



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

“Criterios de desempeño de materiales para la captura de CO₂: Un enfoque termoquímico y cinético“

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TITULO DE:

INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

Rodrigo Antonio Limón Flores

México D.F., noviembre de 2015





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Gutiérrez Lara María Rafaela**

VOCAL: **Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugeniévna**

SECRETARIO: **Profesor: Torres García Enelio**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Andraca Ayala Gema Luz**

2° SUPLENTE: **Profesor: García González Sergio Adrián**

LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Asesor del Tema:

Dr. Enelio Torres García

Sustenta:

Rodrigo Antonio Limón Flores

Índice General

<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo 1. Estado del arte sobre las tecnologías disponibles para la captura de CO₂</i>	4
1.1 <i>Emisiones por generación de energía</i>	4
1.2 <i>Alternativas para la mitigación en las emisiones de CO₂</i>	6
1.3 <i>Tecnologías para la reducción de CO₂</i>	8
1.3.1. <i>Los sistemas de captura posterior a la combustión o postcombustión</i>	9
1.3.2. <i>Los sistemas de captura previa a la combustión o precombustión</i>	9
1.3.3. <i>Los sistemas de combustión de oxígeno-gas u oxicomcombustión</i>	9
1.3.4. <i>Carbonatación-calcinación</i>	9
1.3.5 <i>Absorción Química</i>	11
1.3.6. <i>Adsorción</i>	11
1.3.7. <i>Separación Criogénica</i>	12
1.3.8. <i>Membranas Poliméricas</i>	12
1.4 <i>Materiales adsorbentes en la captura de CO₂</i>	13
1.4.1 <i>Zeolitas</i>	13
1.4.2 <i>Carbones Activados</i>	14
1.4.3 <i>Óxidos Metálicos</i>	14
1.4.4 <i>Zirconatos de Litio</i>	15
1.4.5 <i>Hidrotalcitas</i>	15
1.4.6 <i>Estructuras metal-orgánicas (MOF's)</i>	16
<i>Capítulo 2. Metodología experimental y consideraciones cinéticas</i>	17
2.1 <i>Materiales y métodos</i>	17
2.1.1 <i>Molienda mecánica</i>	17
2.1.2 <i>Preparación</i>	18
2.1.3 <i>Análisis térmico</i>	19
2.2 <i>Caracterización de los materiales</i>	20
2.3 <i>Evaluación de la cinética y la eficiencia de adsorción de CO₂</i>	22
2.4 <i>Consideraciones cinéticas</i>	24
2.4.1 <i>Introducción a la cinética en reacciones heterogéneas</i>	24

2.4.2. Cinética no isotérmica en estado sólido	26
2.4.3 Método de isoconversión	28
2.4.4 Método de termogravimetría con temperatura modulada	29
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	31
3.1 Análisis por DRX para las muestras en atmósfera de aire	31
3.2 Análisis TGA-DSC simultáneo	33
3.3 Evaluación de las muestras CH1, CH2, CH3 por estudio TGA.....	35
3.4 Análisis por DRX para las muestras en atmósfera de N ₂	38
3.5 Estudio TGA para el ciclo adsorción/desorción de CO ₂	40
3.6 Estudio simultáneo FTIR-TGA para la saturación del material con CO ₂	42
3.7. Estudio termo-cinético	45
Conclusiones.....	50
Anexos	51
Tarjetas JCPDS.....	51
Referencias.....	55

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 Consumo mundial de energía eléctrica 1990-2010 [Electricity Information 2013, Energy International Agency].....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.2 Fuentes de energía eléctricas para la generación eléctrica mundial 2010-2040 (TWh) [International Energy Outlook 2013, Energy Information Administration, U.S.].....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 1.3. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO₂ [CO2CRC, 2005].....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.4. Diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captura de CO₂ [CO2CRC, 2005].....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.1 Diagrama de bloques para la preparación de las muestras utilizando como materiales cascara de huevo y bohemita como soporte.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3.1. Patrón DRX para la muestra CH1</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.2. Patrón DRX para la CH2.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.3. Patrón DRX para la muestra CH3</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.4. Representación esquemática de los dos posibles tipos de sitios activos.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.5 Estudio térmico por (TGA-DSC) del material cascara de huevo cuando se encuentra solo y soportado al 20% en bohemita. Velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 1000 °C y atmósfera de N₂ (90 mL/min).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.6. Estudio TGA de evaluación para las muestras al 10%, 20% y 25% en peso soportadas en alúmina y estabilizadas a 700 ° C</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.7. Patrón DRX para la muestra CH4.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.8. Patrón DRX para la muestra CH5</i>	<i>39</i>

<i>Figura 3.9 Estudio térmico (TGA) de la cascara de huevo soportada al 20% en peso en alúmina para un ciclo completo adsorción/desorción en presencia de atmósfera 0.15% CO₂/He.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.10. Perfil térmico en función del tiempo obtenido por (TGA) del material cascara de huevo soportado al 20% en peso en alúmina.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.11. Estudio TGA del proceso de saturación con CO₂ en función de la temperatura</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.12. Estudio TGA del proceso de saturación con CO₂ en función del tiempo.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.13. Análisis “in situ” por espectroscopia FTIR del proceso de saturación con CO₂ de la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina en N₂.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.14 Perfil térmico de la desorción de CO₂ en función de la temperatura a partir de las curvas TGA y DTG luego de la saturación con CO₂ (4.3 mmolCO₂ / g abs).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.15 Perfil térmico y energético de las diferentes etapas de desorción para la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina estabilizada en atmósfera de N₂ posterior a la saturación con CO₂.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.16. Dependencia de los parámetros cinéticos, energía de activación E(α) y factor preexponencial (Z) en función del grado de transformación para la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina luego de la saturación con CO₂.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura A1. Tarjeta JCPDS para el óxido de calcio (CaO).....</i>	<i>51</i>
<i>Figura A2. Tarjeta JCPDS para el hidróxido de aluminio (Ca(OH)₂).....</i>	<i>52</i>
<i>Figura A3. Tarjeta JCPDS para la calcita (CaCO₃).....</i>	<i>53</i>
<i>Figura A4. Tarjeta JCPDS para el óxido de aluminio (γ-alúmina).....</i>	<i>54</i>

Resumen

Este trabajo tiene como fin el poder diseñar e implementar una metodología para la evaluación de materiales adsorbentes para la captura de CO₂. A través de la investigación del estado del arte de los materiales empleados para la captura de CO₂, se identificó cuál de ellos mostraba mejor desempeño para dicho objetivo, buscando principalmente que se pudiera obtener de desechos sólidos. Por ello se decidió utilizar cascara de huevo, este material contiene una alta cantidad de carbonato de calcio (CaCO₃) y al degradarse por medio de un tratamiento térmico se convierte en óxido de calcio (CaO), compuesto capaz de adsorber una gran cantidad de CO₂ según lo revisado en la literatura. Por ello se prepararon una serie de muestras con cascara de huevo a diferentes concentraciones y variando el tratamiento térmico a través de molienda mecánica, utilizando boehmita como soporte con el fin de mejorar las características estructurales y texturales de los materiales. Las muestras se caracterizaron y evaluaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR). Los materiales fueron evaluados en términos de la capacidad de adsorción de CO₂, la estabilidad térmica y de parámetros como la cinética de adsorción/desorción.

El material sólido estudiado presentó buen desempeño a la concentración de 20% en peso disperso en boehmita cuando se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de N₂, exhibiendo buenas propiedades estructurales, alta estabilidad térmica y una cinética favorable para el proceso de adsorción/desorción, por lo tanto dicho material es una alternativa válida como material adsorbente de CO₂, y con la colaboración de otras operaciones ya clásicas, puede contribuir en la lucha para mitigar las emisiones de CO₂ procedentes de fuentes fijas.

Glosario de Términos

C.H.: Cascara de huevo

CAC: Captura y almacenamiento de CO₂

DEA: Dietanolamina

DRX: Difracción de rayos X de polvos

DTA: Análisis térmico diferencial (Differential thermal analysis)

Ea: Energía de activación

FTIR: Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

GEI: Gases de efecto invernadero

IPCC: Panel Intergubernamental del Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change)

k: Constante de Arrhenius

MEA: Monoetanolamina

MOF: Materiales metal-orgánicos (metal-organic framework)

OCDE: Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico

PSA: Regeneración por cambio de presión (Pressure Swing Adsorption)

SEM: Microscopia electrónica de barrido (Scanning electron microscopy)

TEA: Trietanolamina

TEM: Microscopia electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy)

TGA: Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)

TSA: Regeneración por cambio de temperatura (Temperature Swing Adsorption)

Z: Factor exponencial

α : Grado de transformación o avance de reacción

Introducción

El aumento de los niveles de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera proveniente de fuentes antropogénicas es uno de los problemas ambientales más importantes que enfrenta nuestra civilización en la actualidad. Estas emisiones que se derivan principalmente de la combustión de carbón, petróleo y gas natural (aproximadamente 80% de las emisiones de CO_2 en todo el mundo) [1], se espera sigan aumentando debido a la demanda energética particularmente en los países desarrollados [2]. Aunque la transición de la infraestructura existente a partir de fuentes orgánicas a otras alternativas más limpias sería lo ideal, tal cambio implicaría considerables modificaciones dentro del marco actual de producción de energía y muchas de las nuevas propuestas tecnológicas aún no están suficientemente desarrolladas para ser implementadas a gran escala. Por lo tanto, es necesario y urgente, diseñar, desarrollar e implementar, nuevas tecnologías y procesos para la captura, almacenamiento y/o reutilización de CO_2 hasta obtener modificaciones significativas en la eficiencia de la infraestructura energética actual. Un escenario bajo el cual las tecnologías de captura de CO_2 pueden ser implementadas rápidamente es en fuentes fijas. Las centrales térmicas de generación de electricidad representan la fuente fija emisora más grande de CO_2 [3]. En los Estados Unidos, el 41% de las emisiones totales de CO_2 se atribuyen a la generación de electricidad [4] (aproximadamente 60% a nivel mundial) [2], y por lo tanto la instalación de los sistemas de captura en plantas podría ofrecer una gran reducción en las emisiones de CO_2 . El gas capturado entonces se somete a un almacenamiento permanente, donde el CO_2 es inyectado en formaciones geológicas subterráneas, como yacimientos agotados de petróleo o acuíferos salinos. La reutilización del CO_2 capturado como materia prima se presenta como una vía de almacenamiento alternativa para producir materias primas o compuestos de alto valor agregado, aunque no sería una estrategia viable a largo plazo a causa de la enorme escala de emisiones de CO_2 en todo el mundo (aproximadamente 30 Gt por año) [5]. Sin embargo independientemente de la vía

de almacenamiento, los sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) deben ser eficientes y reversibles, debido a esto la búsqueda de nuevos materiales con propiedades adecuadas para la captura de CO₂ es un área que requiere grandes esfuerzos e inversiones.

En este sentido, el reto más importante para la captura de CO₂ en la actualidad es la gran demanda energética que requieren las tecnologías, aproximadamente el 70% del costo en el CAC se asocia a la captura selectiva de CO₂ en los gases de combustión de las centrales térmicas [6]. El alto costo surge principalmente por el aporte de energía necesario para lograr la regeneración del material de captura, por ello la selección de materiales para capturar CO₂ es un problema complejo debido a que dichos materiales deben satisfacer algunos criterios de desempeño para lograr resultados positivos desde el punto de vista económico y operativo en la captura de CO₂ proveniente de los gases de combustión [7].

Objetivo principal:

Diseñar y desarrollar una metodología empleando técnicas termoanalíticas para evaluar materiales adsorbentes de CO₂ a partir de un residuo sólido de bajo costo fácil acceso y alta disponibilidad, con el fin de encontrar alternativas para la mitigación en las emisiones a la atmósfera de este gas invernadero en fuentes fijas.

Objetivos particulares:

- Realizar un estudio de las tecnologías disponibles y de las diferentes alternativas en la captura de CO₂
- Preparar muestras utilizando cascara de huevo como principal material soportado en bohemita a diferentes concentraciones y métodos de preparación.
- Identificar las variables fisicoquímicas más importantes y realizar un estudio cinético durante el proceso de absorción-desorción.

Capítulo 1. Estado del arte sobre las tecnologías disponibles para la captura de CO₂

1.1 Emisiones por generación de energía

El desarrollo económico e industrial de nuestra sociedad ha ido acompañado de un notable aumento de consumo de energía primaria. La producción energética mundial se ha basado en un modelo energético centrado en el uso de combustibles fósiles, tales como el carbón, el petróleo y el gas natural. Los procesos de combustión de dichos combustibles generan especies químicas perjudiciales para la salud y el medio ambiente como son los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno. Además, durante la combustión se producen grandes cantidades de CO₂. El CO₂ es considerado uno de los principales gases que contribuyen al denominado efecto invernadero [8]. En particular el consumo de energía eléctrica tiene una relación directa con el desempeño de la economía. Por ello, el ritmo de recuperación en cada país será un factor determinante para la evolución del sector energético en los siguientes años. En la figura 1.1 se observa el consumo mundial de energía eléctrica desde 1990 hasta el 2010, en países con economías avanzadas y economías emergentes.

El consumo mundial de energía eléctrica creció 3.5% promedio durante el periodo de 2000-2010 ubicándose en 17,871.8 Terawatts-hora (TWh) al final del mismo [9]. Esta tendencia fue impulsada principalmente por los países en desarrollo de Asia, Medio Oriente y África, cuyo aumento económico de los últimos años propició la urbanización de la población y un cambio estructural en su consumo de energía. En consecuencia, el consumo de energía se elevó a tasas promedio de 9.9%, 7.1% y 4.3% respectivamente [9].

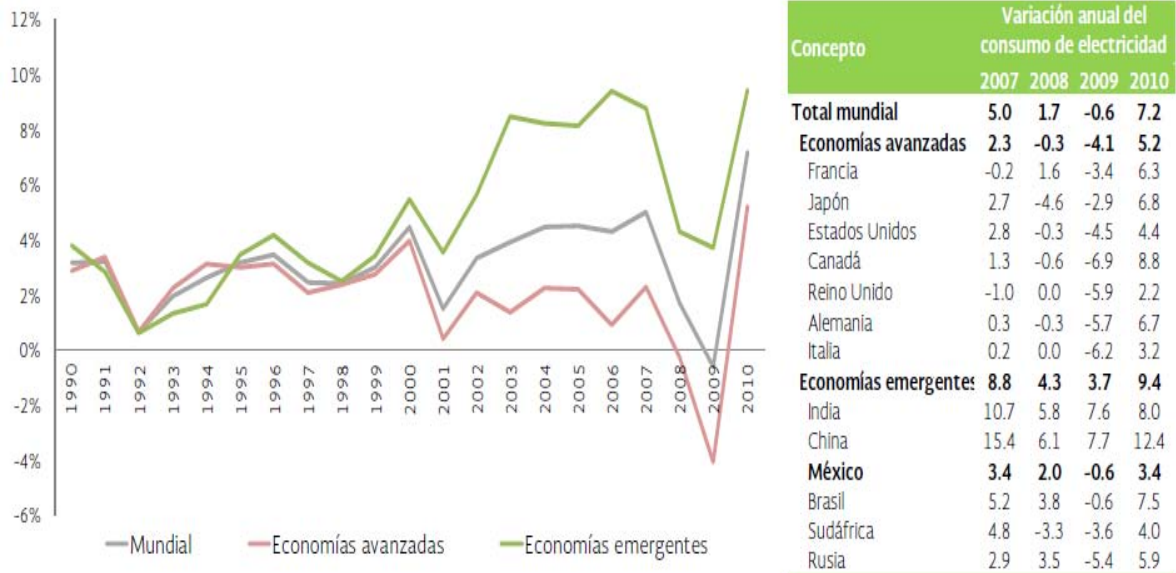


Figura 1.1 Consumo mundial de energía eléctrica 1990-2010 [Electricity Information 2013, Energy International Agency].

La mayoría de los países miembros de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) son grandes consumidores de energía eléctrica. Para satisfacer la demanda de electricidad recurren al uso de diferentes fuentes primarias, entre las que se encuentran los combustibles fósiles, como el carbón, el gas natural, el petróleo, o diversas fuentes de energía como la energía hidráulica, la energía nuclear, y las fuentes renovables, véase figura 1.2.

A nivel mundial, el uso de fuentes primarias de energía ha cambiado durante las últimas cuatro décadas, principalmente por la inestabilidad de los precios de los combustibles fósiles; la mayor preocupación de dichos países asociado a tecnologías de generación fósil es la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) asociada a la quema de combustibles fósiles.

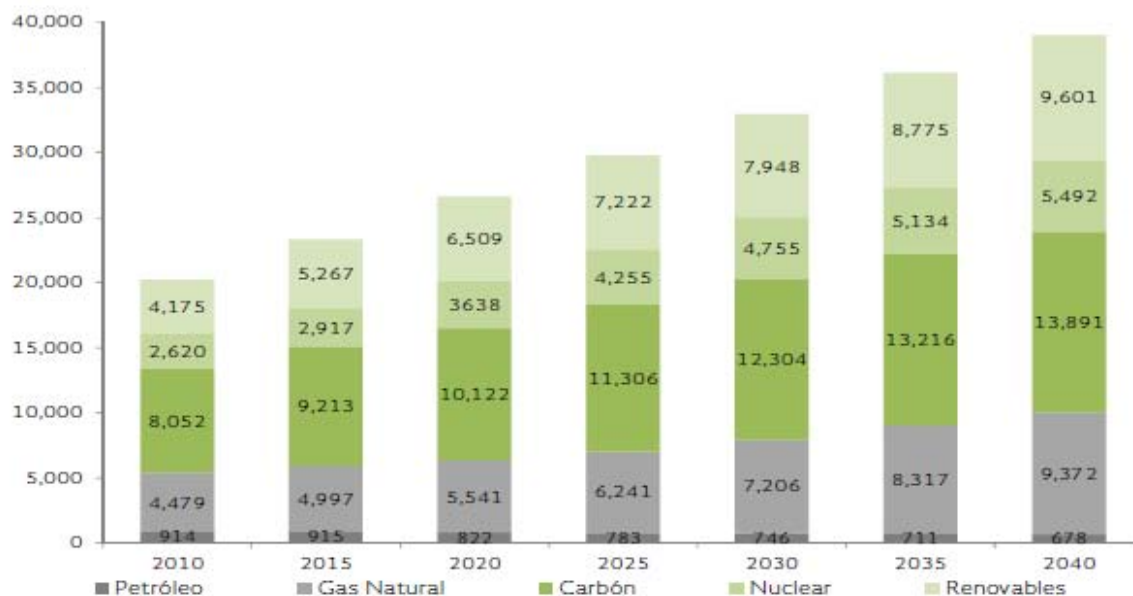


Figura 1.2 Fuentes de energía eléctricas para la generación eléctrica mundial 2010-2040 (TWh) [International Energy Outlook 2013, Energy Information Administration, U.S.]

En México el consumo nacional de energía eléctrica ha aumentado considerablemente. Sin embargo, la meta planteada en la Estrategia Nacional de Energía busca incrementar la participación para la generación de energía con fuentes no fósiles a 35% en 2026, esto a través de tres posibles escenarios i) energía nuclear, ii) renovable e iii) híbrida [9].

1.2 Alternativas para la mitigación en las emisiones de CO₂

El tercer informe de Evaluación emitido por el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) menciona que no existe actualmente tecnología alguna, que proporcione por sí sola, la reducción de emisiones necesarias para la estabilización de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, por ello se requieren una serie de medidas de mitigación.

La captura y almacenamiento de CO₂ consistente en la separación de CO₂ emitidos por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su confinamiento de la atmósfera a largo plazo.

Algunas otras opciones de mitigación comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos del carbono (gas

natural, biodiesel, etanol, etc.), la energía nuclear, las fuentes de energía renovables y el perfeccionamiento de los sumideros biológicos. La CAC tiene la capacidad potencial de reducir los costos generales de la mitigación y aumentar la flexibilidad para lograr la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Lo más factible sería que la CAC se aplique a fuentes puntuales de CO₂ de grandes dimensiones como las plantas generadoras de energía eléctrica, la industria de la producción del cemento, refinerías, industria siderúrgica e industria petroquímica, entre otras [10].

La CAC requiere el uso de diferentes tecnologías, primero para concentrar el CO₂ producido por las fuentes industriales, transportarlo a un lugar de almacenamiento apropiado, y entonces almacenarlo aislándolo de la atmósfera durante un largo periodo de tiempo. En la figura 1.3 se muestran los tres componentes principales del proceso CAC: captura, transporte y almacenamiento.

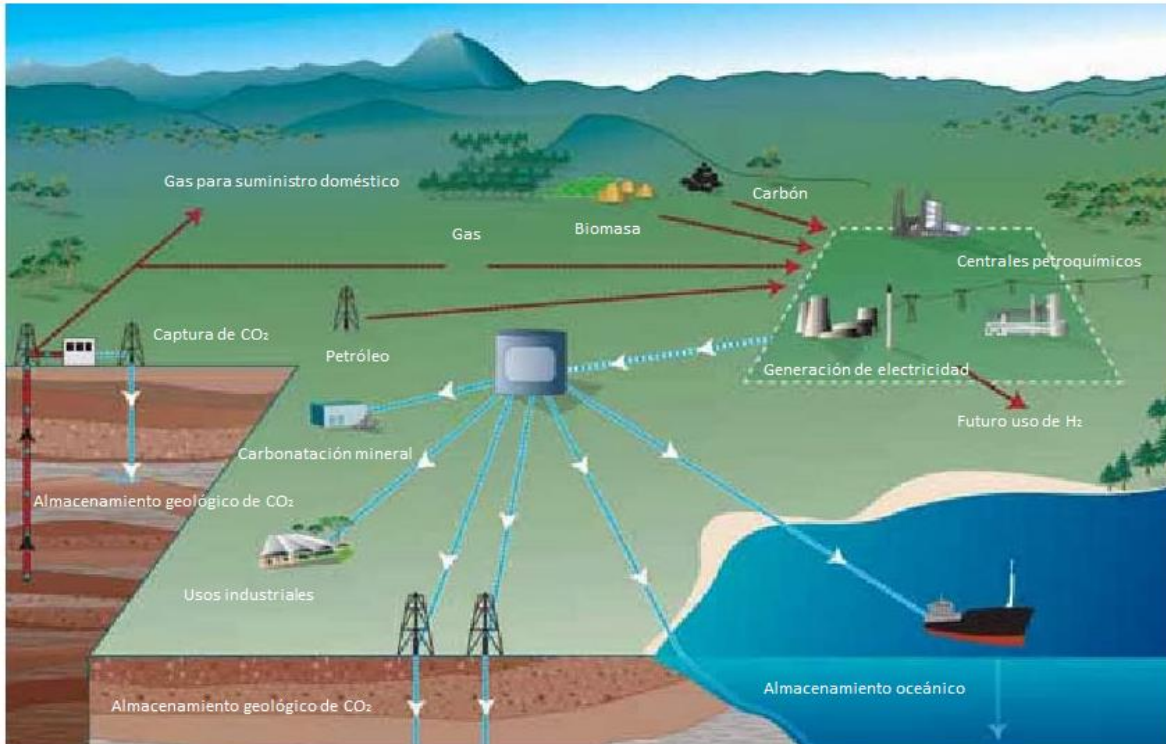


Figura 1.3. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO₂ [CO2CRC, 2005].

La fase de captura en el CAC requiere la separación del CO₂ de otros productos gaseosos. Para los procesos de quema de combustible como los efectuados en las centrales termoeléctricas, pueden utilizarse tecnologías de separación a fin de captar el CO₂ después de la combustión o para descarbonatar el combustible antes de su combustión.

Dependiendo del proceso industrial en particular o de las características de la central térmica de que se trate, se conocen tres métodos principales para la captura de CO₂ los cuáles se describen a continuación:

1.3 Tecnologías para la reducción de CO₂

Las tecnologías orientadas a la reducción de emisiones de CO₂ en fuentes fijas son numerosas. Como se muestra a continuación se han evaluado todas las opciones disponibles para llevar a cabo el proceso de captura, ya sea antes, durante o después del proceso de combustión.

1.3.1. Los sistemas de captura posterior a la combustión o postcombustión

En donde se separa el CO_2 de los gases de combustión producidos por la quema del combustible fósil primario (carbón, gas natural, petróleo) en el aire, por lo que normalmente, estos flujos de gas de combustión tienen como componente principal nitrógeno (del aire) [10].

1.3.2. Los sistemas de captura previa a la combustión o precombustión

En este sistema se procesa el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla gaseosa que consiste principalmente en monóxido de carbono e hidrógeno (llamado gas de síntesis). Posteriormente, se produce hidrógeno y CO_2 mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (reactor de conversión). Entonces, la mezcla resultante de hidrógeno y CO_2 puede separarse en un flujo de gas de CO_2 y un flujo de hidrógeno. Si el CO_2 es almacenado, el hidrógeno será un producto energético sin carbono que podrá ser usado para la generación de energía eléctrica [10].

1.3.3. Los sistemas de combustión de oxígeno-gas u oxicomcombustión

En este caso, se utiliza oxígeno en lugar de aire para la combustión, obteniéndose como producto, un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO_2 (más del 80% en volumen). Entonces, el vapor de agua es sustraído mediante el enfriamiento y la compresión del flujo gaseoso. En algunos casos es necesario un tratamiento posterior del gas de combustión para extraer los contaminantes atmosféricos y los gases no condensados (como el nitrógeno) del gas de combustión antes de transportar el CO_2 a su lugar de almacenamiento. El uso de los sistemas de combustión de oxígeno-gas como un método de captación de CO_2 en calderas, está en estudio [10].

1.3.4. Carbonatación-calcinación

Este proceso se realiza durante la combustión y emplea óxido de calcio (CaO), que reacciona exotérmicamente con el CO_2 de la corriente a tratar, produciendo carbonato de calcio (CaCO_3) en una etapa denominada de carbonatación. A continuación, se retira el carbonato de calcio formado y se introduce en un reactor

de calcinación, donde se lleva a cabo la regeneración del mismo (proceso inverso, endotérmico). En este segundo reactor se obtiene caliza regenerada (que se devuelve al reactor de carbonatación) y una corriente enriquecida en CO_2 . Como principal ventaja destaca el bajo coste de la caliza empleada y su reactividad con el SO_2 , por lo que no es necesaria la desulfuración previa de los gases de combustión. No obstante, las altas temperaturas a las que se lleva el proceso (al menos $650\text{ }^\circ\text{C}$ en la carbonatación y $900\text{ }^\circ\text{C}$ en la regeneración suponen una gran desventaja económica, a pesar de que el calor producido en la carbonatación se pueda emplear para aumentar la potencia de la planta [11].

En la figura 1.4 se muestra un diagrama esquemático de los diferentes sistemas de captura (precombustión, oxicomustión y postcombustión). En todos los casos se requiere una fase de separación del CO_2 , H_2 u O_2 de una mezcla de gases (como el gas de combustión, el gas natural sin refinar o el aire). Estas fases de separación pueden llevarse a cabo por medio de diferentes métodos como absorción con sólidos, membranas o separación criogénica. Actualmente los procesos de separación de CO_2 a gran escala tienden a ser relativamente caros e ineficaces energéticamente en relación al punto de control. Es por ello que existe una intensa actividad de investigación en todo el mundo para desarrollar nuevos procesos que permitan la separación de CO_2 de una forma más competitiva y eficaz. [12,13].

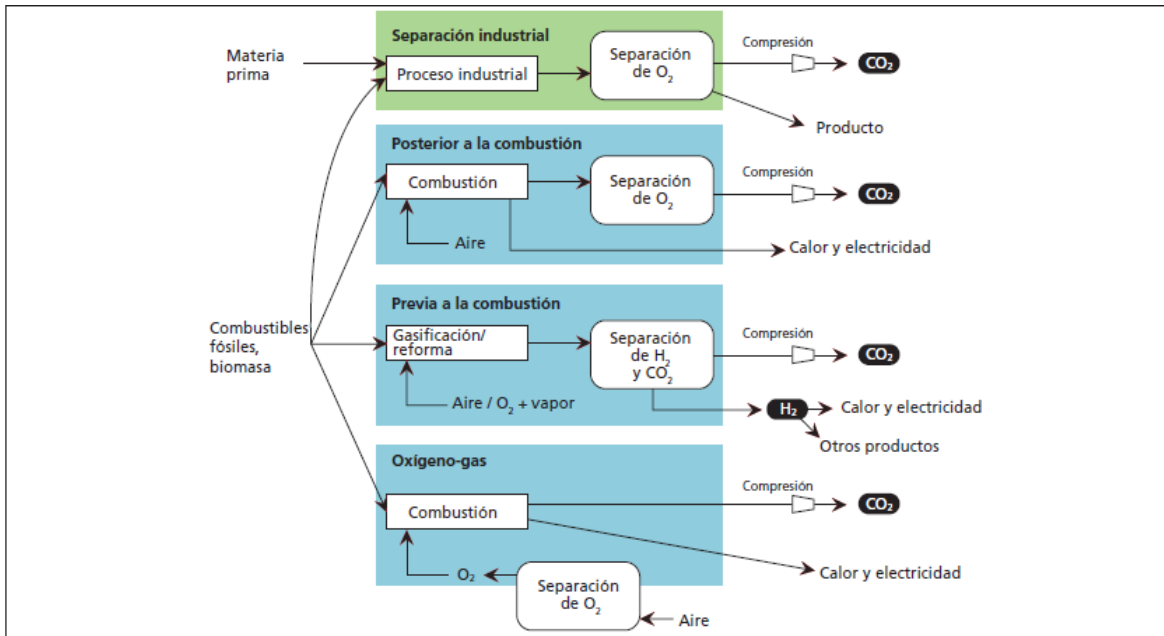


Figura 1.4. Diagrama esquemático de los principales procesos y sistemas de captura de CO₂ [CO2CRC, 2005]

1.3.5 Absorción Química

Este procedimiento se prefiere cuando los gases están a baja presión. Por ejemplo; CO₂ reacciona con soluciones acuosas de alcanolaminas; monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA). La secuencia propuesta de las reacciones del sistema acuoso utilizando alcanolaminas primarias y secundarias es que éstas reaccionen con el CO₂ para formar carbamatos y carbonatos en solución acuosa [14]. La interacción entre una amina primaria y las moléculas ácidas de CO₂ produce la formación de un ión carbamato. Además, el agua puede hidrolizar el carbamato produciendo bicarbonato y regenerando la amina libre; sin embargo, debido a la estabilidad del carbamato, esta reacción reversible no es fácilmente y para poder regenerar el absorbente se requiere elevar la temperatura para liberar el CO₂.

1.3.6. Adsorción

La adsorción utiliza la atracción selectiva que la superficie de algunos sólidos (adsorbentes) presenta hacia el CO₂. Se comenzaron a realizar los trabajos para la captura de CO₂ por medio de la adsorción con diferentes materiales tales como:

zeolitas, carbón activado, óxidos metálicos, óxidos de calcio e hidrotalcitas por mencionar algunos.

En los procesos industriales de adsorción se pueden diferenciar dos etapas: etapa de adsorción y etapa de desorción. En la mayoría de las instalaciones actuales estas etapas están claramente diferenciadas: es por ello que el lecho se encuentra en un primer ciclo para el proceso de adsorción, separando los componentes de la mezcla de alimentación y en el segundo ciclo el proceso de desorción, para recuperar la capacidad del adsorbente. En los últimos años se han desarrollado procesos simultáneos de adsorción-desorción, entre los que se pueden citar como ejemplos: PSA (Pressure Swing Adsorption) y TSA (Temperature Swing Adsorption). Las ventajas que presenta la captura de CO₂ con sólidos respecto a métodos como la absorción física o química incluyen la disminución de los problemas de difusión con una textura porosa adecuada, la simplicidad del proceso al no tener que manejar un gran volumen de líquido de gran basicidad y mayor eficiencia energética, así como su facilidad de regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción por cambio de presión o temperatura.

1.3.7. Separación Criogénica

La separación criogénica no resulta una alternativa competitiva para la reducción de CO₂, debido a que necesita demasiada energía y parece ser demasiado cara; colocándola en un lugar restringido para uso de remoción de gases en áreas cerradas [15].

1.3.8. Membranas Poliméricas

La separación por membranas poliméricas es un proceso que se basa en la permeabilidad que tiene el CO₂ a través de la membrana respecto a otros gases. Este proceso es eficiente para separación de CO₂ en corrientes gaseosas de volúmenes pequeños y concentraciones bajas [16,17]. Hoy en día la aplicación de membranas requiere mayor permeabilidad, debido a que los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de usar las membranas poliméricas. Además, su captura no es selectiva, por lo que se saturan rápidamente.

1.4 Materiales adsorbentes en la captura de CO₂

La separación de los gases a través de adsorción selectiva en medios sólidos son procesos bien conocidos y ha resultado una alternativa válida para la captura de CO₂ [18,19]. Sin embargo, dichos materiales deben ser altamente eficientes, para ello deben cumplir con ciertas características de calidad y utilidad. En general, rápidas cinéticas de adsorción y desorción, elevada capacidad de adsorción de CO₂, alta estabilidad y regenerabilidad cíclica, selectividad en mezclas gaseosas hacia dicho componente, disponer de un alto intervalo de operación, incluyendo las temperaturas a las que se pueden llevar a cabo los procesos de adsorción y desorción, además de resultar viable económicamente, todas estas características podrían definir un hipotético adsorbente ideal. En realidad todos los materiales adsorbentes presentan ventajas y desventajas, y aunque aún no se ha descubierto el material ideal se deben considerar las fortalezas y debilidades de cada uno de ellos en los diferentes procesos para la separación efectiva de CO₂. Para este fin, el comportamiento de los principales compuestos utilizados para la separación de CO₂ se presentan a continuación.

1.4.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, los cuales están constituidos por tetraedros de silicatos (SiO₄⁴⁻) y aluminatos (AlO₂⁻) que forman una estructura tridimensional estable. Dichos materiales se han empleado en operaciones de separación, principalmente a su extraordinaria capacidad de comportarse como tamices moleculares [20]. Los átomos de aluminio permiten la presencia de cationes en la red cristalina, que son compensados con cationes, generalmente alcalinos, situados en la estructura porosa que pueden ser intercambiados. De esta forma, las zeolitas pueden adsorber una gran cantidad de gases, incluidas las moléculas de comportamiento ácido como el CO₂. En la actualidad existen más de 200 estructuras indexadas por la Asociación Internacional de Zeolitas [21].

El proceso dominante durante la adsorción de CO₂ en este tipo de materiales es la fisisorción [22,23], y se han descrito capacidades de hasta 4.9 mmol CO₂/g ads a 0°C y 0.1 bar sobre una zeolita de tipo Y [24], aunque el aumento de temperatura o la presencia de humedad reducen considerablemente su capacidad de

adsorción, lo cual limita su empleo en procesos industriales. A modo de ejemplo, se han descrito capacidades de adsorción de 2.70 y 1.24 mmol CO₂/g ads a 1 bar y temperaturas de 50 y 100 °C respectivamente con una zeolita de tipo X [25]. Comparando este tipo de materiales con otros materiales inorgánicos como los óxidos metálicos o las hidrotalcitas, tienen buenas propiedades de regeneración, debido a que recuperan su capacidad de adsorción sin sufrir una degradación significativa incluso después de numerosos ciclos de adsorción y desorción [26].

1.4.2 Carbones Activados

Los carbones activados son materiales adsorbentes ya conocidos, al igual que las zeolitas presentan gran capacidad de adsorción física hacia el CO₂. Una de las ventajas de este tipo de materiales es su bajo costo, debido a una amplia disponibilidad de fuentes de carbono para su producción [27]. Sin embargo, ocurre algo similar a las zeolitas, debido a que su capacidad de adsorción disminuye considerablemente al aumentar la temperatura o reducir la presión parcial del gas en este caso el CO₂. Otra de sus desventajas es presentar baja selectividad hacia CO₂ en presencia de vapor de agua u otros gases, aunque se han observado capacidades de adsorción de hasta 3.3 mmol CO₂/g ads a temperatura ambiente a 1 bar de presión [28].

1.4.3 Óxidos Metálicos

La naturaleza ácida del CO₂ facilita la adsorción sobre los sitios básicos de algunos óxidos metálicos, especialmente aquellos con una baja relación carga/radio, debido a que presentan sitios básicos de gran fortaleza [29,30], este grupo de materiales incluye los metales alcalinos (Na₂O y K₂O) y los metales alcalinotérreos (MgO y CaO), en las cuales las moléculas de CO₂ pueden absorberse, formando especies mono o bidentados [30]. Los procesos de carbonatación-calcinación parten de óxidos MO (donde M es un metal y puede ser Mg, Ca, Ba y Sr) dentro de los cuales se emplean mayoritariamente los de calcio y magnesio. Estos óxidos metálicos presentan una alta selectividad hacia el CO₂ y grandes capacidades de adsorción. Sin embargo, la temperatura de trabajo es elevada, generalmente superior a los 450 °C [31,32]. También es bien sabido que

los materiales adsorbentes a base de óxidos de calcio sufren una rápida degradación en su capacidad de captura de CO₂ durante la repetición de ciclos carbonatación-calcinación. Esta reducción en la capacidad es atribuida principalmente al bloqueo en los poros y a la sinterización del adsorbente [33].

1.4.4 Zirconatos de Litio

Además de los óxidos de metales alcalinotérreos, los adsorbentes sólidos que contienen metales alcalinos representan otro tipo de materiales quimisorbentes. Típicamente los materiales de óxidos de metales alcalinos como Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O y Cs₂O, han demostrado que poseen capacidades de adsorción menores que los óxidos de calcio, además de requerir mayor energía para eliminar CO₂ de los adsorbentes durante la etapa de desorción [34]. Estos materiales presentan cinéticas de adsorción de CO₂ muy rápidas. Sin embargo, requiere de la presencia de vapor de agua para que esto suceda [35]. Recientemente, una nueva clase de óxidos a base de litio, tales como Li₂ZrO₃ y Li₄SiO₄ ha atraído interés significativo debido a la habilidad de tener buena capacidad de adsorción a temperaturas elevadas. La reacción de estos materiales con CO₂ ha demostrado ser muy selectiva [36]. Estos materiales adsorbentes se consideran prometedores para la captura de CO₂ debido a su elevada capacidad de adsorción de hasta 4.5 mmol CO₂/g ads y su excelente estabilidad térmica a temperaturas superiores a 400 °C. Estos adsorbentes también son favorables en términos de la energía necesaria para su regeneración. Por ejemplo, el Li₂ZrO₃ se ha reportado en la literatura que desorbe completamente a temperaturas relativamente bajas, (aproximadamente 750 °C) en comparación con otros adsorbentes a base de óxidos [37].

1.4.5 Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas son materiales que presentan una estructura compuesta por capas de óxido de magnesio octaédrico, cuyos átomos centrales están sustituidos parcialmente por cationes trivalentes como Al, Fe o Cr. Este defecto electrónico debido a la sustitución es compensado por aniones (CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃²⁻, Cl⁻, OH⁻) y moléculas de agua situadas entre las capas. Se han empleado este tipo de materiales para la captura de CO₂ con el objetivo de poder trabajar a temperaturas

mayores y poder obtener valores de selectividad más elevados. Sin embargo, la capacidad de adsorción de las hidrotalcitas son algo inferiores a la de otros quimisorbentes (típicamente menor a 1 mmol CO₂/g ads) [38].

1.4.6 Estructuras metal-orgánicas (MOF's)

Se trata de una clase de sólidos altamente cristalinos y de gran porosidad cuya red estructural es metal-orgánica llamados MOF's (metal-organic frameworks). Estos materiales generalmente tienen estructuras de redes tridimensionales híbridas formadas por enlaces orgánicos-inorgánicas en los que se establecen numerosas combinaciones entre metal y el ligando. La estructura de estos materiales debe su origen al empleo de metales de alta coordinación y de ligandos orgánicos con la capacidad de unirse a varios metales a la vez [39]. Sin embargo, algunos de estos materiales no permiten trabajar con humedad, debido a que el agua es un ligando habitual para los metales de transición, y ocupa las posiciones disponibles de los sitios de coordinación del MOF, desestabilizando su estructura. Los MOF's tienen la ventaja de ser versátiles a través del diseño y control de sus propiedades texturales, además de la elección del metal y el tipo de ligando orgánico. Estas adecuaciones a la molécula de CO₂ permiten obtener materiales especialmente diseñados para su adsorción o almacenamiento. Se ha conseguido también la incorporación de grupos aminos en los ligandos orgánicos [40], lo cual resulta de gran interés en la adsorción selectiva hacia el CO₂. Sin embargo, presentan capacidad de adsorción limitadas cuando se trabaja a temperaturas superiores a 25°C o a baja presión parcial de CO₂ [41,42].

Capítulo 2. Metodología experimental y consideraciones cinéticas

2.1 Materiales y métodos

La cascara de huevo (C.H.) es un residuo generado durante el procesamiento de alimentos; este pesa aproximadamente 10% de la masa total del huevo de gallina. La cascara de huevo es un material compuesto por carbonato de calcio (CaCO_3) aproximadamente un 94% y en menor porcentaje por otros minerales como fósforo y magnesio [43]. Debido a su alto contenido de CaCO_3 es uno de los materiales más absorbentes que podemos encontrar en la naturaleza, como se describió anteriormente y su disponibilidad como residuo, dicho material se puede aprovechar para la captura de CO_2 , por ello será nuestro objeto de estudio en la presente investigación.

La fase activa de un material puede dispersarse sobre la superficie de otros materiales. Estos materiales llamados soportes proporcionan mayor área específica, además de mejorar la textura y estabilidad mecánica y térmica. Por ello, nuestro material fue soportado en boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) con el fin de mejorar las características mencionadas.

2.1.1 Molienda mecánica

La mecanoquímica es un área de estudio acerca de los procesos químicos y las transformaciones fisicoquímicas que tienen lugar por la aplicación de energía mecánica [44]. En los procesos de molienda mecánica también llamado dispersión sólido-sólido, generalmente se emplean materiales en polvo donde la reducción del tamaño de partícula y el contacto íntimo entre los reactivos promueven los procesos de difusión y la reactividad química de los sólidos. El proceso de molienda mecánica consiste en un sistema compuesto por una mezcla de polvos, donde las partículas son impactadas por bolas y las paredes del molino, sufriendo una deformación plástica (en partículas dúctiles) e incremento de su energía libre superficial. Dado que este proceso sucede de manera repetida las partículas son deformadas, fracturadas y soldadas por la energía de los impactos continuos, este

hecho permite un intercambio de materia permanente entre las partículas de diferente especie [45].

2.1.2 Preparación

Se prepararon cinco muestras empleando como material cascara de huevo; las tres primeras muestras fueron soportadas en boehmita a diferentes concentraciones, 10%, 20% y 25% en peso, las cuales llamaremos CH1, CH2 Y CH3, respectivamente; los materiales se mezclaron a través del método de molienda mecánica en un molino de bolas durante 24 horas; posteriormente las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno modelo THERMOLYNE 79400, hasta 700 °C en una atmósfera de aire con un flujo de 120 mL/min y velocidad de calentamiento de 5°C/min durante dos horas.

La cuarta muestra la cual nombramos CH4 se preparó soportada en boehmita al 20% en peso previo a la mezcla de materiales por molienda mecánica, se realizó un tratamiento térmico para el soporte con las mismas condiciones de operación (flujo y velocidad de calentamiento) empleadas en las tres primeras muestras cambiando la atmósfera a N₂; la quinta muestra la cual nombraremos CH5, se realizó soportada en boehmita al 20% en peso, primero mezclando ambos materiales por molienda mecánica, posteriormente se realizó un tratamiento térmico utilizando una atmósfera de N₂, manteniendo el mismo flujo y velocidad de calentamiento que en las tres primeras muestras. El motivo de preparar dos muestras más de cascara de huevo en boehmita al 20% se discutirá más adelante.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de bloques de la preparación de las muestras en el presente trabajo.

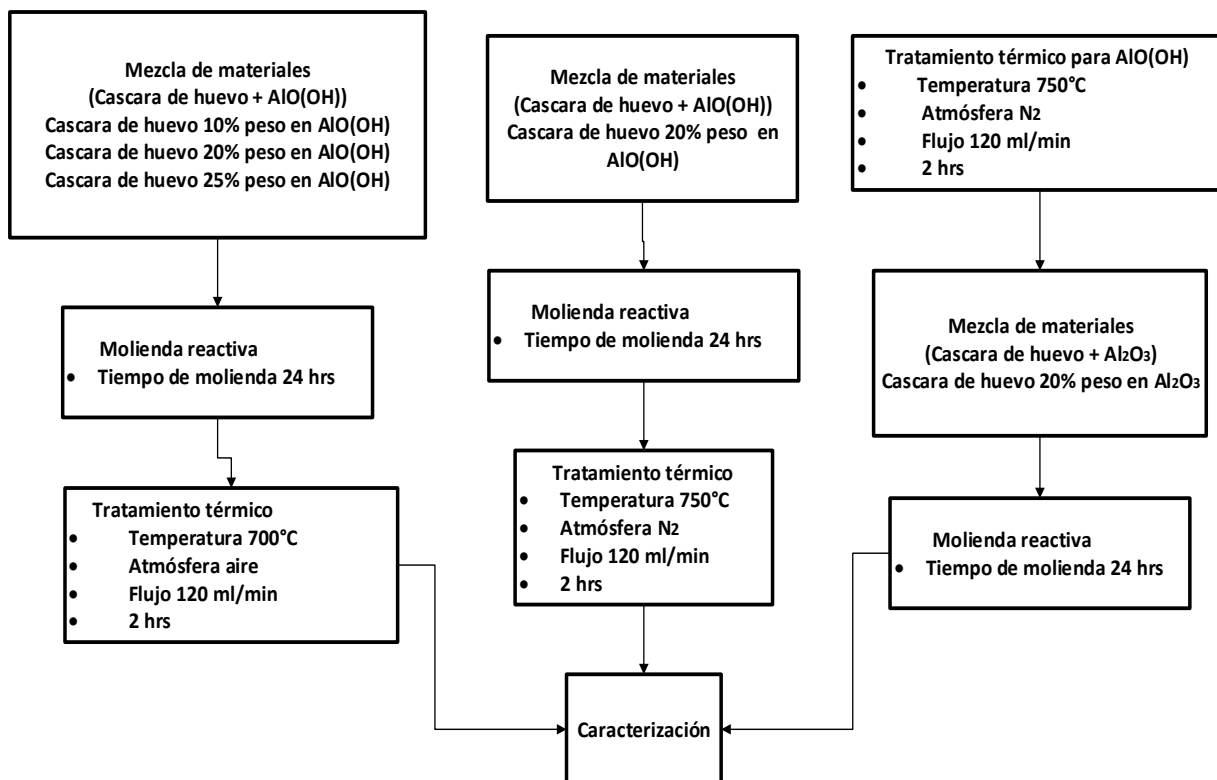


Figura 2.1 Diagrama de bloques para la preparación de las muestras utilizando como materiales cascara de huevo y boehmita como soporte.

2.1.3 Análisis térmico

El análisis térmico engloba un grupo de técnicas en las que una propiedad física o química es evaluada bajo un programa de calentamiento [46]. Estas técnicas son uno de los métodos más comunes para el estudio de la cinética en reacciones térmicamente activadas, aportando consideraciones importantes sobre la cinética global de una reacción. Las técnicas termoanalíticas más empleadas para este propósito son la termogravimetría (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA). Sin embargo, estas técnicas por si solas no aportan información específica de la naturaleza de la reacción [47,48]. Por esta razón, el empleo de técnicas de detección química es fundamental para dicho propósito y en algunas ocasiones son combinadas con técnicas de análisis térmico. Las técnicas de detección química más comúnmente empleadas para dichos estudios son la espectroscopia infrarroja (FTIR), espectrometría de masa (MS) y la cromatografía de gases (GC) en el análisis de productos gaseosos. La

difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica (SEM y TEM), así como la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR), son también empleadas como técnicas complementarias para analizar los productos sólidos de la reacción, permitiendo profundizar en el análisis del mecanismo de la reacción [49].

2.2 Caracterización de los materiales

Las diferentes técnicas de caracterización empleadas, además de las condiciones de análisis de los equipos, para realizar los estudios de caracterización con el fin de determinar las propiedades físico-químicas y estructurales de los materiales preparados en la presente investigación se detallan a continuación:

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometalícos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc. Esta técnica puede ser aplicada tanto en el análisis cualitativo como cuantitativo, por lo que es posible identificar los compuestos químicos que constituye un material así como evaluar la concentración presente de los mismos. La difracción de rayos X es una técnica de uso muy extendido para identificar las fases formadas durante los estudios de análisis térmico. Las medidas se realizan normalmente sobre muestras tomadas a diferentes temperaturas durante el experimento de análisis térmico [52].

En el presente trabajo, la difracción de rayos X se utiliza para la identificación de las fases presentes para las muestras preparadas posterior a su calcinación, utilizando un difractómetro Siemens modelo D5000 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$, usando filtro de Ni, en 40 kV y 40 mA. En el entorno angular de 4° y 70° , con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de integración de 2 s por punto.

Análisis térmico (TGA-DSC)

La TGA se define como la técnica que mide la masa de una muestra frente al tiempo o temperatura mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica o no. El programa de temperatura puede ser constante (isotérmico), dinámico, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un flujo determinado (también se emplean condiciones de presión reducida), los gases que se emplean habitualmente son N₂, aire, Ar, CO₂ e H₂. Este tipo de análisis se emplea en estudios de estabilidad térmica, reacciones en estado sólido, análisis composicional, estudios cinéticos y procesos de oxidación-reducción [50,51].

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termooanalítica que mide la diferencia de calor que absorbe o libera una sustancia respecto a una referencia en función de la temperatura, cuando las dos se someten a un programa de temperatura controlado. Este análisis nos brinda información de los cambios físicos (fusión, cristalización, vaporización y sublimación) o reacción química del material objeto estudio. Además la técnica puede medir capacidades caloríficas, porcentaje de pureza de un material, y se emplea en la aproximación de estudios cinéticos y la construcción de diagramas de fases [50].

Estas técnicas termoanalíticas son empleadas en el presente trabajo para la degradación térmica de las muestras preparadas y se realizó por medio de un sistema TGA-DSC simultáneo con un aparato NEZTZSCH STA 409 PC. Para minimizar la influencia de los fenómenos de transferencia, la masa de la muestra se mantuvo constante. Las muestras fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C a velocidad de calentamiento de 5°C/min usando una atmósfera de N₂ y flujo de 90 ml/min. Cabe señalar que se tomó una muestra representativa para realizar dicho estudio con el fin de comparar el material cuando se encuentra solo y soportado en boehmita, en este caso la muestra de interés comparativa fue cascara de huevo al 20% en boehmita.

Este estudio nos permitirá identificar el perfil térmico en los materiales preparados, con base en el contenido y tipo de agua, las temperaturas de estabilización, los límites de estabilidad térmica y las temperaturas de reacción.

2.3 Evaluación de la cinética y la eficiencia de adsorción de CO₂

La evaluación de la capacidad de absorción de CO₂ de los materiales preparados es uno de los principales objetivos planteados en el presente trabajo, por ello se realizó un diseño de experimentos para las pruebas de absorción el cual se presenta a continuación:

La primera etapa de evaluación en los materiales preparados, se realizó por medio de un estudio termogravimétrico en una termobalanza modelo TGA 2950 con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción química de las muestras preparadas para la cascara de huevo al 10%, 20% y 25% en peso en alúmina posterior a su calcinación en aire a 700 °C. Inicialmente se realizó un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de 5% de CO₂/He (μmol/mol), seguida de una isoterma a 700 °C por 30 min para posteriormente enfriar el material hasta 50 °C a una velocidad de 5°C/min manteniendo el mismo tipo de atmósfera. Después se realizó una isoterma por 30 min a 50 °C que incluye un cambio de flujo a N₂ y la estabilización de la balanza. Finalmente se llevó a cabo un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ de 50 °C hasta 750 °C a 5°C/min, ver figura 3.6. Esta metodología ayudará a identificar cuál de las muestras presenta la mejor capacidad de adsorción química para realizar estudios posteriores.

La segunda etapa se realizó por medio de un estudio termogravimétrico en una termobalanza TGA 2950 para la muestra de cascara de huevo al 20% en peso en alúmina, con el objetivo de identificar propiedades generales y específicas por ejemplo la temperatura inicial de absorción, la temperatura máxima de desorción e identificar la temperatura óptima para realizar el estudio isotérmico hasta la saturación con CO₂. El estudio se realizó a una velocidad de calentamiento de

5°C/min hasta 800°C en presencia de una atmósfera de 0.15 % de CO₂/He (μmol/mol) y flujo dinámico de 90 ml/min.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica que nos proporciona un espectro de adsorción o transmisión en forma de vibración de átomos y moléculas de los grupos funcionales en los compuestos químicos, con lo cual es posible la identificación de materiales desconocidos. Un espectro infrarrojo representa una huella digital de una muestra con bandas de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos y moléculas. Además, el área de las bandas en el espectro es una indicación directa de la concentración de especies o compuestos químicos. Algunas de las aplicaciones más relevantes de la FTIR son, estudios de alta resolución para la identificación de mezclas gaseosas que tienen espectros complejos como consecuencia de las superposiciones de las bandas de vibración y rotación, estudio de sustancias con bandas de absorción débiles (por ejemplo, el estudio de compuestos que se adsorben químicamente en la superficie), investigaciones que requieren barridos rápidos como estudios cinéticos [52].

En el presente trabajo esta técnica se emplea posterior a identificar la temperatura óptima para realizar el estudio isotérmico, para ello la muestra fue saturada con CO₂ en un sistema de análisis simultáneo TGA/FTIR en una termobalanza TGA 2950 acoplado a un espectrómetro NICOLET NEXUS, en condiciones dinámicas entre temperatura ambiente y 500 °C, a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, con tratamiento isotérmico a 500 °C por 30 min. Posteriormente la muestra fue enfriada hasta 50 °C con una rampa de 5°C/min, todo en presencia de la mezcla de 5% CO₂/He.

Termogravimetría de alta resolución modulada (Hi-Res/modulated-TGA)

La Hi-Res/modulate-TGA es una técnica donde la velocidad de calentamiento programada se cumple en segmentos, en los que la propiedad física seguida

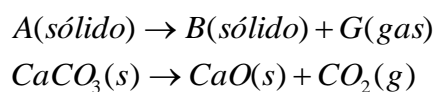
(masa), no varía. Una vez detectada la variación de masa en la muestra, el sistema de regulación y control de temperatura intenta subordinarse al proceso, para garantizar que la pérdida de masa en el tiempo sea constante, mientras la velocidad de calentamiento tiende a un mínimo, llegando en ocasiones a condiciones cuasi-isotérmicas, en ocasiones, a ser cuasi isotérmico [53,54]. Esta técnica, a través de un control efectivo de las condiciones experimentales, disminuye la influencia de los gradientes de temperatura y presión en la interfase de reacción, lo que garantiza una mayor reproducibilidad y confiabilidad de los parámetros cinéticos calculados [55].

Esta técnica se utilizó como última etapa de evaluación se realizó un estudio termo-cinético para identificar la capacidad de adsorción-desorción de CO₂ y la regeneración de los materiales preparados empleando el método de análisis termogravimétrico (Hi-Res/modulated-TGA). El estudio se realizó en una termobalanza TGA 2950 hasta una temperatura de 750°C a diferentes velocidades de calentamiento (2, 5,10 °C/min) y una atmósfera de N₂ a 125 mL/min. Las curvas TGA fueron analizadas usando el software TA Instruments Universal 2000, a diferentes velocidades de calentamiento, estimando la energía de activación (*E_a*) en cada etapa y su dependencia con el grado de transformación (*α*).

2.4 Consideraciones cinéticas

2.4.1 Introducción a la cinética en reacciones heterogéneas

Las reacciones en que interviene más de una fase se denominan heterogéneas, dentro de estos procesos pueden ser incluidos los que involucran al menos una sustancia sólida entre los reactantes y den lugar a un nuevo producto sólido y un gas [49]. La reacción química que se describe en el presente trabajo es de tipo:



Este tipo de reacción involucra una interfase entre el reactante y el producto sólido, lo que da lugar a una cinética especial y particular [46].

A menudo, el análisis cinético de un proceso heterogéneo es descrito por la ecuación (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Donde α representa el progreso de la reacción como una fracción sólida que ha reaccionado después del tiempo t , y $f(\alpha)$ es una función relacionada con el mecanismo que controla la velocidad de reacción. Mientras que $k(T)$ es descrita por la ecuación de Arrhenius [56]:

$$k(T) = Ze^{-Ea/RT} \quad (2)$$

Donde Ea es la energía de activación (kJ/mol), T es la temperatura absoluta en (K), R es la constante de los gases (J/kmol) y Z es el factor preexponencial (1/min).

La ecuación de Arrhenius (2) puede aplicarse en diferentes métodos para una reacción en estado sólido, uno de los más comúnmente empleados es el método de ajuste matemático de modelos [62,57]. Este método consiste en forzar el ajuste de los modelos matemáticos para describir el comportamiento de una reacción. Sin embargo, esta metodología frecuentemente muestra inconsistencias en los parámetros de Arrhenius entre experimentos realizados en régimen isotérmico y no isotérmico en reacciones en estado sólido.

En consecuencia, a pesar del desarrollo alcanzado por las técnicas instrumentales de análisis térmico, no ha sido posible resolver las limitaciones del método de ajuste de las funciones $f(\alpha)$ para la discriminación del posible mecanismo de reacción, así como en el cálculo de los parámetros de Arrhenius.

Para el método de ajuste de las funciones $f(\alpha)$, tales limitaciones podrían ser atribuidas básicamente a: 1) Los modelos matemáticos que describen la

dependencia de la velocidad de reacción con el grado de avance de la misma función $f(\alpha)$ en ocasiones no describen la realidad física del proceso, lo que genera inconsistencias en los parámetros cinéticos evaluados. II) Debido a que las reacciones en estado sólido generalmente están constituidas por más de un proceso elemental (nucleación, difusión, adsorción, etc) [58,59], este método no suministra información aislada de la reacción elemental, sino simplemente determina la velocidad global del proceso; razón por la cual los parámetros de Arrhenius adquieren también un carácter aparente. III) De un simple experimento se obtiene información conjunta de k y $f(\alpha)$ pero no de forma separada. Casi siempre $f(\alpha)$ puede ser ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales a costa de una variación drástica en los parámetros de Arrhenius, que se compensan por la diferencia entre la forma asumida de $f(\alpha)$ y el verdadero pero desconocido mecanismo de reacción. Una forma de solucionar este problema es el empleo combinado del método de ajuste de modelos con un método de cinética libre o de isoconversión [60,61].

2.4.2. Cinética no isotérmica en estado sólido

Este apartado describe los detalles básicos relacionados con la aplicación de la termogravimetría modulada al estudio cinético realizado en el presente trabajo.

Uno de los aspectos más importantes en la cinética en estado sólido es el conocimiento de los parámetros cinéticos y el mecanismo de reacción, estos aspectos resultan esenciales para controlar un proceso. Dentro de las técnicas analíticas más empleadas para abordar este estudio se encuentra la termogravimetría modulada de alta resolución (Hi-Res/modulated-TGA), sin duda la de mayores posibilidades en cuanto a sensibilidad, precisión y reproducibilidad dentro de este campo en la actualidad [62].

De acuerdo al tipo de reacción química involucrada en el presente trabajo se desarrolla el modelo cinético a partir de las ecuaciones (1) y (2) con lo cual se

obtiene la expresión fundamental para calcular los parámetros cinéticos en una reacción heterogénea, ecuación (3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = Zf(\alpha)e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Es generalmente aceptado que la descomposición del CaCO_3 puede ser descrita por una cinética de primer orden. Si la degradación del CaCO_3 es una reacción de primer orden entonces se asume que la fracción del grado de transformación con respecto al tiempo es independiente de la concentración, esto ocurre cuando los productos de la reacción son más estables que los reactivos. En consecuencia, la expresión $f(\alpha)$ que se utiliza frecuentemente para describir una reacción en estado sólido de primer orden, puede ser restringida a la siguiente expresión:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (4)$$

Donde n es el orden de reacción. Sustituyendo la ecuación (4) en (3) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z(1-\alpha)^n e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

La ecuación (5) podrá ser modificada a partir del tipo de estudio cinético, isotérmico o no isotérmico [63,64]. De este modo para condiciones no isotérmicas, se puede eliminar la dependencia explícita del tiempo de la ecuación cinética de velocidad, para usar la velocidad de calentamiento. En el caso de un experimento no isotérmico a una velocidad de calentamiento global, $\beta = dT/dt$, por lo tanto la ecuación (3) puede ser escrita como [65,66]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Z}{\beta}(1-\alpha)^n e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

Esta ecuación expresa la velocidad de reacción en función de la temperatura y el grado de transformación, y describe el método de cálculo empleado en el presente trabajo (MTGA) [67].

2.4.3 Método de isoconversión

Los métodos de isoconversión permiten estimar la energía de activación independiente del modelo de reacción. Para aplicar el método de isoconversión, deben hacerse una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento o a diferentes grados de transformación. La consideración básica para la aplicación del método de isoconversión en experimentos no isotérmicos es que el modelo de reacción, es independiente de la velocidad de calentamiento, esto quiere decir que la constante de velocidad de la reacción es únicamente función de la temperatura [65,60,61 ,68]. Si Arrhenius se cumple:

$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{dT^{-1}} = -\frac{E(\alpha)}{R} \right] \quad (7)$$

Esta ecuación representa el método de isoconversión diferencial, reordenando la ecuación (7) se obtiene (8):

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = [const] - \left(\frac{E(\alpha)}{RT} \right) \quad (8)$$

Cuando $\ln(d\alpha/dt)$ se representa frente a $1/T$ para cada valor α , una línea recta se debe obtener con una pendiente igual a $-E\alpha/R$.

La ecuación (7) permite evaluar la energía de activación mediante experimentos en los cuales sólo es necesario conocer el grado de transformación de la reacción y su temperatura correspondiente [69,70]. Estas expresiones son aplicables sin mayores complicaciones para transformaciones clásicas, grado de transformación

constante e isotérmica [46]. Este método permite tener un criterio de mayor fiabilidad que los determinados por el método de ajuste de las funciones $f(\alpha)$; debido a que es posible describir el comportamiento energético durante el curso de la reacción, lo que elimina, hasta cierto punto, el carácter aparente de dicho parámetro. La combinación de estos métodos puede resultar una herramienta útil en la evaluación cinética de un proceso, lo que facilita su comprensión y disminuye las inconsistencias antes mencionadas [53].

2.4.4 Método de termogravimetría con temperatura modulada

El concepto de TGA modulada (MTGA) fue desarrollado por Flynn [71]. Su medición se basa en un “modelo de cinética libre o isoconversión”, debido a que el cálculo no se basa en una función cinética [72,73]. A diferencia de los estudios tradicionales de TGA, donde se requiere de un conjunto de pruebas experimentales (al menos tres), el MTGA es una herramienta que permite obtener información sobre la cinética de los procesos de degradación térmica de forma continua [74,75].

Este enfoque permite el cálculo de los parámetros cinéticos tales como la energía de activación (Ea), y el factor pre-exponencial (Z) en forma continua, lo que permite el estudio de la cinética en función de la temperatura o el grado de conversión, la temperatura y el factor de conversión sin ninguna suposición acerca del mecanismo de reacción o modelo matemático que describe el proceso, por lo tanto de la ecuación (5) se obtiene:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = Zf(\alpha)_p e^{-Ea/RT_p}$$
$$\frac{d\alpha_v}{dt} = Zf(\alpha)_v e^{-Ea/RT_v}$$
(9)

Donde, los subíndices v y p denotan la velocidad, la temperatura y $f(\alpha)$ en el valle y el pico respectivamente. Despejando Ea de la ecuación (9) se obtiene la siguiente expresión:

$$Ea = \frac{RT_p T_v \ln(d\alpha_p / d\alpha_v)}{T_p - T_v} \quad (10)$$

Se debe tomar en cuenta que, T_p y T_v pueden ser expresadas como $T+A$ y $T-A$ respectivamente, lo cual reduce la ecuación (10) a:

$$Ea = \frac{R(T^2 - A^2) \ln(d\alpha_p / d\alpha_v)}{2A} \quad (11)$$

Donde T es la temperatura media de oscilación, A es la amplitud de oscilación, y α_v y α_p representan los valores de conversión de los valles y los picos, respectivamente.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos para la caracterización de las muestras preparadas, así como el estudio de estabilidad térmica, capacidad de captura de CO₂ y el estudio cinético.

3.1 Análisis por DRX para las muestras en atmósfera de aire

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran los patrones DRX obtenidos para las muestras preparadas a diferentes concentraciones de fase activa sobre alúmina, posterior a la calcinación a 700 °C, donde se han identificado los picos de las principales fases: calcita (CaCO₃) y γ -Alúmina (γ -Al₂O₃) la cual se produce por la deshidratación de la boehmita a temperaturas superiores de 500 °C, en el caso de la figura 3.3 también fue detectada la presencia de óxido de calcio (CaO), lo que sugiere una deficiente dispersión de la fase activa en el soporte. Otro aspecto importante a resaltar con el patrón de DRX es el efecto de la concentración sobre la abundancia de las fases cristalinas relacionadas con el calcio. Se sugiere la presencia de al menos dos tipos de sitios activos como hipótesis para cada una de las muestras preparadas, el sitio 1 (Ca-O-Ca) y el sitio 2 (Ca-O-Al), de tal manera que al aumentar la concentración de calcio, el sitio 1 se encuentra presente en mayor proporción con respecto al sitio 2, es decir la muestra al 25% en peso tendrá mayor densidad de sitios activos 1 que la del 10% en peso. El tipo de sitio 1 genera mayor basicidad sobre el átomo de O respecto al sitio 2, debido a que su densidad de carga parcial negativa es mayor, debido a que el Ca²⁺ es muy electropositivo y presenta mayor radio iónico que el Al³⁺, es decir el tipo de enlace generado entre el O y el Ca al adsorber CO₂ tendrá mayor estabilidad química, por lo que el proceso de desorción de CO₂ requerirá mayor energía para romper dicho enlace durante un ciclo completo de adsorción-desorción, por lo que favorece tener una mayor cantidad de sitios activos del tipo Ca-O-Al el cual reduce el carácter básico sobre el O de acuerdo a el análisis anterior. Este sería un primer criterio de discriminación entre nuestras primeras tres muestras preparadas, por lo tanto la muestra al 25% en peso en alúmina es la menos favorable en nuestros

objetivos planteados hacia la captura de CO₂ al menos para este estudio, debido a que la densidad de sitios activos de tipo 1 es mayor y en multiciclos adsorción-desorción podría causar aglomeraciones en la superficie, reduciendo la capacidad de captura de CO₂ con el tiempo y la capacidad de regeneración en nuestro material.

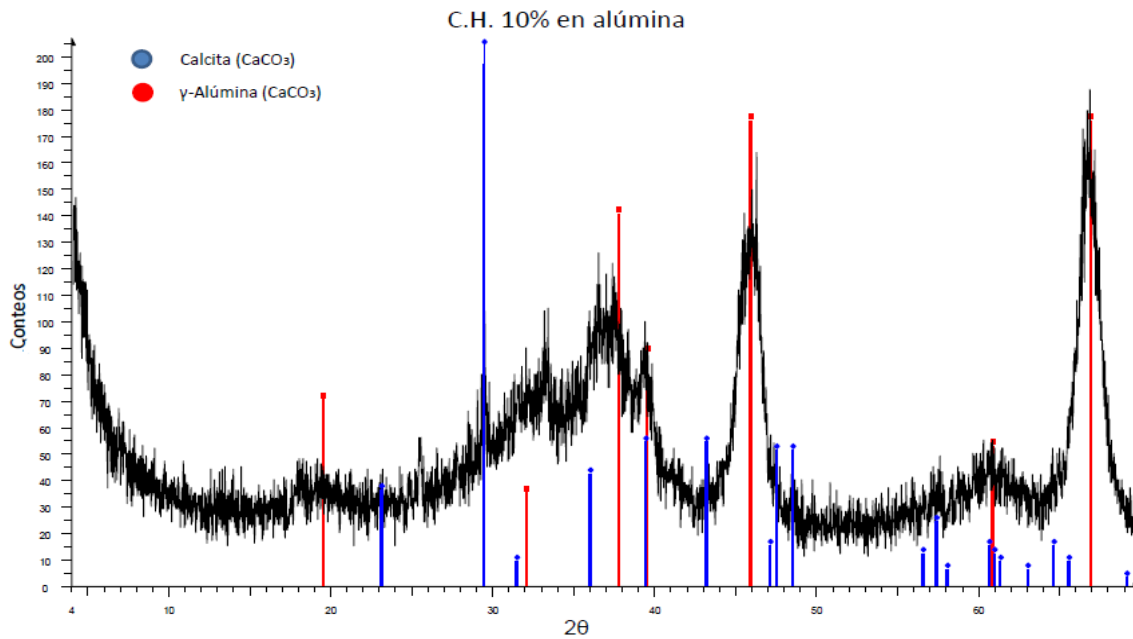


Figura 3.1. Patrón de DRX para la muestra CH1

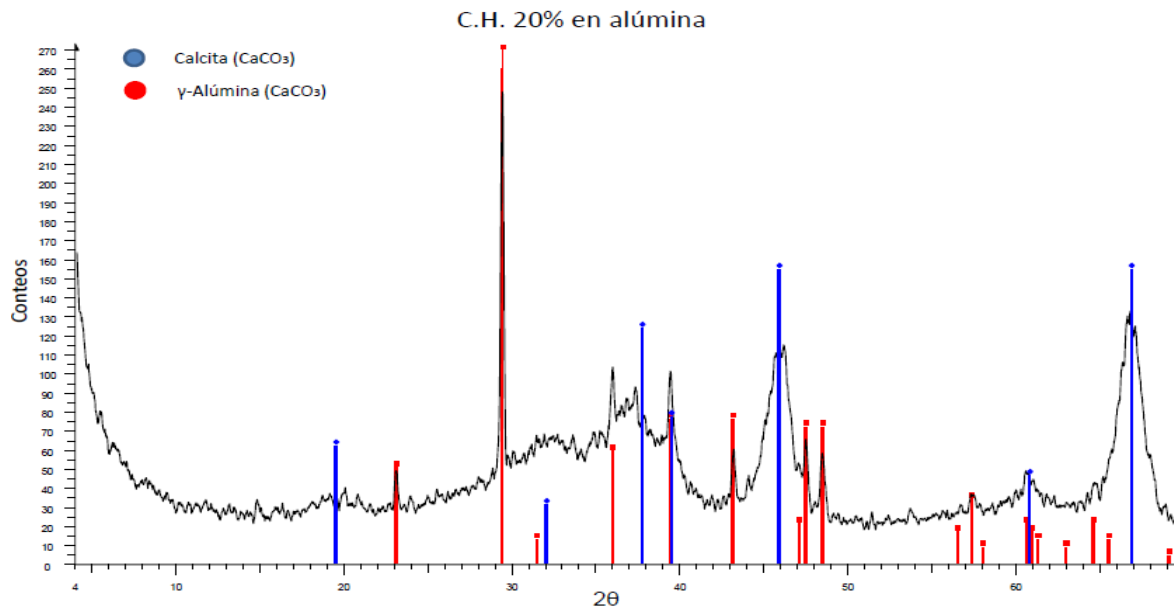


Figura 3.2. Patrón DRX para la muestra CH2

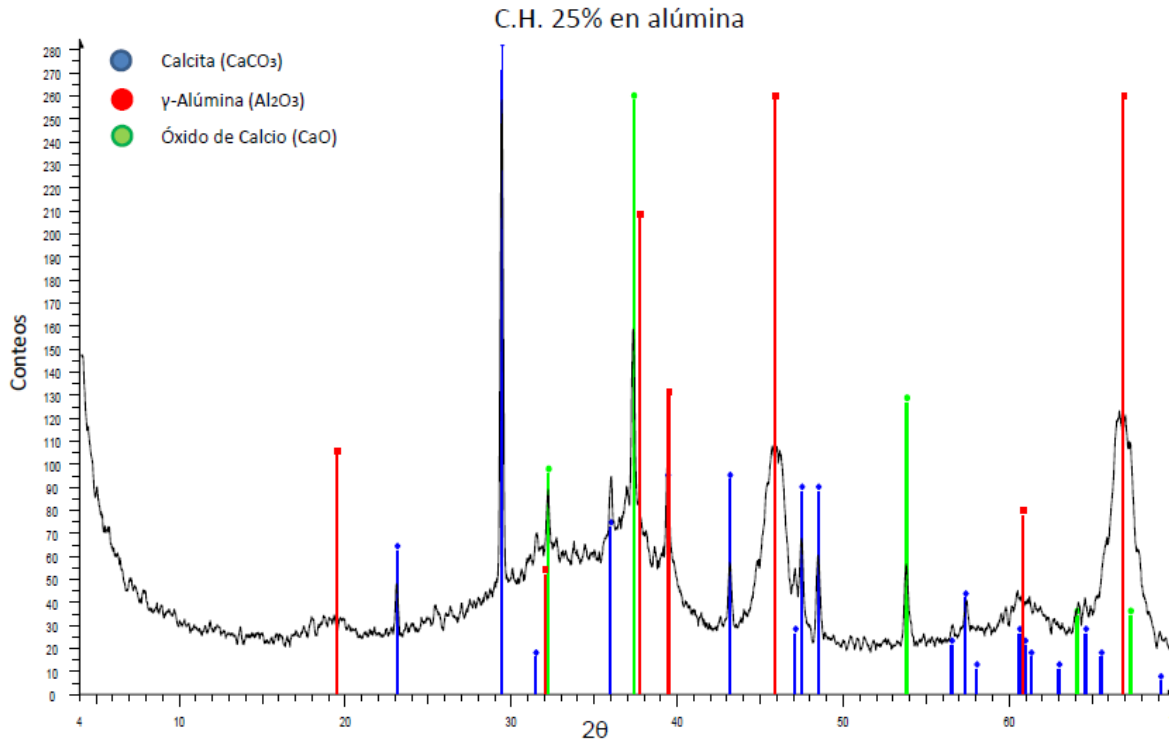


Figura 3.3. Patrón de DRX para la muestra CH3

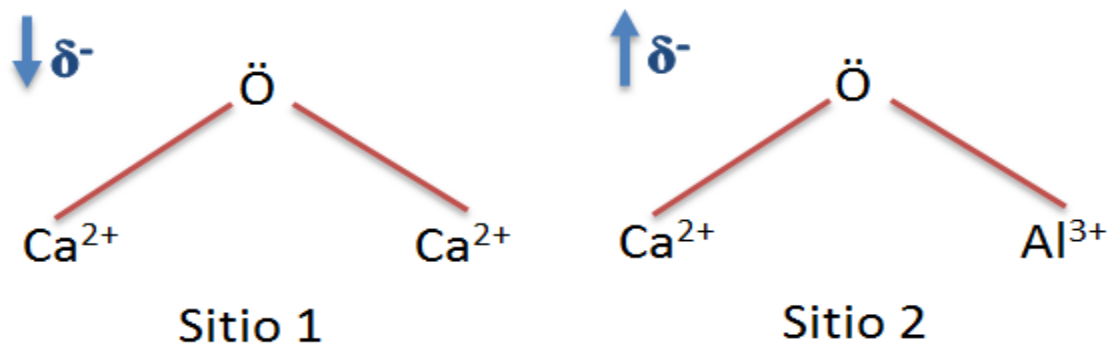


Figura 3.4. Representación esquemática de los dos posibles tipos de sitios activos

3.2 Análisis TGA-DSC simultáneo

En la figura 3.5 se presenta el estudio térmico de la cascara de huevo cuando se encuentra sola y soportada en boehmita, se tomó como referencia la muestra CH5 para realizar dicho estudio.

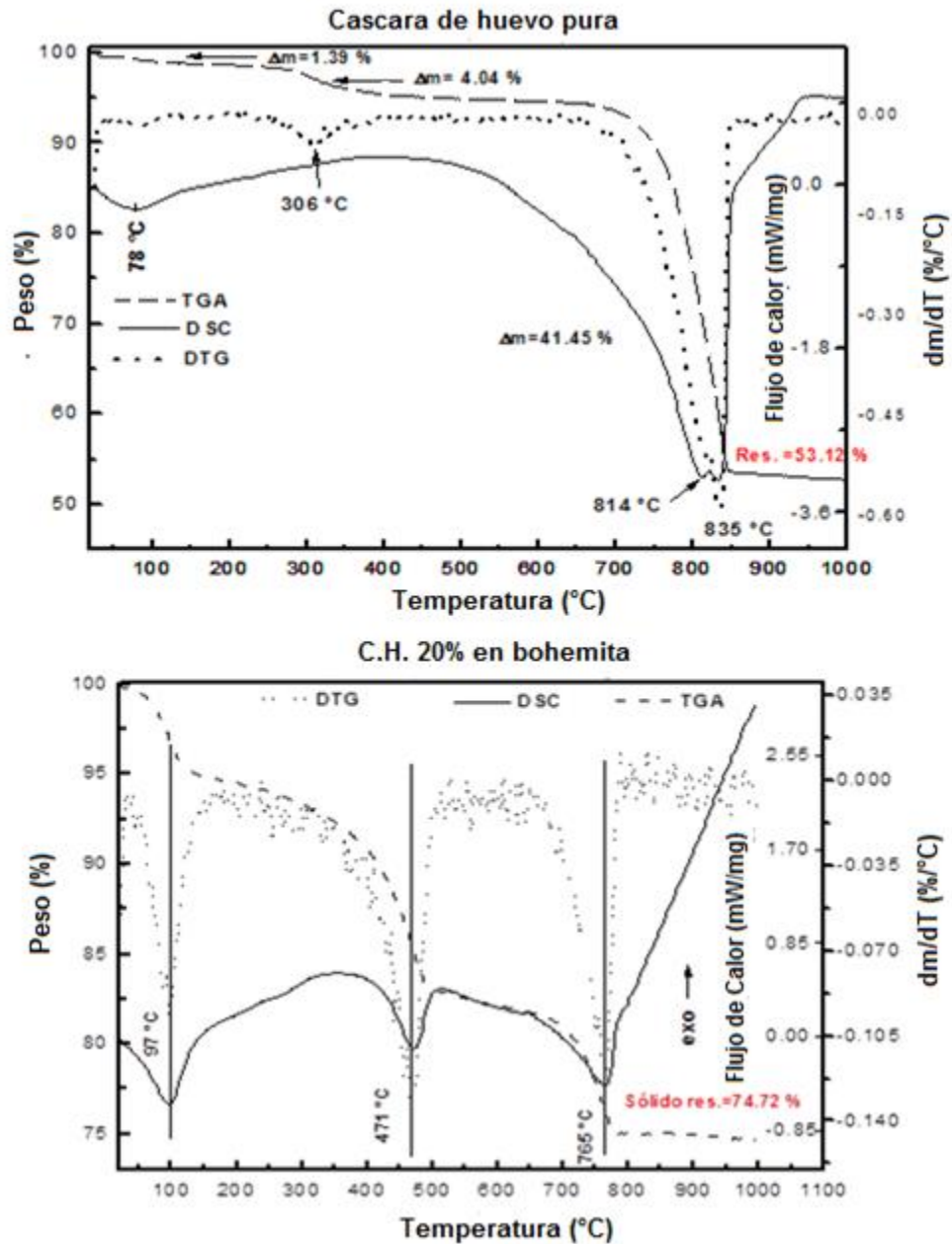


Figura 3.5 Estudio térmico por (TGA-DSC) del material cascara de huevo cuando se encuentra solo y soportado al 20% en bohemita. Velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 1000 °C y atmósfera de N₂ (90 mL/min).

La figura 3.5 muestra que, para el material puro se observa pérdida de peso en tres etapas; la primera pérdida de peso del 1.4% hasta los 100 °C se asocia a agua fisisorbida. Una segunda pérdida de peso del 4%, centrada alrededor de 306 °C, relacionada a la pérdida de alguna fracción orgánica. La tercera y más importante pérdida de peso del 48%, se aprecia en el intervalo de 750 °C hasta 835 °C donde

el material alcanza su estabilidad térmica luego de esta etapa, este evento se asocia a la descomposición de carbonato de calcio (CaCO_3) dando lugar a CaO y CO_2 . Al compararse con el estudio térmico del material soportado en boehmita se distingue de igual manera una primer pérdida de peso del 4.5% asociada al agua superficial, la segunda pérdida de masa del 12.5% es mayor a la del material puro, debido a la pérdida de grupos hidroxilo (OH^-) asociados al soporte. Un tercer evento de pérdida de peso del 8%, se asocia a la descomposición de carbonatos, la temperatura de estabilización en la muestra se identifica alrededor de 735°C . Otra diferencia a resaltar entre ambos termogramas es el porcentaje en la pérdida de masa total, siendo del orden de 47.9% para el material solo y de 25% para el material soportado en boehmita.

El estudio de DSC nos indica la existencia de algunos eventos endotérmicos, donde se identifican para el material puro tres picos centrados alrededor de 97, 306 y 814°C respectivamente y se relacionan a los eventos identificados en el estudio de TGA asociados a las entalpías de liberación de agua superficial como primer etapa, agua de cristalización y agua de coordinación como segunda etapa, y la pérdida de carbonatos como última etapa. Para el material soportado al igual que el material puro se observan tres picos en el estudio DSC difiriendo en las temperaturas a las que ocurren dichos eventos.

Como se ha podido observar en los estudios anteriores, la presencia del soporte en la muestra no influye en el perfil térmico de la cascara de huevo, debido a que se identifican comportamientos similares en las curvas TGA y DSC cuando se encuentra solo y soportado el material.

3.3 Evaluación de las muestras CH1, CH2, CH3 por estudio TGA

Este estudio nos permitirá identificar la capacidad de adsorción química de CO_2 para las muestras preparadas a partir de cascara de huevo al 10%, 20% y 25% en peso soportadas en alúmina. En la figura 3.6 se puede observar los termogramas para cada muestra.

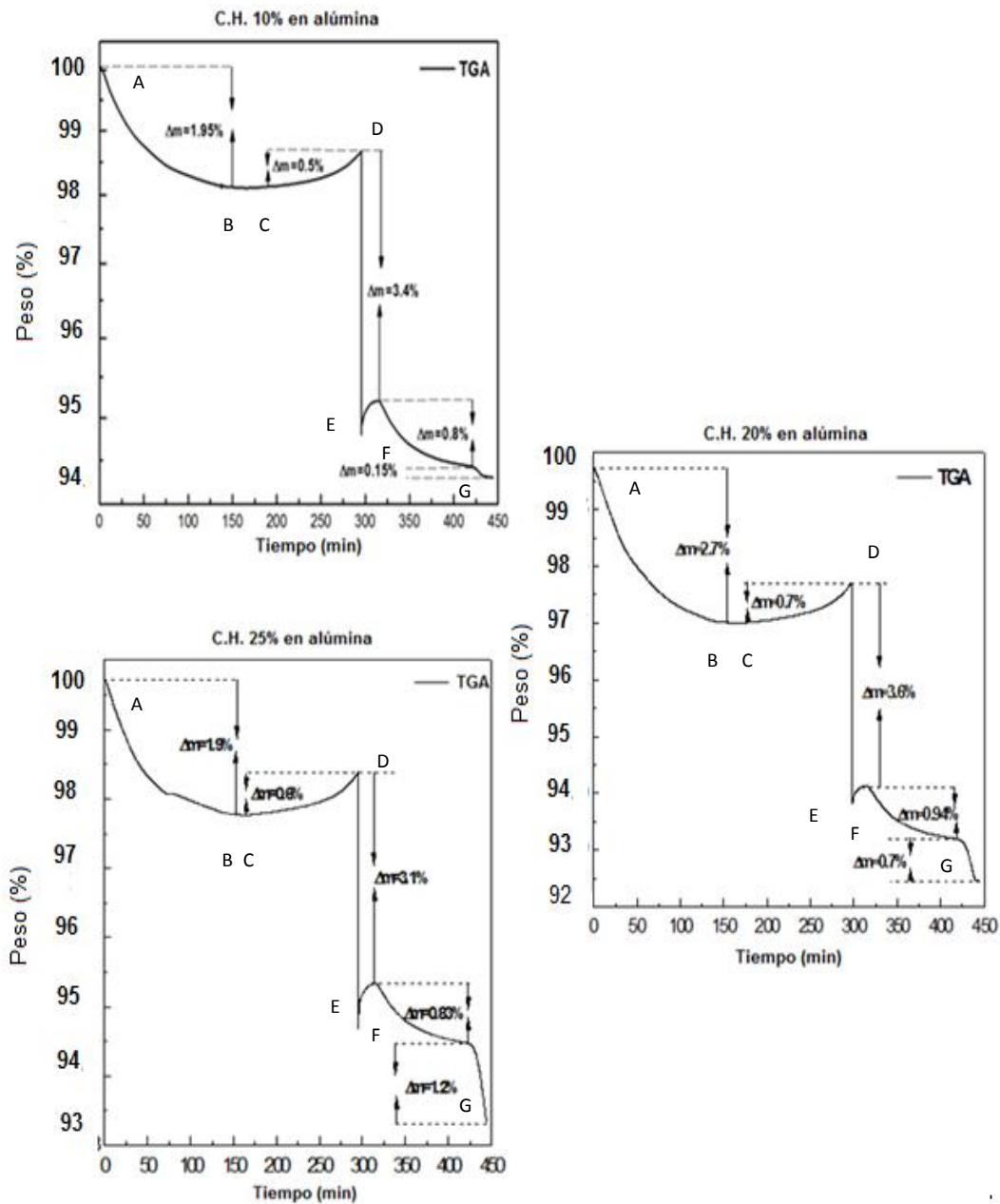


Figura 3.6. Estudio TGA de evaluación para las muestras CH1, CH2 y CH3 (cantidad de CO_2 perdido para cada muestra al CH1, CH2 y CH3 respectivamente: 0.0021 mg CO_2 , 0.0098 mg CO_2 , 0.017 mg CO_2).

En general podemos observar un perfil térmico similar para las tres muestras con el mismo número de etapas, sin embargo los porcentajes en la pérdida de peso no son iguales. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de pérdida y ganancia de peso según sea el caso para cada etapa en todas las muestras.

Tabla 1. Resumen de pérdida de peso para cada etapa en el estudio TGA para la evaluación de las muestras preparadas con cascara de huevo al 10%, 20% y 25% en alúmina.

Muestra	A-B (pérdida)	B-C	C-D (ganancia)	D-E (pérdida)	E-F (pérdida)	F-G (pérdida)
CH1	1.95%	No hay cambio	0.50%	3.4%	0.80%	0.15%
CH2	2.7%	No hay cambio	0.70%	3.6%	0.94%	0.70%
CH3	1.9%	No hay cambio	0.80%	3.1%	0.83%	1.2%

Como se había mencionado anteriormente los análisis TGA presentados en la figura 3.6 serán nuestro criterio de discriminación junto al estudio DRX para identificar la muestra de mejor desempeño de captura de CO₂, la última etapa que se observa en cada termograma representa la liberación de CO₂ por descomposición de carbonatos, y se relacionan a procesos de adsorción química de CO₂, además el termograma indica que al aumentar la concentración de cascara de huevo en el soporte, la pérdida de masa en la etapa de adsorción química también aumenta, por lo tanto se podría decir que la muestra CH3 sería la opción que mejor desempeño de captura muestra para este estudio, sin embargo, como se mencionó anteriormente a través del estudio DRX, el tipo de sitios activos (Ca-O-Ca) tienen mayor carácter básico y afinidad hacia el CO₂ por lo que su estabilidad química y por ende térmica es mayor, por lo que requerirá mayor energía para realizar un ciclo adsorción/desorción, por ese motivo la muestra CH3 se descartaría como la mejor opción. Las muestras CH1 y CH2 muestran similitudes en el estudio DRX, sin embargo la capacidad de adsorción química para la muestra CH2 es mayor que la de CH1 (ver tabla 1), por lo tanto la muestra

CH2, es la opción elegida para continuar con la evaluación de captura de CO₂ según nuestros criterios de discriminación a través de los estudios anteriores.

3.4 Análisis por DRX para las muestras en atmósfera de N₂

Posterior a la selección del material con la concentración óptima de cascara de huevo fueron preparadas dos muestras más al 20% soportadas en boehmita (ver metodología experimental), esto con el fin de evaluar otras variables como el tipo de atmósfera y el orden en el que se realiza el tratamiento térmico, los difractogramas se muestran en las figuras 3.7 y 3.8.

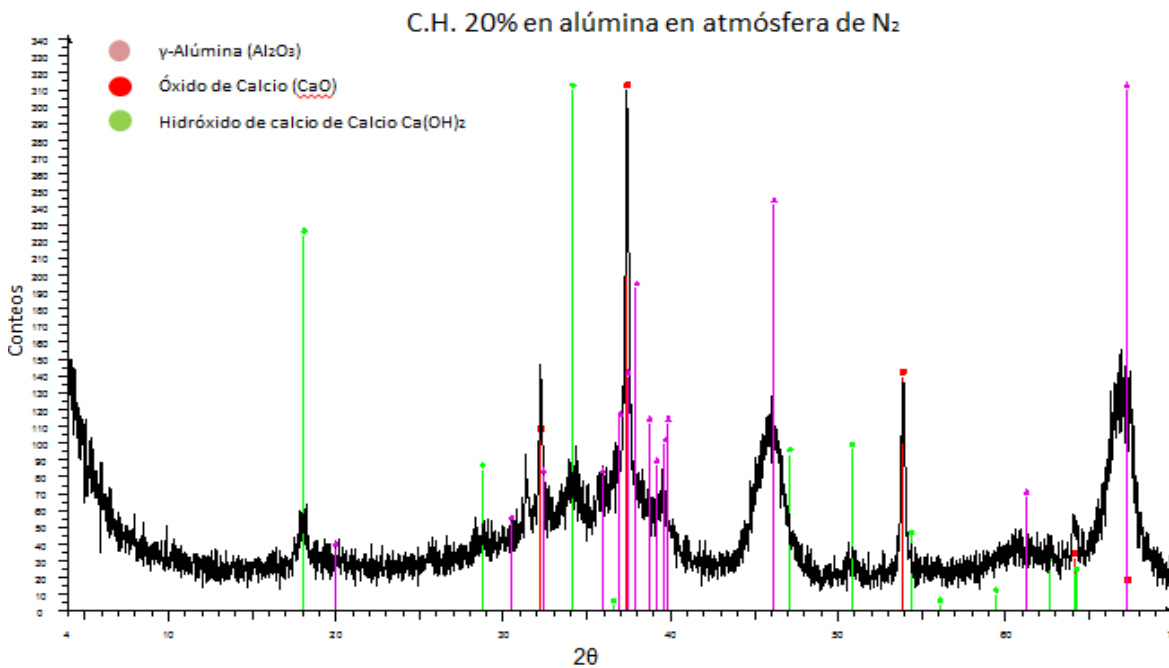


Figura 3.7. Patrón DRX para la muestra CH4

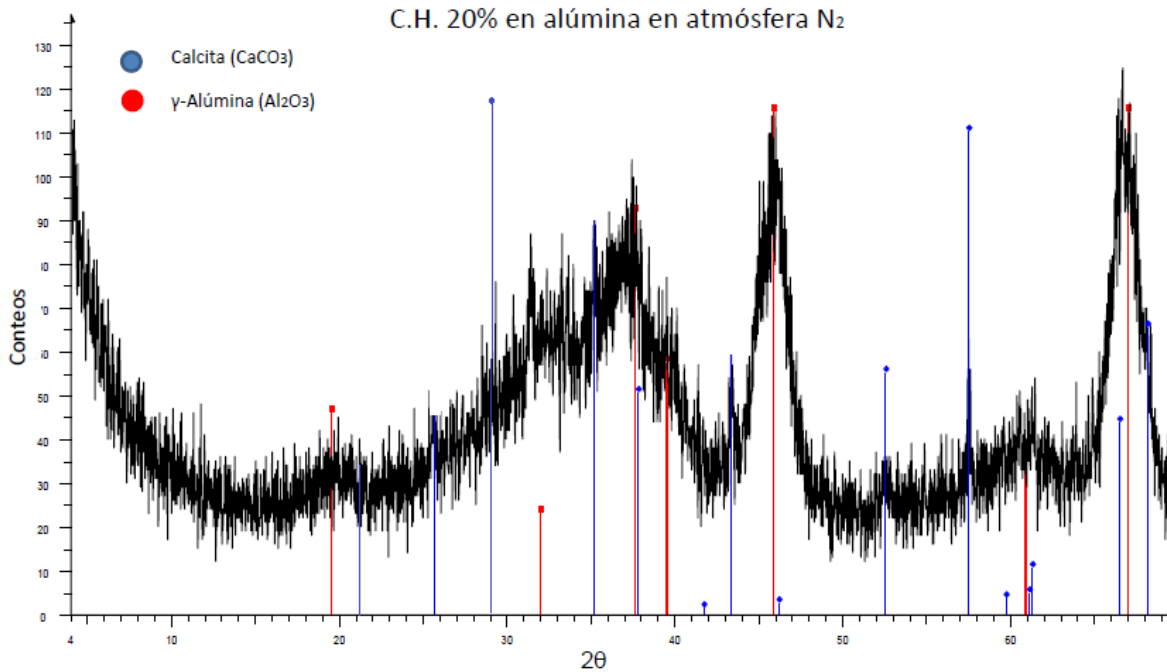


Figura 3.8. Patrón de DRX de la muestra CH5

En el difractograma de la figura 3.7 se identifican las principales fases presentes para la muestra preparada con CH₄, se identifica la presencia de óxido de calcio mostrando un comportamiento similar al DRX de la muestra CH₃, lo cual sugiere baja dispersión de la fase activa en la superficie del soporte y no favorecen nuestros objetivos, debido a su alta densidad de sitios activos Ca-O-Ca, y como se había mencionado anteriormente este sitio al reaccionar con CO₂ produce mayor estabilidad desde el punto de vista químico de la especie comparado con el sitio Ca-O-Al, por lo que se requiere de mayor energía para desorber el CO₂ además de promover o facilitar aglomeraciones superficiales, favoreciendo la formación de fases adicionales de calcio con el tiempo sobre la superficie, además se identifica la presencia de Ca(OH)₂.

En el difractograma de la figura 3.8 para la muestra CH₅, indica la presencia de dos fases calcita (CaCO₃) y gamma-alúmina (γ-Al₂O₃), la ausencia de fases relacionadas con Ca sugiere buena dispersión de la fase activa sobre el soporte, por lo tanto la densidad de sitios activos del tipo Ca-O-Al podría ser mayor

respecto a la muestra CH2. Este estudio nos permite decidir que muestra será la que emplearemos para evaluar la captura de CO₂ en estudios posteriores para identificar la capacidad de captura en un ciclo completo de adsorción/desorción, llevarla a saturación con CO₂ y evaluar la cinética del proceso adsorción-desorción. Por lo tanto la muestra CH5, se ha elegido como la muestra con el mejor desempeño para la captura de CO₂ de acuerdo a los criterios de discriminación establecidos anteriormente (fases presentes y tipo de sitios activos).

3.5 Estudio TGA para el ciclo adsorción/desorción de CO₂

Una vez que se estableció el perfil térmico del material, se identifican las características específicas del mismo, realizando un estudio TGA en función de la temperatura y el tiempo, en presencia de una atmósfera CO₂/He en condiciones dinámicas. La siguiente etapa de evaluación para la muestra CH5, se realizó por medio de un estudio TGA para un ciclo adsorción/desorción en función de la temperatura y el tiempo. Los termogramas de dicho estudio se muestran en las figuras 3.9 y 3.10.

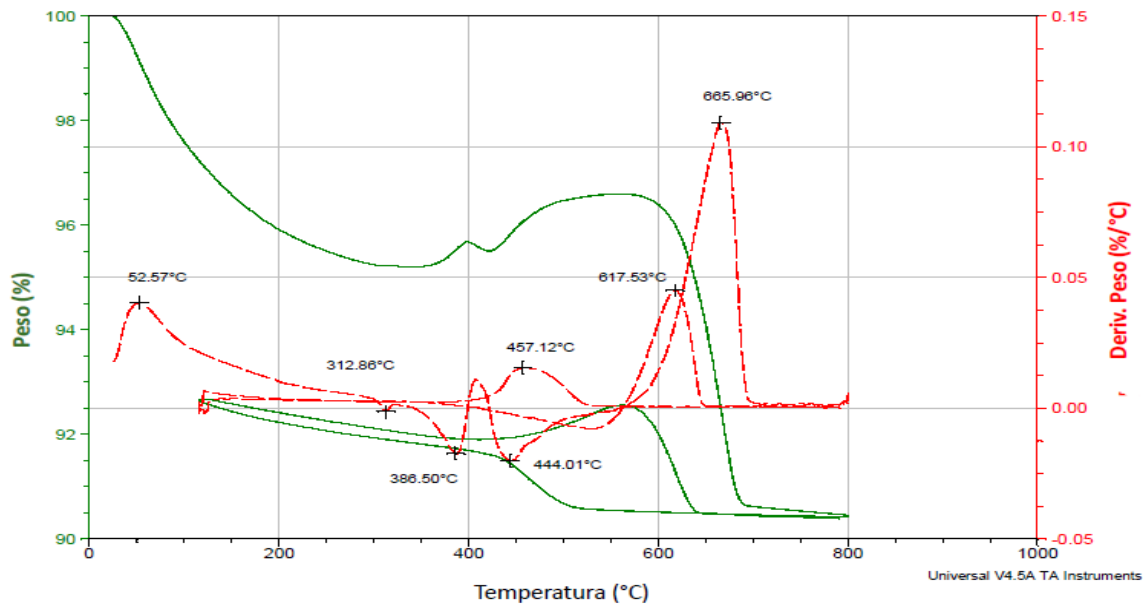


Figura 3.9 Estudio térmico (TGA) de la cascara de huevo soportada al 20% en peso en alúmina para un ciclo completo adsorción/desorción en presencia de atmósfera 0.15% CO₂/He.

La figura 3.9 muestra el estudio TGA del ciclo adsorción/desorción. Al describir el termograma se observa un primer evento de adsorción para CO₂ que se da en dos etapas centradas a temperaturas de 386 y 457 °C respectivamente, seguido de un evento de desorción de CO₂ que inicia desde la temperatura de 650 °C hasta los 800 °C, posteriormente se enfría, y observamos una adsorción de CO₂ similar al primer evento de adsorción en dos etapas desde una temperatura de 500 °C hasta 100 °C, la muestra se calienta de nuevo y se identifica una desorción hasta los 400 °C aproximadamente, posteriormente ocurre el último evento de adsorción de CO₂ el cual se centra a la temperatura de 457 °C, esto indica ser la temperatura óptima para realizar el estudio isotérmico de adsorción hasta la saturación con CO₂ del material debido a que a esa temperatura se mantiene constante la adsorción de CO₂ al calentar y enfriar la muestra.

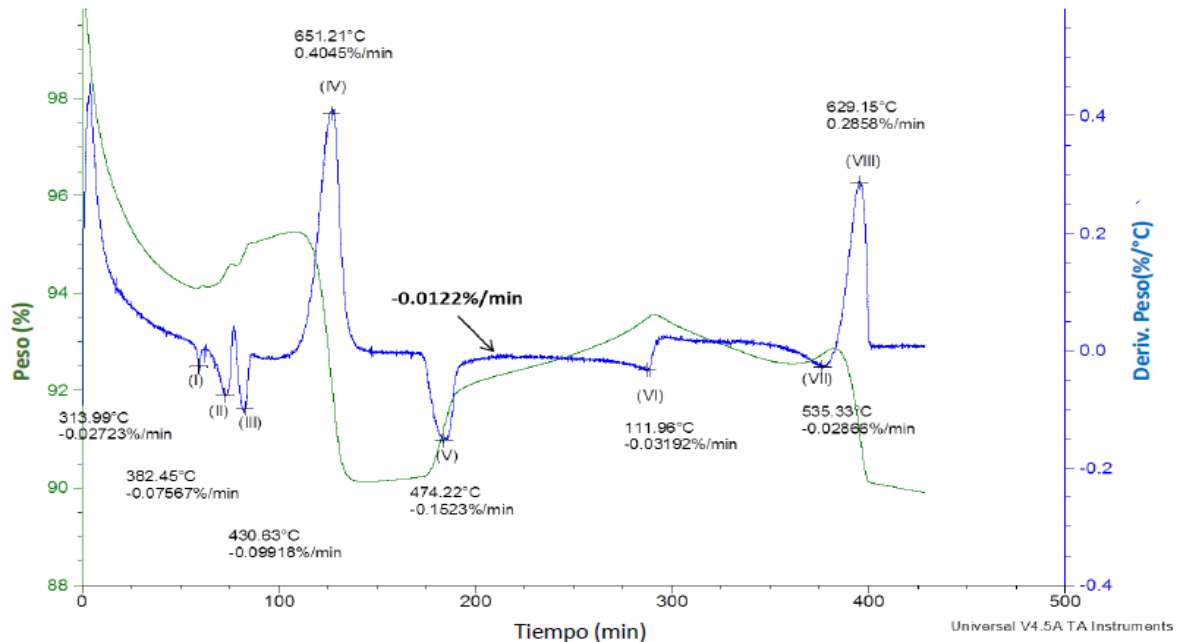


Figura 3.10. Perfil térmico en función del tiempo obtenido por (TGA) del material cascara de huevo soportado al 20% en peso en alúmina.

La figura 3.10 muestra el ciclo completo adsorción/desorción como en la figura 3.9 pero ahora en función del tiempo, a partir de este perfil se puede identificar la capacidad límite de adsorción la cual se centra a 474 °C, y donde la velocidad o rapidez en función del tiempo (dm/dt) es de 0.1523%/min lo que permitiría compararse con otro tipo de materiales.

3.6 Estudio simultaneo FTIR-TGA para la saturación del material con CO₂

La figura 3.11 y 3.12 muestran los termogramas en función de la temperatura y el tiempo respectivamente, donde se identifican las temperaturas tanto de reacción como adsorción de CO₂ y el perfil de velocidad cuando se satura la muestra a través de una isoterma a 500 °C. Las condiciones experimentales de este análisis se determinaron en estudios anteriores donde se identificó la temperatura óptima de adsorción de CO₂. En la figura 3.13 se muestra el estudio “in situ” del estudio FTIR como complemento al estudio TGA de las figuras 3.11 y 3.12, donde se incluyen diferentes proyecciones en 2D y 3D del proceso de saturación con CO₂. En los resultados se observan claramente las zonas de máxima adsorción y desorción de CO₂. En color azul y en señal inversa se identifica la zona de

“máxima capacidad de adsorción química de CO₂”, este comportamiento sugiere que la muestra es capaz de adsorber mayor cantidad a la concentración inicial o línea base establecida, por lo que la presión parcial de CO₂ bajo estas condiciones no logra llegar a límite de saturación para el material estudiado; cabe resaltar que independientemente de la presión parcial inicial de CO₂ el material tendría que adsorber la misma cantidad de este gas, siendo la única variable el tiempo que la muestra tardaría en saturarse, por lo tanto se tendría que prolongar por mayor intervalo de tiempo el estudio simultaneo TGA-FTIR y así posiblemente se saturaría el material preparado.

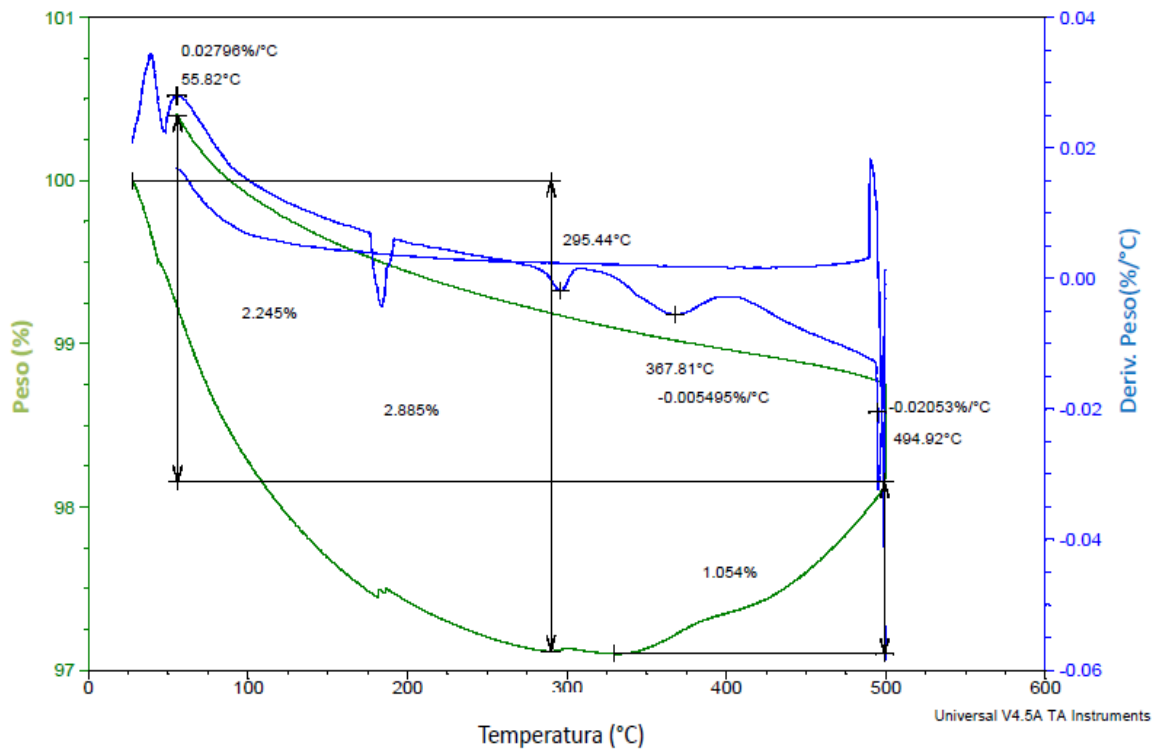


Figura 3.11. Estudio TGA del proceso de saturación con CO₂ en función de la temperatura

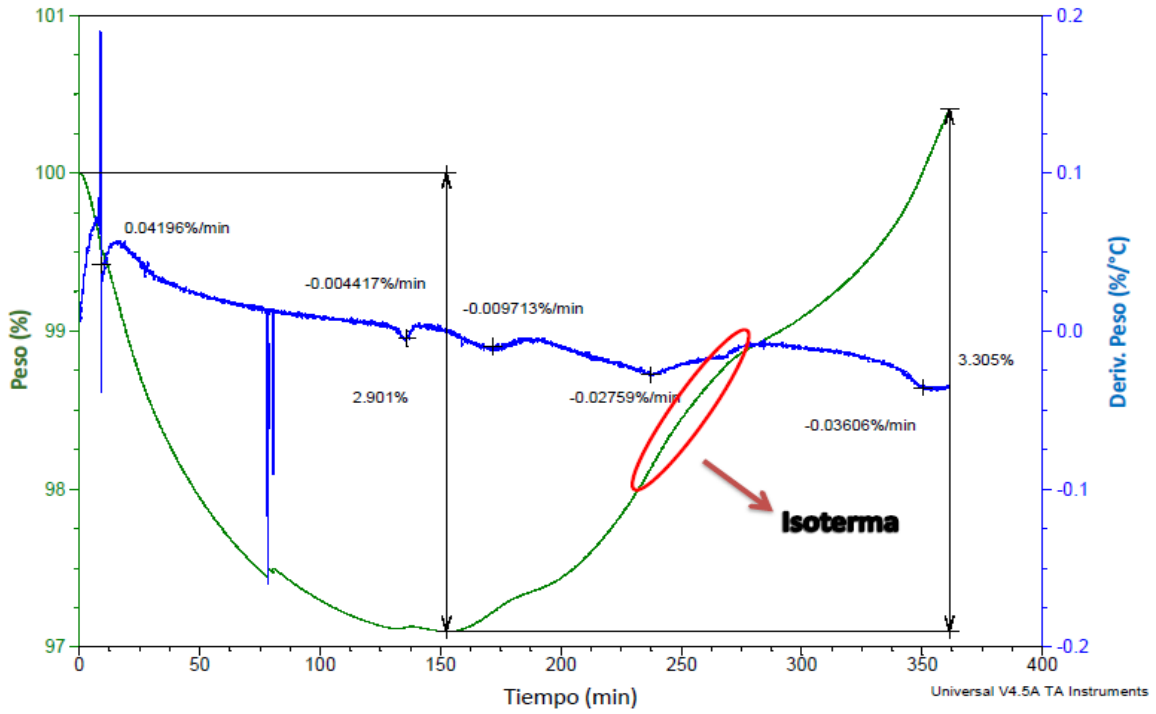


Figura 3.12. Estudio TGA del proceso de saturación con CO_2 en función del tiempo.

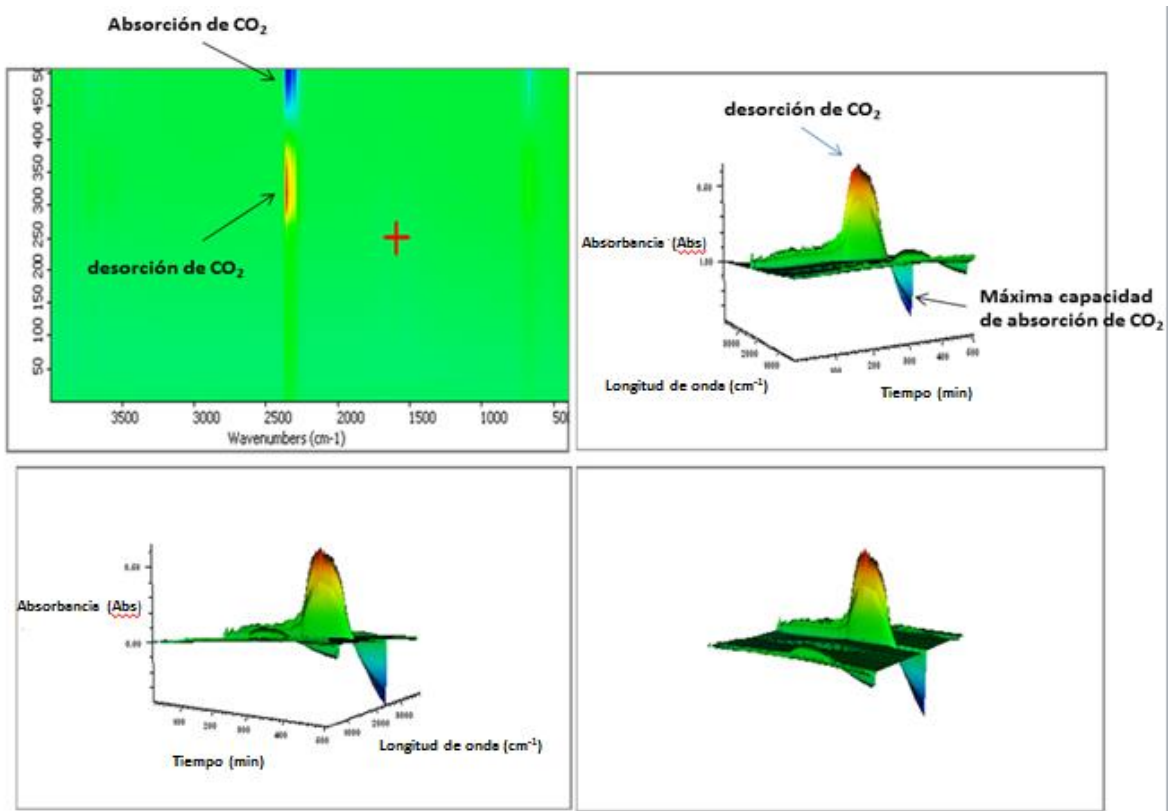


Figura 3.13. Análisis "in situ" por espectroscopia FTIR del proceso de saturación con CO_2 de la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina en N_2 .

3.7. Estudio termo-cinético

Posterior a la saturación de la muestra CH5 con CO₂, se establece a través del perfil térmico y termoquímico la dependencia de los parámetros cinéticos en función de la temperatura y el grado de conversión. La figura 3.14 muestra el termograma posterior a la saturación del material con CO₂. Se observan claramente dos zonas en el proceso de desorción para el material, la primera etapa desde temperatura ambiente que se prolonga hasta los 400 °C aproximadamente, se asocia a la liberación continua de CO₂ y H₂O lo que sugiere la existencia de compuestos tipo bicarbonato y en base a la forma de la pendiente de la curva nos indica que los fenómenos de transporte de masa tienen un papel predominante en esta etapa. La segunda etapa definida entre los 450 y 620 °C, con un máximo centrado a 567 °C se relaciona a la descomposición de carbonato de calcio que se formó durante el proceso de saturación, desprendiendo únicamente CO₂. Un aspecto importante a resaltar en el proceso es la forma simétrica de la DTG la cual muestra información del tipo interacción química y de la cinética, además se observa que la desorción de CO₂ se realiza en una sola etapa lo que indica que el proceso ocurre sobre sitios superficiales química y energéticamente equivalentes.

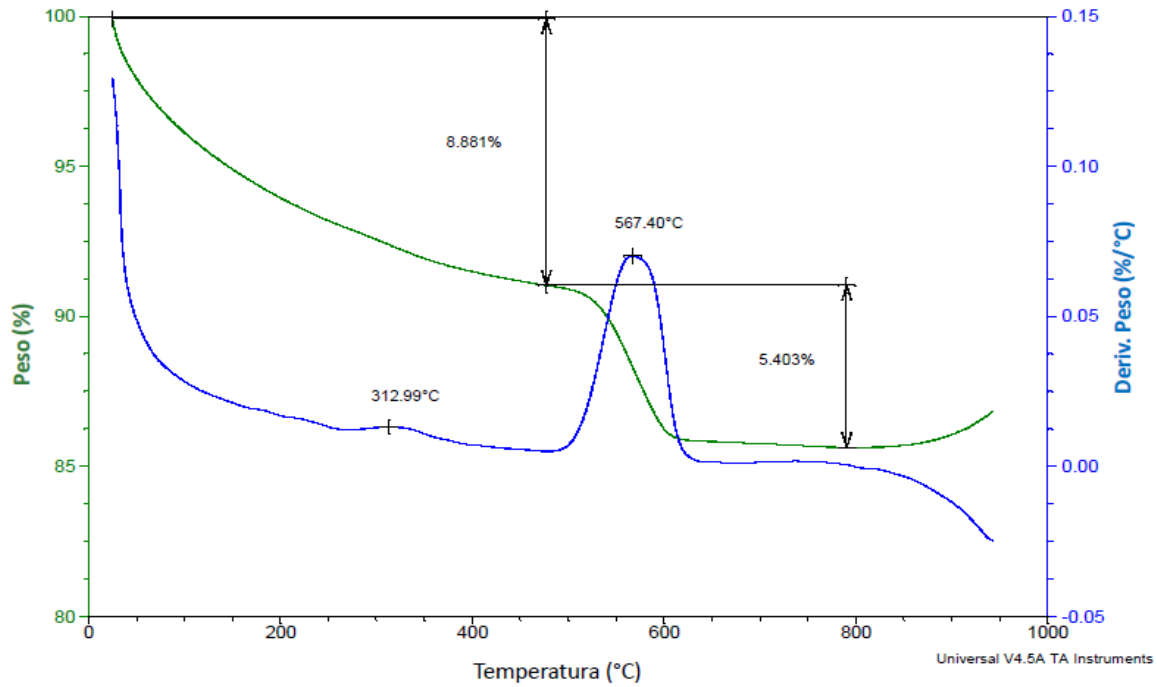


Figura 3.14 Perfil térmico de la desorción de CO₂ en función de la temperatura a partir de las curvas TGA y DTG luego de la saturación con CO₂ (4.3 mmolCO₂/g fase activa).

Una vez identificada la zona óptima para realizar el proceso adsorción/desorción química, se realizó un estudio global del perfil térmico y energético en el intervalo entre 450 °C y 620 °C, para identificar la dependencia de los parámetros cinéticos con la temperatura y el grado de conversión. En la figura 3.15A se muestra el análisis global del perfil de las distintas etapas de degradación para la muestra saturada en CO₂, mientras que en la figura 3.15B se magnifica la zona de temperatura entre 450 a 620 °C.

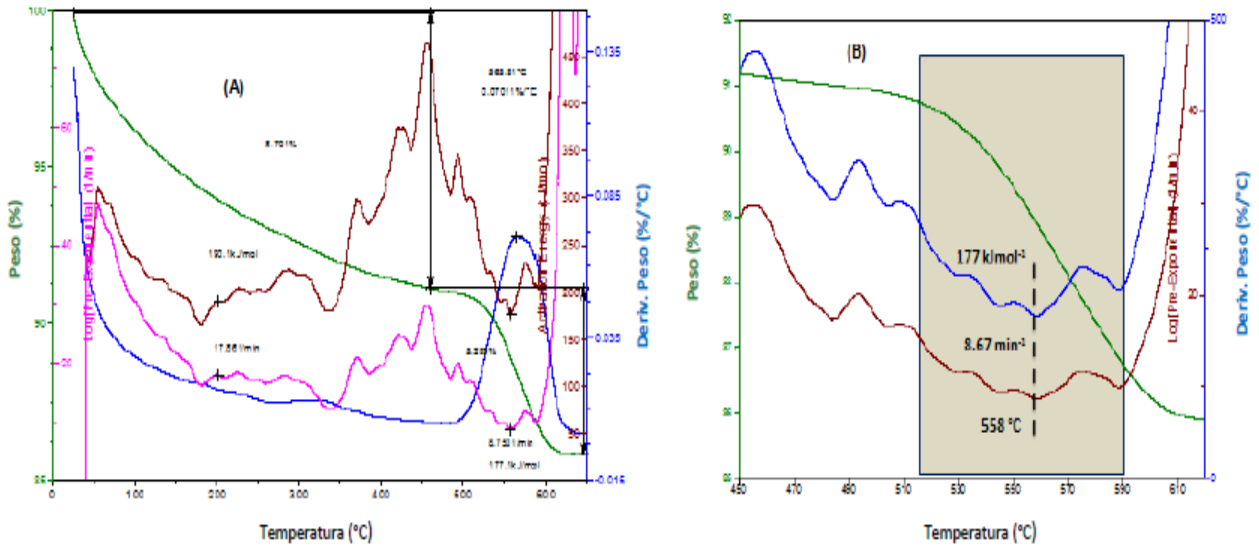


Figura 3.15 Perfil térmico y energético de las diferentes etapas de desorción para la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina estabilizada en atmósfera de N_2 posterior a la saturación con CO_2 .

El análisis del perfil energético muestra que durante el proceso de desorción identificado en la zona entre 450 y 620 °C los parámetros cinéticos (E_a y Z) son independientes de la temperatura y del grado de transformación, como se muestra en la figura 3.16, es decir el avance de la reacción a una temperatura determinada es independiente de la concentración inicial de CO_2 .

Cabe señalar que el método de termogravimetría es un modelo de isoconversión, por lo que el software arroja resultados basados en las ecuaciones que se mencionan anteriormente (ver consideraciones cinéticas).

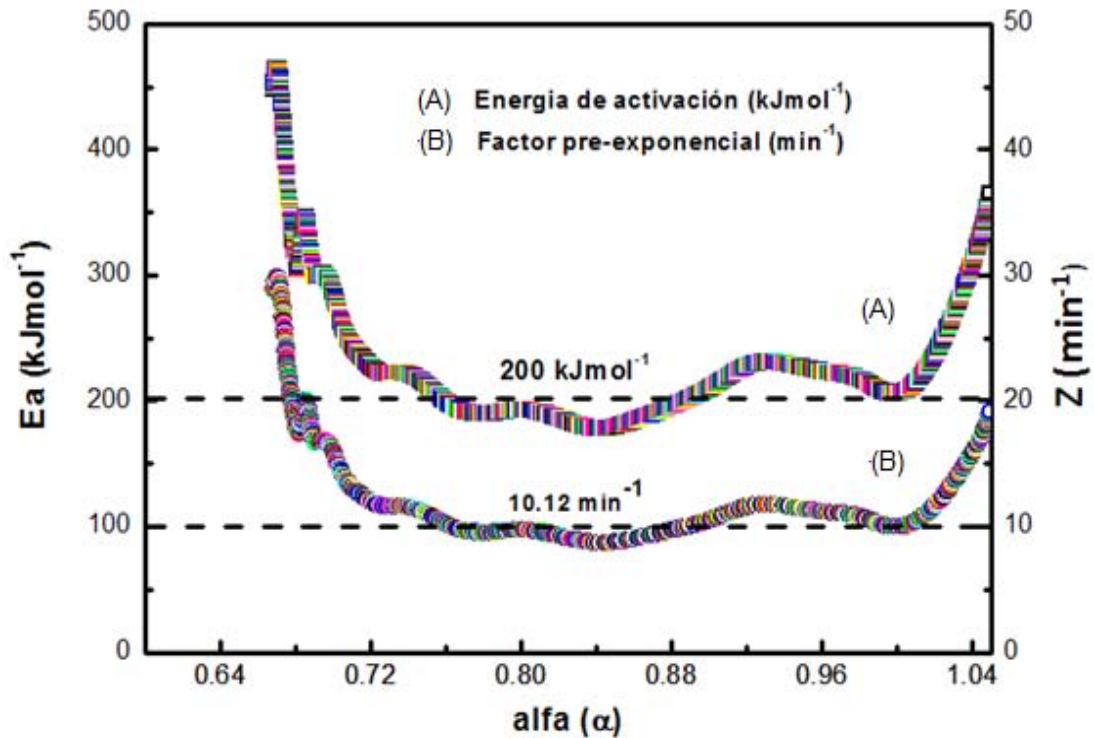


Figura 3.16. Dependencia de los parámetros cinéticos, energía de activación (E_a) y factor preexponencial (Z) en función del grado de transformación (α) para la muestra de cascara de huevo al 20% en alúmina luego de la saturación con CO_2 .

El estudio anterior nos permite identificar la zona óptima de temperatura para realizar un proceso con perturbación cíclica de temperatura en una corriente de CO_2 , lo cual demuestra la factibilidad de un proceso cíclico de regeneración donde queda clara la aplicación de esta metodología en materiales para la captura de CO_2 .

De este análisis se pueden derivar varias conclusiones parciales que distinguen al material en el estudio cinético realizado:

- 1) La temperatura de adsorción óptima identificada fue de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el proceso de desorción fue de $567 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que la diferencia de temperaturas entre ambos procesos es de $67 \text{ }^\circ\text{C}$

- 2) Los parámetros cinéticos (E_a y Z) son independientes de la temperatura y el grado de conversión en la zona de 450°C a 620°C.
- 3) Para temperaturas menores a 400° C los fenómenos de transporte controlan los procesos adsorción/desorción y las especies químicas presentes a esas temperaturas son de tipo bicarbonatos.
- 4) La cantidad o densidad de sitios básicos dependen del grado de dispersión o superficie de contacto.
- 5) Las temperaturas de adsorción y desorción se identificaron alrededor de los 500°C y 567°C respectivamente, por lo que la diferencia de temperatura (ΔT) entre ambos procesos es de 67°C.

Conclusiones

- Las tecnologías existentes actualmente no son suficientes para mitigar todas las emisiones de CO₂, por ello es de suma importancia el desarrollo y la implementación de nuevas alternativas para la captura de dicho gas, sobre todo en fuentes fijas.
- La muestra preparada a través de molienda mecánica a una concentración del 20% en peso sobre boehmita con un tratamiento térmico en atmósfera de N₂, mostró las mejores características de desempeño para la captura de CO₂.
- Las técnicas termoanalíticas muestran ser una herramienta útil y sencilla de emplear para caracterizar y evaluar materiales para la captura de CO₂.
- La presencia del soporte en la preparación de las muestras modifica el tipo de sitios activos presentes para la captura de CO₂ y favorece la diferencia energética entre el proceso de adsorción y desorción.
- La cascara de huevo es una alternativa atractiva para la captura de CO₂, por lo tanto vale la pena seguir estudiando dicho material como material adsorbente de CO₂.
- La naturaleza de los sitios activos presentes en la muestra son química y energéticamente equivalentes según se observa en la curva DTG en el proceso de desorción de CO₂.
- El estudio de la cinética en materiales sólidos nos permite obtener las bases necesarias para implementar un proceso de evaluación de materiales con buen desempeño en captura de CO₂.

Anexos

Tarjetas JCPDS

04-0777		Wavelength= 1.54056				i
CaO	2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Oxide	32.196	34	1	1	1	
	37.360	100	2	0	0	
	53.852	45	2	2	0	
Lime, syn	64.127	10	3	1	1	
	67.306	5	2	2	2	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off: 50.0	Int.: Diffract.	I/Icor.:				
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 43 (1953)	79.628	4	4	0	0	
	88.529	4	3	3	1	
	91.484	9	4	2	0	
	103.345	9	4	2	2	
	112.613	3	5	1	1	
	129.859	4	4	4	0	
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.8105	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.346	Dm:	SS/FOM: F ₁₃ = 60(.0167 , 13)				
ω :	$\eta\omega\beta$: 1.837	$\epsilon\gamma$:	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 2						
Color: Colorless						
Pattern at 27 C. CaO sample mixed with petrolatum. CAS #: 1305-76-8. Ca C O3 obtained from J.T. Baker Chemical Company and heated at 925 C in Pt crucible for 1 hour. NBS analysis shows about 0.21% MgO, 0.1% Ba, and no other impurity over 0.04%. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Also called: burnt lime, quicklime, calcia, Ca O.PSC: cF8. To replace 1-1160. Deleted by 37-1497. Mwt: 56.08. Volume[CD]: 111.32.						


 . 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura A.1 Tarjeta JCPDS del óxido de calcio (CaO)

44-1481		Wavelength= 1.54056				*
Ca(OH) ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Calcium Hydroxide	18.00	72	0	0	1	
	28.671	27	1	0	0	
	34.101	100	1	0	1	
Portlandite, syn	36.526	1	0	0	2	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54056	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			
Cut off: 15.0	Int.: Diffract.	I/Icor.: 2.9				
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)	47.120	30	1	0	2	
	50.812	31	1	1	0	
	54.356	14	1	1	1	
	56.091	1	0	0	3	
	59.424	3	2	0	0	
	62.632	9	2	0	1	
	64.231	7	1	0	3	
Sys.: Hexagonal	S.G.: P $\bar{3}m1$ (164)					
a: 3.5899(4)	b:	c: 4.916(3)	A:	C: 1.3694		
α :	β :	γ :	Z: 1	mp:		
Ref: Ibid.	64.231	7	1	1	2	
	71.809	6	2	0	2	
	77.652	1	0	0	4	
	79.092	2	1	1	3	
	81.907	2	2	1	0	
	84.748	5	1	0	4	
	84.748	2	1	1	1	
	86.194	2	2	0	3	
	93.206	3	2	1	2	
	96.026	2	3	0	0	
	98.879	2	1	1	4	
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 69 (1964)	98.879	3	0	1		
	103.139	<1	0	0	5	
	106.062	1	2	0	4	
	107.575	2	2	1	3	
	110.516	<1	1	0	5	
	118.263	1	2	2	0	
Color: White						
Peak height intensity. Sample obtained from Sigma Chemical Co.						
Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2.2%. Brucite group, brucite subgroup. Silicon used as an internal stand.						
PSC: hP5. Validated by a calculated pattern. Deleted by 4-733 which is satisfactory. Mwt: 74.09. Volume[CD]: 54.87.						


 . 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura A.2 Tarjeta JCPDS del hidróxido de calcio (Ca(OH)₂)

47-1743		Wavelength= 1.54056						C		
CaCO3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	23.053	89	0	1	2	94.998	53	1	3	$\bar{8}$
	29.40	999*	1	0	4	96.156	25	1	0	$\bar{16}$
	31.435	22	0	0	6	96.197	8	1	1	$\bar{15}$
Calcite	35.968	147	1	1	0	97.693	6	1	2	$\bar{13}$
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: d-sp: Calculated	39.408	202	1	1	$\bar{3}$	99.152	54	3	0	$\bar{12}$
Cut off: 35.3 Int.: Calculated I/Icor.:	43.157	161	2	0	2	102.215	7	2	3	$\bar{1}$
Ref: Bernstein, L., Menlo Park, CA, USA, Private Communication, (1994)	47.113	70	0	2	4	102.933	27	3	2	$\bar{2}$
	47.505	217	0	1	8	103.525	6	3	1	$\bar{10}$
	48.503	232	1	1	$\bar{6}$	104.118	24	2	1	$\bar{14}$
	56.561	42	1	2	$\bar{1}$	105.827	18	2	3	$\bar{4}$
	57.397	118	1	2	2	106.127	44	0	4	8
Sys.: Rhombohedral S.C.: R $\bar{3}c$ (167)	58.078	12	1	0	10	107.330	10	0	2	$\bar{16}$
a: 4.9896 b: c: 17.0610 A: C: 3.4193	60.666	66	1	2	4	108.024	6	3	2	$\bar{5}$
α : β : γ : Z: 6 mp:	60.996	30	2	0	8	109.549	42	4	1	0
Ref: Effenberger, H. et al., Z. Kristallogr., 156, 233 (1981)	61.372	36	1	1	$\bar{9}$	110.469	19	2	2	$\bar{12}$
	63.050	27	2	1	$\bar{5}$	114.033	6	2	3	$\bar{7}$
	64.658	84	3	0	0	117.932	19	3	2	$\bar{8}$
	65.610	48	0	0	12	118.775	18	4	1	$\bar{8}$
Dx: 2.711 Dm: SS/FOM: F $_{30}$ = 1000(.0003 , 33)	69.184	19	1	2	$\bar{7}$	119.244	22	1	2	$\bar{16}$
sa: 1.48645 $\eta_{\omega\beta}$: 1.65838 $\epsilon\gamma$: Sign: - 2V:	70.239	31	0	2	10	120.766	28	1	1	$\bar{18}$
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142 (1951)	72.890	37	2	1	$\bar{8}$	127.238	6	5	0	2
	73.665	8	0	3	6	127.965	32	2	3	$\bar{10}$
	76.269	15	2	2	0	128.540	6	2	1	$\bar{17}$
	77.157	28	1	1	$\bar{12}$	128.700	8	1	3	$\bar{14}$
	80.938	8	1	3	$\bar{2}$	130.848	25	0	5	4
	81.521	37	1	2	10	133.969	31	0	1	20
Integrated intensities. Specimen from Iceland. Microprobe analysis (wt.%): Ca O 55.7, Mg O 0.2, Fe O 0.1 Pattern calculated using Lazy-Pulverix including anomalous dispersion corrections. R=0.022; R $_{w}$ =0.023. Data collected using MoK α -radiation, graphite monochromator. Calcite group, calcite subgroup. Single-crystal data used. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.85.	82.103	5	0	1	14	134.491	8	3	2	$\bar{11}$
	83.766	68	1	3	4	135.719	16	3	3	0
	84.802	35	2	2	$\bar{6}$					
	86.456	9	2	1	$\bar{11}$					
	93.053	14	2	0	14					
	94.708	49	4	0	4					



 . 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura A.3 Tarjeta JCPDS de la calcita (CaCO₃)

10-0425		Wavelength= 1.5418				
γ -Al ₂ O ₃		2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Oxide		19.466	40	1	1	1
		31.962	20	2	2	0
		37.635	80	3	1	1
		39.524	50	2	2	2
		45.901	100	4	0	0
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Estimation	I/Icor.:				
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)						
		60.951	30	5	1	1
		67.093	100	4	4	0
		85.099	20	4	4	4
		97.290	10	7	3	1
		102.425	10	8	0	0
		121.398	10	8	4	0
		146.058	20	8	4	4
Sys.: Cubic		S.G.: Fd3m (227)				
a: 7.90	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 10.7	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.674	Dm:	SS/FOM: F ₁₂ = 4(0.093 , 30)				

CAS #: 1344-28-1. Similar powder data given in second edition, page 384 (1961). Synthetic form. Slow transition to corundum at 1000 C. Al₂ Mg O₄ type. PSC: cF53.50. To replace 1-1303. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 493.04.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura A.4 Tarjeta JCPDS del óxido de aluminio (γ -alúmina)

Referencias

1. Quadrelli, R.; Peterson, S. *Energy Policy* (2007), 35,38.
2. Pachauri, R. K.; Reisinger, A. *IPCC Fourth Assessment, Intergovernmental Panel on Climate Change*, (2007).
3. Stringer, J. C. opportunity of Carbon Control in the Electrical Power industry, In *Carbon Management: Implication for R&D in the Chemical Sciences and Technology*, National Research Council, (2001), 60.
4. U.S. Environmental Protection Agency: http://www.epa.gov/climatechange/emissions/co2_human.html, (2011)
5. International Energy Agency (IEA): http://www.iea.org/index_info.asp?id=1959, (2011).
6. Ritter, S. K., *Chem. Eng. News*, (2007),7,85, .
7. Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; Wiley_Interscience: Hoboken, NJ, (2003), 80.
8. E. Rubin, Meyer L. and Coninck H. *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, (2005), 18, 30.
9. SENER, *Perspectiva del sector Eléctrico*, (2013), 21.
10. IPCC: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, (2005), 3,12.
11. Grassa Gemma S., Abanades J. Carlos, *CO₂ captures capacity in long series of carbonatation/calcinations cycles*, (2006), 1.
12. Simbeck D.R, *New Power Plant CO₂ Mitigation Costs*. SFA Pacific, Inc., Mountain View, CA, (2002), 93.
13. Rubin, E.S., Yeh, S., Antes, M., Berkenpas, M., Davison, J. *Estimating future costs of CO₂ capture systems, using historical experience curves*. In: *Proceedings of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Trondheim, Norway. Elsevier, UK, (2006), 34, 35.

14. Hook, R. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1997). 36.
15. Chang, Chuang S., Gray M., Soong Y., In-situ infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with gamma-(aminopropyl) triethoxysilane. *Energy & Fuels* (2003), 17.
16. Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A., *Industrial & Engineering Chemistry Research* (1999). 38.
17. Chakma, A., *CO₂ Capture Processes - Opportunities for Improved Energy. Efficiencies Energy Conversion and Management*, (1997). 38.
18. Yang R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, (1997), 85.
19. Bredezen R., Peters T. A., *Membrane Technology*, Vol. 2 (Eds.: K.-V. Peinemann, S. Pereira Nunes), Wiley-VCH, Weinheim, (2008), 217.
20. Davison J., *Energy* (2007), 32.
21. <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed August 2009).
22. Bertsch L., Habgood H. W., *J. Phys. Chem.* (1963), 67.
23. J. W. Ward, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.* (1966), 70.
24. J. A. Michelena, G. Peeters, E. F. Vansant, P. De Bievre, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1977), 96, 121.
25. E. Diaz, E. Munoz, A. Vega, S. Ordonez, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 412.
26. R. Hernandez-Huesca, L. Diaz, G. Aguilar-Armenta, *Sep. Purif. Rev* (1999), 15, 163.
27. S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao, *Carbon* (1996), 34.
28. B. K. Na, K. K. Koo, H. M. Eum, H. Lee, H. K. Song, *Korean J. Chem. Eng.* (2001), 18, 220.
29. Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Rev.* (2002), 26, 195.
30. A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* (1990), 94.
31. Wu S. F., Beum T. H., Yang J. I., Kim J. N., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007), 46, 24.

32. Kuramoto K., Fujimoto S., Morita A., Shibano S., Suzuki Y., Hatano H., Lin, M. Harada S. Y., Takarada T., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2003), 42.
33. Barker R., *J. Appl. Chem. Biotechnol.* (1973), 23, 733.
34. Feng B., An H., Tan E., *Energy Fuels.* (2007), 21.
35. Lee S. C., Chae H. J., Lee S. J., Choi B. Y., Yi C. K., Lee J. B., Ryu C. K., J. Kim C., *Environ. Sci. Technol.* (2008), 42.
36. Kato M., Yoshikawa S., Nakagawa K., *Mater J. Sci. Lett.* (2002), 21, 485.
37. Guzman-Velderrain V., Delgado-Vigil D., Collins-Martinez V., Ortiz A.L., *J. New Mater. Electrochem. Syst.* (2008), 11, 131.
38. Oliveira E. L. G., Grande C. A., Rodríguez A. E., *Sep. Purif. Technol.* (2008), 62, 137.
39. Eddaoudi H. Li, M., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Nature* (1999), 276.
40. Arstad B., Fjellvag H., Kongshaug K. O., Swang O., Blom R., *Adsorption* (2008), 14, 755.
41. Pan L., Adams K. M., Hernandez H. E., Wang X. T., Zheng C., Hattori Y., Kaneko K., *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 3062.
42. Fletcher A. J., Cussen E. J., Prior T. J., Rosseinsky M. J., Kepert C. J., Thomas K. M. K. M., *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123.
43. Alais, C. Linden, C. *Manual de Bioquímica de los alimentos.* Trad. Carmen Vidal Caron. España. Editorial Masson, S.A. (1990), 250 .
44. Wieczorek-Ciurowa K. and Gamrat K., *Materials Science-Poland*, 25 (2007), 219, 232.
45. Suryanarayana C., *Progress in Materials Science* 46 (2001),184.
- 46.. Mackenzie R.C (1979), “*Termochim*”. *Acta*, 28, 102.
- 47.Dollimore, D.; Brown W.E.; Galway A.K.; *Comprehensive Chemical Kinetic*, Bamford and Tiper. Ed. Elsevier, (1980), 52, 53.
48. Vyazovkin S.; Wight C.A., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1997), 48,125.

49. Torres E., El Análisis Térmico y la Cinética no Isotérmica, IMP, (2013), 2,4,5,6,8,10,12,13,14,15,17,18.
50. Charsley E.L. and Warrington S.B., Thermal analysis-Techniques and Applications. The Royal Society of Chemistry, (1992), 23, 24.
51. Hatakeyama T., Zhenhai L. Handbook of Thermal Analysis. (1999), 21,22,34,35.
52. Workman, J.R.; Jerome, J. Review of Process and Non-invasive Near-Infrared and Infrared Spectroscopy. Applied Spectroscopy Reviews (1999), 34, 89.
53. Torres, E., Potencialidades de la termogravimetría de alta resolución en el estudio cinético de materiales, Revista de investigación DINTEL 8 : 31,(2000)
54. Steven R., Decomposition Kinetics Using High Resolution TGA Techniques, en TA Instruments, (2001), 2,4,5,6.
55. Criado M., Ortega, A., Rouquerol J. y Rouquerol F., Un nuevo método de análisis térmico: El análisis térmico a velocidad de reacción controlada (ATVC), BOL. SOC. ESP. CERAMIC. VIDR, (1986), 407-414
56. Vyazovkin S.; Wight, C.A. Kinetics in solids. Annu. Rev. Phys. Chem. (1997), 48, 125–149.
57. Vyazovkin S., Linert W., J. of Chemical kinetics, Vol. 27, (1995), 73.
58. Raghavan V.; Cohen M., In treatise of solid state chemistry, Ed. BN Hanney, New York, Plenum, (1975), 71,72,76,77.
59. Le Claeri A.D., In treatise of solid state chemistry, Ed. BN Hanney, 4:1. New York: Plenum, (1975), 56.
60. Tadashi, A. y Nobuyuki, F., Controlled -Rate Thermal Dehydration of Calcium Sulfate Dehydrate, en Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (1997), 129,143.
61. Laureiro, Y., Jerez, A., Rouquerol, F. y Rouquerol, J., " Dehydration Kinetics of Wyoming montmorillonite Studied by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis", en Thermochemica Acta, (1996), 278.
62. Quesada O., Torres G., Llópiz J.C., Termogravimetría de alta resolución. Estudio cinético de la deshidratación térmica del cloruro de bario dihidratado, Rev. Cubana de Química, (2002), 44,49.
63. Vyazovkin S.; Charles Wight A., Thermochemica Acta, (1999), 53, 340.

64. Vyazovkin S., *New J. Chem.*, (2000), 24, 913.
65. Brown M. E., Dollimore, D. and Galwey A. K. Reactions in the solid state, In: *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 22. (Bamford, C.H. and C.F.H Tipper, eds.), (1980), 41,113.
66. Barret P., *Cinetic heterogene*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, (1973), 23.
67. Wendlant W.W., *Thermal Methods of Analysis*, Wiley and Sons. Ed., London (1974), 66.
68. Valor A., Kycia S., Torres-García E., Reguera E., Vázquez-Ramos C. and Sánchez-Sinenc F., *J. Of Solid State Chemistry*, (2003), 172, 471.
69. Barret P., *Cinetic heterogene*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, (1973), 88.
70. Tadashi A.; Nobuyuki F., *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, (1997), 39, 129.
71. Flynn J.H., Schwenker R.F., Gran P.D., (Eds.), *Thermal Analysis*, vol. 2, Academic Press, New York, (1969), 85, 88.
72. Blaine R.L., Hahn B.K., Obtaining kinetic parameters by modulated thermogravimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 54,(1998),695–704.
73. Mamleev V., Bourbigot S., Calculation of activation energies using the sinusoidally modulated temperature, *J. Therm. Anal. Calorim.* 70 (2002), 565–579.
74. Keuleers R.R., Janssens J.F., Desseyne H.O., Comparison of some methods for activation energy determination of thermal decomposition reactions by thermogravimetry, *Thermochim. Acta* 385, (2002),127–142.
75. Galwey A.K., Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids, *Thermochim. Acta* 355, (2000) ,181–238.