

**USO DE LA BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA PARA LA DETERMINACIÓN  
DE VELOCIDADES DE REACCIÓN.  
CASO: DESCOMPOSICIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO**

**ERWIN FERNÁNDEZ RICO  
OMAR FABIAN GARCIA AFANADOR**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

**USO DE LA BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA PARA LA DETERMINACIÓN  
DE VELOCIDADES DE REACCIÓN.  
CASO: DESCOMPOSICIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO**

**ERWIN FERNÁNDEZ RICO  
OMAR FABIAN GARCIA AFANADOR**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA  
Ingeniero Químico PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Doctor Alvaro Ramírez García por su confianza en nosotros y por el tiempo dedicado a este proyecto.

A Huguinho, esto es como si fuera suyo.

A Eduardo, Wilson, Martha, Linita, Guillermo y Chucho, las personas que trabajan en la escuela. Nos tienen paciencia y nos aconsejan.

A Paola, Ciro, Porras que estuvieron presentes mientras se escribía esto.

Al profesor Grosso y al profesor Henao que nos dieron otra perspectiva para nuestro trabajo.

A nuestros amigos, imposible nombrarlos, son muchos.

A la señora Angela, que nos soporto en su casa.

A la familia de Huguinho en piedecuesta que siempre nos recibieron.

Y a todo aquel que en algún momento fue importante.

*Con mucho cariño a mi madre Angela Afanador  
y mi hermano Cesar Garcia,  
que con mucho esfuerzo, dedicación y paciencia  
hicieron que se cumpliera mi sueño de ser Ingeniero Químico.*

*OMAR.*

*Para Camila, mi bebe hermosa, que en estos ocho años de vida le ha tocado  
compartirme con la universidad.*

*A mis amigos, me tomare el atrevimiento de nombrar a algunos muy  
specialmente, Pedro Ferrada, Fabio Melano, Manuel Valero, William Serrano,  
Zaira Milena Perez, Carlos Zarate, Ivan Mantilla, Carlos el chori Gonzalez,  
Jose Pesada, Carlos Gordillo, Diego Camargo, Jair Ruiz, Ferney Ortiz, Edwar  
Arenas, Hugo Acosta, Andrea Carolina Acosta y Omar Garcia...*

*A todas las entidades universitarias en las que he participado,  
La Sub Veinte CALSU, al Centro de Estudios de Ingenieria Quimica, los Toros  
UPS Rugby Club, los Ositos Cariñositos de Ingequimica, el Combo de Alvarito,  
Producciones la primera inc., barra los Busca Huecos de Ingequimica.*

*A las personas que en el 2002 ayudaron a tomar la decisión de retirarme por un  
tiempo de la universidad, de no ser así, no creo que hubiese terminado.*

*A Nadia, la mujer que amo, en quien pienso a cada momento y a quien me gustaria  
tener por siempre a mi lado, pero como no se puede, créame que la tendré siempre en  
un rincón de mi corazón.*

*CALSU#2.*

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCION</b>	
<b>CAPITULO I</b>	
CONCEPTOS BÁSICOS	1
1.1. Técnicas termoanalíticas	1
1.1.1 Termogravimetría	1
1.1.2 Factores que afectan las curvas termogravimétricas	3
1.1.3 Aplicaciones de la termogravimetría	3
1.2. Descomposición térmica	4
1.3. Temperatura de descomposición	4
1.4. Carbonato de calcio	4
1.5. Velocidad de reacción	5
1.5.1. Energía de activación	6
1.6. Determinación experimental de $E_a$ y $A$ por medio de termogravimetría	7
1.6.1. Modelamiento de la balanza termogravimétrica como un reactor discontinuo. Método integral.	7
1.6.2. Modelo matemático de Kissinger	10
1.6.3. Modelo matemático de Coast-Redfern	10
<b>CAPITULO II</b>	
MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL	12
<b>CAPITULO III</b>	
RESULTADOS Y ANALISIS	14

3.1.	CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS GENERADAS PARA LA DESCOMPOSICIÓN DEL $\text{CaCO}_3$	14
3.2.	DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL	15
3.3.	DETERMINACION DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL	16
3.4.	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN EMPLEANDO EL MODELO MATEMÁTICO DE KISSINGER	17
3.5.	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA EMPLEANDO EL MODELO MATEMÁTICO DE COAST-REDFERN	18
3.6.	VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL	19
3.7.	VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MODELO DE KISSINGER	20
3.8.	VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MODELO DE COAST-REDFER	20

#### **CAPITULO IV**

CONCLUSIONES	21
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	22

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Nombre</b>	<b>pág.</b>
1	Especificaciones del carbonato de calcio empleado en los experimentos	13
2	Tiempo empleado en cada rutina de experimentos según la velocidad de calentamiento ( $\beta$ )	12
3	Factor de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenido en el cálculo de $E_a$ y A	16
4	Energía de activación $E_a$ (kJ/mol) calculada a diferente $\beta$ y orden de reacción	16
5	Factor de frecuencia A (1/min) calculada a diferente $\beta$ y orden de reacción	17
6	Temperatura en el punto de inflexión ( $T_m$ ) a diferentes $\beta$	18
7	Energía de activación $E_a$ (kJ/mol) y factor de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenidos empleando el modelo de Kissinger	18
8	Resultados del modelo de Coast-Redfern a diferentes velocidades de calentamiento	19

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA</b>	<b>NOMBRE</b>	<b>pág</b>
1	Curvas termogravimétricas a. %W pérdida Vs T (°C) b. %W pérdida Vs t (min)	2
2	Evolución de la pérdida en peso de carbonato (%W) respecto al tiempo (min) para diferentes $\beta$	14
3	Evolución de la pérdida en peso de carbonato (%W) respecto a la temperatura (K) para diferentes $\beta$	15

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO</b>	<b>NOMBRE</b>	<b>pág.</b>
A	Método integral	25
B	Modelo matemático de Kissinger	42
C	Modelo matemático de Coast-Redfern	43

## RESUMEN

**TITULO :USO DE LA BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA PARA LA DETERMINACION DE VELOCIDADES DE REACCIÓN. CASO: DESCOMPOSICION DEL CARBONATO DE CALCIO\***

**Autores:** ERWIN FERNANDEZ RICO\*\*  
OMAR FABIAN GARCIA AFANADOR

Palabras claves:  $\text{CaCO}_3$ , termogravimetria, energía de activación, factor de frecuencia, velocidad de reacción.

### DESCRIPCIÓN:

Las curvas termogravimétricas obtenidas usando la balanza termogravimétrica permiten obtener parámetros cinéticos como la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A$ ) que se requieren para calcular la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) cuando se sigue el modelo propuesto por Arrhenius. Estos parámetros deben ser calculados experimentalmente ya que actualmente solo las teorías mecano-cuánticas permiten su evaluación con cierta precisión.

Las curvas termogravimétricas para la reacción de descomposición del carbonato de calcio han sido medidas para cinco diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ). Los parámetros cinéticos y la velocidad de reacción fueron evaluadas a partir de las curvas termogravimétricas usando el modelo de Kissinger, Coast y las ecuaciones derivadas a partir de balances molares asumiendo que la balanza termogravimétrica se comporta como un reactor discontinuo.

La velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) afecta la evaluación del cálculo de la energía de activación y el factor de frecuencia.

---

\* Proyecto de grado

\*\* FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
Director: Ph D. Alvaro Ramírez Garcia

## ABSTRACT

**TITLE: *USING THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSER TO DETERMINE REACTION RATES. CASE: CALCIUM CARBONATE DECOMPOSITION\****

**Authors:** ERWIN FERNANDEZ RICO\*\*  
OMAR FABIAN GARCIA AFANADOR

**Keywords:** CaCO<sub>3</sub>, termogravimetry, activation energy, frequency factor, reaction rates.

### DESCRIPTION

The thermogravimetric curves obtained using a thermogravimetric analyser allow us to obtain kinetics parameters such as the activation energy ( $E_a$ ) and the frequency factor ( $A$ ) which are required in order to calculate the rate constant ( $k$ ) when the Arrhenius model is used. These parameters have to be determined experimentally because for the time being only quantum theories allow to predict their evaluation with some accuracy .

The thermogravimetric curves of the thermal decomposition reaction of calcium carbonate have been measured at five different heating rates ( $\beta$ ). The kinetics parameters and the reaction rate were evaluated from analysis of the thermogravimetry curves by using the Kissinger, Coats and the equations derived assuming that the thermogravimetric analyser behaves like a batch reactor.

The heating rate ( $\beta$ ) affects the activation energy and the frequency factor evaluation.

---

\* Undergraduate Thesis Work

\*\* FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS, ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
Director: Ph D. Alvaro Ramírez Garcia

## INTRODUCCION

El diseño y desarrollo de nuevos materiales están transformando nuestras vidas. Estos materiales deben ser caracterizados y es de vital importancia conocer su desempeño ante diferentes atmósferas (estudios de corrosión) y los límites en los que pueden ser empleados (estabilidad térmica). La balanza termogravimétrica permite llevar a cabo estos y otros estudios de manera sencilla.

Las curvas termogravimétricas de la reacción de descomposición térmica del carbonato de calcio han sido medidas para cinco velocidades diferentes de calentamiento ( $\beta$ ). Los parámetros cinéticos y la velocidad de reacción fueron evaluados a partir de estas curvas.

El primer capítulo describe la técnica de termogravimetría y sus aplicaciones; conceptos cinéticos como velocidad de reacción, energía de activación y factor de frecuencia así como una breve explicación de los modelos de Kissinger, y Coast, usados previamente en otros estudios. De igual manera se muestran las ecuaciones obtenidas cuando se modela la balanza termogravimétrica como un reactor discontinuo.

En el segundo capítulo se muestra un diagrama de bloques en el cual se presenta la metodología del trabajo experimental.

En el tercer capítulo se muestran los resultados de cálculo del orden de reacción, energía de activación y el factor de frecuencia para cada uno de los modelos propuestos y su respectiva discusión.

Finalmente en el cuarto capítulo se presentan las principales conclusiones.

## CAPITULO I

### CONCEPTOS BÁSICOS

#### 1.1. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

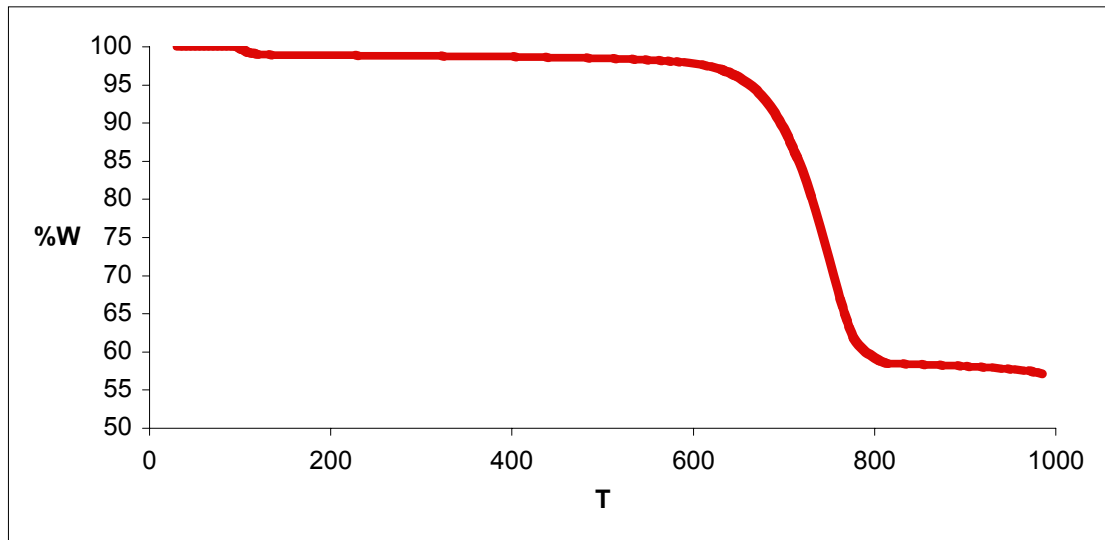
Las técnicas termoanalíticas tales como termogravimetría, termovolumetría y análisis térmicos diferenciales están siendo empleadas en la investigación de reacciones químicas en el estado líquido y sólido a temperaturas elevadas. Estas técnicas conllevan la medición continua de un cambio en una propiedad física (masa, volumen o capacidad calorífica) a medida que la temperatura se incrementa a una velocidad de calentamiento determinada [5].

**1.1.1. Termogravimetría.** Por medio de esta técnica se estudia el cambio en la masa de una muestra mientras que esta es sometida a una rutina de calentamiento, la cual es generalmente una función lineal del tiempo.

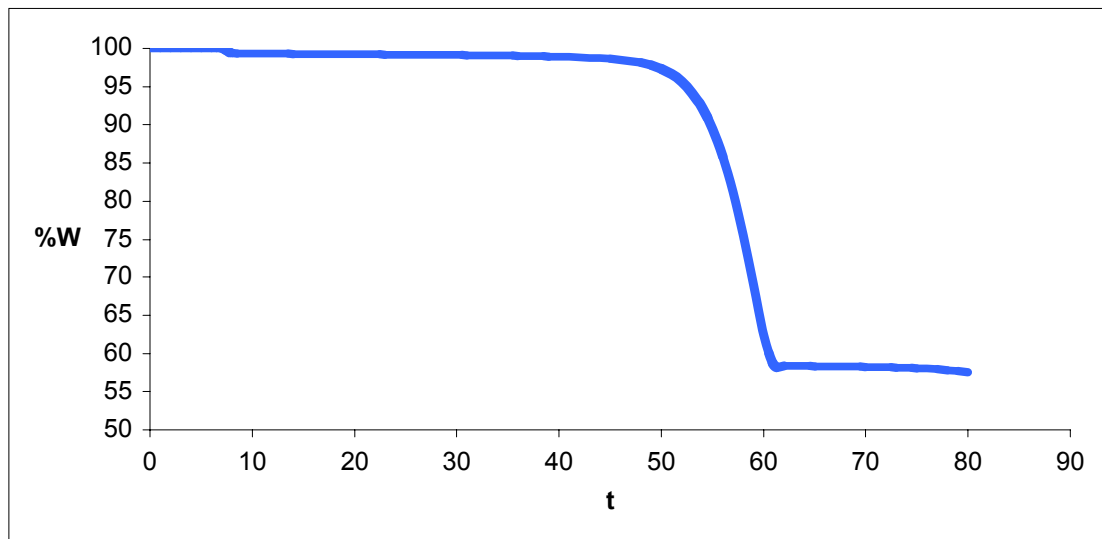
La técnica termogravimétrica es inherentemente cuantitativa y por consiguiente poderosa. Sin embargo, la técnica no permite obtener información química (energía de activación, factor de frecuencia, orden de reacción...) directamente a partir de las curvas obtenidas por lo que se requiere un tratamiento en los datos obtenidos a fin de adquirir información valiosa.

La sensibilidad de la balanza termogravimétrica de uso en laboratorios tanto en la determinación de diferencias de peso como en el control de la temperatura es la clave para el análisis de procesos de descomposición, como es el caso objeto de este trabajo.

La Figura 1 muestra curvas termogravimétricas para la descomposición de carbonato de calcio obtenidas por la balanza termogravimétrica TG 2050 para una velocidad de calentamiento  $\beta = 12^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**a**



**b**

**Figura 1.** Curvas termogravimétricas. a. %W pérdida Vs T ( $^\circ\text{C}$ ). b. %W pérdida Vs t (min).

Se observa una pequeña pérdida de peso en el intervalo de temperatura hasta 200°C ó en los primeros 15 minutos que los autores atribuyen a pérdida de humedad.

En las curvas termogravimétricas se observan varias regiones: inicialmente, una pequeña disminución, que como ya se anotó, puede corresponder a la humedad de la muestra; sigue una región de peso constante en la que posiblemente no ocurre reacción; se observa luego una región en la que inicia la pérdida en peso, que seguramente corresponde a el inicio de la reacción; a continuación se observa un segmento casi lineal de pérdida en peso; la pendiente es un indicativo de la velocidad de reacción; en el último segmento de la curva se observa peso constante y corresponde a la región en la que la reacción no ocurre por agotamiento de reactivo.

### **1.1.2. Factores que afectan las curvas termogravimétricas**

Varios factores influyen la forma de la curva termogravimétrica entre ellos: la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ), la cantidad de muestra y la naturaleza y velocidad de flujo del gas de arrastre. En esta investigación se estudia la influencia de  $\beta$  en la determinación de la energía de activación y el factor de frecuencia.

### **1.1.3. Aplicaciones de la termogravimetría**

La capacidad de la termogravimetría para generar datos cuantitativos de casi toda clase de materiales ha permitido llevar a cabo estudios en los campos de la ciencia y tecnología. Las áreas en las que se ha aplicado la termogravimetría incluyen:

- **Estabilidad térmica:** Relativa a materiales que pueden descomponerse en diferentes atmósferas. Las curvas termogravimétricas pueden ayudar a explicar los mecanismos de descomposición.
- **Estudios cinéticos:** Por medio de las curvas termogravimétricas es posible obtener parámetros cinéticos como la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia (A) requeridos para calcular la constante de velocidad de reacción (k) cuando se sigue el modelo propuesto por Arrhenius a partir de los datos de pérdida de peso.
- **Caracterización de materiales:** Termogravimetría y análisis diferencial térmico pueden ser utilizados para identificar materiales y en procesos de control de calidad.
- **Estudios de corrosión:** Permite estudiar los fenómenos de corrosión que se presentan cuando se someten los materiales a oxidación o cuando estos reaccionan bajo atmósferas reactivas de gases o vapores.
- **Simulación de procesos industriales:** Debido a que el horno de la balanza termogravimétrica puede ser considerado como un mini reactor, es posible modelar y extrapolar las condiciones de operación a un reactor industrial.

## 1.2. Descomposición térmica

Es una reacción química en la que una sustancia se descompone en al menos dos sustancias químicas cuando es sometida a calentamiento. La reacción es endotérmica ya que requiere el suministro de energía térmica para romper los enlaces químicos en la muestra a descomponer [16].

### 1.3. TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN

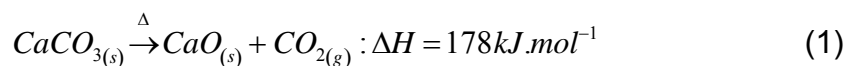
La temperatura o intervalo de temperatura al que una sustancia se descompone en sus constituyentes se conoce como temperatura de descomposición. Sin embargo, para algunos compuestos, esta temperatura puede disminuir cuando la descomposición se lleva a cabo en presencia de otras sustancias o según la atmósfera bajo la cual se efectuó la reacción [16].

### 1.4. Carbonato de calcio

El carbonato de calcio es un mineral abundante que representa un 4% de la corteza terrestre. Como mineral inorgánico es ampliamente utilizado debido a sus usos en la industria de papel, plásticos, pinturas, metalúrgica, etc.

La cinética de descomposición del carbonato de calcio es el ejemplo más popular en las investigaciones de análisis térmico. Esto se debe principalmente a la importancia tecnológica del compuesto y a la aparente simplicidad de la reacción [11].

La descomposición térmica del carbonato de calcio sigue la siguiente reacción endotérmica:



El conocimiento del proceso y el control de la descomposición del carbonato es importante ya que permite el diseño de reactores y la optimización en cuanto a los recursos energéticos necesarios para la obtención de CaO y CO<sub>2</sub>.

### 1.5. Velocidad de reacción

La velocidad de desaparición de la especie A,  $r_A$ , depende de la temperatura y la composición y en el caso de muchas reacciones se puede escribir como el

producto de una *constante de velocidad* ( $k$ ) y una función de las concentraciones (actividades) de las diversas especies que participan en la reacción:

$$-r_A = [k(T)][fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (2)$$

La ecuación algebraica que relaciona  $-r_A$  con las concentraciones de las especies se denomina expresión cinética o **ley de velocidad**. La velocidad específica de reacción,  $-r_A$ , se toma como referencia a una especie dada de las reacciones y normalmente debe llevar el subíndice correspondiente a esa especie [4].

La constante de velocidad de reacción  $k$  no es una verdadera constante; solo es independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción. La cantidad  $k$  depende marcadamente de la temperatura. Este supuesto es válido en la mayor parte de las reacciones de laboratorio e industriales y ha funcionado de forma muy aceptable [4].

Fue el gran químico Arrhenius quien primero sugirió que la dependencia de la constante de velocidad de reacción,  $k$ , respecto a la temperatura se podía correlacionar con una ecuación del tipo

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (3)$$

Donde:

A=factor de frecuencia o preexponencial

E=energía de activación,  $J \cdot mol^{-1}$  o  $cal \cdot mol^{-1}$

R=constante de los gases =  $8.314 J/mol \cdot K$  =  $1.987 cal/mol \cdot K$

T= temperatura absoluta, K

Se ha verificado experimentalmente que la ecuación (3) llamada ecuación de Arrhenius, es valida para la mayoría de las constantes de velocidad de reacción

hasta donde permite la precisión experimental, dentro de intervalos de temperatura relativamente amplios [4].

### **1.5.1. Energía de activación**

La energía de activación  $E_a$  se ha considerado como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Algunos sugieren que  $E_a$  no es más que un parámetro empírico que correlaciona la velocidad de reacción específica con la temperatura [9]. No obstante, la postulación de la ecuación de Arrhenius sigue siendo el paso individual más importante en cinética química y conserva su utilidad hoy, casi un siglo después.

Existe una regla práctica que dice que la velocidad de reacción se duplica por cada aumento de 10°C en la temperatura. Sin embargo, esto solo es cierto para una combinación específica de energía de activación y temperatura.

Por ejemplo, si la energía de activación es de 53.6 kJ/mol, la velocidad solo se duplicará si la temperatura se eleva de 300 a 310 K [4].

Cuanto mayor es la energía de activación, más sensible a la temperatura es la velocidad de reacción. Aunque todavía no es posible predecir la energía de activación *a priori* se han iniciado proyectos de investigación importantes para calcular energías de activación a partir de primeros principios [4].

### **1.6. Determinación experimental de $E_a$ y A por medio de termogravimetría**

Estudios previos para la descomposición de carbonato de calcio han sido reportados [8] [10] [11] [12] [13] [14] y en ellos se ha establecido que las condiciones experimentales afectan los parámetros cinéticos [2].

### 1.6.1. Modelamiento de la balanza termogravimétrica como un reactor discontinuo. Método integral.

A partir del balance molar para un reactor discontinuo se obtiene una relación que nos permite encontrar A y  $E_a$  para cualquier orden de reacción (n). En esta relación no se tienen en cuenta consideraciones fenomenológicas en cuanto a transferencia de masa y energía como otros autores lo han hecho.

Una vez calculado A y  $E_a$  se podrá encontrar la constante de velocidad k siguiendo el modelo propuesto por Arrhenius y finalmente con el orden de reacción quedará determinada la velocidad de reacción para cualquier sistema.

Balance molar para un reactor discontinuo:

$$r_A V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (4)$$

**A V=cte**

$$k(T) C_A^n = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (5)$$

$$k(T) = A_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} C_A^n = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (6)$$

**Para n=0 con  $C_{A0}=1$**

$$\frac{dX_A}{dt} = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right) = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

**Para n = 1**

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right) = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - X_A) \quad (9)$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = \int_0^t A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} dt \quad (10)$$

$$\left[-\ln\left(\frac{1 - X}{1 - X_0}\right)\right] = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} t \quad (11)$$

$$\left[-\frac{1}{t} \ln\left(\frac{1 - X}{1 - X_0}\right)\right] = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (12)$$

$$\ln\left[-\frac{1}{t} \ln\left(\frac{1 - X}{1 - X_0}\right)\right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

**Para n ≠ 1**

$$\frac{dX_A}{dt} = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - X_A)^n \quad (14)$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1 - X_A)^n} = \int_0^t A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} dt \quad (15)$$

$$\frac{(1-X)^{(-n+1)}}{-n+1} - \frac{(1-X_0)^{(-n+1)}}{-n+1} = A_0 t e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (16)$$

Para  $t_0=0$ ,  $X_0=0$

$$\left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{-n+1} * \frac{1}{t} \right] = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (17)$$

$$\ln \left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t} \right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

Con las ecuaciones (8), (13) y (18) para cualquier orden de reacción (n) es posible calcular la velocidad de reacción y el factor de frecuencia para una velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) preestablecida. Otros autores [11] [13] [14] han desarrollado modelos que incluyen efectos diversos como la velocidad de calentamiento y los fenómenos de transferencia de masa y energía.

### 1.6.2. Modelo matemático de Kissinger

La deducción y una explicación detallada del método se encuentra en [12]. Kissinger propone la ecuación (19) para calcular la energía de activación en función de la velocidad de calentamiento. En el trabajo de Kissinger se muestra que aunque el valor de conversión en el punto de inflexión cambia con la velocidad de calentamiento, la pendiente de la curva de  $\ln(\beta/T_m^2)$  frente a  $1/T_m$ , es constante, por lo cual se concluye que para efectos de utilización de la ecuación (19), el segundo término se considera globalmente constante y podría decirse que en el cálculo de la energía de activación según la ecuación de Kissinger, no intervienen

el orden de reacción  $n$ , ni la conversión. De esta forma, según el modelo conduce al valor de  $E_a$  sin un conocimiento previo del mecanismo de reacción.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AE_a}{E_a} n(1-x)^{n-1}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (19)$$

Donde:

$\beta$ =velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $x$ =conversión,  $T_m$ =Temperatura en el punto de inflexión,  $n$ =orden de reacción,  $A$ =factor de frecuencia y  $E_a$ =energía de activación.

### 1.6.3. Modelo matemático de Coast-Redfern

El método propuesto por Coast [12] asume un orden de reacción  $n = 2/3$  y una cinética de degradación que incluye efectos relacionados a la contracción de volumen que sufre el carbonato al ser sometido a calentamiento. Hasta el momento es el método más usado como referencia en estudios hechos por otros autores [13].

El modelo matemático propuesto se presenta a continuación:

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

Donde:

$$g(x) = \left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}\right]$$

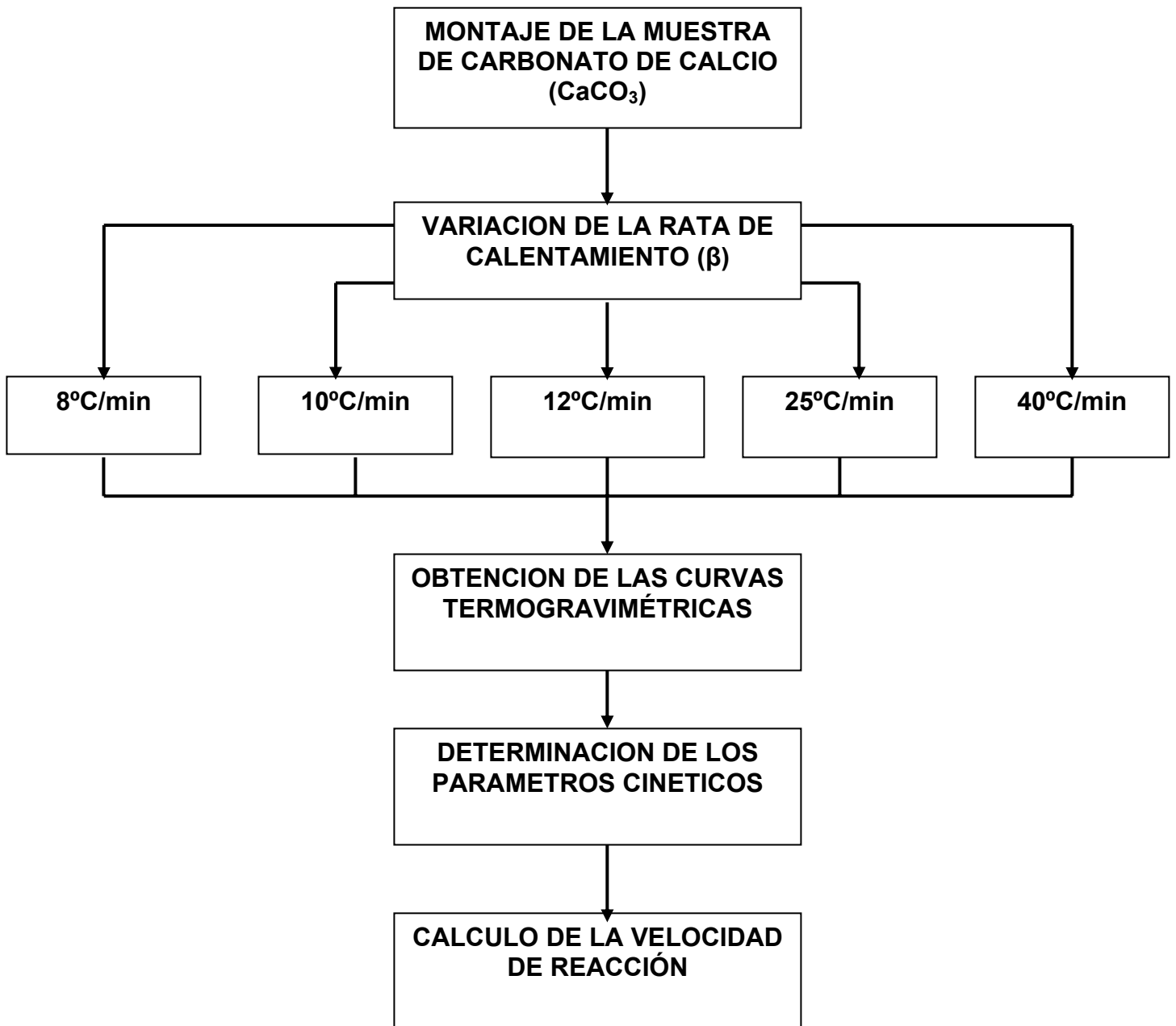
Función que incluye efectos en la contracción de volumen que sufre el carbonato al ser sometido a calentamiento.

$\beta$ =velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $x$ =conversión,  $T$ =Temperatura,  $A$ =factor de frecuencia y  $E_a$ =energía de activación.

Al graficar  $\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right)$  contra  $1/T$  se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede calcular la energía de activación y con el punto de corte se obtiene el factor de frecuencia.

## CAPITULO II

### MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL



El carbonato de calcio grado analítico fue suministrado por Laboratorios Merck (Bogotá, Colombia); Las especificaciones del CaCO<sub>3</sub> se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Especificaciones del carbonato de calcio empleado en los experimentos

<b>CARBONATO DE CALCIO (CaCO<sub>3</sub>)</b>	
<b>Número CAS</b>	471-34-1
<b>Densidad específica (20°C)</b>	2.93 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de descomposición</b>	≈ 825 °C

Se realizaron cinco pruebas a distintas velocidades de calentamiento como se indica en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Tiempo empleado en cada rutina de experimentos según la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ).

<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>25</b>	<b>40</b>
<b>Tiempo de experimento (min)</b>	121.5	97	80.83	38.8	24.5

Para todos los experimentos se emplearon alrededor de 10 mg de muestra; se trabajó con Nitrógeno (100 cm<sup>3</sup>/min) como gas de arrastre de CO<sub>2</sub> y para generar una atmósfera inerte durante la descomposición del carbonato. Una vez cargada la muestra en el portamuestra de la balanza se fijó una temperatura inicial de  $T_0 = 30^\circ\text{C}$  y una temperatura final de  $T_f = 1000^\circ\text{C}$  a fin de garantizar la descomposición completa del CaCO<sub>3</sub>.

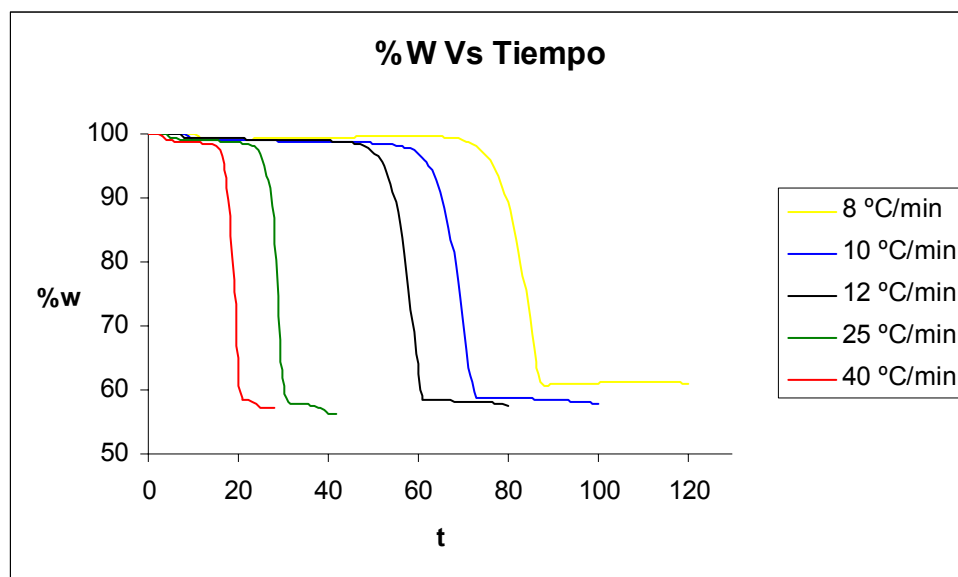
Con las curvas termogravimétricas generadas y las ecuaciones (8), (13), (18), (19) y (20) se calcularon los parámetros cinéticos para la descomposición del carbonato de calcio. Estos parámetros y los resultados obtenidos se muestran en el siguiente capítulo.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y ANALISIS

#### 3.1. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS GENERADAS PARA LA DESCOMPOSICION DEL $\text{CaCO}_3$ .

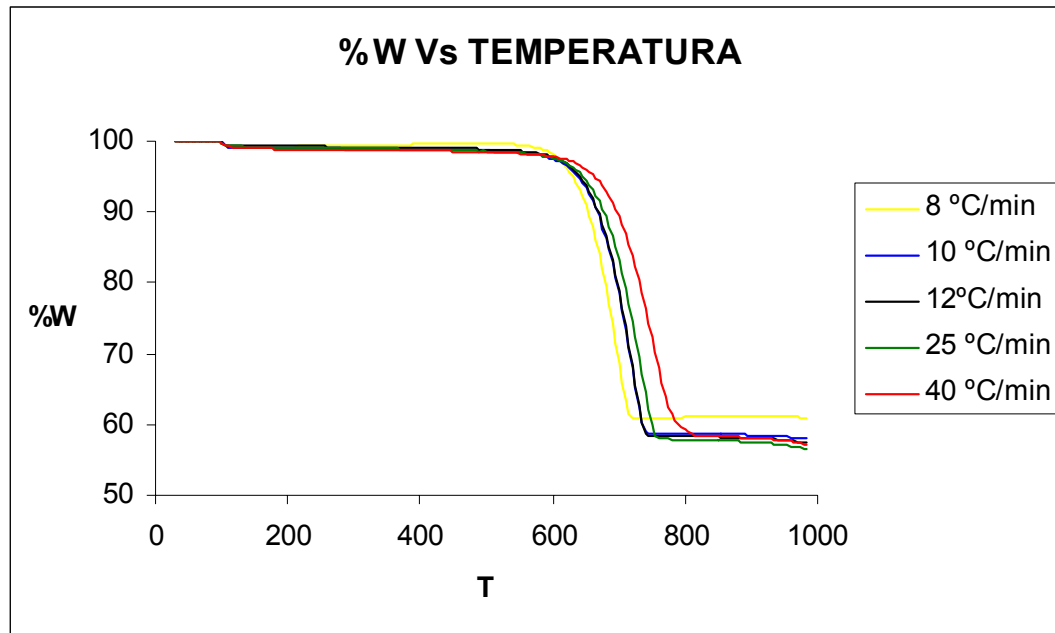
En la Figura 2 se observa la pérdida de peso con respecto al tiempo para la descomposición del carbonato a diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).



**Figura 2.** Evolución de la pérdida en peso de carbonato (%w) respecto al tiempo (min) para diferentes  $\beta$ .

Como se observa en la Figura 2 a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento, aumenta la velocidad de descomposición del carbonato de calcio como se collige del menor tiempo de descomposición y de la mayor pendiente de

la curva. Este comportamiento también se aprecia en la Figura que muestra la evolución de %W Vs T para diferentes  $\beta$ .



**Figura 3.** Evolución de la pérdida en peso de carbonato (%W) respecto a la temperatura (°C) para diferentes  $\beta$ .

La Figura 3 muestra que para la misma muestra de carbonato existe una temperatura de descomposición diferente a cada velocidad de calentamiento y como ya se había establecido en trabajos previos a esta investigación las condiciones experimentales influyen la forma de las curvas termogravimétricas y por ende al cálculo de los parámetros cinéticos [2]. Obsérvese un retraso en el proceso a medida que aumenta la velocidad de calentamiento.

### 3.2. DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCIÓN EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL

Utilizando las ecuaciones (8), (13) y (18) del método integral, se calculo el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) para diferentes ordenes de reacción como se reporta en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Factor de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenido en el calculo de  $E_a$  y  $A$ .

$\beta$ (°C/min)	ORDEN DE REACCIÓN (n)				
	0	0.5	0.66	1	2
8	0,9904	1,0000	0,9997	0,9978	0,9825
10	0,9878	0,9988	0,9971	0,9914	0,9599
12	0,9947	0,9967	0,9953	0,9912	0,9707
25	0,9864	0,9977	0,9967	0,9864	0,9813
40	0,9673	0,9036	0,9007	0,9012	0,8724

Obsérvese que  $n=0.5$  presenta la mejor correlación de datos experimentales. Para  $n=0.6$  también se obtiene una buena correlación; se anota que  $n=0.66$  es el valor más utilizado en la literatura [12].

En el Anexo B se muestra en detalle el procedimiento que se siguió para calcular estos valores.

### 3.3. DETERMINACION DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL.

Los datos obtenidos de  $E_a$  y  $A$  para el método integral son presentados en la Tabla 4 y Tabla 5 respectivamente.

**Tabla 4.** Energía de activación  $E_a$  (kJ/mol) calculada a diferente  $\beta$  y orden de reacción.

$\beta$ (K/min)	ORDEN DE REACCIÓN				
	0	0.5	0.66	1	2
8	189,5592	<b>184,4128</b>	<b>190,1578</b>	202,1882	242,5526
10	180,1727	<b>163,9604</b>	<b>171,0356</b>	186,0341	237,9051
12	195,1961	<b>174,4693</b>	<b>179,0170</b>	188,5366	220,4873
25	114,3424	177,1048	181,1122	204,5992	216,5797

<b>40</b>	151,6141	108,6806	110,0524	130,4051	156,2699
-----------	----------	----------	----------	----------	----------

**Tabla 5.** Factor de frecuencia A (1/min) calculada a diferente  $\beta$  y orden de reacción.

$\beta$ (°C/min)	ORDEN DE REACCIÓN				
	0	0.5	0.66	1	2
<b>8</b>	1,66E+09	<b>2,75E+08</b>	<b>5,95E+08</b>	2,99E+09	6,72E+11
<b>10</b>	3,39E+08	<b>1,90E+07</b>	<b>4,87E+07</b>	3,46E+08	3,00E+11
<b>12</b>	2,37E+09	<b>4,60E+07</b>	<b>8,55E+07</b>	3,04E+08	2,13E+10
<b>25</b>	1,50E+09	5,24E+07	8,43E+07	1,66E+09	7,88E+09
<b>40</b>	6,05E+06	7,30E+03	8,90E+04	1,39E+05	4,69E+06

Como se observa en la Tabla 4 y Tabla 5 y a partir de los coeficientes de correlación reportados en la Tabla 3 el método integral se ajusta mejor a bajas velocidades de calentamiento ( $\beta$ ) y los valores obtenidos de  $E_a$  y A están en un rango aceptable de datos para el orden de reacción establecido anteriormente.

En el Anexo B se muestra en detalle el procedimiento que se siguió para calcular estos valores.

### 3.4. DETERMINACION DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN EMPLEANDO EL MODELO MATEMÁTICO DE KISSINGER

Para la determinación del punto de inflexión requerido en este método se grafico  $\frac{d(\%W)}{dT}$  Vs T y la temperatura T a la cual  $\frac{d(\%W)}{dT} =$  valor máximo, corresponde a la temperatura en el punto de inflexión  $T_m$ .

El Anexo C muestra en detalle el procedimiento que se siguió para calcular la energía de activación empleando la ecuación (19) y correlacionando los datos de las curvas termogravimétricas.

La Tabla 6 reporta los valores obtenidos de  $T_m$  para cada  $\beta$  estudiado en la descomposición del carbonato de calcio.

**Tabla 6.** Temperatura en el punto de inflexión ( $T_m$ ) a diferentes  $\beta$ .

$\beta$ (°C/min)	$T_m$ (K)
<b>8</b>	<b>968</b>
<b>12</b>	<b>993</b>
<b>25</b>	<b>1018</b>
<b>40</b>	<b>1028</b>

La Tabla 7 reporta el valor  $E_a$  y el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenido al ajustar los datos obtenidos en la Tabla 6.

**Tabla 7.** Energía de activación  $E_a$  (kJ/mol) y factor de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenidos empleando el modelo de Kissinger.

$E_a$ (kJ/mol)	Factor de correlación $R^2$
<b>205,60</b>	<b>0,9516</b>

Como se observa en la Tabla 7, el método de Kissinger permite obtener un valor de  $E_a$  sin un conocimiento previo del orden de reacción. Sin embargo, al emplear este método no es posible calcular A si no se conoce con anterioridad el valor de n.

Cabe resaltar que el valor reportado en la Tabla 7 es empleado como criterio de comparación a los valores de  $E_a$  presentados en la Tabla 4 y Tabla 8.

### 3.5. DETERMINACION DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FACTOR DE FRECUENCIA EMPLEANDO EL MODELO MATEMÁTICO DE COAST-REDFERN

En el Anexo D se muestra en detalle el procedimiento que se siguió para calcular  $E_a$  y A empleando el modelo matemático de Coast-Redfern.

La Tabla 8 muestra los valores de  $E_a$ , A y el factor de correlación lineal ( $R^2$ ) cuando se empleo el modelo matemático de Coast-Redfern quienes emplean un orden de reacción  $n=0.66$  y sugieren que para el calculo de los parámetros cinéticos se debe trabajar en un intervalo de conversiones de [0.11 – 0.26] [12].

**Tabla 8.** Resultados del modelo de Coast-Redfern a diferentes velocidades de calentamiento.

$\beta$ (°C/min)	$E_a$ (kJ/mol)	A (1/min)	Factor de correlación $R^2$
8	235,4359	2,71E+08	0,9998
10	233,3823	1,25E+08	0,9998
12	207,5424	5,12E+06	0,9982
25	231,6364	5,09E+07	0,9982
40	131,0370	1,50E+03	0,9993

Obsérvese que al igual que en el método integral los datos de las curvas termogravimétricas se ajustan mejor a bajas velocidades de calentamiento.

Los valores de  $E_a$  y A calculados utilizando tanto el modelo integral como el de Coast-Redfern ( $n=0.66$ ) difieren debido a que el modelo de Coast-Redfern incluye una función que corrige los efectos de contracción de volumen que sufre el carbonato de calcio al descomponerse [12] [1].

### 3.6. VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MÉTODO INTEGRAL

Para el método integral se propone que la velocidad de reacción para la descomposición no isotérmica del carbonato de calcio sea determinada por:

$$r_{C_aCO_3} = 2.75 \times 10^8 e^{\frac{-184.41}{RT}} [C_aCO_3]^{0.5}$$

### 3.7. VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MODELO DE KISSINGER

Para el modelo estudiado se propone que la velocidad de reacción para la descomposición no isotérmica del carbonato de calcio sea determinada por:

$$r_{C_aCO_3} = Ae^{\frac{-205.60}{RT}} [C_aCO_3]^n$$

### 3.8. VELOCIDAD DE REACCIÓN PROPUESTA EMPLEANDO EL MODELO DE COAST-REDFERN

Para el modelo de Coast-Redfern se propone que la velocidad de reacción para la descomposición no isotérmica del carbonato de calcio sea determinada por:

$$r_{C_aCO_3} = 2.71 \times 10^8 e^{\frac{-235.43}{RT}} [C_aCO_3]^{0.66}$$

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

1. La termogravimetría es una técnica sencilla y eficaz para realizar estudios cinéticos en reacciones de descomposición en fase sólida.
2. El método integral de tratamiento de datos experimentales condujo a calcular un orden de reacción  $n=0.5$  (el valor reportado en la literatura [12]  $n=0.66$  también tiene una buena correlación); podría decirse que el orden de reacción esta en un intervalo [0.5-0.6].
3. Para el calculo de la energía de activación se utilizaron los ecuaciones propuestos por Kissinger (19) y Coast-Redfern (20). Los valores calculados con los datos experimentales están en el intervalo de valores publicados en la literatura [12]
4. El tratamiento de los datos experimentales permite ajustar ecuaciones de velocidad de reacción de orden [0; 0.5; 0.66; 1; 2] todas con correlaciones altas mayores de 0.95. El criterio utilizado para escoger  $n=0.5$  fue el de mejor (mayor) correlación.  
Esta conclusión es valida a bajas velocidades de calentamiento, menores que 25°C/min.  
A velocidades de calentamiento de 40°C/min se predice con buena correlación ( $R^2=0.96$ ) para orden 0; para otros ordenes la correlación es mas baja [0.87;0.9].

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Butt, J. (1980). Reaction kinetics and reactor design Englewood Cliffs, Prentice Hall.
- [2] Cho, S. W., S.-M. Joo, et al. (2006). "Kinetics Analysis of the Decomposition of Calcium Carbonate using Danyang Limestone." Material Science Forum **510-511**(2006): 502-505.
- [3] Flynn, J. and L. Wall (1966). "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data." Polymer letters **4**(1966): 323-328.
- [4] Fogler, H. S. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Ciudad de México, Prentice Hall.
- [5] Freeman, E. and B. Carrol (1957). "The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate." Chemistry department, Rutgers University **62**(1957): 394.
- [6] Gao, Z., I. Amasaki, et al. (2004). "Assesment of the error of the pre-exponential factor obtained from the isoconversional measurement of polymer degradation." Polymer degradation and stability **83**(2004): 67-70.
- [7] Gotor, F. J., M. Macias, et al. (2000). "Comparative study of the kinetics of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples." Physic chemical minerals **27**(2000): 495-503.
- [8] Gunasekaran, S. and G. Anbalagan (2007). "Thermal decomposition of natural dolomite." Material Science **30**(4): 339-343.
- [9] Karplus, M., R. N. Porter, et al. (1978). Chemical physics **55**(5).
- [10] L'vov, B. and V. Ugolkov (2003). "Peculiarities of CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> decomposition in CO<sub>2</sub> as a proof their primary dissociative evaporation " Thermochemica acta **410**(1-2): 47-55.
- [11] L'vov, B., V. Ugolkov, et al. (2002). "Decomposition kinetics of calcite: a new approach to the old problem." Thermochemica aca **390**(1-2): 5-19.
- [12] Ozawa, T. (1965). "A new method of analyzing thermogravimetric data." Electrotechnical Laboratory **38**(11): 1881-1886.

[13] Rao, R. T. (1996). "Kinetics of calcium carbonate decomposition " Chem. Eng. Technol **19**(1996): 373-377.

[14] Satterfield, C. and F. Feakes (1959). "Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate." A.I.Ch.E **5**(1): 115-121.

[15] Zsako, J. and E. H. Arz (1972). "Kinetic analysis of thermogravimetric data." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **6**(1974): 651-656.

[16] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

## ANEXO A: MÉTODO INTEGRAL

### CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICO PARA ORDEN 0.5

$$\ln \left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t} \right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

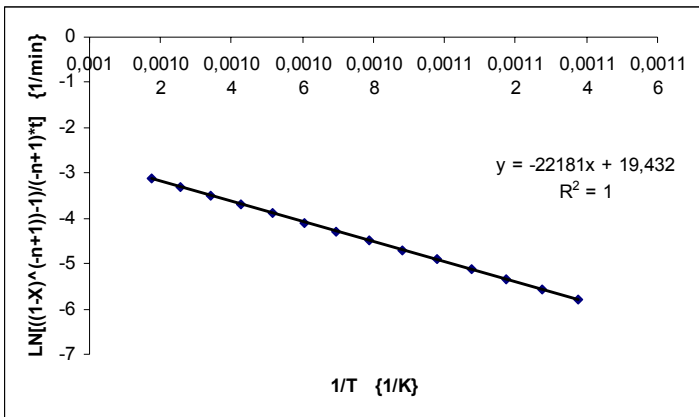
Graficando  $\ln \left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t} \right]$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ ,

entonces,  $E_a = \frac{m * R}{1000}$  y  $A = e^b$

Velocidad de calentamiento 8 K/min  
W inicial 10,967 mg

T (K)	t (min)	% W %g	W (mg)	X	dX/dt (1/min)	1/T (1/K)	LN(((1-X)^(n+1)-1)/(-n+1)*t) (1/min)
879	9	98,55	10,8079785	0,02703399	0,00798146	0,00113766	-5,801056997
887	10	98,14	10,7630138	0,03759011	0,01055613	0,0011274	-5,574066465
895	11	97,6	10,703792	0,05149331	0,01390319	0,00111732	-5,351069464
903	12	96,9	10,627023	0,06951596	0,01802266	0,00110742	-5,133255149
911	13	95,98	10,5261266	0,09320288	0,02368692	0,00109769	-4,913765935
919	14	94,82	10,3989094	0,123069	0,02986612	0,00108814	-4,701774549
927	15	93,371	10,2399976	0,1603759	0,0373069	0,00107875	-4,495539343
935	16	91,56	10,0413852	0,20700309	0,04662719	0,00106952	-4,291306424
943	17	89,35	9,7990145	0,26390319	0,0569001	0,00106045	-4,091718666
951	18	86,67	9,5050989	0,33290422	0,06900103	0,00105152	-3,894179345
959	19	83,5	9,157445	0,41452111	0,08161689	0,00104275	-3,700167863
967	20	79,82	8,7538594	0,5092688	0,09474768	0,00103413	-3,508299729
975	21	75,66	8,2976322	0,61637487	0,10710608	0,00102564	-3,317315342
983	22	71,14	7,8019238	0,73274974	0,11637487	0,00101729	-3,125556324

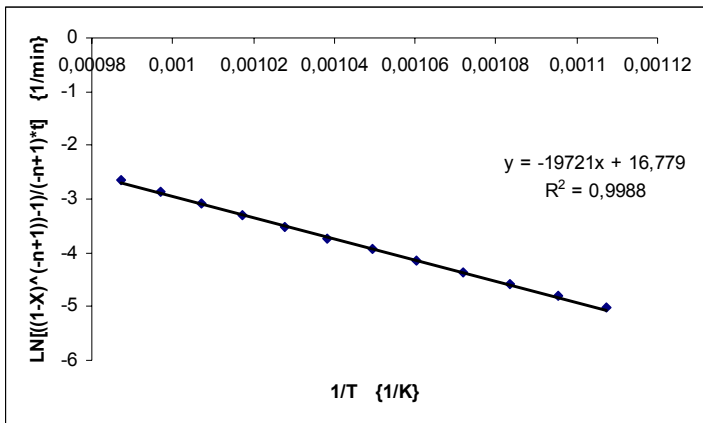
Ea 184,412834 KJ/mol  
Ao 274922555,6 1/min



Velocidad de calentamiento 10 K/min  
W inicial 14,434 mg

T (K)	t (min)	% W (%)	W (mg)	X	dX/dt (1/min)	1/T (1/K)	LN(((1-X) <sup>-n+1</sup> -1)/(-n+1)*t (1/min)
903	5	96,95	13,993763	0,03292806	0,01139818	0,00110742	-5,014532297
913	6	96,33	13,9042722	0,04863222	0,01570415	0,00109529	-4,802842527
923	7	95,5	13,78447	0,06965552	0,0210233	0,00108342	-4,592216257
933	8	94,38	13,6228092	0,09802432	0,02836879	0,00107181	-4,376521895
943	9	92,89	13,4077426	0,13576494	0,03774063	0,00106045	-4,158242355
953	10	90,95	13,127723	0,18490375	0,0491388	0,00104932	-3,940698355
963	11	88,48	12,7712032	0,24746707	0,06256332	0,00103842	-3,725819281
973	12	85,37	12,3223058	0,32624113	0,07877406	0,00102775	-3,511169393
983	13	81,52	11,7665968	0,42375887	0,09751773	0,00101729	-3,295198308
993	14	76,94	11,1055196	0,53976697	0,11600811	0,00100705	-3,080371717
1003	15	71,69	10,3477346	0,67274569	0,13297872	0,00099701	-2,863678696
1013	16	66,13	9,5452042	0,81357649	0,1408308	0,00098717	-2,64466683

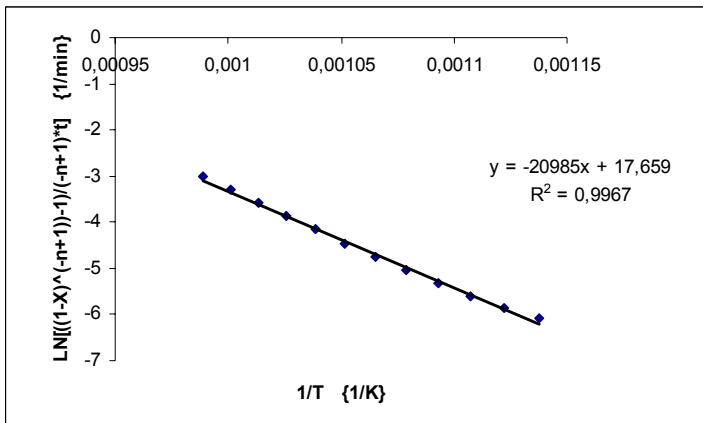
Ea	163,960394	KJ/mol
Ao	19365428,53	1/min



Velocidad de calentamiento 12 K/min  
 W inicial 11,03 mg

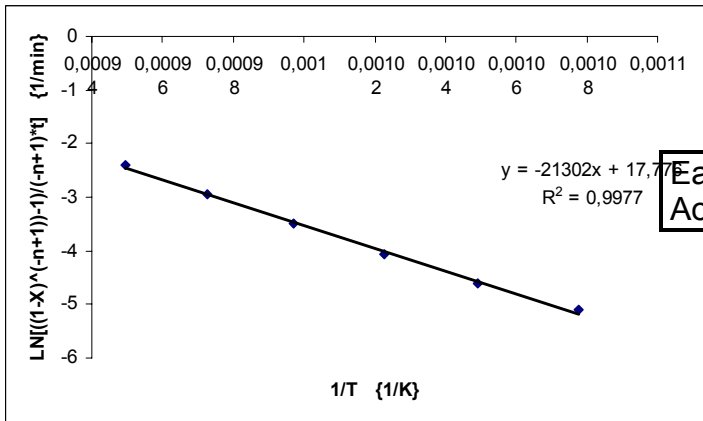
T (K)	t (min)	% W %g	W (mg)	X	dX/dt (1/min)	1/T (1/K)	LN(((1-X) <sup>-n+1</sup> -1)/(-n+1)*t) (1/min)
879	9	98,13	10,823739	0,02019207	0,00541738	0,00113766	-6,094603182
891	10	97,8	10,78734	0,02831815	0,00812608	0,00112233	-5,85968157
903	11	97,32	10,734396	0,0401379	0,01181975	0,00110742	-5,60314063
915	12	96,62	10,657186	0,05737503	0,01723713	0,0010929	-5,328390128
927	13	95,61	10,545783	0,08224575	0,02487072	0,00107875	-5,041766656
939	14	94,17	10,386951	0,117705	0,03545925	0,00106496	-4,747813913
951	15	92,18	10,167454	0,16670771	0,04900271	0,00105152	-4,455009741
963	16	89,47	9,868541	0,23344004	0,06673233	0,00103842	-4,163165039
975	17	85,88	9,472564	0,32184191	0,08840187	0,00102564	-3,874520653
987	18	81,27	8,964081	0,43536075	0,11351884	0,00101317	-3,589234498
999	19	75,57	8,335371	0,57572027	0,14035952	0,001001	-3,30502897
1011	20	69	7,6107	0,73750308	0,16178281	0,00098912	-3,020731229

Ea            174,46929 KJ/mol  
 Ao            46688105,97 1/min



Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg

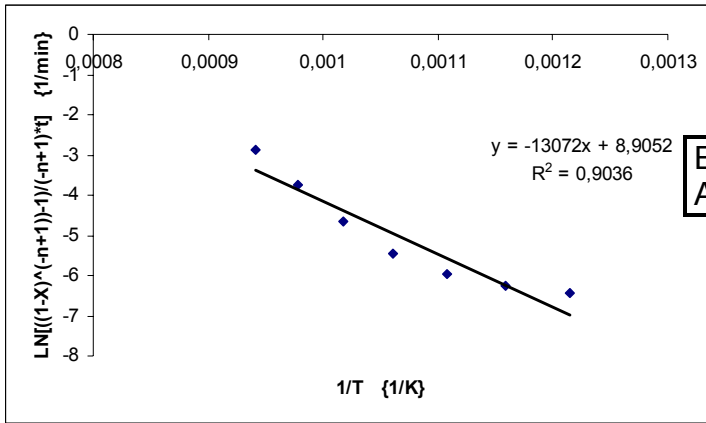
T K	t min	% W %g	W mg	X	dX/dt 1/min	1/T 1/K	$\text{LN}(((1-X)^{-n+1})-1)/(-n+1)*t$ 1/min
928	3	97,79	7,3098025	0,01800247	0,01011097	0,00107759	-5,111327507
953	4	96,92	7,24477	0,03945746	0,02145499	0,00104932	-4,608812904
978	5	95,1	7,108725	0,08434032	0,04488286	0,00102249	-4,060548102
1003	6	91,46	6,836635	0,17410604	0,08976572	0,00099701	-3,493171022
1028	7	84,94	6,349265	0,33489519	0,16078915	0,00097276	-2,943083341
1053	8	74,54	5,571865	0,59136868	0,25647349	0,00094967	-2,405844402



Ea 177,104828 KJ/mol  
Ac 52483007,05 1/min

Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg

T (K)	t (min)	% W	W (mg)	X	dX/dt (1/min)	1/T (1/K)	LN(((1-X) <sup>-n+1</sup> -1)/(-n+1)*t) (1/min)
823	5	98,49	9,4757229	0,00786821	0,00245881	0,00121507	-6,452390034
863	6	98,34	9,4612914	0,01155643	0,00368822	0,00115875	-6,249371065
903	7	98,08	9,4362768	0,01794935	0,00639292	0,00110742	-5,961593768
943	8	97,45	9,3756645	0,03343988	0,01549053	0,00106045	-5,468980766
983	9	95,45	9,1832445	0,08261618	0,0491763	0,00101729	-4,669449331
1023	10	89,76	8,6358096	0,22252274	0,13990657	0,00097752	-3,74436432
1063	11	77,25	7,4322225	0,53012048	0,30759774	0,00094073	-2,861448022



Ea 108,680608 KJ/mol  
Ao 7370,199102 1/min

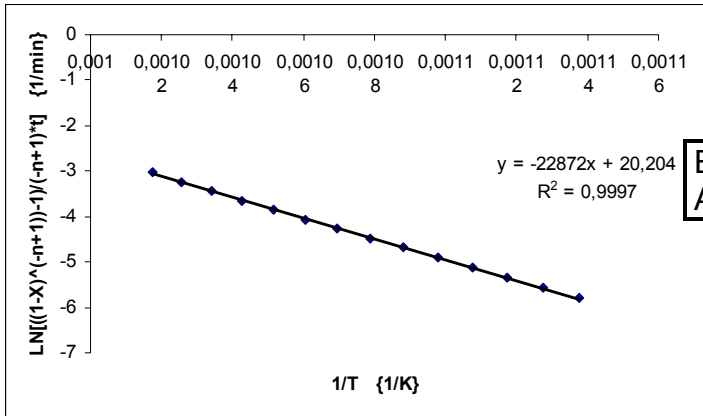
**CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICO PARA ORDEN 0.66**

$$\ln \left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t} \right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Graficando  $\ln \left[ \frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t} \right]$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ ,

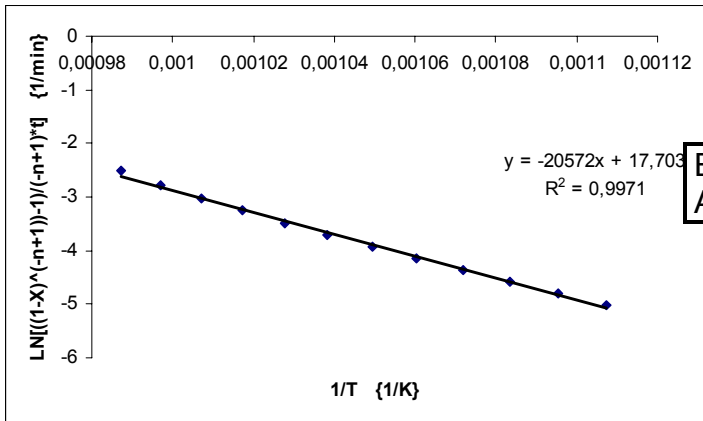
entonces,  $E_a = \frac{m * R}{1000}$  y  $A = e^b$

Velocidad de calentamiento 8 K/min  
W inicial 10,967 mg



Ea	190,157808 KJ/mol
Ao	594957183,3 1/min

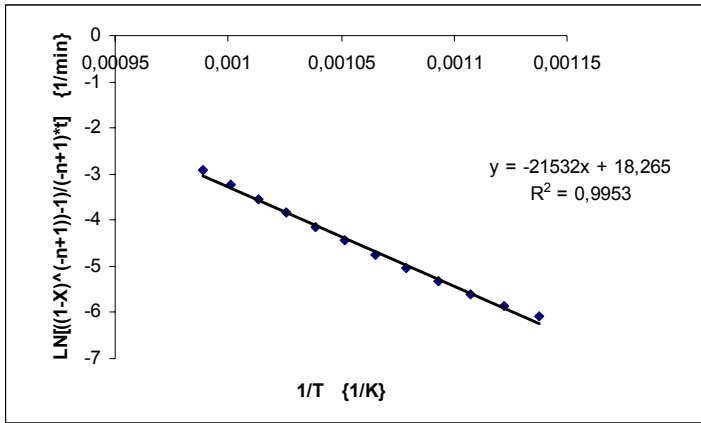
Velocidad de calentamiento 10 K/min  
W inicial 14,434 mg



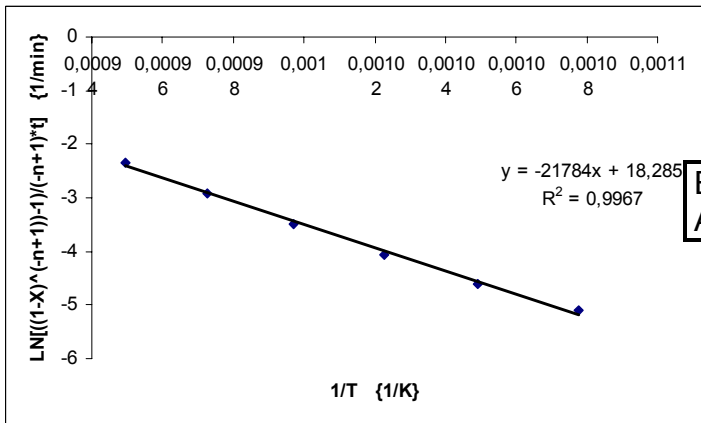
Ea	171,035608 KJ/mol
Ao	48788246,92 1/min

Velocidad de calentamiento 12 K/min  
W inicial 11,03 mg

Ea	179,017048 KJ/mol
Ao	85583237,64 1/min



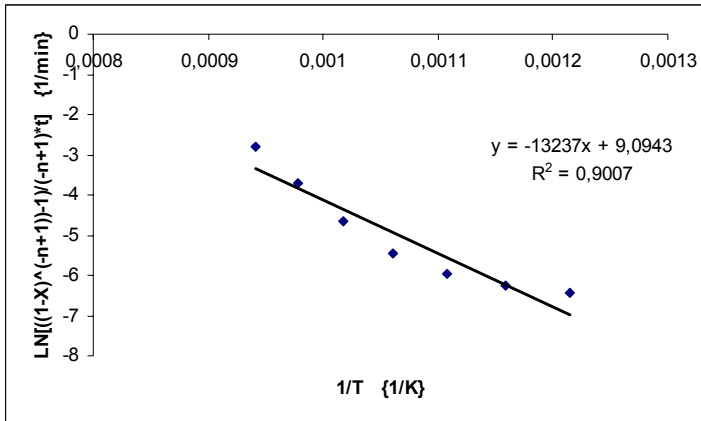
Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg



Ea	181,112176 KJ/mol
Ao	87312133,73 1/min

Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg

Ea	110,800678 KJ/mol
Ao	8904,392738 1/min



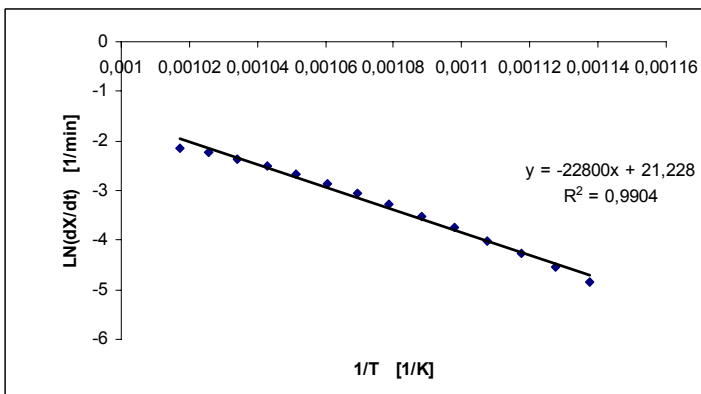
### CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICO PARA ORDEN 0

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right) = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Graficando  $\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ , entonces,

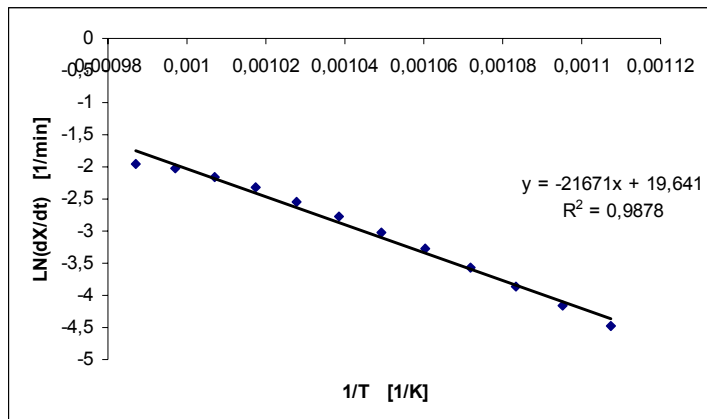
$$E_a = \frac{m * R}{1000} \text{ y } A = e^b$$

Velocidad de calentamiento 8 K/min  
W inicial 10,967 mg



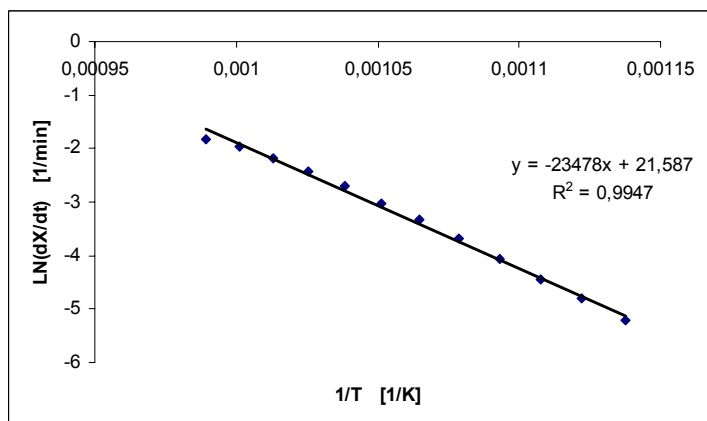
Ea 189,5592 KJ/mol  
Ao 1.65E+09 1/min

Velocidad de calentamiento 10 K/min  
W inicial 14,434 mg



Ea	180,172694 KJ/mol
Ao	338826929 1/min

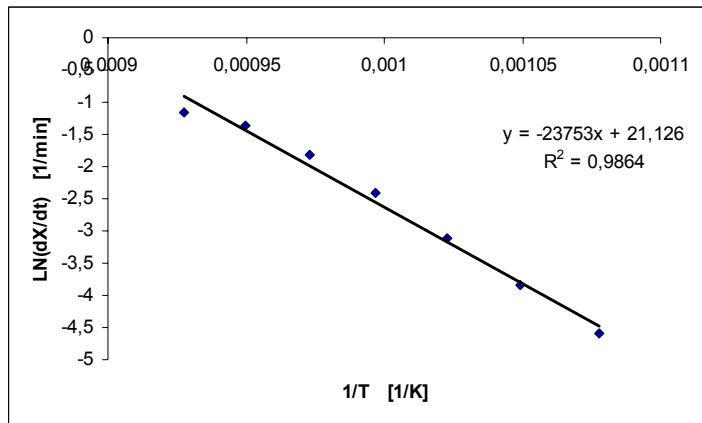
Velocidad de calentamiento 12 K/min  
W inicial 11,03 mg



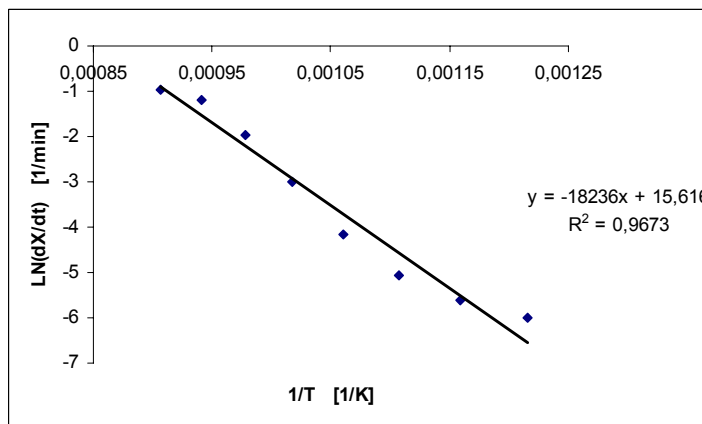
Ea	195,196092 KJ/mol
Ao	2372001618 1/min

Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg

Ea	197,482442 KJ/mol
Ao	1495909171 1/min



Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg



Ea 151,614104 KJ/mol  
Ao 6052609,14 1/min

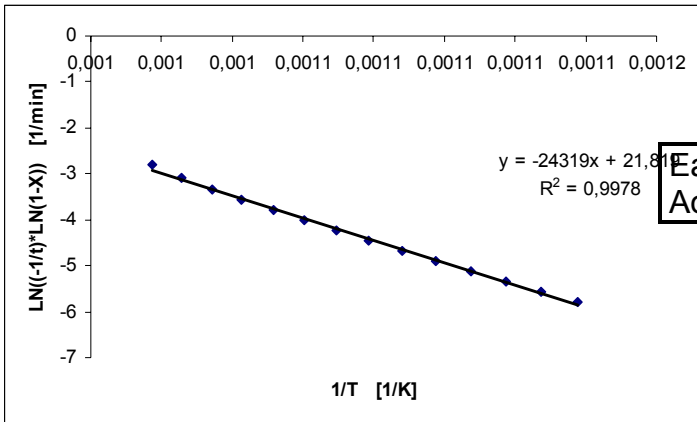
### CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICO PARA ORDEN 1

$$\ln \left[ -\frac{1}{t} \ln \left( \frac{1-X}{1-X} \right) \right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Graficando  $\ln \left[ -\frac{1}{t} \ln \left( \frac{1-X}{1-X} \right) \right]$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ ,

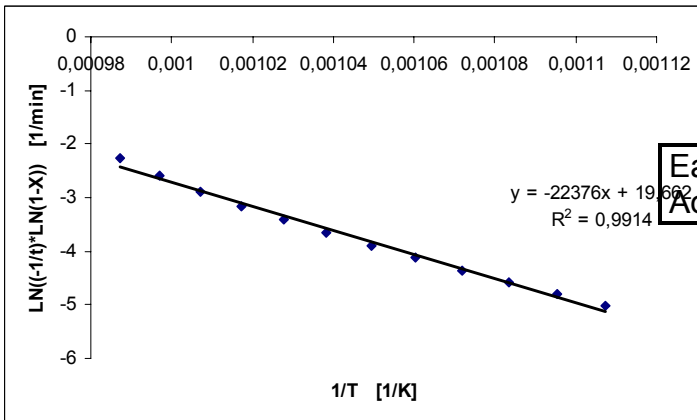
entonces,  $E_a = \frac{m * R}{1000}$  y  $A = e^b$

Velocidad de calentamiento 8 K/min  
W inicial 10,967 mg



Ea 202,188166 KJ/mol  
Ao 2991378037 1/min

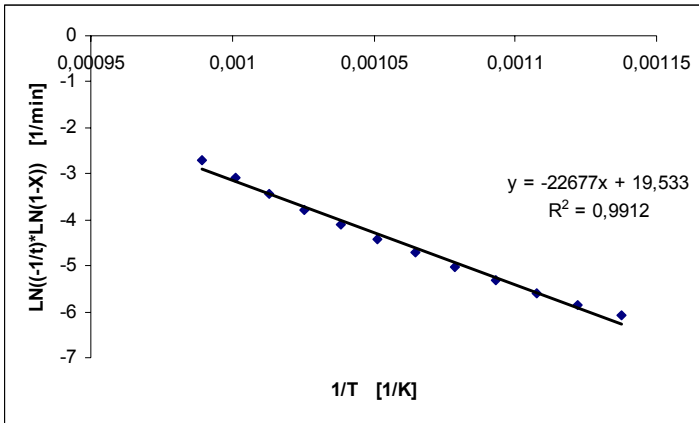
Velocidad de calentamiento 10 K/min  
W inicial 14,434 mg



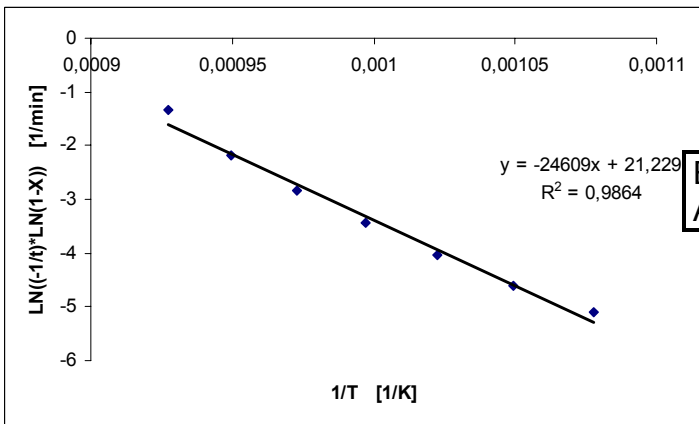
Ea 186,034064 KJ/mol  
Ao 346017531 1/min

Velocidad de calentamiento 12 K/min  
W inicial 11,03 mg

Ea 188,536578 KJ/mol  
Ao 304140402 1/min



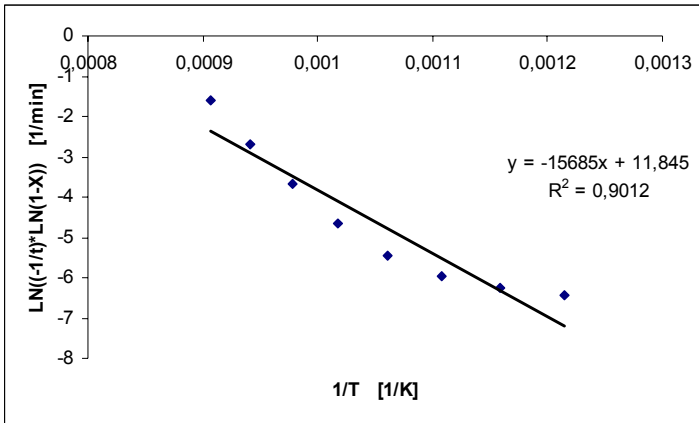
Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg



Ea 204,599226 KJ/mol  
Ao 1658202465 1/min

Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg

Ea 130,40509 KJ/mol  
Ao 139385,674 1/min



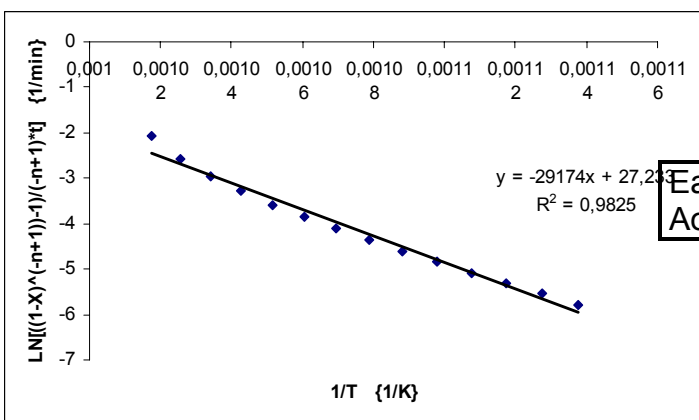
## CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICO PARA ORDEN 2

$$\ln\left[\frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t}\right] = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Graficando  $\ln\left[\frac{(1-X)^{(-n+1)} - 1}{(-n+1)t}\right]$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ ,

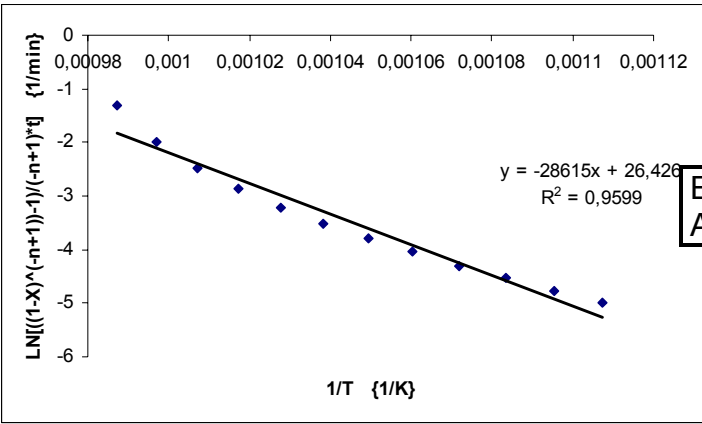
entonces,  $E_a = \frac{m \cdot R}{1000}$  y  $A = e^b$

Velocidad de calentamiento 8 K/min  
W inicial 10,967 mg



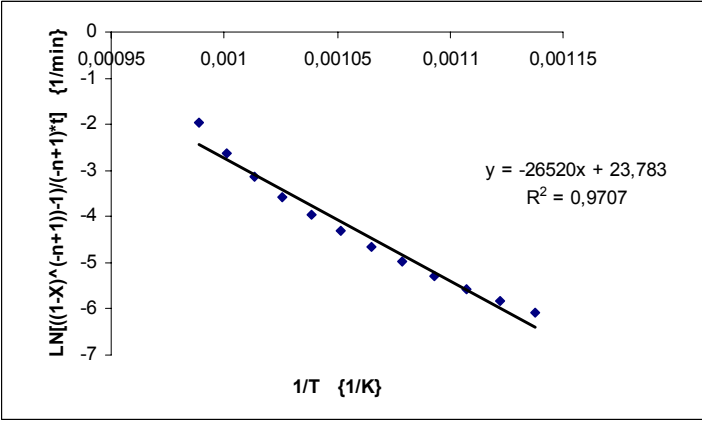
$E_a$  242,552636 KJ/mol  
 $A_0$  6,71648E+11 1/min

Velocidad de calentamiento 10 K/min  
W inicial 14,434 mg



Ea 237,90511 KJ/mol  
Ao 2,99686E+11 1/min

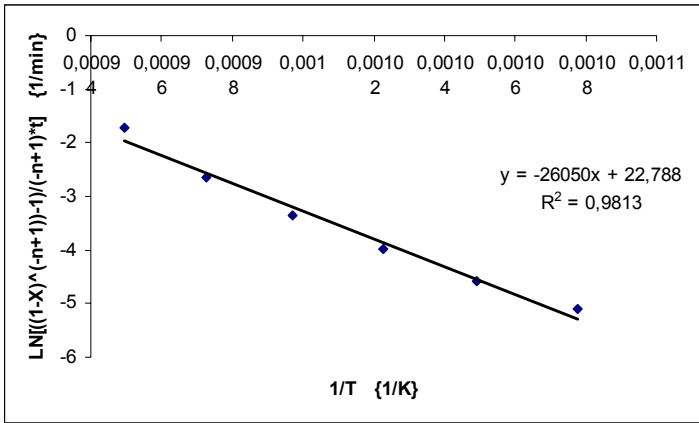
Velocidad de calentamiento 12 K/min  
W inicial 11,03 mg



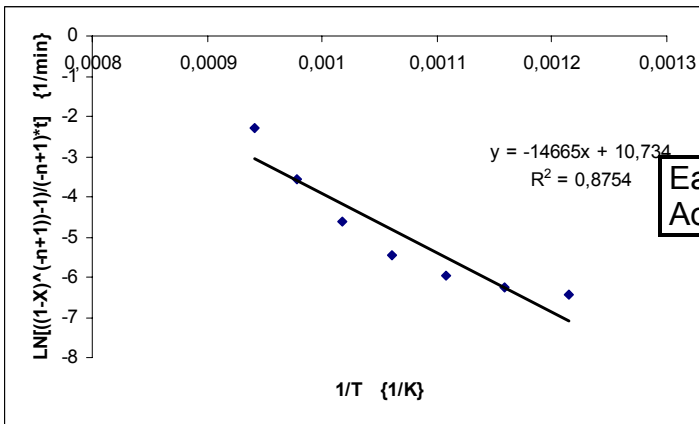
Ea 220,48728 KJ/mol  
Ao 21321888263 1/min

Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg

Ea 216,5797 KJ/mol  
Ao 7883201973 1/min



Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg



Ea 121,92481 KJ/mol  
Ac 45889,88494 1/min

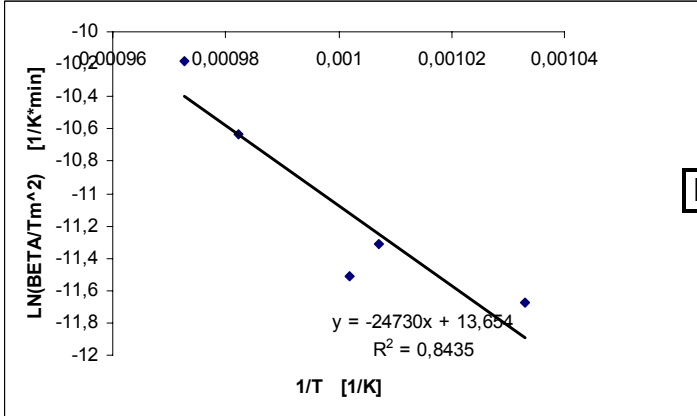
## ANEXO B: MODELO MATEMATICO DE KISSINGER

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{A_0 R n (1-X)^{n-1}}{E_a}\right] - \frac{E_a}{RT_m}$$

Graficando  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ , entonces,

$$E_a = \frac{m * R}{1000}$$

BETA K/min	Tm K	Ln (B/Tm^2)	1/Tm 1/K
8	968	-11,6710226	0,00103306
10	998	-11,5089215	0,001002
12	993	-11,3165547	0,00100705
25	1018	-10,6323146	0,00098232
40	1028	-10,1818614	0,00097276



$E_a$	205,60522 KJ/mol
-------	------------------

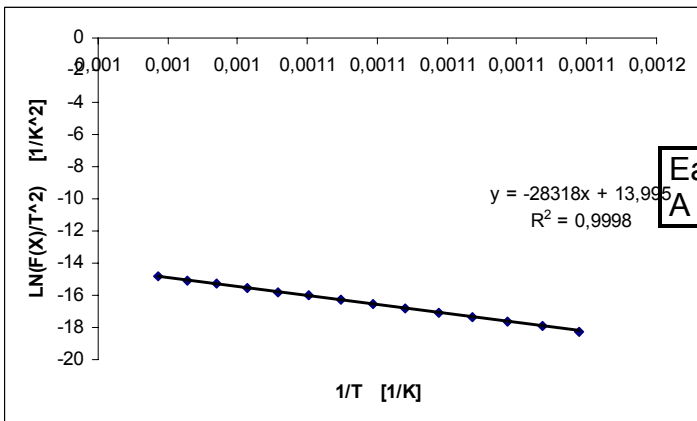
### ANEXO C: MODELO MATEMATICO DE COAST

$$\ln\left(\frac{F(X)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_0 R}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

$$F(X) = \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right]$$

Graficando  $\ln\left(\frac{F(X)}{T^2}\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$  obtenemos una línea de la forma  $y = mx + b$ ,  
 entonces,  $E_a = \frac{m * R}{1000}$  y  $A = \frac{(e^m E_a \beta)}{R}$

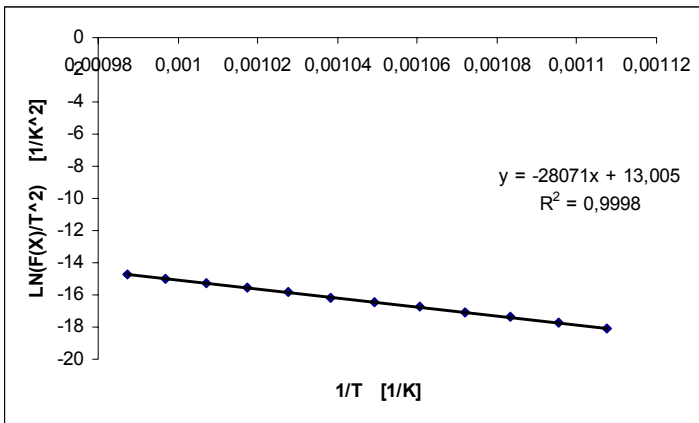
Velocidad de calentamiento 8 K/min  
 W inicial 10,967 mg



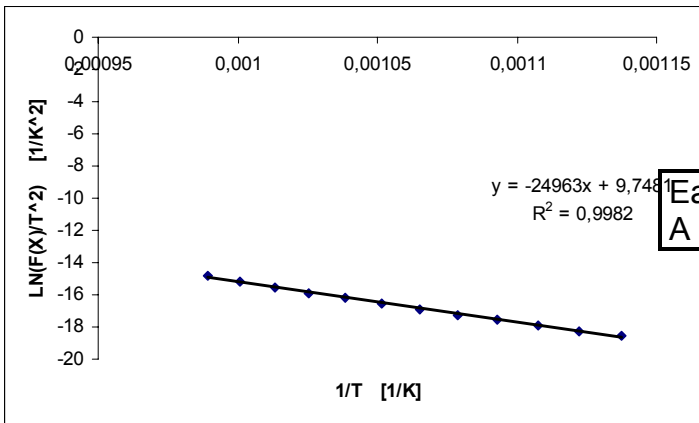
Ea 235,435852 KJ/mol  
 A 271083971 1/min

Velocidad de calentamiento 10 K/min  
 W inicial 14,434 mg

Ea 233,382294 KJ/mol  
 A 124812368 1/min



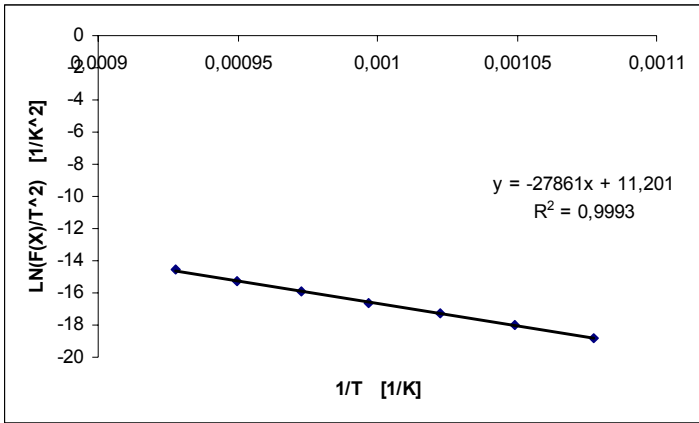
Velocidad de calentamiento 12 K/min  
W inicial 11,03 mg



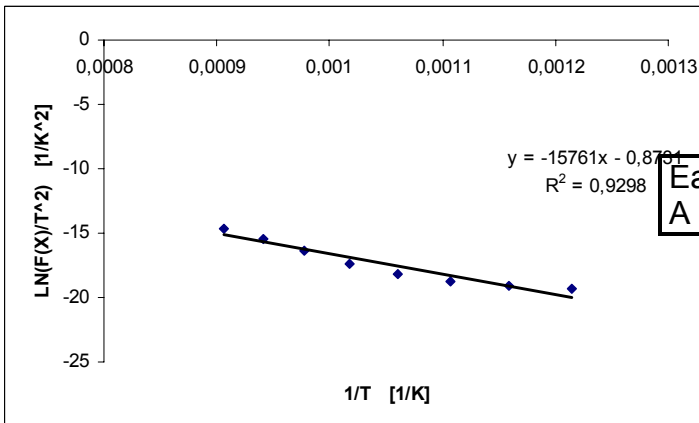
Ea 207,542382 KJ/mol  
A 5128898 1/min

Velocidad de calentamiento 25 K/min  
W inicial 7,475 mg

Ea 231,636354 KJ/mol  
A 50988143,7 1/min



Velocidad de calentamiento 40 K/min  
W inicial 9,621 mg



Ea 131,036954 KJ/mol  
A 1509,47621 1/min