

Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. I. Smithsonita: Cinética y mecanismo de descomposición

POR

J. GALVEZ y R. ARANA

RESUMEN

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de la smithsonita por termogravimetría y análisis térmico diferencial. Asimismo, se ha utilizado la difracción de rayos X para caracterizar la estructura de la smithsonita y su producto de descomposición, cincita.

El cálculo de la energía de activación por métodos de TG y ATD ha dado valores concordantes. Se han determinado también el orden de reacción y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.

SUMMARY

Thermal decomposition of smithsonite has been studied by thermogravimetry and differential thermal analysis. X-ray diffraction was used to characterize smithsonite and its product of decomposition, zincite.

The activation energy value is evaluated with TG and DTA methods. The order of reaction and pre-exponential factor in the Arrhenius equation are determined also.



INTRODUCCION

Los estudios descritos hasta la fecha sobre la estabilidad térmica de la smithsonita (ZnCO_3) aportan datos sobre la temperatura de descomposición, con valores muy discrepantes, anomalías endotérmicas sobre la curva de análisis térmico diferencial (ATD) y acerca de las aplicaciones analíticas por termogravimetría (TG) o por ATD. Asimismo, existen discrepancias sobre la temperatura final y los productos de descomposición (1-5). Además, la termogravimetría se ha utilizado, junto con la espectrofotometría infrarroja y otras técnicas, para diferenciar las estructuras de diversos carbonatos de la serie de la calcita, entre ellos la smithsonita (6). Finalmente, otros estudios se refieren a la estabilidad de este mineral en función de la presión y la temperatura (7).

En este trabajo se estudia el comportamiento térmico de una muestra de smithsonita pura procedente de Cerdeña. El yacimiento se encuentra al sur de Iglesias y se ha explotado para beneficiar Pb, Zn y Cu. Se trata de calizas cámbricas mineralizadas por galena, blenda, pirita y calcopirita, con una amplia zona de alteración en la que abundan minerales secundarios formados por transformación de los sulfuros.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un equipo de análisis térmico marca Netzsch, modelo STA 429, que registra simultáneamente las curvas TG y ATD. Se han empleado crisoles de platino y alúmina alfa como referencia.

El estudio de las fases cristalinas en los diversos estadios de la transformación se ha realizado con un difractómetro de rayos X marca Philips, modelo PW 1130/00 con monocromador PW 1152 y con una cámara de polvo de 114,6 mm de diámetro.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestran las curvas obtenidas en el estudio térmico con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y atmósfera dinámica de aire (45 ml/mto) y las tablas I y II resumen los resultados del estudio por difracción de rayos X.

En la tabla I se indican los resultados obtenidos sobre la smithsonita inicial. Los espaciados interplanares coinciden bastante bien con los datos publicados (8); en cambio difieren mucho las intensidades relativas en varias reflexiones, que encontramos superiores por un factor en torno

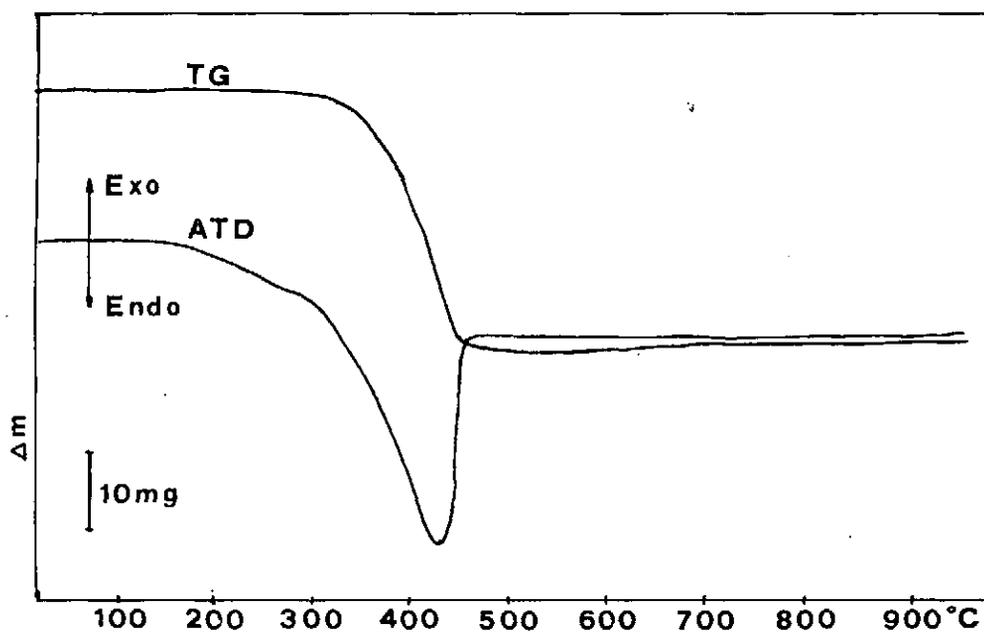


Figura 1

Curvas de ATD y TG del carbonato de cinc

a 1.5. Estas variaciones se explican, aparte del sistema de registro empleado, por la naturaleza de las muestras en cuestión. El diagrama fotográfico de polvo presenta una mayor concordancia en las intensidades relativas con los datos publicados.

A partir de los espaciados interplanares y los índices de las reflexiones correspondientes se han calculado los parámetros de la smithsonita, con los siguientes valores: $a_R = 5.648 \text{ \AA}$; $\alpha_R = 48^\circ 19'$; $Z = 2$; $D_x = 4.432 \text{ g/cc}$ y grupo espacial $R\bar{3}c$. Los parámetros referidos y la celdilla hexagonal son: $a_H = 4.653 \text{ \AA}$; $c_H = 15.028 \text{ \AA}$; $c/a = 3.229$ y $Z = 6$.

TABLA I

Línea	$d \text{ (\AA)}$	I/I_0	(hkl)	$d \text{ (\AA)}^{(6)}$	$I/I_0^{(6)}$
1	3.545	73	012	3.55	50
2	2.752	100	104	2.750	100
3	2.330	45	110	2.327	25
4	2.114	24	113	2.110	18
5	1.947	42	202	1.946	25
6	1.779	17	024	1.776	12
7	1.705	80	116,018	1.703	45
8	1.517	3	211	1.515	14
9	1.493	23	122	1.493	14
10	1.410	16	214	1.411	10
11	1.408	17	1.0.10	1.408	2
12	1.374	7	208	1.374	4
13	1.358	4	119	1.357	2
14	1.345	17	300	1.343	10
15	1.2550	3	0.0.12	1.2524	6
16	1.2058	4	0.2.10	1.2048	4

Más 28 líneas hasta $d = 0.7856 \text{ \AA}$.

En la Tabla II se expresan los datos del diagrama de polvo de la smithsonita calentada a 475°C . Tanto el difractograma como la película contienen solamente las reflexiones correspondientes a cincita, la fase resultante, con picos bien definidos y un grado de cristalinidad algo inferior al de una cincita normal. Los espaciados reticulares y las intensidades relativas están en buena concordancia con los datos publicados (8).

Tras el tratamiento adecuado de los resultados del diagrama de polvo se han calculado las constantes reticulares con los siguientes valores: $a_0 = 3.249 \text{ \AA}$; $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$; $c/a = 1.602$; $Z = 2$ y $D_x = 5.68 \text{ g/cc}$. El grupo espacial correspondiente a la cincita es $P6_3mc$.

La transición smithsonita a cincita implica un cambio en la estructura con modificación de ángulos de enlace y geometría de la coordinación (octaédrica y tetraédrica, respectivamente). La cincita presenta una estructura tipo wurtzita distorsionada ligeramente. La modificación de

alta presión presenta una estructura tipo ClNa. El valor de dp/dT es 42,5 atm/°C (9).

TABLA II

Línea	d (Å)	I/I_0	(hkl)	d (Å) ⁽⁶⁾	I/I_0 ⁽⁶⁾
1	2.820	80	100	2.816	71
2	2.606	50	002	2.602	56
3	2.479	100	101	2.476	100
4	1.912	16	102	1.912	29
5	1.627	38	110	1.626	40
6	1.489	24	103	1.477	35
7	1.407	6	200	1.407	6
8	1.380	25	112	1.379	28
9	1.359	14	201	1.359	14
10	1.304	2	004	1.301	3
11	1.238	3	202	1.238	5
12	1.1812	1	104	1.1812	3
13	1.0941	6	203	1.0929	10
14	1.0636	3	210	1.0639	4
15	1.0414	7	211	1.0422	10
16	1.0160	3	114	1.0158	5

Más 11 líneas hasta $d = 0.8124$ Å.

Sobre la base de las curvas de la figura 1 y de los datos de rayos X y del análisis químico, se puede afirmar que la smithsonita se descompone en una sola etapa, endotérmica ($T_{\min} = 428^\circ\text{C}$), en el intervalo de temperatura 275°C - 462°C , con la velocidad de calentamiento utilizada. Si bien la temperatura final de descomposición coincide prácticamente en ambas curvas, la de comienzo del proceso es algo más baja en la curva de ATD. El residuo a 475°C está constituido exclusivamente por óxido de cinc.

CALCULO DE PARAMETROS CINETICOS

Para determinar la cinética de la descomposición por termogravimetría hemos utilizado el método de Coats y Redfern (10). Partiendo de

$$\int_0^a \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad [1]$$

(donde a , α , n , A y E son, respectivamente, velocidad de calentamiento en grados mín^{-1} , fracción de sustancia descompuesta en el tiempo t , orden de reacción, factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius y energía de activación), la representación de $\log\left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right)$ (para $n =$

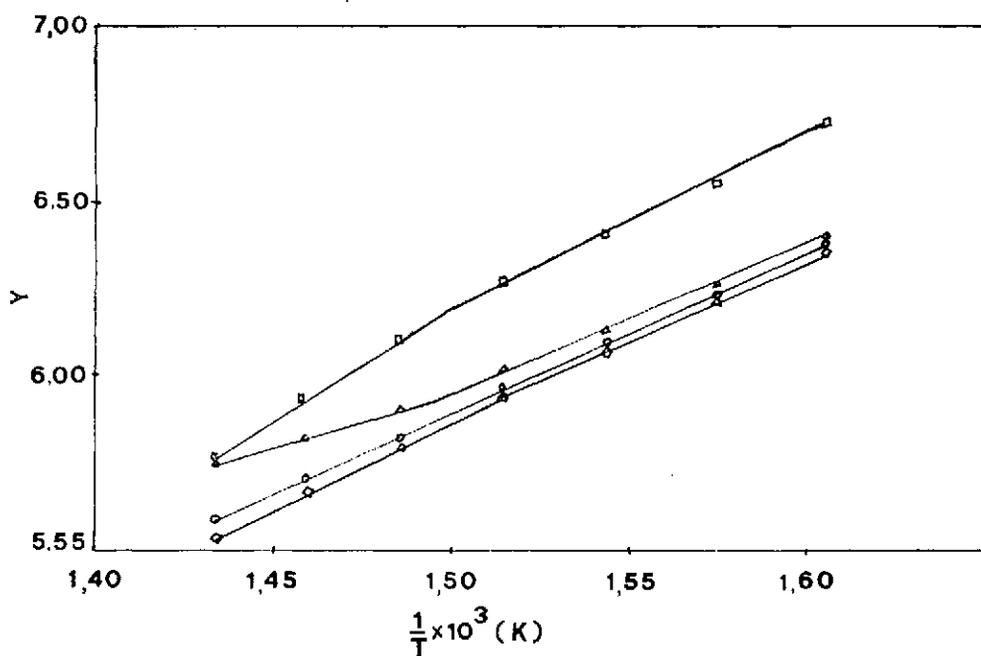


Figura 2

Mecanismo de descomposición del carbonato de cinc

$\square, n=1$; $\diamond, n=\frac{2}{3}$; $\circ, n=\frac{1}{2}$; $\triangle, n=0$ (véase texto)

= 0,1/2 2/3) o de $\log \left(\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right)$ (para $n=1$), frente a $1/T$, debe dar una línea recta para el valor correcto de n , cuya pendiente es igual a $-E/2,3R$.

En la figura 2 se representan estas expresiones logarítmicas (Y) frente a $1/T$. Puede observarse que, para $n=1/2$, se obtiene una línea recta, de cuya pendiente obtenemos para la energía de activación un valor de $88,62 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Por su parte, la relación obtenida por Borchardt y Daniels (11),

$$k = \frac{C_p(d\Delta T/dt) + K\Delta T}{K(A-a) + C_p\Delta T} \quad [2]$$

(donde k , A , C_p , K , $d\Delta T/dt$, ΔT y a son, respectivamente, constante de velocidad de la reacción, área total bajo la curva de ATD, capacidad calorífica total del reactivo sólido o sólido de referencia, constante del aparato, tangente de la curva en el tiempo t , altura del pico en el tiempo t y área bajo la curva hasta el tiempo t), para el cálculo de la cinética de reacciones en estado líquido a partir de curvas de ATD, ha sido aplicada al estudio de la descomposición de sólidos (12-13) con resultados satisfactorios.

Como C_p es normalmente pequeño frente a los restantes valores, la ecuación [2] ha sido simplificada a

$$k = \frac{\Delta T}{A-a} \quad [3]$$

La validez de dicha simplificación ha quedado confirmada en el estudio de la descomposición de oxalatos metálicos (13-14), de la descomposición del carbonato de plomo (15) y en nuestro propio trabajo.

El valor de la energía de activación se puede obtener a partir de la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{-E/RT}$$

La representación de $\log k$ frente a $1/T$ da una recta, cuya pendiente permite calcular E .

La figura 3 da la representación de $\log k$ frente a $1/T$, de la que se obtiene para E el valor de $98,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor que concuerda con el obtenido por TG, dentro del error experimental en este tipo de cálculos.

El cálculo de A , factor de frecuencia, nos ha permitido determinar la dependencia de la constante de velocidad de la temperatura, $k = 3,06 \times 10^8 e^{-11862/T}$.

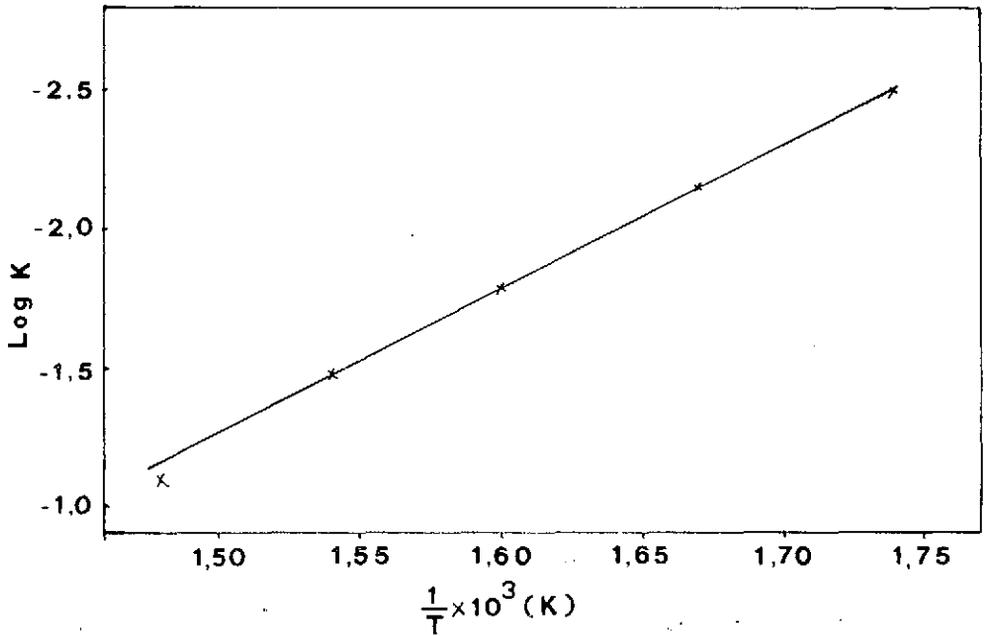


Figura 3

Diagrama de Arrhenius para la descomposición térmica del carbonato de cinc

BIBLIOGRAFIA

1. BECK, C. W. (1946), *Tesis*, Harvard University, Cambridge, Mass., USA.
2. CUTHBERT, F. L., y ROWLAND, R. A. (1947), *Amer. Miner*, 32, 111.
3. BECK, C. W. (1950), *Amer. Miner*, 35, 985.
4. SHARGORODSKII, S. D., y SHOR, O. I. (1950), *Ukr. Khim. Zh.*, 16, 426.
5. BAYLISS, P., y WARNE, S. J. (1962), *Amer. Miner*, 47, 1011.
6. SMYKATZ-KLOSS, W. (1964), *Beitr. Miner. Petrogr.*, 9, 481.
7. HARKER, R. I., y HUTTA, J. J. (1956), *Econ. Geol.*, 51, 375.
8. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Publ. DBM 1-23 (1974).
9. BATES, C. H.; WHITE, W. B., y ROY, R. (1962), *Science*, 137, 993.
10. COATS, A. W., y REDFERN, J. P. (1964), *Nature*, 201, 68.
11. BORCHARDT, H. J., y DANIELS, F. (1957), *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 41.
12. WENDLANDT, W. W. (1961), *J. Chem. Educ.*, 38, 571.
13. AGARWALA, R. P., y NATK, M. C. (1961), *Anal. Chim. Acta*, 24, 128.
14. PADMANABHAN, V. M.; SARAIYA, S. C., y SUNDARAM, A. (1960), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 356.
15. ZIVKOVIC, Z. D. (1979), *J. Thermal Anal.*, 16, 3.

