

INVESTIGACIÓN CINÉTICA DEL CARBONATO BÁSICO DE NÍQUEL INDUSTRIAL PURIFICADO

Kinetic investigation of industrial nickel basic carbonate purified

María M. ROMERO-RAMIREZ¹, Julio C. LLOPIZ -YUREL²

(1) Instituto Superior Minero Metalúrgico- Email: mmramirez@ismm.edu.cu , (2) Instituto de Materiales y Reactivos

RESUMEN- Se muestran los resultados de la utilización de la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD), en la investigación cinética no isotérmica de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial purificado (libre de sulfatos), en el intervalo de temperaturas de 513-633 K, que exceptúa el agua de hidratación eliminada a temperaturas inferiores en la descomposición térmica de esta sustancia. En este trabajo se centra la atención en la posibilidad de la utilización de la ecuación generalizada de Kissinger y la aplicación del método de Kissinger para la determinación de parámetros cinéticos y las limitaciones de estos métodos. También se determina el modelo cinético para esta etapa de la transformación y se efectúan comparaciones entre los resultados obtenidos y otros reportados anteriormente por los autores.

Palabras clave: Cinética no isotérmica, parámetros cinéticos, método de Kissinger, ecuación generalizada de Kissinger, carbonato básico de níquel.

ABSTRACT - In this paper are shown the results of utilisation of the Differential Thermal Analysis technique (ATD), in the non- isothermal kinetic investigation of thermal decomposition of industrial basic nickel carbonate purified (free of sulphates) in 513- 633 K interval of temperatures, that excludes the water of hydration eliminated at lowest temperatures. Attention is dedicated to the possibility to use the Kissinger generalised equation and the application of classical Kissinger method for the determination of kinetic parameters and the limitations of both methods. Also it is determinate the kinetic model for this step of the transformation and are compared the results with others reported previously by the authors.

Key words: Non-isothermal kinetic, kinetic parameters, Kissinger method, generalisation of the Kissinger method, nickel basic carbonate.

INTRODUCCIÓN

El carbonato básico de níquel industrial tanto impurificado como purificado (libre de sulfato) así como el carbonato básico de níquel puro para análisis ha sido investigado por Romero (1991) por diferentes técnicas termo analíticas y métodos cinéticos en régimen no isotérmicos fundamentalmente y han sido reportados los principales resultados (Romero 1988, 1989, 1993, 1994, 1996, 2000, 2001).

El método de Kissinger (1957) ha sido ampliamente utilizado con éxito en el cálculo de parámetros cinéticos para datos termogravimétricos. Considera una ecuación de primer orden $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ y se basa en la expresión de trabajo:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (1)$$

Donde T_{\max} es la temperatura a la cual la transformación alcanza su máxima velocidad, A es el factor pre-exponencial de Arrhenius, R la constante universal de los gases, E- la energía de activación y β la velocidad de calentamiento.

La ecuación (1) relaciona la temperatura T_{\max} , a la cual la velocidad de la transformación alcanza su valor máximo, con la velocidad de calentamiento (β) a la cual se somete la muestra para incrementar su temperatura linealmente.

A partir de la pendiente de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ vs $\frac{E}{RT_{\max}}$ se calcula el valor de E y del intercepto se obtiene el valor de A, con los datos de una serie de registros a diferentes velocidades de calentamiento.

A pesar de su amplia utilización, el método de Kissinger ha sido fuertemente criticado (Gadalla y Hegg, 1989; Guler, et al., 1982) ya que al aplicarlo a datos de ATD, se atribuye erróneamente la máxima velocidad de la reacción a la temperatura del efecto térmico.

En este trabajo se muestra que el método da buenos resultados si al aplicarlo a esta técnica, se establece con exactitud la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de reacción, a partir de la determinación de los valores de $d\alpha/DT$ con los datos de α y T obtenidos en los registros, si la transformación no es afectada por la velocidad de calentamiento. La ecuación básica para la velocidad de la transformación de un proceso físico- químico en la cinética no isotérmica es:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Donde:

α es el grado de transformación de la sustancia, en el proceso estudiado,

$f(\alpha)$ es la función que describe el mecanismo de la transformación,

m es el exponente de temperatura, el que puede ser tomado (Elder, 1984); igual a la unidad (teoría del estado de transición); igual a $\frac{1}{2}$ (teoría de las colisiones); ó igual a cero

(consideración de Arrhenius). La expresión (2) satisface a la ecuación generalizada de Kissinger propuesta por Elder (1984).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\Phi_m(\alpha_{max}) - \frac{E}{RT_{max}} \quad (3)$$

Donde:

$$\Phi_m = \frac{-f'(\alpha_{max})}{(1 + mRT_{max})} \quad (4)$$

En (3) y (4) α_{max} - es el grado de transformación de la muestra correspondiente a la máxima velocidad de la transformación.

Elder (1984; 1985) establece que la ecuación (3) es una expresión termo-analítica aplicable a un grupo de modelos cinéticos y efectúa un análisis de la aplicación de esta ecuación generalizada en el análisis térmico.

Romero (1991) extiende esta generalización a un amplio número de modelos cinéticos que con frecuencia se encuentran en la literatura (Elder, 1984; 1985; Fatemi et al., 1986; Gadalla y Hegg, 1989; Gorbachev, 1982, Guler et al. 1982; Jerez et al. 1987; Ribas et al., 1984; Šestak, 1984) ya que en cualquier investigación cinética donde no se conozca de antemano el modelo que describe la transformación, es importante contar con el mayor número posible de modelos cinéticos. Si se toma $m = 0$ de acuerdo a la consideración de Arrhenius en (3) tiene:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\Phi_0(\alpha_{max}) - \frac{E}{RT_{max}} \quad (5)$$

$$\Phi_0 = -f'(\alpha_{max}) \quad (6)$$

Cuando se iguala la expresión de Kissinger (1) con la (5), se aprecia un término dependiente del mecanismo mediante el cual ocurre el proceso, descrito por la función $f(\alpha)$ y que influirá solamente en el valor del factor pre-exponencial (A), ya que el intercepto de la recta ajustada de:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) \text{ vs } \frac{E}{RT_{max}} \text{ será:} \\ \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\Phi_0(\alpha_{max}) \quad (7)$$

Obsérvese, que los valores de α_{\max} , deben ser tales, que hagan positivos los valores de Φ_0 . En este trabajo se muestran los valores de α_{\max} para los cuales la ecuación generalizada de Kissinger no es aplicable, en determinados modelos.

Para aplicar la ecuación generalizada de Kissinger se determina el modelo cinético con el método de Jerez (Jerez et al. 1987) utilizado en diversos trabajos (Romero y Llopiz, 1989; 1990; 1994; 1996) y probado como un método muy poderoso para determinar el modelo cinético más probable. (Romero, 1991).

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó el carbonato básico de níquel industrial purificado, procedente del proceso carbonato amoniacal. La descomposición térmica de la sustancia, se realizó en un Derivatógrafo Q-1500 D de registrador gráfico, de la firma húngara MOM; en el cual se obtienen simultáneamente las curvas de temperatura, termogravimétrica (cambio de masa- TG), termogravimétrica diferencial (velocidad de cambio de masa- TGD) y la diferencia de temperatura de la muestra respecto a la referencia (ATD). Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

Masa de muestra: $(0,461 \pm 0,001)$ g

Sensibilidad: TG - 200 mg, TGD-500 μ V, ATD-100 μ V.

Velocidades de calentamiento (β)- 0,083; 0,13; 0,166 y 0,266 grados/s.

Los valores de α y T obtenidos de la descomposición térmica por ATD permitieron aplicar diferentes métodos de procesamiento de datos para la determinación de los parámetros cinéticos y la comparación de los resultados. Los valores de da/dT se obtuvieron por diferenciación numérica punto a punto.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Con los valores de α y T de los diferentes registros de ATD en el intervalo de 513- 633 K, que exceptúa el agua de hidratación eliminada a temperaturas inferiores y donde para todos los registros se observó el efecto endotérmico, correspondiente a la formación de óxido de níquel, se calculó la energía aparente de activación con variante de aproximación al método clásico de Kissinger (Haydu et al.,1984) consistente en que, para las diferentes velocidades de calentamiento, se seleccionan los valores de temperatura para los cuales α alcanza el mismo valor. Con esta variante se obtiene un valor de $E = (119,9 \pm 2,1)$ kJ/mol).

Esta etapa de la descomposición ocurre de acuerdo a la ecuación:



comprobada por Espectrometría de Masa (Romero et al, 1989; Romero, 1991): aún cuando las temperaturas son lo suficientemente altas, en esta etapa participa el agua hidroxílica, además del CO_2 .

Con los valores de $d\alpha/dT$ calculados, se determinan los valores de T_{max} para los cuales la velocidad de la transformación alcanza su valor máximo, para cada velocidad de calentamiento de la muestra, lo cual permite aplicar el método clásico de Kissinger (1).

Los valores de α_{max} determinados permiten utilizar la generalización (5) con la ecuación (6). Cuando se aplica el método de Kissinger se obtiene una energía aparente de activación $E = (121,4 \pm 1,7)$ kJ/mol, valor comparable con el obtenido al aplicar la variante de aproximación mencionada.

El modelo cinético más probable de la transformación en el intervalo 513- 633 K, determinado con el método de Jerez et al. (1987) resultó el de crecimiento tridimensional G6 (Sestak, 1984), en el cual la etapa limitante de la velocidad de la reacción, es la velocidad de difusión de los productos gaseosos de la descomposición a través de la capa de óxido formación, cuya función diferencial es:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$$

(8)

a la cual corresponde una función integral (Romero, M. M y Llopiz, J. C., 1989)

$$g(\alpha) = \frac{3}{2}(-\ln(1-\alpha))^{2/3} \quad (9)$$

El valor del factor pre-exponencial con la aplicación del método clásico de Kissinger resultó:

$$A = 3,98 \times 10^8 \text{ s}^{-1}.$$

Para el modelo determinado, G6, la ecuación (5) queda como:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1-\alpha_{max}))^{1/3} - \frac{1}{3}(-\ln(1-\alpha_{max}))^{2/3} \right) \quad (10)$$

la cual permite, que en el ajuste de rectas a partir del intercepto (ecuación (7)) se obtengan los siguientes valores de A, para cada velocidad de calentamiento:

$\beta = 0,083$ grados/s	$A = 6,43 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
$\beta = 0,13$ grados/s	$A = 5,85 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
$\beta = 0,166$ grados/s	$A = 7,15 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
$\beta = 0,266$ grados/s	$A = 5,98 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

Como se puede apreciar los valores obtenidos con el método de Kissinger, son del mismo orden que los obtenidos con la ecuación generalizada. Esto se debe a la exactitud con que se determina la temperatura a la cual la velocidad de la transformación de la sustancia es máxima, a partir de los datos de $d\alpha/dT$.

Los valores de α_{\max} correspondientes a la máxima velocidad de la transformación, limitan el uso de la ecuación generalizada de Kissinger. Por ejemplo en el modelo determinado, α_{\max} tiene que ser mayor que 0,28; de lo contrario la ecuación (10) no tiene sentido.

Veamos algunos ejemplos con modelos reportados (Séstak, 1984), que se ponen de manifiesto en reacciones al estado sólido y para los cuales se llega a la expresión del término independiente ecuación (5) por Romero (1991):

Modelo Prouts Tompkins:

$\ln \Phi_0 = \ln (2\alpha_{\max} - 1)$, por lo que α_{\max} debe tener un valor mayor que 0,50.

Modelo G2:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{-\frac{1}{2}} \right)$$

α_{\max} debe tomar un valor $\geq 0,40$.

Modelo G3:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}(-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{-\frac{1}{3}} \right)$$

α_{\max} debe tomar un valor $\geq 0,49$.

Modelo G4:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{3}{4}} - \frac{3}{4}(-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{-\frac{1}{4}} \right)$$

α_{\max} debe tomar un valor mayor que 0,52.

Modelo G5:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{4}{5}} - \frac{4}{5} (-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{1}{5}} \right)$$

α_{\max} debe tomar un valor mayor que 0,55.

Modelo G7:

$$\ln \Phi_0 = \ln \left((-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{3}{5}} - \frac{3}{5} (-\ln(1 - \alpha_{\max}))^{\frac{2}{5}} \right)$$

α_{\max} debe tomar un valor mayor que 0,45.

Por tanto el hecho de que para determinados valores de α_{\max} la ecuación generalizada de Kissinger no sea aplicable, viene a ser un criterio excluyente del modelo cinético, en el proceso de su determinación, al disponer del valor de α para el cual la velocidad de la reacción alcanza su máximo valor.

CONCLUSIONES

La aplicación de la ecuación generalizada de Kissinger permite el cálculo del factor pre-exponencial para cada velocidad de calentamiento, por lo que se excluye la influencia de esta en los resultados del cálculo.

La determinación con exactitud de la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de la transformación influye en los resultados aceptables de la aplicación del método de Kissinger, para el factor pre - exponencial, en este caso del mismo orden que los obtenidos por la ecuación generalizada.

La aplicación de la ecuación generalizada de Kissinger constituye un criterio excluyente del modelo cinético a seleccionar, al presentar valores límites de α para el cual la reacción alcanza su máxima velocidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Elder J. P. (1984). Integral - differential relationships in thermal analysis, En: *Analytical Calorimetry*. Ed. Julian F. Johnson and Philip S. Gill. Plenum Publishing Corporation.

- Elder J. P. (1985). The general applicability of Kissinger equation in thermal analysis. *J. Thermal Analysis*, 30, 657-669.
- Fatemi N., Whitehead R. Price D. y Dollimore D. (1986). Some comments on the use of Avrami-Erofeev expressions and solid state decomposition rate constants, *Thermochimica Acta* 104, 93-100.
- Gadalla Ahmed M. y Hegg Turi (1989). Kinetics and reactions mechanisms for formation and decomposition of $Ba_2 YCu_3 O_x$, *Thermochimica Acta* 145, 149-163.
- Gorbachev V. M. (1982). The problem of identifying an adequate kinetic equation for a chemical transformation in thermal analysis, *J. Thermal Analysis* 23, 161-166.
- Guler C. Dollimore D. y Heal G. R. (1983). The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonates alone and in the presence of some clays using the rising temperature technique, *Thermochimica Acta* 54, 187-199.
- Haydu K, Vela J. Janosi I (1984) "DTA measurement systems with ZX spectrum" Budapest. Ed. Eotvos Lorand.
- Jerez A., Ramos E. Gaitan M. y Veiga M. L. (1987). A method for the kinetic analysis of non - isothermal decomposition reactions of solids, *Thermochimica Acta*. 115, 175-180.
- Kissinger H.E. (1957). Determination of activation energies by differential thermal analysis, *Analytical Chemistry* 21, 1702-1715.
- Ribas, J., Escuer, A. Menfort, M. (1984) "Kinetic parameters and solid state mechanism of the thermal Dehydration of $M(H_2O)(NH_3)/Co(CN)_6$ / $M = Co(III), Rh(III)$ and $Ir(III)$ ". *Thermochimica Acta*. 76, 201-211
- Romero M. M., Llopiz J.C. (1989). Expresiones analíticas para los modelos de crecimiento por nucleación y nucleación – cristalización, *Revista Cubana de Física*. Vol. IX (1), 21-26.
- Romero M. M. (1991). 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.
- Romero M. M. y Llopiz J.C. (1989). "La generalización de la ecuación de Kissinger y el cálculo del factor pre exponencial". *Revista Cubana de Química* 3, 47-55.
- Romero M. M., Llopiz J.C. Jerez A., Pico C., Veiga M. L. (1989). Kinetics study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate, *Thermochimica Acta* 152, 329-334.

- Romero M. M. y Llopiz J. C. (1990). Kinetics study by MS of thermal decomposition of basic cobalt carbonate, *Thermochimica Acta* 168, 53-57.
- Romero M. M. y Llopiz J.C. (1994). Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel purificado por Calorimetría Diferencial de Barrido, *Minería y Geología* 11 (1), 25-38.
- Romero M. M. y Llopiz J. C. (1996). Cinética de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial, *Minería y Geología* 13 (3), 61- 67.
- Romero M. M. y Llopiz J. C. (2000). Investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel por reducción a temperatura programada, *Minería y Geología* XVII (3-4), 39-46.
- Šestak J. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid state reactions at increasing temperatures, *Thermochimica Acta.* 3, 1-12.
- Šestak J. (1984). Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis. (Ed. Academia, Praga).