

INDIVIDUALIZACION CINETICA DE REACCIONES SIMULTANEAS POR ESPECTROMETRIA DE MASA: DESCOMPOSICION TERMICA DE LOS CARBONATOS BASICOS DE NIQUEL Y DE COBALTO

KINETICS SINGLING OF SIMULTANEOUS REACTIONS BY MASS SPECTROMETRY: THERMAL DECOMPOSITION OF BASIC NICKEL AND BASIC COBALT CARBONATES

MARIA MAGDALENA ROMERO RAMIREZ

JULIO CESAR LLOPIZ YURELL

ANTONIO JEREZ MENDEZ

E-mail: mmromero@ismm.edu.cu

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez

Universidad de La Habana

Universidad Nacional de Educación a Distancia, España

RESUMEN: El análisis térmico por espectrometría de masa resuelve problemas experimentales que presenta el análisis térmico convencional al aire, en el cual es imposible detectar las reacciones que tienen lugar simultáneamente en un mismo intervalo de temperatura y, por lo tanto, resulta imposible individualizarlas a partir de la pérdida de masa por análisis termogravimétrico (AT) o por el efecto (endotérmico o exotérmico, según el caso) registrado por análisis térmico diferencial (ATD) debido al solapamiento de los procesos en dichas curvas.

El análisis térmico mediante espectrometría de masa permitió individualizar la cinética de la descomposición térmica de los carbonatos básicos de níquel y de cobalto. Estos resultados se comparan con los obtenidos en la descomposición térmica del carbonato de calcio, donde existe la evolución de un único producto gaseoso.

Los resultados demuestran que en la descomposición térmica de los carbonatos básicos de níquel y de cobalto, la salida del agua de constitución y del dióxido de carbono no son procesos sucesivos. Parte del agua de constitución abandona la muestra simultáneamente con el dióxido de carbono, aunque en los termogramas estas transformaciones sólo se visualizan como efectos que se solapan.

Palabras clave: espectrometría de masa, análisis térmico, carbonato básico de níquel, carbonato básico de cobalto, cinética, reacciones simultáneas.

ABSTRACT: It has been demonstrated that Mass Spectrometric thermal analysis solves the researching problems present in the conventional thermal analysis in air, where it is not possible to detect simultaneous occurrence of reactions at the same temperature range, and there for it is impossible to analyze the reactions individually from the loss of mass due to the Thermogravimetric Analysis or the thermal effect by Differential Thermal Analysis, because of the slapping of the process in theses curves.

Mass Spectrometric thermal analysis allowed determining the kinetics parameters of thermal decomposition of each single transformation of the nickel and cobalt carbonates. It have been also compared the results with those obtained for the thermal decomposition of the calcium carbonate, where there is only one evolved gaseous product.

The results demonstrate that in the thermal decomposition of basic nickel carbonate and basic cobalt carbonate, the water and carbon dioxide that leave as a result of the processes are not successive processes. Part of hydroxylic water leaves the sample simultaneously with the carbon dioxide although in the thermograms these transformations are visualized only as slapped effects.

Key words: mass spectrometric, thermal analysis, nickel basic carbonate, cobalt nickel carbonate, kinetic, simultaneous reactions.

INTRODUCCIÓN

La espectrometría de masa (EM en lo adelante) ha sido usada en el estudio de reacciones heterogéneas, en el cálculo de la energía de activación de la descomposición térmica de sustancias y en cálculos de parámetros termodinámicos (Kaposi et al., 1975; Kaposi y Deutsch, 1976; Kaposi y Riedel, 1976; Kaposi et al., 1977; Popovic, 1979; Riedel, 1979), y se ha utilizado también para el estudio cinético de reacciones de descomposición de sólidos

(Dollimore y Gupta, 1979; Price et al., 1980; Dollimore et al., 1981; Dollimore et al., 1984; Price et al., 1985).

La EM es capaz tanto de identificar como de cuantificar los productos gaseosos de la descomposición, por lo que puede ser muy útil en investigaciones cinéticas. La base del método (Dollimore y Gamlen, 1984) consiste en que la corriente iónica medida para un ion molecular de determinada masa espectral, es proporcional a la velocidad de la evolución del gas producido en la descomposición del sólido que se investiga. Por otra parte, la

intensidad de la corriente iónica puede verse como una medida directa de la presión parcial de equilibrio del gas que abandona la muestra si la abertura que permite la entrada al detector, funciona como un orificio Claussing de las cámaras de efusión clásicas de Knudsen (Nesmeyanov, 1963), de modo que la mayor parte del gas desprendido durante la descomposición térmica se transfiera a las bombas del sistema de vacío y sólo una pequeña porción llegue al detector en condiciones tales, que mantenga una relación directa con la presión parcial de equilibrio a cada temperatura del experimento.

Dollimore y Gamlen (1984) resumen algunas variaciones de cómo hacer llegar los gases al detector y conectar las bombas de vacío. Los valores de α (grado de transformación de la muestra) se calculan a partir de las curvas de corriente iónica (I) vs. temperatura (T), que pueden obtenerse por el continuo monitoreo de un ion molecular característico, a la velocidad de calentamiento β , que se impone para una relación constante de masa/carga, correspondiente al gas que evoluciona producto de la descomposición de la muestra, durante un intervalo dado de temperatura.

La relación de α con I para el instante de tiempo o para la temperatura x , si se registra a $m/e = \text{constante}$ (Riedel, 1979) es :

$$\alpha_x = \frac{\sum_0^{\infty} I_x - \sum_x^{\infty} I_x}{\sum_0^{\infty} I_x} \quad (1)$$

y representa el área parcial bajo la curva, dividida por el área total bajo la curva de corriente iónica, contra tiempo o temperatura.

La ventaja de la EM respecto a otras técnicas de análisis térmico, consiste en que permite, además de un análisis simultáneo de los gases desprendidos, obtener una curva α en función de la temperatura para cada producto gaseoso sin necesidad de conocer el volumen inicial de muestra, ni de los productos volátiles. La masa de muestra es muy pequeña y la extracción de los productos gaseosos por el sistema de bombeo es muy rápida (Riedel, 1979), por lo que las reacciones entre dichos productos se reducen significativamente. Las condiciones de la descomposición son, por tanto, muy diferentes a las de un experimento de termogravimetría (TG). De todo lo anterior, es evidente que la EM es muy potente para el estudio de reacciones complejas de descomposición, cuando éstas ocurren por dos o más pasos que no se pueden dilucidar por otras técnicas, por ejemplo: TG para individualizar la cinética de reacciones simultáneas.

El objetivo de este trabajo es demostrar las ventajas del análisis térmico por esta técnica en la investigación de reacciones simultáneas en el caso de la evolución de más de un producto gaseoso, así como calcular los parámetros cinéticos de la evolución de los productos gaseosos de la descomposición y los modelos cinéticos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se investigaron muestras de carbonato de calcio (CaCO_3), carbonato básico de níquel (II) anhidro – $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2$ y carbonato básico de cobalto (II) anhidro, todos reactivos puros para análisis, suministrados por la firma Carlo Erba. Se utilizó un espectrómetro de masa, Leybold QUADRUAC, de sensor cuadrupolo acoplado a un sistema de vacío. El portamuestra se calentó en un horno controlado por una microcomputadora a una velocidad de calentamiento de 20 K/min para el carbonato de calcio y de 3,5 K/min para los carbonatos básicos de níquel y de cobalto.

Primeramente se llevó a cabo un registro exploratorio de barrido de la región de temperatura de descomposición, y se registraron los espectros de 18 y 44 unidad de masa atómica cada 30 segundos mientras se aumentó la temperatura. Luego se monitorearon las relaciones constantes de m/e 18 y 44 u.m.a., con el objetivo de seguir los iones moleculares de $(\text{H}_2\text{O})^+$ y $(\text{CO}_2)^+$ en las muestras de carbonatos básicos de níquel y de cobalto, respectivamente, y de $(\text{CO}_2)^+$ en la de carbonato de calcio.

Los registros de TG se llevaron a cabo en un equipo de análisis térmico Derivatograph de la firma MON, para todas las muestras.

A partir de las curvas de corriente iónica vs. temperatura obtenidas por EM, se encuentran los valores de grado de transformación (α) y temperatura (T) para la determinación de los modelos más probables que describen las transformaciones y los parámetros cinéticos, con el empleo de los métodos de procesamiento de datos.

Para la determinación de los modelos cinéticos en las diferentes transformaciones, se utilizó el método de Jerez, y para el cálculo de los parámetros cinéticos (energía aparente de activación-E y el factor pre-exponencial de Arrhenius-A), el método diferencial de Achar. Ambos métodos han sido utilizados de forma exitosa con diferentes técnicas termoanalíticas (Romero y Llópiz, 1993; Romero y Llópiz, 1994; Romero y Llópiz, 1996; Romero y Llópiz, 2000).

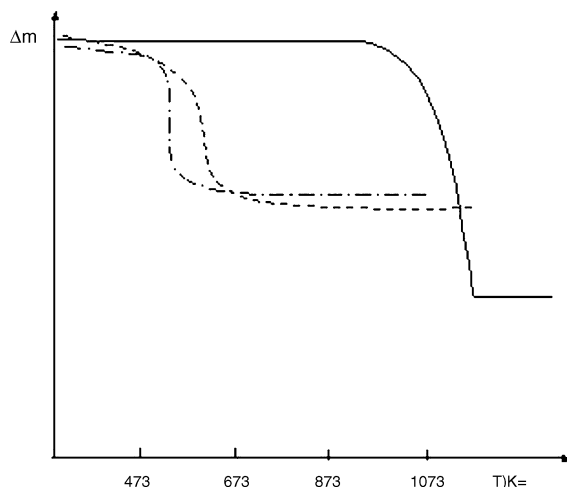


Fig. 1. Curvas TG de la descomposición térmica: carbonato de calcio: —, carbonato básico de n quel: — — —, carbonato básico de cobalto: — . — . —.

RESULTADOS

En la figura 1 se muestran las curvas obtenidas de la descomposición térmica por TG al aire de las muestras, experimentos realizados para comparar los resultados de esta técnica con los obtenidos por espectrometría de masa y analizar las potencialidades del análisis térmico por esta última en el caso la evolución de más de un producto gaseoso.

En las curvas TG (Fig. 1) de la descomposición al aire de los carbonatos utilizados, se observa un solo paso de pérdida de masa. Sin embargo, solamente en el caso del carbonato de calcio ocurre la salida de un único producto gaseoso, mientras que en el de los carbonatos básicos de níquel y cobalto se desprenden en forma de productos gaseosos: agua y dióxido de carbono.

Carbonato de calcio

En la figura 2 se presenta la curva I vs. T obtenida por el seguimiento del ion molecular $(\text{CO}_2)^+$ en la descomposición térmica al vacío de esta sustancia; aquí se aprecia el máximo alrededor de los 713 K, efecto que se corresponde con el único escalón (línea continua de la Fig. 1) en la curva TG.

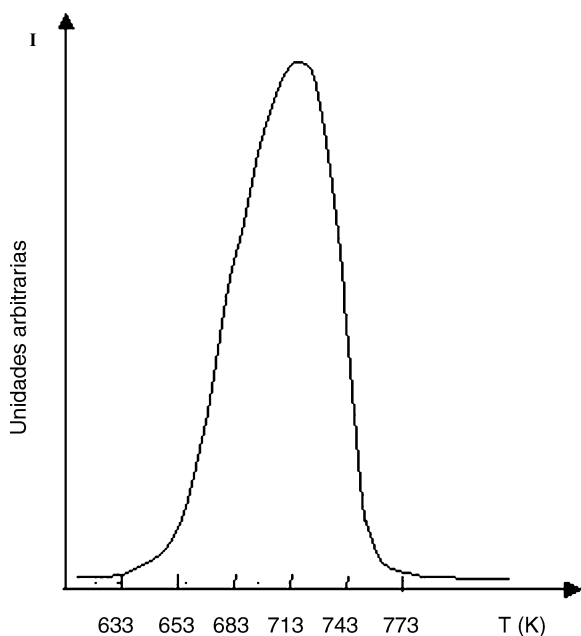


Fig. 2. Curva de corriente iónica vs. T del carbonato de calcio. ($m/e = 44$).

Los cálculos cinéticos efectuados, empleando los datos experimentales de las dos técnicas, indican que la descomposición del carbonato de calcio a óxido de calcio, con desprendimiento de dióxido de carbono, tiene lugar por el mecanismo difusivo D, y los valores de los parámetros cinéticos, energía aparente de activación (E) y el factor pre exponencial (A) obtenidos por ambas técnicas, no difieren de forma notable, lo cual se aprecia a continuación.

Técnica	E , kJ/mol	A , s^{-1}	Modelo
TG	$419,5 \pm 22,3$	$3,5 \times 10^{19}$	D
EM	$383,1 \pm 7,3$	$2,4 \times 10^{19}$	D

De acuerdo con Séstak (1984), las funciones que describen el modelo cinético determinado, son:

$$f(\alpha) = 1/\alpha \quad (2)$$

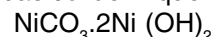
$$g(\alpha) = \alpha^2/2 \quad (3)$$

y corresponden a un modelo de simetría unidimensional donde el paso limitante es la difusión del dióxido de carbono a través de la capa de óxido en formación.

Los resultados obtenidos para los parámetros y el modelo cinético, coinciden con los reportados por Guler (1982), Price y Fatemi (1985) y por Zsakó (1975) en la descomposición térmica de carbonato de calcio. Asimismo permitieron validar los métodos de procesamiento de datos cinéticos utilizados para la determinación de parámetros y modelos.

De los resultados se infiere que, cuando ocurre una sola reacción en la transformación de la sustancia, los valores de los parámetros cinéticos calculados por estas dos técnicas no deben diferenciarse sensiblemente.

Carbonato básico de níquel (II) anhidro:



A partir del espectro barrido entre $m/e = 18$ y $m/e = 44$ de forma repetida durante el calentamiento, se localizaron los máximos de evolución de agua y dióxido de carbono a 405 y 465 K, respectivamente (Fig. 3). Ello indica que aunque las salidas del H_2O y del CO_2 tienen lugar de manera simultánea en el intervalo de temperatura 342 - 517 K, este no es un proceso único, sino que ocurren reacciones diferentes desde el punto de vista de su cinética.

La curva correspondiente a $m/e = 18$ (línea continua) presenta dos efectos a 308 y 405 K, lo cual sugiere que el agua de constitución o hidroxílica se desprende en dos etapas incluidas en la reacción:



Desde el punto de vista termodinámico, el agua hidroxílica tiene oportunidad de salir a temperaturas más bajas, pero como se aprecia en la figura, este proceso se retarda

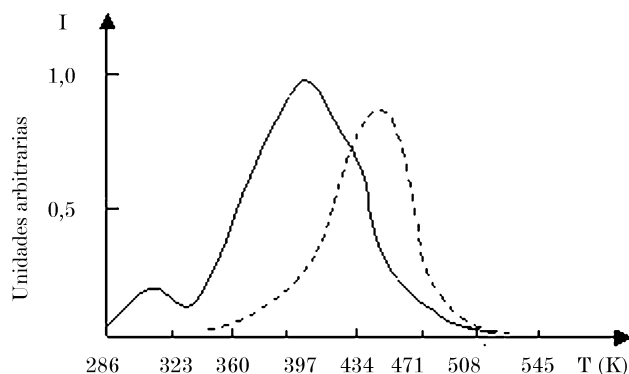


Fig. 3. Curva de corriente iónica del carbonato básico de níquel: $(\text{CO}_2)^+$ I nea discontinua, $(\text{H}_2\text{O})^+$ I nea continua.

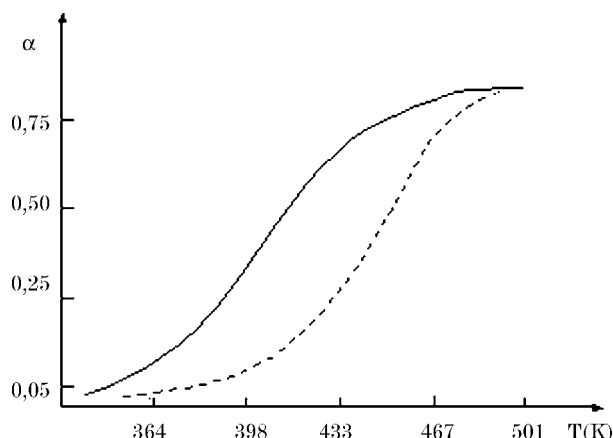


Fig. 4. Curvas α vs. T obtenidas de la curva de corriente ionica del carbonato basico de n quel: ——— $(H_2O)^+$, — — — $(CO_2)^+$.

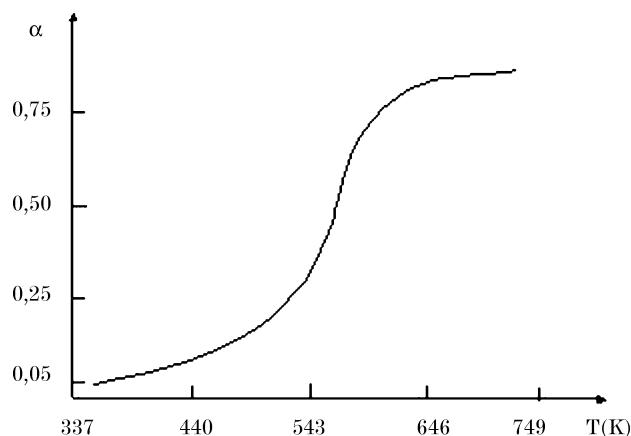


Fig. 5. Curva α vs. T obtenida por TG para la descomposicion termica del carbonato basico de n quel.

cuando aparecen condiciones para la salida del CO_2 y sólo la elevación de la temperatura crea posteriormente las condiciones para la segunda etapa de la salida de agua.

En la figura 4 (línea continua) se presenta la curva α vs. T obtenida de los datos de EM para el proceso de salida de H_2O , la cual muestra una característica sigmoide con un período de inducción relativamente corto.

Los cálculos permiten concluir que este proceso ocurre de acuerdo con el modelo D5, que responde a una difusión con actividad decreciente del reaccionante y se caracteriza por las funciones (Séstak, 1984):

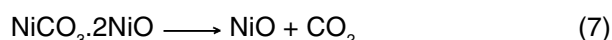
$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{4/3}((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1} \quad (5)$$

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

Aquí el paso limitante es la velocidad de difusión de los productos gaseosos de la descomposición a través de la capa de producto en formación, con una energía de activación aparente para la salida de agua calculada

de $E = 105$ kJ/mol y $A = 2,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

El desprendimiento del CO_2 de acuerdo con la ecuación:



presenta la curva I vs. T (línea discontinua en la Fig. 3) con un máximo a los 465 K.

Este máximo corresponde a un grado de transformación $\zeta = 0,623$ en la curva cinética, la cual se representa con la línea discontinua en la figura 4 y exhibe un largo período acelerador.

Los cálculos permitieron determinar los siguientes parámetros cinéticos para este proceso:

	T (K)	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	Modelo
Salida de CO_2	351-513	$158,2 \pm 0,7$	$3,74 \times 10^{15}$	D5

Al comparar los valores de los parámetros cinéticos con los obtenidos por TG al aire, a partir de los datos α vs. T de la curva cinética (Fig. 5) que indicaron una trans-

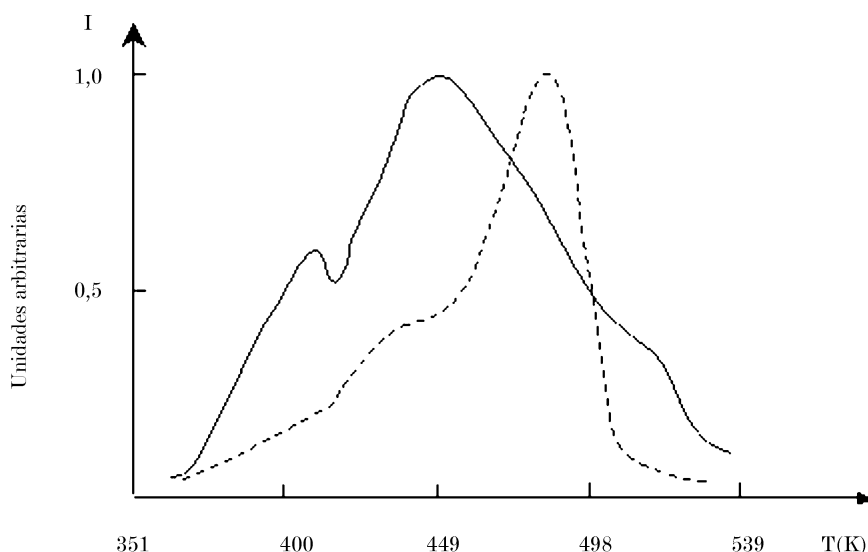


Fig. 6. Curva de corriente ionica del carbonato basico de cobalto: $(H_2O)^+$ ———, $(CO_2)^+$ — — —.

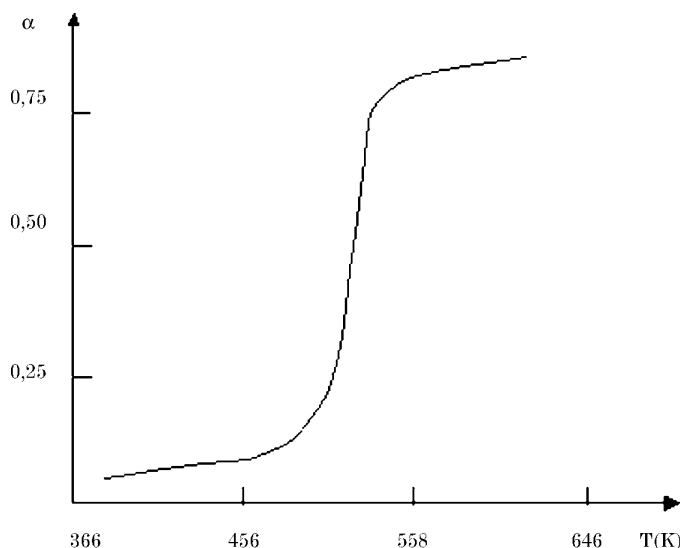


Fig. 7. Curva α vs. T obtenida por TG para la descomposición térmica del carbonato básico de cobalto.

formación de $E = 88,5 \text{ kJ/mol}$ y $A = 5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, se constata la efectividad de la EM para discriminar procesos en reacciones simultáneas.

Carbonato básico de cobalto (II) anhidro:
 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2$

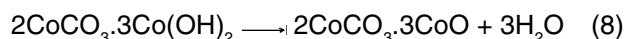
En este caso los máximos de salida de agua y dióxido de carbono fueron localizados a partir del espectro de masa con incremento lineal de la temperatura, barrido entre $m/e = 18$ y $m/e = 44$, a las temperaturas de 432 y 483, respectivamente (Fig. 6), lo cual es una evidencia, al igual que en el caso anterior, de que la evolución del agua y el dióxido de carbono aunque ocurre de forma simultánea en el intervalo de temperatura 364 – 530 K, no es un proceso único, sino que en realidad son dos

transformaciones con cinéticas diferentes, aunque la curva cinética obtenida por TG aparenta lo contrario (Fig. 7).

La curva correspondiente a $m/e = 18$ (del ion molecular $(\text{H}_2\text{O})^+$, línea continua), presenta dos efectos: el primero a 397 K para un grado de transformación de $\alpha = 0,136$ y otro mayor a 432 K para $\alpha = 0,462$ (Fig. 6).

La curva de corriente iónica $m/e = 44$ (del ion molecular $(\text{CO}_2)^+$, línea discontinua), exhibe un cambio brusco alrededor de 432 K y luego presenta un máximo a 483 K correspondiente a un grado de transformación de $\alpha = 0,695$ (Fig. 6). La forma de las curvas de corriente iónica ilustra la gran influencia que cada uno de los procesos ejerce sobre el otro, ya que como se observa, la temperatura de 432 K coincide con el segundo máximo en el proceso de pérdida de agua.

Estas curvas sugieren que la salida de agua ocurre en dos etapas incluidas en la reacción:



y que antes de completarse esta salida comienza a desprenderse el dióxido de carbono:



Ambos procesos se retardan mutuamente, de modo que el resultado es el observado en la figura 6, donde, como se aprecia, el máximo en la curva de salida de agua se corresponde con el cambio de pendiente en la de desprendimiento de dióxido de carbono.

En la figura 8 se presentan las curvas $\alpha - T$ obtenidas a partir de las curvas de corriente iónica en todo el intervalo de temperatura de descomposición de esta muestra, donde se puede observar que los periodos de inducción y acelerador se solapan en el caso de la salida de agua, mientras que en el de la salida del dióxido de carbono el período de inducción de la transformación es relativamente extenso.

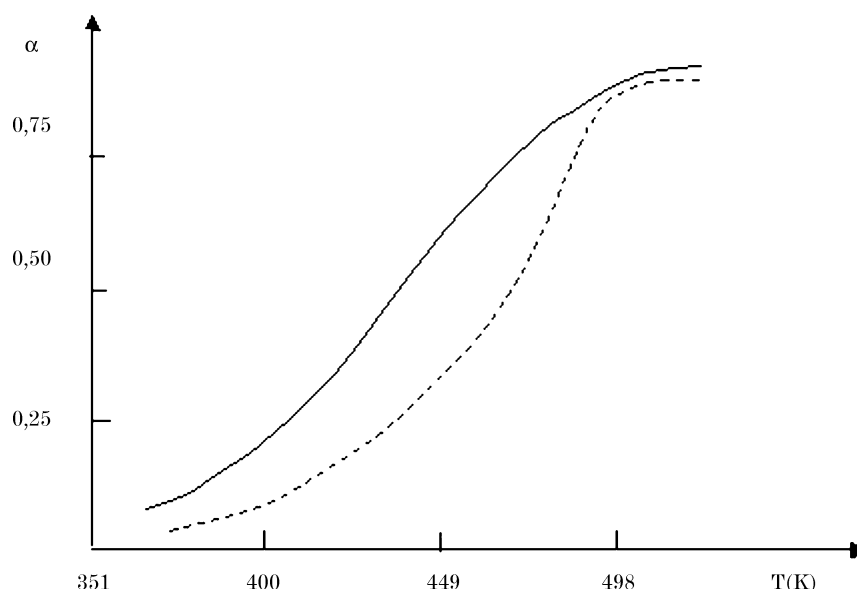


Figura 8. Curvas α vs. T obtenidas de la curva de corriente iónica del carbonato básico de cobalto: $(\text{H}_2\text{O})^+$ —, $(\text{CO}_2)^+$ ---.

Los cálculos permitieron determinar individualmente los parámetros cinéticos de los procesos por esta técnica.

	T(K)	E (kJ/mol)	A(s ⁻¹)	Modelo
Salida de H ₂ O	358-512	144,0 ± 1,0	7,3 x 10 ¹³	D5
Salida de CO ₂	367-539	174,0 ± 1,0	2,9 x 10 ¹⁰	D5

El análisis cinético a partir de la curva TG conduce a valores de E = 103 kJ/mol y A = 2,4 x 10⁶ s⁻¹, que son muy diferentes a los obtenidos por el estudio cinético de las dos transformaciones individuales por EM, lo cual era de esperar.

CONCLUSIONES

- Se demuestran las ventajas de la espectrometría de masa sobre las técnicas de análisis térmico convencional al aire para individualizar la cinética de transformaciones de descomposición térmica que ocurren simultáneamente en un intervalo de temperatura.
- Se determinan los modelos más probables y parámetros cinéticos de las transformaciones individuales por esta técnica y se comparan con los obtenidos por TG.
- Con los resultados obtenidos para el carbonato de calcio se concluye que, cuando ocurre una sola reacción en la transformación de la sustancia, los valores de los parámetros cinéticos calculados por estas dos técnicas no se diferencian sensiblemente.
- Los resultados demuestran que en la descomposición térmica del carbonato básico de níquel y del carbonato básico de cobalto, la salida del agua de constitución y del dióxido de carbono no son procesos sucesivos, sino que parte del agua de constitución abandona la muestra simultáneamente con el dióxido de carbono, aunque en los termogramas estas transformaciones sólo se visualizan como efectos que se solapan.

BIBLIOGRAFÍA

- ACHAR, B. N., G. W. BRINDLEY Y J. H. SHARP: "Kinetics of solids", Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem I, 1966.
- DOLLIMORE, D. Y J. P. GUPTA: "Simultaneous thermal/mass spectral investigation of ammonium exchanged zirconium phosphates and zirconium arsenates", *Thermochimica Acta*, 31 :357-364, 1979.
- DOLLIMORE, D.; G. A. GAMLEN Y T. J. TAYLOR: "The mass spectrometric and thermogravimetric determination of rising temperature kinetic parameters for the solid state decomposition of nickel nitrate hexahydrate" *Thermochimica Acta*, 51 :269-276, 1981.
- : "Mass spectrometric evolved gas analysis - and overview", *Thermochimica Acta*, 75 :59 -69, 1984.
- DOLLIMORE, D.; J. GUPTA Y T. J. TAYLOR: "Degradation studies on nickel nitrate hexahydrate. Part 2. Evolved gas analysis". *Thermochimica Acta*, 91 :287-297, 1985.
- GULER, C.: "The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonate alone and in the presence of some clays using the rising temperature technique", *Thermochimica Acta*, 54 :187-199, 1982.
- JERÉZ, A.; E. RAMOS; M. GAITÁN; M. L. VEIGA Y CARLOS PICO: "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids", *Thermochimica Acta*, 115 :175-185, 1987.
- KAPOSI, O.: "Mass spectrometric study of electron impact and heterogeneous pyrolytic decomposition of methyl bromide", *Acta Chim*, T. 85 :361-382, 1975.
- KAPOSI, O.; A. POPOVIC Y J. MARSELL: "Hight temperature mass spectrometric investigation of tungsten-bromine and tungsten-bromine-oxygen systems", *Annales Sectio Chimica*, Tomus XV, 75-94, 1979.
- : "Mass spectrometric studies of tungsten bromides and oxybromides", *J. Inorg. Chem*, 39 :1809-1815, 1977.
- KAPOSI, O. Y M. RIEDEL: "Mass spectrometric determination of electrochemical data of CHBr and CBr by study of their electron impact and heterogeneous pyrolytic decompositions", *Acta Chim*, 89 :221 -244, 1976.
- NESMEYANOV, N. A.: *Vapour Pressure of the Elements*, JI Carasso, 1963.
- POPOVIC, A.: "Mass spectrometric investigation of reaction between tungsten and bromine at high temperature", *J. Inorg. Nuc. Chem*, 41 :1289-1294, 1979.
- PRICE, D.; D. DOLLIMORE; N. S. FATEMI Y R. WHITEHEAD: "Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part. 1, Methods; calcium oxalate decomposition", *Thermochimica Acta*, 42 : 323-332, 1980.
- : "Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part. 2. Calcium carbonate", *Thermochimica Acta*, 94 :313-322, 1985.
- ROMERO, M. M. Y J. C. LLÓPIZ: "Estudio de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial", *Minería y Geología*, X (1):149-52, 1993.
- : "Investigación cinética y termodinámica del carbonato básico de níquel purificado por Calorimetría Diferencial de Barrido", *Minería y Geología*, XI (1) :25-28, 1994.
- : "Cinética de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial", *Minería y Geología*, XIII (3) :61- 67, 1996.
- : "Investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel por reducción termoprogramada", *Minería y Geología*, XVII. (3-4) :39-46, 2000.
- RIEDEL, M.: "Mass Spectrometric investigation of gas emission from tungsten during sintering", *Annales Sectio Chimica*, T. XV :162-168, 1979.
- ZSAKÓ, J.: "Kinetic Analysis of thermogravimetric data. VII: Thermal decomposition of calcium carbonate", *J. Thermal Analysis*, 8 :169-176, 1975.