carbon dioxide capture of Li_4SiO_4 using in situ synchrotron powder X-ray diffraction studies”. M. L. Grasso, M. V. Blanco, F. Cova, J. A. González, P. Arneodo Larochette y F. C. Gennari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018).
DOI: 10.1039/c8cp03611j
- “Methane production by mechanochemical processing of $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ as sources of H_2 and CO_2 at room temperature”. M. L. Grasso, L. Fernández Albanesi, S. Garroni, G. Mulas, F. Gennari. *J. CO₂ Util.* (2020)
DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101209
- “Effect of storage in air of Li_4SiO_4 on the CO_2 capture properties: role of the water vapor and CO_2 atmospheres”. M. L. Grasso, P. Arneodo Larochette, F. C. Gennari, *J. CO₂ Util.* (2020) DOI 10.1016/j.jcou.2020.02.002
- “ CO_2 reactivity with Mg_2NiH_4 synthesized by in situ monitoring mechanical milling”. M. L. Grasso, J. Puszkiel, F.C. Gennari, A. Santoru, M. Dornheim, C. Pistidda. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2020)
DOI: 10.1039/C9CP05697A
- “ CO_2 reutilization for methane production via catalytic process promoted by hydrides”. M. L. Grasso, J. Puszkiel, L. Fernández Albanesi, M. Dornheim, C. Pistidda, F.C. Gennari. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2019)
DOI: 10.1039/C9CP03826D

A continuación, se presentan los trabajos presentados en diversos eventos científicos durante el desarrollo de esta Tesis.

- “Lithium extraction from β -LiAlSi₂O₆ structure by thermal reaction with Na₂CO₃”. M. L. Grasso, J. A. González y F.C. Gennari. 7th International Workshop on Lithium, Industrial Minerals and Energy.
- “Estudio del sistema MgH₂-Li₂CO₃ para la producción de CH₄”. M.L. Grasso, S. Rozas Azcona, S. Aparicio y F. Gennari. CaracterizAR 2020.
- “Estudio de la transformación de CO₂ en combustibles empleando el hidruro complejo Mg₂FeH₆”. M.L. Grasso, J. Puzkiel, C. Pistidda, L. Fernández Albanesi y F. Gennari. XXI Congreso Argentino- X Congreso de Catálisis del Mercosur.
- “Study of the interaction between CO₂ and complex metal hydrides”. M.L. Grasso, J. Puzkiel, M. Dornheim, C. Pistidda, L. Fernández Albanesi y F. Gennari. SardiniaChem 2019.
- “Estudio cinético del sistema Li₄SiO₄-CO₂ en condiciones isotérmicas”. M.L. Grasso, P. Arneodo Larochette y F. Gennari. SAM-CONAMET 2018.
- “Estudio de la reactividad del sistema LiAlSi₂O₆-CO₂ durante molienda mecánica”. M.L. Grasso, J. González y F. Gennari. SAM-CONAMET 2018.
- “Estudio de las propiedades de captura de CO₂ por silicatos de litio obtenidos por vía hidrotermal y reacción sólido-sólido”. M.L. Grasso, J. González y F. Gennari. XX Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica.
- “Estudio del efecto de las condiciones de almacenamiento de muestras de Li₄SiO₄ sobre sus propiedades de captura de CO₂”. M.L. Grasso, P. Arneodo Larochette y F. Gennari. 103^º Reunión de la Asociación Argentina de Física 2018.
- “Compuestos de litio para captura de CO₂: estudio de la reacción empleando diferentes técnicas experimentales”. M.L. Grasso, V. Blanco, F. Cova, F. Gennari y P. Arneodo Larochette. CONAMET/SAM 2017.

- “Lithium orthosilicate: synthesis and CO₂ capture studies by in-situ synchrotron radiation power X-ray diffraction”. M.L. Grasso, V. Blanco, F. Cova, F. Gennari y P. Arneodo Larochette. Euromat 2017.
- “Estudio comparativo de la reacción entre β-espodumeno y CaCl₂ en aire y nitrógeno”. M.L. Grasso, J. González y F. Gennari. 2ºJornada de Minería.

Certificaciones pertinentes

En este apartado se presentan las cartas de invitación de los centros de investigación en donde la estudiante realizó actividades que forman parte de la presente Tesis.

- Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Schleswig-Holstein, Alemania).
Octubre- Diciembre 2017
- Università degli Studi di Sassari (Cerdeña, Italia).
Mayo-junio 2019
- Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Schleswig-Holstein, Alemania).
Julio 2019

Geschäftsführung

Telefon +49 (0)4152 87-1667/1668
Telefax +49 (0)4152 87-1723/1777
Internet www.hzg.de

Maria Laura Grasso
Comisión Nacional de Energía
Atómica, Instituto Balseiro
Ezequiel Bustillo Avenue 9500
San Carlos de Bariloche
Río Negro
Argentina

Datum / Date 30.08.2017

Einladungsschreiben / Letter of Invitation

Wir freuen uns, Sie einzuladen / We are honoured to invite

Name	María Laura Grasso
Institution	Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto Balseiro
Adresse / Address	Ezequiel Bustillo Avenue 9500, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
Geburtstag und -ort / Place and Date of Birth	07.04.1992, Mendoza, Argentina
Passnummer / Passport Number	AAB160474
geplante Aufenthaltsdauer / Planned duration of stay	von / from 01.10.2017 bis / to 27.12.2017
Grundlage der Einladung / Referring to the agreement on	This short research stay is in the frame of the project CO2MPRISE: CO2 absorbing Materials (N° 734873), H2020-MSCA-RISE 2016 Marie Skłodowska - Curie Research and Innovation Staff Exchange. During your visit, all necessary technical support will be made available for you for the research work in which you are going to be involved (work space, chemical substances, instruments, devices, etc.).



Nur für Visa Zwecke:

Sofern notwendige und rechtsverbindliche Aufwendungen anfallen, die der Gast selbst nicht tragen kann, ist das Helmholtz-Zentrum Geesthacht als Gastgeber gegenüber der Bundesrepublik Deutschland verpflichtet, für diese Kosten aufzukommen (AuslG §§ 66-68). Die Kostenübernahme gem. dem AuslG ist dabei auf Aufwendungen beschränkt, die im Zusammenhang mit dem Aufenthalt anfallen (Unterkunft, Reise, Flugtickets und Krankenversicherung).

Diese Regelung begründet im Übrigen keinen Anspruch gegenüber dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht auf jegliche finanzielle Unterstützung, es sei denn, es besteht eine ausdrückliche Vereinbarung zwischen dem Gast und dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht.

Only for visa purposes:

In the case of legal binding essential expenses, which the guest is not able to compensate, Helmholtz-Zentrum Geesthacht will be liable to the Federal Republic of Germany (§§ 66-68 AuslG). The fore mentioned expenses are limited to costs regarding the stay (costs for accommodation, travelling, flight tickets and medical insurance).

This provision does not constitute any claim against Helmholtz-Zentrum Geesthacht for financial support other than expressly agreed upon between Helmholtz-Zentrum Geesthacht and the guest.

Mit freundlichen Grüßen / Yours sincerely

Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH

Michael Ganß

ppa.

Dr. Iris Ulrich

Sassari, March 10th 2019

Dear Maria Laura Grasso Ph.D. student,

Grupo Físicoquímica de Materiales

Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET

Avda Bustillo 9500 (8400) S. C. de Bariloche, Argentina

It is a pleasure to invite you to visit our Department of Chemistry and Pharmacy of the University of Sassari (UNISS), Italy, from 30-04-2019 to 29-06-2019, within the framework of the project entitled “**CO₂ absorbing Materials Project- RISE**” (**CO₂MPRISE**), funded under the Marie Skłodowska-Curie of the Framework Programme Horizon 2020 of the European Union. The National Atomic Energy Commission (CNEA) is a member of this project, being Dr. Gennari Fabiana the Project Leader of the Argentinean part.

I, Prof. Gabriele Mulas, CO₂MPRISE Project Coordinator and Project Leader of the Italian part, will be your host during your visit.

With best wishes,

Gabriele Mulas



Helmholtz-Zentrum Geesthacht | Max-Planck-Straße 1 | 21502 Geesthacht | Germany

Geschäftsführung

Telefon +49 (0)4152 87-1667/1668
 Telefax +49 (0)4152 87-1723/1777
 Internet www.hzg.de

Mrs. Maria Laura Grasso
Comisión Nacional de Energia
Atómica (CNEA)
Av. Bustillo km 9.5, R8402AGP,
S.C. de Bariloche 8400
Argentina

Datum / Date 27.05.2019

Einladungsschreiben / Letter of Invitation

Wir freuen uns, Sie einzuladen / We are honoured to invite

Name	Mrs. Maria Laura Grasso		
Institution	Comisión Nacional de Energia Atómica (CNEA)		
Adresse / Address	Av. Bustillo km 9.5, R8402AGP, S.C. de Bariloche 8400 Argentina		
Geburtstag und -ort / Place and Date of Birth	07.04.1992 / Mendoza, Argentina		
Passnummer / Passport Number	AAB16047		
geplante Aufenthaltsdauer / Planned duration of stay	von / from	28.06.2019	bis / to 24.07.2019
Grundlage der Einladung / Referring to the agreement on	Research works in frame of "CO2MPRISE"-Project.		

**Nur für Visa Zwecke:**

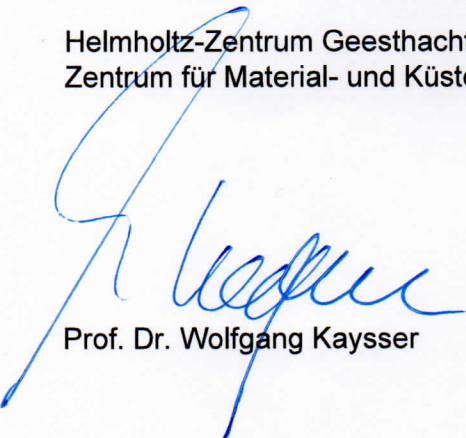
Für notwendige und rechtsverbindliche Aufwendungen im Sinne der §§ 66 bis 68 AufenthG verpflichtet sich das Helmholtz-Zentrum Geesthacht gegenüber der Bundesrepublik Deutschland aufzukommen. Diese Erklärung begründet im Übrigen keinen direkten Anspruch des Gastes gegenüber dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht auf finanzielle Unterstützung, es sei denn, es besteht eine ausdrückliche Vereinbarung zwischen ihm und dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht.

Only for visa purposes:


The Helmholtz-Zentrum Geesthacht obligates itself to bear the costs incurred for necessary and legally-binding expenditures within the meaning of §§ 66 to 68 AufenthG (German Law on Residence) for the Federal Republic of Germany. This statement, however, in no way substantiates a direct entitlement of the guest for financial support by the Helmholtz-Zentrum Geesthacht, unless an explicit agreement is made between him and the Helmholtz-Zentrum Geesthacht.

Mit freundlichen Grüßen / Yours sincerely

Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH



Prof. Dr. Wolfgang Kaysser



Silke Simon