

CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CARBONATO BÁSICO DE NIQUEL INDUSTRIAL IMPURIFICADO

Dra. María Magdalena Romero
Dr. Julio César Llópez Yurel*

Instituto Superior Minero Metalúrgico. * Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica

La conclusión acerca de la individualidad de la molienda de la serpentina y la limonita, se consolida con los resultados del estudio de la cinética de la molienda de ambos minerales en sus mezclas.

Consiendo los resultados de la Tabla 1, la cinética de la molienda de ambos minerales no depende de la composición de las mezclas, es similar cuando estos se muelen por separado y mezclados. Para las mezclas de 3:1 y 1:3 se mantienen las mismas regularidades.

TABLA 1. Cinética de la molienda de la limonita y serpentina por la clase -0,074 mm

Tiempo de molienda, min.	Relación serpentina-limonita		
	3:1	1:1	1:3
		Limonita	
5	35,1	34,3	35,9
10	21,6	23,2	21,3
15	12,2	11,6	12,8
20	8,7	8,2	7,9
25	3,9	4	3,6
		Serpentina	
5	70,3	71,2	70,1
10	47,7	46,1	45,8
15	27,6	28,1	26,7
20	21,9	22,3	23,1
25	16,8	18,1	17,5

Esto último explica la necesidad de revisar la tecnología de la molienda del mineral laterítico en la fábrica "Che Guevara" de manera que responda a las condiciones de molienda de las menas de determinada composición. Los índices de molienda de las mismas estarán condicionados por la correlación de las fracciones limonítica y serpentinitica en la alimentación de los molinos.

CONCLUSIONES

La característica granulométrica de las mezclas molidas depende del contenido de uno u otro mineral en ella, es decir, los índices de molienda del mineral laterítico están determinados por el contenido de limonita o serpentina en la mena inicial.

En la molienda seca del mineral laterítico las fracciones limonítica y serpentinitica se muelen de acuerdo con sus propias particularidades individuales, independientemente una de la otra, de tal forma que cada componente, solo o en la mezcla, sigue las mis-

mas regularidades durante la molienda; esto excluye toda interacción entre ellos.

La cinética de la molienda de las fracciones limonítica y serpentinitica, no depende del contenido de uno de los minerales en la mena, esto reafirma la regularidad sobre la individualidad del comportamiento de estos minerales durante la molienda, independientemente del modo en que sean molidos: por separado o mezclados.

AGRADECIMIENTO

Mi mayor agradecimiento al ingeniero A. Romero por su imprescindible colaboración en la toma de la muestra y al estudiante A. Pacheco por su participación en el trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

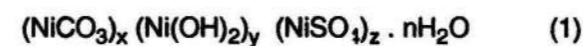
- BILIENKO, L.F.: *Zakonomiernosti izmelchenia v barabannij melnits*, Nedra, Moscú, 1984.
- COELLO, A.L. y J.FALCÓN H.: *Considerations about the dry grinding of laterite ore. Technical paper to poster XVII International Mineral Processing Congress, Dresden GDR., Sept. 23-28, 1991.*
- COELLO, A.L.: "Consideraciones sobre la molienda de minerales lateríticos", *Geología y Minería*, (2), 1993a.
- : *Sovershenstvavonie tekhologii izmelchenia lateritovij rud na zabode "Che Guevara"*, Dis. na isk. uch. step. Kand. tejn. nauk. Saint-Peterburg, 1993b.
- COELLO, A.L.: *Sovershenstvavonie tekhologii izmelchenia lateritovij rud na zabode "Che Guevara"*, Abtoreferat na isk. uch. step. Kand. tejn. nauk. Mejanobr. Saint-Peterburg, 1993c.
- FALCÓN HERNÁNDEZ, J.: *Caracterización de las menas lateríticas y sus tecnologías*, Informe al PIF, ISMM, Moa, 1987.
- FUESTERNAU, D.W. and D.A. SULLIVAN: "Comminution of mixture in ball mill", *Trans. AIME*, V (23):152-157, 1962.
- HOLMES, T.A. and S.W. PATCHING: "A preliminary investigation of the differential grinding of quartz-limestone mixture", *Trans. Inst. Chem.* (35), 1957.
- KAPUR, P.C. and D.W. FUESTERNAU: "Energy split in multicomponent grinding", *Int. Min. Proc. J.* 24 (1 y 2):125-142, 1988.
- REMYNYI, K.: *The theory of grindability and the comminution of binary mixtures*, Acaemiai Kiado, Budapest, 124 p., 1974.
- TANAKA, T.: *Selektivnii pazmol dvuvcomponentnij smecey, costavniie cahsty kotorij obladaiut pazlichnoi pazmolivamosti*, V Kn. Trudi Evropieskovo soveshanja po izmelcheniu. Stroizdat. M., 1966.
- TOVOROV, V.V.; G.N. OSKALENKO y L.B. KOLUPAINO: *Issledovanie protsessov izmelchenia materialov, sushenstvenno pazlichashisja pazmolivaemostiu, y ij smecey v otkritom tsikle*, Jarkov, Bip. 63. s.7-12, 1981.

RESUMEN:

Se determinan los modelos cinéticos más probables para las diferentes etapas de la descomposición térmica de la muestra, y se calculan los parámetros cinéticos (energía de activación y el factor pre-exponencial de Arrhenius) de éstas. También se analiza la influencia de la velocidad de calentamiento en la descomposición térmica.

La evaluación de parámetros cinéticos de las transformaciones provocadas por tratamientos térmicos, así como la determinación del modelo cinético que se pone de manifiesto en éstas, contribuye al perfeccionamiento de la caracterización físico-química de fases sólidas presentes en los procesos metalúrgicos que involucren estos tratamientos. Tal es el caso de la tecnología carbonato amoniacal que se utiliza en dos grandes empresas niqueleras cubanas: la "Comandante René Ramos Latour", en Nicaro y la "Comandante Ernesto Guevara", en Moa.

El producto investigado se obtiene por la tecnología carbonato amoniacal de la empresa "Comandante René Ramos Latour" que se aplica a las menas niquelíferas oxidadas de Nicaro. Su fórmula general se puede plantear como:



Para la diversificación de la producción de níquel en la búsqueda de productos de mayores cotización y demanda en el mercado mundial, es importante el conocimiento de las transformaciones que sufre el carbonato básico de níquel industrial impurificado, producto intermedio de la citada tecnología. La investigación cinética de la descomposición térmica de éste, es el objeto de estudio del presente trabajo.

Parte experimental

La descomposición térmica de la muestra se realizó en un derivatógrafo Q-1 500-D, de la firma húngara MOM, de registrador gráfico. En el registro se obtienen simultáneamente las curvas de temperatura, termogravimetría (TG), termogravimetría diferencial (TGD) y análisis térmico diferencial (ATD).

Los registros se efectuaron a diferentes velocidades de calentamiento (β), entre 1,25 y 20 K/min

ABSTRACT:

The most probable kinetic models of the different stages of thermal decomposition of the sample are determined and the kinetic parameters (the activation energy and pre-exponential Arrhenius factor) of these are calculated. Furthermore the influence of heating rate in the thermal decomposition it is analysed

hasta 1 273 K en atmósfera de aire dinámico. Todos los registros, con excepción de la velocidad de 1,25 K/min, se llevaron a cabo con sensibilidades de 100 μV en ATD, 500 μV en TGD y 50 mg en TG para una masa de muestra $m = (0,090 + 0,001)\text{g}$. Para la velocidad de 1,25 K/min se empleó $m = (0,180 + 0,001)\text{g}$, y de acuerdo con ésta se utilizó en TG la sensibilidad de 100 mg y 50 μV en TGD. También se llevó a cabo la descomposición térmica de la muestra en atmósfera inerte.

En calidad de referencia se utilizó la propia sustancia de estudio dividiendo la pesada entre ambos crisoles en una proporción 2:1 con la mayor proporción en el crisol de la muestra. En las Figuras 1 y 2 se observan termogramas obtenidos para $\beta = 3,75$ y 5 K/min respectivamente. Por las curvas TG se siguió el avance de la reacción en cada etapa de la descomposición térmica, lo cual permitió obtener los juegos de valores α, T que caracterizan la cinética de las transformaciones por etapas.

La investigación de la cinética de la descomposición térmica de esta sustancia, se realizó con las funciones $f(\alpha)$ que aparecen en la Tabla 1 (M. Romero y J.C. Llópez, 1988).

Se trabajó con el método de Jerez para determinar los modelos cinéticos de cada transformación (A. Jerez et.al., 1987) y de Achar para calcular los parámetros cinéticos (B.N. Achar et.al., 1966). Además, se emplearon los métodos de Kissinger (1957), Ozawa (1970), Reich (1985) y Doyle (1961) en la comparación y verificación de los resultados. Se utilizó, para el ajuste de rectas, el método de los mínimos cuadrados. En el cálculo de errores se escogió t-Student para un nivel de confiabilidad de 95 %.

A partir de las curvas de TG se tomaron los valores correspondientes a cada temperatura en las cuatro etapas de la descomposición para cada β , lo que permitió procesar no menos de 15 pares de valores para cada una de ellas.

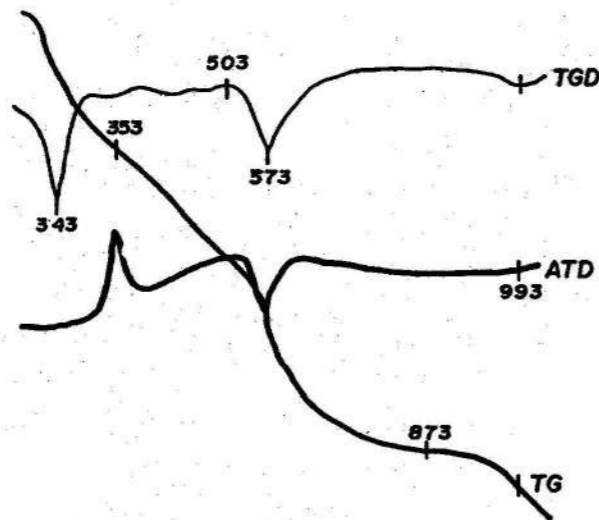


FIGURA 1. Termograma parcial del carbonato básico de níquel industrial a 3,75 K/min.

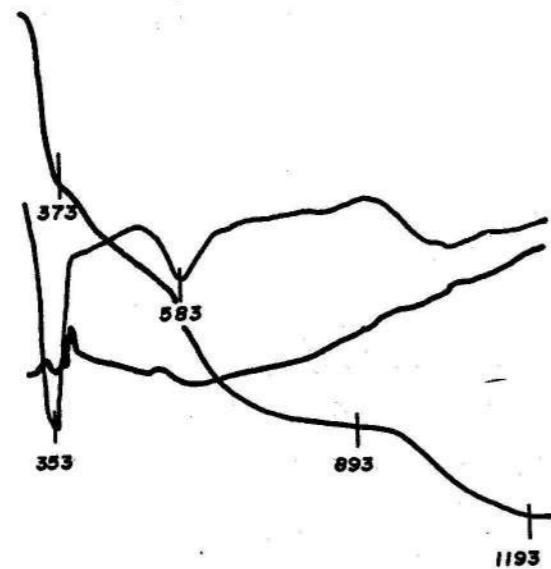


FIGURA 2. Termograma seccionado del carbonato básico de níquel industrial a 5K/min.

TABLA 1. Expresiones analíticas de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ para diferentes modelos cinéticos

No.	Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	N2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
2	N3	$\alpha^{1/3}$	$\frac{3}{2}\alpha^{2/3}$
3	NL	α	$\ln\alpha$
4	PROUT-TOMPKINS	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha/1-\alpha)$
5	ROGINSKI-SHOULS	$\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}$	-----
6	G1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
7	G2	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$2(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
8	G3	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$3(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
9	G4	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$4(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$
10	G5	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{4/5}$	$5(-\ln(1-\alpha))^{1/5}$
11	G6	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	$\frac{3}{2}(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$
12	G7	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/5}$	$\frac{5}{2}(-\ln(1-\alpha))^{2/5}$
13	G8	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	$\frac{4}{3}(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$
14	R	1	α
15	R1	$(1-\alpha)^{1/3}$	$\frac{3}{2}(1-(1-\alpha)^{2/3})$
16	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-(1-\alpha)^{1/2})$
17	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3(1-(1-\alpha)^{1/3})$
18	D	α^{-1}	$\frac{\alpha^2}{2}$
19	D1	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
20	D2	$(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$\frac{3}{2}(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
21	D3	$((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$	$\frac{3}{2}((1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{2/3})$
22	D4	$(1+\alpha)^{2/3}((1+\alpha)^{1/3}-1)^{-1}$	$\frac{3}{2}((1+\alpha)^{1/3}-1)^2$
23	D5	$(1-\alpha)^{4/3}((1-\alpha)^{-1/3}-1)^{-1}$	$\frac{3}{2}((1-\alpha)^{-1/3}-1)^2$
24	S	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
25	T	$(1-\alpha)^3$	$1/2(1-\alpha)^2$

RESULTADOS

En la curva TG (1) de la Figura 3 se observa un único escalón, el cual representa la salida del agua de constitución y del CO₂, y coincide, en el intervalo de

temperatura, con el tercer escalón de la curva (2). El cuarto escalón observado en la curva (2) corresponde a la descomposición del sulfato en la muestra.

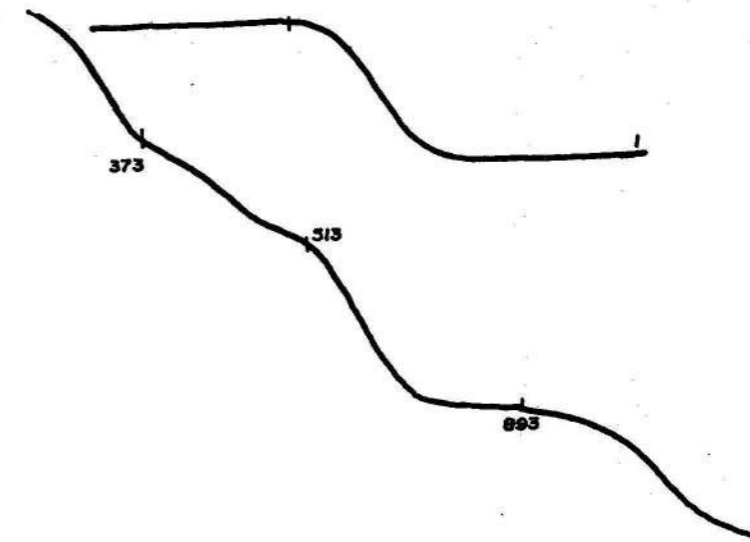


FIGURA 3. Curvas TG del carbonato básico de níquel. 1) Reactivo anhidro; 2) Industrial.

Karwan y otros (1978) y Tagawa (1984) estudian la descomposición térmica del NiSO₄. Karwan establece la temperatura de inicio de la descomposición térmica del NiSO₄ por encima de 973 K y la velocidad máxima de transformación a los 1 118 K. Por su parte Tagawa, con velocidad de calentamiento de 5 K/min en atmósfera de aire dinámico, obtiene una temperatura de inicio de la descomposición del sulfato de níquel de 949 K.

En la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial impurificado se observó un cambio de pendiente en todos los termogramas alrededor de los 353-393 K en las curvas TG, coincidente con un temprano efecto exotérmico en la curva de ATD para bajas velocidades de calentamiento, que no se observa cuando se realiza la descomposición en atmósfera inerte.

Por otra parte, al detener el calentamiento en el intervalo de temperatura de 753 a 923 K, los únicos máximos de difracción que presenta la muestra corresponden al patrón del Ni₂O₃, según la cartoteca de la ASTM (carta 14-481). Esto indica que en algún momento del calentamiento entra oxígeno al sistema para la formación del níquel (III) la presencia del cual, en forma de óxidos, es demostrada por rayos X.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de pérdida de masa por etapas (en %) de la descomposición de la muestra a diferentes velocidades de calentamiento. Se observa una mayor fluctuación de los valores de pérdida de masa para las menores β , y en consecuencia en la primera etapa, por ser la que más depende del contenido de humedad que, a su vez, fluctúa mucho en estas sustancias.

TABLA 2. Pérdida de masa por etapas del carbonato básico de níquel industrial impurificado

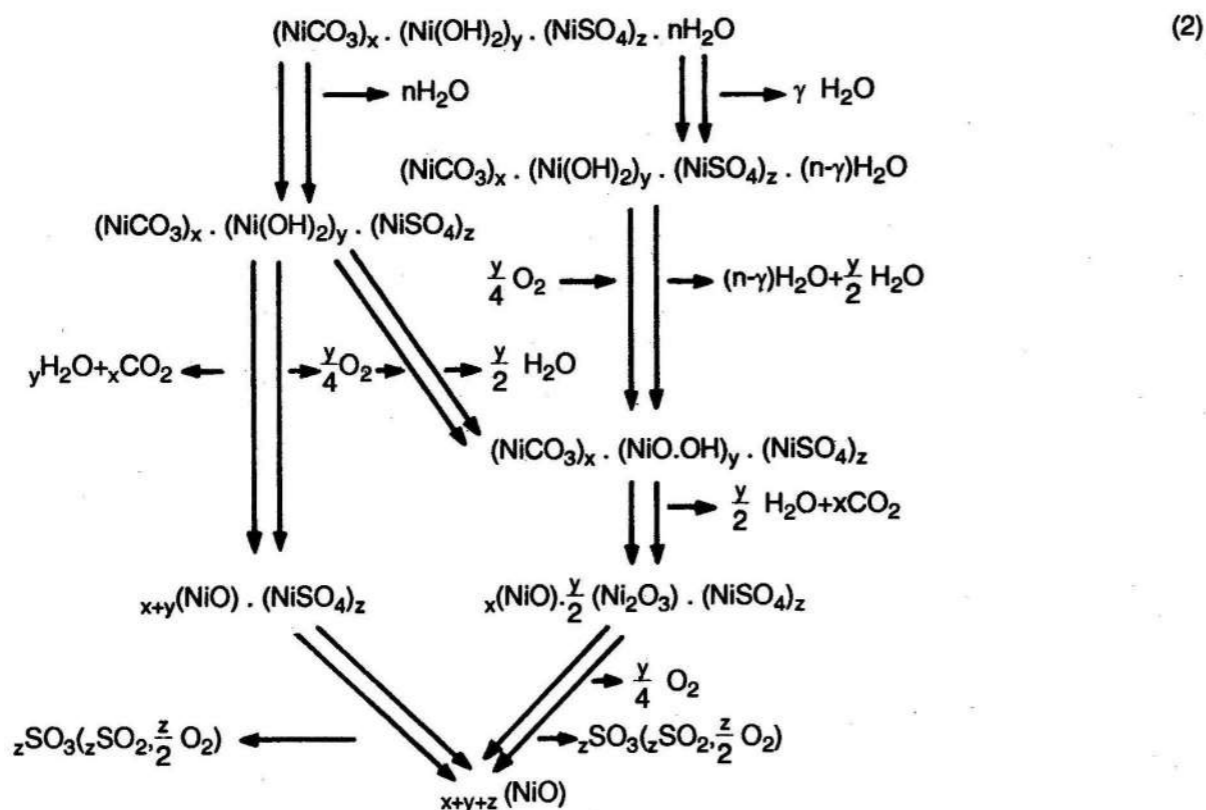
β (K/min)	Pérdida de masa %	Pérdida de masa por etapas, en %			
		1	2	3	4
1,25	45,7	15,0	8,4	14,0	8,3
2,5	47,1	16,1	8,3	14,3	8,4
3,75	44,4	14,7	7,5	13,8	8,4
5	41,2	12,8	7,1	13,3	8,0
7,5	44,3	15,3	7,0	13,8	8,5
15	45,2	15,1	7,3	13,5	7,8
20	45,2	15,2	7,2	13,6	8,3
Pérdida media	44,72	14,88	7,54	13,75	8,24
Desviación	$\pm 1,67$	$\pm 0,94$	$\pm 0,53$	$\pm 0,31$	$\pm 0,23$

En realidad el cuadro general de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel es más complejo que la simple sucesión de cuatro reacciones, mediante las cuales abandonan la muestra por etapas el agua de hidratación, el agua de constitución, el dióxido de carbono y los productos de la descomposición del sulfato.

Las primeras tres etapas presentan la posibilidad de solaparse entre sí por pares, y el rápido desarrollo de la evolución de uno de los gases puede retardar la salida del otro. Por otra parte, la demostrada formación de Ni₂O₃ a bajas β , implica la incorporación de oxígeno atmosférico, lo que permitiría plantear una reacción más en este caso. También el incremento de la velocidad de calentamiento contribuye al solapamiento señalado. De modo que, en la práctica, el análisis cinético de las tres primeras etapas más que transformaciones puras y aisladas, refleja el proceso global que involucra dos o más de ellas. La primera

etapa corresponde a la salida del agua de humedad y de sólo una parte del agua de hidratación, el resto de esta última saldría en la segunda etapa cuando se inicie el escape del agua de constitución. La tercera etapa responde a la salida del CO₂ acompañado del resto del agua de constitución. Esto último se confirma por espectrometría de masa (Romero y Llópez, 1988).

En la Figura 4 se presentan las curvas de ATD para diferentes β en la primera etapa. Es notable que con el calentamiento más lento se define claramente el efecto exotérmico, así como, el endotérmico



correspondiente a la salida de agua. A mayores β se va perdiendo la resolución y para β = 20 k/min lo que se observa es un efecto endotérmico. Esto se explica por la acción de alta velocidad de calentamiento, si se tiene en cuenta que estamos ante un proceso en el cual, al predominar la salida de agua, la transformación exotérmica queda solapada en el registro.

A partir del producto que investigamos (ecuación 1), vemos en el esquema que se presenta a continuación las posibles consecuencias de β según sugieren los termogramas.

La sucesión de etapas por la derecha (baja velocidad de calentamiento) incluye las posibles variantes de entrada de oxígeno para la oxidación del níquel (II) a níquel (III).

Este esquema permite explicar coherentemente algunos resultados de investigaciones realizadas en Cuba (Rosabal y Valle, 1989; Valle, 1989) para obtener los llamados "óxidos solubles" de níquel, por la calcinación del carbonato básico de níquel industrial en planchas inclinadas a temperatura controlada. Se corrobora que la solubilidad de estos óxidos se debe a la

presencia de óxido de níquel (III) y la correspondiente existencia de defectos estructurales en concordancia con un exceso de oxígeno que le confiere la solubilidad al mismo.

Es importante señalar que en los trabajos referidos (Rosabal y Valle, 1989; Valle, 1989) no se precisa la baja velocidad de calentamiento, porque el "espolvoreo" al aire sobre la plancha de calentamiento, garantiza un intercambio de gases máximo entre los granos de la muestra y su entorno. Sin embargo, la forma de empacar la muestra en el crisol clásico de

ATD, al no permitir el rápido intercambio de gases, impone una baja velocidad de calentamiento para lograr el mismo objetivo.

El estudio cinético de las diferentes etapas de descomposición, permitió establecer los modelos más probables de las transformaciones, en cada etapa, en dependencia de la velocidad de calentamiento, así como de los parámetros cinéticos.

En las Tablas 3 hasta la 6 se presentan los resultados obtenidos por los métodos de Jerez y Achar.

El modelo más frecuente en la primera etapa para las diferentes velocidades de calentamiento (D2) corresponde (Sestak, 1984) a una difusión de simetría simple tridimensional, donde el paso limitante de la velocidad de la transformación es la velocidad de la difusión de los productos gaseosos de la descomposición a través de la capa de producto en formación, y se describe por las funciones:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} \quad (3)$$

$$g(\alpha) = 3/2 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (4)$$

descomposición a través de la capa de producto en formación, caracterizándose por las funciones siguientes:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{4/3} [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} \quad (5)$$

$$g(\alpha) = 2/3 [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2 \quad (6)$$

Era de esperar que, en la primera etapa, los modelos cinéticos que se ponen de manifiesto para las velocidades de calentamiento más bajas y altas fueran diferentes, lo cual corresponde con la forma de las curvas de ATD analizadas (Figura 4) que muestran efectos diferentes.

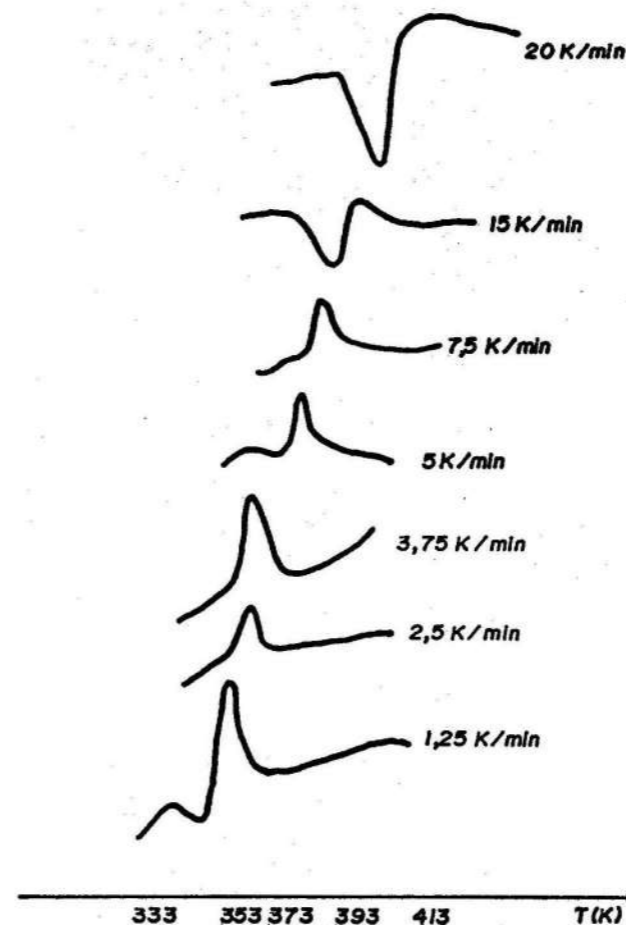


FIGURA 4. Curvas ATD (1ª etapa). Carbonato básico de níquel industrial.

Los valores de E (Tabla 3) en esta primera etapa de la descomposición, para mayores velocidades de calentamiento, corresponden a un proceso en el que se favorece la salida de agua, mientras que para las bajas velocidades de calentamiento, las bajas energías calculadas responden a un proceso competitivo, como se explicó anteriormente, por lo que estos valores deben verse como la resultante de la combinación de varios procesos y no de un proceso único. Ello permite afirmar que no tiene sentido promediar los resultados para varias β.

TABLA 3. Resultados de la primera etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial

β (K/min)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Modelo
1,25	89,6 ± 3,3	2,5 × 10 ¹⁰	D2
2,5	92,4 ± 10,1	3,5 × 10 ¹⁰	D2
3,75	89,7 ± 2,2	2,4 × 10 ¹¹	D2
5	108,6 ± 6,3	4,0 × 10 ¹²	D2
7,5	111,6 ± 2,7	1,9 × 10 ¹³	D2
15	117,5 ± 5,0	1,8 × 10 ¹³	D2
20	123,1 ± 5,7	2,1 × 10 ¹⁴	D5

Por otra parte, podría ser contradictorio la diferencia entre los valores de A para las β de 1,25 y 20 k/min; sin embargo, esta fuerte dependencia no debe asombrar, ya que la constante de velocidad de la transformación permanece en el mismo orden.

Los resultados de la primera etapa están en concordancia con los obtenidos para el carbonato básico de níquel anhidro puro, este reactivo es utilizado en el estudio de la cinética de la salida de CO₂ y del agua de constitución (Romero y Llópez, 1989), donde se obtuvo por TG al aire también el modelo cinético D5 con los parámetros cinéticos: E = 88,54 kJ/mol, A = 5,3 × 10⁴ s⁻¹.

Se comprobó que las curvas cinéticas correspondientes a la segunda y tercera etapa no son sigmoideas, aquí las transformaciones comienzan desde el inicio con una alta velocidad. Los valores del factor pre-exponencial para estas etapas son los más bajos calculados por el método diferencial de Achar (1966) (ver Tablas 4 y 5) y verificados con el integral de Doyle (1961) (ver Tablas 7 y 8).

Si se tienen en cuenta los resultados obtenidos para el carbonato básico de níquel anhidro en la salida del agua de constitución y el dióxido de carbono por espectrofotometría de masa (Romero y Llópez, 1989) y al comparar esto con la tercera etapa, se puede afirmar que los bajos valores de A se deben a la simultaneidad de estas reacciones, que no se pueden discriminar por TG.

La cuarta etapa (descomposición del sulfato), de acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla 6, presenta los valores de E más altos para todas las β en comparación con las demás etapas. Esto se explica porque durante ese intervalo de temperatura es muy probable que la muestra sea lo suficientemente cristalina para que su descomposición requiera mayor energía de activación.

TABLA 4. Resultados de la segunda etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial

β (K/min)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Modelo
1,25	58,2 ± 2,8	2,4 × 10 ³	D5
2,50	59,0 ± 1,7	3,2 × 10 ³	D5
3,75	63,7 ± 2,8	1,6 × 10 ⁴	D5
5	65,1 ± 3,9	2,0 × 10 ⁴	D5
7,50	76,6 ± 9,8	3,8 × 10 ⁵	D5
15	93,6 ± 3,7	3,3 × 10 ⁷	D5
20	101,4 ± 7,4	3,3 × 10 ⁸	D5

TABLA 5. Resultados de la tercera etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial

β (K/min)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Modelo
1,25	68,3 ± 6,1	6,0x10 ²	D5
2,50	75,7 ± 8,0	5,8x10 ²	D5
3,75	74,9 ± 6,2	1,8x10 ²	D5
5	71,0 ± 6,3	2,0x10 ²	D5
7,50	82,0 ± 5,2	2,6x10 ³	D5
15	67,4 ± 6,9	2,6x10 ³	D5
20	74,2 ± 13,1	2,5x10 ³	D5

TABLA 6. Resultados de la cuarta etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial

β (K/min)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Modelo
1,25	286,9 ± 18,3	2,5x10 ¹⁰	D5
2,50	301,9 ± 25,2	3,4x10 ¹¹	D5
3,75	313,8 ± 18,2	6,2x10 ¹¹	D5
5	326,7 ± 22,9	3,4x10 ¹²	D5
7,5	334,5 ± 28,0	3,7x10 ¹²	D5
15	345,3 ± 18,2	2,9x10 ¹³	D5
20	361,9 ± 26,6	2,0x10 ¹⁴	D5
	324,4 ± 23,8	2,3x10 ¹²	

TABLA 7. Resultados de la segunda etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial por el método de Doyle

β	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	r
1,25	65,5	1,1x10 ⁴	-0,9948
2,5	67,3	4,5x10 ⁴	-0,9968
3,75	70,5	1,4x10 ⁵	-0,9792
5	73,7	2,9x10 ⁵	-0,9981
7,5	77,2	8,2x10 ⁵	-0,9964
15	98,4	1,1x10 ⁸	-0,9952
20	97,9	1,3x10 ⁸	-0,9962

TABLA 8. Resultados de la tercera etapa de descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial por el método de Doyle

β	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	r
1,25	82,9	2,1x10 ³	-0,9892
2,5	92,9	2,3x10 ⁴	-0,9827
3,75	86,3	4,2x10 ³	-0,9688
5	97,0	5,5x10 ⁴	-0,9149
7,5	104,4	3,3x10 ⁵	-0,9101
15	97,7	9,5x10 ⁴	-0,9744
20	104,8	9,9x10 ⁴	-0,9831

El valor de E = (324,4 ± 23,8) kJ/mol obtenido para esta etapa de descomposición, coincide con el reportado por Karwan y otros (1978) (304,2 ± 31,9) kJ/mol. Tagawa, en 1984, obtuvo (253 ± 6,8) kJ/mol por TG, pero en corriente de nitrógeno. En ambos casos se estudia el sulfato de níquel como material de partida. En el caso nuestro debe tenerse en cuenta que el producto es industrial y presenta impurezas de otros metales.

Para la cuarta etapa de la descomposición, la cual con certeza no resulta de procesos solapados como en las restantes, se aplicó el método

de Ozawa (1970) con el modelo D5, determinado como el más probable, con el fin de efectuar la comparación. Se obtuvo un valor de E = (260,8 ± 12,0) kJ/mol y A = 4,9 x 10¹³ s⁻¹.

Si se aplica el método de Kissinger (1957) a cada etapa (Tabla 9), los parámetros determinados difieren bastante de los obtenidos por el método de Achar, con excepción de la cuarta etapa, lo que nos indica que aún cuando la correlación sea buena, los parámetros obtenidos por el método de Kissinger no siempre reflejan la realidad. En nuestro caso particular esto era de esperar si se recuerda que variaciones de β provocan alteraciones en las transformaciones que tienen lugar, por lo menos, en las tres primeras etapas de esta sustancia y este método involucra varias velocidades de calentamiento. Nótese que el valor de E de la transformación correspondiente a la cuarta etapa es del mismo orden que el obtenido en la Tabla 6, y es que aquí se trata de la descomposición del sulfato, reacción única, que no se altera al variar la velocidad de calentamiento.

TABLA 9. Método de Kissinger aplicado a la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial

Etapas	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	r
1ra	66 ± 12	2,2x10 ⁹	0,9861
2da	33 ± 6	1,6x10 ⁴	0,9983
3ra	99 ± 10	1,1x10 ⁸	0,9964
4ta	318 ± 42	1,0x10 ¹⁵	0,9941

Al aplicar el método de Reich (1985) se obtiene un valor de E = (332,3 ± 28,7) kJ/mol para la etapa de descomposición de sulfatos, valor similar al obtenido con la aplicación del método de Achar. Se corrobora que en esta etapa la variación de la velocidad no modifica la transformación química en cuestión, como ocurre en las etapas anteriores.

CONCLUSIONES

Se demuestra que en la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial pueden tener lugar diferentes tipos de transformaciones bajo la influencia de la velocidad de calentamiento. Los modelos que se ponen de manifiesto en esta descomposición térmica (D2, D5) tienen la característica de que el paso limitante de la velocidad de la reacción en cada etapa es la velocidad de difusión de los productos gaseosos de la descomposición del reaccionante, a través de la capa de producto sólido que se está formando.

Queda demostrado que el método de Kissinger no es el más adecuado para efectuar cálculos de parámetros cinéticos cuando la descomposición no es de primer orden y cuando las variaciones de β inherentes a dicho método provocan alteraciones en el tipo de transformación que se investiga.

Los resultados obtenidos con el carbonato básico de níquel industrial son de interés para la comprensión de la formación del llamado "óxido soluble" u "óxido negro" (Valle, 1989) de níquel y sus propiedades, el cual en la diversificación de nuestra industria niquelífera en comparación con el carbonato básico original no sólo abarata el transporte hasta los lugares

donde se utiliza como materia prima, sino que es muy fácil de disolver para obtener baños electrolíticos o sales de níquel, y presenta notables perspectivas en la producción de óxidos y oxihidróxidos de Ni (III) para aplicaciones tales como la producción de baterías de Ni-Cd.

Para cualquier proceso donde se utilice el carbonato básico de níquel industrial impurificado como materia prima, y se exija la descomposición térmica del mismo es recomendable, de acuerdo con los modelos determinados, utilizar pequeños tamaños de partículas y el producto lo suficientemente esparcido para facilitar la transferencia de masa.

BIBLIOGRAFÍA

- ACHAR, B.N. et al.: "Kinetics of solids", Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem I, :67, 1966.
 DOYLE, C.D.: "Softening-range tester for powder samples", J. App. Polym. Sci. (5) :285, 1961.
 JEREZ, A. et al.: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids", *Thermochimica Acta* (115) :175.

- KARWAN, T. et al.: "Equilibrium parameters of nickel sulfate decomposition and its rate", *Thermochimica Acta* (23) :269-282, 1978.
 KISSINGER, H.E.: "Determination of activation energies by differential thermal analysis", *Anal. Chem.* (29) :1702-1715, 1957.
 OZAWA, T.: "Kinetics analysis of derivatives curves in thermal analysis", *J. Thermal Analysis* (2) :301, 1970.
 REICH, L.: "Determination of kinetics parameters by TG curves", *Thermochimica Acta* (34) :89-92, 1985.
 ROMERO, M.M. y J.C. LIOPIZ: "La generalización de la ecuación de Kissinger y el cálculo del factor pre-exponencial", *Revista Cubana de Química* (3) :47-55, 1988.
 ———: "Kinetics study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate", *Thermochimica Acta* (152) :329.
 ROSABAL, V.J. y M.M. VALLE: "Características físicas del desplazamiento de polvos en planos inclinados", *I.F. Zhurnal*, t. 3 :345, Moscú, 1989.
 SESTAK, J.: "Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis", Ed. Acad., :418, Praga, 1984.
 TAGAWA, H. y H. OKADA: "Thermal decomposition temperatures of metal sulfates", *Thermochimica Acta* (80) :23-33, 1984.
 VALLE, M.M.: *Informe final de resultado*, ISPJAM, Santiago de Cuba, 1989.

FACULTAD DE GEOLOGÍA

Forma ingenieros geólogos de perfil amplio con posibilidades de trabajo en yacimientos minerales sólidos y gasopetrolíferos, en ingeniería geológica e hidrogeología.

El sistema de enseñanza posgraduada consta de una Maestría en Geología con tres menciones: Geodinámica, Geotécnica y Geoquímica. Se ofertan además, conferencias científicas, entrenamientos y cursos de posgrado, y existe un plan para la formación de doctores en Ciencias Geológicas.

Posee dos grupos de investigación:

- Geología Regional y Metalogenia
- Medio Ambiente

Entre sus principales líneas de trabajo se encuentran:

- Generalización geológica de los arcos de islas volcánica y del Mesozoico y Cenozoico en Cuba oriental.
- Geoquímica y metalogénia del complejo Ofeolítico en Cuba oriental.
- Estratigrafía y Paleogeografía de las cuencas superpuestas en Cuba centro oriental.
- Estudio de las condiciones ingeniero-geoambientales del territorio de Moa.
- Estudio de la distribución y biodisponibilidad de los metales pesados en suelos y sedimentos en la región de Moa.
- Determinación de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas en el municipio de Moa.

El claustro está compuesto por 2 profesores titulares, 5 auxiliares, 11 asistentes y 3 instructores, 6 técnicos de laboratorio con calificación de ingenieros, 1 técnico medio y 5 adiestrados incorporados al programa de maestría.