

Discriminación de reacciones simultáneas por espectrometría de masa en la descomposición térmica de carbonatos básicos de níquel y de cobalto

María Magdalena Romero Ramírez
Julio César Llópiz Yurell

Resumen

Se determinaron, por espectrometría de masa y termogravimetría convencional, los parámetros y modelos cinéticos de los procesos de salida de agua y dióxido de carbono en la descomposición térmica de carbonatos básicos de níquel y de cobalto. Se demostró la ventaja de la espectrometría de masa para individualizar la cinética de procesos complejos de descomposición térmica, cuando las reacciones ocurren simultáneamente y de forma competitiva en un intervalo de temperatura. Se estudió además la cinética de la descomposición térmica del carbonato de calcio por ambas técnicas para comparar los resultados. Se observó la semejanza entre los resultados de las dos técnicas, en cuanto a modelo y parámetros cinéticos, cuando ocurre un proceso único durante la transformación de la muestra, como en el carbonato de calcio, mientras que para los carbonatos básicos de níquel y de cobalto en la salida de agua y dióxido de carbono, que son reacciones simultáneas en el mismo intervalo de temperatura y además son competitivas, los valores de los parámetros cinéticos difieren notablemente de los obtenidos por el análisis termogravimétrico, que no puede discriminar la cinética de ambos procesos, aunque el modelo cinético resultó el mismo por ambas técnicas.

Palabras clave

Carbonato básico de cobalto, carbonato básico de níquel, descomposición térmica, espectrometría de masa, modelos cinéticos, parámetros cinéticos.

Discrimination of simultaneous reactions by mass spectrometry during thermal decomposition of basic carbonates of nickel and cobalt

Abstract

Kinetic parameters and models were determined for the process liberating water and carbon dioxide as a result of the thermal decomposition of basic nickel and cobalt carbonates by using mass spectrometry and conventional thermogravimetry. The advantages of mass spectrometry were demonstrated in the discrimination of complex processes of thermal decomposition when reactions occur simultaneously and competitively over a temperature interval. In addition, the kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate was studied by applying both techniques so as to compare results. It was observed that the results obtained from the implementation of the two techniques were similar with regard to model and kinetic parameters, when a unique process occurs during the sample transformation, as in the case of the calcium carbonate. In the case of basic carbonates of nickel and cobalt liberating water and carbon dioxide, which are simultaneous and competitive reactions at the same temperature interval, the values of kinetic parameters significantly differ from those obtained by the thermogravimetric technique, which can not discriminate the kinetics of both process; however, the kinetic model obtained from both techniques was the same.

Key words

Basic carbonate of cobalt, basic carbonate of nickel, thermal decomposition, mass spectrometry, kinetic models, kinetic parameters.

INTRODUCCIÓN

En procesos complejos de descomposición térmica de sólidos, caracterizados por su heterogeneidad, que den lugar a diferentes productos gaseosos además de nuevos productos sólidos, se dificulta determinar, por análisis termogravimétrico convencional, los modelos y parámetros cinéticos de cada una de las transformaciones en el caso que se presente un único escalón de pérdida de masa para la salida de todos los productos gaseosos. La espectrometría de masa (EM) es capaz tanto de identificar como de cuantificar los productos gaseosos de la descomposición térmica, por lo que resulta muy útil en investigaciones cinéticas. La esencia del método experimental consiste en que la corriente iónica medida para un ión de determinada masa espectral es proporcional a la velocidad de evolución del gas producido durante la descomposición térmica del sólido (Dollimore *et al.* 1984).

La EM se ha utilizado en el estudio de reacciones heterogéneas, en el cálculo de parámetros termodinámicos y en la identificación y cuantificación de productos volátiles (Kaposi *et al.* 1977, 1979; Kaposi y Riedel 1976; Popovič 1979; Peck *et al.* 2001; Martínez y Yousif 2006; Materazi *et al.* 2006; Bencze y Popovič 2008; Chatain *et al.* 2008; Dechamps *et al.* 2008; Bencze *et al.* 2010) pero sólo por algunos autores para el estudio cinético de reacciones de descomposición térmica de sólidos (Dollimore *et al.* 1979, 1981, 1985; Dollimore *et al.* 1984; Price *et al.* 1980, 1985; Nico & Nibbering 2009). Más recientemente, Gambini & Dutkowszki (2007) la utilizan combinada con cromatografía líquida, mientras que White (2009) la usa combinada con cromatografía de gases, haciéndola más poderosa.

Los valores del grado de transformación: α , se calculan a partir de las curvas de intensidad de corriente iónica (I) en función de la temperatura (T) o tiempo (t), que se obtienen por el monitoreo continuo de un ión característico, correspondiente al gas que desprende producto de la descomposición térmica de la muestra, a la velocidad de calentamiento que se impone para una relación masa/carga (m/e) constante, durante un intervalo de temperatura.

La relación de α con I para T o t igual a x si se registra m/e constante (Dollimore *et al.* 1981) es:

$$\alpha = \frac{\sum_0^{\infty} I_x - \sum_x^{\infty} I_x}{\sum_0^{\infty} I_x}$$

Lo anterior representa el área parcial bajo la curva dividida por el área total bajo la curva de corriente iónica en función de T o t .

Las ventajas del uso de la EM para investigar la descomposición térmica de sólidos (Price *et al.* 1980) consisten en que, además de un análisis simultáneo de los gases desprendidos, permite obtener una curva α en función de T o t para cada producto gaseoso y no es necesario conocer el volumen inicial de la 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, por lo que las reacciones entre ellos se reducen significativamente.

Las condiciones de descomposición por lo anterior, son muy diferentes a las de un experimento por Termogravimetría (TG), en la cual se registra la variación de masa en el intervalo de temperatura, y el grado de transformación se calcula como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

Donde m_0 , m_T y m_f son: la masa inicial, la masa a una temperatura dada y la masa final, respectivamente, de la descomposición térmica de la muestra, independientemente de los productos gaseosos que evolucionan en ella.

Price *et al.* (1980, 1985) utilizan la EM para investigar la descomposición térmica del oxalato de calcio mono hidratado y del carbonato de calcio, y calculan los parámetros cinéticos de las reacciones individuales, pero no determinan el modelo cinético, sino que lo suponen a priori del tipo $(1-\alpha)$.

Romero, (1991) a partir de los resultados de EM obtenidos previamente (Romero *et al.* 1989), llega a dilucidar la salida simultánea de parte del agua hidroxílica junto con el dióxido de carbono durante la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial en su tercera etapa, comprobando la ventaja de esta técnica sobre otras para el cálculo no sólo de parámetros, sino también para la determinación de los modelos cinéticos.

Hirai & Yamamoto (1998) utilizan un sistema acoplado TG-EM y se centran en investigar las características de la salida de los gases y el cálculo de energía de activación durante la descomposición térmica del carbonato básico de níquel tetrahidratado y otros materiales sólidos.

Quesada (2004) utiliza un espectrómetro de masa acoplado a un equipo de análisis térmico convencional para identificar las reacciones que tienen lugar en la reducción del mineral baritina, mientras White (2009) emplea la EM combinada con cromatografía de gases para el cálculo de energías efectivas de activación.

En esta investigación se pretende determinar, por espectrometría de masa y termogravimetría convencional, los parámetros y modelos cinéticos de los procesos de salida de agua y dióxido de carbono en la descomposición térmica de carbonatos básicos de níquel y de cobalto, y demostrar la ventaja de la espectrometría de masa con respecto al análisis termogravimétrico para individualizar la cinética de procesos complejos de descomposición térmica, cuando las reacciones ocurren simultáneamente y de forma competitiva en un intervalo de temperatura.

MÉTODOS Y EXPERIMENTOS

Para seleccionar el modelo más probable en cada transformación, se utilizó el método de Jerez *et al.* (1987), basado en la expresión (3):

$$\frac{\Delta(\ln(d\alpha/dT)) - \Delta(\ln f(\alpha))}{\Delta(\ln(1-\alpha))} = -\frac{E}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\ln(1-\alpha))} \quad (3)$$

Donde E es la energía de activación de la transformación en J/K; R , la constante universal de los gases en J/mol.K; T , la temperatura en Kelvin; α , el grado de transformación de la sustancia y $f(\alpha)$, la función diferencial que describe el modelo cinético.

El método de Jerez fue probado por Romero (1991) como el más poderoso entre los métodos diferenciales para determinar el modelo más probable, y ha sido utilizado ampliamente en investigaciones cinéticas (Romero & Llopiz 1988, 1993, 1996, 2000; Pons 2000; Garrido 2003; Quesada 2004), entre otros.

Se usó además el método diferencial de Achar *et al.* (1966) para calcular los parámetros cinéticos a partir de los modelos más probables seleccionados con el primer método. Se basa en la expresión:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Donde A es el factor pre-exponencial de Arrhenius en s^{-1} y β , la velocidad de calentamiento impuesta a la muestra, en K/s. Se utilizan las expresiones analíticas $f(\alpha)$ de 27 modelos recopilados y verificados en su correspondencia (Romero 1991, 2004) con la función integral $g(\alpha)$ de acuerdo a su definición.

Para el desarrollo del trabajo se utilizó el carbonato básico de níquel (II) anhidro: $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$, el carbonato básico de cobalto (II) anhidro: $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2$ y el carbonato de calcio $CaCO_3$, todos reactivos puros de la Carlo Erba.

Las mediciones se efectuaron en un Leybold Quadruvac 200 de sensor cuadrupolo acoplado a un sistema de vacío, donde el portamuestra se calienta por un horno Chesa controlado por una microcomputadora Rockwell AIM-65, a velocidades de calentamiento de 3,5 grados /min. Se llevó a cabo el monitoreo de las intensidades de corrientes iónicas para relaciones m/e constantes de 18 y 44 con el objetivo de seguir los iones $(H_2O)^+$ y $(CO_2)^+$, respectivamente, en la descomposición térmica de las muestras de carbonatos de níquel y de

cobalto. En la muestra de carbonato de calcio se monitoreó la corriente iónica para la relación m/e igual a 44, para seguir el $(\text{CO}_2)^+$.

Para comparar los resultados, la descomposición térmica de las muestras se llevó a cabo además por TG al aire hasta 1 273 K, en un Derivatógrafo Q-1500 D de la firma MOM de registrador gráfico. Se utilizó masa de muestra de $(0,090 \pm 0,001)$ g con sensibilidad para TG de 50 mg, velocidades de calentamiento de 3,5 y 20 grados/min.

A partir de las curvas de I en función de T de la descomposición térmica se determinaron los valores de α y T para realizar los cálculos cinéticos por EM.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En las curvas TG (Figura 1), obtenidas para la descomposición al aire de los carbonatos, se observa que todos presentan un solo paso de disminución de masa, aunque en los carbonatos básicos de níquel y de cobalto se desprende de las muestras agua y dióxido de carbono en forma de productos gaseosos.

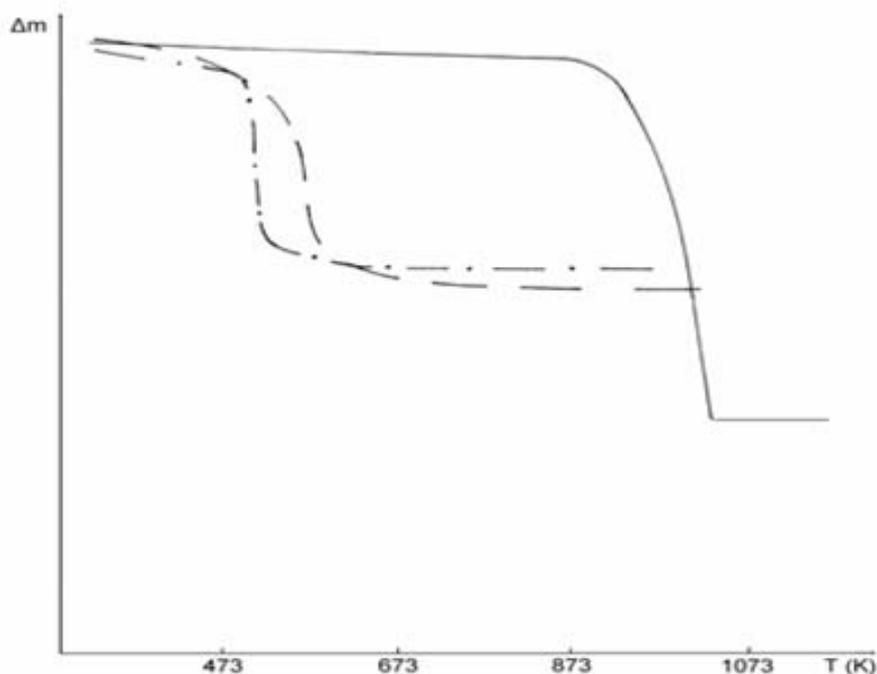


Figura 1. Curvas TG de la descomposición térmica al aire. CaCO_3 _____, Carbonato básico de níquel _ _ _ Carbonato básico de cobalto _

Carbonato de calcio

En la curva de intensidad de corriente iónica $I - T$ obtenida por el seguimiento del ión $(CO_2)^+$ en la descomposición térmica al vacío del carbonato de calcio (Figura 2) se observa un único máximo a los 713 K, efecto que se corresponde con el único escalón observado en la curva TG de disminución de masa debido a la salida de dióxido de carbono de la muestra.

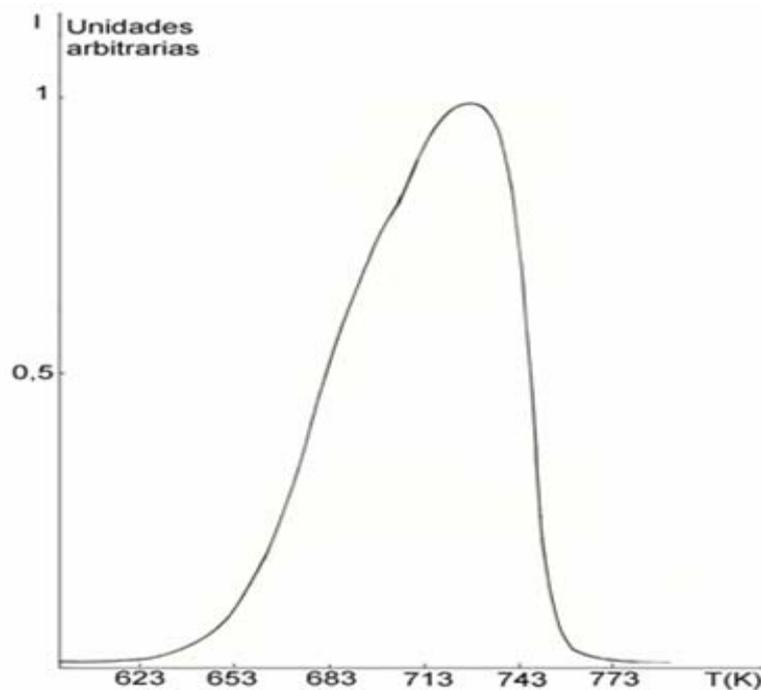


Figura 2. Curva de intensidad de corriente iónica $(CO_2)^+$ del carbonato de calcio.

Los cálculos efectuados empleando los datos experimentales, tanto por TG al aire como por EM, indican que la descomposición térmica de la muestra, donde ocurre solamente la salida del dióxido de carbono - $CaCO_3 (s) \rightarrow CaO (s) + CO_2 (g)$ - tiene lugar por el modelo difusivo unidimensional D, descrito por las funciones, de acuerdo a Šestak (1984):

$$f(\alpha) = 1/\alpha \quad (5)$$

$$g(\alpha) = \alpha^2/2 \quad (6)$$

Donde el paso limitante es la difusión del CO₂ a través de la capa del óxido en formación.

Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos fueron los siguientes:

	E	A
TG	419, 5 ± 22,3 kJ/mol	3,5 x 10 ¹⁹ s ⁻¹
EM	383, 1 ± 7,3 kJ/mol	2,4 x 10 ¹⁹ s ⁻¹

Los resultados de ambas técnicas para la salida del CO₂ de la muestra no difieren significativamente si se tiene en cuenta que los parámetros cinéticos de las reacciones al estado sólido (Roduit, 1996) no pueden ser tratados como propiedades intrínsecas del compuesto investigado, debido a que ellos pueden cambiar en dependencia de las condiciones experimentales.

Los valores obtenidos en esta investigación son elevados respecto a los reportados por Guler *et al.* (1982); Blečič & Živkovič (1983) para TG al aire y por Price *et al.* (1985) para EM, pero en esos trabajos son otras las condiciones experimentales y la procedencia de la muestra. Guler *et al.* (1982) desarrollan el estudio con una muestra de CaCO₃ finamente granulada, en la forma de piedra caliza, procedente de Cawdor Quarry de la Dervyshire Stone Co. Ltd, mientras que Price *et al.* (1985) utilizan el CaCO₃ reactivo BDH en fracciones de 30-60 μm. Los altos valores de los parámetros cinéticos también pueden ser atribuidos, según Blečič y Živkovič (1983), a la transferencia del calor en la muestra durante el calentamiento.

Se puede concluir que cuando ocurre una sola reacción en la transformación de la muestra, debido a la salida de un único producto gaseoso, los valores de los parámetros cinéticos calculados por estas dos técnicas no deben diferenciarse notablemente.

Lo anterior puede generalizarse a otras técnicas de análisis térmico ya que para una misma etapa de la transformación, estudiada a partir de datos obtenidos por TG, Termogravimetría Diferencial (TGD), y Análisis Térmico Diferencial (ATD), en las condiciones del registro de cada experimento se obtienen resultados coincidentes para el estudio cinético (Romero 1991, Romero & LLópez 1993).

Carbonato básico de níquel (II) anhidro: $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni(OH)}_2$ (s)

De la curva I - T de la Figura 3 se observa que aunque la salida del H_2O y del CO_2 tiene lugar simultáneamente en el intervalo de temperatura 342 - 517 K, ello no ocurre como un único proceso, sino que tienen lugar reacciones con cinéticas diferentes.

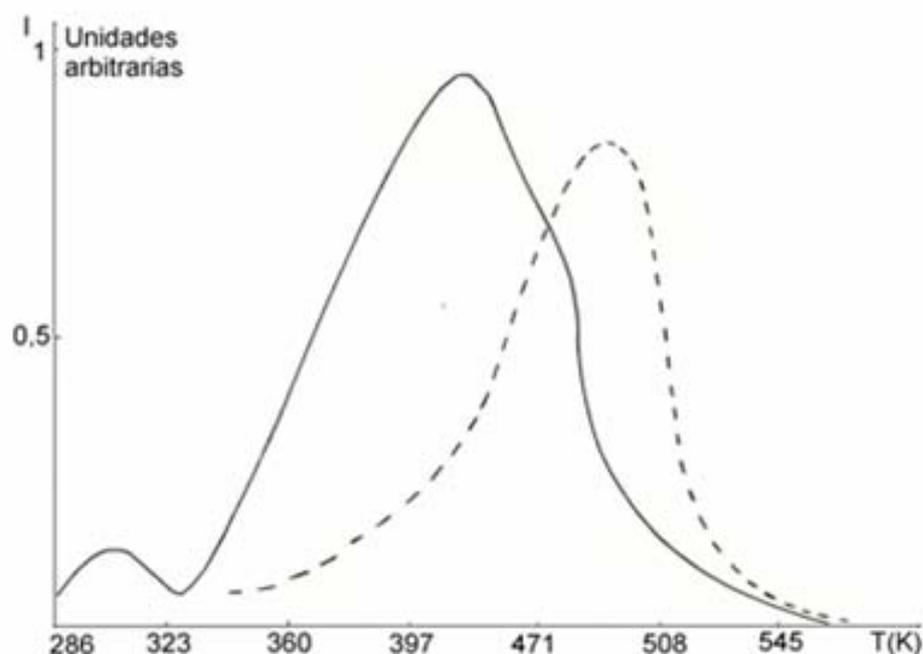


Figura 3. Curvas de intensidad de corriente iónica del carbonato básico de níquel $(\text{H}_2\text{O})^+$ — y $(\text{CO}_2)^+$ - - - -

La curva correspondiente a la salida de agua muestra un pequeño efecto a 308 K, y uno importante a los 405 K, lo cual permite afirmar, si se tiene en cuenta la composición de la muestra y que las condiciones experimentales de vacío desplazan hacia temperaturas más bajas el desprendimiento de los gases analizados, que la salida de agua formada a partir del grupo hidroxílico se desprende de la muestra en dos etapas, incluidas en la reacción:



Termodinámicamente, el agua tiene oportunidad de salir tempranamente a temperatura más baja, pero este proceso se retarda cuando aparecen condiciones para la salida del CO_2 (Figura 3) y sólo a mayor temperatura se completa la segunda etapa de salida de agua.

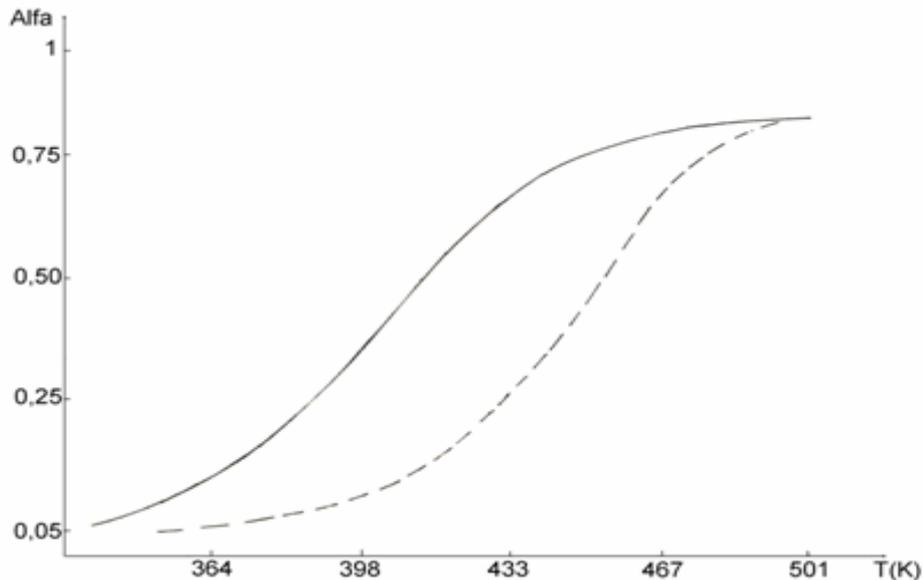


Figura 4. Curva α - T del carbonato básico de Níquel obtenida por EM
 m/e = 18 _____ , m/e = 44 _ _ _ _

La curva α - T obtenida por EM para la salida del agua (Figura 4) tiene característica sigmoide, con un período de inducción relativamente corto. Los cálculos cinéticos permitieron concluir que este proceso ocurre de acuerdo al modelo difusivo D5, que describe una difusión con actividad decreciente del reaccionante donde el paso limitante es la velocidad de la difusión del producto gaseoso a través de la capa de producto sólido en formación, con una energía de activación $E = 105 \text{ kJ/mol}$ y factor pre-exponencial $A = 2, 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Las funciones que describen este modelo (Šestak 1984) son las siguientes:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^{4/3} ((1-\alpha)^{-1/3}-1)^{-1} \quad (8)$$

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

El desprendimiento del CO_2 de acuerdo a la reacción (10) presenta la curva α - T (Figura 4), que muestra un largo período acelerador hasta alcanzar un máximo a 465 K ($\alpha_{\text{max}} = 0, 623$)



Los parámetros cinéticos de esta transformación calculados en el intervalo de temperatura 351 - 513 K resultaron:

$E = 158,2 \pm 0,7 \text{ kJ/mol}$ y $A = 3,74 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ y ocurre también por el modelo D5 descrito por las ecuaciones (8) y (9).

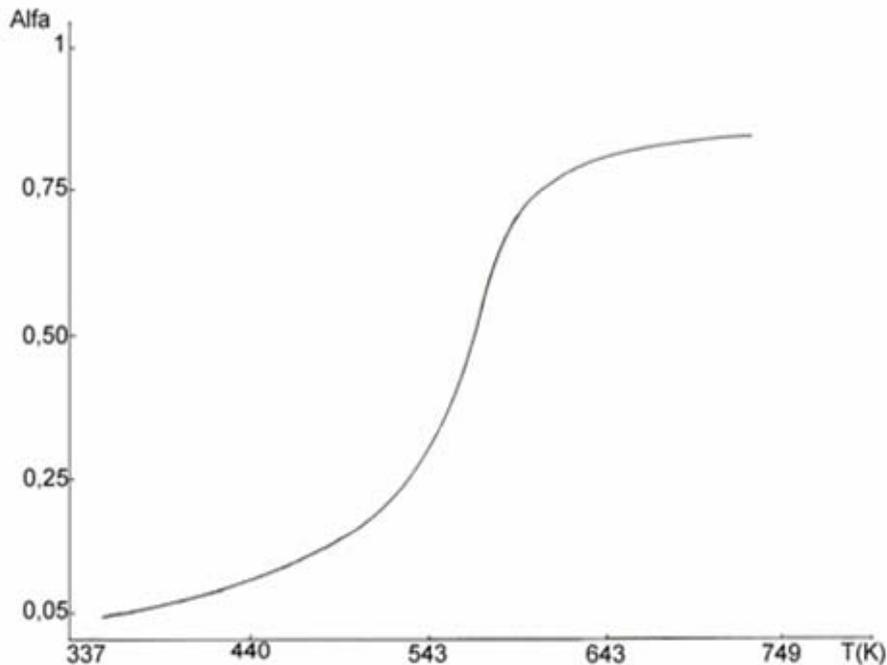


Figura 5. Curva $\alpha - T$ obtenida por TG al aire del carbonato básico de níquel.

La curva $\alpha - T$ de la Figura 5, obtenida a partir del único escalón de disminución de masa, observado por TG convencional, podría sugerir erróneamente que ocurre un proceso único en la descomposición térmica de la sustancia, pero -como se evidenció por EM- ocurren dos procesos con parámetros cinéticos diferentes.

Los resultados cinéticos a partir de los datos TG, que no puede discriminar la ocurrencia simultánea de los procesos, indicaron una transformación con valores de $E = 88,5 \text{ kJ/mol}$ y $A = 5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, valores muy diferentes a los calculados en la individualización de las dos reacciones por EM.

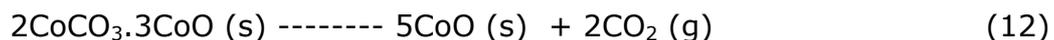
Pudiera parecer contradictorio que por TG se hayan obtenido valores de parámetros cinéticos menores que en el caso de la experimentación con EM, donde se han discriminado realmente los dos procesos; sin embargo, en amplio estudio realizado (Romero 1991) con distintas muestras de carbonatos básicos de níquel, empleando diferentes

técnicas de análisis térmico, a varias velocidades de calentamiento y con diferentes métodos de procesamiento de datos se obtuvo, para la tercera etapa de la descomposición -correspondiente al desprendimiento de dióxido de carbono y parte de agua- valores bajos de parámetros cinéticos como resultantes de procesos simultáneos.

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

Los máximos de salida de agua y dióxido de carbono fueron localizados en el espectro barrido entre $m/e = 18$ y $m/e = 44$, a las temperaturas de 432 y 483 K, respectivamente, lo que evidencia que -al igual que en el caso anterior- la evolución del H_2O y del CO_2 aunque ocurren simultáneamente en el intervalo de temperatura 364 – 530 K, no es un proceso único, sino que realmente son dos reacciones de cinéticas diferentes.

En la curva **I - T** de ambos iones (Figura 6) se observa que la correspondiente a $m/e = 18$: $(\text{H}_2\text{O})^+$ presenta dos máximos, el primero a 397, 25 K ($\alpha_{\text{max}} = 0,136$) y otro mayor a 432, 25 K ($\alpha_{\text{max}} = 0,462$). La curva de intensidad de corriente iónica $m/e = 44$: $(\text{CO}_2)^+$, exhibe un cambio brusco de pendiente en el período de aceleración alrededor de 432 K y luego presenta el máximo a los 483 K ($\alpha_{\text{max}} = 0,695$). La primera de estas temperaturas coincide con el segundo máximo en el proceso de salida de agua. La forma de estas curvas de intensidad de corriente iónica denota la gran influencia que cada uno de los procesos ejerce sobre el otro. Ellas sugieren que la salida de agua ocurre en dos etapas incluidas en la reacción (11) y que antes de completarse la primera de éstas, comienza a expulsarse el CO_2 (reacción 12).



Ambos procesos se retardan mutuamente de modo que el segundo máximo en la curva de salida de agua se corresponde con un cambio de pendiente en el desprendimiento de CO_2 .

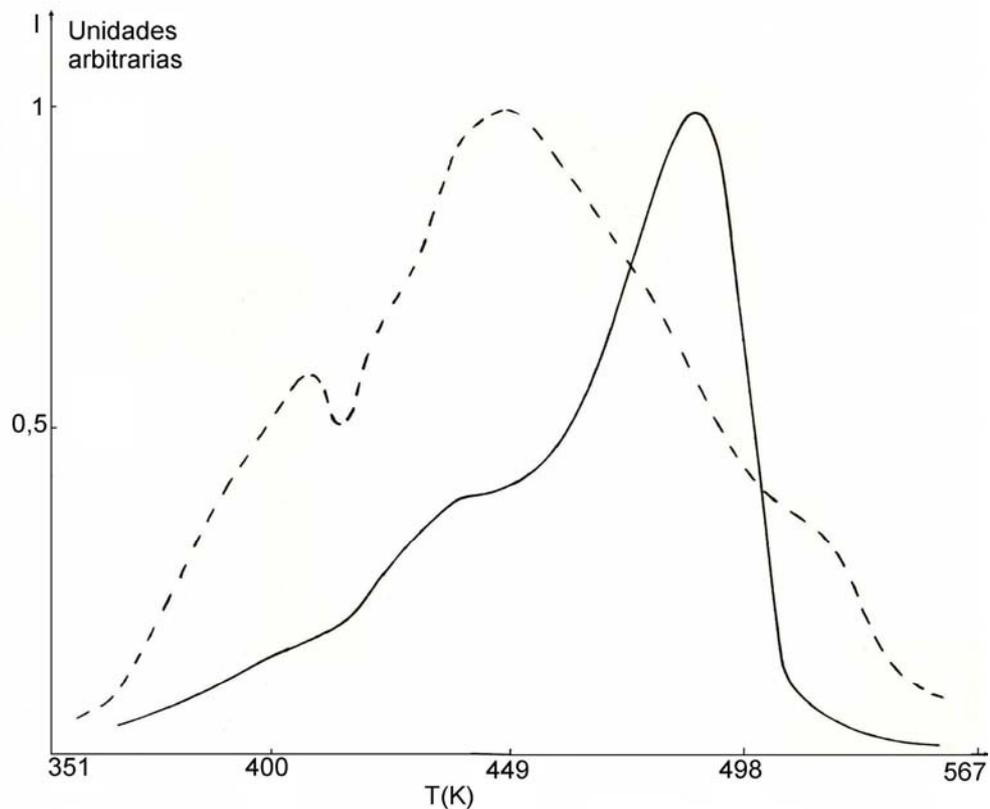


Figura 6. Curvas de intensidad de corriente iónica del carbonato básico de cobalto $(\text{H}_2\text{O})^+$ - - - - y $(\text{CO}_2)^+$ _____

Los resultados cinéticos por EM son los siguientes:

Salida del agua:

T (K)	ModeloE	(kJ/mol)	A (s^{-1})
358 - 512	D5	144 ± 1	$7,3 \times 10^{13}$

Salida de CO_2 :

T (K)	ModeloE	(kJ/mol)	A (s^{-1})
367 - 539	D5	174 ± 1	$2,9 \times 10^{16}$

En ambos procesos de salida de los productos gaseosos se pone de manifiesto el modelo D5, difusión con actividad decreciente del reactante, al igual que ocurre para el carbonato básico de níquel, aunque cabe destacar que para el carbonato básico de cobalto los valores de energía de activación y factor pre-exponencial son más altos, tanto para la salida de agua como para la de dióxido de carbono.

En las curvas $\alpha - T$ de la descomposición térmica en todo el intervalo de temperatura (Figura 7) obtenidas por EM, se puede observar que los periodos de inducción y de aceleración de la reacción se solapan en el caso de la salida de agua, mientras que en la salida del CO_2 el periodo de inducción es más extenso.

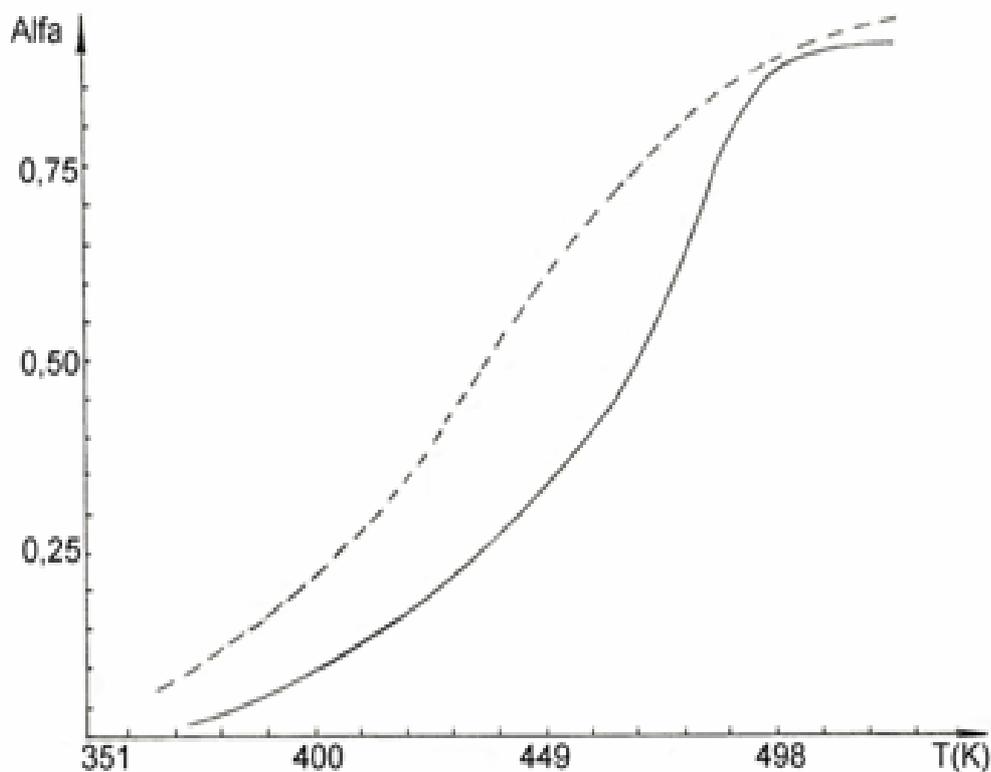


Figura 7. Curva $\alpha - T$ del carbonato básico de cobalto obtenida por EM
 $m/e = 18$ _ _ _ $m/e = 44$ ____.

El análisis cinético a partir de la curva $\alpha - T$ (Figura 8) obtenida por el único escalón de disminución de masa registrado en TG, por la cual, como se planteó anteriormente, no se puede discriminar la superposición de los dos procesos, conduce a los valores de $E = 103 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ y de $A = 2,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, valores muy diferentes a los obtenidos para las reacciones individuales por EM, aunque el modelo más probable determinado es el mismo: D5.

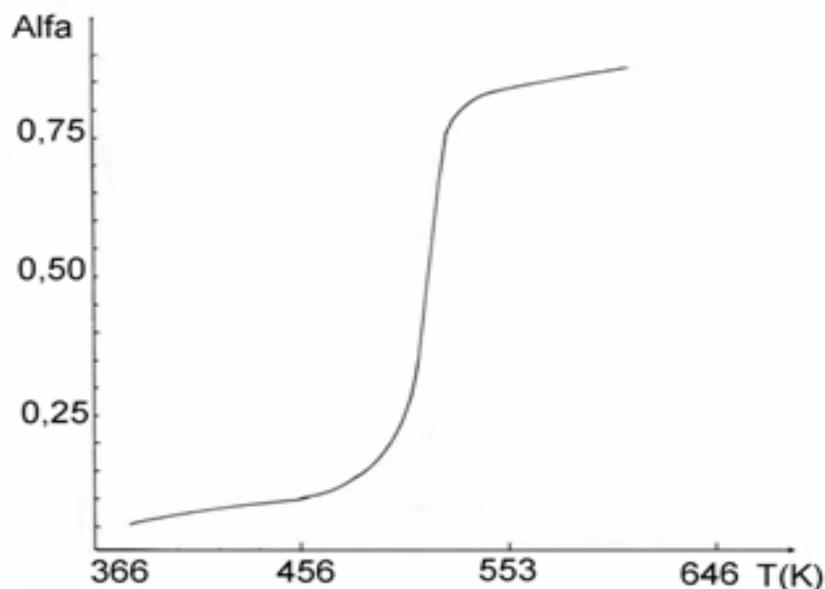


Figura 8. Curva α -T obtenida por TG al aire del carbonato básico de cobalto.

Aquí se presenta de nuevo la característica de que los valores de los parámetros cinéticos toman valores menores que los que se obtienen en los procesos discriminados por EM, aunque en menor medida que en el caso del carbonato básico de níquel.

Al comparar el largo intervalo de temperatura sobre el cual se extienden las curvas α - T correspondientes a los experimentos TG (Figuras 5 y 8), hasta alrededor de los 700 K, con el relativamente corto intervalo de temperatura de dichas descomposiciones para los de EM (Figuras 4 y 7) se evidencia que las condiciones de vacío en que se realizan estos últimos, desplaza hacia temperaturas más bajas el desprendimiento de los gases que se analizan, pero la comparación es válida para demostrar la necesidad de individualizar el estudio de reacciones simultáneas por cuanto cada una puede seguir su propia cinética con parámetros muy diferentes.

CONCLUSIONES

Se demostró la ventaja de la EM para individualizar la cinética de reacciones que ocurren simultáneamente y de forma competitiva en un intervalo de temperatura, lo cual es imposible por TG convencional donde se presenta un único paso de pérdida de masa para las transformaciones.

Se calcularon los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de los tres carbonatos y se observó en el caso del carbonato de calcio la semejanza entre los resultados de las dos técnicas en cuanto a modelo y parámetros cinéticos, debido a la ocurrencia de un único proceso durante la transformación de la muestra.

En el caso de los carbonatos básicos de níquel y de cobalto, los valores de los parámetros calculados responden a las reacciones individualizadas para las salidas de H₂O y CO₂ discriminadas por EM, y resultaron muy diferentes a los calculados por TG, aunque el modelo cinético determinado resultó igual por ambas técnicas.

REFERENCIAS

- ACHAR, B. N.; BRINDLEY, G.W.; SHARP, J.H. 1966. Kinetics of solids. Proc. Int. Clay. Conf. Jerusalem I.
- BENCZE, L. & POPOVIČ, A. 2008. Knudsen effusion mass spectrometric determination of mixing thermodynamic data of liquid Ag-In-Sn alloy. *International Journal of Mass Spectrometry*. 270: 139-155.
- BENCZE, L.; MILAČIČ, R.; JAČIMOVIČ, R.; ŽIGON, D.; MÁTYÁS, L. & POPOVIČ, A. 2010. Knudsen effusion mass spectrometric determination of mixing thermodynamic data of liquid Al-Cu-Sn alloy. *International Journal of Mass Spectrometry* 289 :11-29.
- BLEČIČ, D. & ŽIVKOVIČ, Ž. D. 1983. A new method for determination of reaction kinetics from DTA and TG curves. Part II. Application of the method to the thermal decomposition of carbonates. *Thermochimica Acta* 60 :69-76.
- CHATAIN, S.; LAROUSSE, B.; MAILLAULT, C.; GUENEAU, C. & CHATILLOU, C. 2008. Thermodynamic activity measurements of iron in Fe-Zr alloys by high temperature mass spectrometry. *Journal of Alloys and compounds* 457 :157-163.
- DECHAMPS, N.; FLAMMANG, R.; BOULVIN, M.; LAMOTE, L.; GERBAUX, P.; NAM, P.C. & NGUYEN, M.T. 2008. Ion/molecule reactions involving ionized toluene or ionized methyl benzoate and neutral methyl isocyanide. *International Journal of Mass Spectrometry* 270 :101-110.
- DOLLIMORE, D.; GUPTA, J.P. & TAYLOR, T. J. 1979. Simultaneous thermal / mass spectral investigation of ammonium exchanged zirconium

- phosphates and zirconium arsenates. *Thermochimica Acta* 31 :357-364.
- DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J. 1981. The mass spectrometry and thermogravimetric determination of rising temperatures kinetic parameters for the solid state decompositions of nickel nitrate hexahidrate. *Thermochimica Acta* 51 :269-276.
- DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A. & TAYLOR, T. J. 1984. Mass spectrometric evolved gas analysys -an overview. *Thermochimica Acta* 75: 59-69.
- DOLLIMORE, D.; GUPTA, J.P. & TAYLOR, T. J. 1985. Degradation sudies on nickel nitrate hexahidrate. Part 2 Evolved gas analysis. *Thermochimica Acta* 91: 287-297.
- GAMBINI, A. & DUTKOWZKI, J. 2007. Automated reduction and interpretation of multidimensional mass spectra for analysis of complex peptide mixtures. *International Journal of Mass Spectrometry*. Vol. 260: 20-30.
- GARRIDO, M. 2003. Precipitación de sulfuros de cobalto y níquel a partir de soluciones carbonato amoniacaes. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. (Tesis Doctoral) 106 p.
- GULER, C.; DOLLIMORE, D. & HEAL, G. R. 1982. The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonate alone and in the presence of some clays using rising temperature technique. *Thermochimica Acta* 54 :187-199.
- HIRAI, M. & YAMAMOTO, H. 1998. Gas evolution behaviour during thermal decomposition of basic nickel carbonate. *Journal Mass Spectrometry Society Japan* 46(4):296-298.
- JEREZ, A.; RAMOS, E.; GAITAN, M. & VEIGA, M. L. 1987. A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids. *Thermochimica Acta* 115: 175-180.
- KAPOSI, O.; POPOVIC, A.; MARSEL J.; 1979. High temperatures mass spectrometric investigation of tungsten-bromine and tungsten-bromine-oxygen systems. *Annales Univer. Sci. Budapest Separatum. Sectio Chimica. Tomus XV* :75-94
- KAPOSI, O. & RIEDEL, M. 1976. Mass spectrometric determination of electrochemical data of CHBr_3 and CBr_4 by study of their electron impact and heterogeneous pirolytic decompositions. *Acta Chimica* 89: 221-244.

- KAPOSI, O.; POPOVIC, A. & MARSEL, M. 1977. High temperature mass spectrometric studies of tungsten bromides and oxybromides. *Journal Inorganic Chemistry* 39 :1809-1815.
- MARTINEZ, L. & YOUSIF, F.B. 2006. Formation of O^{2+} in collisions between O^+ ions and N_2 molecules. *International Journal of Mass Spectrometry* 248 :25-28.
- MATERAZI, S.; GENTILI, A. & CURINI, R. 2006. Talanta. Applications of evolved gas analysis. Part 2. *EGA by mass spectrometry* 69 :781-794.
- NICO, M. & NIBBERING, M. 2009. Field ionization kinetics in Mass Spectrometry. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 599-607
- PECK, D-H; MILLER, M. & HILPERT, K. 2001. Vaporization and thermodynamics of $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ investigated by Knudsen effusion mass spectrometry. *Solid State Ionics* 143 :341-400.
- PONS, J. A. 2000. Obtención de productos refractarios para la fundición a partir de las dunitas serpentizadas de la región de Moa, Zona Merceditas y Amores. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa. [Tesis Doctoral] 140 p.
- POPOVIČ, A. 1979. Mass spectrometric investigation of reaction between tungsten and bromine at high temperature. 1979. *Journal Inorganic Nuclear Chemistry* 41 :1289-1294.
- PRICE, D.; FATEMI, N. S.; DOLLIMORE, D. & WHITEHEAD, R. 1980. Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part 1. Methods. Calcium oxalates decomposition. *Thermochimica Acta* 42 :323-332.
- PRICE, D.; FATEMI, N. S.; DOLLIMORE, D. & WHITEHEAD, R. 1985. Mass spectrometric determination of kinetic parameters for solid state decomposition reactions. Part 2. Calcium carbonate. *Thermochimica Acta* 94 :313-322.
- QUESADA, O. 2004. Contribución al aprovechamiento integral del mineral baritina. IMRE, Universidad de La Habana. Ciudad de La Habana [Tesis Doctoral] 140 p.
- RODUIT, B. 1996. Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Projects-numerical techniques and kinetics of solid state processes. *Thermochimica Acta* 355 :171-180.
- ROMERO, M. M. & LLÓPIZ J. C. 1988. La generalización de la ecuación de

- Kissinger y el cálculo del factor pre-exponencial. *Revista Cubana de Química* 3 :47-55.
- ROMERO, M. M.; LLÓPIZ, J. C.; JEREZ, A.; PICO, C. & VEIGA, M. L. 1989. Kinetic study by mass spectrometry and the calculation of the enthalpy of decomposition of basic nickel carbonate. *Thermochimica Acta* 152: 329-334.
- ROMERO, M. M. 1991. Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria níquelífera. IMRE, Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana [Tesis Doctoral] 139 p.
- ROMERO, M. M. & LLÓPIZ, J. C. 1993. Estudio de la descomposición térmica del sulfuro de níquel más cobalto industrial. *Minería y Geología* X (1) :49-52.
- ROMERO, M. M. & LLÓPIZ, J. C. 1996. Cinética de la descomposición térmica del carbonato básico de níquel industrial. *Minería y Geología* XIII (3): 61-67.
- ROMERO, M. M. & LLÓPIZ, J. C. 2000. Investigación cinética de óxidos no estequiométricos de níquel por reducción termoprogramada. *Minería y Geología* XVII (3-4) :39-45
- ROMERO, M. M. 2004. Expresiones analíticas de los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada en la ecuación generalizada de Kissinger. *Minería y Geología* XX (3-4) :78-86
- ŠESTAK, J. 1984. Thermophysical property of solids: their measurements and theoretical thermal analysis. Editorial Academia, Praga. 534 p.
- WHITE, R. L. 2009. Isoconversion effective activation energies derived from repetitive injection fast gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 287 :128-133.

María Magdalena Romero Ramírez
Doctora en Ciencias Químicas.
Profesora Titular del Departamento de Física.
Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Cuba.

mmromero@ismm.edu.cu

Julio César Llopiz Yurell
Doctor en Ciencias Químicas.
Profesor Titular. Instituto de Materiales y Reactivos para la
Electrónica. Universidad de La Habana, Cuba.

jcllopiz@imre.oc.uh.cu