

COMPORTAMIENTO CINÉTICO A PARTIR DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL HEXACIANOFERRATO(III) DE AMONIO Y ESTRONCIO

Lucrecia Medina Córdoba, María I. Gómez

Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

lucrecia.medinacordoba@fbqf.unt.edu.ar; maria.gomez@fbqf.unt.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El estudio cinético de una reacción química es útil para describir la relación tiempo de progreso/temperatura; predecir la vida útil de materiales y productos; estimar la descomposición de contaminantes ambientales [1-4].

El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento cinético de la termólisis del hexacianoferrato(III) de amonio y estroncio para lo cual se utilizaron los métodos: diferencial de Friedman (isoconversional) e integral de Coats-Referrn.

Para cada etapa se estimaron: orden de reacción(n), entropía, ΔS^\ddagger , entalpía, ΔH^\ddagger y energía libre de Gibbs, ΔG^\ddagger de activación. Asimismo, se estimaron los mecanismos y la variación de la E_a asociada a cada etapa de descomposición.

PARTE EXPERIMENTAL

El $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se preparó a partir de ácido ferricianhídrico [5], SrCO_3 y NH_4OH . Se obtuvieron cristales de color pardo rojizo. Figura 1

El producto se caracterizó por análisis químico cuantitativo (Tabla 1); DRX de polvo, espectroscopias FTIR y Raman (Fig. 2-4 y Tabla 2)

Para la termólisis se utilizó analizador termogravimétrico y diferencial térmico SHIMADZU TG-50 y DT-50. Las velocidades fueron: 5, 10 y 15 °C/min. Fig. 5, 6

Los espectros IR se realizaron en espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1600 (intervalo de 4000-400 cm^{-1}).

Para el espectro Raman a temperatura ambiente se utilizó Microscopio Raman (microscopio confocal) entre 3500-50 cm^{-1} empleando un diodo de estado sólido con un láser de 532 nm y una potencia de 10 nm.

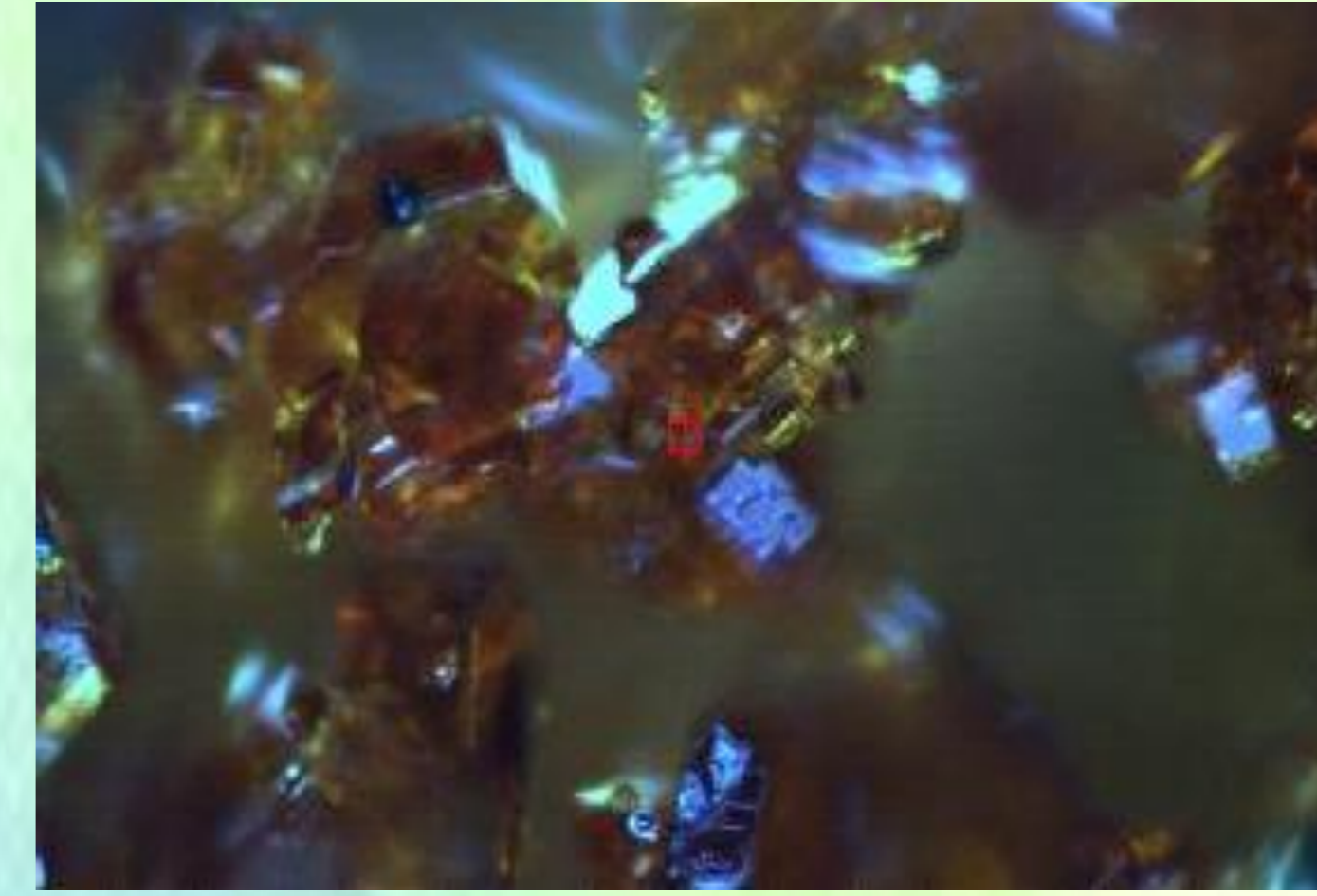


Figura 1 Cristales de hexacianoferrato(III) de amonio y estroncio

Tabla 1

Elemento	% exp.	% Teór.
Sr	20,58	20,48
Fe	13,10	13,15
NH	3,28	3,30
H ₂ O	12,67	12,71

Fórmula: $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tabla 2

Ref.	Frecuencias a TA [cm^{-1}]		Asignaciones
	IR	Raman	
(a)	3608	-----	$\nu_3\text{H}_2\text{O}$
(b)	3423	-----	$\nu_1\text{H}_2\text{O}$
(c)	3259	-----	$\nu_1\text{NH}_4^+$
----	-----	2139	$\nu_5\text{CN}^- (\text{E}_g)$
----	-----	2134	$\nu_3\text{CN}^- (\text{A}_{1g})$
(d)	2128	-----	$\nu_3\text{CN}^- (\text{F}_{1u})$
(e)	1652	-----	$\nu_2\text{H}_2\text{O}$
(f)	1601	-----	$\nu_2\text{NH}_4^+$
(g)	1425	-----	δNH_4^+
(h)	628	-----	$\omega\text{H}_2\text{O}$
(i)	474	-----	δFeCN
(j)	-----	148	$\nu_5\text{CFeC}$

Tabla 3

Símbolo $g(\alpha)$	Procesos del estado sólido
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^2$ Nucleación y crecimiento (ecuación de Avrami (1))
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^3$ Nucleación y crecimiento (ecuación de Avrami (2))
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^4$ Nucleación y crecimiento (ecuación de Avrami (3))
Curvas de desaceleración	Reacción controlada por el límite de fase (movimiento unidimensional)
R_1	$2[1 - \ln(1-\alpha)]^2$ Reacción controlada por el límite de fase (contracción de área)
R_2	$3[1 - \ln(1-\alpha)]^3$ Reacción controlada por el límite de fase (contracción de área)
D_1	α^2 Difusión en una dimensión (ecuación de Valensi)
D_2	$(1-\alpha)^2 \ln(1-\alpha)$ Difusión en dos dimensiones (ecuación de Jander)
D_3	$[1 - \ln(1-\alpha)]^2$ Difusión en tres dimensiones (ecuación de Ginstling-Bronstein)
D_4	$[1 - (2/3)\alpha]^2$ Difusión en tres dimensiones (ecuación de Ginstling-Bronstein)
F_1	$-\ln(1-\alpha)$ Nucleación aleatoria con un núcleo en la partícula individual
F_2	$1/(1-\alpha)$ Nucleación aleatoria con dos núcleos en la partícula individual
F_3	$1/(1-\alpha)^2$ Nucleación aleatoria con tres núcleos en la partícula individual

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.Fathollahi, B. Mohammadi, J.Mohammadi, Fuel, 2013, 104, 95-100.
- [2] Lin Dai et al, Polymer Degradation and Stability, 2014, 99, 233-239.
- [3] Hu, Yu-Hsiang et al. Degradación y estabilidad de polímeros, 2004, 84, 3, 505-514.
- [4] Cui, HW et al (2015). Revista de análisis térmico y calorimetría, 119 (1), 425-433.
- [5] G.Brauer, "Química inorgánica preparativa: técnicas generales de laboratorio y métodos preparativos de sustancias inorgánicas de interés en la investigación científica, pura o aplicada", 1958, Editorial Reverté.
- [6] Aboulkash, A. et al (2010). Comportamientos de degradación térmica del polietileno y polipropileno. Parte I: Cinética y mecanismos de pirólisis. Gestión y conversión de energía, 51 (7), 1363-1369.
- [7] Klippenstein, SJ et al (2014). Cinética química y mecanismos de sistemas complejos: una perspectiva sobre los avances teóricos recientes. Revista de la Sociedad Química Estadounidense, 136 (2), 528-546.
- [8] Venkatesh, M. et al (2013). Análisis cinético isoconversional de la descomposición de nitroimidazoles: método de Friedman vs método de Flynn-Wall-Ozawa. La Revista de Química Física A, 117 (40), 10162-10169.
- [9] Ozawa, T. (1986). Aplicabilidad del gráfico de Friedman. Revista de análisis térmico y calorimetría, 31 (3), 547-551.
- [10] Córdoba, L. M., Echeverría, G. A., Piro, O. E., & Gómez, M. I. (2015). Ammonium, barium hexacyanoferrate (II) trihydrate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 120(3), 1827-1834.

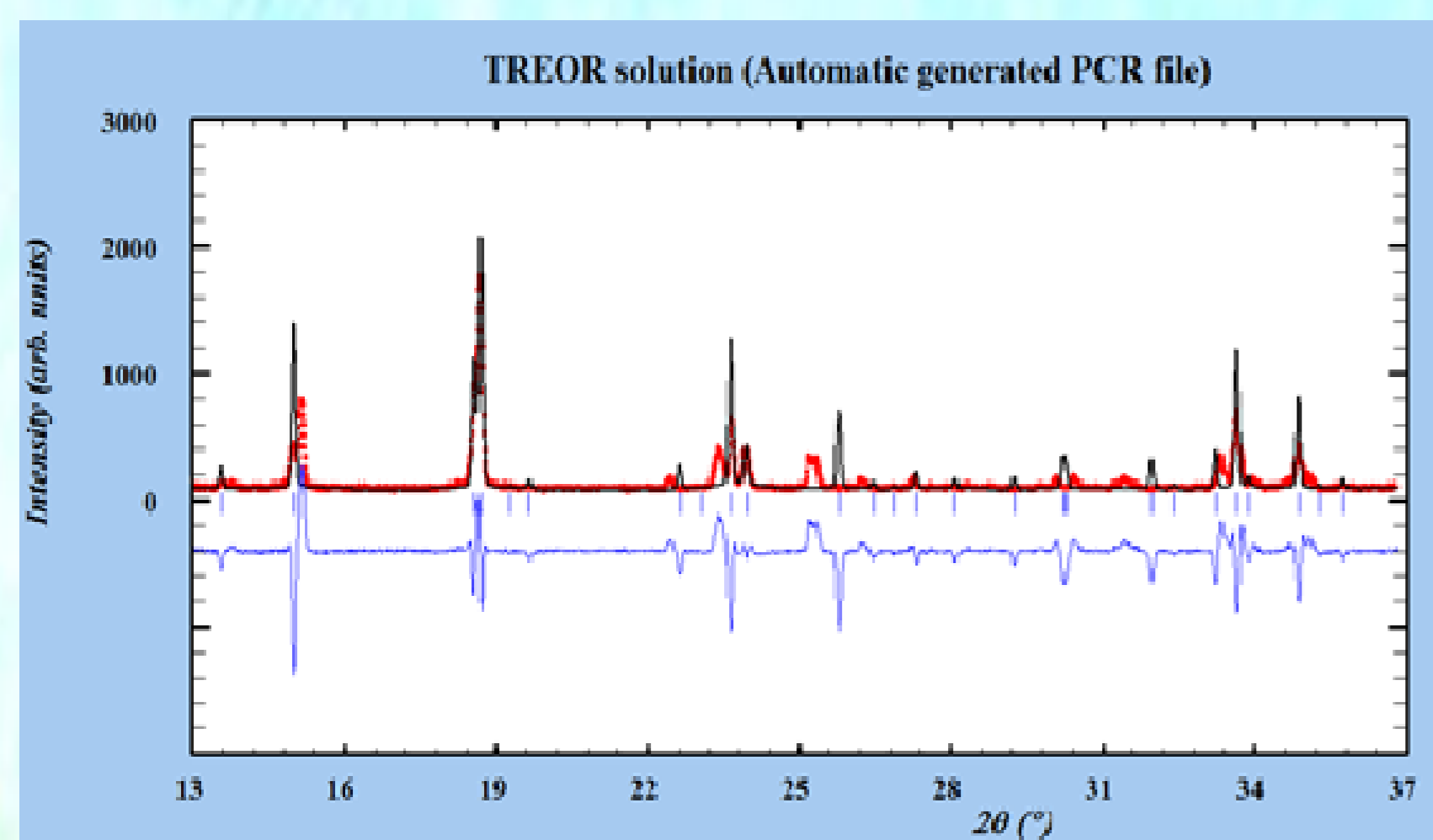


Fig. 2 DRX de polvo del $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a T.A

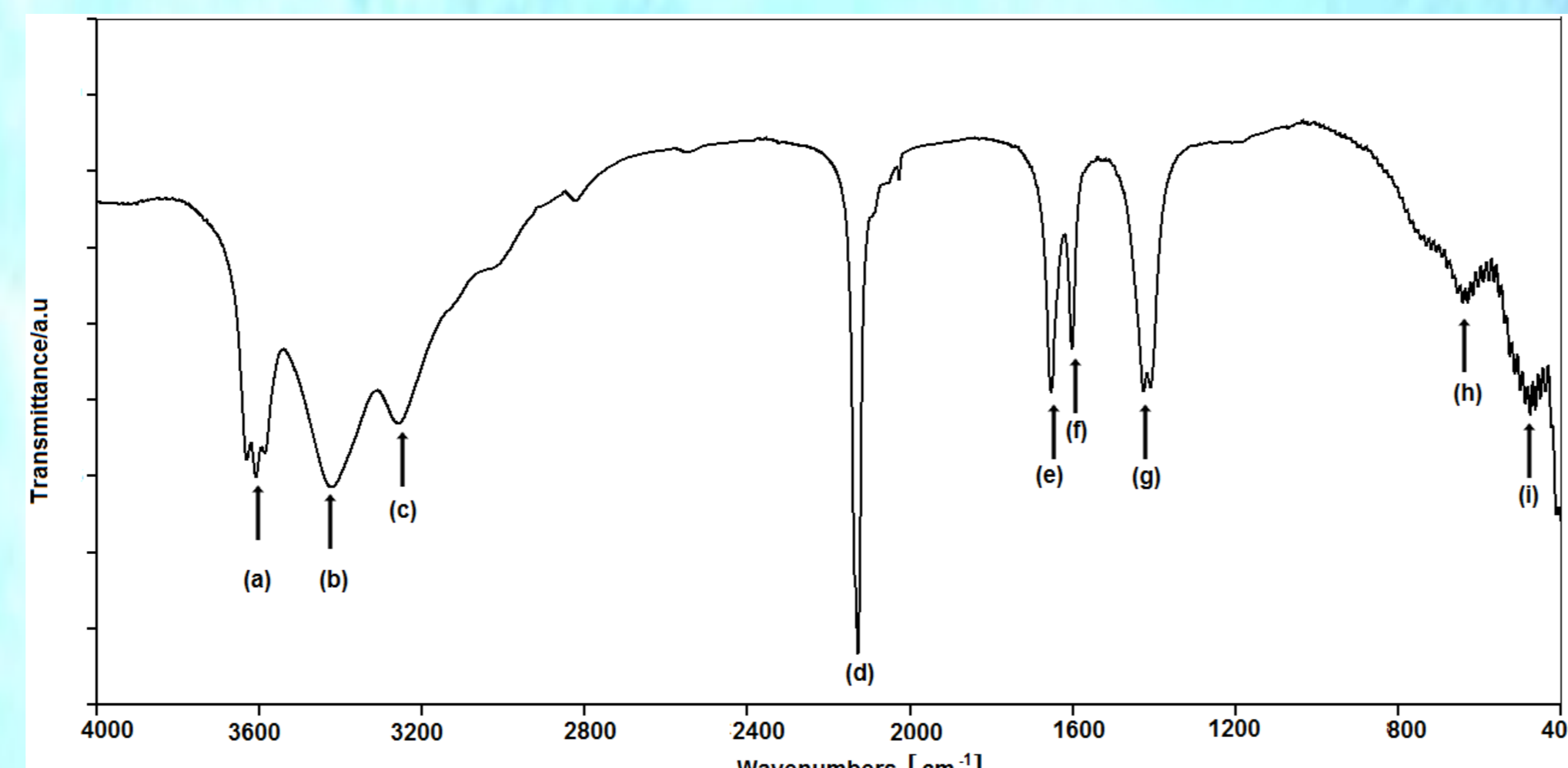


Fig. 3 Espectro FTIR del $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a T.A.

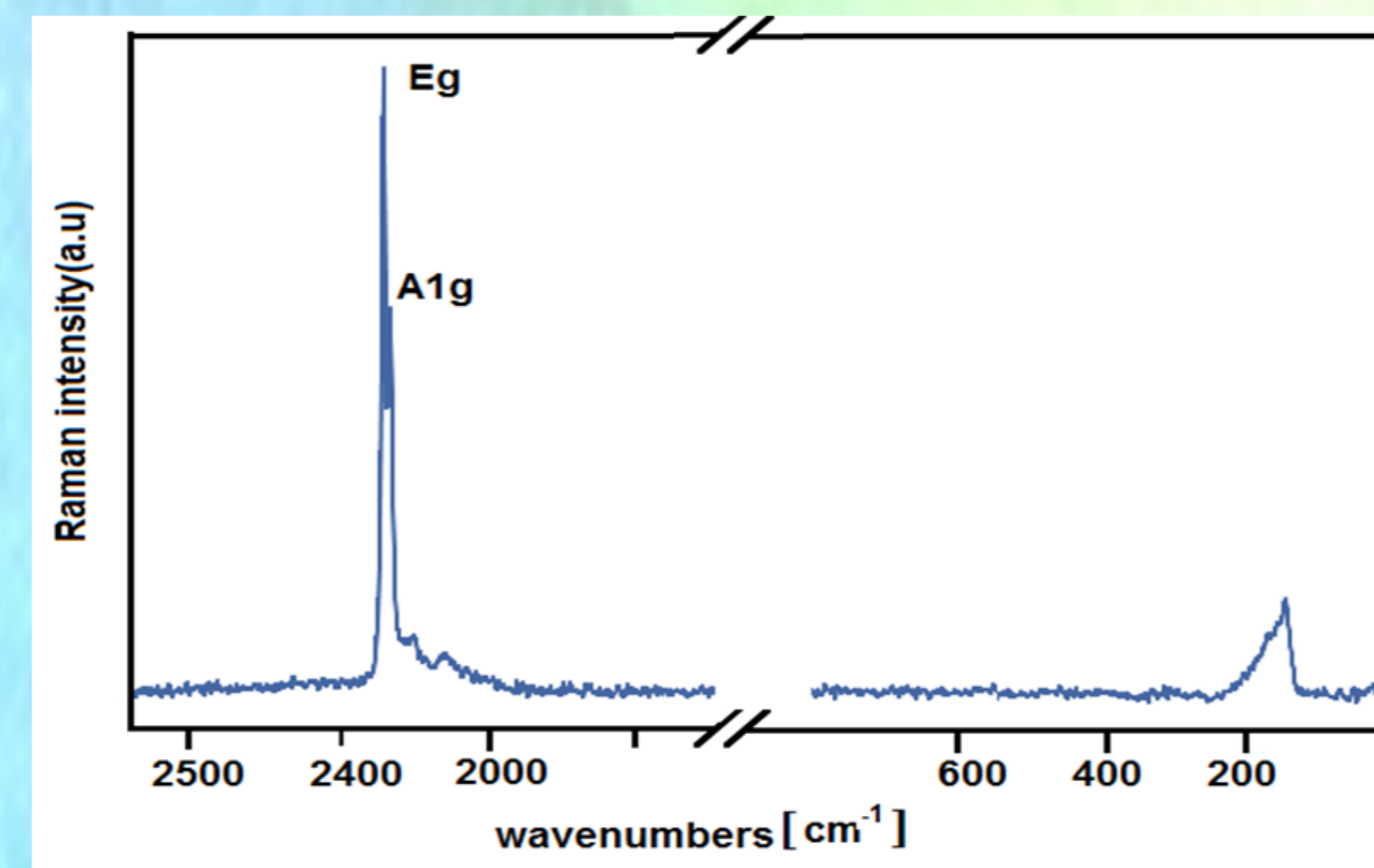
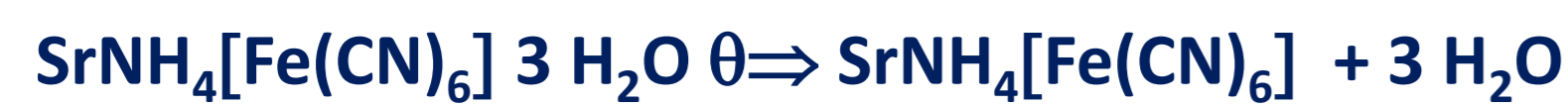


Fig. 4 Espectro Raman del $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a T.A.

ESTUDIO CINÉTICO

La termólisis de la sal de Sr(II) se produce en 3 etapas para c/u de las cuales se proponen los siguientes productos de descomposición Primera etapa (19 – 200°C) corresponde a la deshidratación esto es:



% Pérdida peso_{teór.} = 14,53 %, % Pérdida peso_{exp.} = 14,59 %

Segunda etapa (200 -500°C), el producto de la termólisis sería:



% Pérdida peso_{teór.} = 19,15 %, % Pérdida peso_{exp.} = 18,14 %

Tercera etapa (500-800°C)



% Pérdida peso_{teór.} = 14,23 %, % Pérdida peso_{exp.} = 15,78 %

Para el estudio cinético, se usaron: a) método diferencial de Friedman (isoconversional) para determinar el comportamiento tanto de la energía de activación (E_a) como el logaritmo natural del factor preexponencial ($\ln A$) en función del grado de conversión (α). Fig. 7 y 8

b) Método integral de Coats-Referrn para estimar el mecanismo de descomposición de cada etapa. Este método asocia el proceso en estudio a una función teórica $g(\alpha)$. La ecuación utilizada es:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}$$

β = velocidad de calentamiento en Kmin^{-1} , α = grado de conversión, T = temperatura en K, A = factor preexponencial en cm^{-1} , $g(\alpha)$ = función integral del modelo de reacción, E_a = energía de activación en kJmol^{-1} , R = constante universal de los gases ($8,314 \text{ jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

En Tabla 3 se presentan algunos modelos de reacción del estado sólido

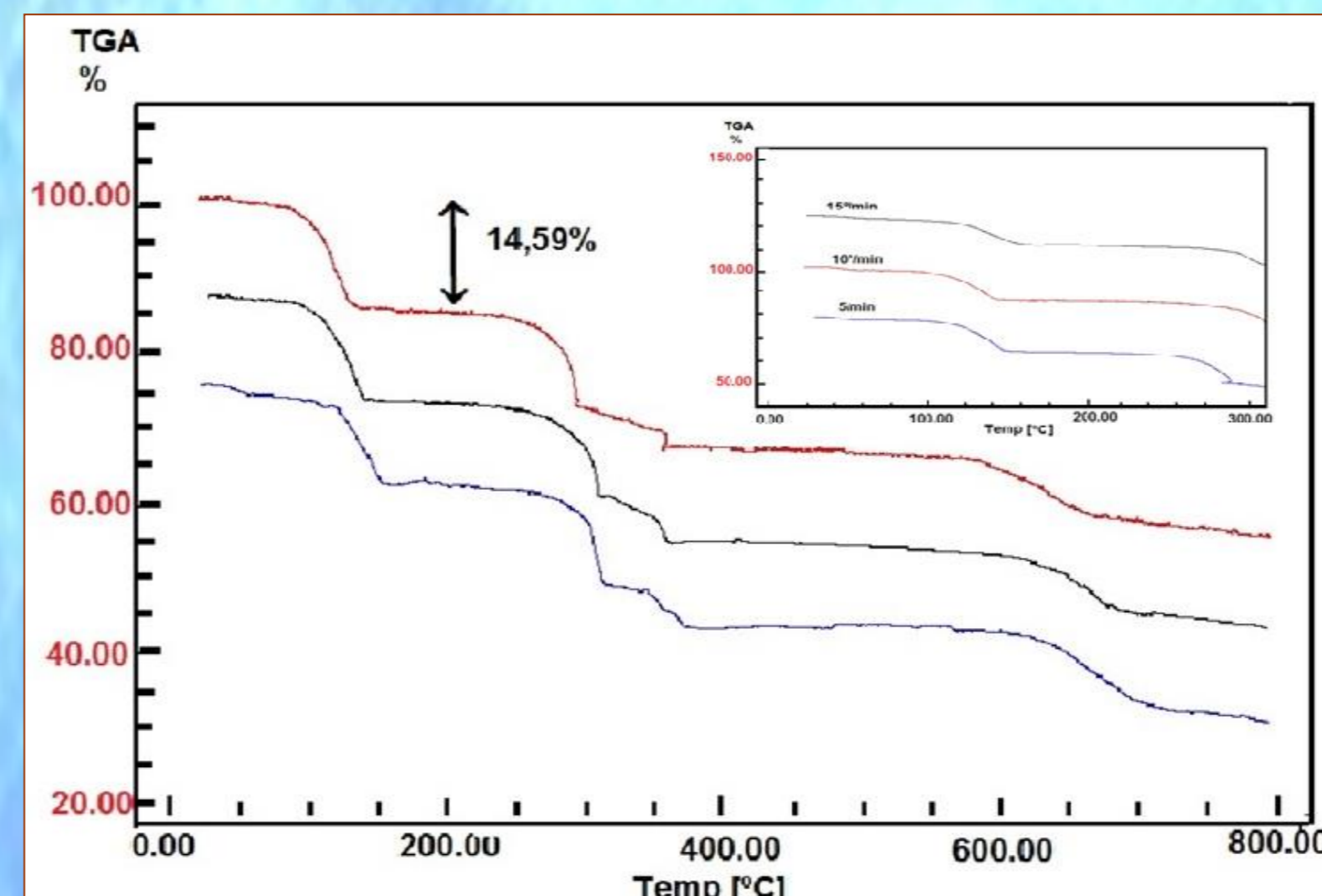


Fig. 5 ATG del $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en O_2

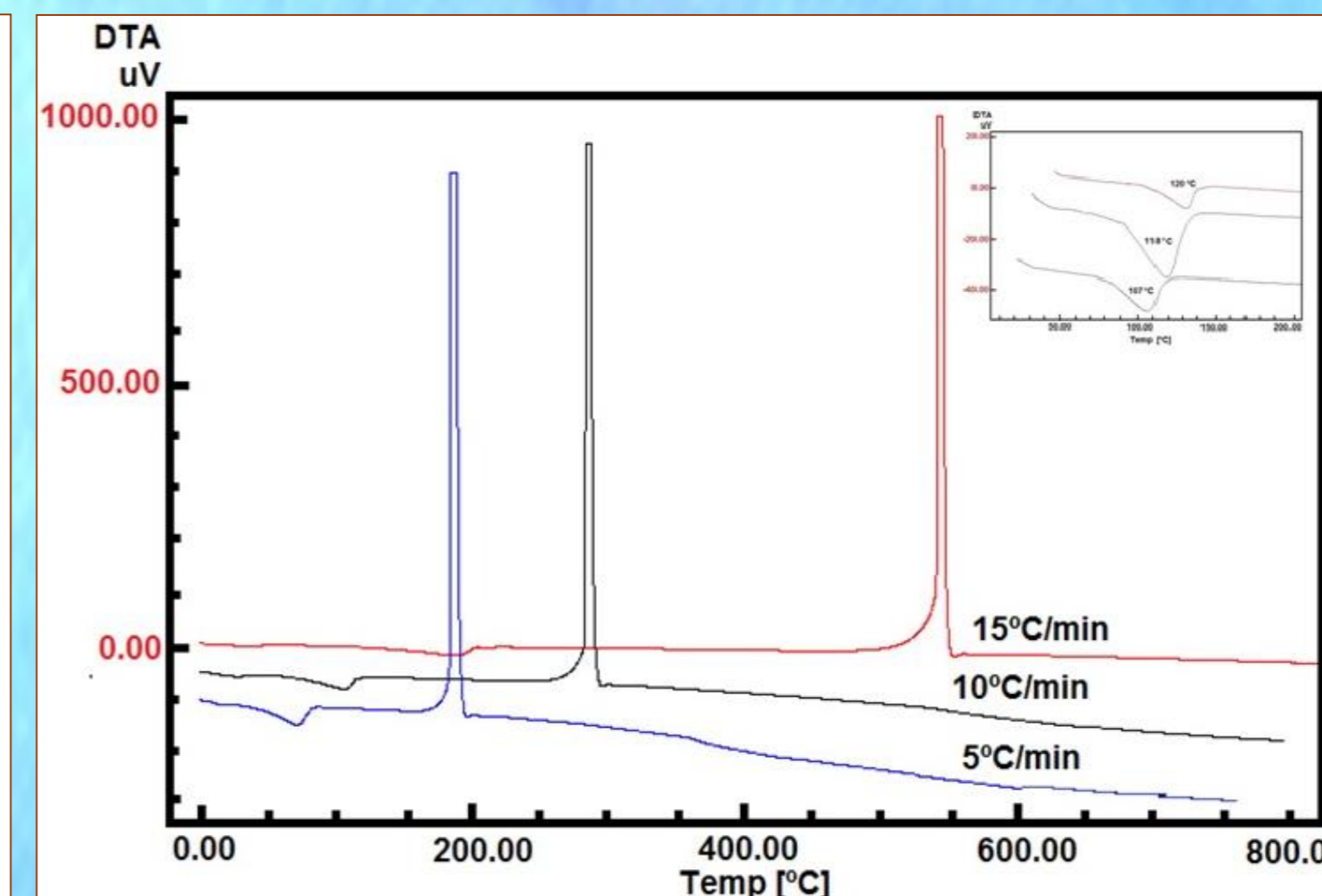


Fig. 6 ATD del $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en O_2

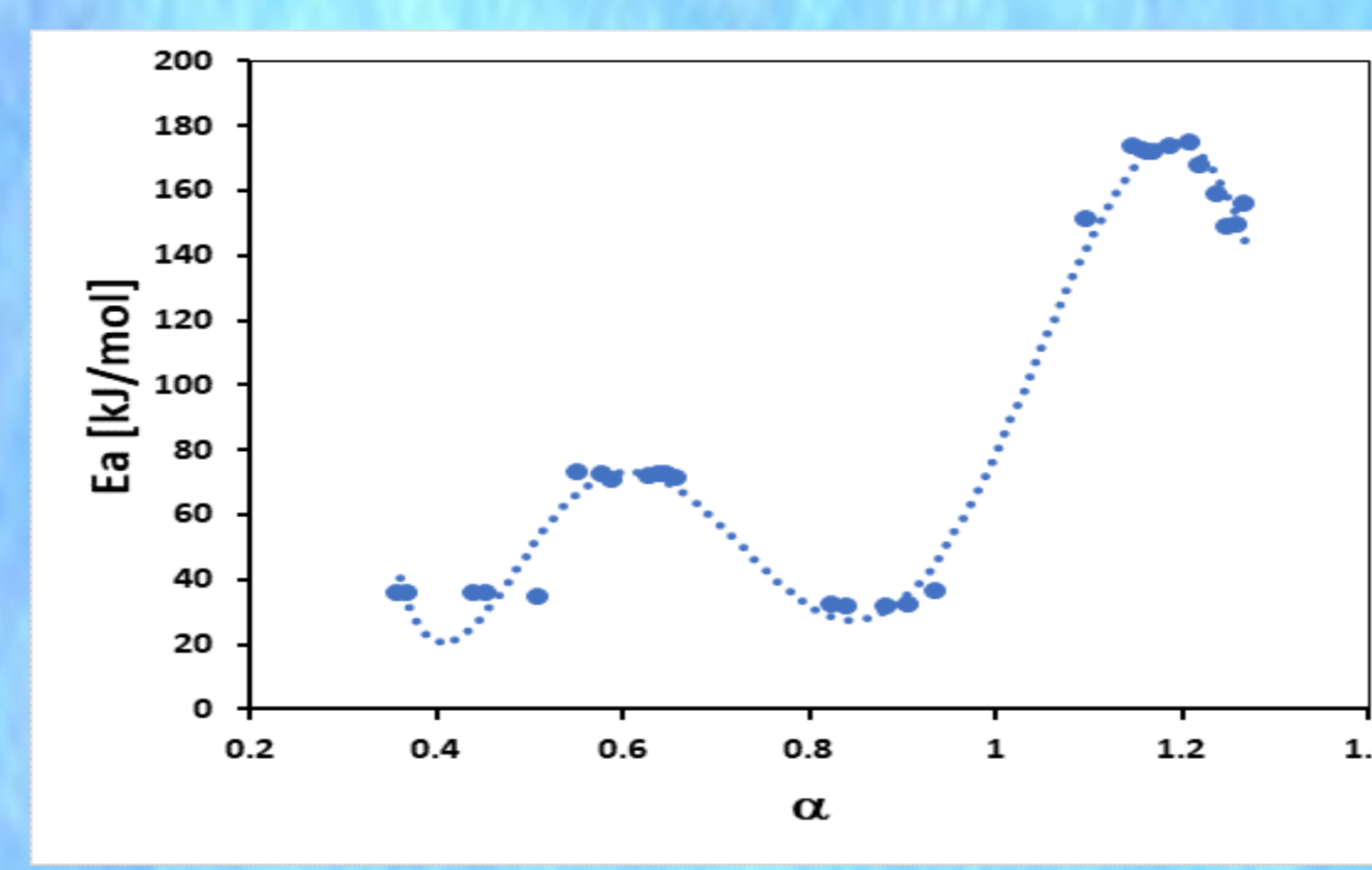


Fig. 7 Variación global de la E_a en función de α

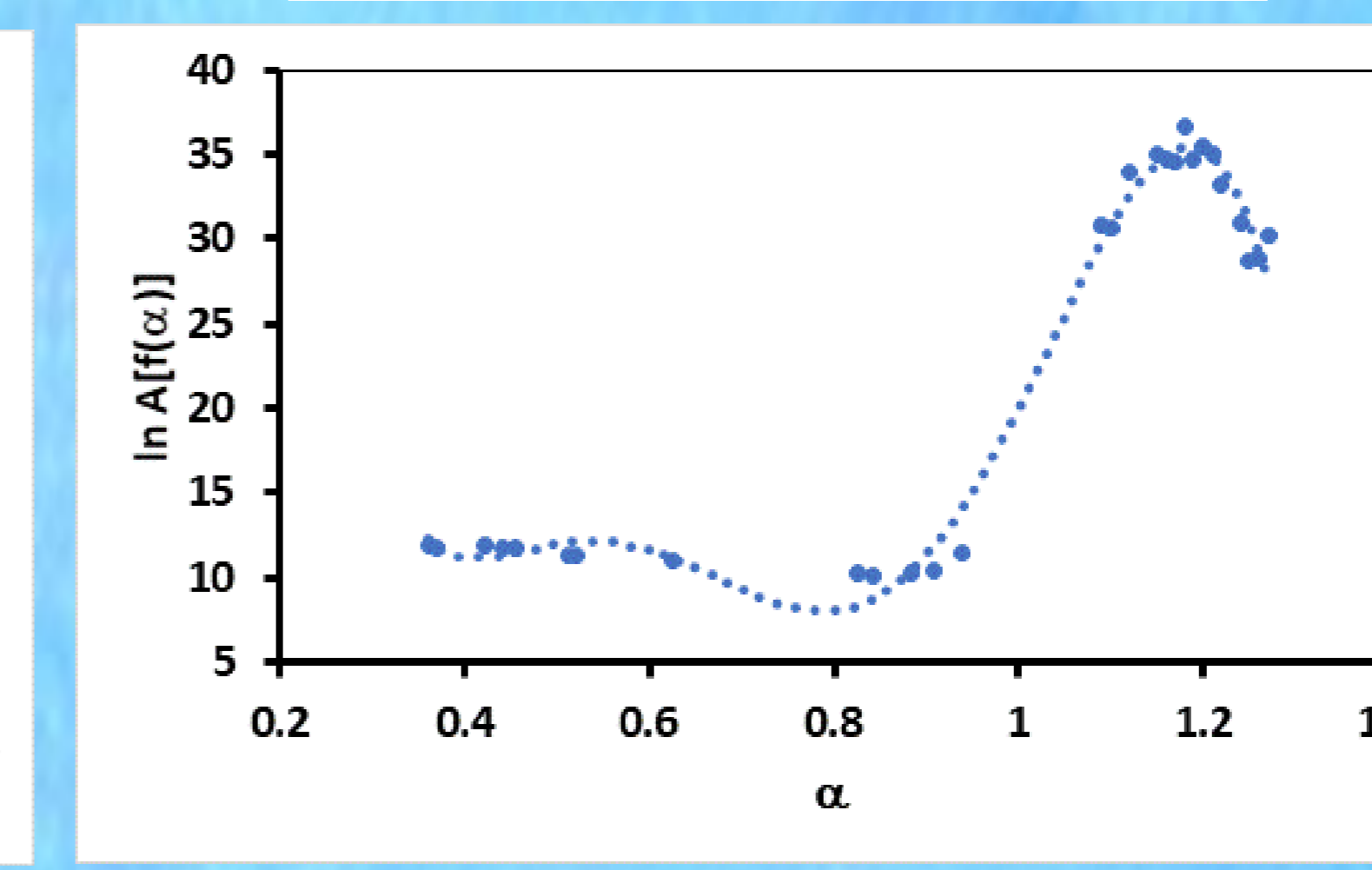


Fig. 8 Variación global $\ln A [f(\alpha)]$ en función de α

Posibles mecanismos:

Etapa 1: R_3 "reacción controlada por el límite de fase (contracción de área)"
Forma integral: $3[1 - \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$

Etapa 2: A_4 "nucleación y crecimiento (ecuación de Avrami)"
Forma integral: $[-\ln(1 - \alpha)]^4$

Etapa 3: F_3 "nucleación aleatoria con tres núcleos en la partícula individual"
Forma integral: $\frac{1}{(1 - \alpha)^2}$

RESULTADOS Y CONCLUSION

✓ El análisis químico, los espectros de FTIR, Raman y el ATG y ADT se comprobó que la sal en estudio tiene fórmula molecular: $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

✓ Con el análisis químico, FTIR y Raman se verificó que la fórmula molecular es: $\text{SrNH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

✓ DRX de polvo indica que la sal en estudio pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, GE: Pmmm.
Parámetro de celda: a = 17.8174 Å, b = 6.4357 Å, c = 4.9224 Å

✓ La E_a y el $\ln A$ varían con α de acuerdo a una función exponencial de grado 6, esto es:

$$E_a = 28243\alpha^6 - 155526\alpha^5 + 339522\alpha^4 - 374839\alpha^3 + 220136\alpha^2 - 65052\alpha + 7595$$

$R^2 = 0.9883$

$$\ln A [f(\alpha)] = 1261.6\alpha^6 - 7957.1\alpha^5 + 18641\alpha^4 - 21189\alpha^3 + 12497\alpha^2 - 3666.4\alpha + 433.4$$

$R^2 = 0.9886$

- ✓ La baja E_a de la primera etapa estaría de acuerdo con la pérdida de las 3 H_2O esto implicaría una contracción de área
- ✓ El aumento de la barrera de E_a en la segunda etapa se debería a la formación $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_4]$, esto implicaría nucleación y crecimiento
- ✓ Por último el mayor valor de E_a de la tercera etapa coincidiría con la formación del óxido mixto el cual se formaría por una nucleación aleatoria c/ tres núcleos en la partícula individual

En Tabla 4 se resumen los resultados del estudio cinético. El valor negativo de ΔS^\ddagger en la 1ª y 2ª etapas indicarían la formación de un complejo activado rígido con menos grados de libertad de rotación y vibración.

Tabla 4

Etapas [°C]	E_a [kJmol^{-1}]	$\ln A$	ΔS^\ddagger [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJmol^{-1}]	ΔG^\ddagger [kJmol^{-1}]	n aparente
19 - 200	34,08	11,90	-157,00	68,96	134,85	0,55
200 - 500	78,43	17,51	-93,75	152,62	157,91	2,63
500 - 800	192,93	27,09	20,03	164,84	146,62	1