

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA

Gaviría J.P.<sup>a</sup>, Quattrini D.<sup>a</sup>, Fouga G.<sup>b</sup>, Bohé A.<sup>b</sup>, Pasquevich D.<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo km 9,5 (8400) S. C. De Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – Centro Atómico Bariloche  
[gaviriaj@cab.cnea.gov.ar](mailto:gaviriaj@cab.cnea.gov.ar), [quattrin@cab.cnea.gov.ar](mailto:quattrin@cab.cnea.gov.ar), [fouga@cab.cnea.gov.ar](mailto:fouga@cab.cnea.gov.ar), [bohe@cab.cnea.gov.ar](mailto:bohe@cab.cnea.gov.ar), [pasquev@cab.cnea.gov.ar](mailto:pasquev@cab.cnea.gov.ar)

La cromatografía gaseosa (CG) se presenta como una herramienta muy útil para seguir el curso de una reacción química. En el presente trabajo se evalúa la utilización de esta técnica para el estudio de la cinética en la descomposición térmica del carbonato de calcio. Una de las ventajas que presenta este método es la posibilidad de caracterizar y cuantificar *in-situ* productos gaseosos durante análisis isotérmicos para la obtención de los parámetros cinéticos. Por otra parte la técnica es sencilla y con buena sensibilidad para la determinación de pequeñas cantidades de producto. Conjuntamente, se realizaron estudios complementarios por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), medición de área específica y tamaño de partícula para relacionar diferencias morfológicas y microestructurales con el comportamiento cinético. En este trabajo se presenta además un estudio comparativo de la cinética de descomposición de un carbonato de calcio mineral (calcita) frente a la de un reactivo analítico.

**Palabras claves:** Cromatografía gaseosa, carbonato de calcio, descomposición térmica, cinética química.

### 1. INTRODUCCIÓN

El  $\text{CaCO}_3$  es un mineral muy abundante en la naturaleza. Se utiliza en gran escala como aditivo en la manufactura de materiales de construcción tales como cementos, yeso, etc.

La cinética y mecanismo de reacción en la descomposición térmica del carbonato de calcio han sido ampliamente estudiados usualmente mediante técnicas termogravimétricas [1-4]. En el presente trabajo se evalúa la utilización de la cromatografía gaseosa para seguir el curso de la reacción de descomposición térmica del carbonato de calcio.

Entre las ventajas que presenta este método está la posibilidad de caracterizar y cuantificar *in-situ* productos gaseosos acoplado a la salida del horno de reacción un cromatógrafo de gases, como así también disponer de un sistema para efectuar análisis isotérmicos que permite la obtención de los parámetros cinéticos. Esta metodología de análisis puede ser aplicada a sistemas más complejos, que involucren la formación de diferentes productos gaseosos, permitiendo una medición simultánea de ellos ya sean productos o intermediarios de la reacción.

A la temperatura de 700-750°C los únicos productos de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  son  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  [5]. De acuerdo a estos autores los tres procesos que estarían involucrados en el control de la velocidad de la reacción son: a) la transferencia de calor hasta la superficie de la partícula y posteriormente a través de la capa de  $\text{CaO}$  que se está formando para llegar hasta la interfase de la reacción; b) la transferencia de masa del  $\text{CO}_2$  liberado en la zona de reacción a través de la

capa de producto; c) la reacción química propiamente dicha. Para poder determinar los parámetros cinéticos intrínsecos a la reacción química es necesario que no haya control difusional y que la reacción se encuentre bajo control químico, para ello se analizó la influencia del caudal del gas de arrastre en el reactor sobre estas variables.

Cambios en la morfología o microestructura del carbonato de calcio afectan en diferente grado a la cinética de la reacción de descomposición [6-7]. Para reducir, en lo posible, la influencia de esas variables en la comparación de los distintos carbonatos se molieron y tamizaron las muestras. También se realizaron estudios complementarios por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, análisis de área específica y tamaño de partícula.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1 Morfología y microestructura de los materiales de partida

Los materiales utilizados fueron un  $\text{CaCO}_3$  Mallinckrodt grado analítico y una muestra de calcita procedente de la provincia de Neuquén, Argentina. Se molieron y tamizaron ambas muestras separando la fracción que pasa por malla 325 (ASTM). Se midieron las distribuciones de los tamaños de partícula por difracción láser. Se determinó área específica BET, y se comparó la microestructura de ambos materiales utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Los reactivos y productos también fueron analizados por difracción de rayos X (DRX).

## 2.2 Cromatografía gaseosa

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo bajo condiciones isotérmicas a temperaturas de 700°C, 725°C y 750°C (se controló la temperatura directamente dentro del horno). Se utilizaron diferentes caudales de nitrógeno entre 20 y 500 ml/min como gas de arrastre. El análisis cromatográfico se realizó en línea conectando a la salida del horno un cromatógrafo gaseoso SRI 8610 C. La inyección se hizo a través de una válvula multipuerto con un loop de 1 ml. Se usó helio a 10 ml/min como carrier, columna de silica gel a una temperatura de 80°C, detector TCD a una temperatura de 100°C y una corriente de 167 mA. Para la calibración se utilizó CO<sub>2</sub> puro. Dado que el cambio de caudal modifica la presión en el loop [8] se calibró para cada caudal corrigiendo de esta manera la dilución en el gas de arrastre debido al cambio de caudal. Se tomaron muestra cada 5 minutos. Finalmente se calculó la concentración de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> (en ppm) corregida a los diferentes caudales. Tomando el tiempo de residencia en el loop de la válvula de carga permite calcular la concentración de CO<sub>2</sub>/s y obtener las velocidades instantáneas a distintos tiempos de reacción. Se determinaron las pérdidas de masa totales luego de completada la reacción utilizando una balanza con una sensibilidad de 0,01 mg.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Morfología y microestructura de los materiales de partida

Los tamaños de partículas de las fracciones que pasan por malla 325 fueron 18 µm para el analítico frente a 22 µm para el mineral, con una distribución más estrecha para el primero. Los resultados de áreas específicas (BET) para el mineral y analítico fueron: 3 y 0,5 cm<sup>2</sup>/g respectivamente.

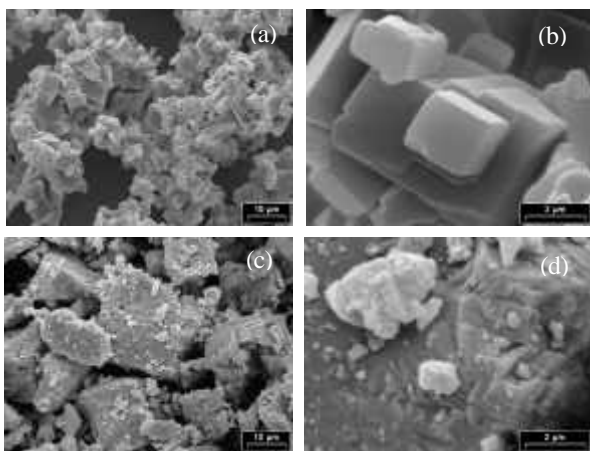


Figura 1: Micrografías SEM de CaCO<sub>3</sub>. a) analítico 1620x; b) analítico 13000x; c) mineral. 1620x; d) mineral 13000x.

La morfología del CaCO<sub>3</sub> analítico observada al SEM (Fig. 1a-b) presenta una distribución de tamaño de partícula homogéneo y hábito romboédrico. Las partículas poseen caras lisas y no se observan fracturas ni rugosidad. En el mineral (Fig. 1c-d) se observa una distribución irregular en tamaño. Las partículas presentan superficies con fracturas y mayor rugosidad justificando que el área específica sea mayor.

El CaCO<sub>3</sub> analítico presenta un difractograma de rayos X típico para CaCO<sub>3</sub> (Fig. 2a). En el mineral se observan impurezas identificadas como SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O y CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O. En este caso la CG presentaría una ventaja frente a la termogravimetría dado que se cuantifica solamente la cantidad de CO<sub>2</sub> producido y no la pérdida de masa total (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), si bien en este caso en particular las temperaturas de descomposición y deshidratación son diferentes.

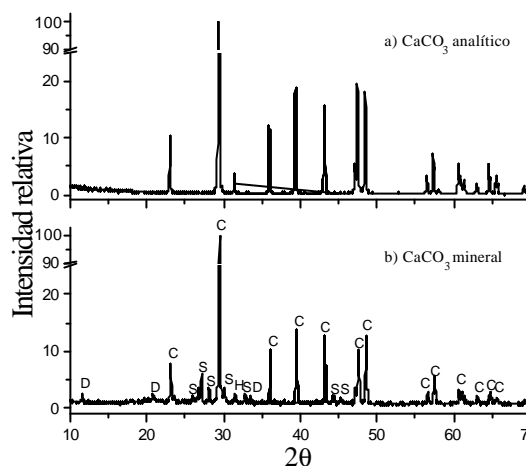


Figura 2. Difractogramas de los reactivos de partida. a) analítico; b) mineral. C: CaCO<sub>3</sub>; D: CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; H: CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O; S: SrSO<sub>4</sub>

Las pérdidas de masa al finalizar la descomposición fueron de 43,8% y 38,1% para el CaCO<sub>3</sub> analítico y mineral, respectivamente.

### 3.2 Cromatografía gaseosa

Dado que los tiempos de permanencia en el loop de carga para los caudales utilizados son muy pequeños frente a los tiempos tomados cada 5 minutos en todos los análisis, las concentraciones de CO<sub>2</sub>/s calculadas se consideraron como velocidades instantáneas.

Se eligió la temperatura de 725°C dado que a esta temperatura la velocidad de descomposición es adecuada como para obtener una buena señal en el cromatógrafo con todos los caudales estudiados y además el tiempo total de descomposición fue de aproximadamente 50-70 min, suficiente como para obtener una buena cantidad de puntos para la determinación de los gráficos de velocidad vs tiempo. Por ejemplo, a la temperatura de 700°C y con un caudal de 388 ml/min la señal de CO<sub>2</sub> no fue detectable pese a que se verificó una descomposición total luego de 2 horas de tratamiento. En ese caso debería haberse estudiado a caudales menores para

detectar señal, pero no entran en los rangos de caudales que se utilizaron en este estudio.

Las determinaciones de la concentración de CO<sub>2</sub> se realizaron cada 5 min. Los tiempos de retención en la columna de sílica gel son de aproximadamente 2,60 minutos. Usando otro tipo de columna se pueden tener tiempos de retención menores lo que permitiría obtener mayor cantidad de determinaciones.

En la Figura 3 se muestran los gráficos de velocidad en función del tiempo de reacción a diferentes caudales de gas de arrastre. Como es de esperar las velocidades disminuyen con el avance de la reacción. En ambos casos por encima de 125 ml/min la reacción se encuentra en control químico o mixto dado que al aumentar el caudal la curva de velocidad no se modifica. A 20 ml/min la velocidad a diferentes tiempos es menor, la reacción es más lenta y probablemente se encuentre en un control difusional.

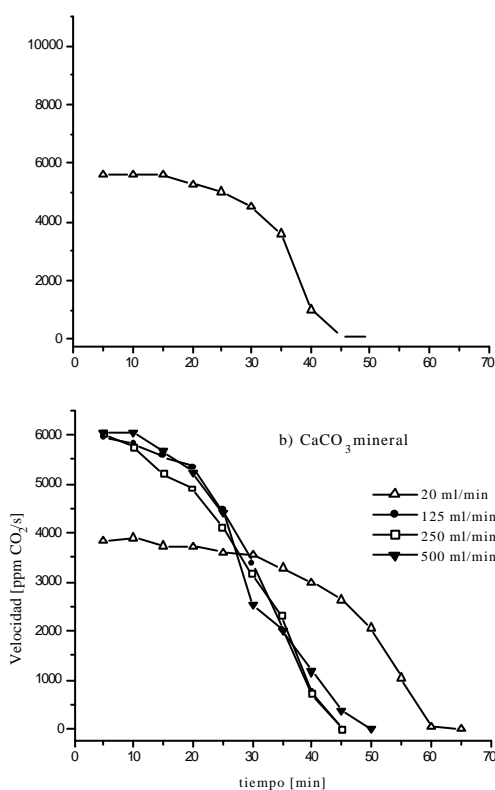


Figura 3. Velocidad de descomposición del CaCO<sub>3</sub> vs tiempo de reacción a distintos caudales de gas de arrastre. a) analítico; b) mineral.

Comparando las curvas de descomposición para el CaCO<sub>3</sub> analítico y mineral vemos que las velocidades son mayores para el primero. Esto se puede ver más claramente en la Figura 4.

Se encontró buena reproducibilidad de la técnica analizando las repeticiones para cada caso, razonable para la técnica de CG, sin embargo se podría mejorar la resolución modificando algunos parámetros experimentales, tales como la cantidad de masa utilizada o una disminución en el caudal, o aumentar substancialmente la sensibilidad del equipo (alrededor de dos órdenes de magnitud) convirtiendo el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> y analizar la señal con un detector de ionización de llama.

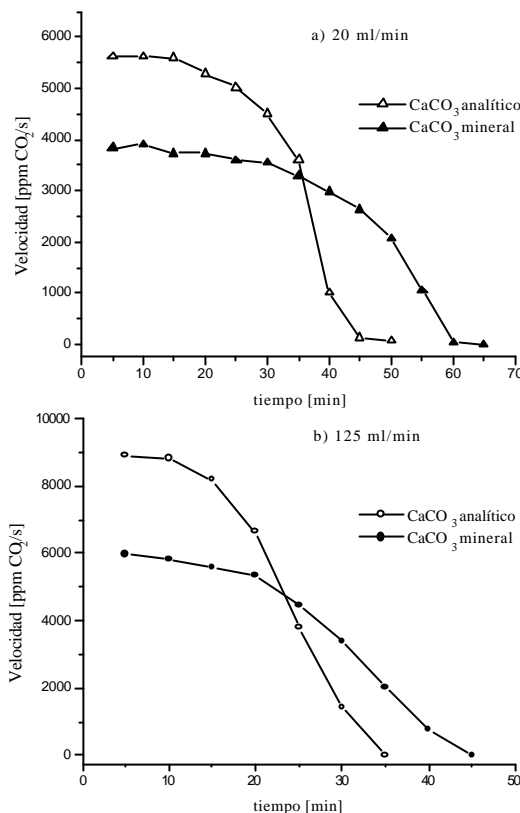


Figura 4. Velocidad de descomposición del CaCO<sub>3</sub> analítico y mineral vs tiempo de reacción a distintos caudales de gas de arrastre. a) 20 ml/min; b) 125 ml/min.

En las Figuras 5 y 6 se muestran las curvas  $\alpha$ -t correspondientes a las descomposiciones de los carbonatos analítico y mineral a 725°C para distintas velocidades de flujo. Los valores del grado de conversión ( $\alpha$ ) fueron calculados según la ecuación 1, integrando las curvas de velocidad en el tiempo y dividiendo por el área total. Los valores de formación de CO<sub>2</sub> calculados a partir del área total son concordantes con las pérdidas de masa obtenidas por pesada de la muestra al finalizar la reacción.

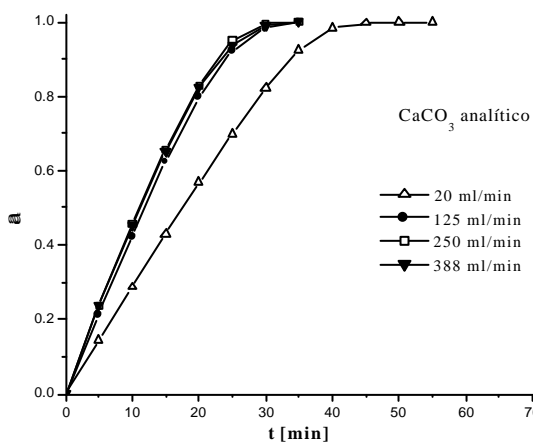


Figura 5. Grado de avance de la reacción vs tiempo a distintos caudales de gas de arrastre para el carbonato analítico.

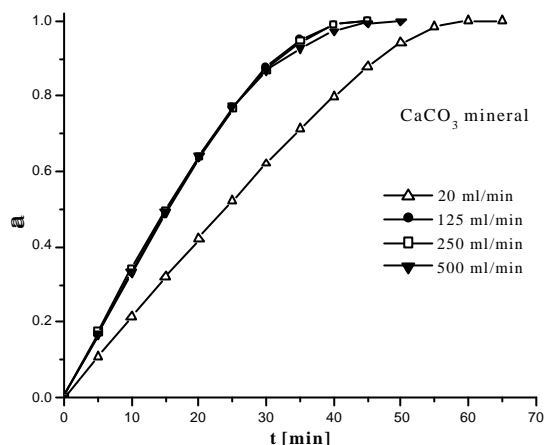


Figura 6. Grado de avance de la reacción vs tiempo a distintos caudales de gas de arrastre para el carbonato mineral.

El grado de conversión  $\alpha$  se define como:

$$a = \frac{m_{Ci} - m_{Ct}}{m_{Ci}} = \frac{m_{CO_2t}}{m_{CO_2total}} = \frac{A_t}{A_{total}} \quad (1)$$

donde:

$m_{Ci}$  = masa  $CaCO_3$  inicial

$m_{Ct}$  = masa  $CaCO_3$  a tiempo  $t$

$m_{CO_2t}$  = masa  $CO_2$  a tiempo  $t$

$m_{CO_2total}$  = masa  $CO_2$  a reacción completa

$A_t$  = área integrada a tiempo  $t$  en Fig. 3

$A_{total}$  = área integrada a reacción completa en Fig. 3

#### 4. CONCLUSIONES

La cromatografía gaseosa se muestra como una herramienta útil para seguir el curso de una reacción química y determinar parámetros cinéticos en un sistema *on-line* en flujo. El método presenta aceptable reproducibilidad y sensibilidad. En reacciones químicas donde haya más de un producto gaseoso se presenta como una alternativa interesante frente a la termogravimetría.

En el caso del mineral objeto de este estudio presenta, además de  $CaCO_3$ , diversas impurezas tales como  $CaSO_4$  hidratados y  $SrSO_4$ . Si bien la temperatura de deshidratación de los sulfatos es menor que la temperatura de descomposición del  $CaCO_3$ , en experimentos gravimétricos donde la velocidad de calentamiento empleada para alcanzar la temperatura de estudio es alta podría conducir a errores importantes en la determinación de la pérdida de masa. Por otra parte, si hay más de un producto gaseoso involucrado en la reacción propiamente dicha se podría seguir por cromatografía gaseosa la evolución de los distintos productos al mismo tiempo, simplificando el análisis.

La velocidad de descomposición es sensible al caudal de gas de arrastre. Otros autores han encontrado que utilizando  $CaCO_3$  con un tamaño de partícula de 1,87

$\mu m$  a una temperatura de descomposición de  $500^\circ C$  necesitan un caudal mayor a 500 ml/min para estar dentro del control químico y evitar los efectos difusivos en la transferencia de masa del  $CO_2$  [5]. En este trabajo se utilizó un material con tamaño mucho mayor (aprox. 20  $\mu m$ ), a una temperatura de  $725^\circ C$ , y se observó que con caudales mayores que 125 ml/min la transferencia de masa no se ve afectada por la velocidad del gas de arrastre.

Existe una gran variedad de factores experimentales tales como cantidad de muestra, temperatura de descomposición, presión parcial de  $CO_2$ , ambiente gaseoso sobre la muestra, etc., que influyen sobre la transferencia de calor y de masa, resultando en muchos casos difícil obtener las condiciones adecuadas como para determinar la cinética intrínseca de la reacción [5]. En este caso, además de tener diferencias en la microestructura de ambos materiales, se observa que el mineral tiene una apreciable concentración de impurezas y esto también puede influir en los parámetros cinéticos. Estas diferencias se tratarán de explicar en futuros trabajos.

Finalmente se puede decir que el método resulta promisorio para el estudio cinético de reacciones con productos gaseosos, especialmente cuando hay más de uno. En trabajos posteriores se piensa aplicar esta metodología a la obtención de parámetros cinéticos, tales como energía de activación, constantes de velocidad específica, así como también el orden de reacción con respecto al  $CO_2$  y plantear el mecanismo de esta reacción.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a G. Pastrana, Div. Cerámicos Especiales, CAB en la determinación de áreas específicas y M. Sterba Div. Mat. Nucleares, CAB en el análisis de tamaños de partícula.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] G. Narsimhan, Chem. Eng. Sci. **16**, 1961, pp. 7-20.
- [2] A.M. Mulokozi y E. Lugwisha, Thermochem. Acta., **194**, 1992, pp. 375-383.
- [3] D. Dollimore, P. Tong y K.S. Alexander, Thermochem. Acta. **282/283**, 1996, pp. 13-27.
- [4] A.W.D. Hills, Chem. Eng. Sci. **23**, 1968, pp. 297-320.
- [5] Y. Wang y W.J. Thomson, Thermochem. Acta, **255**, 1995, pp. 383-390.
- [6] J.M. Criado y A. Ortega, Thermochem. Acta. **195**, 1992, pp. 163-167.
- [7] A. Romero Salvador, E. García Calvo y C. Beneitez, Thermochem. Acta, **143**, 1989, p. 339-345.
- [8] F.J. Debbrecht, Modern Practice of Gas Chromatography, Ed. R.L. Grob - John Wiley & Sons, 3er Ed., 1995, p 463.