

INVESTIGACION CINETICA DE OXIDOS NO ESTEQUIOMETRICOS DE NIQUEL POR REDUCCION TERMOPROGRAMADA

KINETIC INVESTIGATION OF NON STECHIOMETRIC NICKEL OXIDES BY TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION

MARIA MAGDALENA ROMERO RAMIREZ
JULIO CESAR LLOPIZ YURELL

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa.
E-mail: mmromero@moa.minbas.cu

Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica.
Universidad de La Habana.

RESUMEN: Se presentan los resultados de la investigación cinética por reducción termoprogramada de óxidos de níquel no estequiométricos obtenidos a partir de la termosíntesis del carbonato básico de níquel industrial purificado, y se establecen en ellos condiciones de formación de óxido de níquel (III) mediante calentamiento lento y con una gran superficie de contacto con el aire que circunda la muestra. Se comprueba que el contenido de níquel (III) disminuye en las muestras al aumentar la temperatura de termosíntesis, mientras que el de níquel (II) aumenta. Se determinan las etapas de reducción de estos óxidos y los parámetros cinéticos de las transformaciones que tienen lugar y se establece que las mismas ocurren por el modelo cinético G1, que representa un crecimiento bidimensional a partir de los núcleos del metal producto de la reducción.

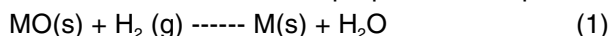
Palabras claves: Reducción termoprogramada, modelo cinético, parámetros cinéticos, óxidos no estequiométricos, termosíntesis.

ABSTRACT: The results of a kinetic investigation by temperature programmed reduction of non stoichiometric nickel oxides obtained by thermosynthesis of industrial purified Basic Nickel Carbonate are presented in this paper. In these oxides have been established the conditions of nickel III formation. It was proved that nickel III content decreases in the samples when the thermosynthesis temperature increases, while the nickel II increases. It was also determined the stages of reduction, and parameters of the transformations taken place. Besides it was established that G1 is the most probable kinetic model which represents a two dimensional growth from the nucleus of metal obtained by means of the reduction.

Key words: temperature programmed reduction, kinetic model, kinetic parameters, non stoichiometric nickel oxides, thermosynthesis.

INTRODUCCIÓN

En la cinética de la reducción con hidrógeno se considera el proceso por el cual una esfera del óxido metálico se reduce directamente al metal en una corriente del gas, de acuerdo con la ecuación topoquímica del tipo:



Cuando el óxido y el hidrógeno se ponen en contacto comienza la reacción, y después de algún tiempo se forman los primeros núcleos del producto sólido. Los iones de oxígeno son eliminados de la red por efecto de la reducción y cuando la concentración de vacancias alcanza un valor crítico, ellas son aniquiladas por el reordenamiento de la red con la eventual formación de núcleos del metal (Hurts, N. et al., 1982). La interfase de reacción entre los núcleos del metal y el óxido metálico, comienza a aumentar más y más rápidamente por dos procesos: el crecimiento de los núcleos ya formados y la aparición de

otros nuevos. Este mecanismo de nucleación da una curva sigmoide para α vs T.

En algunos casos, por ejemplo en el óxido de níquel, los núcleos del metal se forman por medio de la disociación y la activación del hidrógeno, de modo que la reducción es autocatalítica (Hurts, N. et al., 1982).

La Reducción Termoprogramada (RTP) fue introducida como una técnica de caracterización en 1975 por John W. Jenkins, B. D. McNicol y S. D. Robertson (Jenkins, J. et al., 1977) y fue retomada más tarde por otros investigadores (Hurts, N. et al., 1982; Gentry, S. et al., 1982; Gentry, S. et al., 1984). La misma, como su nombre lo indica, consiste en el registro del consumo del reductor (por ejemplo, H_2) durante el tratamiento térmico programado del material en estudio.

Ha sido utilizada extensamente en el campo de la catálisis (Arnoldy, P. et al., 1985a; Arnoldy, P. et al., 1985b; Arnoldy, P. et al., 1985c; Arnoldy, P. et al., 1985d; Brito, J.,

1986a; Brito, J., 1986b; Damiani, D. et al., 1986; Galvagno, S. et al., 1985; Gentry, S. et al., 1982; Leffters, L., 1987; Leofanti, G. et al., 1985), ya que permite obtener información acerca de la velocidad y facilidad de reducción de los catalizadores.

Los pioneros de esta técnica establecieron que el aspecto más importante de este tipo de medición termo-programada es la posibilidad de detectar pequeños cambios sobre un amplio intervalo de temperatura, con una sensibilidad que es muy difícil de obtener mediante mediciones isotérmicas similares o con otras técnicas de análisis térmico, como ATD o TG (Jenkins, J. et al., 1977).

Esta técnica puede ser empleada, no sólo en la determinación de las concentraciones relativas de los óxidos no combinados y el grado de su combinación estequiométrica, sino que, también posibilita señalar la presencia y la importancia relativa de las concentraciones catiónicas que cambian la estabilidad de la red resultante de un mismo óxido. La RTP se puede utilizar además, en la investigación de la corrosión de superficies, en el procesamiento de minerales y como una técnica analítica para detectar impurezas reducibles (Jenkins, J. et al., 1977).

La técnica consiste en que, a través de la muestra contenida dentro de un pequeño portamuestras de cuarzo de 12 cm (Bosch, H. et al., 1984) o 10 mm de diámetro interno (Arnoldy, P., 1985b), introducido en el interior de un horno de calentamiento programado, que permite fijar la velocidad de calentamiento hasta la temperatura deseada, se deja pasar una corriente de la mezcla reductora de alta pureza, que puede ser desde el 6 hasta el 67% vol. H_2/Ar (Arnoldy, P. et al., 1985a; Arnoldy, P. et al., 1985c; Arnoldy, P. et al., 1985d; Leofanti, G. et al., 1985; Van 't Blik, 1986) con un flujo entre 6-37 cm /min (Bosch, H. et al., 1984) y presión de 10 Pa. (Gentry, S. et al., 1984). También la mezcla reductora puede ser desde 3 hasta 16% vol. H_2/N_2 con un flujo desde 14 hasta 40 cm/min (Brito, J., 1986a; Mc Nicol, B., 1976; Gentry, S. et al., 1982; Gentry, S., et al., 1984; Sexton, B. A., 1986; Ujie, M. et al., 1986). El argón se usa en lugar de N_2 cuando se quiere evitar la posible formación de nitruros; por ejemplo, en el caso de muestras que contengan Fe (Bosch, H. et al., 1984). La mezcla gaseosa, antes de pasar por el portamuestras, debe fluir por una trampa purificadora de paladio o de platino sobre alúmina (Wagstaff, W., 1979) y por tamices moleculares.

El consumo de hidrógeno se controla continuamente en un detector adecuado después que la mezcla de gases ha pasado por tamices moleculares de zeolita 3A y/o 6A, en los cuales se retiene H_2O , CO_2 , NH_3 y materiales orgánicos (Arnoldy, P. et al., 1985; Damiani, D. et al., 1986). La zeolita 6A sirve para retener el H_2S si se desprendiera (Gentry, S. et al., 1984). También se utiliza nitrógeno líquido (Brito, J., 1986) para retener las impurezas de los gases y el agua producto de la reducción, o NaOH para retener el agua o el CO_2 (Leofanti et al., 1985; Tauszik, G., 1984). Se puede utilizar también zeolita 6X (Varma, R. et al., 1984).

En la literatura (Arnoldy, P. 1985; Damiani, D. et al., 1986; Gentry, S. et al., 1978; Gentry, S., 1982; Robertson

S. et al., 1975; Sapochnikova, E. et al., 1985; Varma, R. et al., 1984) se proponen múltiples formas de tratamiento previo de las muestras, ya que éste influye notablemente en las curvas de RTP y garantiza la reproducibilidad de los experimentos.

Para los diferentes tratamientos previos pueden obtenerse curvas de reducción diferentes, ya que el grado de hidratación de la muestra tiene una marcada influencia en la facilidad de reducción (Robertson, S. et al., 1975). Es evidente que el tratamiento previo se planifica sobre la base de aquellos factores que alteran la reproducibilidad según el tipo de muestra. El investigador debe hacer un análisis cuidadoso del régimen necesario para sus propias muestras.

La influencia de los parámetros experimentales se analiza en varios trabajos (Arnoldy, P. et al., 1985; Bosch et al., 1984; Gentry, S. et al., 1984; Gentry, S., 1982; Hurts, N. et al., 1982). Gentry, S. et al. (1984) analiza el efecto de la variación de dichos parámetros sobre la temperatura máxima y, por tanto, sobre los parámetros cinéticos:

1) Flujo de la mezcla de gases.

Un aumento grande en este parámetro podrá producir una disminución en $T_{m\acute{a}x}$ aproximadamente en 15 K. Esto nos indica la importancia de mantener estable el flujo de la mezcla reductora durante los experimentos.

2) Concentración de hidrógeno.

El valor de $T_{m\acute{a}x}$ disminuye en aproximadamente 10 K por cada 1% de incremento de la concentración de hidrógeno.

3) Masa de muestra.

La teoría predice que la $T_{m\acute{a}x}$ debe ser independiente de la masa de sustancia, sin embargo se puede observar (Gentry, S. et al., 1978) un marcado efecto: a menor cantidad de sustancia, menor $T_{m\acute{a}x}$. En otros trabajos se analiza, además, la influencia de la velocidad de calentamiento, el tamaño de grano y la presencia de agua. Por ejemplo, Bosch, H. et al. (1984), en la reducción del catalizador V_2O_5 , plantean que la masa de muestra y la velocidad de calentamiento no son parámetros experimentales independientes, sino que la combinación de ellos puede eliminar la influencia del agua.

4) Velocidad de calentamiento.

Un aumento en la velocidad de calentamiento produce un desplazamiento en la $T_{m\acute{a}x}$ de los picos observados hacia las temperaturas más altas. Este parámetro influye también en la forma de los picos. Bosch, H. et al. (1984) plantean que una velocidad de calentamiento menor que 6 grados/min dará por resultado una pobre resolución de algunos picos, aunque se obtengan a menor temperatura.

5) La presencia de agua tiene un efecto considerable en las curvas de reducción; el número de picos se incrementa y la temperatura a la cual se completa la reducción aumenta. Sin embargo, esta influencia es significativa sólo para valores relativamente altos del producto de la velocidad de calentamiento y la masa de muestra ($\beta.m$).

6) La modificación de la superficie de la muestra (Leffters, L. et al., 1987) ejerce una influencia notable en la energía de activación y en la velocidad de reducción calculadas.

7) Las curvas de reducción se ven afectadas por los efectos de transferencia de masa, tanto intrapartícula como interpartícula. Bosch, para comprobar esta influencia, lleva a cabo mediciones con muestras de diferentes tamaños de grano (Bosch, H. et al., 1984). Si no se observa un cambio significativo en las posiciones de los picos, no hay limitaciones por transferencia de masa. En ese mismo trabajo, para investigar si hay limitaciones por transferencia de calor, se mezcla la muestra en estudio entre 10 y 3% con cuarzo.

La técnica de RTP mantiene su vigencia en el campo de la catálisis hasta el presente y se ha abierto paso en campos tan importantes como el de la superconductividad (Gadalla A., 1989; Llópiz et al., 1989). Se utiliza también combinada con Espectrometría de Masa, Cromatografía y con otras técnicas (Leary, K. et al., 1987; Leffters, L. 1987) con muy buenos resultados. La RTP permite obtener información acerca de los parámetros cinéticos de la transformación, aunque ha sido usada para este fin, sólo en casos muy aislados (Arnoldy, P. et al., 1985a; Bosch, H. et al., 1984; Gentry, S. et al., 1984; Xiaoding, X. et al., 1986).

Cuando la posición de un pico particular depende solamente de los parámetros cinéticos, el corrimiento de éste causado por cambio en la velocidad de calentamiento (β), contiene información sobre la energía aparente de activación (E) del proceso (Bosch, H. et al., 1984).

Xiaoding plantea para el cálculo de E , la ecuación:

$$\ln(\beta/T_{\text{máx}}^2) = - E/RT + \ln(AR/E) + C \tag{2}$$

donde C es un término que depende del mecanismo de reducción y que bajo ciertas condiciones puede considerarse constante (Xiaoding, X. et al., 1986). A , es el factor pre-exponencial de Arrhenius, y R , la constante universal de los gases. Wimmers (1985) demostró que C en la ecuación (2), además del mecanismo depende del gas empleado y llega a una expresión generalizada de la forma:

$$\ln(\beta/T_{\text{máx}}^2) = -E/RT + \ln(AR/E) + C(S(T_{\text{máx}})) \tag{3}$$

la cual expresa la relación entre la velocidad de calentamiento y la temperatura de la máxima reducción. $C(S(T_{\text{máx}}))$ es una función de $S(T_{\text{máx}})$ solamente y $S(T_{\text{máx}})$ se halla igualando $S(T)$ a la función integral $g(\alpha)$, la cual, si no se conoce el modelo cinético, se determina con el integral de Arrhenius (Romero, A. et al., 1984):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \tag{4}$$

La ecuación (3) permitió calcular los parámetros cinéticos de la reducción para la comparación de los resultados. Con la pendiente de la recta se calcula la energía de activación, mientras que el factor pre-exponencial se obtiene a partir del valor del intercepto.

Para la determinación del modelo cinético que describe cada etapa de la reducción se utilizó el método de Jerez (Jerez, A. et al., 1987), el cual como se ha demostrado (Romero, M., 1989; Romero, M., 1990; Romero, M., 1991; Romero, M., 1994; Romero, M., 1996) es un método po-

deroso para este fin. El mismo se basa en la ecuación:

$$\frac{\Delta\left(\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right) - \Delta(\ln f(\alpha))}{\Delta(\ln(1-\alpha))} = \frac{E}{R} \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta(\ln(1-\alpha))} \tag{5}$$

En este método se utiliza el criterio del menor intercepto para el modelo cuya función $f(\alpha)$ mejor describa la transformación. En un ajuste ideal de acuerdo con la ecuación (5), el intercepto será igual a cero. Una vez determinado el modelo, el método de Achar (Achar, B. et al., 1966) permitió la determinación de los parámetros cinéticos a partir del análisis de regresión por la ecuación:

$$\ln\left(\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \tag{6}$$

Con la pendiente de la recta se calcula la energía de activación, mientras que se obtiene el factor pre-exponencial a partir del valor del intercepto. Se comparan los parámetros obtenidos con los resultantes de la ecuación 3.

Con el presente trabajo nos proponemos investigar el comportamiento de los óxidos no estequiométricos de níquel, llamados también óxidos negros u óxidos solubles (Valle, M., 1989), empleando para ello la termosíntesis del carbonato básico de níquel industrial purificado y la reducción termoprogramada, así como determinar el modelo cinético y calcular los parámetros cinéticos de las transformaciones que tengan lugar.

PARTE EXPERIMENTAL

A partir del carbonato básico de níquel industrial purificado se preparó un juego de muestras, las cuales se calentaron en una mufla hasta alcanzar las temperaturas deseadas de 773-923 K y se dejaron durante una hora a esas temperaturas, colocadas suficientemente esparcidas dentro de los crisoles para garantizar el intercambio con el oxígeno del aire. Se garantizó un calentamiento lento, β aproximadamente igual a 5 K/min.

El intervalo de temperaturas se seleccionó por cuanto se conoce (Romero, M., 1989; Romero, M., 1991; Romero, M., 1996) que a la temperatura de 643 K ocurre la salida total del CO_2 del carbonato de partida y que en el mismo (Bogastki, D. P., 1938; Valle, M., 1989) hay presencia de óxidos de níquel no estequiométricos con deficiencia catiónica.

Con la aplicación de una técnica de determinación gravimétrica de níquel por el método de la dimetilglioxina se llevó a cabo la determinación del contenido de níquel en las muestras. Se observó (Tabla 1) que el porcentaje de níquel total en las muestras oscila entre 73 y 75%, y que existe un ligero incremento a medida que aumenta la temperatura a la cual se obtienen las muestras.

Las muestras obtenidas luego del tratamiento térmico se controlaron por análisis térmico con las condiciones siguientes:

- Masa de muestra-- (0,462 ± 0,001) g,
- Sensibilidad TG --- 50 mg,

TABLA 1: RESULTADOS DEL ANALISIS GRAVIMETRICO DE LAS MUESTRAS

MUESTRA	TEMPERATURA DE TERMO-SINTESIS (K)	% de Ni TOTAL
M 773	773	73.29
M 803	803	73.21
M 833	833	74.73
M 863	863	74.65
M 893	893	75.01

ATD ----- 250 mV,

TGD ----- 1 mV,

T máxima de calentamiento -- 1273 K,

$\beta = 20$ K/min. y atmósfera de aire estático.

El análisis de las muestras por rayos X se realizó por el método difractométrico con las condiciones siguientes:

radiación - Cu K

2θ ----- 37-114 grados,

Velocidad angular - 1 /min.

Voltaje - 28 kV

I = 31 mA.

Los resultados del análisis de fases indican características similares para los patrones de difracción de las muestras. Los máximos de difracción observados coinciden con los del Ni₂O₃ según la carta de la ASTM 14-481.

Los óxidos obtenidos se sometieron a reducción con hidrógeno, en un equipo de Reducción Termoprogramada que fue montado para realizar esta investigación (Romero, M., 1991). El diseño del equipo se muestra en el esquema de la figura 1.

El horno del RTP (1) se programa para el calentamiento lineal mediante el programador (2) del equipo de ATD, a cuyo sistema se le hizo una modificación que per-

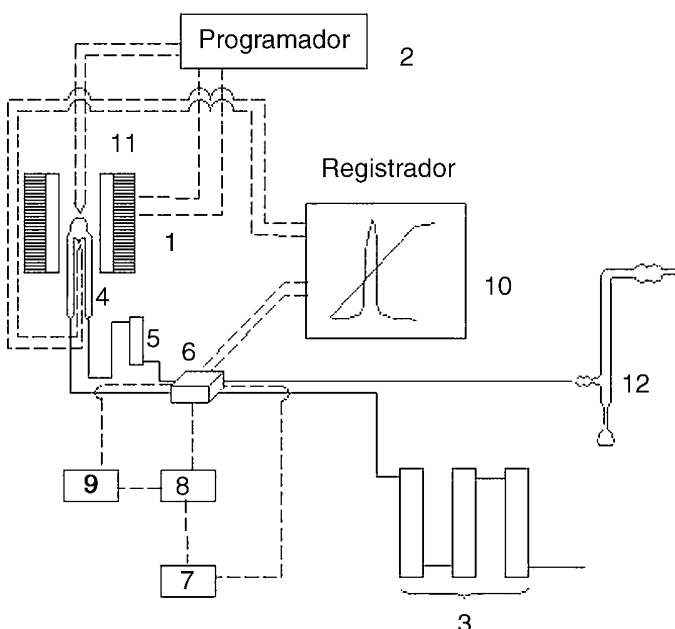


Figura 1. Esquema del equipo de Reducción Termoprogramada .

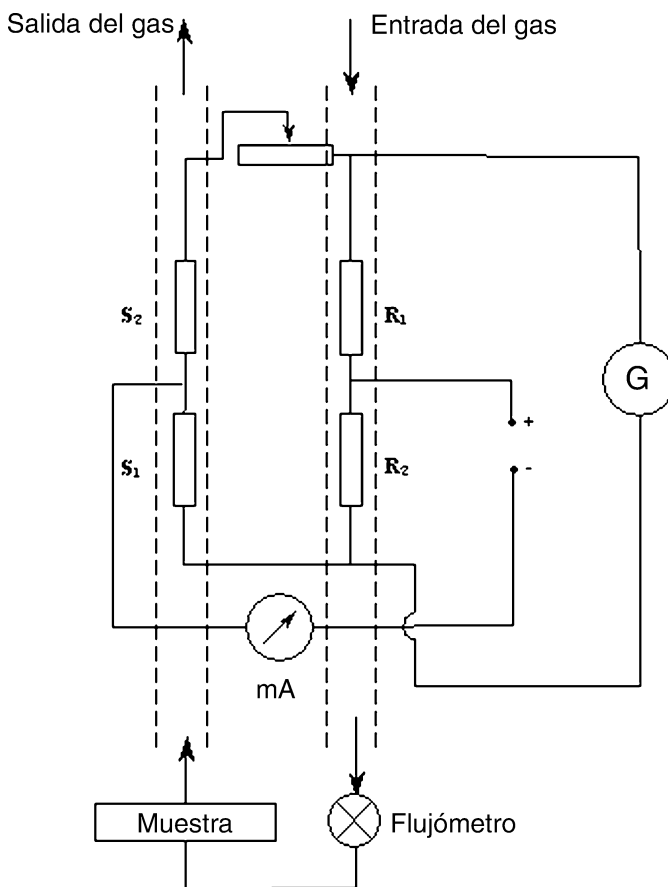


Figura 2. Esquema del catarómetro. R1, R2, S1, S2 resistencias de wolframio.

mite aprovecharlo alternativamente en ambos equipos. Como reductor se usó H₂ mezclado con Ar en una proporción 70:30. La mezcla gaseosa previamente se purifica en un sistema de trampas de paladio (3) depositado sobre carbón activado y zeolita 13X. A la salida del porta-muestras (4) se utiliza una trampa de zeolita 13X (5), para eliminar el agua producida durante la reducción; dicha trampa se coloca dentro de un recipiente con agua para evitar fluctuaciones en la temperatura del gas.

La mezcla reductora, antes y después de pasar por el porta-muestras con la sustancia investigada, pasa por las dos ramas del detector de termopropiedad (catarómetro) (6) a través de las resistencias de wolframio. La diferencia de termopropiedad entre el gas que pasa por una y otra rama provoca el desequilibrio del puente de resistencias. El detector de conductividad térmica se alimenta con una fuente estabilizada de voltaje FER-24 (7) y la corriente en éste se mide con el miliamperímetro (8). Un esquema del detector (6) se presenta en la figura 2. El puente del catarómetro se equilibra con ayuda del galvánometro (9) conectado directamente al miliamperímetro.

Durante el funcionamiento del equipo de RTP, el consumo de hidrógeno, monitoreado por el catarómetro, y la temperatura se registran gráficamente mediante el registrador (10). El control y la medición de la temperatura se realizan con termopares de Pt-Rh/Pt al 13% colocados

muy cercanos a la muestra (11). Con un flujómetro de burbuja (12) ubicado a la salida del catarómetro se controla la magnitud del flujo utilizado en el proceso, la cual se regula mediante diferentes válvulas.

La determinación de la constante del equipo para su calibración se realizó con una serie de registros de patrones de CuO, Cu₂O y CoO, por ser estos óxidos reportados con frecuencia en la literatura (Arnoldy, P., 1985b; Gadalla, A., 1989; Galvagno, S. et al., 1985; Gentry, S., 1982; Gentry, S. et al., 1984; Sexton, B., 1986; Van 't Blik, H. y R. Prins, 1986) en el campo de catalizadores, previa comprobación de la reproducibilidad del equipo y el análisis de la influencia de la variación de parámetros experimentales.

Los diferentes registros se efectuaron con idénticas condiciones de flujo (F), velocidad de calentamiento, voltaje aplicado al catarómetro, velocidad de papel (Vp), para diferentes condiciones de masa de muestra, y sensibilidad de registro.

La constante del equipo se determinó por la división de los milimoles de hidrógeno consumido entre el área del efecto registrado.

También se determinó el límite de detección del equipo. Para ello se efectuaron registros de muestras de CuO mezcladas con dióxido de silicio en diferentes proporciones. Se detectaron los efectos de reducción en mezclas de hasta 1% de CuO en sílice, con sensibilidad del registrador de 1mV e intensidad de corriente en el catarómetro de 110 mA, y un flujo de 20 ml/min.

Además, se realizaron diferentes registros con la variación de los parámetros y con óxidos cuyas temperaturas de reducción se conocen, hasta determinar las condiciones óptimas de trabajo para las condiciones de flujo e intensidad de corriente en el catarómetro, de acuerdo con las características de este último y del registrador utilizado. Las condiciones resultaron F = 20 ml/min, I_p = 100 mA.

Los registros de las muestras de óxidos solubles de níquel se efectuaron, primeramente, con las condiciones siguientes: β = 10 K/min, F = 20 ml/min, m = (0,281 ± 0,001)g, y velocidad de papel Vp = 2,5 mm/min. En la figura 3 se muestran las curvas de RTP, donde por M 773, M 803, M 833, M 863 y M 893 se identifican las muestras obtenidas por termosíntesis, como se explicó con anterioridad, a 773, 803, 833, 863 y 893 K, respectivamente.

También se realizaron registros de las muestras M 773, M 803 y M 833, las cuales presentaron los picos de reducción resueltos, para β = 1,25; 2,5; 5; 10 y 20 K/min con la masa de muestra m = (0,281 ± 0,001) g, F = 20 ml/min e intensidad de corriente en el puente I_p = 100 mA constantes.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A partir de la figura 3 se puede apreciar cómo varía la forma de los picos en las muestras (M 773 - M 893), cuyos orígenes sólo difieren en la temperatura del tratamiento térmico a que fue sometido el carbonato básico original. Las tres primeras muestras (M 773 - M 833) pre-

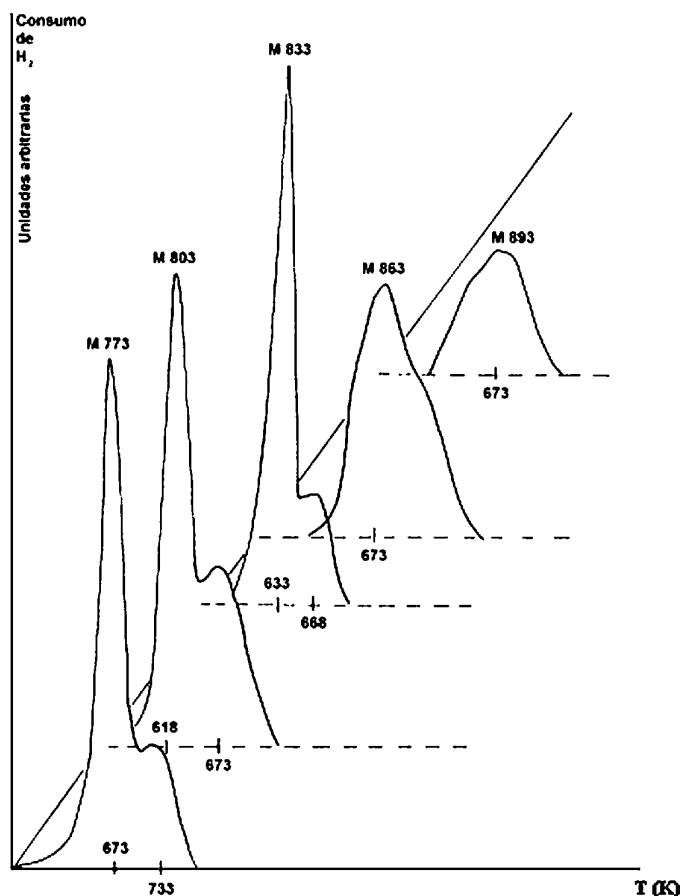
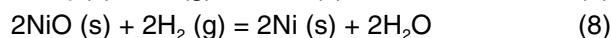
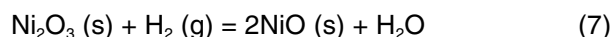


Figura 3: Curvas de RTP de las muestras en idénticas condiciones de registro.

sentan dos máximos de reducción, mientras que en las dos restantes (M 863 y M 893) sólo se define un máximo. Estos procesos de reducción tienen lugar entre 618 y 733 K, valores estos muy distantes de la temperatura de reducción del óxido de níquel estequiométrico de color verdoso y alta cristalinidad (900 K), que se obtiene por descomposición del carbonato básico a temperaturas aun más elevadas, como en el proceso Caron.

Por otra parte, el área (consumo de hidrógeno) del primer pico en las tres primeras muestras es más de dos veces mayor que la del segundo. De ahí que no pueda sugerirse que la presencia de ambos picos se deba a una posible reducción por pasos Ni(III) a Ni(II) y Ni(II) a Ni(0), pues en tal caso, el primer pico debería tener exactamente la mitad del segundo según las reacciones hipotéticas:



Además, se demostró por rayos X que sólo hay una fase cristalina en todas las muestras y corresponde al Ni₂O₃, según la cartoteca de la ASTM 14-481. Estos pares de picos, por tanto, corresponden a dos fases que contienen níquel y que se diferencian en el estado de oxidación del metal. Todo apunta a que el primer pico se pueda asignar a la reducción del Ni₂O₃ cristalino, detec-

TABLA 2: BALANCE MATERIAL A PARTIR DEL CONTENIDO DE NIQUEL TOTAL (A) Y DEL CONSUMO DE HIDROGENO (B) EN LAS MUESTRAS

Muestra	% de Ni (III)		% de Ni (II)	
	A	B	A	B
M 773	68	67.7	32	32.4
M 803	68	66.6	32	33.3
M 833	60	62.5	40	37.7
M 863	50	-	50	-
M 893	44	-	56	-

tado por rayos X, a níquel metálico y el segundo pico corresponda a la reducción de una fase amorfa cuya existencia se justifica por las temperaturas de termosíntesis. Sin embargo, esta fase, por reducirse a temperaturas ligeramente superiores, debe de corresponder a un estado de oxidación más bajo del metal, es decir, NiO.

Se observa una tendencia a disminuir en la diferencia de temperaturas ΔT entre un efecto y otro, para las distintas muestras en idénticas condiciones de registro:

Muestra	M773	M803	M833	M 863	M893
ΔT(K)	60	55	35	25	10

Según crece la temperatura de termosíntesis aumenta la cristalinidad y estabilidad del Ni₂O₃ (mientras esta fase pueda existir), y con ello se acerca y se solapa con la fase amorfa mientras ésta no encuentre condiciones de cristalización que le desplacen el máximo de termorreducción a temperaturas también superiores.

Así, las muestras M 773, M 803 y M 833 presentan perfiles de RTP análogos y se ajustan a lo antes propuesto. Las muestras M 863 y M 893 son testigos de una transición durante la termosíntesis y el cuadro paulatinamente se invierte; ΔT se reduce aun más, pero la proporción de NiO en la mezcla se hace dominante. Haciendo el balance material adecuado (Tabla 2) a partir del porcentaje de níquel total determinado, sobre la base de que la muestra de partida es de tipo NiO_{1+x} (fórmula global)—una mezcla de NiO y Ni₂O₃— se llega a:

M 773: NiO_{1,34}, M 803: NiO_{1,34}, M 833: NiO_{1,30},
M 863: NiO_{1,25}, M 893: NiO_{1,22}

Las muestras se caracterizan por una pequeña pérdida de masa (< 7%) extendida en un amplio intervalo de temperatura (373-673 K) de acuerdo con los termogramas obtenidos.

TABLA 3. MODELO MAS PROBABLE Y PARAMETROS CINETICOS DE LA REDUCCION DEL Ni (III) A Ni METALICO (ECUACION 9) DETERMINADOS POR LOS METODOS DE JEREZ Y ACHAR, RESPECTIVAMENTE

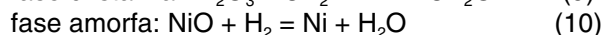
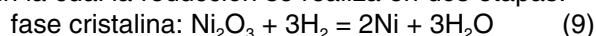
Muestra	E (kJ / mol)	A (s ⁻¹)	Modelo
M 773	55,3 ± 3,5	3,1 x 10 ⁶	G1
M 803	53,2 ± 2,9	2,9 x 10 ⁶	G1
M 833	115,1 ± 10,2	1,6 x 10 ⁷	G1

TABLA 4. MODELO MAS PROBABLE Y PARAMETROS CINETICOS DE LA REDUCCION DE LAS MUESTRAS QUE NO TIENEN LOS EFECTOS RESUELTOS, DETERMINADOS POR LOS METODOS DE JEREZ Y ACHAR

Muestra	Modelo	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
M 863	G1	86,4 ± 8,0	1,09 x 10 ⁴
M 893	G1	79,7 ± 2,1	0,43 x 10 ⁴

Fue posible calcular el contenido de Ni(III) en las muestras, tanto a partir del níquel total como por el consumo de hidrógeno durante la reducción (esto último para las muestras donde están bien resueltos los pares de picos). Como se puede ver en la Tabla 2, el contenido de níquel (III) disminuye de la muestra M 773 a la M 893 (al aumentar la temperatura de termosíntesis), mientras que el de níquel (II) aumenta, lo que se ajusta a lo observado por RTP.

Se advierte, por tanto, una tendencia verificable según la cual la reducción se realiza en dos etapas:



Se puede concluir, además, que tanto en el corrimiento de las temperaturas de reducción como en la variación de la forma de los picos influye el previo tratamiento de las muestras, el cual favorece la formación de níquel (II) a más altas temperaturas de termosíntesis.

Los resultados de la búsqueda del modelo cinético de reducción y de los parámetros cinéticos correspondientes al primer efecto de reducción —ecuación (9)— se muestran en la Tabla 3 y se llevaron a cabo con la aplicación de los métodos de Jerez (Jerez, A. et al., 1987) y de Achar (Achar, B. et al., 1966), respectivamente.

En la Tabla 4 se muestran los valores de los parámetros cinéticos de las muestras que no tienen los efectos resueltos (M 863 y M 893) y el modelo determinado con la aplicación de los métodos citados.

En ambos casos se obtiene el modelo cinético G1 como el que mejor describe el proceso de reducción. Éste representa un crecimiento bidimensional a partir de los núcleos del metal producto de la reducción y se caracteriza por las funciones siguientes (Séstak, J., 1984):

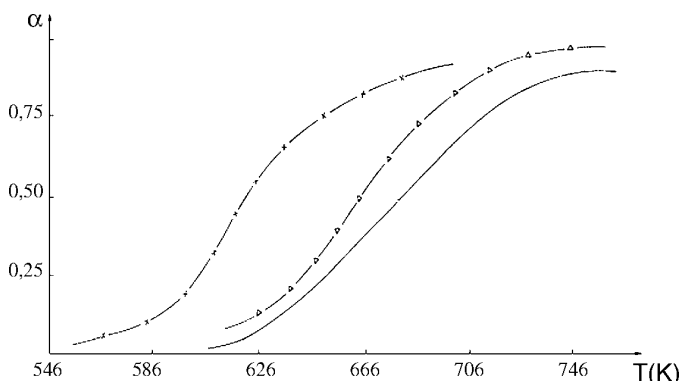


Figura 4: Cinética de la reducción de las muestras: -x-x- M 833, -Δ-Δ- M 863, ----- M 893.

TABLA 5. PARAMETROS CINETICOS DE LA REDUCCION DEL Ni (III) A Ni METALICO (ECUACION 9) CALCULADOS CON EL METODO DE WIMMERS

Muestra	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	r
M 773	50,9	2,1 x 10 ⁶	0,9739
M 803	50,7	1,0 x 10 ⁶	0,9710
M 833	120,1	7,9 x 10 ⁷	0,9981

$$f(\alpha) = (1-\alpha) \quad (11)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad (12)$$

Se pueden comparar las curvas cinéticas de la reducción para las muestras M 833, M 863 y M 893 en la figura 4. Como se puede observar todas son sigmoides, características de la reducción del óxido de níquel (Hurts, N. et al., 1982) y corroboran la validez del modelo determinado.

A partir de los datos obtenidos para las diferentes velocidades de calentamiento, se calculó la energía de activación del proceso de reducción para las muestras M 773, M 803 y M 833, con la aplicación de la ecuación (3) correspondiente al método de Wimmers (Wimmers, O., 1985), para la reducción del Ni(III) a Ni metálico (primer efecto). Los resultados se muestran en la Tabla 5. El valor de A se obtiene directamente del valor del intercepto ($\ln AR/E$), ya que para el modelo G1, determinado como más probable, $C(S(T_{m\acute{a}x})) = 0$ en la ecuación (3).

La comparación de los parámetros cinéticos obtenidos (Ver Tablas 3 y 5) evidencia igual tendencia por ambos métodos: un aumento de los mismos para la muestra M 833.

CONCLUSIONES

- Se establecen condiciones de formación del óxido de níquel (III), en el óxido soluble resultante de la termosíntesis del carbonato básico industrial purificado mediante calentamiento lento y con una gran superficie de contacto con el aire que circunda la muestra.
- La termosíntesis del óxido no estequiométrico u óxido soluble de níquel por descomposición del carbonato básico es un proceso complejo en el cual influyen: la temperatura del tratamiento térmico, por cuanto mientras más baja sea ésta (dentro de ciertos límites), mayores posibilidades tendrá la formación de la fase con Ni(III) detectada por rayos X; estas mismas bajas temperaturas justifican la presencia del Ni(II), el carácter amorfo del carbonato básico de partida, lo que concuerda con las fases de Ni₂O₃ cristalino y NiO amorfo, y el estado de dispersión del carbonato básico original también es importante por cuanto se facilita el acceso del oxígeno del aire y disminuir la competencia obstaculizante de los gases que se escapan de la muestra.
- El contenido de níquel (III) disminuye en las muestras al aumentar la temperatura de termosíntesis, mientras que el de níquel (II) aumenta.

- Se comprueba que la reducción se realiza en dos etapas: la fase cristalina Ni(III) a níquel metálico y la fase amorfa Ni(II) a níquel metálico.
- La reducción se describe por el modelo cinético G1, que representa un crecimiento bidimensional a partir de los núcleos del metal producto de la transformación.

BIBLIOGRAFÍA

- ACHAR, B. N., G. W. BRINDLEY, J. H. SHARP: "Kinetics of solids", Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem I, 1966.
- ARNOLDY, P. P., J. C. M DE JONGE., J. A. MOULIJN: "TPR study of MoO₃ and MoO₂", J. of Physical Chemistry 89 : 4517-4526, 1985a.
- ARNOLDY, P. P., J. A. MOULIJN: "Temperature Programmed Reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts", J. of Catalysis, 93: 38-54, 1985b.
- ARNOLDY, P. P., J. L. DE BOOYS, B. SCHEFFER, J. A. MOULIJN: "Temperature programmed sulfiding and reduction of Co/Al₂O₃ catalysts", J. of Catalysis 96 : 122-138, 1985c.
- ARNOLDY, P. P., E. M. VAN OERS, O. S. L. BRIUNSMAN: "Temperature programmed of Al₂O₃-SiO₂ and Carbon-supported Re₂O₇ catalysts", J. of Catalysis 93: 231- 245, 1985d.
- BOGASTKI, D. P.: "Priamoe polychenie Ni iz okicliennich nikelievich koncentratov", Cvornik naychnich trydov. 6: 58-149, 1938.
- BOSCH, HANS, J. KIP BERT, G. VAN OMMEN JAN., P. GELLINGS: "Factors influencing the TPR profiles of Vanadium Pentoxide", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 80: 2479-2488, 1984.
- BRITO J., J. LAINE: "Characterization of supported MoO₃ by TPR". Polyhedron 5: 179-182, 1986.
- BRITO J., J. LAINE, K. C. PRATT: "Reducción a temperatura programada de catalizadores no soportados de níquel y molibdeno", Simposio Latinoamericano de Catálisis 2: 587-595, 1986.
- DAMIANI, D. E., M. D. PÉREZ., A. J. ROUCO: "SiO₂-supported Ru-Cu catalyst: a TPR study", J. of Catalysis, 101: 162-168, 1986.
- GADALLA, AHMED M., TURI HEGG: "Kinetics and reaction mechanisms for formation and decomposition of Ba₂YCuO_x", Thermochemica Acta, 145: 149-163, 1989.
- GALVAGNO, S. et al.: "Temperature programmed reduction metal supported interaction on supported monometallic Ru and Cu catalysts", J. of Thermal Analysis, 30: 611-618, 1985.
- GENTRY, S. J.: "Influence of silica and alumina supports on the TPR of Copper (II) oxide", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 78: 1515-1523, 1982.
- GENTRY, S. J. et al.: "A study of the redox behaviour of copper ions in zeolites X and Y by TPR", Acta Universitatis Szegediensis XXIV: 135-140, 1978.
- GENTRY, S. J. et al.: "TPR of copper ions in zeolites", J. of Chem.Soc., Faraday Trans. I. 75: 118-128, 1984.
- HURTS, N. et al.: "TPR" Catal. Rev. Sci. Eng. 24: 233 - 309, 1982.
- JENKINS, J. W.: "A TPR study of some supported catalysts", Catal. Rev. Sci.Eng. 25: 235 - 310, 1983.
- JENKINS, JOHN W. et al.: "Characterized catalyst via TPR", Chem. Tech. 5: 317-324, 1977.
- JEREZ, A. et al.: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids", Thermochemica Acta, 115: 175-180, 1987.
- LEARY KELVIN J., J. MICHAELS, A. M. STACY: "The use of TPD and TPR to study subsurface mobility: Diffusion of oxygen in Mo₂C", J. of Catalysis 107: 393-406, 1987.
- LEFFTERS, L. : "The influence of hydrogen treatment and catalysts morphology on the interaction of oxygen with a silver catalyst", Applied Catalysis, 39: 329 - 339, 1987.

- LEOFANTI, G. et al.: "A TPR study on V/silicalite and V/silica catalysts", Journées de Calorimétrie d'Analyse Thermique et de Thermodynamique chimique, XVII: 380 - 383, 1986.
- LEOFANTI, G., G. R. TAUSZIK, M. PADOVAN: "Oxidation of ethylene to ethylene oxide: a TPR study on fresh and aged catalysts", J. Thermal Analysis, 30: 1267 - 1272, 1985.
- LLÓPÍZ, J. C., M. M. ROMERO et al.: "The simultaneous presence of several oxidation states of copper in superconductors ceramics and their quantitative determination by TPR technique", 32 IUPAC, agosto 1989.
- MAITI, G. C.: "Studies on Reduction of Iron-Nickel Mixed Oxides System", Indian Journal of Chemistry, 23A: 231 - 232, 1984.
- MCNICOL BRIAN D.: "The reducibility of rhenium in Re on γ - Alumina and Pt/Re on γ - Alumina catalysts", J. of Catalysis, 4, 1976.
- ROBERTSON, S. D., B. D. MCNICOL et al.: "Determination of reducibility and identification in Copper-Nickel- on Silica catalysts by TPR", J. of Catalysis, 37: 424 - 431, 1975.
- ROMERO, A., E. GARCÍA CALVO, A. MUÑOZ.: "Kinetic analysis of TG data. Reaction rate determination", Thermochemica Acta, 78: 93 - 100, 1984.
- ROMERO, M. M.: "Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria niquelífera", Tesis de doctorado, Universidad de La Habana, IMRE, Ciudad de La Habana, 1991.
- ROMERO, M. M., J. C. LLÓPÍZ: "Kinetics study by Mass Spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate", Thermochemica Acta, 152: 329-334, 1989.
- : "Kinetics study by Mass Spectrometry of the decomposition of basic cobalt carbonate", Thermochemica Acta, 168: 53 - 57, 1990.
- : "Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel purificado por Calorimetría Diferencial de Barrido", Minería y Geología 11 (1): 25 -28, 1994.
- : "Estudio cinético de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial", Minería y Geología 13 (3) 61 - 67, 1996.
- ROSABAL, V. J., M. M. VALLE: Características físicas del desplazamiento de polvos en planos inclinados, t. 3, 345 pp, I. F. Zhur, Moscú, 1989.
- RYNKOSVKI, J. M.: "TRP of Co - Ni/ Al_2O_3 catalysts", React. Kinet. Catal. Lett., 30; 33-39, 1986.
- SAPOCHNIKOVA, E. A. et al.: Izuchenie bliania prirodi nocitelia na svoistva naneciionnih paladiebih katalizatorov metodom Termo programirobannogo Voctanoblienii, Kh. F. Zh., Moskva, 1985.
- SÉSTAK, J.: Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis, 418 pp., Ed. Academia, Praga, 1984.
- SEXTON, B. A.: "An XPS and TPR study of the reduction of promoted cobalt K-F-T catalysts", J. of Catalysis 97: 390-406, 1986.
- SHU HUA CHIEN et al.: "Temperature programmed reduction profiles for supported iron nickel and bimetallic catalysts", Bull.Inst.Chem. Academia Sinica 32: 9-17, 1985.
- TANG REN-YUAN, ZHANG SU et al.: "An in situ combined TPR-Mossbauer spectroscopy of Alumina-Supported Iron Catalysts", J. of Catalysis, 106: 440-448, 1987.
- TAUSZIK G.R., G. LEOFANTI: "A TPR and TPO study of bimetallic Ru - Cu catalysts", J. of Molecular Catalysis, 25: 357-366, 1984.
- UJIE, MASAHITO et al.: "Fine structure of the TRP spectra of silver acetate visualised by a Mass spectrometer", Memoirs of the Kitami Institute of Thec.17: 191-200, 1986.
- VALLE, M. M.: Informe final de resultado, ISPJAM, Santiago de Cuba, 1989.
- VAN'T BLIK, H. F. J., R. PRINS: "Characterization of supported cobalt and cobalt-rhodium catalysts", J. of Catalysis, 97: 188-189, 1986.
- VARMA, R. L. et al.: "Characterization of manganese oxide-supported metal catalysts by TPR", ICREC, 1984.
- VIS, J. C., H. F. J. VAN'T BLIK et al.: "The morphology of rhodium supported on TiO_2 and Al_2O_3 as studied by TPR-Oxidation and TEM", J. of Catalysis, 95: 333-345, 1985.
- WAGSTAFF, W., R. PRINS: "Alloy formation and metal oxide segregation in Pt-Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts as investigated by TPR", J. of Catalysis, 59: 434-445, 1979.
- WIMMERS, O. J.: "Analytical expressions for TPR patterns using solid state kinetics", Thermochemica Acta 95: 67-72, 1985.
- XIAODING, XU, D. VONK, J. C. MOL: "Rhenium oxide containing metathesis catalysts: A study of TPR and thermal analysis", Thermochemica Acta 105: 135-148, 1986.