

BORATOS DE LITIO CON CAPACIDAD CAPTURADORA DE CO₂

Cristian Villa-Pérez¹, Pierre Arneodo Laroche², D. Beatriz Soria¹ y Fabiana C. Gennari².

¹ CEQUINOR, Departamento de Química, UNLP – CONICET, La Plata, Argentina.

² Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA) e Instituto Balseiro (UNCuyo), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

cristianvilla@quimica.unlp.edu.ar



INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO₂ representan el 86 % de los gases de efecto invernadero con origen antrópico. Por esto, uno de los desafíos que enfrenta la comunidad científica es encontrar soluciones que reduzcan y/o mitiguen las emisiones de CO₂ originadas por la actividad humana. El objetivo general de este trabajo es desarrollar, caracterizar y evaluar materiales cerámicos basados en litio para la captura selectiva de CO₂ en el sitio de generación.

Existe sólo un reporte sobre el uso de Li₃BO₃ como material capturador de CO₂, motivando el interés de profundizar su caracterización [1].

OBJETIVOS

- » Preparar boratos de litio con alto contenido de Litio (ver la Figura 1), siguiendo el método cerámico tradicional.
- » Estudiar los mecanismos de reacción involucrados en los procesos de molienda y tratamiento térmico.
- » Introducir modificaciones estructurales y/o de composición química en el material por sustitución parcial del Li⁺ con otros cationes (e.g. Na⁺ y K⁺).
- » Caracterizar la composición química, estructura, estabilidad térmica del material mediante diversas técnicas analíticas (Difracción de rayos X, análisis térmicos (TG – DSC), espectroscopías infrarroja y Raman).
- » Analizar la capacidad de captura de CO₂ y la reversibilidad del proceso de captura.

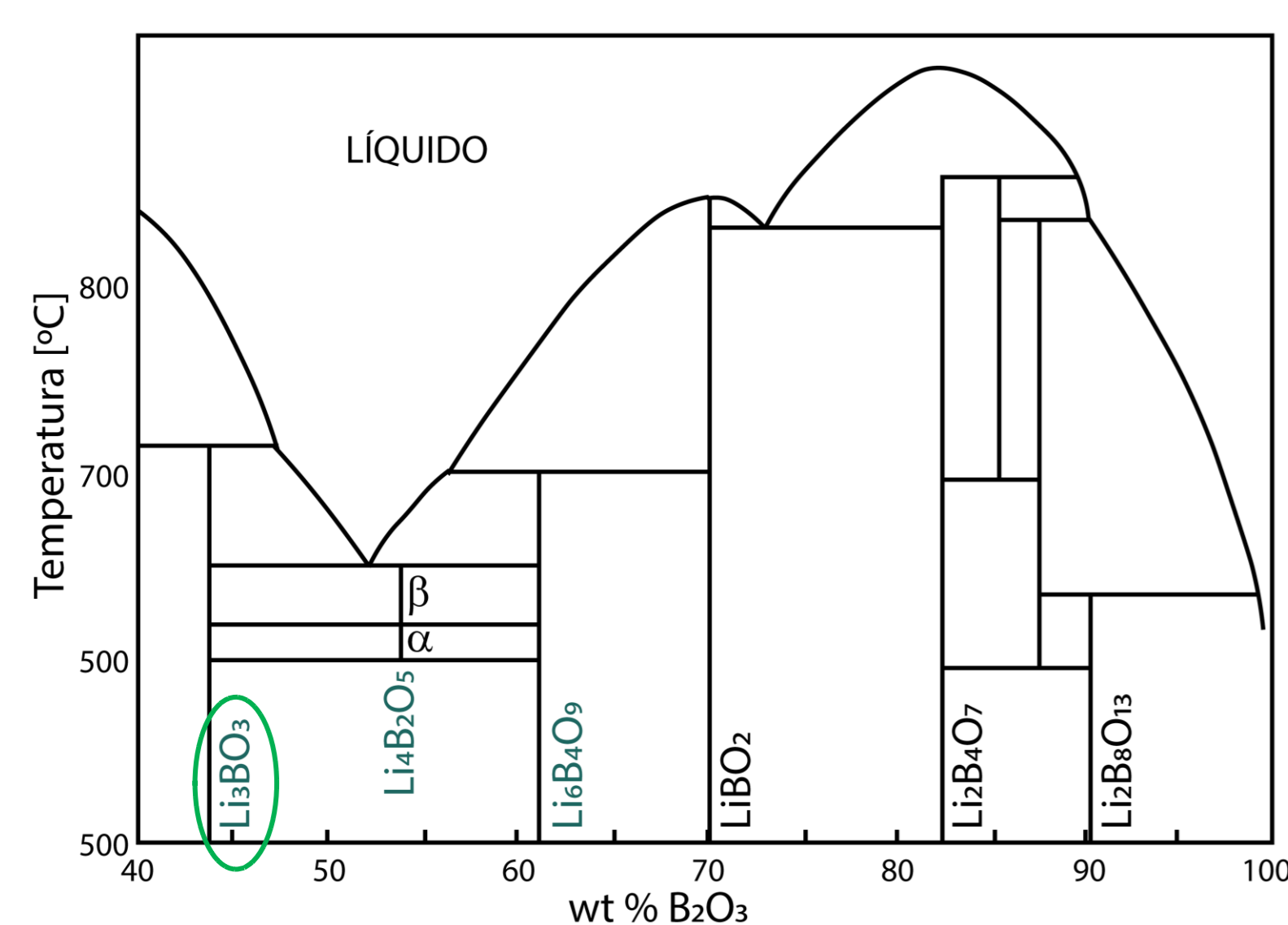


Figura 1. Diagrama de fases del sistema binario Li₂O – B₂O₃.



SÍNTESIS

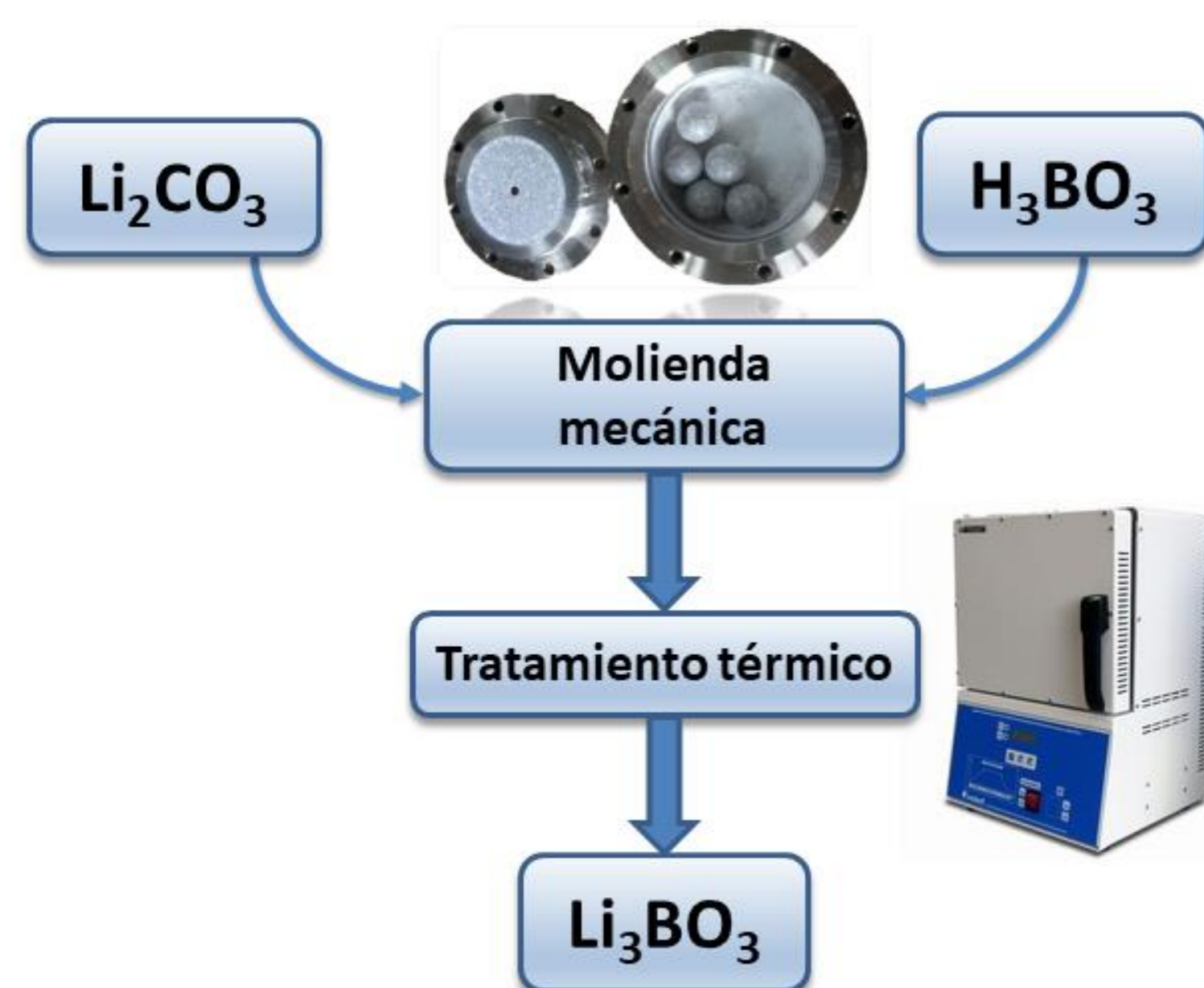
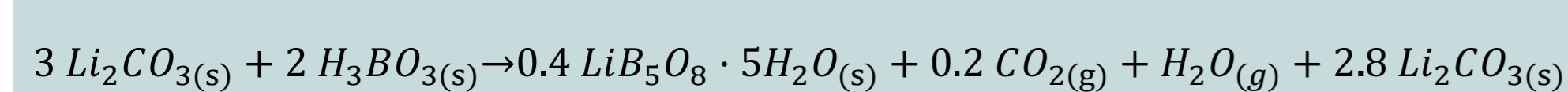
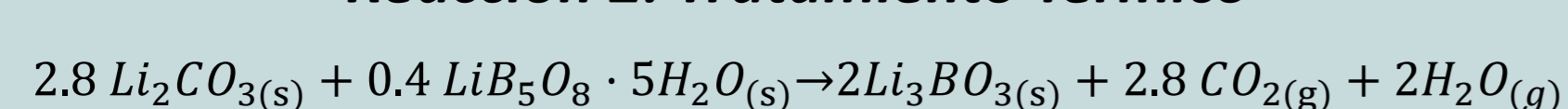


Figura 2. Síntesis de Li₃BO₃.

Reacción 1: Molienda Mecánica



Reacción 2: Tratamiento Térmico



Los materiales dopados se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento, pero agregando 0.01 moles de NaF o KF.



EFFECTO DE LA MOLIENDA

En la operación de molienda mecánica, el ácido bórico y parte del carbonato de litio reaccionan para dar Li₃BO₃ · 5H₂O.

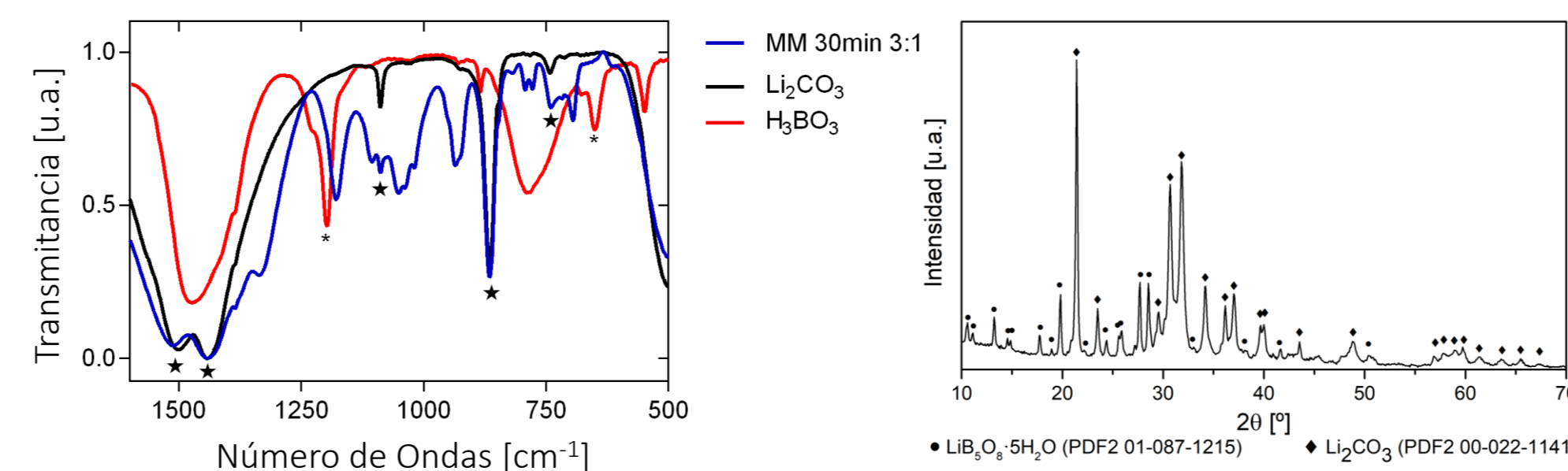


Figura 3. Izquierda: Espectros FTIR de los precursores y el resultado de la molienda mecánica por 30 minutos. Derecha: DRX del material molido 30 min.

Para estudiar el efecto del tiempo de molienda, se molieron mezclas 3:2 de Li₂CO₃ y H₃BO₃. El material resultante fue tratado a 600 °C por 30 minutos y el compuesto obtenido se estudió por DRX. A partir de 30 minutos de molienda se genera una única fase de Li₃BO₃.

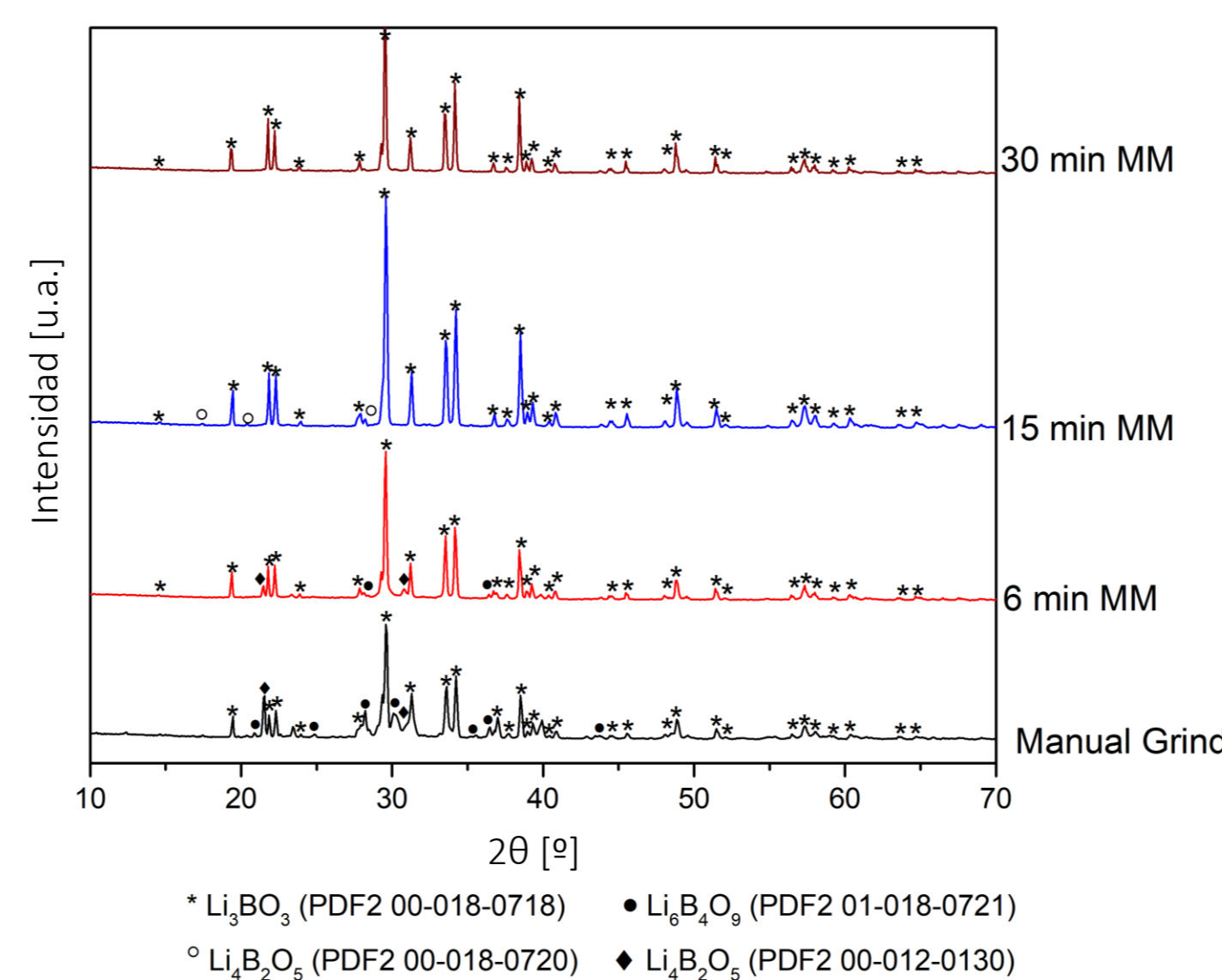


Figura 4. DRX de muestras tratadas térmicamente a 600 °C después de diferentes tiempos de molienda mecánica.

A partir del comportamiento térmico, se planteó el estudio del efecto de la temperatura en el segundo paso de la síntesis: el tratamiento térmico.

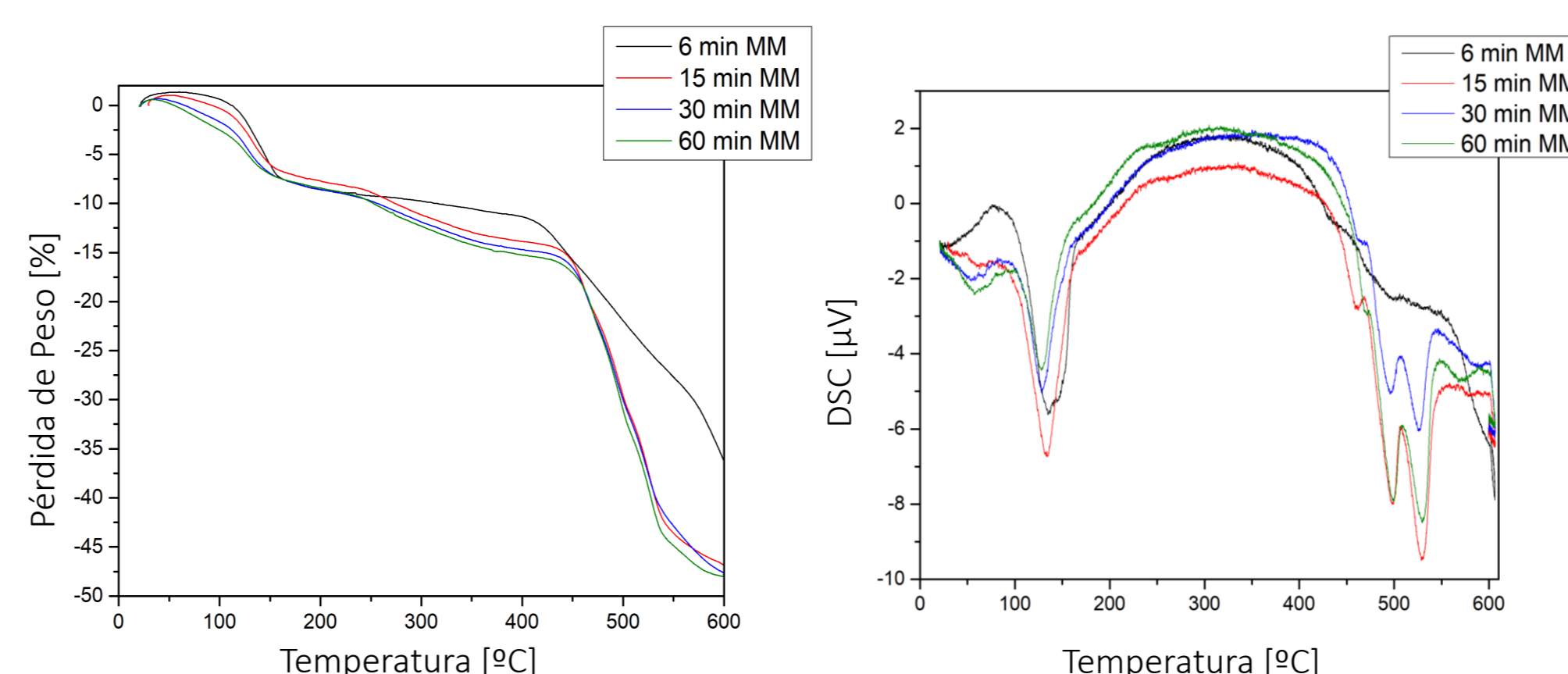


Figura 5. Curvas TG y DSC de muestras obtenidas tras diferentes tiempos de molienda.



EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Se encontró que a 600 °C se produce Li₃BO₃ puro, sin embargo, a temperaturas menores (500 y 545 °C), también se producen boratos de litio de otras composiciones ("vecinas" en el diagrama de fases Li₂O – B₂O₃). A bajas temperaturas (190 y 420 °C) solo se observa Li₂CO₃, indicando la presencia de fases amorfas.

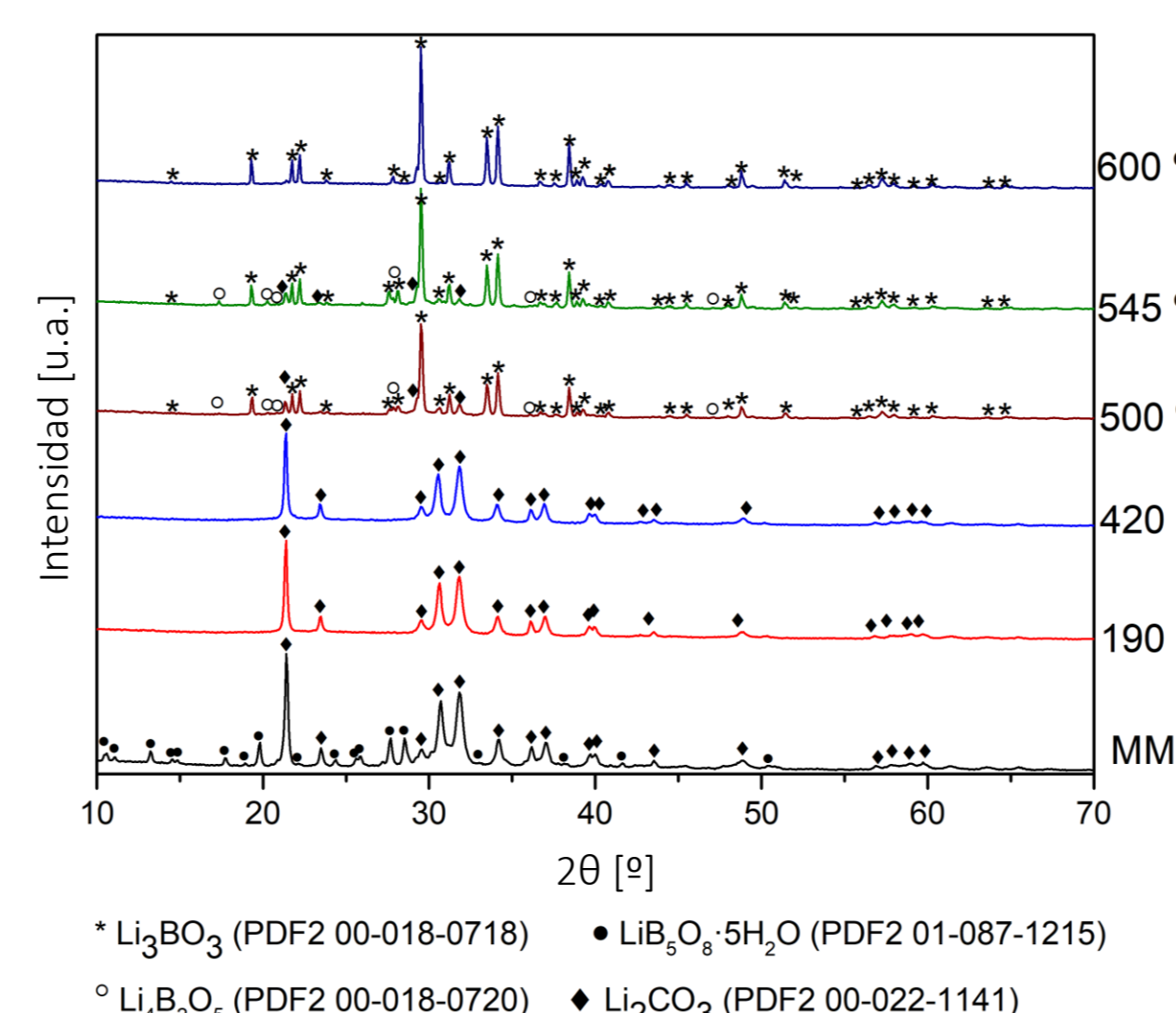


Figura 6. DRX de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas después de 30 minutos de molienda mecánica.

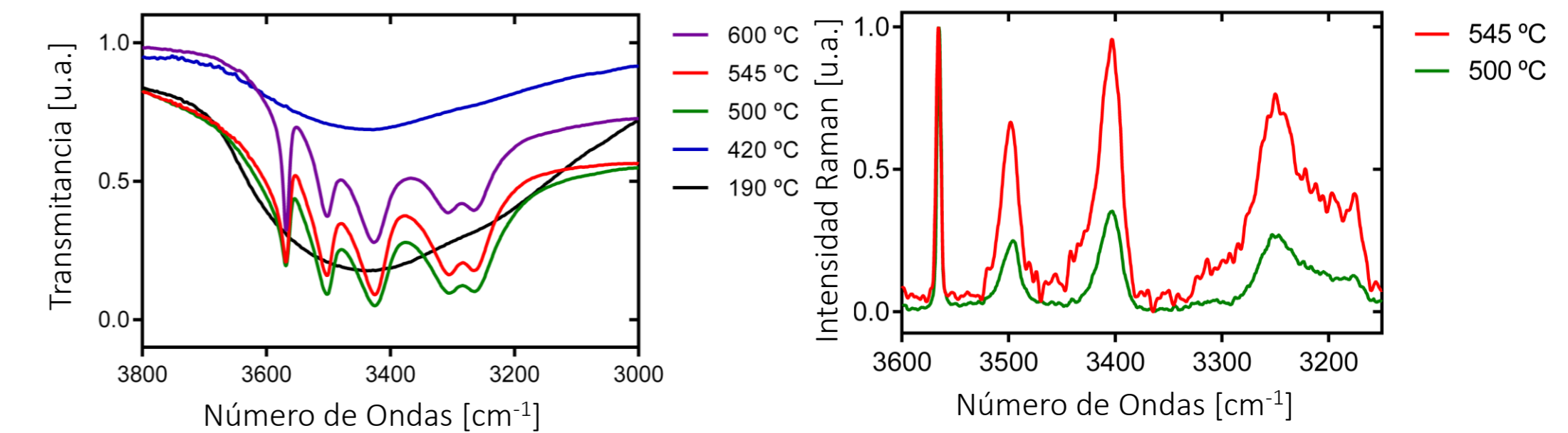


Figura 7. Espectros FTIR y Raman de muestras tratadas a diferentes temperaturas.

En los espectros FTIR y Raman del material pueden observarse bandas atribuibles a grupos hidroxilo superficiales. En el caso del material Na₂ZrO₃, se observó que la presencia de estos grupos funcionales mejora la capacidad capturadora de CO₂ [2].



ESTUDIOS DE CAPTURA DE CO₂

Estudios de captura de CO₂ muestran que el material es capaz de absorber CO₂, aunque el material pierde paulatinamente esta capacidad durante el ciclo del mismo, esto puede estar relacionado con la formación de una capa superficial de Li₂CO₃ que limita la difusión del CO₂ hacia el Li₃BO₃. Por esto se plantea la adición de sales de Na⁺ y K⁺ (0.01 mol de NaF o KF), lo que puede generar una fase fluida que facilite la migración del CO₂ hasta el material absorbente.

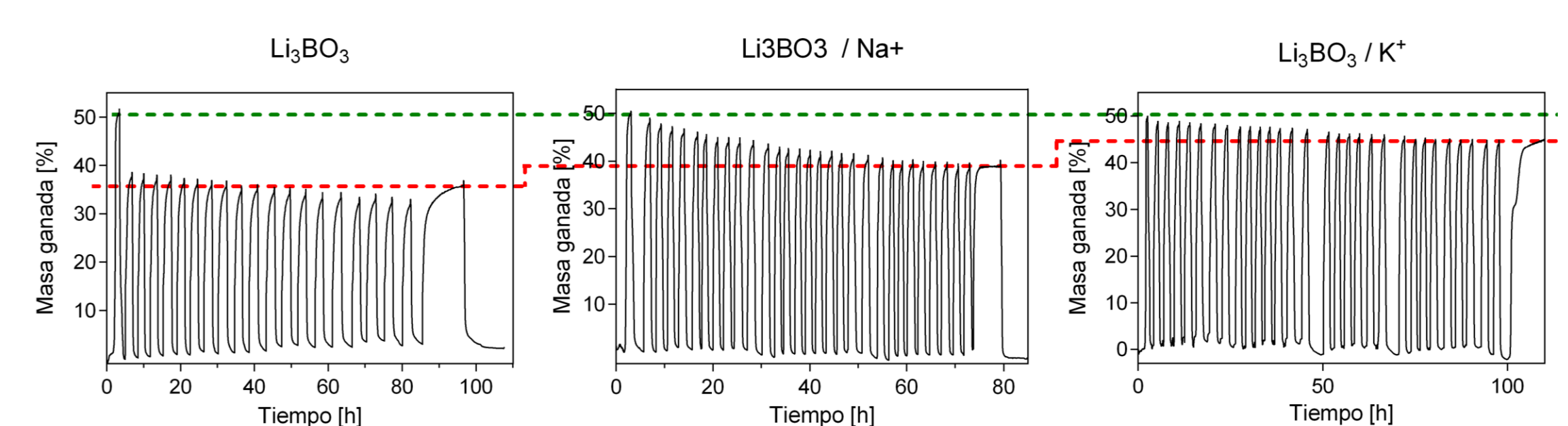


Figura 8. Ciclado de captura de CO₂ y posterior regeneración del material. --- Captura máxima en el primer ciclo. --- Captura máxima en el último ciclo.

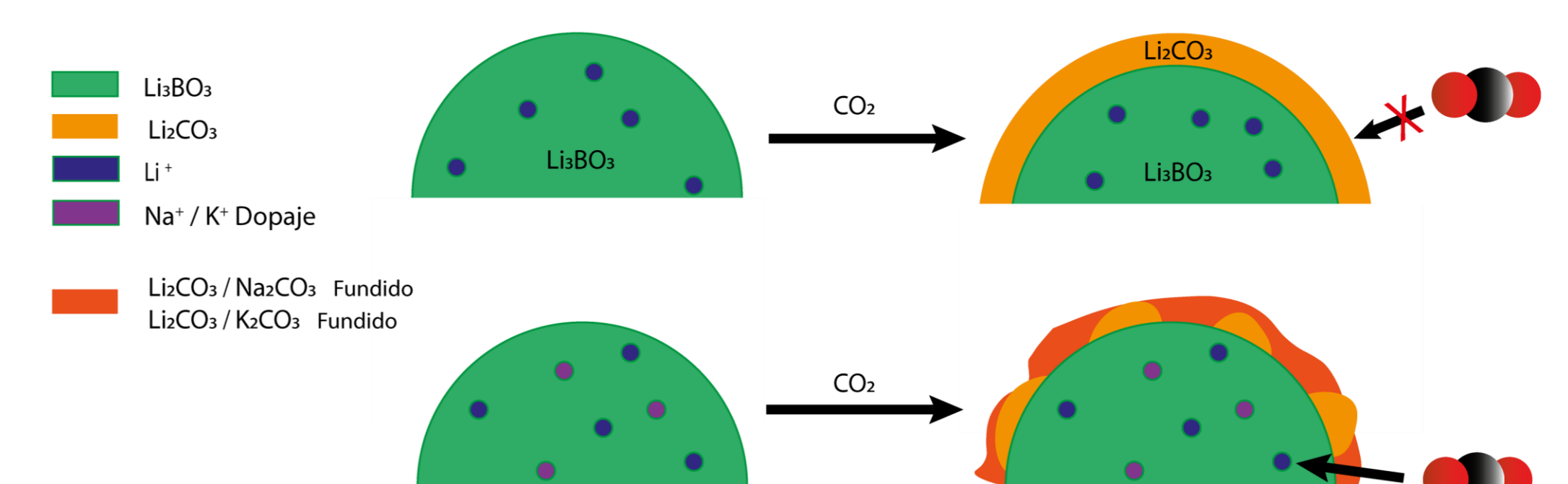


Figura 9. Representación del proceso de captura y de formación de la coraza de Li₂CO₃.

CONCLUSIONES

- » El material cerámico Li₃BO₃ fue sintetizado siguiendo un método mecano-térmico, factible de ser aplicado a mayor escala.
- » Las condiciones de molienda y calentamiento térmico óptimas fueron establecidas MM: 400 RPM por 30min y TT: 600 °C por 30 min.
- » La adición de otros iones alcalinos (Na⁺ y K⁺) es promisorio en la capacidad de captura de CO₂ y en la regeneración del material.

¡Tareas Pendientes!

- » Estudios Cinéticos y Termodinámicos del sistema.
- » Estudiar el efecto de la presión parcial de CO₂ y la selectividad frente a otros gases, como vapor de agua.



REFERENCIAS

1. Harada, T. and Hatton, T. J. *Mater. Chem. A*, 5, 22224 (2017).
2. Santillán-Reyes, G. G. and Pfeiffer, H. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 5, 1624 (2011).