



Vol 16. N° 4  
Octubre - Diciembre 2016

ISSN: 1317-2255 (IMPRESO)  
Depósito Legal: pp 20002FA828  
ISSN: 2477-9636 (ELECTRÓNICO)  
Dep. legal ppi 201502ZU4642

# Multiciencias

R M C<sub>s</sub>

N F

Universidad del Zulia  
Revista Arbitrada Multidisciplinaria



LUZ Punto Fijo

Núcleo LUZ-Punto Fijo  
Programa de Investigación y Postgrado  
Falcón-Venezuela

**MULTICIENCIAS**, Vol.16, N° 4, 2016 (369-374)  
ISSN: 1317-2255 (IMPRESO) / Dep. Legal pp 20002FA828  
ISSN: 2477-9636 (DIGITAL) Dep. Legal ppi 201502ZU4642

## Método para la Cuantificación de la conversión de la carbonatación mineral acuosa de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante Difracción de rayos X (DRX)

Larreal, Lismarihen<sup>1,2</sup>, Añez Liz<sup>1,2</sup>, Dieudonné, Philippe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, edo. Zulia-Venezuela

<sup>2</sup> Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, edo. Zulia- Venezuela

<sup>3</sup>Laboratorio Charles Coulomb (L2C), Universidad de Montpellier 2, Montpellier, Francia.  
[llarreal@fing.luz.edu.ve](mailto:llarreal@fing.luz.edu.ve)

### Resumen

La carbonatación mineral es una tecnología prometedora para la reducción de las emisiones de  $\text{CO}_2$  que garantiza un secuestro permanente y seguro de éste. El objetivo es presentar un método para cuantificar, de forma confiable y sencilla, la conversión de un mineral a calcita utilizando difracción de rayos X (DRX) de los polvos obtenidos como productos de la reacción de carbonatación. Se presenta una curva de estimación que permite determinar la conversión del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a partir de las áreas de dos picos característicos del difractograma de los productos de reacción. El método fue validado con los resultados de carbonatación acuosa realizada en condiciones ambientales en una solución de NaOH en atmósfera de 10% de  $\text{CO}_2$ , bajo agitación continua, alcanzándose 100% de conversión en 40 minutos. Se observó una evolución del difractograma proporcional a la conversión. La cuantificación obtenida es precisa y no se ve influenciada por la presencia de impurezas u otras fases presentes.

**Palabras clave:** Carbonatación mineral; Sulfato de Calcio Dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); difracción de rayos X (DRX).

# Method for Calculating the Carbonation Degree of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Using X Ray Diffraction (XRD)

## Abstract

Mineral carbonation is a promising technology for reducing  $\text{CO}_2$  emissions offering a long-term storage and permanent disposal of this gas. The aim of this study is to present a simple and reliable method for calculating the carbonation degree using X-ray diffraction (XRD) measures of the reaction products. A calibration curve that establishes the relationship between carbonation degree of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and the areas of two XRD patterns characteristic peaks of the reaction products is shown. The method was validated using the results of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aqueous carbonation. The experiment was carried out injecting  $\text{CO}_2$  gas (10%) in a  $\text{NaOH}$  solution (0,1M) at atmospheric pressure and temperature under continuous stirring achieving 100% conversion in 40 minutes. It was observed a proportional evolution of diffraction pattern with corresponding conversion rates. The quantification obtained is accurate and not influenced by the presence of impurities or other phases present.

**Keywords:** Mineral Carbonation; Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); X Ray Diffraction (XRD).

## Introducción

El  $\text{CO}_2$  es el principal gas de efecto invernadero que contribuye con el cambio climático y que causa calentamiento global, por lo tanto, reducir su incremento en la atmósfera es una de las principales preocupaciones de los investigadores en las áreas de energía y ambiente. La carbonatación mineral es una ruta de almacenamiento químico en la cual el  $\text{CO}_2$  es almacenado como un carbonato mineral. Su propósito es imitar el proceso natural conocido como meteorización, en el cual los minerales que contienen calcio o magnesio al reaccionar con el  $\text{CO}_2$  son convertidos en carbonatos de calcio o magnesio [4]. Esta forma de secuestro es amigable con el medio ambiente porque estos carbonatos son extremadamente estables en escalas de tiempo geológicas y poco solubles en agua [6, 14], por lo tanto, el secuestro del  $\text{CO}_2$  es permanente y seguro [7, 8]. Recientemente, algunos investigadores han centrado su atención en la carbonatación mineral del sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reportando una alta conversión a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) bajo condiciones de presión y temperatura ambiente [1, 9, 22, 23].

En una reacción de carbonatación, el grado de carbonatación se define como la fracción de mineral que se transformó en calcita. El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica más utilizada en las investigaciones de las reacciones de carbonatación para cuantificar el grado de conversión [2, 3, 5, 10-13, 17, 19- 21]. La técnica presenta como inconveniente que la pérdida de masa registrada debido a la descomposición de los productos de la carbonatación puede estar influenciada

por la presencia de impurezas u otras fases presentes, además un mismo material puede tener un rango de descomposición variable.

Por otra parte, en el estudio y análisis de materiales la cristalografía de rayos X es una técnica experimental, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino, que se utiliza no solo para obtener estructuras desconocidas, sino también para determinar la composición de muestras, así como para la identificación de metales y otros elementos [15, 16]. La difracción de rayos X en muestras policristalinas, permite abordar la identificación de fases cristalinas presentes en las muestras tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. La identificación del patrón de difracción (impresión característica de la estructura de los materiales cristalinos) permite realizar el análisis cualitativo a través de su comparación con los patrones almacenados en las bases de datos, por ejemplo: *PDF "Powder Diffraction File"* donde hay más de 200.000 difractogramas diferentes.

Dadas las bondades de la técnica de difracción de rayos X y la importancia de cuantificar correctamente el grado de carbonatación para el secuestro de  $\text{CO}_2$ ; en este trabajo se desarrolla un método que permite cuantificar de forma confiable y sencilla la conversión de la reacción de carbonatación utilizando DRX.

## Metodología

El esquema de reacción y el protocolo de experimentación son resultados de esta investigación.

Los experimentos de carbonatación fueron realizados en una atmósfera controlada de  $\text{CO}_2$  utilizando un reactor simple equipado de una entrada y salida del gas, colocado dentro de un baño de agua, bajo agitación mecánica continua a condiciones estándares de presión y temperatura (1 atmósfera y  $25^\circ\text{C}$ ), en concentraciones de  $\text{CO}_2$  de 10%, controlando el pH de la solución durante la reacción, utilizando un medio acuoso alcalino (NaOH). La relación mineral/solución es de 0.01g/mL. El reactor es calentado y agitado con la ayuda de una plancha de agitación y calentamiento equipada de un sensor de control de temperatura.

Las pruebas se realizaron dispersando sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en una solución de NaOH 0,1M, bajo continua agitación mecánica tras lo cual se aplica un flujo de  $\text{CO}_2$  durante diferentes períodos de tiempo. Finalizado el período de exposición al gas las muestras son lavadas y filtradas, utilizando papel de filtro de  $0,1 \mu\text{m}$ , a fin de eliminar las sales solubles cristalizadas provenientes de reacciones secundarias. Se realiza una medición del pH de la solución al inicio y al final de la reacción. Finalmente los productos sólidos de la reacción son secados a  $60^\circ\text{C}$  para su posterior análisis.

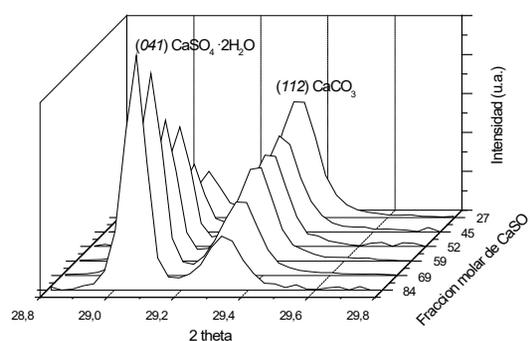
Los análisis de rayos X de polvo de los productos de la reacción se realizaron en un difractómetro INEL XRD3000, en el Laboratorio Charles Coulomb de la Universidad de Montpellier-Francia, empleando una fuente de radiación de Cu, ( $K\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), en modo transmisión. Las muestras fueron analizadas en capilares de vidrio de 0,5 mm, dispuestos en un porta muestra giratorio, permitiendo obtener valores promedio de la orientación del cristal durante la realización del experimento. Las medidas fueron corregidas por los valores de transmisión y las contribuciones del capilar vacío. Las intensidades fueron medidas en un rango de  $2^\circ$ ,  $2\theta$ ,  $120^\circ$ , con una resolución angular de  $0,08^\circ$ .

## Desarrollo

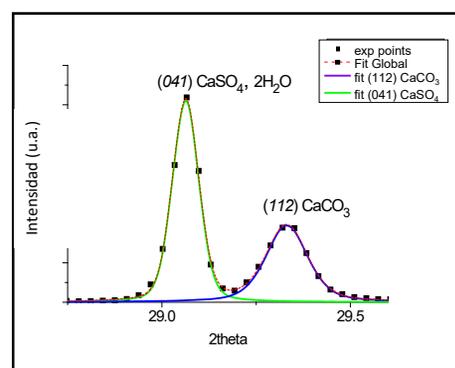
El porcentaje de conversión de mineral a calcita se puede cuantificar utilizando la técnica de difracción de rayos X de polvo a partir de las medidas de difracción realizadas sobre los polvos obtenidos al final de la reacción de carbonatación. Dicha conversión es calculada como una relación de las áreas de dos picos característicos del difractograma, a saber, el (041) para  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $29,1^\circ$  ( $2\theta$ ) y el (112) a  $29,4^\circ$  ( $2\theta$ ) para la  $\text{CaCO}_3$  (Base de datos mindat.org). La selección de éstos en particular se debe a su proximidad, lo que facilita el cálculo de la carbonatación. Se realizó una curva de calibración para relacionar el área relativa de los picos con la fracción molar de sulfato presente

en los productos de la carbonatación. La misma se construyó utilizando diferentes proporciones de mezclas  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$  de fracción molar conocida.

Para este estudio el  $\text{CaCO}_3$  seleccionado se obtuvo como resultado de una carbonatación completa de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comercial (Sigma-Aldrich, pureza  $>99\%$ ) realizada durante 11 días en atmósfera de aire a presión y temperatura ambiente, en medio acuoso a  $\text{pH} = 13$  (NaOH 0,1M). En la Figura 1 se observa la evolución de las áreas de los picos característicos de la mezcla  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$  en función de la fracción molar de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para diferentes proporciones de la mezcla. Las áreas son calculadas con la ayuda del programa *Fityk*, luego de un ajuste (*fit*) de los picos por una función pseudovoigt. La Figura 2 muestra un ejemplo de este ajuste para una mezcla  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$  de fracción molar  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 69%.



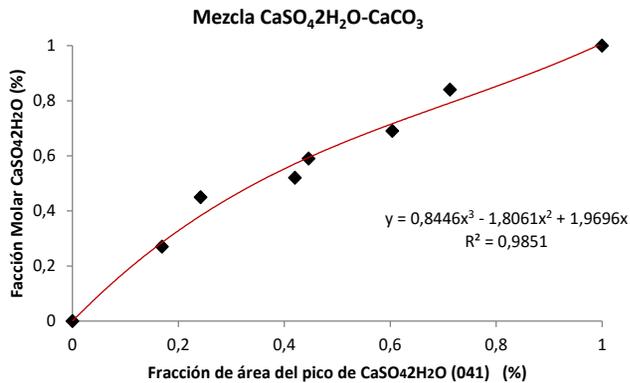
**Figura 1.** Evolución del difractograma (entre  $29,1^\circ$  y  $29,4^\circ$ ) de la mezcla  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 2.** Ajuste de picos (041) y (112) del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCO}_3$ .

Luego de calcular las áreas de los picos de todas las mezclas  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$  mostradas en la Figura 1 y relacionar el área relativa de los picos con la fracción molar de sulfato presente en los productos de la carbonatación, se obtiene la curva de tendencia

representada en la Figura 3. Mediante curvas de regresión se obtuvo la ecuación 1 que permite estimar la fracción molar de sulfato en función de la fracción de área relativa de los picos presente en los productos de la carbonatación.



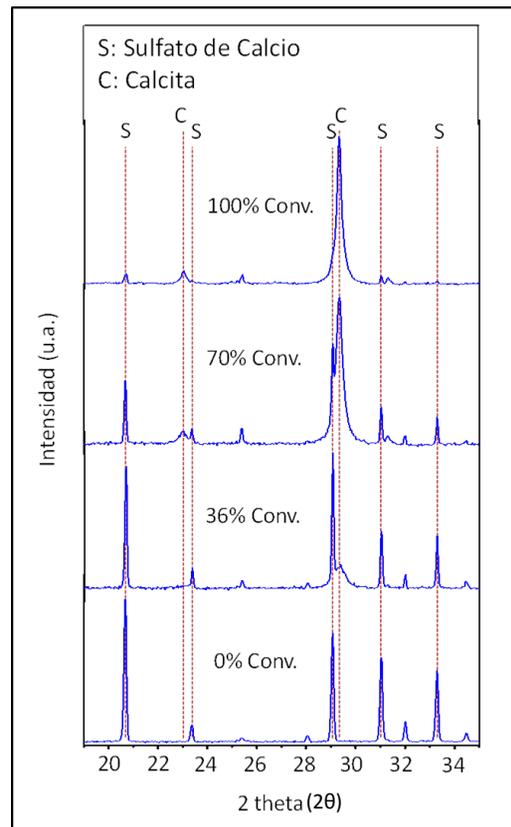
**Figura 3.** Curva de estimación de la mezcla  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$ .

$$fM_S = 0.8446(fA_S)^3 - 1.8061(fA_S)^2 + 1.9696(fA_S) \quad (1)$$

Donde  $fM_S$  y  $fM_A$  son la fracción molar y la fracción de área de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. De esta manera, para una determinada carbonatación de sulfato de calcio se calcula el área del pico correspondiente mediante rayos X, y con la ayuda de la ecuación 1 se estima la fracción molar de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  presente en la muestra. El porcentaje de conversión de la reacción de carbonatación se determina a partir de la ecuación 2.

$$\% \text{ Carbonatación de } \text{CaSO}_4 = (1 - fM_S) \times 100 \quad (2)$$

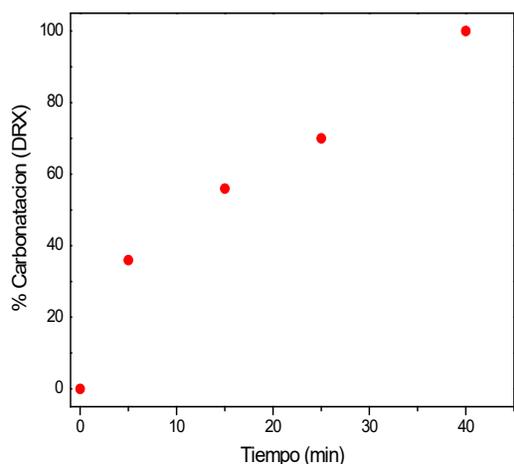
Para validar este método, se determinó el grado de carbonatación del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sometido a una atmósfera de  $\text{CO}_2$  durante tiempos que variaron entre 5 y 60 minutos. Los resultados son presentados a continuación en la Figura 4.



**Figura 4.** Patrón de difracción del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para diferentes porcentajes de carbonatación.

En la Figura 4 puede apreciarse la evolución de los picos característicos, disminución del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y aumento del  $\text{CaCO}_3$ , proporcional al grado de carbonatación obtenido. La cuantificación del porcentaje de conversión es precisa y no se ve influenciada por la presencia de impurezas u otras fases presentes.

Estos resultados evidencian que la reacción de carbonatación acuosa del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es una vía permanente y segura para el secuestro de  $\text{CO}_2$  debido a que como producto de la reacción sólo se observa la aparición de fases cristalinas de carbonato de calcio en forma de calcita, el cual es un producto termodinámicamente estable y amigable con el ambiente. Por otra parte, como puede observarse en la figura 5, los tiempos de reacción para completar el 100% de conversión son reducidos (40 minutos para una atmósfera de 10%  $\text{CO}_2$ ), lo cual convierte a esta reacción en una vía prometedora para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero a escala industrial.



**Figura 5.** Porcentaje (%) de carbonatación de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de 10% de  $\text{CO}_2$  en función del tiempo de exposición, medido por DRX.

## Consideraciones Finales

El método desarrollado en la presente investigación para cuantificar la conversión de la reacción de carbonatación del sulfato de calcio dihidratado es una alternativa confiable y sencilla comparada con el método TGA utilizado tradicionalmente para este propósito. Adicionalmente, es un método que puede ser utilizado para cuantificar la carbonatación de cualquier otro mineral, sólo es necesario construir la respectiva curva de calibración.

## Referencias Bibliográficas

- [1] BANG, J.H., KIM, W., SONG, K.S., JEON, Ch.W., CHAE, S.Ch., CHO, H.J., JANG Y.N. y PARK S.J. (2014) Effect of experimental parameters on the carbonate mineralization with  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  using  $\text{CO}_2$  microbubbles. **Chemical Engineering Journal**, 244, 282-287.
- [2] CHRISSAFIS, K. (2007) Multicyclic study on the carbonation of CaO using different limestones. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 89, 525-9.
- [3] GUO, Y., ZHAO, Ch., y LI, Ch. (2015) Thermogravimetric analysis of carbonation behaviors of several potassium-based sorbents in low concentration  $\text{CO}_2$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 119, 441-451.
- [4] HUIJGEN, W.J.J., WITKAMP G.J. y COMANS R.N.J. (2005) Mineral  $\text{CO}_2$  sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science Technology**, 39, 9676-9682.
- [5] HUIJGEN, W.J.J., WITKAMP, G.J. y COMANS, R.N.J. (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible  $\text{CO}_2$  sequestration process. **Chemical Engineering Science**, 61 (13), 4242-4251.
- [6] IIZUKA, A., FUJII, M., YAMASAKI, A. y YANAGISAWA, Y. (2004) Development of a new  $\text{CO}_2$  sequestration process utilizing the carbonation of waste cement. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 43(24), 7880-7887.
- [7] LACKNER, K. S., BUTT, D. P. y WENDT, C. H. (1997) Progress on binding  $\text{CO}_2$  in mineral substrates. **Energy Conversion and Management**. 38, 259-264.
- [8] LACKNER, K.S. (2003) A guide to  $\text{CO}_2$  sequestration. **Science**. 300(5626), 1677-1678.
- [9] LEE, M.G., JANG, Y.N., RYU, K.W., KIM W. y BANG, J.H. (2012) Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for  $\text{CO}_2$  sequestration. **Energy**, 47, 370-377.
- [10] LI, YJ., LIU, HL., SUN, RY., WU, SM. y LU, CM. (2012) Thermal analysis of cyclic carbonation behavior of CaO derived from carbide slag at high temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 110, 685-694.
- [11] LI, YJ., ZHAO, CS., CHEN, HC., DUAN, LB., CHEN, XP. (2009)  $\text{CO}_2$  capture behavior of shell during calcination/carbonation cycles. **Chemical Engineering Technology**. 32, 1176-1182.
- [12] LI YJ., LIU, HL., WU, SM., SUN, RY. y LU, CM. (2013) Sulfation behavior of CaO from long-term carbonation/calcination cycles for  $\text{CO}_2$  capture at FBC temperatures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 111, 1335-43.
- [13] MORALES-FLORES, V., SANTOS, A. y ESQUIVIAS, L. (2011) Recent insight into xerogel and aerogel mineral composites for  $\text{CO}_2$  mineral sequestration. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 59, 417-423.
- [14] NEWALL, P.S., CLARKE, S.J., HAYWOOD, H.M., SCHOLLES, H., CLARKE, N.R. y KING, P.A. (2000)  $\text{CO}_2$  storage as carbonate minerals, Report No. PH3/17. **IEA Greenhouse Gas R&D Programme**.
- [15] PANG, H.; WANG, X.; ZHANG, G.; CHEN, H.; LY, GUOHUA.; YANG, S. (2010) Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**. 256, 6403-6407.
- [16] PYTTE, A.; CHRISTY, R. (1971) Estructura de la material. Editorial Reverte, España.
- [17] ROUCHON, L., FAVERGEON, L. y PIJOLAT, M. (2013) Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by  $\text{CO}_2$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 113, 1145-1155.
- [18] ROUCHON, L., FAVERGEON, L. y PIJOLAT M. (2014) New kinetic model for the rapid step of calcium oxide carbonation by carbon dioxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**. 116, 1181-1188.
- [19] SANTOS, A., TOLEDO-FERNÁNDEZ, J., MENDOZA-SERNA, R., GAGO-DUPORT, L., De La ROSA-FOX, N., PIÑERO, M. y ESQUIVIAS, L. (2007) Chemically Active Silica Aerogel-Wollastonite Composites for  $\text{CO}_2$  Fixation by Carbonation Reactions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 46, 103-107.

- [20] SANTOS, A., AJBARY, M., KHERBECHE, A., PIÑERO, M., De La ROSA-FOX, N. y ESQUIVIAS, L. (2008a) Fast CO<sub>2</sub> sequestration by aerogel composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 45, 291-297.
- [21] SANTOS, A., AJBARY, M., TOLEDO-FERNÁNDEZ, J., MORALES-FLORES, V., KHERBECHE, A. y ESQUIVIAS, L. (2008b) Reactivity of CO<sub>2</sub> traps in aerogel-wollastonite composites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 48, 224-230.
- [22] SONG, K., JANG, Y.N., KIM, W., LEE, M.G., SHIN, D., BANG, J.H., JEON, Ch.W. y CHAE, S.Ch. (2012) Precipitation of calcium carbonate during direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization of gypsum. **Chemical Engineering Journal**, 213, 251-258.
- [23] SONG, K., JANG, Y.N., KIM, W., LEE, M.G., SHIN, D., BANG, J.H., JEON, Ch.W. y CHAE, S.Ch. (2014) Factors affecting the precipitation of pure calcium carbonate during the direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum. **Energy**, 65, 527-532.



UNIVERSIDAD  
DEL ZULIA

---

# Multiciencias

Vol 16, N° 4

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en diciembre de 2016, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

[www.luz.edu.ve](http://www.luz.edu.ve)  
[www.serbi.luz.edu.ve](http://www.serbi.luz.edu.ve)  
[produccioncientifica.luz.edu.ve](http://produccioncientifica.luz.edu.ve)