

***CINETICA HETEROGENEA DE REACCIONES DE
CLORACION DE OXIDOS DE HIERRO Y TITANIO***

Fabiana Cristina GENNARI

***Tesis presentada para el grado de
DOCTOR EN INGENIERIA***

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de la Plata

Agosto de 1998

A mis padres

A Eduardo

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que, de diferente manera, facilitaron la tarea cotidiana y contribuyeron a la concreción de este trabajo de Tesis.

En particular, deseo agradecer a las siguientes personas:

Al Dr. Daniel Pasquevich, por su participación en la discusión de resultados, brindando su experiencia en la realización de nuevos experimentos y en el desarrollo criterioso de este trabajo.

Al Dr. Alberto Capparelli, por su participación en la discusión de resultados y la revisión crítica de este trabajo.

A mis compañeros de grupo: Ana Bohé, Julio Andrade Gamboa, Diego Pentke y Osvaldo Soriano.

A los Dres. A. Bohé y J. Andrade Gamboa por la discusión de resultados y su colaboración. A J. Andrade Gamboa, por su desinteresada ayuda y por su amistad.

Al Dr. José Abriata, por su apoyo y colaboración.

Al Dr. Armando Fernandez Guillermet, por sus consejos y aliento permanentes.

A la Dra. María del Carmen Ruiz y al Lic. Jorge Gonzalez, y a todas las personas que integran el INTEQUI, por la colaboración brindada.

Al Ing. Osvaldo Martinez por su incondicional colaboración y predisposición.

Al Dr. Barreto por su excelente predisposición.

A Silvia Dutrús y Cacho Cotaro, de la Sección Caracterización de Materiales, por los trabajos de microscopía electrónica de barrido y su “buena onda”. A Ernesto Servo, de la misma sección, por los difractogramas de rayos X del equipo “nuevo” y la buena predisposición.

A María Arribere y Sergio Ribeiro Guevara, de la Sección Análisis por Activación Neutrónica, por las muestras analizadas.

A la Jefa de la Biblioteca del CAB Alejandra Cohen y al personal de dicha sección, Marisa, Cristina y Hugo, donde siempre reinó una excelente predisposición y amabilidad.

A Sergio Leiva, por la ayuda brindada en la preparación de muestras.

A María Fernanda Rainieri, por las fotografías de las cápsulas y crisoles.

A Raúl Stuke y Pedro Bavdaz del Taller del Edificio Tecnología de Materiales, y a Carlos Gomez de la División Metales, por la ayuda brindada.

A Tuco, Titi y Enrique, del taller de vidrios, por su predisposición, amabilidad y excelente calidad de los trabajos.

A todos los integrantes de las Divisiones y Secciones del “Edificio Ciencia y Tecnología de Materiales”, por la convivencia diaria.

Finalmente, también deseo agradecer:

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y al INIFTA, por la infraestructura edilicia y equipamientos brindados. A los responsables de dichos organismos, sin cuya autorización y apoyo no hubiera sido posible este trabajo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por las Becas de Iniciación y Perfeccionamiento, de la que actualmente soy beneficiaria.

PROLOGO

El estudio de las reacciones entre el cloro y diferentes óxidos metálicos es uno de los programas de investigación que se desarrollan en el marco del Grupo Cinética Química del Departamento Tecnología Nuclear Innovativa del Centro Atómico Bariloche. La importancia tecnológica de las reacciones de cloración radica en que posibilitan la extracción de los metales que componen los diferentes óxidos minerales y minerales complejos polimetálicos. El objetivo final de estas investigaciones es llegar a determinar los procesos unitarios, las etapas elementales de reacción y la selectividad de estas reacciones, con vistas a trasladar este conocimiento a la potencial explotación de los recursos minerales del país.

En el año 1985 el Dr. Pasquevich comenzó con su trabajo de tesis en el área de la cloración de óxidos metálicos, en particular el ZrO_2 . Para ello fue necesario desarrollar un sistema experimental adecuado para trabajar con gas cloro. El equipo desarrollado es un sistema termogravimétrico de alta sensibilidad cuya construcción, bajo la dirección del Dr. A. Caneiro, formó parte del trabajo de tesis de Pasquevich, el cual fue aprobado en el año 1990 en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Posteriormente, a fines de 1990, el Dr. Andrade Gamboa comenzó a trabajar en las reacciones de carbocloración de TiO_2 empleando el equipamiento antes mencionado. Los resultados obtenidos se concretaron en un trabajo de tesis presentado ante la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata en 1994.

Durante el período Setiembre-Diciembre de 1992 comencé a estudiar la reacción de cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ en presencia de carbono. Los resultados obtenidos constituyeron el Trabajo Final de la carrera de Ingeniería Química, que presenté ante la Universidad Nacional del Comahue. En 1994 me fue otorgada una beca de Iniciación del CONICET para estudiar e investigar el mecanismo de las reacciones de cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2-C$ con la finalidad de realizar un trabajo de tesis bajo la Dirección del Dr. Pasquevich (CAB, CNEA) y co-dirección del Dr. Capparelli (UNLP e INIFTA), para presentar ante la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Al comenzar este estudio pude determinar que la información disponible en la literatura sobre las reacciones de carbocloración es escasa y que hasta la fecha no se conoce el mecanismo de estas reacciones. No se dispone de ningún estudio relacionado a la carbocloración de Fe_2O_3 o a la carbocloración de mezclas de óxidos. A esta situación de falta de información hay que sumarle

las dificultades asociadas al estudio experimental, debido a la complejidad que supone un sistema de reacción heterogéneo formado por tres sólidos y un gas. Por esta razón fue necesario estudiar los aspectos fisico-químicos de las reacciones individuales: cloración de Fe_2O_3 , cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ con el fin de conformar una base de conocimiento para el estudio de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$.

El presente trabajo de tesis consta de una introducción que trata la problemática de las reacciones de carbocloración como una de las etapas de los procesos de extracción de metales, como Ti y Zr. No obstante, el trabajo no está orientado a la temática industrial de dichos procesos sino a los aspectos cinético-químicos y termodinámicos de las reacciones de carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con el objeto de esclarecer el mecanismo de estas reacciones. A la introducción le siguen 9 capítulos. En el primero se presentan los conceptos básicos de la cinética de las reacciones sólido-gas, mientras que en el segundo se presentan los procedimientos y fundamentos experimentales. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio cinético y termodinámico de la cloración de Fe_2O_3 y se propone un modelo de reacción que describe el comportamiento de la velocidad de reacción en función de la temperatura. En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y se discuten los mismos para determinar los regímenes controlantes de la velocidad y su correlación con las interacciones que ocurren en el sistema.

La información reunida en estos dos capítulos condujeron a estudiar en detalle la interacción entre cloro y TiO_2 en presencia de Fe_2O_3 (capítulos 5, 6 y 7). En el capítulo 5 se presenta un estudio del efecto de diferentes atmósferas (aire, argón y cloro) y de la temperatura sobre las interacciones entre Fe_2O_3 y TiO_2 , el cual permite proponer un mecanismo para la interacción entre los óxidos en cada atmósfera. La formación de un compuesto en el sistema Fe-Ti-O tanto en argón como en cloro, condujo a estudiar la cinética de la cloración de dicho compuesto para determinar su reactividad frente al cloro y los mecanismos controlantes de la velocidad (capítulo 6). A partir de este estudio se desarrolla un modelo de reacción. En el capítulo 7 se estudia el efecto del Fe_2O_3 sobre la transformación de anatasa a rutilo en el TiO_2 empleando diferentes atmósferas (aire, argón y cloro) y se determina la naturaleza de los procesos que ocurren.

Finalmente en los capítulos 8 y 9 se presentan las mediciones experimentales e interpretaciones relativas a la carbocloración de Fe_2O_3 y de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente. En el capítulo 8 se determina por un lado el efecto de la temperatura, de la

geometría del crisol y del contenido de carbono sobre la velocidad de reacción de cada uno de los procesos observados, y por otro la contribución de la cloración directa de Fe_2O_3 respecto de la carbocloración de Fe_2O_3 . El estudio de la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (capítulo 9) involucra la observación y la interpretación del efecto del caudal gaseoso, la temperatura y la geometría del crisol sobre la velocidad de reacción y las condiciones termodinámicas y/o cinéticas que favorecen la separación selectiva de Fe de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

El trabajo finaliza con las conclusiones generales y un anexo en el que se presentan copias de las primeras páginas de los trabajos publicados relacionados con el presente trabajo.



INDICE GENERAL

INTRODUCCION: La extracción de metales

I.1 Estabilidad termodinámica de compuestos minerales.....	1
I.2 Extracción de Titanio.....	6

CAPITULO 1: Reacciones Heterogéneas

1.1 Reacciones gas-sólido.....	8
1.1.1 Expresión de la velocidad de reacción.....	9
1.1.2 Procesos controlantes de la velocidad en las reacciones gas-sólido.....	10
1.1.3 Ecuación de velocidad como función de los procesos controlantes.....	13
1.1.4 Cálculo de parámetros cinéticos.....	19
1.2 Conocimiento previo sobre carbocloración de ZrO₂, TiO₂ y óxidos en general.....	22
1.2.1 Interacción ZrO ₂ -Cl ₂	22
1.2.2 Interacción C-Cl ₂	23
1.2.3 Cloración de TiO ₂	23
1.2.4 Carbocloración de ZrO ₂ y de TiO ₂	24

CAPITULO 2: Técnicas, Equipos y procedimientos experimentales

2.1 Técnicas y equipos empleados.....	30
2.1.1 Termogravimetría.....	30
2.1.1.1 Termogravimetría en atmósfera controlada.....	30
2.1.1.2 Sistema termogravimétrico para trabajar con atmósferas corrosivas.....	31
2.1.1.3 Fuentes de error y correcciones.....	35
2.1.1.4 Procedimiento experimental para la cloración.....	35
2.1.2 Sistema de reacción a volumen constante.....	37
2.1.2.1 Sistema experimental de encapsulado.....	37
2.1.2.2 Procedimiento experimental para encapsular muestras.....	39
2.1.3 Difracción de rayos X de polvos.....	40
2.1.3.1 Método de polvos.....	40
2.1.3.2 Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos...	42
2.1.4 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	43
2.1.5 Análisis por activación Neutrónica (INAA).....	43
2.2 Caracterización de los sólidos de partida.....	45
2.2.1 Area específica.....	45
2.2.2 Distribución de tamaño y morfología de las partículas.....	45
2.2.3 Análisis por difracción de rayos X.....	49
2.3 Preparación de muestras.....	50

CAPITULO 3: Cloración de hematita

3.1 Consideraciones previas sobre la cloración de hematita.....	52
3.2 Análisis termodinámico.....	53
3.3 Resultados experimentales y su interpretación.....	56
3.3.1 Resultados preliminares: reactividad del sistema.....	56
3.3.2 Análisis de la transferencia de masa a través de los poros.....	60
3.3.3 Análisis del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.....	62
3.3.4 Estudio del efecto de la dilución en un material inerte.....	67
3.4 Aplicación de modelos cinéticos.....	70
3.5 Desarrollo de un modelo para la expresión de la velocidad de cloración de hematita.....	73
3.5.1 Descripción matemática.....	75
3.5.2 Aplicación del modelo.....	77
3.5.3 Comportamiento para diferentes masas.....	80
3.5.3.1 Parametrización del sistema.....	82
3.5.3.2 Análisis de la Energía activación global.....	84
3.6 CONCLUSIONES.....	87

CAPITULO 4: Cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$

4.1 Consideraciones previas sobre la cloración de $Fe_2O_3-TiO_2$.....	88
4.1.1 La cloración de $Fe_2O_3-TiO_2$ y la termogravimetría.....	89
4.1.2 Análisis termodinámico.....	89
4.1.3 Resultados preliminares: reactividad del sistema.....	91
4.2 Resultados experimentales y su interpretación.....	93
4.2.1 Procedimiento experimental.....	93
4.2.2 Cinética de la cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$.....	93
4.2.2.1 Efecto de la profundidad del lecho de reacción.....	93
4.2.2.2 Efecto de la Temperatura.....	95
4.2.3 Estudio de la evolución microestructural y estructural de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$.....	98
4.2.3.1 Fases detectadas luego de los tratamientos en flujo de argón previos al tratamiento en cloro.....	98
4.2.3.2 Fases detectadas luego de la cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$	101
4.2.3.3 Efecto del pre-calentamiento sobre la veloc. de reacción.	103
4.2.3.4 Experimentos auxiliares en atmósfera estática.....	105
4.2.3.5 Caracterización morfológica de las fases observadas.....	107
4.3 Conclusiones.....	113

CAPITULO 5: Formación de Fe_2TiO_5 en el sistema $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$

5.1 Mediciones preliminares.....	115
5.1.1 La interacción $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$ y la formación de fases Fe-Ti-O.....	115
5.1.2 Conocimiento previo sobre las fases en el sistema Fe-Ti-O.....	115
5.2 Resultados Experimentales.....	118
5.2.1 Procedimiento experimental.....	118
5.2.2 Tratamientos térmicos a altas temperaturas (850-950 °C).....	119

5.2.2.1 Tratamientos térmicos en aire y argón de la mezcla Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	119
5.2.2.2 Tratamientos térmicos en cloro de la mezcla Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	120
5.2.2.3 Caracterización morfológica de Fe ₂ TiO ₅ ortorrómbica.....	121
5.2.2.4 Efecto de la atmósfera de cloro sobre el crecimiento de cristales de Fe ₂ O ₃	128
5.2.3 Tratamientos térmicos a bajas temperaturas (700-800 °C).....	132
5.2.3.1 Tratamientos térmicos en aire y cloro de la mezcla Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	132
5.3 DISCUSION.....	135
5.3.1 Formación de la fase Fe ₂ TiO ₅ ortorrómbica en aire y argón a 850-950 °C. Propuesta del mecanismo.....	135
5.3.2 Formación de la fase Fe ₂ TiO ₅ ortorrómbica en cloro. Propuesta del mecanismo.....	137
5.3.3 Crecimiento de cristales de Fe ₂ O ₃ en atmósfera de cloro Propuesta del mecanismo de reacción.....	139
5.3.4 Formación de la fase Fe ₂ TiO ₅ monoclinica en cloro. Análisis de la metaestabilidad.....	142
5.4 CONCLUSIONES.....	144

CAPITULO 6: Cloración de Fe₂TiO₅

6.1 Consideraciones previas sobre la cloración de Fe₂TiO₅.....	145
6.1.1 Estequiometría de la cloración.....	145
6.1.2 La cloración de Fe ₂ TiO ₅ y la termogravimetría.....	148
6.2 Resultados experimentales y su interpretación.....	149
6.2.1 Procedimiento experimental.....	149
6.2.2 Resultados preliminares.....	150
6.2.3 Efecto de la velocidad de flujo y la temperatura.....	152
6.3 Caracterización morfológica y estructural de los residuos sólidos.....	156
6.3.1 Fases detectadas luego de la cloración de Fe ₂ TiO ₅	156
6.3.2 Caracterización morfológica de las fases observadas.....	158
6.3.2.1 Distribución de Fe y Ti en las muestras cloradas.....	162
6.3.3 Formación de TiO ₂ en cloro	164
6.4 Aplicación de modelos cinéticos corrientes.....	165
6.5 Desarrollo de un modelo para la expresión de velocidad para la cloración de Fe₂TiO₅.....	168
6.5.1 Descripción matemática.....	170
6.5.2 Aplicación del modelo.....	172
6.6 Conclusiones.....	176

CAPITULO 7: Transformación anatasa-rutilo en TiO₂ en presencia de hematita

7.1 Mediciones preliminares.....	177
7.1.1 La interacción Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -Cl ₂ y la relación cuantitativa de fases en el TiO ₂	177
7.2 Transformaciones de fase en sólidos.....	178
7.2.1 Clasificación termodinámica de las transformaciones de fase.....	179
7.2.2 Transformaciones de fase irreversibles: caso anatasa-rutilo.....	179

7.3 La transformación de fase anatasa-rutilo.....	181
7.3.1 Mecanismo de la transformación.....	181
7.3.2 Efecto de las impurezas y atmósferas sobre la transformación anatasa-rutilo.....	182
7.4 Resultados experimentales y su interpretación.....	184
7.4.1 Procedimiento experimental.....	184
7.4.2 Resultados.....	185
7.4.2.1 Tratamientos térmicos en aire de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$	185
7.4.2.2 Tratamientos térmicos en argón de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$	187
7.4.2.3 Tratamientos térmicos en cloro de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$	190
a) Efecto del Fe_2O_3 sobre la transformación de fase en atmósfera de cloro.....	190
b) Efecto de los cloruros gaseosos sobre la transformación de fase.....	191
7.5 DISCUSION	196
7.5.1 El efecto acelerador del Fe_2O_3 sobre la transición de fase en aire...	196
7.5.2 Análisis cinético de la transición de fase en presencia de Fe_2O_3	198
7.5.2.1 Modelo Jonhson-Mehl-Avrami (JMA).....	200
7.5.3 Rol del Fe_2O_3 en la transición.....	202
7.5.4 Transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe_2O_3 en atmósfera de cloro.....	204
7.5.5 Transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe metálico en atmósfera de cloro.....	205
7.5.6 Comparación de las condiciones de reacción sobre la transformación anatasa-rutilo en los dos sistemas: $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$ y $Fe-TiO_2-Cl_2$	207
7.6 CONCLUSIONES.....	208

CAPITULO 8: Cloración de la mezcla Fe_2O_3-C

8.1 Análisis Termodinámico.....	209
8.1.1 La carbocloración de Fe_2O_3 y la termogravimetría.....	214
8.2 Resultados experimentales y su interpretación.....	215
8.2.1 Resultados preliminares: el estado rápido y el estado lento.....	215
8.2.2 EL ESTADO RAPIDO.....	218
8.2.2.1 Influencia de la temperatura y el porcentaje de carbono...	219
8.2.2.2 La energía de activación y el contenido de carbono.....	221
8.2.2.3 Contribución de los fenómenos difusionales a los procesos controlantes.....	223
8.2.2.4 Efecto del tamaño de la muestra.....	226
8.2.2.5 Efecto de la geometría de la muestra sobre el estado rápido.....	228
8.2.3 EL ESTADO LENTO.....	230
8.2.3.1 El efecto de la temperatura y el porcentaje de carbono.....	231
8.2.3.2 Interferencia del estado rápido para la caracterización del estado lento. Cálculo de energía de activación para el estado lento.....	234
8.2.3.3 Análisis de los procesos controlantes en el estado lento.....	238
a) Mediciones realizadas empleando el crisol plano.....	238
b) Mediciones realizadas empleando el crisol semiesférico.....	239

8.3 Estudio de la evolución microestructural y estructural de la mezcla Fe₂O₃-C.....	240
8.3.1 Fases detectadas luego de los tratamientos en flujo de argón previos al tratamiento en cloro. Caracterización morfológica.....	241
8.3.2 Fases detectadas luego de la cloración de la mezcla Fe ₂ O ₃ -C.....	244
8.3.3 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de Fe ₂ O ₃	245
8.4 Conclusiones.....	250

CAPITULO 9: Cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂-C

9.1 Análisis Termodinámico.....	252
9.2 Resultados experimentales y su interpretación.....	257
9.2.1 MEDICIONES ISOTERMICAS.....	258
9.2.1.1 Efecto de la fracción de carbón sobre la cloración no isotérmica de Fe ₂ O ₃ -C y TiO ₂ -C.....	258
9.2.1.2 Un acercamiento a la cinética intrínseca de la cloración no-isotérmica de Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -C.....	259
a) Pérdida de masa a 460 °C.....	261
b) Zona de pasivación.....	265
9.2.2 MEDICIONES NO ISOTERMICAS.....	266
9.2.2.1 Mediciones preliminares.....	266
9.2.2.2 Influencia de la temperatura.....	270
9.2.2.3 Influencia del caudal gaseoso.....	273
9.2.2.4 Influencia de la difusión del gas en los poros de la muestra.....	276
9.2.2.5 Influencia del porcentaje de hematita en la mezcla.....	279
9.2.2.6 Cálculo de la energía de activación. Análisis de los procesos controlantes.....	281
a) Mediciones realizadas empleando el crisol semiesférico.....	283
b) Mediciones realizadas empleando el crisol plano.....	288
9.2.2.7 Selectividad de la carbocloración de Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ : factores cinéticos.....	289
9.2.2.8 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	290
9.3 Conclusiones.....	296

<u>CONCLUSIONES GENERALES.....</u>	297
---	------------

<u>SIMBOLOS.....</u>	300
-----------------------------	------------

<u>REFERENCIAS.....</u>	303
--------------------------------	------------

<u>ANEXO: Copias de los trabajos publicados.....</u>	311
---	------------

INTRODUCCION

LA EXTRACCIÓN DE METALES

INTRODUCCION

LA EXTRACCIÓN DE METALES

1.1 Estabilidad Termodinámica de compuestos minerales

Los metales menos reactivos, como oro, plata, cobre y platino, pueden ser encontrados en la naturaleza en el estado metálico. Sin embargo, la mayor parte de los metales, se encuentran en la naturaleza formando parte de compuestos minerales como óxidos, sulfuros, carbonatos o silicatos. Los minerales pueden presentarse como un compuesto simple o una mezcla física de un número de compuestos.

La facilidad con la que un metal puede ser separado a partir del compuesto mineral, puede ser evaluada en términos de la estabilidad termodinámica de sus minerales constituyentes, esto es, en base a los cambios de energía libre asociados a las reacciones involucradas. Un cambio negativo de la energía libre es indicativo de que la reacción debe ocurrir. Una forma conveniente de comparar cambios de energías libres asociados a distintas reacciones es a través de diagramas que muestran la energía libre estándar de reacción en función de la temperatura para una cierta clase de compuestos. Estos diagramas se conocen como diagramas de Ellingham [1]. Por ejemplo, en la Figura I.1 se muestra un diagrama de Ellingham para la oxidación de varios elementos [2]. Este diagrama indica la tendencia relativa a la oxidación, de modo que proporciona las bases para evaluar la posibilidad de una separación química mediante una reacción de óxido-reducción. De esta forma, un elemento puede reducir a un óxido a una dada temperatura, siempre que su propio óxido posea su curva en el diagrama de Ellingham por debajo de la curva del primero. Por ejemplo el carbono a 800 °C y 1 atm de presión puede reducir a óxidos de metales como cobre, níquel o plata. También de la Figura I.1 podemos establecer que debajo de 700 °C (temperatura de intersección de las curvas para CO₂ y CO), el CO es mejor agente reductor, mientras que a mayor temperatura es el carbono el mejor reductor.

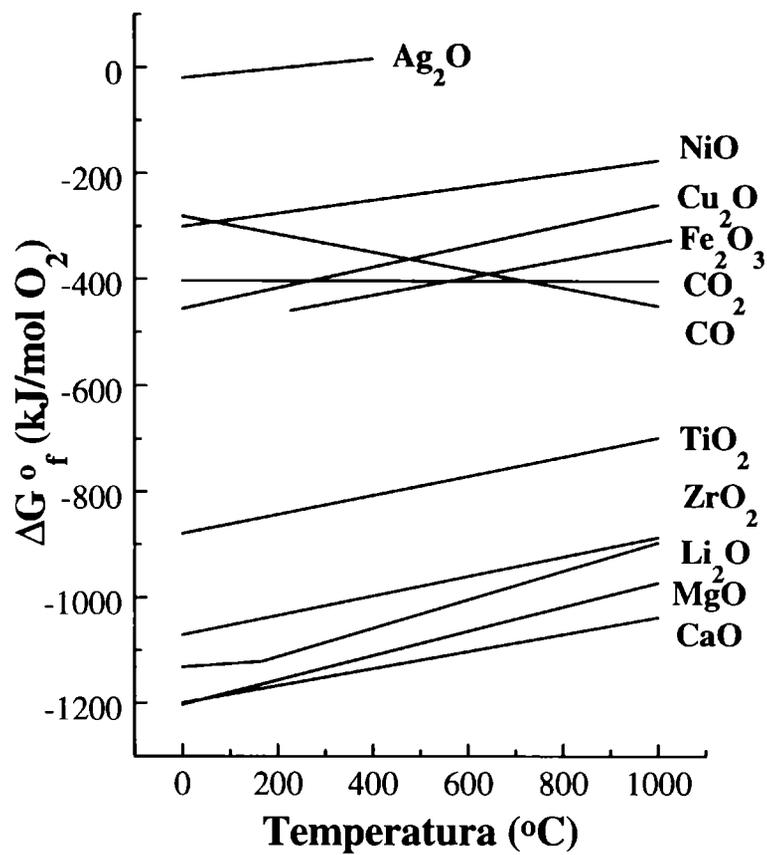


Figura I.1: Energías libres estándar de reacción de óxidos de algunos elementos en función de la temperatura a 1 atm (Diagrama de Ellingham).

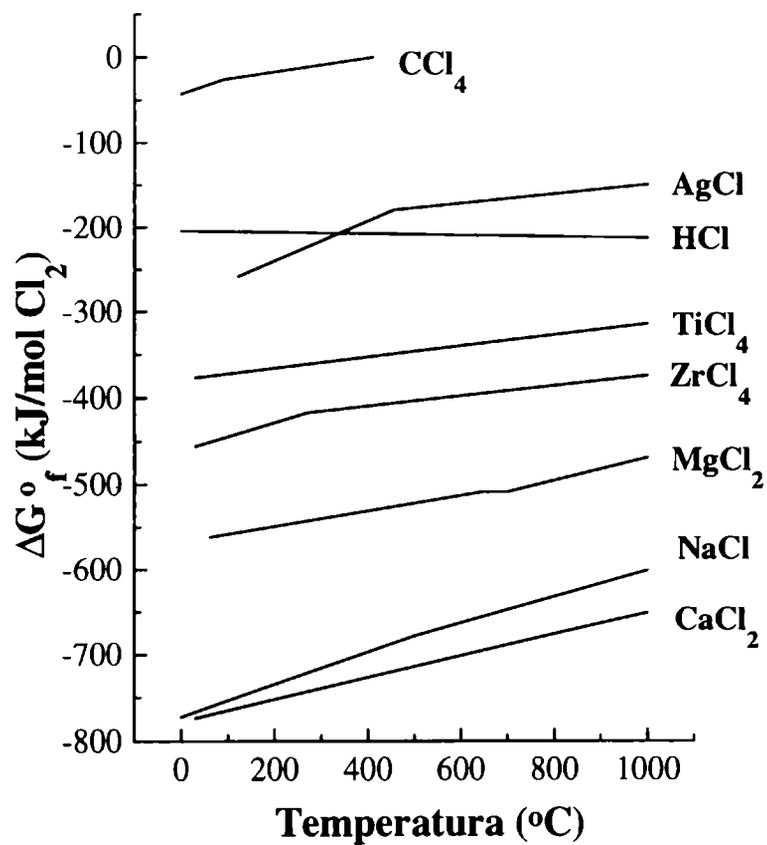
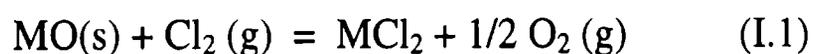


Figura I.2: Energías libres estándar de formación de cloruros de algunos elementos como función de la temperatura a 1 atm.

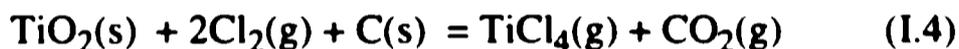
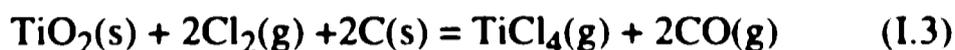
La reducción de óxidos metálicos de gran estabilidad como TiO_2 o ZrO_2 no es termodinámicamente favorable a temperaturas de laboratorio. Como se deduce de la Figura I.1, estos óxidos no pueden ser reducidos por carbono. Para poder realizar este proceso se requerirían temperaturas sumamente elevadas, pudiéndose formar carburos cuya descomposición es complicada. Otros posibles reductores (ver Figura I.1) como calcio, magnesio y litio tampoco son adecuados porque reducen solo en forma parcial a los óxidos, generando metales impuros no totalmente libres de oxígeno. La posterior separación de las impurezas es difícil de implementar y afecta a las propiedades del material. Por estas razones, la reducción no es posible en forma directa y los óxidos deben transformarse previamente en otros compuestos antes de ser reducidos. En este caso se debe recurrir a la obtención de sustancias más fácilmente reducibles que los óxidos. La Figura I.2 muestra un diagrama de Ellingham para los cloruros de algunos elementos [2]. Comparando con la Figura I.1, es posible determinar que para algunos metales su cloruro es más fácil de reducir que el correspondiente óxido. Además puede verse que la mayor parte de los cloruros son estables hasta muy altas temperaturas y no se descomponen térmicamente. La posición de la curva para el CCl_4 muestra que el carbono no es un agente reductor apropiado para cloruros, mientras que la curva para el HCl indica que el hidrógeno es un potencial agente reductor para algunos cloruros a elevadas temperaturas. Por lo tanto la mayoría de los cloruros metálicos, no pueden ser reducidos ni por hidrógeno ni por carbono. En cambio, la gran estabilidad del MgCl_2 y del ClNa explica el empleo de Mg y Na como agente reductor en la producción de esponjas de titanio y zirconio a partir de sus cloruros (procesos Kroll y Hunter, respectivamente) [3,4]. Entonces, está justificada la necesidad de efectuar previamente un proceso de cloración de los óxidos metálicos a los efectos de producir los cloruros de titanio y zirconio.

Por todo lo expuesto, para la obtención industrial de metales refractarios a partir de óxidos minerales se efectúa la reacción de cloración. Con este fin los óxidos metálicos (MO) son calentados en una atmósfera de cloro gaseoso (Cl_2) y la reacción que ocurre puede escribirse en forma general:



donde M representa un metal bivalente. Sin embargo, esta reacción no es termodinámicamente posible para todos los óxidos, lo cual indica que la reacción está desplazada hacia la izquierda. En los casos de metales cuyos óxidos son más estables que sus cloruros (como en la titania y la

hematita), la obtención del cloruro metálico requiere bajos potenciales químicos de oxígeno. Para lograr estas condiciones, se agrega un agente reductor, frecuentemente carbono o CO(g) en el caso de cloración con cloro gaseoso, o se emplea CCl₄(g), COCl₂(g), SCl₂(g) o HCl(g). Aunque todos estos compuestos permiten la obtención de cloruros, hoy en la industria se emplea como agente clorante el Cl₂(g) y como reductor el carbono, debido fundamentalmente a razones económicas, de reactividad y manipulación química. Por ejemplo, en la Figura I.3 se representan las energías libres de formación de TiCl₄(g), TiO₂(s), CO(g) y CO₂(g) en función de la temperatura. En base a las mismas se han trazado también las curvas correspondientes a las siguientes reacciones [2]



Se puede observar que la reacción (I.2) es termodinámicamente desfavorable en el rango de temperaturas exhibido, mientras que las reacciones (I.3) e (I.4) son espontáneas, siendo por encima de 700 °C más favorable la reacción (I.3).

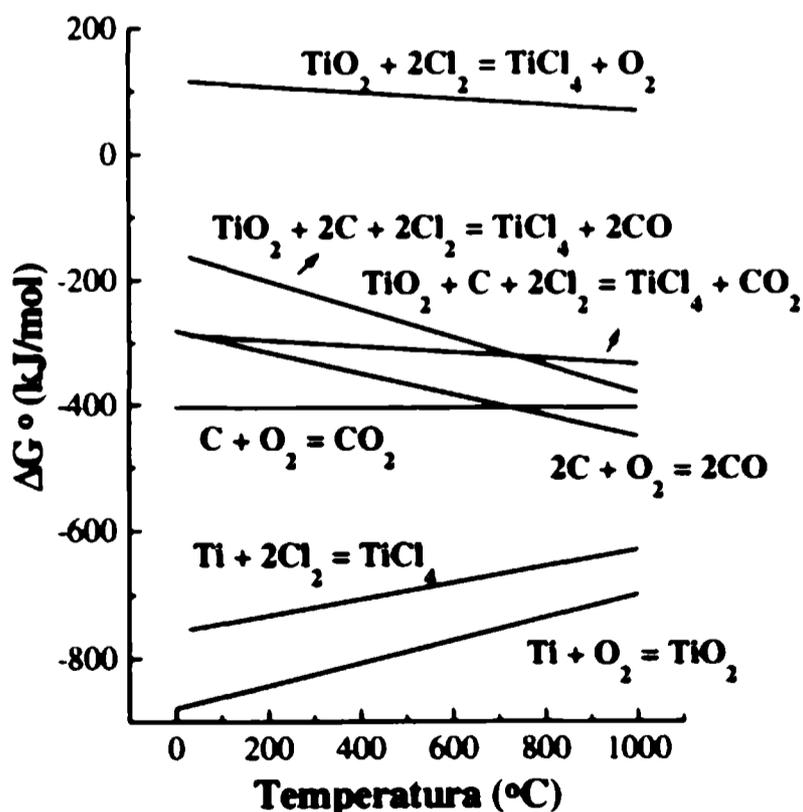
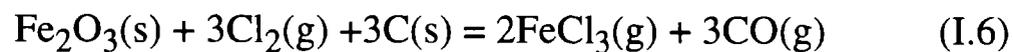


Figura I.3: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura y a 1 atm para la cloración y carbocloración de TiO₂.

En forma similar, en la Figura I.4 se representan las energías libres de formación de $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{CO}(\text{g})$ en función de la temperatura, y se han presentado también el cambio de las energías libres de las siguientes reacciones [2]



De la Figura I.4 es evidente que la reacción de cloración directa de la hematita (I.5) es termodinámicamente desfavorable en el rango de temperaturas exhibido, mientras que las reacciones de carbocloración (I.6) y (I.7) son espontáneas, siendo por encima de 700 °C más favorable la reacción (I.6).

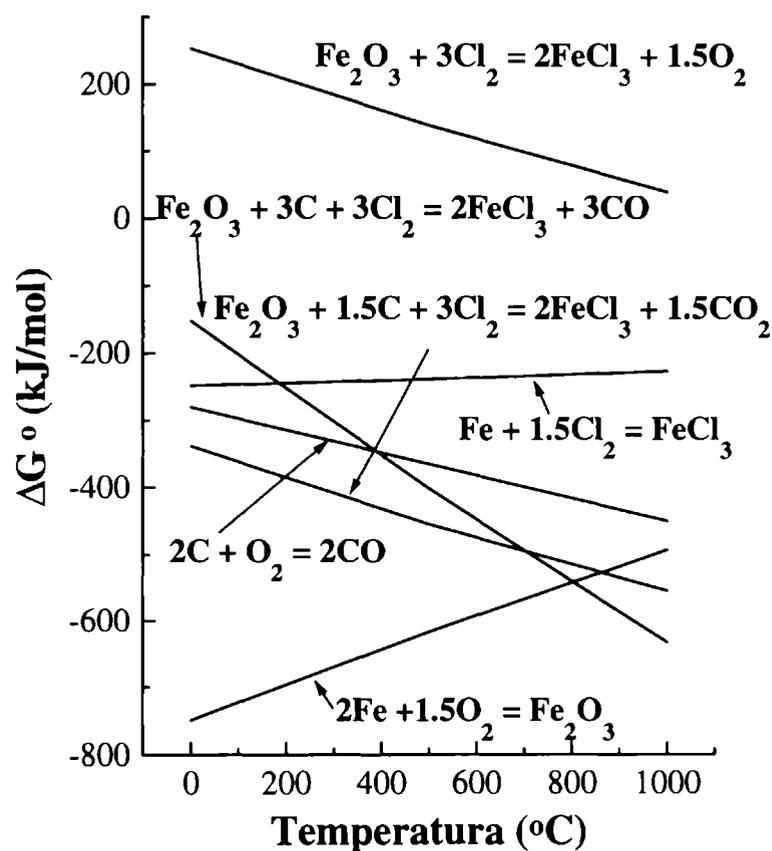


Figura I.4: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura y a 1 atm para la cloración y carbocloración de Fe_2O_3 .

La termodinámica establece los criterios para evaluar la espontaneidad de un proceso. Un cambio negativo en la energía libre es indicativo de que el proceso debe ocurrir, a temperatura y presión constantes. En la práctica, el proceso ocurre sólo de no mediar alguna restricción. Sin

embargo, en el caso de ausencia de restricciones, la velocidad con la que se llevará a cabo no puede predecirse en base a la termodinámica.

Contrariamente, es posible también que un proceso termodinámicamente desfavorable pueda realizarse. Lo expuesto en los párrafos anteriores supone el caso de sistemas cerrados. En el caso de un sistema abierto, donde puede intercambiarse materia con el medio ambiente, es posible desplazar estados de equilibrio en algún sentido si se extrae uno o más de los reactivos (o productos). Así, como ejemplo, tal como se observa en la Figura I.4, a temperaturas inferiores a 1000 °C la reacción (I.5) posee un ΔG° positivo. Sin embargo, es posible a temperaturas cercanas a 600 °C (Capítulo III) desplazar el equilibrio hacia la formación de FeCl_3 , eliminando los productos gaseosos formados debido a la reacción.

1.2. Extracción de Titanio

La producción industrial de titanio metálico o de TiO_2 para uso como pigmento, y más recientemente como fotocatalizador, involucra tres etapas [4,5]. En la primera, a temperaturas entre 750 y 950 °C, el mineral reacciona con Cl_2 en presencia de carbono, para formar el respectivo cloruro metálico (reacciones I.3 e I.4). En la segunda etapa se obtiene el metal por reducción del cloruro utilizando magnesio según el proceso Kroll, o empleando sodio de acuerdo al proceso Hunter. En la última etapa la esponja metálica se purifica por una destilación en vacío a alta temperatura.

En este proceso, el mineral frecuentemente utilizado es el rutilo, conteniendo más de 90 % de TiO_2 y bajos contenidos de impurezas [5,6]. Sin embargo, el paulatino agotamiento de minerales de leyes altas ha conducido a la búsqueda de nuevos procesos de extracción que permitan la obtención de titanio a partir de minerales complejos polimetálicos. Por ello, en los últimos años, se ha incrementado el interés por el uso de minerales de baja ley para sustituir al rutilo y como posible alternativa para la producción de TiCl_4 . Abundantes cantidades de ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), magnetita titanífera ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), leucóxeno ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$), arizonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) y otros minerales titaníferos, están presentes en arenas y depósitos rocosos [5-7]. En general estos minerales no son factibles de ser tratados por métodos hidrometalúrgicos clásicos sin adicionar importantes costos a los procesos. En contraste, el proceso de cloración presenta costos controlados y es, desde el punto de vista técnico, factible de ser aplicado a cualquier mineral, sin importar la concentración y composición de los metales presentes. Esto es debido a que todos los metales presentes en el mineral, sin importar la forma en que se hallen

combinados, pueden reaccionar con cloro en presencia de carbono a alta temperatura, para formar los respectivos cloruros [8-12].

Sin embargo, aparecen muchas dificultades al emplear minerales de bajo grado, debido a que las impurezas presentes no sólo disminuyen la productividad de TiCl_4 y la eficiencia de la cloración, sino que también dificultan la recuperación del producto puro. Por estas razones, es necesario aumentar el contenido de Ti en los minerales de bajo grado, para que estos constituyan un material “enriquecido” apto de ser empleado en los métodos de producción existentes [7,13]. Con este objetivo, se han propuesto diferentes procesos para separar las impurezas (especialmente hierro) de los minerales de bajo grado y así obtener un rutilo sintético adecuado para ser usado en el proceso de cloración. Algunos de estos procesos son: la cloración con diferentes agentes clorantes, con o sin pretratamiento; percolación con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico; reducción en estado sólido seguida por separación física o química; etc.

La cloración puede llevarse a cabo por dos caminos [13]. Uno de ellos es la cloración simultánea de hierro y titanio para formar los cloruros volátiles, los cuales serán subsecuentemente separados. El otro, involucra la cloración selectiva del hierro presente en el mineral, dejando un residuo rico en titanio. Este último proceso tiene la ventaja de aumentar la eficiencia del consumo de cloro y requerir menos energía.

El presente trabajo de Tesis contempla el estudio cinético-químico y termodinámico de las reacciones de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con vistas a determinar el mecanismo de la reacción y la existencia de condiciones de reactividad diferencial para su aplicación a la separación del hierro del óxido de titanio. A la complejidad del sistema en estudio, que involucra tres sólidos y un gas, se agrega la escasa información existente en la literatura. Esta situación llevó a estudiar y caracterizar los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cl}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C-Cl}_2$ aplicando termogravimetría (TG), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por activación neutrónica (INAA).

CAPITULO 1

REACCIONES HETEROGENEAS

REACCIONES HETEROGENEAS

REACCIONES

REACCIONES HETEROGENEAS

CAPITULO 1

REACCIONES HETEROGENEAS

1.1 REACCIONES GAS-SOLIDO

El proceso global asociado a una reacción gas-sólido, involucra una serie de etapas, tanto de carácter químico como de naturaleza física. Para el caso de un sólido poroso y para una reacción de la forma general



el proceso global puede ser representado por las siguientes etapas

- 1) Difusión de A(g) desde el seno de la fase gaseosa hacia la superficie externa del sólido.
- 2) Difusión de A(g) a través de los poros de la matriz sólida, la cual puede estar formada por B(s) y D(s).
- 3) Adsorción de A(g) sobre la superficie de la matriz sólida.
- 4) Reacción química en la superficie de la matriz sólida.
- 5) Desorción de C(g) desde la superficie de la matriz sólida.
- 6) Difusión de C(g) a través de los poros del medio poroso.
- 7) Difusión de C(g) desde la superficie del medio poroso al seno de la fase gaseosa.

A su vez, las etapas 3 a 5 no necesariamente serán procesos elementales sino que poseerán sus respectivos mecanismos cuya combinación dará como resultado un mecanismo global *intrínseco*, el cual lleva asociado los parámetros cinético-químicos. Si alguna de las etapas 1 a 7 es mucho más lenta que las restantes, será la controlante de la velocidad del proceso. Sin embargo, esta situación es en algunos sistemas poco probable, siendo la mayor parte de las reacciones sólido-fluido controladas por dos o más etapas. Por lo tanto, los sistemas de reacción heterogéneos son extremadamente complejos, e interpretar el mecanismo de reacción es difícil debido al gran número de variables involucradas.

1.1.1 Expresión de la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción sólido-gas depende de la temperatura, de la composición del gas y de las características del sólido. Entonces, la ecuación de velocidad (v) para un proceso sólido-gas puede ser representada, suponiendo separabilidad de variables, en la forma

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(P)G(\alpha) \quad (1.2)$$

donde $K(T)$ es una función de la temperatura, que puede expresarse mediante una ecuación del tipo Arrhenius, $K(T) = A \exp(-Ea/RT)$, $F(P)$ es una función de la presión y $G(\alpha)$ es una función del grado de reacción α . La función $F(P)$ contiene información sobre el mecanismo de la reacción; por ejemplo el orden de reacción respecto de P indica si el gas se disocia o se adsorbe según una determinada isoterma. El factor pre-exponencial A de la función $K(T)$ incluirá las constantes características del sistema particular, como la masa inicial para un sólido no poroso [14] o, para un polvo, la masa promedio de una partícula. Ea juega el papel de la energía de activación global.

La función $G(\alpha)$ contiene la información referente a la fase sólida y su funcionalidad con α es la manifestación de la evolución del sólido durante la reacción (cambios en el área específica, porosidad, transformaciones de fase, etc.). Los modelos para $G(\alpha)$ consideran los cambios geométricos que sufre el sólido, tal es el caso de procesos que ocurren en la interfase con reducción continua de las dimensiones del sólido (reacciones topoquímicas) [15], procesos de nucleación y crecimiento [16], sinterizado y evolución de porosidad [17], etc. La tabla 1.1 muestra algunos modelos para $G(\alpha)$ [18].

En caso de querer determinar la forma de cada una de las funciones de la ecuación cinética (1.2), debe desarrollarse un diseño adecuado de los experimentos con el objeto de efectuar la correspondiente separación de los efectos.

Tabla 1.1: Algunos modelos para $G(\alpha)$

1	contracción en 1D
$(1-\alpha)^{1/2}$	contracción en 2D
$(1-\alpha)^{2/3}$	contracción en 3D
$(1-\alpha)$	nucleación al azar
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	nucleación de 1er orden, crecimiento 2-D
$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	nucleación de 1er orden, crecimiento 3-D

1.1.2 Procesos controlantes de la velocidad en las reacciones gas-sólido

Dado un proceso gas-sólido como el descrito en §1.1, la velocidad global dependerá de la velocidad de una o más de las etapas 1 a 7. Para procesos isotérmicos, la velocidad de reacción global está influenciada no sólo por la velocidad de la reacción química que ocurre dentro o en la superficie del sólido, sino también por la velocidad de transferencia de masa del gas en la matriz sólida y a través de la película gaseosa que rodea al sólido, como también por otros factores tales como la reactividad propia del sólido, porosidad y distribución de tamaño de poro, tamaño de cristalita, características superficiales, impurezas, etc. El efecto del transporte de masa sobre la velocidad global, puede ser analizado considerando la naturaleza porosa del sólido reactivo. Pueden presentarse tres casos [19]:

1) Sólido no poroso: Cuando el gas reacciona con un sólido de baja porosidad podemos considerar dos situaciones extremas. En la primera se forma una película de cenizas y en la segunda únicamente productos gaseosos. En el primer caso, la película de cenizas $D(s)$ se acumula alrededor del núcleo de reactivo sin reaccionar a medida que la reacción progresa y el tamaño global del sólido no cambia (ver Figura 1.1a). En el segundo caso, el sólido cambia continuamente de tamaño debido a la formación de productos gaseosos, como se muestra en la Figura 1.1.b. En ambas situaciones la reacción ocurre en una frontera definida: la interfase externa. Esta superficie retrocede a medida que la reacción progresa y el sólido reactivo es consumido uniformemente de afuera hacia dentro. Dicho comportamiento es representado adecuadamente por el *modelo heterogéneo del núcleo contráctil* o el *modelo de conversión progresiva*.

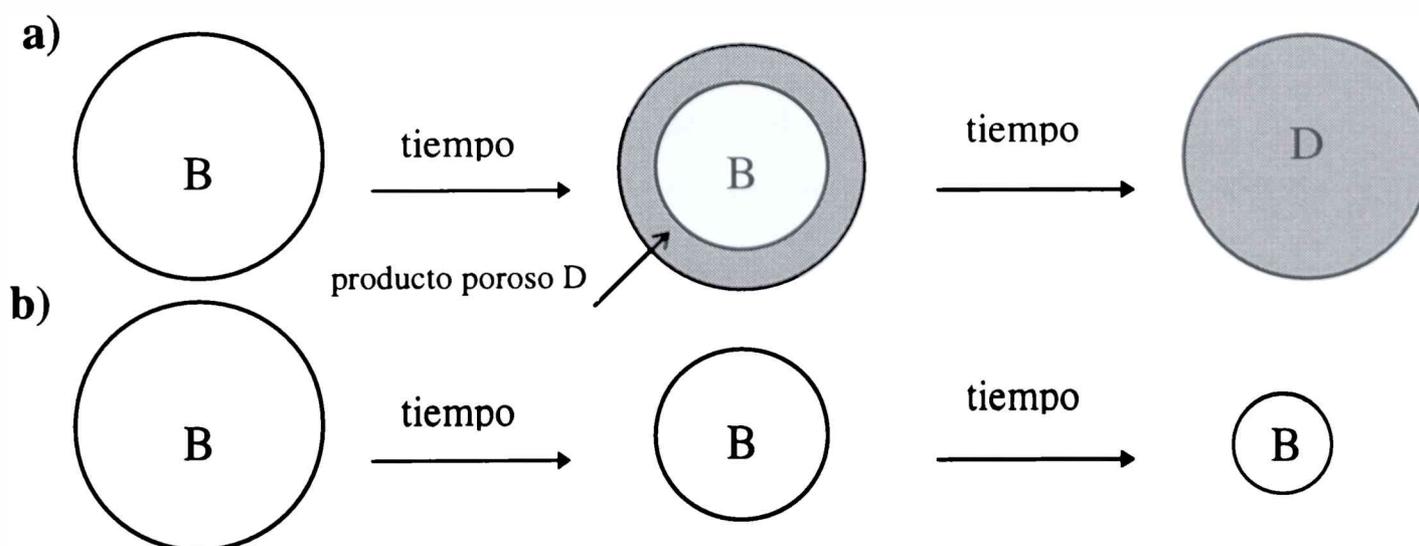


Figura 1.1: Modelo para una reacción gas-sólido no catalítica cuando el sólido es no poroso.

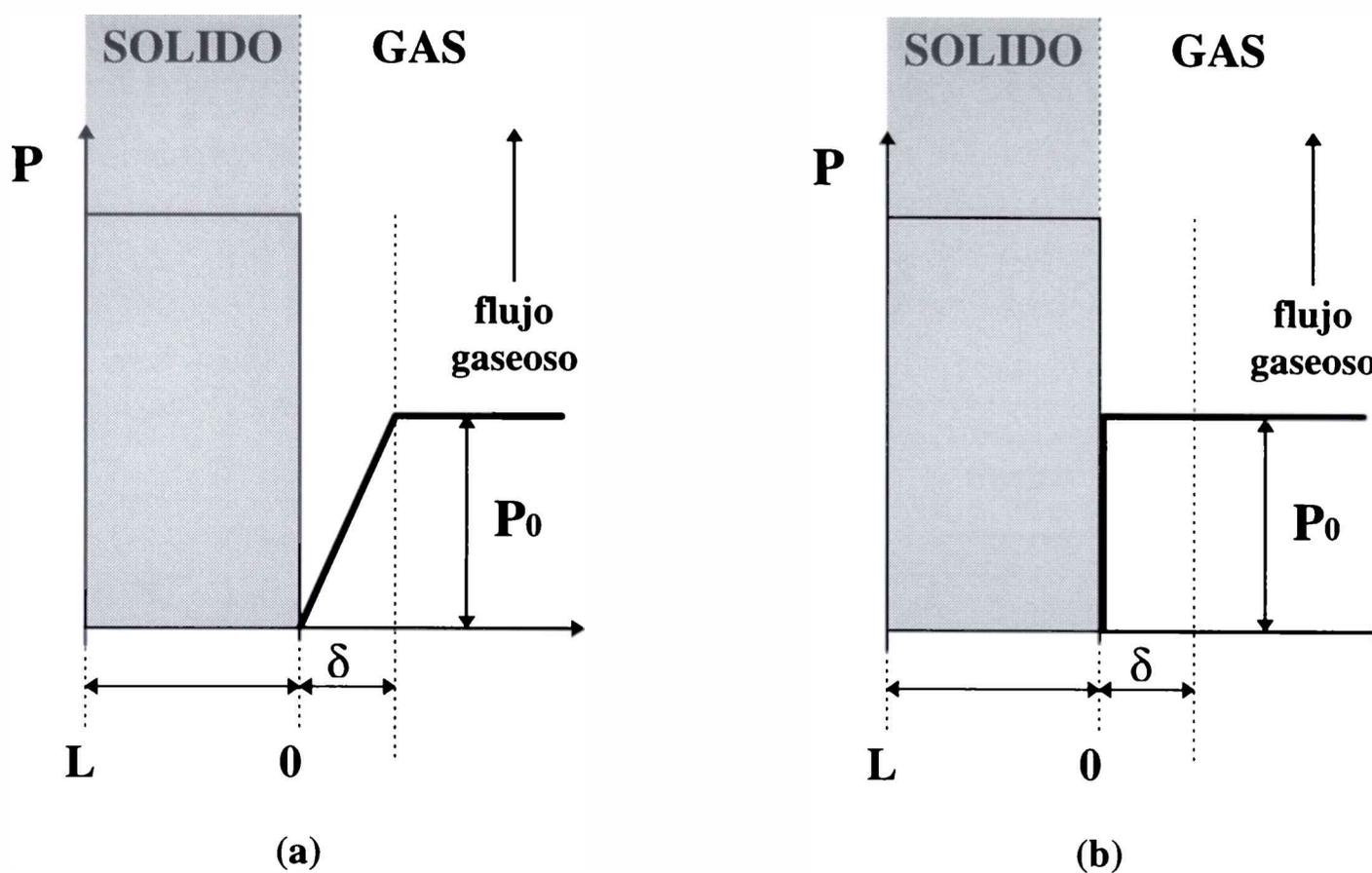


Figura 1.2: Perfiles de concentración de reactivo gaseoso para la reacción de sólido no poroso en condiciones de control difusional (a) y químico (b). P_0 representa la presión parcial en el seno del gas, δ es el espesor de la capa límite y L es la profundidad del sólido.

Un sólido poroso puede comportarse también como un sólido no poroso, si la resistencia a la reacción es mucho menor que la resistencia a la difusión del reactivo fluido en los poros del sólido. Entonces, la reacción se producirá en una delgada capa adyacente a la superficie externa del reactivo sólido, con una velocidad correspondiente a la difusión del reactivo gaseoso en esa porción del sólido. La concentración del reactivo gaseoso en zonas más internas del sólido es cero y éste se consume, tal como en el caso de sólido no poroso, contrayéndose continuamente (Figura 1.2b). Por esta razón y a pesar de la diferente naturaleza física, se ha obtenido cierto éxito en la aplicación de modelos para sólidos no porosos, a sistemas porosos [20].

2) Sólido altamente poroso: Considérese el caso en el que el sólido B es poroso y el reactivo gaseoso A puede alcanzar todas las partes del sólido sin resistencia a la difusión, como se muestra en la Figura 1.3. Esta situación se presenta cuando la velocidad de transporte a través del material sin reaccionar y la película de cenizas es rápida comparada con la velocidad de reacción verdadera, pudiéndose alcanzar condiciones de *control químico*. En estas condiciones, ya no existe una

frontera definida que separe dos zonas con propiedades diferentes dentro de la partícula (como ocurre cuando el sólido es no poroso). Por lo tanto, no hay gradientes en el interior de la partícula y la concentración del gas es la misma en toda la muestra. Dicha situación puede ser representada por el *modelo homogéneo*.

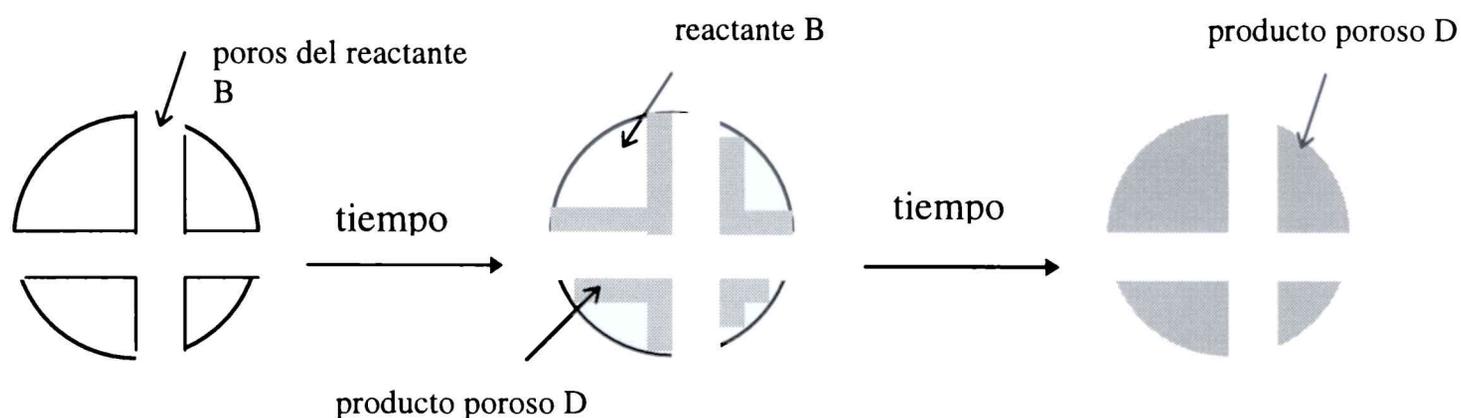


Figura 1.3: Modelo para una reacción gas-sólido no catalítica cuando el sólido es altamente poroso.

3) Sólido poroso: Un ejemplo de este caso puede presentarse en una pastilla formada por partículas no porosas, como se muestra en la Figura 1.4. Los poros alrededor de las partículas son pequeños, de tal forma que la concentración de fluido reactivo decrece significativamente hacia el centro de la pastilla. En este caso, el reactivo gaseoso difunde y tiende a agotarse en zonas internas del sólido. La mayor parte del consumo de reactivo sólido se produce en zonas cercanas al exterior bajo *control químico*. En sectores más internos la reacción se produce (más lentamente) bajo *control difusional*. El proceso de reacción global está bajo un control mixto. La Figura 1.5 representa los perfiles de concentración para los tres regímenes posibles cuando el sólido es poroso. Esta situación ha sido desarrollada en el *modelo general* y en el *modelo de grano* y también descrita como *modelo de la pastilla-partícula*.

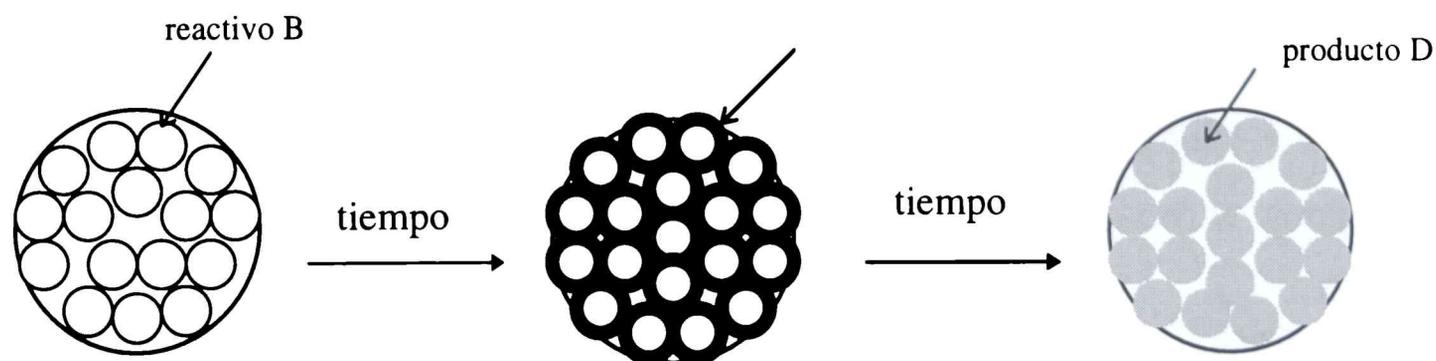


Figura 1.4: Modelo para una reacción gas-sólido no catalítica cuando el sólido es poroso.

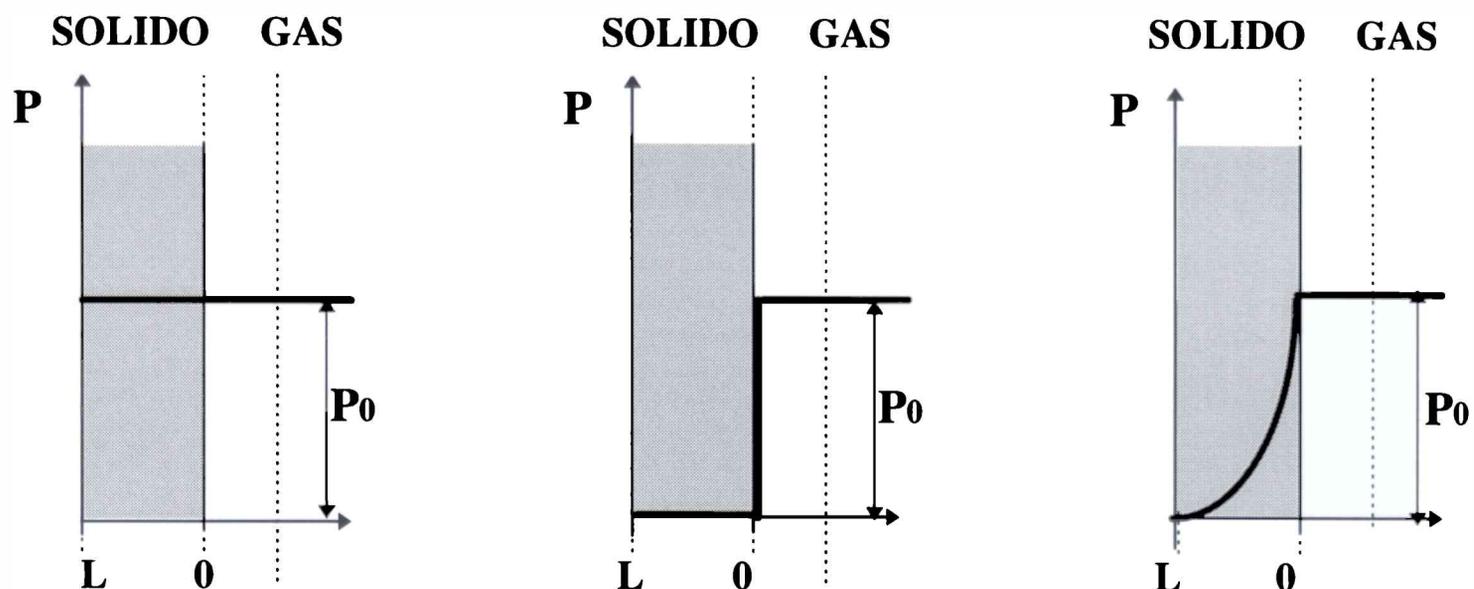


Figura 1.5: Perfiles de concentración de reactivo gaseoso para la reacción de un sólido poroso en condiciones de: a) control químico; b) control difusional y c) control mixto.

1.1.3 Ecuación de velocidad como función de los procesos controlantes

Control Difusional en el gas

Para un sistema en flujo, la velocidad de reacción puede estar controlada por la transferencia de masa del reactivo gaseoso a través de la película de gas que rodea al sólido (modelo de la “capa límite”). Una representación de la interfase sólido-gas se muestra en la Figura 1.6. La fuerza impulsora del proceso es proporcional a la diferencia entre la presión parcial del gas en el seno de la corriente gaseosa (P_0) y la presión parcial del reactivo gaseoso en la superficie sólida externa (P_s). Entonces, el flujo molar N de gas está dado por

$$-\frac{dN(A)}{dt \times S_{EXT}} = \frac{k_g}{RT} (P_0(A) - P_s(A)) \quad (1.3)$$

donde S_{EXT} es la superficie externa del sólido, k_g representa el coeficiente de transferencia de masa del reactivo en el gas y R es la constante de los gases. A partir de la expresión (1.3) la velocidad de transferencia de reactivo gaseoso, en moles por segundo, puede expresarse en la forma

$$-\frac{dN(A)}{dt \times S_{EXT}} = \frac{P_0(A) - P_s(A)}{\frac{RT}{k_g}} = \frac{P_0(A) - P_s(A)}{\Omega_G} \quad (1.4)$$

cuyo denominador, identificado como Ω_G , es la resistencia a la transferencia de masa en el gas.

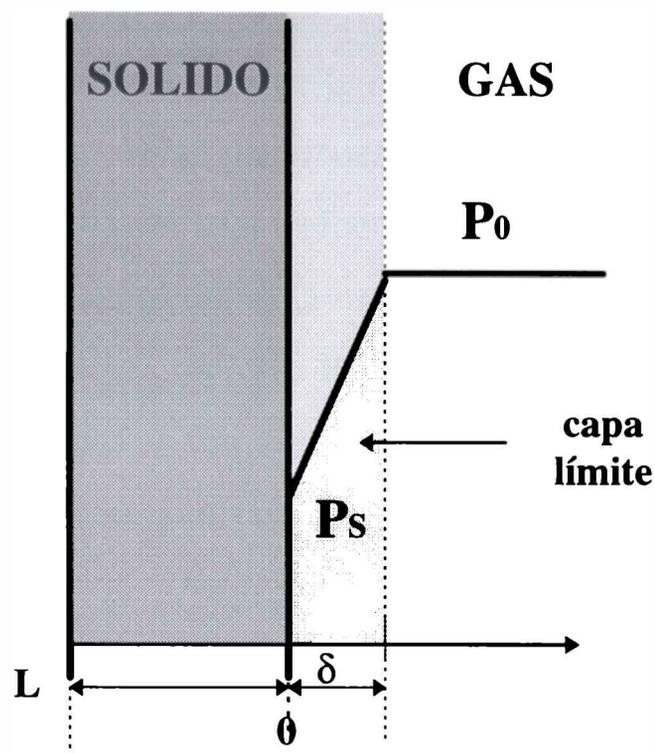


Figura 1.6: Representación de la interfase sólido-gas en el modelo de la capa límite.

Durante el estudio experimental de una reacción química, es posible establecer la influencia de la transferencia de masa en el gas (etapa 1, §1.1) sobre la velocidad global. Para ello, en general, se estudia el efecto del caudal gaseoso sobre la velocidad de la reacción. La transferencia de masa desde el seno de la fase gaseosa a la muestra sólida puede controlar la velocidad de reacción en dos formas: agotamiento del reactivo gaseoso y transferencia de masa convectiva. El agotamiento del reactivo gaseoso tiene lugar en experimentos desarrollados con bajas velocidades de flujo cuando la velocidad de reacción es igual o más rápida que la velocidad de suministro de reactivo gaseoso. Entonces, la velocidad de reacción global depende linealmente de la velocidad de flujo de gas. Cuando el efecto del agotamiento está ausente, la transferencia de masa a través de la capa límite puede ser controlante de la velocidad. Para determinar la influencia de esta etapa, debe calcularse la velocidad de transferencia de masa entre la superficie del sólido y la corriente gaseosa en movimiento, por solución simultánea de las ecuaciones de flujo gaseoso y difusión, o por medio del uso de ecuaciones empíricas o correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa. Este valor debe ser comparado con la velocidad de la reacción. Algunos autores [21,22] han indicado criterios prácticos para determinar cuando la velocidad de transferencia de masa en el gas puede ser considerada despreciable respecto de la velocidad de reacción.

Control difusional en el sólido-reacción química

La transferencia de masa en los poros de la matriz sólida (etapa 2, §1.1) puede tener una importante contribución sobre la velocidad del proceso. Sin embargo, nunca puede ser controlante por sí sola, es decir que determine la velocidad global de la reacción. Esto se debe a que la etapa de difusión en los poros está relacionada con la resistencia de reacción en la superficie de una forma diferente, que no es en paralelo ni en serie. Por lo tanto, esta resistencia nunca puede tratarse separadamente. En cambio, las etapas de resistencia en la película y la de reacción en la superficie están en serie, y las resistencias pueden sumarse.

En el caso en que la difusión en los poros de la muestra tenga un efecto sobre la velocidad global, experimentalmente debe observarse una disminución de la velocidad con el aumento del tamaño de la muestra. Esto es debido a que el gradiente de presión (al cual es proporcional la velocidad de difusión) disminuye con la profundidad del lecho de sólido reactivo. En la práctica, para analizar la contribución de la transferencia de masa en los poros, se estudia el efecto sobre la velocidad de reacción en función del espesor del lecho reactivo, cambiando la masa de la muestra a geometría constante. Cuando la velocidad de reacción decrece con el incremento de la masa de la muestra, la difusión en los poros puede contribuir a la etapa controlante, ya que el área interfacial de reacción es proporcional a la masa de la muestra. Por otro lado, la termogravimetría provee dos procedimientos alternativos para modificar las características de la transferencia de masa en los poros de la muestra. Uno de ellos es modificar la geometría del crisol [23-25] y el otro es por mezcla del reactivo sólido con un material químicamente inerte [23,24].

Cuando el objetivo del estudio de la cinética de una reacción sólido-gas es la determinación de parámetros cinéticos, se deben desarrollar los experimentos en condiciones de control químico. Para ello es necesario eliminar los efectos difusionales. Como mencionamos previamente, la difusión en el gas puede minimizarse utilizando flujos de gas suficientemente altos, y la influencia de la transferencia de masa del gas en el sólido tiende a eliminarse disminuyendo el tamaño de muestra. Además, como la reacción química es dependiente de la temperatura (mientras que los fenómenos difusionales son poco afectados por esta variable), es probable que a bajas temperaturas para las que la reactividad del sólido es menor, el control sea químico. Sin embargo, esta situación no es siempre posible de lograr y entonces la reacción se desarrolla bajo un régimen controlante diferente al químico (§1.1.2).

Modelo del poro cilíndrico

En la práctica, nuestro sólido reactivo es un polvo o una mezcla de polvos. Por lo tanto, se forman espacios entre las partículas, que llamaremos macroporos. Podemos entonces, representar a dicho sistema experimental a través de un gran poro cilíndrico, cuyas dimensiones son la profundidad L (representativa de la dimensión de la muestra), el radio del poro r_p , la superficie externa S_{EXT} y la interna S_{INT} , respectivamente. Un esquema de dicho modelo se muestra en la Figura 1.7.

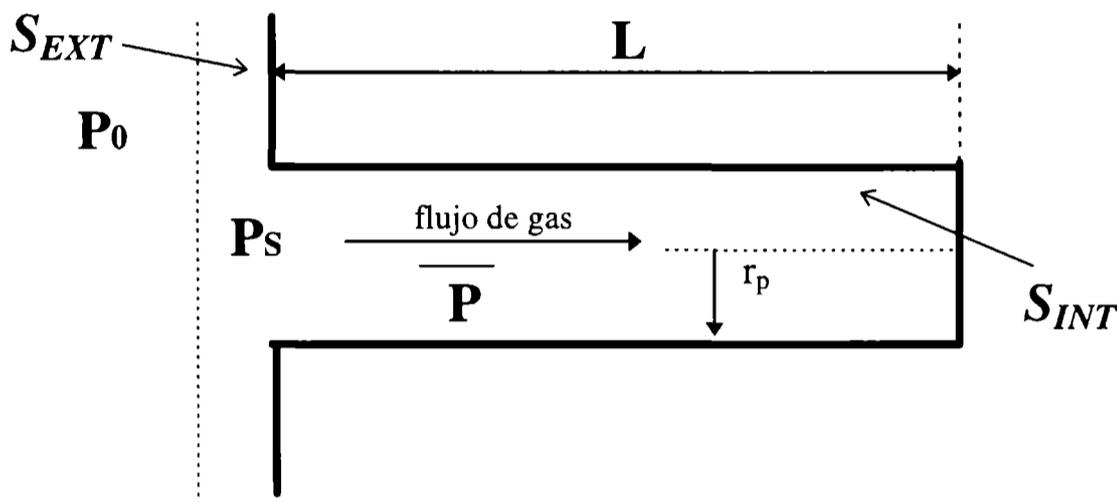


Figura 1.7: Representación del modelo del poro cilíndrico.

El gas reactivo A (ec. 1.1) difunde en el poro idealizado y reacciona con el sólido B. En forma genérica, la velocidad de una reacción gas-sólido irreversible como la (1.1) se expresa según

$$r = -\frac{1}{a} \frac{1}{S_{EXT}} \left(\frac{dN(A)}{dt} \right) = \frac{\text{(moles de A que desaparecen por reacción)}}{\text{(unidad de área)(unidad de tiempo)}} = -\frac{1}{S_{EXT}} \left(\frac{dN(B)}{dt} \right) \quad (1.5)$$

donde a es el coeficiente estequiométrico. Para una reacción de primer orden respecto del gas reactivo A, la velocidad de reacción basada en la unidad de superficie (para el caso en que $S_{INT} \ll S_{EXT}$) es:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{1}{S_{EXT}} \frac{dN(A)}{dt} = \frac{k \times \overline{P(A)}}{R.T} \quad (1.6)$$

donde k es la constante de velocidad basada en la unidad de superficie (cm/seg) y $\overline{P(A)}$ es la presión parcial promedio del gas reactivo dentro del poro equivalente. La interrelación entre los coeficientes cinéticos para diferentes bases viene dada por:

$$k = k' \frac{V}{S_{EXT}} \quad \text{por lo que} \quad k' = \frac{2k}{r_p} \quad (1.7)$$

donde V representa el volumen y k' es la constante de velocidad en unidades de volumen.

La ecuación diferencial que describe el sistema de reacción-difusión del gas en los espacios entre partículas dentro del poro cilíndrico es

$$\frac{d^2 P(A)}{dx^2} - \frac{2k}{D_{ef} \times r_p} P(A) = 0 \quad \text{en unidades de superficie para } r \quad (1.8)$$

$$\frac{d^2 P(A)}{dx^2} - \frac{k'}{D_{ef}} P(A) = 0 \quad \text{en unidades de volumen para } r$$

donde D_{ef} es la difusividad efectiva del gas en los poros. Las condiciones de contorno para la ec. (1.8) son

$$\begin{aligned} \text{para } x=0 & \quad P(A) = P_s(A) \\ \text{para } x=L & \quad \frac{dP(A)}{dx} = 0 \end{aligned}$$

donde $P_s(A)$ es la presión parcial del reactivo gaseoso en la superficie externa. La solución de la ec.(1.8) es

$$P(A)(x) = \frac{P_s(A)}{\cosh \phi} \cosh \phi \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (1.9)$$

donde

$$\phi = L \sqrt{\frac{k'}{D_{ef}}} = L \sqrt{\frac{2k}{D_{ef} \times r_p}} \quad (1.10)$$

es el módulo de Thiele definido para reacciones catalíticas [19,20]. Integrando la ec.(1.9) para obtener la presión parcial promedio del gas reactivo A dentro del poro, obtenemos

$$\overline{P(A)} = \frac{1}{L} \int_0^L P(A)(x) dx = P_s(A) \frac{\tanh \phi}{\phi} = P_s(A) \times \varepsilon \quad (1.11)$$

donde ε es el factor de eficacia definido en forma análoga a las reacciones catalíticas [19,20]. Es decir, ε representa la disminución de la velocidad de la reacción debida a la resistencia de difusión en el poro:

$$\varepsilon = \frac{\text{velocidad de reacción dentro del poro}}{\text{velocidad sin considerar la difusión en el poro}} = \frac{\text{velocidad con difusión}}{\text{velocidad sin difusión}}$$

Por lo tanto la ec.(1.6) puede reescribirse:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{1}{S_{EXT}} \frac{dN(A)}{dt} = \frac{k \times P_s(A) \times \varepsilon}{R.T} \quad (1.12)$$

En el estado estacionario, la velocidad de flujo hasta la superficie externa (ec. 1.4) es igual a la velocidad de difusión-reacción (ec. 1.13). De esta forma, como no es posible medir la presión parcial de cloro en la superficie externa, puede despejarse y sustituir la expresión obtenida en la ecuación (1.12). La expresión final obtenida es

$$r = \frac{P_0(A)}{\frac{RT}{k_g} + \frac{RT}{k \times \varepsilon}} \quad (1.13)$$

Esta última ecuación puede expresarse en forma genérica para destacar el significado de cada término en su denominador:

$$r = -\frac{1}{S_{EXT}} \frac{dN(A)}{dt} = \frac{P_0}{\Omega_E + \Omega_I} \quad (1.14)$$

donde Ω_I representa la resistencia a la reacción-difusión en la superficie del poro y Ω_E es la resistencia externa o en el gas (Ω_G). A partir de las ecuaciones 1.13 y 1.14 puede observarse claramente que la resistencia interna debida a la difusión en los poros está relacionada con la resistencia de reacción en la superficie por medio del factor de eficacia. Además, como previamente mencionamos, la transferencia de masa en el gas y el fenómeno interno de reacción-difusión están en serie.

Si en el análisis anterior se toma en cuenta la superficie interna del poro S_{INT} , los moles de reactivo gaseoso A consumidos por unidad de tiempo serán

$$-\frac{dN(A)}{dt} = \frac{k \times S_{EXT} \times P_s(A)}{R.T} + \frac{k \times S_{INT} \times \overline{P(A)}}{R.T} \quad (1.15)$$

Empleando la ec.(1.11) y en forma análoga a la ec. (1.12), podemos expresar la velocidad de reacción por unidad de superficie (considerando la superficie interna y externa del poro) como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{1}{S_{EXT}} \frac{dN(A)}{dt} = \frac{k \times P_s(A)}{R.T} \left(1 + \varepsilon \frac{S_{INT}}{S_{EXT}}\right) \quad (1.16)$$

Planteando el estado estacionario, la velocidad en función de parámetros medibles se expresa como:

$$-\frac{1}{S_{EXT}} \frac{dN(A)}{dt} = \frac{P_0}{\frac{RT}{k + k \frac{S_{INT}}{S_{EXT}} \varepsilon} + \frac{RT}{k_g}} \quad (1.17)$$

A partir de esta ecuación puede observarse que la reacción química transcurre en dos áreas reactivas: la superficie externa y la superficie interna. La ecuación (1.17) permite obtener las expresiones particulares (como la 1.14), si se supone que un proceso determinado es controlante de la velocidad. Una ecuación similar a la (1.17) puede obtenerse para una geometría esférica [1,3,16].

1.1.4 Cálculo de los parámetros cinéticos

A partir de la ecuación (1.2), aún sin conocer la forma explícita de las funciones $G(\alpha)$ y $F(P)$, es posible calcular la energía de activación [26]. Para ello expresamos

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{G(\alpha)} = \int_0^t K(T) F(P) dt$$

$$g(\alpha) = [A \exp(-Ea / RT)] F(P) t$$

y luego, tomando logaritmos en ambos miembros y reordenando

$$\ln t = \ln \left(\frac{g(\alpha)}{AF(P)} \right) + \frac{Ea}{RT} \quad (1.18)$$

Si se efectúan experiencias a presión y, eventualmente, masa inicial de sólido constantes (§1.1.3), la ecuación (1.18) permite calcular la energía de activación midiendo a diferentes temperaturas el tiempo que transcurre para alcanzar el mismo grado de reacción. Una utilidad de este método consiste en la determinación de cambios de mecanismos o etapas controlantes a medida que transcurre la reacción, en base a cambios en la energía de activación.

La temperatura de reacción puede determinar un cambio en el régimen controlante de la velocidad para cualquier reacción gas-sólido. La Figura 1.8 [20] es una gráfica hipotética del logaritmo natural de la velocidad de reacción de un sólido poroso en función de la inversa de la

temperatura absoluta. Si aceptamos una dependencia tipo Arrhenius para la constante de velocidad global, la pendiente de la curva en cada punto es la energía de activación en unidades de R .

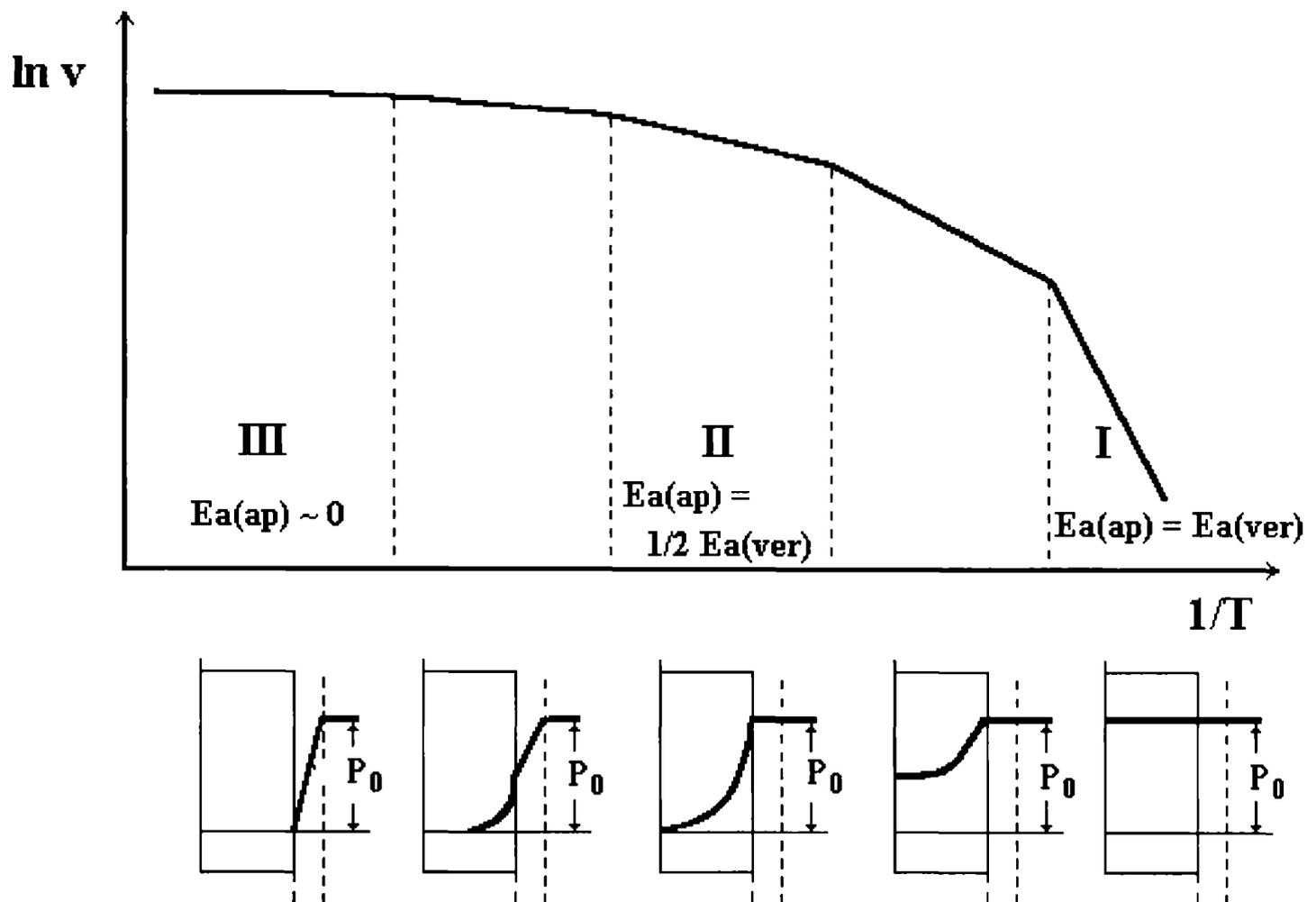


Figura 1.8: Relación entre la energía de activación aparente ($Ea(ap)$) y la energía de activación verdadera ($Ea(ver)$) para distintos rangos de temperatura en los que operan distintos regímenes controlantes.

En la Figura 1.8 se diferencian tres rangos: a bajas temperaturas, para las que la reactividad intrínseca del sólido es baja, las moléculas del reactivo gaseoso que penetran por entre los poros del sólido tienen una alta probabilidad de difundir en profundidad y, finalmente reaccionar en la interfase sólido-gas de los poros (rango I). La concentración de reactivo gaseoso es esencialmente uniforme a través del sólido e igual a la concentración en la fase gaseosa externa. La velocidad global está controlada por la reacción química intrínseca. La energía de activación coincide con el valor intrínseco. Como la concentración de reactivo gaseoso es uniforme en todo el sistema, la reacción ocurre uniformemente en todas las partes del sólido.

A temperaturas mayores, donde la reactividad del sólido es mayor, la probabilidad de que una molécula de reactivo gaseoso difunda en el interior del sólido es menor. La mayor parte de la reacción se produce en una zona próxima a la superficie externa del sólido (rango II). La difusión dentro de los poros limita la velocidad global pero no la "controla" ya que tanto el proceso químico

intrínseco como la difusión en los poros ejerce influencia sobre la evolución de la reacción (control mixto). De esta manera, aún en esta situación, el incremento de la reactividad del sólido por un aumento de la temperatura, produce un aumento de la velocidad global. La variación de la velocidad de difusión con la temperatura es normalmente muy pequeña (comparado con los fenómenos químicos) de modo que la variación de la velocidad global debido a la difusión es pequeña. En el rango II, los valores medidos de la energía de activación no coinciden con los valores intrínsecos. La derivación de las ecuaciones [20] da como resultado que la velocidad del proceso global es proporcional a $(D_{ef}k)^{1/2}$ (D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en el sólido y k es la constante de velocidad); de aquí que la energía de activación aparente ($E_a(ap)$) es igual a la mitad de la energía de activación verdadera ($E_a(ver)$). En este rango la reacción transcurre con disminución de las dimensiones externas del sólido, a la vez que las zonas internas del mismo permanecen prácticamente inalteradas hasta el final de la reacción.

A muy altas temperaturas, la reactividad del sólido será suficientemente alta como para que las moléculas de reactivo gaseoso no alcancen a difundir hacia su interior debido a la reacción con la superficie externa (rango III). En este caso la concentración de gas reactivo en la superficie externa del sólido tiende a cero y el proceso global está controlado por la difusión externa del reactivo gaseoso a dicha superficie. De esta forma, la energía de activación aparente es baja. En el rango III, la reacción transcurre totalmente en la superficie externa del sólido.

Por todo lo expuesto, la energía de activación global puede ser diferente según el intervalo de temperaturas, ya que a medida que se varía la temperatura pueden operar diferentes procesos controlantes. Resulta difícil entonces, establecer en base a los valores de energía de activación un criterio para los límites de cada rango (Figura 1.8). Si tomamos como referencia la investigación realizada sobre ZrO_2 (§1.2.3), podríamos establecer que para E_a menor que 40 kJ/mol hay control difusional, para E_a mayor que 40 kJ/mol y menor a 84 kJ/mol habrá un control mixto y para E_a mayor que 84 kJ/mol significa que el control es químico. Estos límites no pretenden ser absolutos, sólo tienen carácter orientativo y pueden ser objetados para otros sistemas. Por ejemplo, Habashi [6] considera, teniendo en cuenta que los coeficientes de difusión gaseosos son poco dependientes de la temperatura, los siguientes rangos: control difusional 4-12 kJ/mol; control mixto 20-33 kJ/mol y control químico > 40 kJ/mol. Obviamente, no obstante cualquier criterio de esta naturaleza, la determinación del tipo de proceso controlante se debe realizar analizando un contexto más completo de observaciones tal como fue realizado para ZrO_2 [27].

1.2 Conocimiento previo sobre carbocloración de ZrO₂, TiO₂ y óxidos en general

El estudio de la carbocloración de ZrO₂ llevado a cabo por Pasquevich en su tesis doctoral [27] involucró, dada la complejidad del fenómeno, la investigación de la interacción ZrO₂-Cl₂ y la interacción C-Cl₂. Por otro lado, la carbocloración de TiO₂ fue estudiada por Andrade Gamboa durante el desarrollo de su tesis doctoral [28], proporcionando información en relación a la interacción TiO₂-Cl₂. En los párrafos siguientes, se resumirán los resultados obtenidos en ambos estudios, ya que constituyen un avance en el conocimiento de las carbocloraciones y son el punto de partida de las investigaciones presentadas en este trabajo. También se hará referencia oportunamente al trabajo de otros autores.

1.2.1 Interacción ZrO₂-Cl₂ [27,29]

Si bien el cloro gaseoso no reacciona con ZrO₂ a temperaturas inferiores a 1000 °C, tiene un efecto marcado sobre la transformación de fase tetragonal a monoclinica en dicho óxido. El ZrO₂ presenta tres formas cristalinas: monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) y cúbica (*c*). La fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica, mientras que a temperaturas en el rango 900-1250 °C transforma martensíticamente a la forma tetragonal.

Para el estudio del efecto del cloro gaseoso en la transformación *t* → *m*, Pasquevich [27,29] utilizó zirconia (ZrO₂) cuya composición inicial fue 54% *m*- 46% *t*. En base a tratamientos térmicos efectuados en atmósferas de Ar y Ar-Cl₂ pudo establecer que el cloro ejerce un efecto acelerador sobre la transformación. Además del seguimiento del porcentaje de transformación, también estudió los cambios morfológicos asociados. Mediciones efectuadas utilizando microscopía electrónica de transmisión y de barrido le permitieron establecer que a la transformación estaba asociada la disgregación de las partículas de ZrO₂, la cual es más marcada en presencia de cloro. Esta observación, entre otras, sugirieron que el cloro acelera la transformación por relajación de tensiones mediante corrosión por borde de grano.

1.2.2 Interacción C-Cl₂

En la literatura se encuentran pocos estudios sobre las reacciones de cloración de óxidos en presencia de carbono. Sin embargo, la mayoría de los autores coinciden en que la reacción debe transcurrir por intermediarios gaseosos originados en la interacción entre el cloro y el carbono. Si bien el cloro no reacciona con el carbono para formar compuestos del tipo C_xCl_y [30], se sabe que existe una interacción compleja, la cual puede involucrar muchos fenómenos. El carbono utilizado en dicho estudio es el mismo que el utilizado en el presente trabajo y sus características son descritas en el capítulo 2. Las mediciones termogravimétricas mostraron que la interacción se caracteriza por la ganancia de masa. El detallado estudio de estas mediciones confirmaron la naturaleza compleja de la interacción. Esto se evidencia través de un "efecto anómalo de la masa del carbono" [27,31] el cual puso de manifiesto que la velocidad de ganancia de masa (v) y la ganancia relativa máxima de masa (q_m) aumentan con la masa de carbono. Esto contrasta con el comportamiento esperado para un fenómeno simple de adsorción en polvos, en los cuales la difusión en los espacios interpartícula (o poros para materiales porosos) [32] conduce a que la velocidad de adsorción disminuya con la masa del sólido y que q_m sea independiente de la cantidad de adsorbente.

Los experimentos de espectrometría de masa de haz modulado [33] permitieron establecer que una de las características de la interacción Cl₂-C a alta temperatura es la formación de radicales cloro por disociación de moléculas de cloro sobre la superficie de carbono. Una manifestación adicional, y muy importante, la constituye la formación de HCl por reacción entre el Cl₂ y los hidrógenos quimienlazados, los cuales están siempre presentes, aún en carbonos de alta pureza [34]. La formación de HCl y su posterior adsorción sobre la superficie de las partículas de carbono, como parte del fenómeno global, le permitieron a Pasquevich [27,31] lograr una interpretación de los comportamientos "anómalos" antes descriptos, mediante la propuesta de un mecanismo [27].

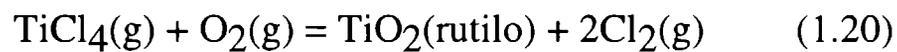
1.2.3 Cloración de TiO₂ [28,41]

Durante el estudio de la interacción TiO₂-Cl₂, Andrade Gamboa mostró que el TiO₂ presenta una mayor reactividad frente al cloro que el ZrO₂ y determinó que la atmósfera de cloro tiene un efecto acelerador sobre la transformación anatasa-rutilo en la titania. El óxido de titanio,

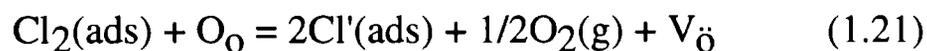
TiO₂ , presenta tres formas polimórficas a la presión atmosférica: rutilo, brooquita y anatasa. Rutilo es la única fase estable, mientras que anatasa y brooquita son metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento. Mayor información en relación a esta transformación será dada en el capítulo 7.

Para el estudio del efecto del cloro gaseoso sobre la transformación de fase anatasa-rutilo, Andrade Gamboa utilizó TiO₂ cuya composición inicial fue 5% rutilo-95% anatasa. Este óxido es el mismo utilizado en el presente trabajo de tesis, el cual será caracterizado en detalle en el capítulo 2. Los tratamientos térmicos realizados en aire estático, argón y una mezcla argón-cloro, permitieron demostrar que el cloro ejerce un efecto acelerador sobre la transformación, el cual involucra dos mecanismos [28,41].

El efecto acelerador de la atmósfera de cloro sobre la transformación involucra dos mecanismos que pueden ocurrir simultáneamente: transporte de masa en fase vapor y formación de vacancias de oxígeno. El primero genera nucleación y crecimiento de la fase rutilo en la superficie del sólido y fue representado por el siguiente proceso:



en donde el rutilo es formado por la reacción (1.20) debido a que es la fase termodinámicamente estable. El segundo mecanismo, involucra nucleación y crecimiento de la nueva fase en el interior del sólido, por formación de vacancias de oxígeno. Este proceso puede ser representado por:



en la que la abreviatura ads significa un estado adsorbido, y O_O, Cl' y V_O representan, respectivamente, átomos de oxígeno en sitios de oxígeno, iones Cl y vacancias de oxígeno, en la notación de Kröger y Vink. En el caso en que el transporte en vapor es despreciable, el mecanismo fundamental es el de formación de vacancias de oxígeno.

1.2.4 Carbocloración de ZrO₂ y de TiO₂

Según se comentó en la introducción (§I.1), ciertos óxidos muy estables sólo pueden ser clorados en presencia de un reductor, como por ejemplo el carbono. La estequiometría de la carbocloración de ZrO₂ y de TiO₂ a altas temperaturas está bien representada por las reacciones



Existe relativamente poca información bibliográfica acerca del mecanismo de las carbocloraciones de óxidos. Se ha indicado [35] que la carbocloración de ZrO_2 puede considerarse dentro de un grupo de reacciones sólido-gas que transcurren por mecanismos complejos y para las que no hay modelos publicados ni tratamientos matemáticos que puedan ser aplicados. La mayoría de los autores coinciden, como ya se ha mencionado, en que estas reacciones transcurren a través de intermediarios gaseosos. Entre las especies propuestas figuran oxiclорuros, fosgeno y radicales libres, a pesar de que no hay evidencia de su participación durante la reacción. En el primer caso los intermediarios se generarían en la superficie del óxido y en los otros casos la formación ocurriría en la superficie del carbono. Se ha propuesto para la carbocloración de TiO_2 [36] la participación como intermediario del aducto $\text{TiOCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$, el cual se formaría por reacción entre el TiCl_4 y el TiO_2 . No obstante no hay evidencias experimentales de su existencia. Un mecanismo a través de fosgeno [37], el cual es un agente clorante, se basa en la formación de éste por reacción entre el Cl_2 y el CO adsorbido sobre el carbono. Si bien no debería esperarse la formación de fosgeno dada su inestabilidad a las temperaturas de carbocloración de ZrO_2 (800-950 °C), Pasquevich investigó la presencia de radicales que hubieran podido originarse rápidamente a partir de fosgeno formado sobre la superficie del carbono. No obstante, debido a la ausencia de radicales del tipo CCl o COCl este mecanismo fue desestimado. Por otro lado pudo detectarse la presencia de HCl y radicales Cl , lo cual es consistente con lo observado en la interacción $\text{C}-\text{Cl}_2$. Dejando de lado por ahora al HCl (ver más adelante), y en base a las evidencias presentadas, el radical cloro es la especie intermediaria más probable. Esto está de acuerdo con otros autores que mostraron no sólo que el contacto entre reactivos sólidos no es necesario [8,10], sino que en experimentos en los que se hacía circular cloro entre pastillas de carbono y TiO_2 [10] se observó que para distancias de separación entre pastillas mayor al camino libre medio de los radicales Cl , la reactividad del sistema era la misma que en ausencia de carbono, por lo que la influencia de éste sobre la reacción desaparecía.

Respecto al rol del carbono en las carbocloraciones, es interesante destacar lo siguiente. En la introducción se mencionó que el efecto de un reductor, como el C o el CO , es disminuir el potencial químico del oxígeno, lo cual es un efecto termodinámico. Por otro lado, se conoce [10] que la reacción de TiO_2 y otros óxidos con Cl_2 , para un mismo potencial químico de oxígeno, es mucho más rápida en presencia de carbono que en presencia de CO . Este comportamiento

diferencial se adjudica a un efecto cinético por parte del carbono [38]. La mayoría de los autores coinciden en que este efecto cinético se debe, precisamente, a la formación de los intermediarios gaseosos. Otra manifestación de un efecto cinético del carbono en base a formación de intermediarios gaseosos lo constituye el hecho de que la cloración de metales como Ni y Ti, no obstante la ausencia de oxígeno, se acelera en presencia de carbono [39].

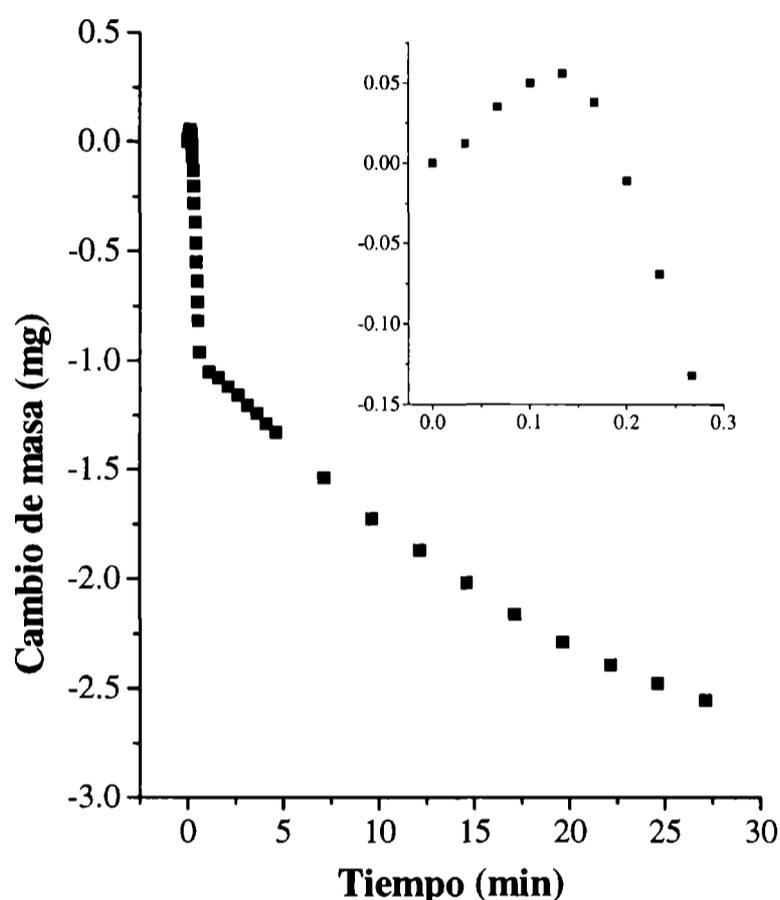


Figura 1.9: Medición termogravimétrica durante una carbocloración de ZrO_2 a $950\text{ }^\circ\text{C}$ (70 %m/m de carbono). La gráfica insertada es un detalle correspondiente a los primeros segundos.

Uno de los aportes más relevantes del trabajo de tesis de Pasquevich [9] es el haber encontrado que la carbocloración de ZrO_2 transcurre a través de dos etapas sucesivas, la inicial que transcurre a velocidad constante y en los primeros segundos de la reacción y la final con velocidades de reacción dos a tres órdenes de magnitud menor a la anterior. Pasquevich las denominó etapa rápida y etapa lenta respectivamente [27]. La Figura 1.9 muestra las mediciones termogravimétricas durante una carbocloración de ZrO_2 donde se destacan las dos etapas de reacción (la velocidad de reacción es proporcional al cambio de masa por unidad de tiempo). Es

interesante el hecho de que la carbocloración puede conducirse casi exclusivamente a través de una u otra etapa dependiendo de las condiciones experimentales.

La velocidad de la etapa rápida a temperaturas superiores a 800 °C resultó ser poco dependiente de la temperatura, lo cual, junto con la observación de su independencia con el caudal de la mezcla gaseosa y el valor de la energía de activación (46 kJ/mol para mezclas de 70% m/m de carbono), sugirió que la etapa rápida se hallaba bajo control mixto (químico y difusional en los espacios interpartícula de la mezcla sólida). La relación lineal entre la velocidad de la etapa rápida y la presión parcial de cloro confirmó el rol de la difusión en el control del proceso. Además la velocidad de esta etapa aumenta con la cantidad de muestra, tal como corresponde a procesos controlados por difusión.

Las observaciones mediante microscopía electrónica de barrido [40] (SEM, ver §2.1.3) mostraron que durante la etapa rápida hay una fuerte corrosión localizada en las partículas de óxido en zonas próximas a las partículas de carbono. Algunas partículas de carbono, a raíz de este efecto, penetran en las partículas del óxido, tal como se observa en la foto de la Figura 1.10. Esta observación, entre otras (detección de O₂), es consistente con un mecanismo a través de radicales cloro, cuya reactividad, mucho mayor a la del cloro molecular, permite la reacción espontánea con ZrO₂ a distancias partícula de carbono-partícula de óxido menores o iguales que su camino libre medio, que para las condiciones de reacción es aproximadamente 1 μm.

El grado de reacción alcanzado al finalizar la etapa rápida aumenta con la temperatura, con el porcentaje de carbono y con la masa total de muestra sólida. Este último resultado constituye uno de los puntos más salientes asociados con esta etapa de reacción. La posible interpretación de este comportamiento se relaciona con el hecho de que durante la etapa rápida es cuando se produce, a través de la interacción Cl₂-C, la formación y posterior adsorción de HCl. Debido a que un aumento en la extensión de esta etapa con la profundidad de lecho se asocia con el mayor tiempo de residencia de una especie reactiva estable, Pasquevich propuso la participación del HCl como intermediario de reacción adicional.

La etapa lenta no se vio afectada por la masa o el caudal de gases y su energía de activación fue de 146 kJ/mol, por lo que se concluyó que se hallaba bajo control químico. La dispersión ocasionada por el bajo grado de reproducibilidad en las muestras le impidió a Pasquevich realizar un estudio sistemático de la dependencia de la velocidad de reacción con la presión parcial de cloro, y por ende no pudo determinarse la función $F(P)$ (§1.1.1). No obstante, la tendencia observada fue que la velocidad disminuye con la disminución de la $p(\text{Cl}_2)$.

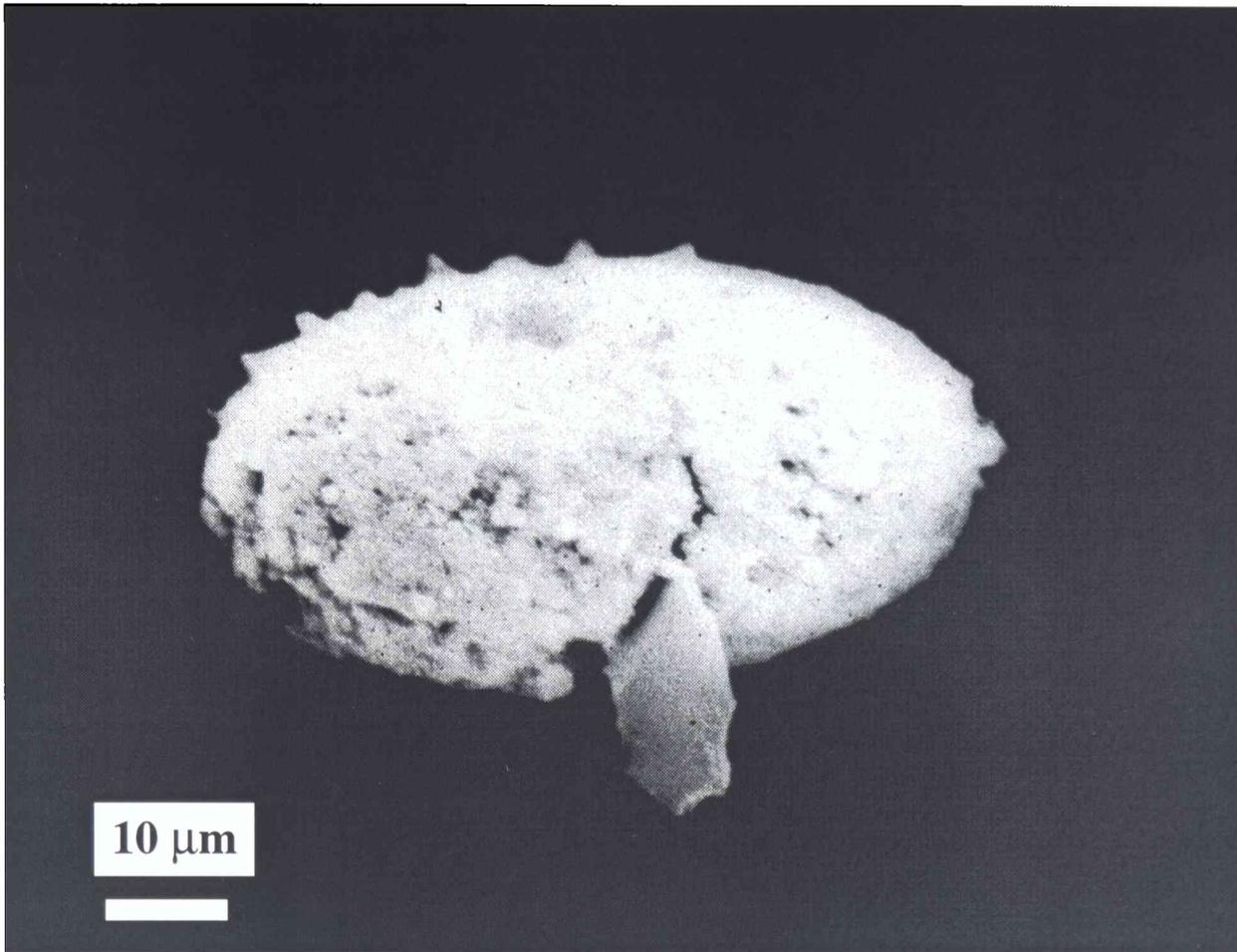


Figura 1.10: Efecto de corrosión localizada sobre el ZrO_2 durante la etapa rápida de carbocloración. Se observa una partícula de carbono incrustada en la de ZrO_2 [27].

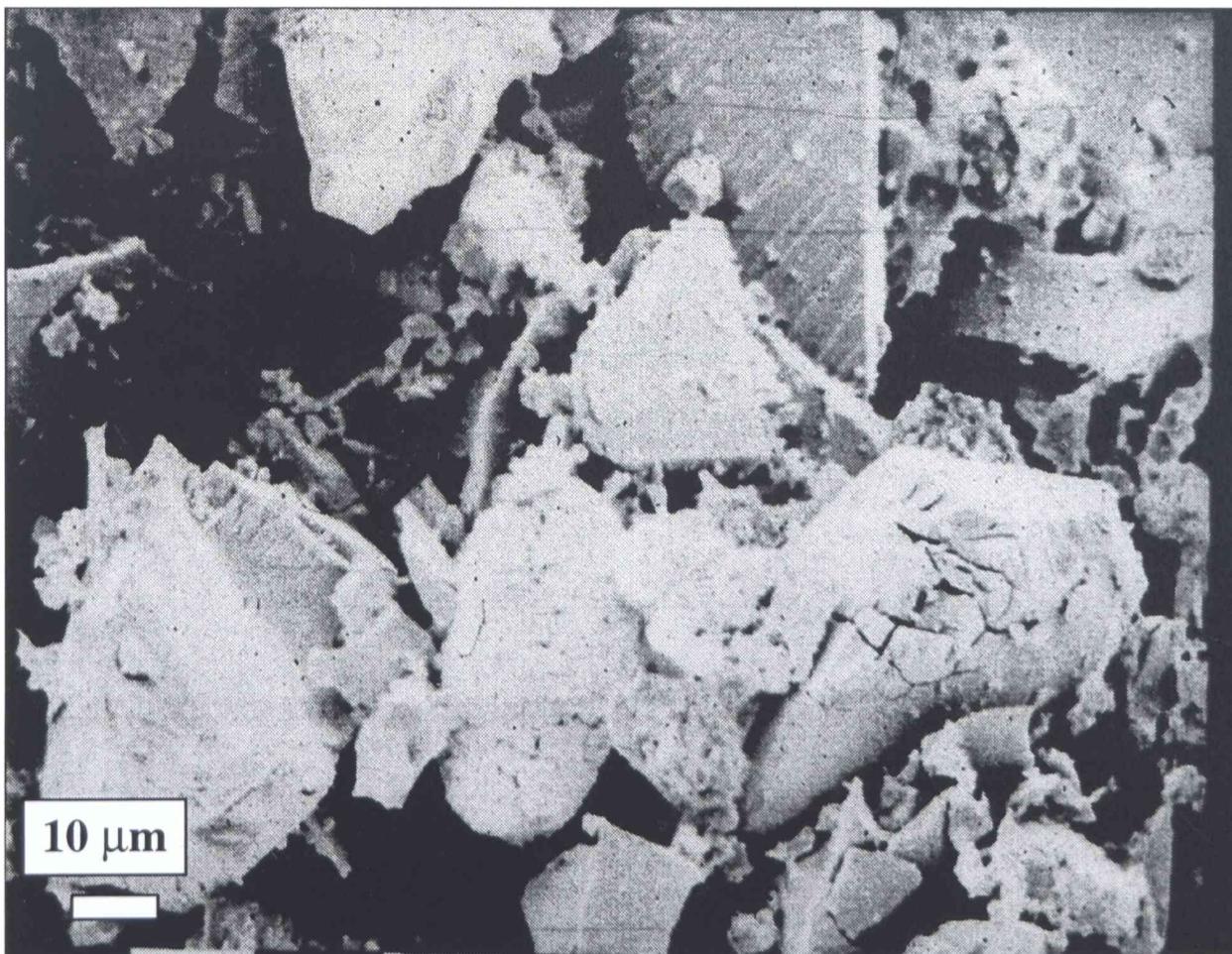


Figura 1.11: Corrosión localizada sobre el carbono en forma de surcos durante la etapa lenta de carbocloración del ZrO_2 [27].

Las observaciones mediante SEM [40] de muestras que han evolucionado a través de la etapa lenta mostraron que las partículas de carbono sufren corrosión localizada sobre su superficie en forma de surcos (Figura 1.11) y huecos. Este último tipo de corrosión fue interpretado en base a cloro atómico adsorbido que ha interactuado con partículas pequeñas de ZrO_2 (originadas por disgregación) apoyadas sobre las de carbono.

El estudio presentado por Andrade Gamboa permite establecer una analogía importante con la carbocloración de ZrO_2 . Se mostró que la reacción de carbocloración transcurre a través de dos etapas (llamadas inicial y final), las cuales manifestaron un comportamiento frente a variables experimentales equivalente al mostrado por el ZrO_2 en la denominada etapa rápida y lenta (ver Figura 1.9). Para una dada temperatura, se observó que un aumento del porcentaje de carbono provoca un aumento en la velocidad de la etapa inicial y el grado de reacción. Para un porcentaje de carbono fijo, temperaturas mayores ocasionan un leve aumento de la velocidad de reacción de la misma etapa y un aumento en el grado de reacción. Por otro lado, los cambios morfológicos sufridos por los sólidos durante la reacción de carbocloración son similares. En el caso de las partículas de carbono, se observaron (como para la carbocloración de zirconia) partículas incrustadas en el óxido, las que están asociadas a la etapa inicial; y agujeros sobre la superficie del carbono y surcos, los que pueden ser relacionados con la etapa final.

Fue posible concluir que los procesos globales asociados a la carbocloración de los dos óxidos son análogos. Esto constituyó un resultado importante, ya que no está propuesto hasta el momento que pueda existir un mecanismo común para este tipo de reacciones complejas. A partir del conocimiento ganado durante el estudio de la carbocloración de ZrO_2 respecto de los procesos químicos y físicos individuales, Andrade Gamboa propuso un mecanismo general [28].

CAPITULO 2
TÉCNICAS, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS
EXPERIMENTALES

CAPITULO 2

TÉCNICAS, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas, equipos y procedimientos experimentales empleados tanto en la realización de los experimentos propiamente dichos, como así también los correspondientes a la preparación y caracterización de las muestras. El material a ser presentado se divide en tres secciones: Técnicas y equipos experimentales empleados; Caracterización de los materiales de partida y Preparación de las muestras.

La termogravimetría fue la técnica fundamental empleada en este estudio, por lo que será objeto de una descripción más detallada, al igual que las especificaciones del equipamiento termogravimétrico utilizado. El sistema experimental que permite el encapsulado de las muestras a volumen constante en diferentes atmósferas, será mencionado brevemente. El resto de las técnicas, como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por activación neutrónica (INAA), aunque constituyen herramientas importantes para la caracterización del sistema, serán descriptas someramente.

2.1 Técnicas y equipos empleados

2.1.1 Termogravimetría

2.1.1.1 Termogravimetría en atmósfera controlada

Se define como análisis termogravimétrico a la medición continua o frecuentemente repetida de la masa o los cambios en la masa de un sólido, cuando está sujeto a un programa de calentamiento en una determinada atmósfera gaseosa. Existe en el comercio una amplia variedad de modelos de electrobalanzas, las que debido al avance de la electrónica, permiten detectar cambios de masa en el rango de los microgramos (μg). Estos instrumentos se emplean en diversos campos de la investigación científica: estudios de adsorción física [42] y química [43], determinación de densidad de sólidos [44], estudio de propiedades termodinámicas de óxidos no estequiométricos [45], estudios cinéticos en reacciones químicas, tales como descomposición térmica [46] y reacciones sólido-gas [27,28,31,47-50].

Cuando el estudio termogravimétrico es realizado en condiciones en las que se controla la composición y presión de los gases, la técnica es denominada *termogravimetría en atmósfera controlada*. La mayoría de los estudios termogravimétricos mencionados se efectúan en vacío o en atmósferas no corrosivas. Los gases más activos en la mayoría de los casos son el O₂ (o aire) y el H₂. No es frecuente encontrar en la literatura estudios empleando atmósferas corrosivas como NH₃, Cl₂, HCl, H₂S, etc. El motivo reside en el peligro que la presencia de estos gases significa para las partes de la balanza (electrónicas y estructurales), las cuales no están construidas para resistir el ataque químico. Por lo tanto, el empleo de gases corrosivos requiere de un diseño apropiado que impida el contacto de esos gases con las partes sensibles de la balanza.

Los estudios termogravimétricos realizados en el presente trabajo se llevaron a cabo en un sistema termogravimétrico especialmente adaptado para trabajar con atmósferas corrosivas [27,50], en particular el gas Cl₂. Este equipo fue desarrollado durante la realización del trabajo de tesis de Daniel M. Pasquevich bajo la dirección del Dr. Alberto Caneiro. A continuación presentamos la descripción de dicho equipo.

2.1.1.2 Sistema termogravimétrico para trabajar con atmósferas corrosivas

El sistema termogravimétrico se muestra en la foto de la Figura 2.1 y se representa esquemáticamente en la Figura 2.2. El mismo está basado en una electrobalanza Cahn 2000 (Cahn Instruments, Inc., Cerritos, CA) cuyas especificaciones técnicas figuran en la Tabla 2.1, y se completa con una línea para el manejo de los gases y un sistema de adquisición de datos. La electrobalanza consta de dos unidades principales: i) La unidad de peso (el cabezal), es la parte sensible que realiza la medición y debe resistir el ataque químico de los gases; ii) La unidad de control que permite operar la balanza.

La balanza posee tres brazos: en el de la derecha (tubo cerrado) se encuentra la tara mecánica; en el brazo medio ingresa una corriente de argón, la cual protege el cabezal de la balanza contra la acción del Cl₂; en el tercer brazo el argón sale del cabezal a través de un estrechamiento e ingresa al tubo de medición en donde se halla suspendida la muestra. Este diseño corresponde al tipo asimétrico. De uno de los brazos se suspende la muestra y del otro un material inerte de igual volumen y que actúa como referencia. La electrobalanza y el tubo de medición están montados sobre un bloque de hormigón de 400 kg apoyado en el piso sobre tacos de goma antivibratoria.

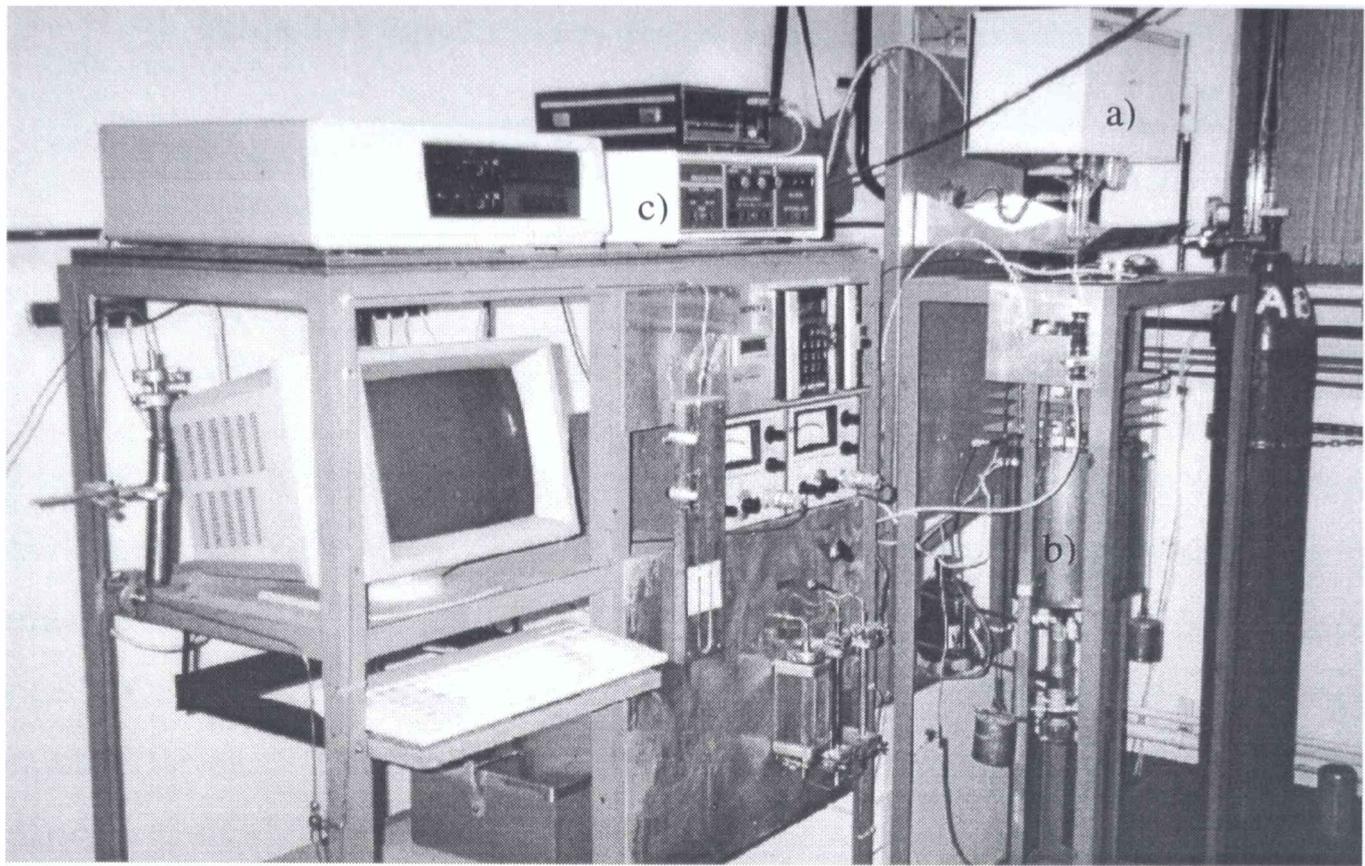


Figura 2.1: Sistema termogravimétrico apto para trabajos con atmósferas corrosivas. Se señala la balanza Cahn 2000 con su cubierta protectora (a), el horno (b) y la unidad de control (c).

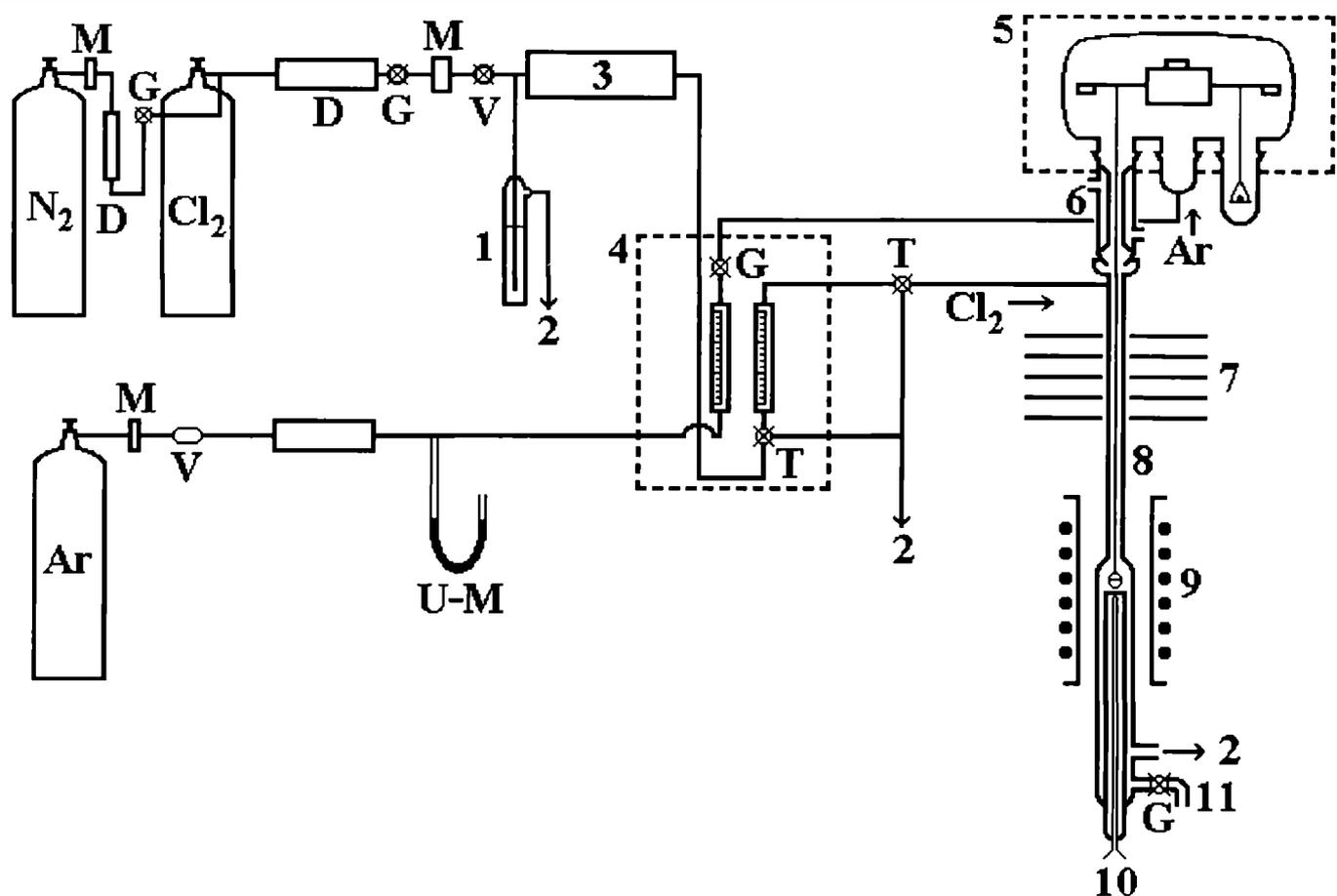


Figura 2.2: Representación esquemática del sistema termogravimétrico y línea de gases. M: manómetro, V: válvula de aguja, D: desecador (CaCl_2 , U-M: manómetro en "U", G: válvula globo, T: llave de tres vías, 1: Trampa con H_2SO_4 empleada para evitar sobrepresiones, 2: salida de gases, 3: desecador (H_2SO_4), 4: Caudalímetros, 5: Electrobalanza, 6: Camisa refrigerante, 7: láminas de aluminio para proteger la balanza de la radiación del horno, 8: tubo de medición (en el interior se destaca el crisol colgando del brazo de medición), 9: horno, 10: tubo que contiene la termocupla, 11: colector de eventuales productos líquidos.

Tabla 2.1: Especificaciones técnicas de la electrobalanza Cahn 2000.

Tara eléctrica	0,1 g
Tara mecánica	1 g
Resolución	0,1 μ g
Exactitud	$\pm 0,1$ % del rango de medición
Rangos de medición	100 mg; 10 mg; 1 mg; 0,1 mg; 0,01 mg

El horno eléctrico se halla montado sobre rieles verticales que permiten su desplazamiento en las operaciones de colocación de las muestras. Dicho horno está diseñado para operar a temperaturas de hasta 1100 °C. El control de la temperatura del horno se realiza mediante un regulador (± 1 °C) (Research Inc., modelo 639 B), el que puede operar acoplado a un programador de temperatura (Research Inc. modelo 73211) o a la salida analógica de la interfase empleada también para la adquisición de datos.

En todo momento una corriente de argón circula a través del brazo central, protegiendo el cabezal de la balanza de la acción química del cloro. Esto permite mantener en el cabezal una leve sobrepresión de Ar. El Cl₂ ingresa lateralmente a unos 5 cm por debajo de la salida de Ar y a partir de ese punto los dos gases continúan en circulación por el tubo de medición de arriba hacia abajo hasta contactarse con la muestra en la zona de alta temperatura.

La muestra se ubica en un crisol de cuarzo, que a la vez está suspendido de un hilo de cuarzo. Este hilo, finalmente, está sujeto al brazo de medición de la balanza mediante un alambre de nichrom. El crisol e hilo de cuarzo están centrados en relación al tubo de medición y la longitud del hilo es tal que la ubicación del crisol es inmediatamente debajo del ensanchamiento del tubo de medición (a 2 cm de diámetro). Dos tipos de crisoles fueron empleados en las mediciones termogravimétricas. La foto de la Figura 2.3 muestra la geometría de ambos crisoles. El de la izquierda corresponde al tipo semiesférico con un diámetro de 0.9 cm, y el de la derecha es un crisol plano y cuadrado de 1.1 cm de lado y 0.2 cm de altura (sin considerar la manija).

A 5 mm por debajo del crisol se ubica la termocupla (Pt-Pt/10%Rh) envainada en cuarzo. El tubo de medición desde la posición de entrada de Cl₂ hasta la posición de ubicación del crisol está pintado exteriormente con pintura de Pt, lo que permite realizar la correspondiente conexión a tierra que evita el efecto de la electricidad estática.

El control de la atmósfera se realiza esencialmente empleando válvulas de aguja para la regulación del caudal, el cual se conoce gracias al empleo de caudalímetros previamente calibrados [9]. Los caudalímetros, también denominados flotámetros, son tubos cónicos graduados (marca

Brooks), en el interior de los cuales una pequeña esfera queda en suspensión debido al efecto del flujo gaseoso. La presión parcial de Cl_2 se calcula como la fracción de flujo de dicho gas multiplicada por la presión total. Los caudales máximos posibles de medir con los caudalímetros instalados son (en CNPT) 3,4 l/h para Cl_2 y 5,7 l/h para Ar.

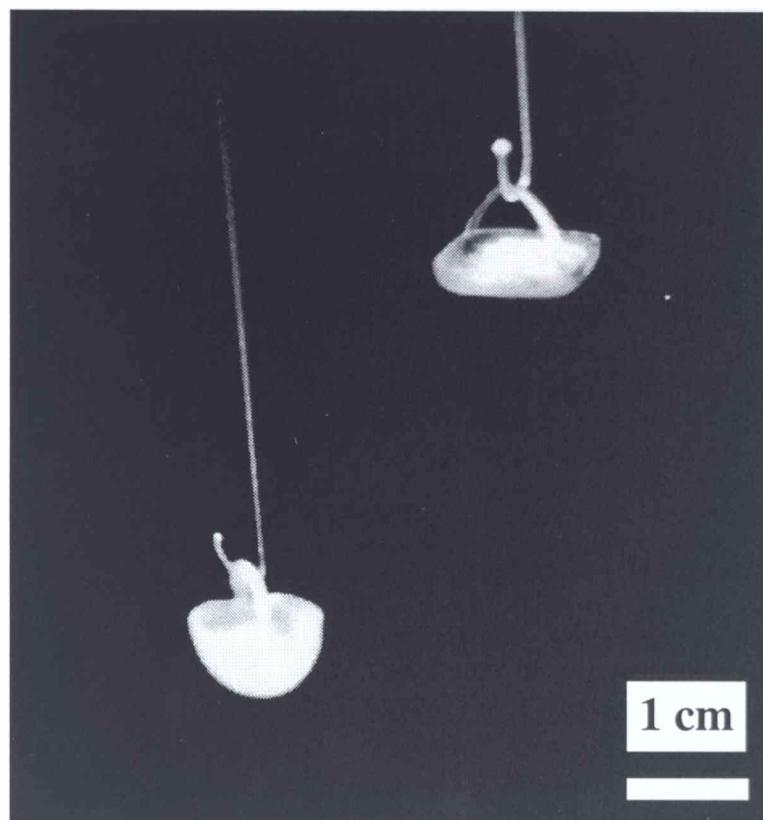


Figura 2.3: Crisol cuarzo semiesférico (izquierda) y crisol de cuarzo plano (derecha) utilizado en las mediciones termogravimétricas. En la foto se halla suspendido en la misma forma que en el interior del tubo de medición.

La línea de gases incluye en la correspondiente al Cl_2 una conexión para introducción de N_2 . Ésta es utilizada para efectuar la purga del sistema para eliminar el Cl_2 al término de las mediciones empleando este gas. En todos los casos los gases son pasados por desecantes apropiados para eliminar la humedad.

Las características de los gases empleados se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Especificaciones de los gases empleados.

Cloro	Indupa, Argentina, pureza: 99,9%
Argón	AGA, Argentina, 99,99%
Nitrógeno	AGA, Argentina, 99,9%

Es importante diferenciar la electrobalanza del sistema termogravimétrico del cual forma parte. El cabezal y su campana y la unidad de control fueron adquiridos de la firma Cahn. El resto del sistema fue construido *ad hoc* [27,50].

2.1.1.3 Fuentes de error y correcciones

Cuando se determina el cambio de masa de un sólido en condiciones en las cuales la temperatura, el caudal gaseoso, la presión parcial, etc., pueden variarse durante la medición, se requiere conocer las posibles fuentes de error. La determinación de los cambios de masa del orden de los microgramos pierde exactitud por diferentes efectos que se traducen como cambios aparentes de masa. Las fuentes de error en las mediciones termogravimétricas se clasifican en: a) las que introducen "ruido", fluctuaciones, derivas, etc. y, b) las que ocasionan cambios aparentes de masa. En el primer grupo se incluyen los efectos electrostáticos y de corrimiento de cero por variaciones de temperatura ambiente, efectos de convección gaseosa, etc. Dentro del segundo grupo figuran fundamentalmente el empuje de Arquímedes y el efecto del flujo gaseoso, los que requieren la realización de correcciones en las mediciones [27]. En ocasiones los cambios aparentes de masa pueden superar a los cambios reales por lo que la corrección de los datos experimentales es de suma importancia.

Los efectos que ocasionan cambios aparentes de masa, si bien no pueden ser evitados en un diseño asimétrico, pueden ser eliminados mediante las correspondientes correcciones. Para ello se deben tener para cada crisol en particular, conjuntos de curvas que permiten para cada flujo y/o temperatura restar a la masa leída el valor correspondiente a los efectos mencionados. Estas curvas constituyen las denominadas curvas de calibración.

2.1.1.4 Procedimiento experimental para la cloración

La capacidad del crisol empleado en los experimentos termogravimétricos permite una carga de hasta 70 mg. Por ello la tara mecánica se adaptó de manera de lograr lecturas modificando la tara eléctrica en el rango correspondiente a 1 mg. En estas condiciones el tamaño mínimo de muestra es de 1 mg. Se ha verificado [9] que el sistema termogravimétrico empleado permite medir cambios de masa, en las condiciones más desfavorables (1100 °C y caudal gaseoso de 9 l/h) con un ruido de $\pm 5 \mu\text{g}$.

En las experiencias termogravimétricas efectuadas, se midió en forma continua los cambios de masa sufridos por el sólido al reaccionar con la mezcla Ar-Cl₂ que circula por el tubo de medición. Cuando se determinan los cambios de masa que experimenta la muestra como una función del aumento de temperatura, el efecto de flujo y el empuje de Arquímedes están siempre

presentes, por lo que es necesario hacer las correcciones a cada temperatura empleando para ello curvas de calibración (§2.1.1.3). En el caso en que las mediciones se realizaron isotérmicamente para determinar los cambios de masa, no es necesario efectuar correcciones debido a que los efectos de flujo y de empuje de Arquímedes son constantes durante el experimento.

El procedimiento estándar para efectuar mediciones no-isotérmicas consiste en las siguientes etapas:

- a) Determinación de la masa del crisol vacío en atmósfera estática de Ar.
- b) Colocación del crisol con la muestra y determinación en atmósfera estática de Ar de la masa de la muestra por diferencia con el valor medido en a).
- c) Calentamiento de la muestra en flujo de Ar hasta 300 °C aproximadamente (60 min). El flujo de Ar es 2,1 l. min⁻¹ en todas las mediciones realizadas.
- d) Tratamiento térmico a 300 °C en flujo de Ar durante 60 min.
- e) Determinación de la masa en atmósfera estática de Ar.
- f) Inicio de la rampa lineal de calentamiento (2,7 °C/min).
- g) Inicio de la adquisición de datos.
- h) Introducción del Cl₂ en el tubo de medición, previa purga de la línea con este gas durante 1 h, y realización del experimento propiamente dicho.
- i) Cierre de la entrada de Cl₂, cuando se alcanzó el grado de reacción deseado.
- j) Determinación de la masa final en atmósfera estática de Ar por diferencia con la determinada en e). Este procedimiento es un control adicional.

El procedimiento estándar para efectuar mediciones isotérmicas consiste básicamente en las mismas etapas que las empleadas en las mediciones no isotérmicas, salvo algunas diferencias en los pasos siguientes:

- c) Calentamiento de la muestra en flujo de Ar hasta la temperatura de trabajo (60 min).
- f) no hay rampa de calentamiento, ya que la muestra está a la temperatura de reacción.

La introducción del Cl₂ en el sistema en el que previamente el flujo gaseoso se debía al Ar, genera un efecto de cambio aparente de masa que es una combinación de dos de los efectos mencionados (Flujo y empuje de Arquímedes). Por un lado el flujo total aumenta y por otro lado la densidad de la fase gaseosa es menor debido a que la densidad del Cl₂ es mayor a la del Ar. El efecto neto luego de la apertura de la entrada de Cl₂ es un aumento aparente de masa [27].

2.1.2 Sistema de reacción a volumen constante

Durante el estudio de las reacciones sólido-gas empleando termogravimetría, el reactor o sistema de reacción permite la alimentación de los reactivos y la salida de los productos gaseosos formados. Este sistema trabaja a presión constante. Como complemento de la información obtenida por este medio, se utilizó también para el estudio de las reacciones sólido-gas, un sistema de reacción o reactor cerrado. En este tipo de sistema, los reactivos son cargados en el reactor, se realiza la reacción a una temperatura seleccionada sin intercambio de materia con el medio y luego se descargan los productos. En nuestro caso, el reactor o cápsula (como nos referiremos a él en lo siguiente) permite la operación a volumen constante.

El sistema experimental utilizado en el presente trabajo, fue diseñado para trabajar con atmósferas corrosivas y otras atmósferas como oxígeno, argón, etc. Este equipo fue desarrollado con motivo de la realización del trabajo Final de Flavio Nelli [51] bajo la dirección de Daniel M. Pasquevich. A continuación presentaremos una breve descripción de dicho equipo.

2.1.2.1 Sistema experimental de encapsulado

El equipo de encapsulado, se representa esquemáticamente en la Figura 2.4. El mismo posee una bomba mecánica para realizar vacío antes de introducir el gas reactivo (la cual no está presentada en la Figura 2.4), un barómetro de mercurio que permite controlar la presión de los gases empleados y una línea para el manejo de los gases. El uso de cloro requiere un diseño especial para proteger de su acción corrosiva al barómetro y a la bomba mecánica. Para lograr esto, la rama del barómetro expuesta a la atmósfera corrosiva es protegida por aceite perfluorado, el cual es inerte frente al cloro. En el caso de la bomba mecánica, se dispusieron dos trampas de aire líquido y otra de hidróxido de sodio en la salida de la bomba. Las trampas de aire líquido son movibles, permitiendo retirar el cloro residual en estado sólido, el cual es neutralizado bajo campana.

El control de la atmósfera como también la presión de trabajo, se realiza empleando válvulas de aguja para la regulación del caudal y el barómetro de mercurio mencionado previamente. La línea de gases incluye una conexión para el empleo alternativo de Cl_2 o de argón (pudiendo ser también otro gas). En el caso de encapsulados en atmósfera de cloro, la línea de argón es utilizada para efectuar la purga del sistema. En todos los casos los gases son pasados por desecantes apropiados para eliminar la humedad.

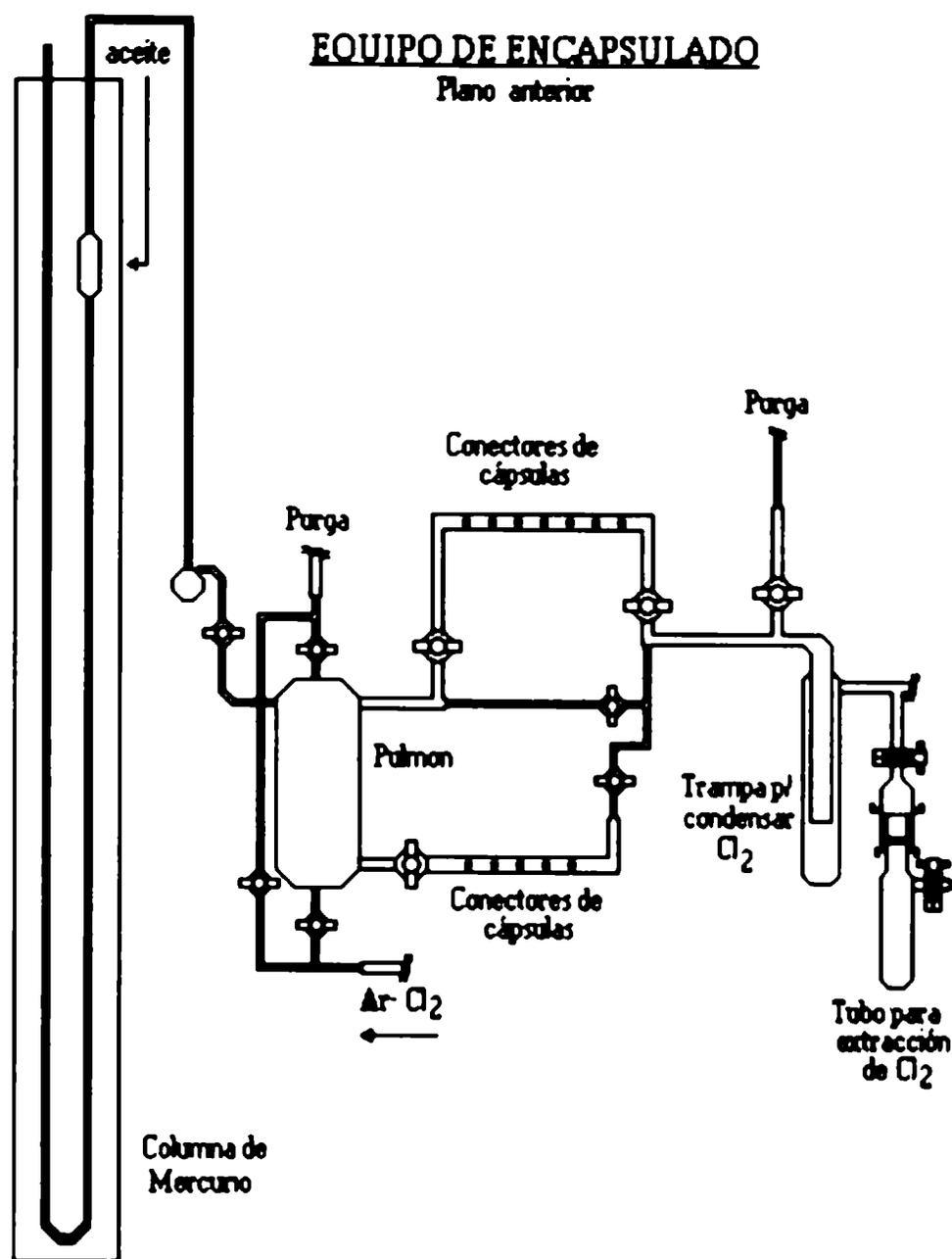


Figura 2.4: Representación esquemática del equipo de encapsulado y línea de gases.

La muestras son colocadas en cápsulas de cuarzo que son anexadas a la estructura central del dispositivo (ver Figura 2.4). Para ello se utilizan mangueras de teflon de 10 cm de largo y 0,3 cm de diámetro, resistentes al cloro y flexibles para su manejo. El cierre de las cápsulas de cuarzo se realiza empleando un soplete.

Para los experimentos realizados con el equipo de encapsulado se emplearon tres diseños diferentes de cápsulas. La foto de la Figura 2.5 muestra la forma de dichas cápsulas. La de la derecha (a) corresponde al tipo esférico con un diámetro de 0,9-1,1 cm. La cápsula central (b), que llamaremos cápsula dividida, posee dos compartimientos cilíndricos concéntricos de 0,7 cm y 1,7 cm (I y II respectivamente). La restante (cápsula (c) en la Figura 2.5), a la cual nos referiremos como cápsula multi-dividida, posee tres compartimientos de 0,7 cm cada uno (I, II y III respectivamente), los cuales están separados entre sí por paredes planas de cuarzo. Las cápsulas con divisiones, fueron especialmente diseñadas durante el desarrollo del presente trabajo para el

estudio de las reacciones sólido gas y tienen como objetivo evitar el contacto físico entre los polvos.

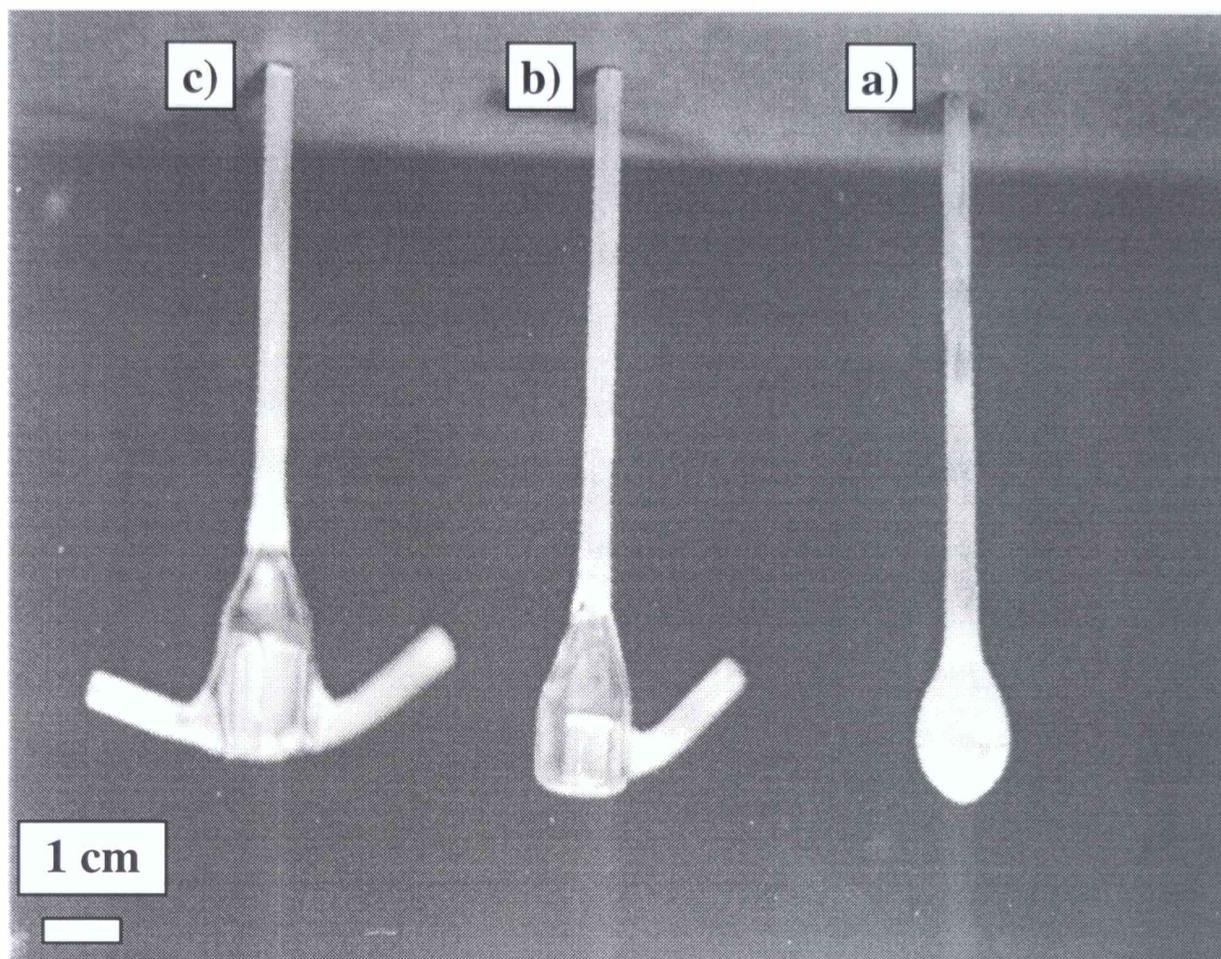


Figura 2.5: Cápsulas utilizadas en los experimentos a volumen constante. a) Cápsula esférica (derecha), cápsula dividida (dos compartimientos, en el centro) y cápsula multi-dividida (tres compartimientos, izquierda).

2.1.2.1 Procedimiento experimental para encapsular muestras

La capacidad de las cápsulas empleadas permite una carga de hasta 0.1 gr de muestra. En nuestros experimentos se utilizaron muestras de 25 hasta 100 mg. La presión de gas empleada fue, en casi todos los experimentos, de 0.21 atm a temperatura ambiente. Sin embargo, la presión de gas a utilizar debe ser tal que a la temperatura de reacción la presión total de los gases no supere 3 atmósferas, para evitar la rotura de la cápsula. Esto requiere de un análisis termodinámico previo a la ejecución del experimento.

El procedimiento estándar para efectuar el encapsulado de muestras consiste en las siguientes etapas:

- a) Determinación de la masa de la muestra en balanza analítica.
- b) Colocación de la muestra en la cápsula y posteriormente de la cápsula en el dispositivo de encapsulado.
- c) Realización de vacío en el equipo (1.3×10^{-5} MPa).
- d) Realización de tres purgas de la línea de gases con argón.
- e) Realización de vacío en el equipo (1.3×10^{-5} MPa), manteniéndose por una hora para desgasar las muestras.
- f) Introducción del gas a emplear (cloro o argón) a una presión seleccionada.
- g) Cierre de las cápsulas.
- h) Introducción de las cápsulas en un horno vertical precalentado a la temperatura elegida.
- i) Retiro de las cápsulas del horno y enfriamiento en aire.
- j) Apertura de las cápsulas y determinación de la masa final del residuo sólido en balanza analítica. Este procedimiento es un control adicional.

El horno eléctrico vertical empleado está diseñado para operar a temperaturas de hasta 1000 °C. La temperatura es determinada por una termocupla tipo S de Pt-Pt/Rh unida a un lector de termocuplas (Condel, modelo MDT-TC-s). El control de la temperatura del horno se realiza mediante un regulador (± 3 °C) (Eurotherm., modelo 812).

2.1.3 Difractometría de rayos X de polvos

2.1.3.1 Método de polvos [52,53]

El método de polvos es el único procedimiento de difracción de rayos X que permite estudiar cristalográficamente materiales policristalinos que no se presentan o no es posible obtener como monocristales. Un sólido policristalino, ya sea compacto o en polvo, es aquel compuesto por un conjunto de pequeños cristales o granos. En el caso de un polvo, cada partícula puede estar constituida por un gran número de granos.

La interpretación del resultado de la incidencia de un haz de rayos X monocromático puede realizarse empleando la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X que incide con un ángulo θ . Si la orientación de los granos es al azar, siempre habrá un número de cristalitos orientados de manera que algún

conjunto de planos cristalinos satisfagan la ecuación (2.1). Los haces difractados se ubican en conos centrados en el eje del haz incidente. El ángulo mitad de cada cono es 2θ .

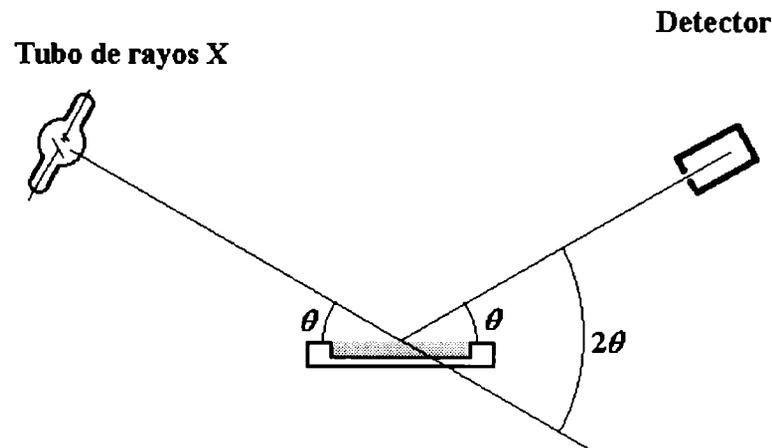


Figura 2.6: Representación esquemática de un difractómetro de rayos X de polvos. El haz incide sobre una muestra colocada en el portamuestras de forma plana. Dicho plano coincide con el eje del goniómetro.

La detección de la radiación en el presente trabajo, se realizó mediante contadores electrónicos. En este caso la técnica se denomina *difractometría de polvos*. En un difractómetro [52] la muestra se coloca en un portamuestras plano, el cual a su vez se ubica en una cámara, denominada goniómetro, que permite cambiar la orientación del plano de la muestra respecto del haz incidente. En la Figura 2.6 se representa la geometría de un difractómetro de polvos. En esta figura, si θ es el ángulo de Bragg para un determinado tipo de planos (un dado d), debido a que se asume una orientación totalmente al azar de los cristalitas o granos, habrá un conjunto de éstos que estén orientados de manera que los planos mencionados se encuentren paralelos al plano externo de la muestra y, por lo tanto, estén en condición de difractar. Para registrar los máximos de difracción, a medida que la muestra rota respecto del haz incidente, el detector debe rotar un ángulo doble para mantener la geometría de "reflexión" derivada de la ley de Bragg. Por este motivo, la salida de un difractograma consiste en un registro de intensidad (cuentas por segundo) en función de la posición del detector respecto del haz incidente, esto es 2θ . El empleo de un difractómetro facilita, en relación a la técnica fotográfica, la determinación de las intensidades relativas de los máximos de difracción.

Los parámetros de control por el operador incluyen, principalmente, el tipo de tubo (ánodo) de emisión, la condiciones de tensión y corriente para la generación de los rayos X, la velocidad de barrido del goniómetro (de 2 a $1/8^\circ$ de 2θ /minuto), filtros y rendijas.

2.1.3.2 Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos

Cualquier especie cristalina produce un diagrama de difracción característico, con máximos en diferentes posiciones angulares, que dependen de los parámetros de red. Las intensidades de estas difracciones, son una función de la simetría de la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De aquí que cada sustancia sólida cristalina poseerá un difractograma que será diferente del correspondiente a otras sustancias, si es más o menos diferente su estructura. Por lo tanto, una de las aplicaciones más importantes de la difracción en sólidos es el análisis *cualitativo*. Para ello es necesario que el equipo se halle calibrado respecto de un patrón (externo) cuyo difractograma es perfectamente conocido. En ocasiones se usa la modalidad de patrón interno, en la que la sustancia de referencia se mezcla con la sustancia problema y la posición angular de las difracciones se mide en relación a una del patrón.

Otra aplicación del método de polvos, es el análisis *cuantitativo*. Este procedimiento se basa en el hecho de que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina contenida en una muestra, depende de la concentración relativa de dicha fase en la muestra. La intensidad de una fase está multiplicada por un "factor de escala" que guarda algún tipo de proporcionalidad con la concentración de los componentes en la mezcla. Para un componente "i" puro, la intensidad de una difracción característica viene dada por [52,53]

$$(I_i)_0 = \frac{K_i}{\rho_i \mu_i} \quad (2.2)$$

en la que K_i contiene factores instrumentales y propios del componente, y ρ_i y μ_i son la densidad y coeficiente de absorción másico del componente, respectivamente. Para el caso en que el componente forme parte de una mezcla, la intensidad del mismo pico de difracción se expresa por

$$I_i = \frac{K_i}{\rho_i \mu} x_i \quad (2.3)$$

donde μ es el coeficiente de absorción másico de la mezcla y x_i es la fracción en peso del componente "i". En el caso de mezcla de dos componentes, con el mismo coeficiente de absorción ($\mu_1 = \mu_2 = \mu$), el cociente de intensidades de las difracciones previamente elegidas para cada uno será

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 \rho_2 x_1}{K_2 \rho_1 x_2} = K \frac{x_1}{x_2} \quad (2.4)$$

de donde la fracción en peso de un componente se puede calcular en función de la relación de intensidades en la forma

$$x_1 = \frac{1}{1 + K \frac{I_2}{I_1}} \quad (2.5)$$

En la práctica, para emplear la expresión (2.5), previamente se preparan mezclas de composición definida, y a partir de la relación de intensidades medidas se realiza una curva de calibración a los efectos de determinar el valor de la constante K .

2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) [54,55]

La técnica de la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en los distintos tipos de interacciones que ocurren entre los electrones del haz incidente y la muestra. Cuando un haz de electrones incide sobre un material, los mismos chocan en forma elástica o inelástica con el material. Estos choques producen rayos X característicos, luz visible, electrones Auger, iones positivos, electrones retrodifundidos y electrones secundarios. Cada una de las resultantes de la interacción electrón-materia se conoce como señal y es portadora de información característica del fenómeno que la origina. En el presente trabajo, se utilizó la información obtenida a partir del proceso de emisión de *electrones secundarios* (información morfológica) y *emisión de rayos X* (análisis químico).

Un microscopio electrónico de barrido, básicamente es un instrumento compuesto por una unidad óptico-electrónica de generación de un haz de electrones (haz primario), un portamuestras con distintos grados de movimiento, unidades de detección de las diferentes señales y un sistema de visualización de imágenes (tubo de rayos catódicos). El dispositivo óptico-electrónico permite que el haz de electrones secundarios realice un barrido sobre determinada área rectangular de la superficie de la muestra. Para cada punto de la superficie de la muestra se mide la intensidad de la señal particular detectada y se envía, luego de una conversión electrónica apropiada, a un tubo de rayos catódicos como un punto de determinada intensidad en una escala de grises. El barrido del haz sobre la muestra se sincroniza con el barrido sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos de forma que hay una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra y la imagen registrada.

En relación con las imágenes topográficas, el microscopio electrónico de barrido permite no sólo una alta capacidad de magnificación (hasta 140000 x), sino también una gran profundidad de campo, lo cual permite tener en foco objetos en diferentes planos. La resolución lograda por un

microscopio electrónico de barrido está relacionada con el volumen de muestra excitada por los electrones del haz primario. Este volumen depende del diámetro y energía del haz de electrones y de la composición de la muestra. Las resoluciones promedio son: electrones secundarios, 100 Å, electrones retrodispersados, 1000 Å y rayos X, 1 µm.

Finalmente, la aplicación de esta técnica abarca campos como la ciencia de los materiales, la biología y la medicina. La preparación de las muestras requiere de cuidados particulares en cada caso. Las muestras no conductoras deben ser metalizadas con una delgada capa de oro para evitar que la muestra se cargue y provoque una repulsión sobre el haz primario, la cual se manifiesta por un aumento excesivo del brillo en las imágenes de electrones.

2.1.5 Análisis por Activación Neutrónica (INAA)

En diferentes muestras parcialmente cloradas de Fe₂O₃-TiO₂-C se determinó el contenido de Fe y Ti utilizando análisis por activación neutrónica mediante el método comparativo. El procedimiento experimental aplicado fue el siguiente. Las muestras fueron irradiadas en el reactor de investigación RA-6 (Centro Atómico Bariloche) y las mediciones se efectuaron con un detector coaxial ORTEC de HPGe N-intrínseco de 63 cm³, el cual posee una eficiencia del 12,3 % relativa a un cristal de INa(Ta) de 7,6 cm x 7,6 cm a 1,23 MeV y a 25 cm de distancia. La adquisición de datos se realizó en 4096 canales con un analizador multi-canal Nuclear Data ND76, y los mismos fueron procesados para su identificación y cuantificación en una computadora personal. Las muestras analizadas, de 1 a 15 mg fueron colocadas dentro de recipientes plásticos de 1 cm de diámetro.

Para determinar el contenido de Ti cada muestra se irradió durante 24 segundos junto con un patrón de TiO₂ (99,99%) en el núcleo del reactor (flujo térmico $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, flujo epitérmico $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) usando un sistema de transporte neumático. Las muestras y los patrones fueron medidos empleando la misma geometría durante 4 minutos, luego de algunos minutos de decaimiento. La radiación gamma analizada fue la línea de 320 keV procedente del ⁵¹Ti. Para determinar el contenido de Fe las muestras y los patrones de Fe₂O₃ (99,99%) se irradiaron durante 6 horas. Las mediciones se realizaron empleando la misma geometría durante 2 a 12 horas para las muestras y durante 10 a 20 minutos para los patrones, luego de algunos días de desactivación. La radiación gamma analizada fueron las líneas de 1099 y 1292 keV para ⁵⁹Fe.

2.2 Caracterización de los sólidos de partida

La velocidad de reacción entre un sólido y un gas, depende marcadamente de las características del sólido. Tamaño de partícula, aspecto superficial, morfología, factor de tortuosidad, tamaño y forma de grano, son algunas de las variables que afectan fuertemente la reacción y que se modifican durante la misma. Estudiar estas variables a diferentes temperaturas y grados de reacción respecto del material de partida, proporciona información relacionada con el mecanismo de la reacción y será útil también en el diseño del reactor.

Los sólidos empleados en este trabajo fueron: TiO_2 (polvo comercial Mallinckrodt Chemical Works), Fe_2O_3 (polvo comercial Spex Industries, Inc., USA) y carbono, obtenido para el trabajo de carbocloración de ZrO_2 [27] por descomposición térmica de sacarosa, de la firma Mallinckrodt Chemical Works, en Ar a 950°C , durante 72 h y posteriormente molido.

A continuación presentaremos la caracterización de estos sólidos.

2.2.1 Área específica

La determinación del área específica de los sólidos fue realizada, por el método (BET) de adsorción de N_2 a 77 K, en la División Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche en un equipo marca Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, M 2205.

Los valores obtenidos fueron: Fe_2O_3 : $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$; TiO_2 : $9,4 \text{ m}^2/\text{g}$; Carbono: $17,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2.2 Distribución de tamaño y morfología de las partículas

Para realizar la caracterización del tamaño y microestructura de las partículas de óxido férrico, carbono y TiO_2 se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido. El trabajo fue realizado en la Sección Caracterización de Materiales del CAB, con un equipo SEM 515 de la firma Philips Electronic Instruments. Para ello se emplearon las imágenes de electrones secundarios.

El óxido férrico utilizado posee una distribución de tamaño de partículas desde $200 \mu\text{m}$ a menos de $10 \mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 2.7. Las partículas son de forma semiesférica y constituyen aglomerados compuestos por granos pequeños de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$ (Figura 2.8).

La fotografía SEM de la Figura 2.9 corresponde al TiO_2 . Allí se observa que las partículas son de forma semiesférica y los tamaños oscilan desde menos de 1 μm hasta unos 50-60 μm . La fotografía de la Figura 2.10 muestra en detalle la superficie de una de las partículas de TiO_2 , en la que se puede observar que es un aglomerado de pequeñas granos de 0,2 μm de tamaño medio.

La Figura 2.11 muestra una fotografía SEM representativa del polvo de carbono. En dicha figura se observa una amplia distribución de tamaños de partículas que van desde partículas submicrónicas hasta partículas de 200 μm . La forma de las partículas es de tipo acicular con bordes agudos y superficies lisas.

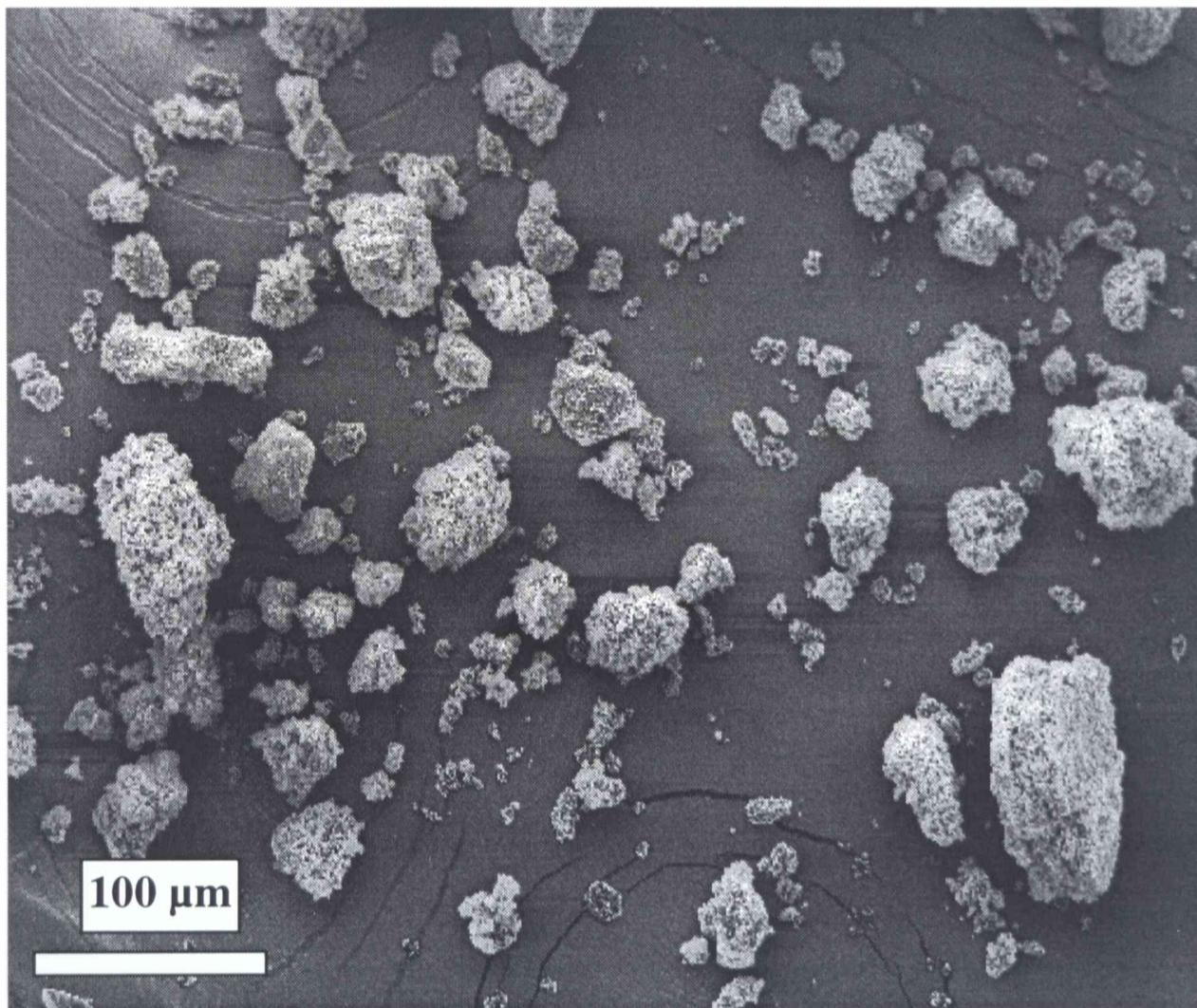


Figura 2.7: Conjunto de partículas de óxido férrico.

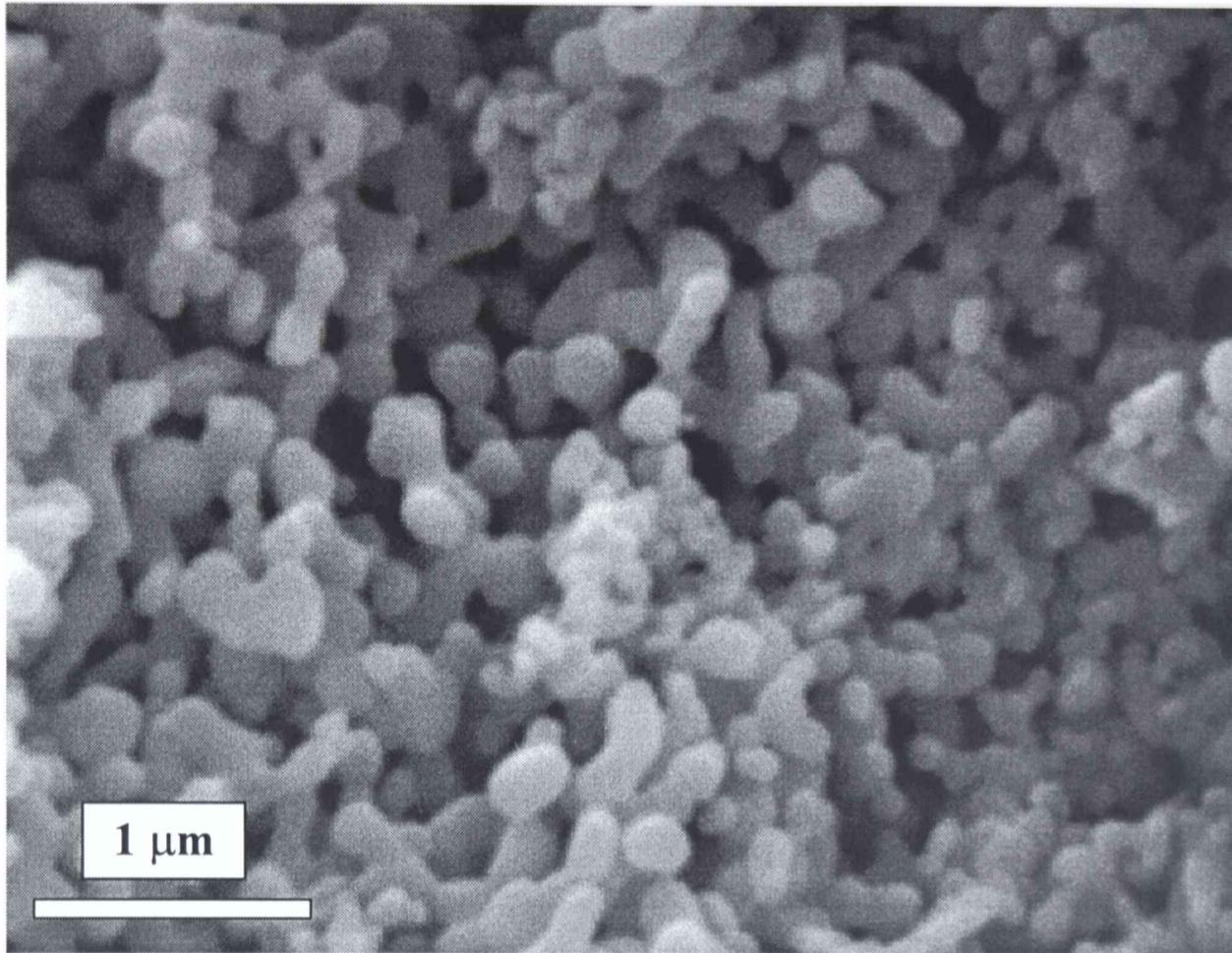


Figura 2.8: Detalle de la superficie de una partícula de Fe₂O₃.

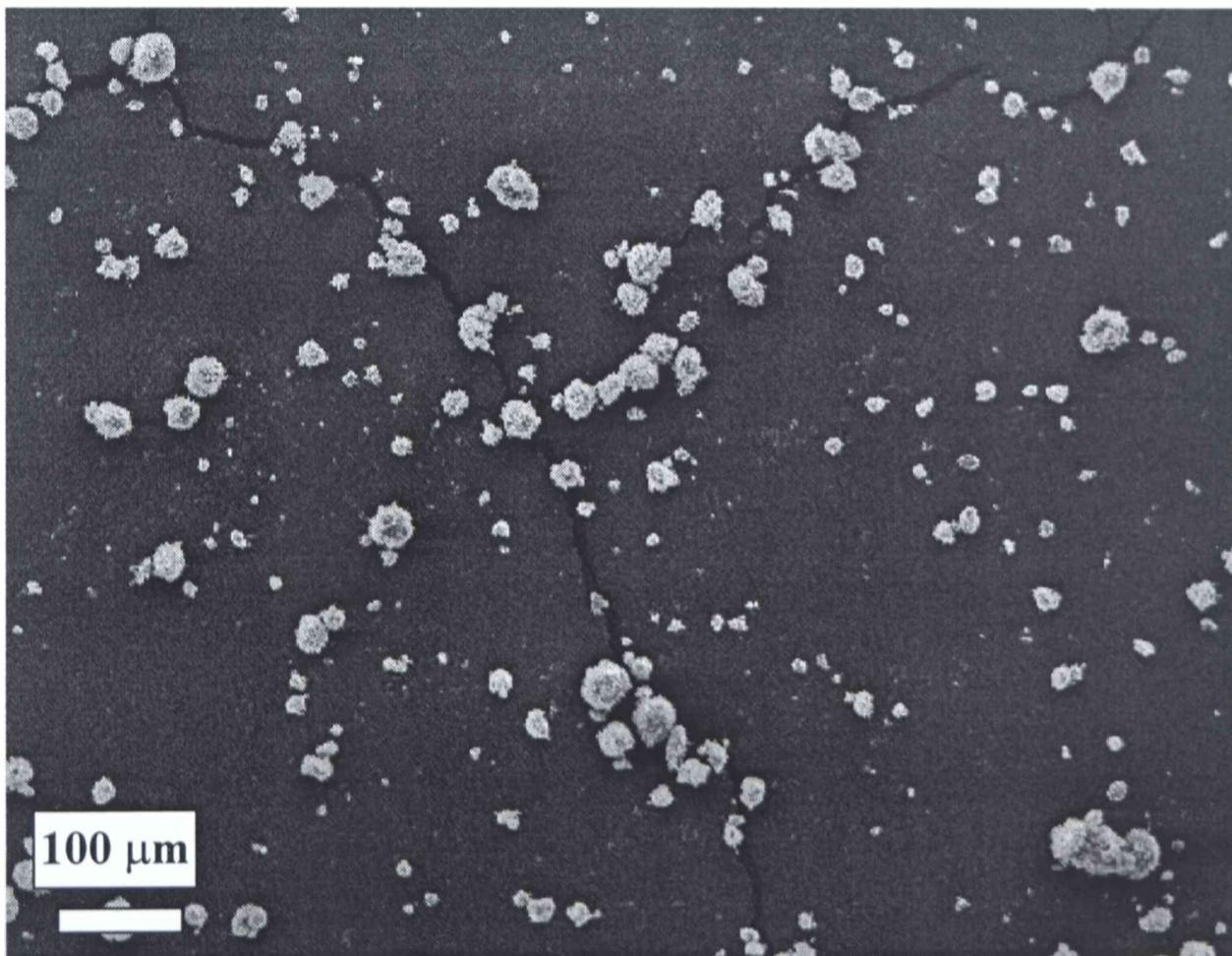


Figura 2.9: Conjunto de partículas de TiO₂.

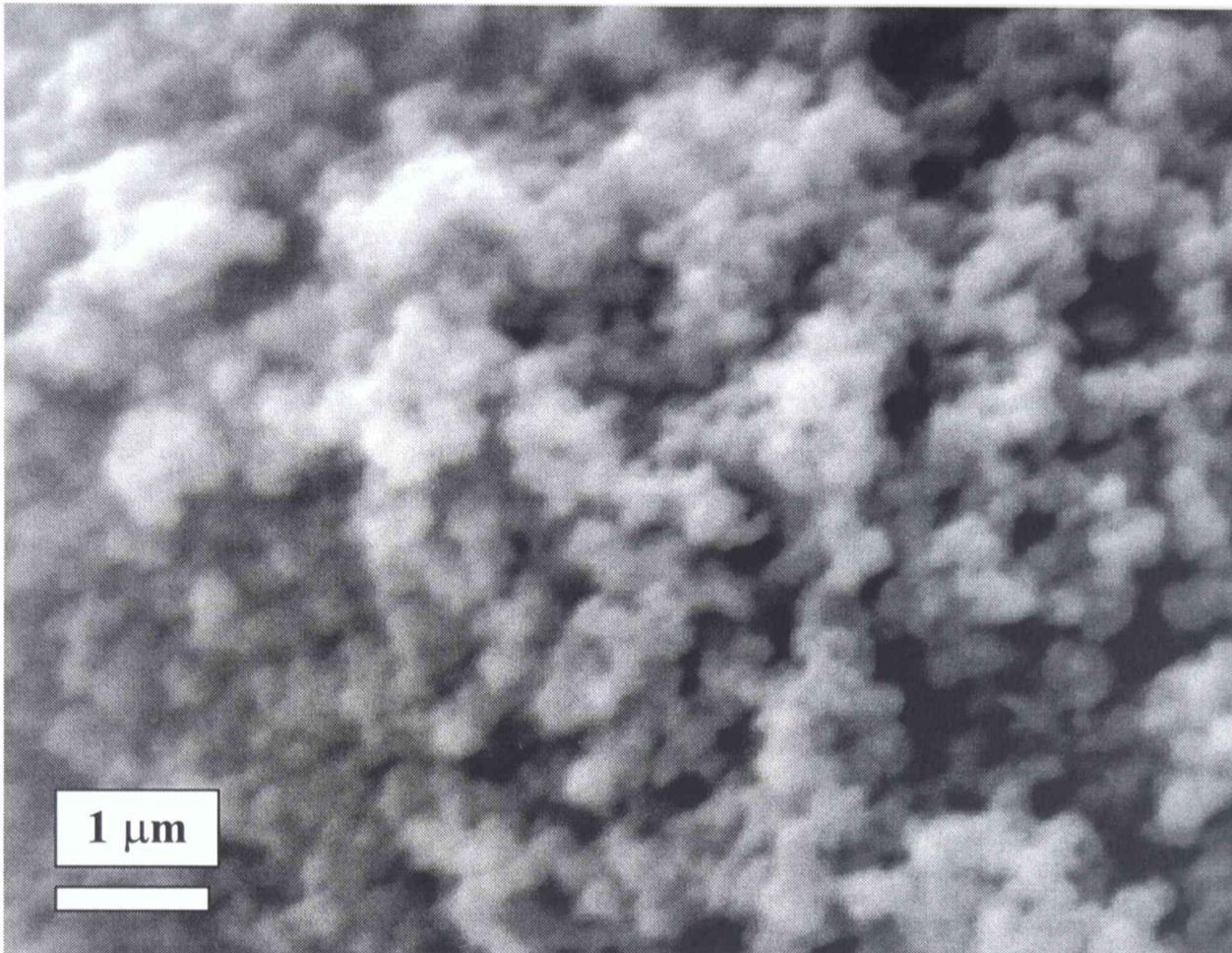


Figura 2.10: Detalle de la superficie de una partícula de TiO₂.

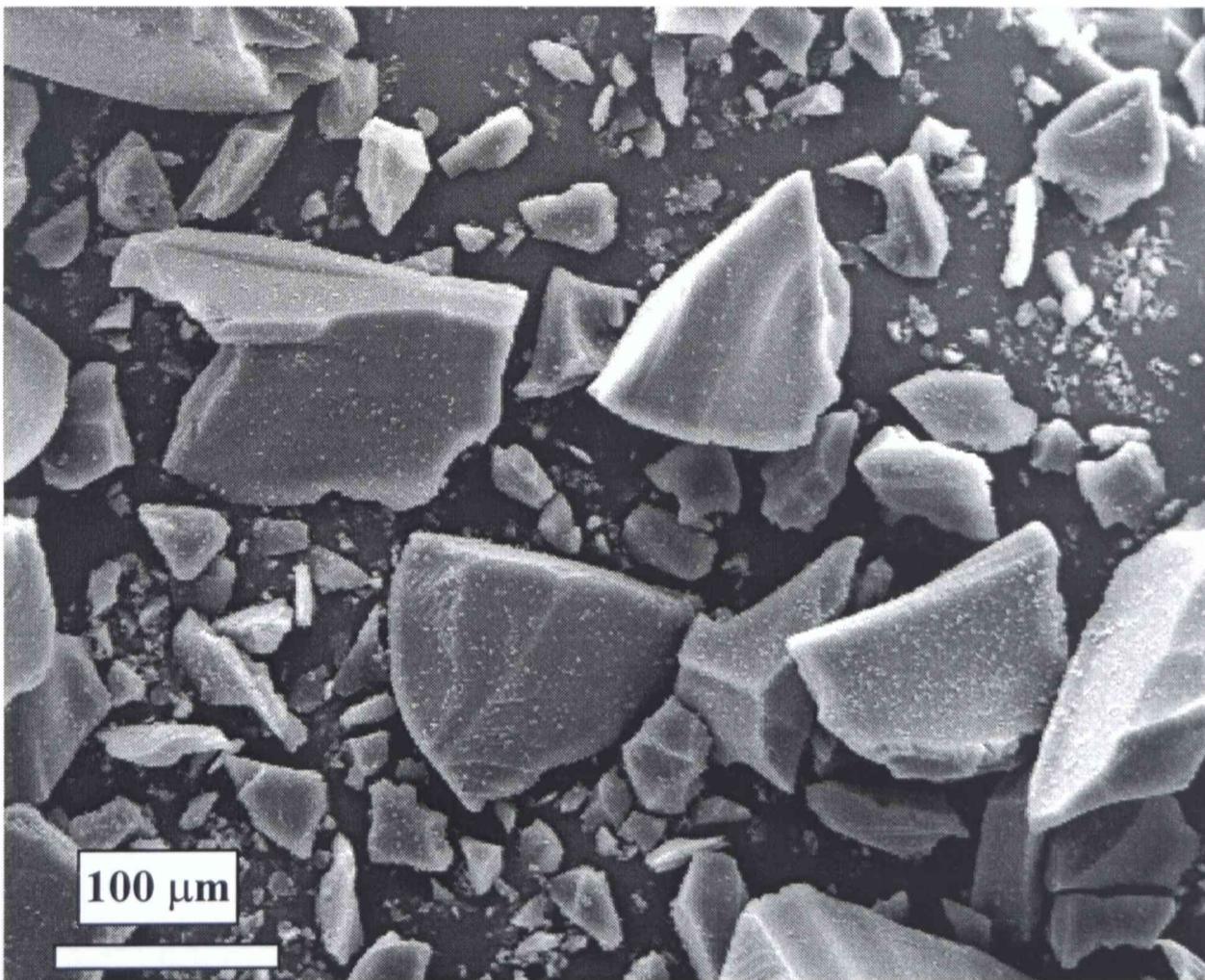


Figura 2.11: Conjunto de partículas de carbono.

2.2.3 Análisis por difracción de rayos X

Para obtener los difractogramas de rayos X de los sólidos se empleó un difractómetro de polvos marca Philips modelo PW 1710/01. La radiación empleada fue proveniente de un tubo con ánodo de cobre y filtrada con una lámina de níquel (radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Se empleó para la calibración del goniómetro una pastilla de silicio como patrón externo, y el barrido efectuado fue de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$.

En la Figura 2.12 se presenta el difractograma correspondiente al polvo de Fe_2O_3 . Los espaciados e intensidades de las líneas del diagrama permiten identificar al material como hematita fase α , siendo ésta la única fase presente. Por el contrario, el TiO_2 exhibió el difractograma presentado en la Figura 2.13. A partir de éste fue posible determinar que el TiO_2 es una mezcla de las fases anatasa y rutilo. En la Figura 2.13 se han marcado dos de las líneas visibles correspondientes al rutilo.

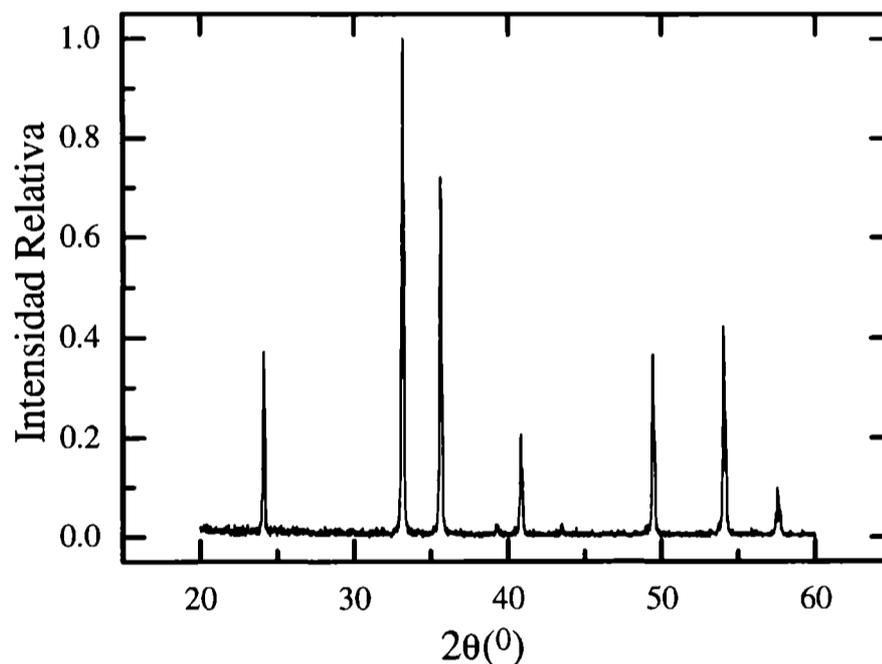


Figura 2.12: Difractogramas de rayos X correspondiente al Fe_2O_3 de partida.

Según fue dicho en §2.1.2.2, es posible determinar la relación cuantitativa de fases en el caso de fases de igual absorción, como resulta en este caso de fases de igual composición, empleando la ecuación (2.5). Tomando como representativas para cada fase las líneas más intensas (anatasa: $2\theta = 25,3^\circ$; rutilo: $2\theta = 27,4^\circ$) el valor de la constante K obtenido por calibración [56] es igual a 1,265. Luego tomando la altura de las líneas como proporcional a la intensidad de las difracciones, se obtiene que la fracción en peso de anatasa es 0,95.

Se establece, por lo tanto, que el TiO_2 de partida posee la composición 95% anatasa- 5% rutilo. El carbono no manifestó ningún grado de cristalinidad por lo que se establece que es amorfo.

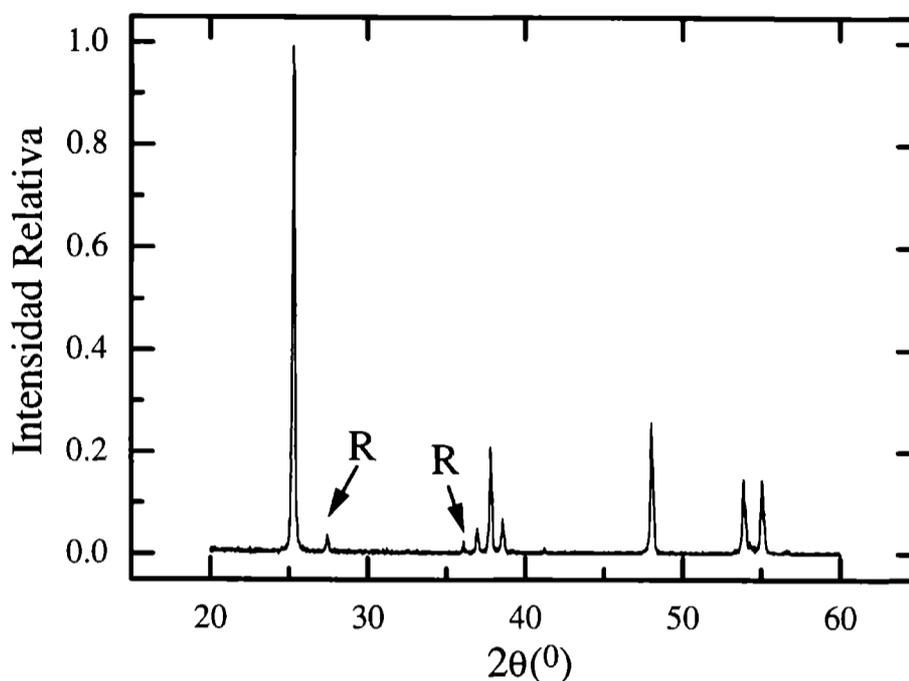


Figura 2.13: Difractogramas de rayos X correspondiente al TiO_2 de partida. Con la letra R se destacan dos líneas correspondientes a la fase rutilo.

2.3 Preparación de las muestras.

Las muestras empleadas en los experimentos de cloración (Capítulos 3, 4 y 5) consistieron en Fe_2O_3 puro y en mezclas Fe_2O_3 - TiO_2 de diferente composición. La tabla 2.3 resume la denominación y composición (en % m/m de Fe_2O_3) de las mezclas Fe_2O_3 - TiO_2 preparadas.

Tabla 2.3: Mezclas Fe_2O_3 - TiO_2 empleadas para los experimentos de cloración

Muestra	% m/m de Fe_2O_3
C1	30,0
C2	60,0
C3	66,6

Las muestras empleadas en los experimentos de carbocloración (Capítulos 7 y 8) consistieron en mezclas de Fe_2O_3 -C, TiO_2 -C y Fe_2O_3 - TiO_2 -C de diferente composición. Las Tablas 2.4 y 2.5 muestran la composición (en % m/m de carbono) de las mezclas Fe_2O_3 -C y TiO_2 -C, respectivamente. Para el caso de la mezcla de los dos óxidos con carbono, se utilizaron las mezclas de óxidos previamente preparadas (C1 y C2) y se agregó a dichas mezclas, las porciones

de carbono correspondientes al 30 % m/m respecto de la mezcla de óxidos. La composición de la nueva mezcla de polvos se muestra en la Tabla 2.6.

El procedimiento de preparación de las mezclas consistió en la mezcla mecánica de los polvos originales previamente secados durante 1 h a 140 °C en estufa. El procedimiento de mezclado se realizó en un tubo de vidrio en forma de "Y" adosado a un motor de bajas revoluciones (14 rpm) por un período de 1 h.

Tabla 2.4: Mezclas Fe₂O₃-C empleadas para los experimentos de carbocloración

Muestra	%m/m de C
M1	3,0
M2	20,0
M3	30,0
M4	50,0
M5	80,0

Tabla 2.5: Mezclas TiO₂-C empleadas para los experimentos de carbocloración

Muestra	%m/m de C
T1	30,0
T2	50,0
T3	70,0

Tabla 2.6: Mezclas Fe₂O₃-TiO₂-C empleadas para los experimentos de carbocloración

Muestra	%m/m de Fe ₂ O ₃	%m/m de TiO ₂
MC1	21,0	49,0
MC2	42,0	28,0

El grado de mezcla fue verificado para M3 y MC1 en base a las diferencias de masa entre una porción de 10 mg de muestra original y el calcinado durante 1 h en aire a 900 °C. La dispersión no superó en ambos casos el 5 %.

CAPITULO 3

CLORACION DE HEMATITA

CAPITULO 3

CLORACION DE HEMATITA

En este capítulo se estudia la reacción entre el cloro gaseoso y el Fe_2O_3 , con el objeto de obtener parámetros cinéticos y esclarecer el mecanismo de la reacción. Para ello se realizaron un conjunto de experimentos (alrededor de 70) diseñados con el propósito de establecer las regiones de control químico y difusional. Esto requiere analizar el efecto de diferentes condiciones experimentales (temperatura, tamaño de muestra, geometría del crisol, presión parcial y caudal del gas) sobre la velocidad de reacción.

A partir del conjunto de información experimental obtenida, se propone un modelo de reacción para describir el comportamiento del sistema en función de la temperatura y esclarecer la contribución de los diferentes procesos sobre la velocidad global.

3.1 CONSIDERACIONES PREVIAS SOBRE LA CLORACIÓN DE Fe_2O_3

En la literatura se encuentran pocos estudios sobre la reacción de cloración de hematita [20,57-59]. Bertóti y colaboradores [57], han determinado que la cloración de polvos de Fe_2O_3 se inicia a $527\text{ }^\circ\text{C}$. La energía de activación aparente calculada por estos autores en el rango de temperatura de $600\text{-}780\text{ }^\circ\text{C}$ fue 188 kJ/mol . A pesar del elevado valor de energía de activación, los autores indicaron que la velocidad de reacción podría estar influenciada por transferencia de masa [57]. Por otro lado, Fruehan y Martonik [58] estudiaron la velocidad de cloración de pastillas de hematita entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Los autores han observado que para temperaturas menores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de reacción fue controlada por la velocidad de difusión del gas reactivo en los poros; mientras que a más altas temperaturas la velocidad fue controlada por la difusión del gas en la capa límite que rodea la pastilla [58]. Szekely y colaboradores [20] también mostraron que para pastillas de Fe_2O_3 de tamaño moderado, la velocidad de cloración fue controlada por la transferencia de masa para elevadas temperaturas.

La mayor parte de los trabajos desarrollados sobre la cinética de la reacción de cloración de hematita, destacan la fuerte influencia de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción [20,57-59]. Este resultado fue observado en los estudios que utilizan pastillas de Fe₂O₃ [20,58] y también polvos de Fe₂O₃ [57,59]. Sin embargo, a partir de la información presentada en los trabajos mencionados [20,57-59], no es posible esclarecer el rol que tiene el transporte de masa sobre el régimen controlante de la velocidad como tampoco identificar las especies gaseosas que controlan la difusión. Esto es debido fundamentalmente a la falta de especificación de las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrollaron los experimentos. Esto último no permite una adecuada comparación con resultados experimentales propios. Como mencionamos en el capítulo 1, las reacciones sólido-gas están afectadas por un gran número de variables, como la temperatura, el flujo de gas reactivo, y características del sólido (tamaño y forma de las partículas, distribución y volumen de poros, impurezas, etc.). Por lo tanto, la identificación del régimen controlante de la velocidad es fuertemente dependiente del tipo de muestra utilizada y de las condiciones experimentales.

3.2 ANALISIS TERMODINAMICO

La cloración de hematita puede producir dos posibles cloruros de hierro gaseosos y sus dímeros: FeCl₂(g), Fe₂Cl₄(g), FeCl₃(g) y Fe₂Cl₆(g). Aunque no existe evidencia en la literatura de formación de productos condensados entre 300 y 1000 °C [57,58], los compuestos posibles de formarse son: FeCl₂(s), FeCl₂(l), FeCl₃(l) y FeCl₃(s). Así, las reacciones que pueden ocurrir durante la reacción de cloración de hematita están representadas por las siguientes ecuaciones:



En la Figura 3.1 se muestran los cambios de la energía libre de estas reacciones como función de la temperatura desde 0 a 1000 °C. Esta información, junto con la restante presentada en este trabajo, fue calculada utilizando la base de datos termoquímicos HSC [60]. Puede observarse a partir de la Figura 3.1, que los valores de ΔG_r^0 para las reacciones que involucran la formación de cloruros son positivos en el rango de temperatura en estudio. De la Figura 3.1b y c puede determinarse que el $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y el $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ son los productos de reacción más probables, y en consecuencia la formación de fases condensadas es improbable. Estos resultados están en acuerdo con estudios previos [20,57,58].

Estas consideraciones sobre la ocurrencia de fases condensadas puede reafirmarse con el siguiente análisis, basado en la minimización de la energía libre de Gibbs [60]. Con la información termodinámica disponible es posible calcular la composición de la fase gaseosa en equilibrio con la fase condensada. Los datos utilizados para el cálculo fueron: presión total: 101,3 kPa (1 atm); intervalo de temperatura= 600-950°C; y especies químicas presentes en el sistema (incluidas aquellas poco probables): $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{l})$, $\text{FeCl}_3(\text{s})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{s})$, $\text{FeCl}_2(\text{l})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. La relación molar entre $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{Ar}(\text{g})$ es 2:1, la cual corresponde a una presión parcial de $\text{Cl}_2=35$ kPa.

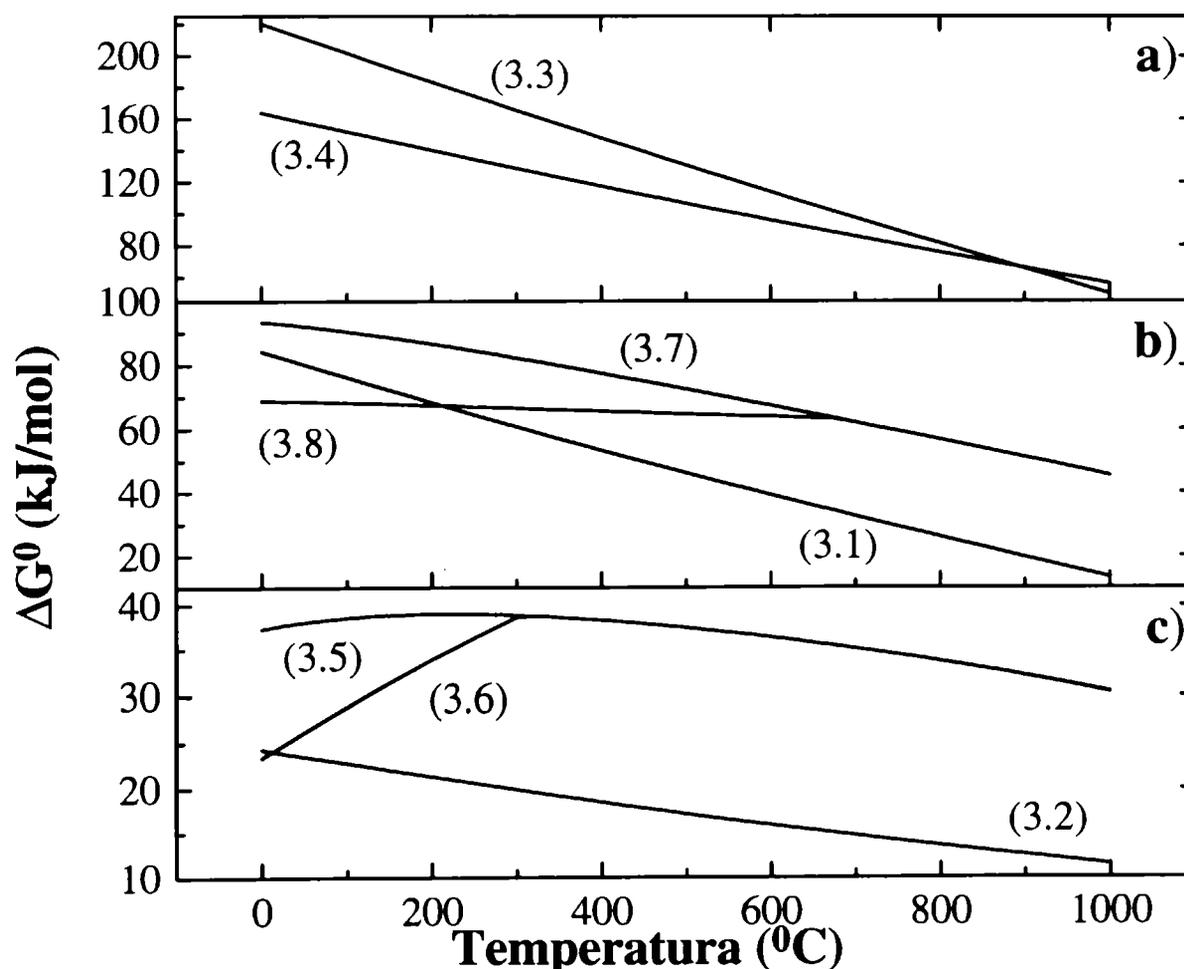


Figura 3.1: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura para la cloración de Fe_2O_3 .

Los resultados de los cálculos termodinámicos se listan en la Tabla 3.1. En esta tabla se presentan los datos de entrada y los valores de equilibrio obtenidos para una relación molar Cl₂-Fe₂O₃ igual a 62:1. En estas condiciones el cloro está en exceso con respecto a la cantidad de Fe₂O₃ estequiométrico. Por esta razón, como se muestra en la Tabla 3.1, el Fe₂O₃ es consumido totalmente entre 750 y 950 °C. Los principales productos gaseosos en el equilibrio son FeCl₃ y O₂, y los productos secundarios (dependiendo de la temperatura) son el Fe₂Cl₆(g) y FeCl₂(g).

Tabla 3.1 : Composición de equilibrio calculada a 600, 750 y 950 °C, para una presión total de 101,3 kPa y una P(Cl₂) =35 kPa.

Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 62:1		600 °C	750 °C	950 °C
Componentes de la fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)
Ar	180	74,6	74,54	66,61
Cl ₂	62	24,3	24,02	32,61
FeCl ₃	-	0,6	0,8	0,394
O ₂	-	0,48	0,62	0,346
FeCl ₂	-	1,4 x 10 ⁻³	7,9 x 10 ⁻³	0,063
Fe ₂ Cl ₆	-	2,7 x 10 ⁻²	8,9 x 10 ⁻³	6,2 x 10 ⁻⁴
Fe ₂ Cl ₄	-	9,5 x 10 ⁻⁷	4,7 x 10 ⁻⁶	1,95 x 10 ⁻⁵
Componentes de la fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)
FeCl ₂ (l) y (s)	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1	0,217	-	-

Por lo tanto, la reacción de cloración de hematita continuamente progresa con pérdida de masa, debida a la formación de FeCl₃(g) y O₂(g). La presión parcial de equilibrio entre FeCl₃(g) y Fe₂Cl₆(g), está dada por la siguiente relación [2]:

$$\log\left[\frac{p^2(\text{FeCl}_3)}{p(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)}\right] = \frac{6907}{T} + 10,267 \quad (3.9)$$

donde los valores de p(FeCl₃) y p(Fe₂Cl₆) son expresados en kPa. Entonces, la reacción de cloración de hematita, en teoría, puede ser representada por:



3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

Los estudios que se describen a continuación se concentran en el seguimiento de la evolución de la cloración de hematita (ecuación (3.1)) por medio de mediciones termogravimétricas. Estas mediciones permiten registrar de manera continua los cambios de masa que ocurren en función del tiempo. En el capítulo 1, se presentó una forma usual de expresar la velocidad de una reacción heterogénea (§1.1.1) en función del grado de reacción α :

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.11)$$

En nuestro caso, el grado de reacción lo definimos según

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = -\frac{\Delta m}{m_0} \quad (3.12)$$

donde m_0 y m_t son las masas de Fe_2O_3 inicial y al tiempo t , respectivamente. En la ecuación (3.12) $\Delta m = m_0 - m_t$ representa la pérdida de masa del óxido. Por lo tanto, la expresión de velocidad de reacción en función del cambio de masa total es:

$$v = -\frac{1}{m_0} \frac{d\Delta m}{dt} \quad (3.13)$$

3.3.1 Resultados preliminares: reactividad del sistema

En la Figura 3.2 se muestra el resultado obtenido durante la cloración no-isotérmica de Fe_2O_3 (curva “a”) y a modo de comparación se incluye la correspondiente a TiO_2 (curva “b”), empleando una velocidad de calentamiento constante. El procedimiento experimental empleado fue descrito en el capítulo 2 (§2.1.1.4). Las curvas representan el cambio de masa relativo a la masa total de la muestra, que corresponde a la masa del óxido. Las condiciones experimentales fueron: caudal de gas (Ar-Cl_2) = 2,1 l/h, presión de Cl_2 = 35 kPa y velocidad de calentamiento: 2.7 °C/ min. La cloración de Fe_2O_3 (curva “a”) comienza a ser observable a partir de 600 °C, evolucionando con pérdida continua de masa a medida que la temperatura aumenta. Por otro lado, la cloración de TiO_2 (curva “b”) muestra que la reacción se inicia lentamente a 870 °C, siendo prácticamente despreciable en el rango de temperatura de estudio. Puede establecerse por lo tanto,

que la hematita presenta una mayor reactividad frente al cloro, lo que concuerda con la menor estabilidad termodinámica del Fe_2O_3 respecto al TiO_2 (ver §4.1.2).

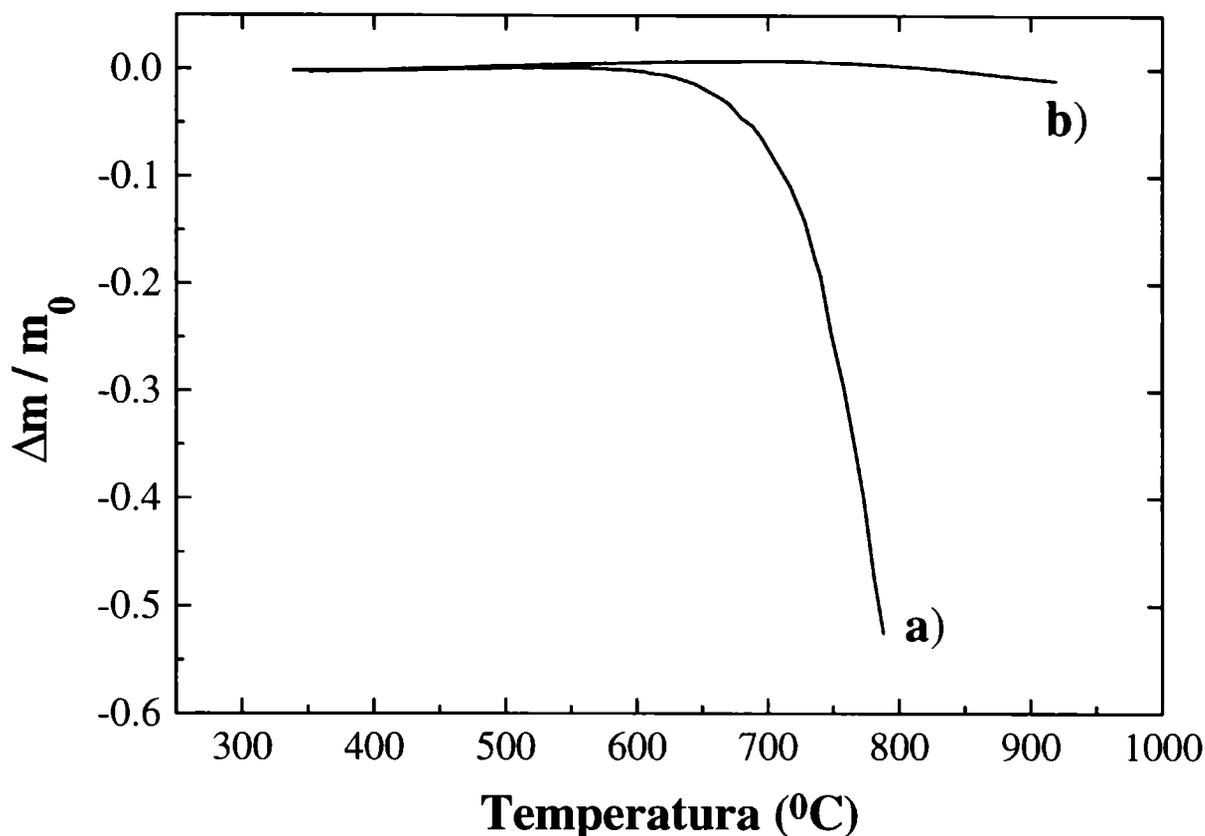


Figura 3.2: Curvas termogravimétricas no-isotérmicas para la cloración de Fe_2O_3 (a) y de TiO_2 (b).

Como se ha mencionado (§3.1), la transferencia de masa en la película de gas que rodea la muestra sólida, puede tener una influencia importante sobre la velocidad de cloración de hematita [20,57,58]. Por esta razón se analizó el efecto del caudal gaseoso. En la Figura 3.3 se representan un conjunto de mediciones termogravimétricas isotérmicas realizadas a diferentes caudales de cloro, manteniendo la presión parcial constante a dos temperaturas (850 y 750 $^{\circ}\text{C}$). Con el objeto de minimizar los gradientes de temperatura y concentración de las especies gaseosas se utilizó una masa de muestra de aproximadamente 2 mg. La Figura 3.3A es la gráfica de tres experimentos realizados a 850 $^{\circ}\text{C}$ con los siguientes caudales: 1,14 , 3,56 y 4,33 l/h, con $p(\text{Cl}_2)= 65$ kPa. Puede observarse que a medida que la velocidad de flujo gaseoso aumenta, la velocidad de pérdida de masa es más rápida. Por ejemplo, una conversión de 0.6 fue alcanzada en 190 seg y 150 segundos para los caudales gaseosos de 1.14 y 4.33 l/h., respectivamente. Entonces, la velocidad de reacción se incrementa con el caudal gaseoso. Este resultado es una clara manifestación de la influencia de la transferencia de masa en el gas sobre la velocidad de reacción (§1.1.3).

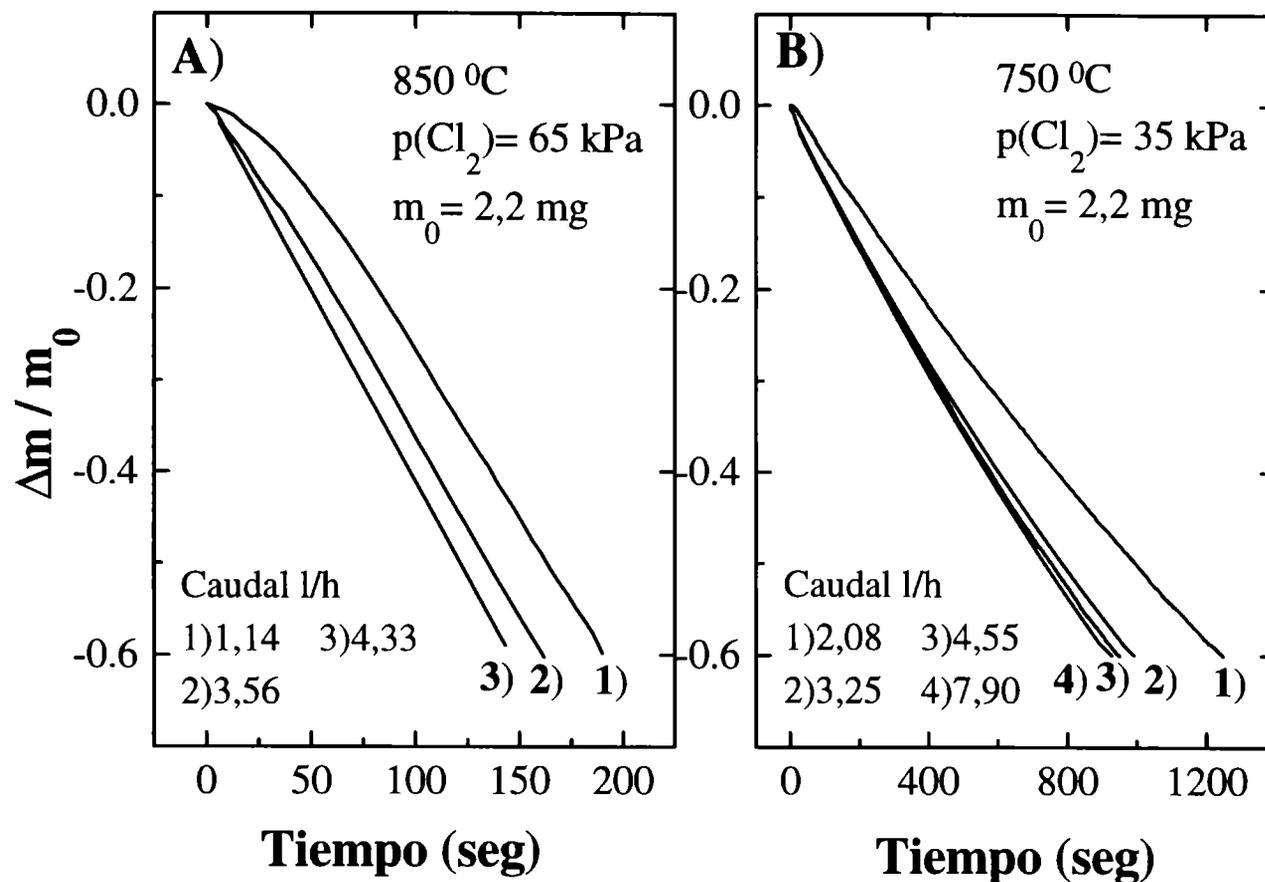


Figura 3.3: Efecto del caudal de cloro sobre la cloración de Fe_2O_3 . Las muestras fueron contenidas dentro del crisol semiesférico.

Para disminuir la reactividad del sistema y de este modo disminuir el efecto relativo de la transferencia de masa en el gas, la temperatura y la presión parcial de cloro fueron reducidas. La Figura 3.3B muestra el efecto del caudal gaseoso sobre la velocidad de cloración de hematita, a 750 °C y $p(\text{Cl}_2) = 35 \text{ kPa}$. Una conversión de 0,6 es alcanzada en aproximadamente 1200 seg para 2.08 l/h, lo cual muestra por comparación con la Figura 3.3A una importante disminución de la velocidad de cloración con la temperatura. Cuando la velocidad de flujo gaseoso fue incrementada a 750 °C desde 2,08 a 3,25 l/h, el tiempo de reacción disminuyó para la misma conversión y entonces la velocidad de reacción fue mayor (curva 2, Figura 3.3B). Sin embargo, cuando el flujo fue aumentado desde 3,25 a 4,55 l/h, la velocidad de cloración fue poco sensible al cambio y finalmente para caudales entre 4,55 y 7,9 l/h no se observó un efecto sobre la velocidad de reacción.

Los experimentos mostrados en la Figura 3.3B permiten concluir que a 750 °C, caudales de cloro mayores a 4,55 l/h son suficientemente elevados para evitar el efecto de agotamiento de cloro gaseoso [21]. Sin embargo, la transferencia de masa convectiva a través de la película de gas que rodea al sólido, puede jugar un rol importante en el control de la velocidad de reacción aún

para velocidades de flujo de 7,9 l/h. Para analizar esta posibilidad, se calculó la velocidad de transferencia molar de Cl_2 a través de la película de gas, N (mol/s). Para reacciones con contra-difusión equimolar, la velocidad de reacción global depende de la velocidad de flujo a través de la siguiente ecuación [20,21]:

$$N = \frac{D(2.0 + 0.6 \times \text{Re}^{\frac{1}{2}} \text{Sc}^{\frac{1}{3}}) \Delta P \times S}{l \times R \times T} \quad (3.14)$$

donde $\text{Re} = u \cdot l / \sigma$ y $\text{Sc} = \sigma / D$, representan el número de Reynolds y de Schmidt, respectivamente. El factor entre paréntesis representa el número de Sherwood $Sh = k_g \cdot l / D$, siendo k_g el coeficiente de transferencia de masa en el gas (§1.1.3). Si bien existen expresiones más rigurosas [20,61], la ecuación (3.14) proporciona una buena aproximación para la evaluación de la magnitud de la transferencia gaseosa externa en experimentos termogravimétricos.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de D , σ y k_g para $p(\text{Cl}_2) = 35$ kPa y varias temperaturas, calculados a partir de la teoría de Chapman-Enskog [20,61]. A partir de ellos, fueron estimados los valores de N empleando la ec. (3.14) para dos caudales y dos tipos de crisoles (§2.1.1.2). La velocidad de transferencia molar para los dos tipos de crisoles es del orden de 10^{-6} moles de Cl_2 /seg a diferentes condiciones experimentales.

Tabla 3.2: Velocidad de transferencia molar de cloro N (mol.s⁻¹) calculado como función de la temperatura, caudal gaseoso y el tipo de crisol para $P(\text{Cl}_2) = 35$ kPa.

Temperatura (°C)	D (cm ² .s ⁻¹)	σ (cm ² .s ⁻¹)	k_g (cm ² .s ⁻¹)	Crisol semiesférico			Crisol plano	
				N (2,1 l.h ⁻¹)	N (4,5 l.h ⁻¹)	N (7,9 l.h ⁻¹)	N (4,5 l.h ⁻¹)	N (7,9 l.h ⁻¹)
600	0,763	0,645	8,61	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
750	0,995	0,830	11,1	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
950	1,35	1,12	14,9	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$

Un valor medio de velocidad de reacción puede estimarse en base al tiempo transcurrido para una conversión de 0,6 (Figura 3.3B) y la estequiometría (3.1). Para 750 °C y 7,9 l/h, el valor de velocidad es $2,75 \cdot 10^{-8}$ moles de Cl_2 /seg. Este valor es dos órdenes de magnitud menor que el valor calculado de velocidad de transferencia molar de Cl_2 a partir de la ecuación (3.14) (ver Tabla 3.2), indicando que la transferencia de masa convectiva no es el proceso controlante de la

velocidad. Sin embargo, esta comparación podría no ser rigurosamente correcta, ya que los valores obtenidos a partir de la ecuación (3.14) son sólo aproximados. La ecuación (3.14) es válida para pastillas expuestas a gas fluyendo libremente y no para una muestra sólida contenida dentro de un crisol. Sin embargo, como indicamos en el capítulo 1 (§1.1.3), algunos autores han indicado que en la práctica, la velocidad de transferencia de masa en polvos contenidos dentro de un crisol son más que un orden de magnitud menor que los valores obtenidos a partir de la ecuación (3.14) [21,22]. Por otro lado, Hakvoort [22] determinó que la transferencia de masa puede ser 80 veces menor que para una esfera en una corriente gaseosa libre [22]. Considerando estos criterios [21,22], los valores de velocidad de transferencia molar pueden ser similares al valor obtenido de v . Por consiguiente, podemos asumir que la transferencia de masa convectiva es minimizada en las condiciones experimentales empleadas, es decir caudales de 4,55 l/h a 750 °C, pero este proceso podría no ser despreciable en el control de la velocidad de reacción. Sin embargo, como se mostrará más adelante (§3.3.2), el efecto del caudal gaseoso es despreciable para temperaturas menores a 750 °C.

3.3.2 Análisis de la transferencia de masa a través de los poros de la muestra

Considerando que las muestras en polvo adoptan la forma del crisol donde están contenidas, el espesor de la muestra es afectado por la geometría del crisol. Con el objeto de analizar el efecto de la difusión dentro de los poros de la muestra sobre la velocidad de reacción, se estudió el efecto de la masa de la muestra sobre la velocidad de reacción en dos tipos diferentes de crisoles (ver §2.1.1.2). La Figura 3.4 muestra las curvas termogravimétricas correspondientes. La Figura 3.4A evidencia que muestras de 4,78, 3,19 y 1,23 mg contenidas dentro del crisol semiesférico alcanzan una conversión de 0,6 en 1520, 1200 y 1050 seg, respectivamente. Entonces, a medida que la masa de la muestra decrece, la velocidad de reacción aumenta. Esta observación sugiere que el transporte de masa dentro de los poros de la muestra podría afectar la velocidad del proceso (§1.1.3). La Figura 3.4B muestra las curvas termogravimétricas obtenidas por cloración de diferentes masas de sólido reactivo contenidas dentro del crisol plano. Las demás condiciones experimentales empleadas fueron las mismas que las correspondientes a los experimentos de la Figura 3.4A. El empleo del crisol plano tiene la ventaja de permitir un mejor acceso del cloro gaseoso a la muestra en polvo. La muestra sólida dispersada sobre el crisol plano

forma una delgada película (menor que 0.1 cm) con mayor área expuesta para la reacción que la obtenida para el crisol semiesférico. Sin embargo, se observa una dependencia significativa de la velocidad de reacción con la cantidad de muestra. Cuando la masa de la muestra cambió de 10,2 a 1,94 mg, la velocidad de reacción aumentó. Para 10,2 mg, $v=5,4 \cdot 10^{-4}$ 1/seg y para 1,94 mg, $v=1,2 \cdot 10^{-3}$ 1/seg. Estos valores de velocidad, expresados en moles Cl_2 / seg, son para cada masa $1,0 \cdot 10^{-7}$ y $4,5 \cdot 10^{-8}$ moles Cl_2 / seg, respectivamente. Una comparación de estos valores con los respectivos valores de velocidad de transferencia molar dados en la Tabla 3.2 para el crisol plano, también indican que para este crisol la transferencia de masa convectiva es minimizada aunque, de acuerdo con las correcciones para la velocidad de transferencia indicadas en el caso de crisol semiesférico, podría afectar la velocidad del proceso. Más adelante (§3.3.3), será demostrado que el caudal gaseoso no afecta la velocidad a temperaturas menores a 750 °C.

Como conclusión preliminar podemos establecer que dos tipos de transferencia de masa podrían afectar la velocidad de cloración de hematita a 750 °C: la transferencia de masa convectiva en el gas y la transferencia de masa en los poros de la muestra. Este aspecto será discutido más adelante (§3.5), cuando se evalúe la contribución de los diferentes procesos difusionales.

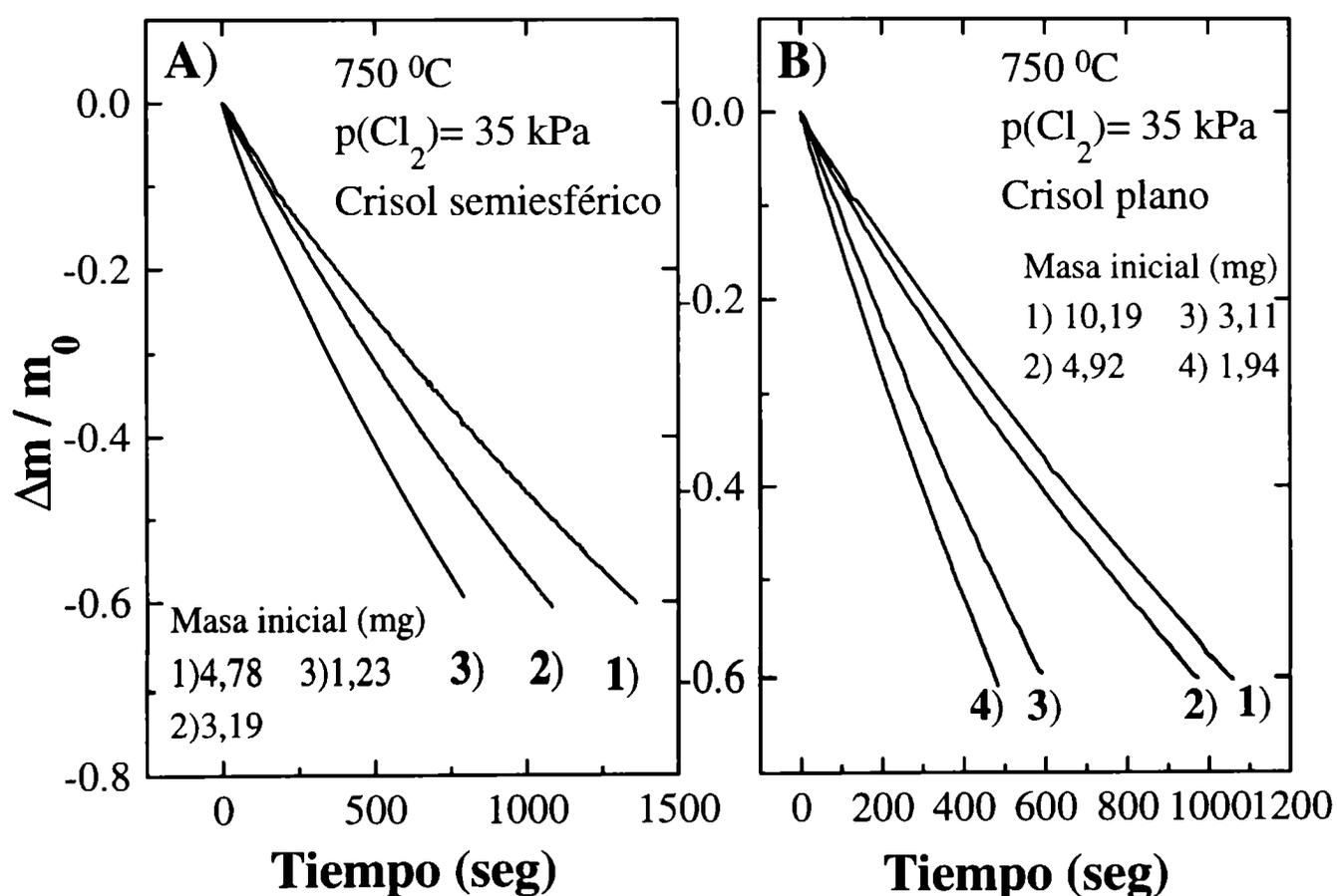


Figura 3.4: Efecto de la masa de la muestra sobre la cloración de Fe_2O_3 contenido en dos diferentes crisoles: A) crisol semiesférico; B) crisol plano.

3.3.3 Análisis del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

La Figura 3.5 ilustra el efecto de la temperatura sobre la cloración de Fe_2O_3 , manteniendo un caudal gaseoso de 4,55 l/h y una $p(\text{Cl}_2) = 35 \text{ kPa}$. La velocidad de reacción es mayor con el aumento de la temperatura. Sin embargo, para temperaturas mayores a 700-750 °C, el efecto de la temperatura es menos importante. Este comportamiento es consistente con el aumento de la contribución de la transferencia de masa en la fase gaseosa sobre la velocidad de reacción, a medida que la temperatura aumenta (como se discutió en relación a la Figura 3.3 y 3.4), ya que la transferencia gaseosa externa no se ve prácticamente afectada por la temperatura.

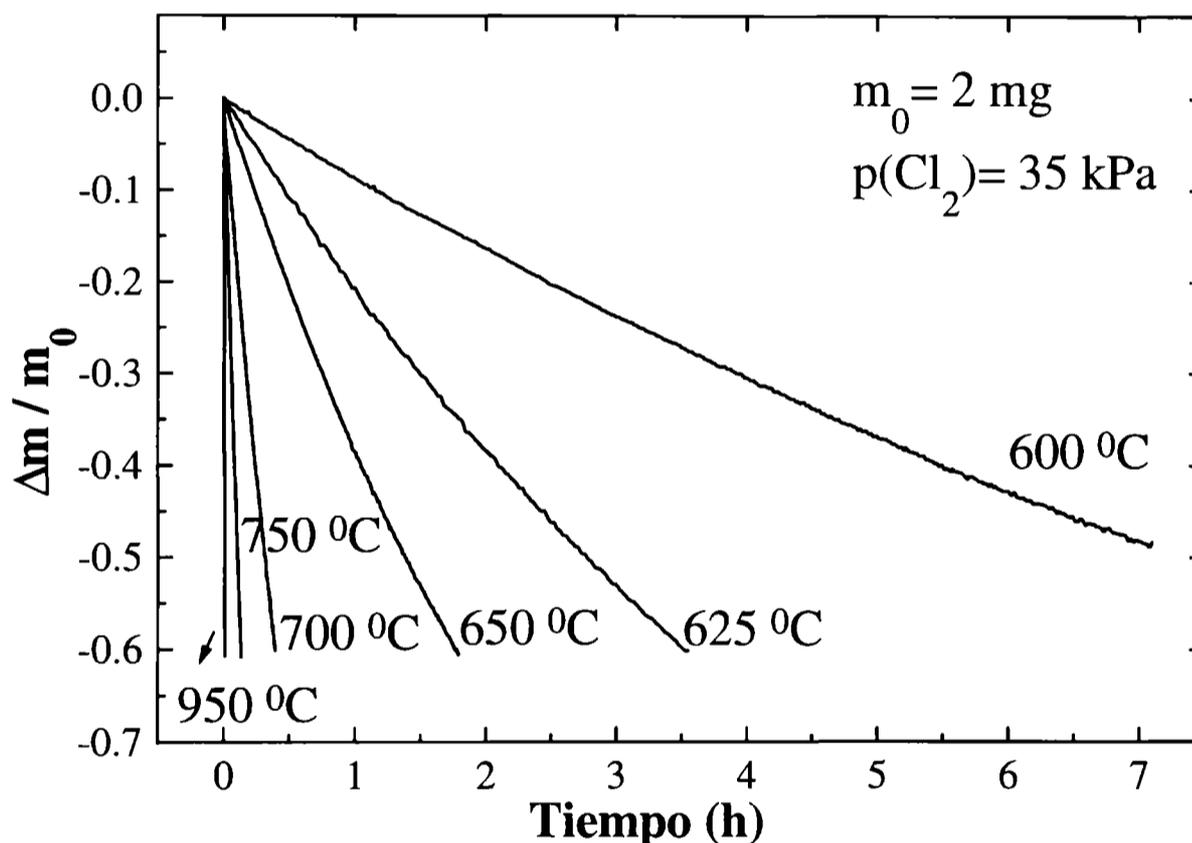


Figura 3.5: Efecto de la temperatura sobre la cloración de 2 mg de Fe_2O_3 contenido dentro del crisol plano.

El significativo efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción para temperaturas menores a 750 °C, sugiere una elevada energía de activación (E_a). El cálculo de este parámetro cinético puede ser realizado empleando la ecuación (1.16) (ver §1.1.4). Si bien $G(\alpha)$ es una función desconocida, graficando $\ln t$ en función de $1/T$ a una dada conversión, es posible calcular la energía de activación a partir de la pendiente. De esta forma, los valores de energía de activación a varias conversiones pueden calcularse fácilmente. La Figura 3.6 muestra el gráfico de

$\ln t - 1/T$ para la cloración de Fe_2O_3 a una conversión de 0.3, entre 600 y 950 °C, manteniendo las restantes condiciones experimentales constantes. En el gráfico superior izquierdo, se presentan las curvas obtenidas para otras conversiones. Puede observarse que las mismas son prácticamente paralelas, lo cual significa que no hay cambios en el mecanismo de reacción a medida que la reacción progresa aunque, como veremos, los procesos controlantes pueden ser diferentes para diferentes rangos de temperatura. Entonces, la curva obtenida para una conversión de 0.3 es representativa del proceso global. Nos centraremos en ella para los futuros análisis, asumiendo que las conclusiones que se alcancen serán válidas para toda las conversiones. Para dicha curva, puede obtenerse un buen ajuste lineal en el intervalo de temperatura de 600-750 °C, el cual es indicado en la Figura 3.6. Este buen ajuste lineal, indica que el régimen cinético es el mismo para todo este intervalo de temperatura. La energía de activación en esta región es 200 kJ/mol. En un primer análisis, este elevado valor de energía de activación es compatible con una etapa química como controlante de la velocidad o una combinación de difusión en los poros y reacción química. Con el objeto de diferenciar entre ambas posibilidades, en el punto (§3.5) se analizará la contribución relativa de la reacción química en relación a la velocidad de la difusión del gas en los poros del sólido a diferentes temperaturas.

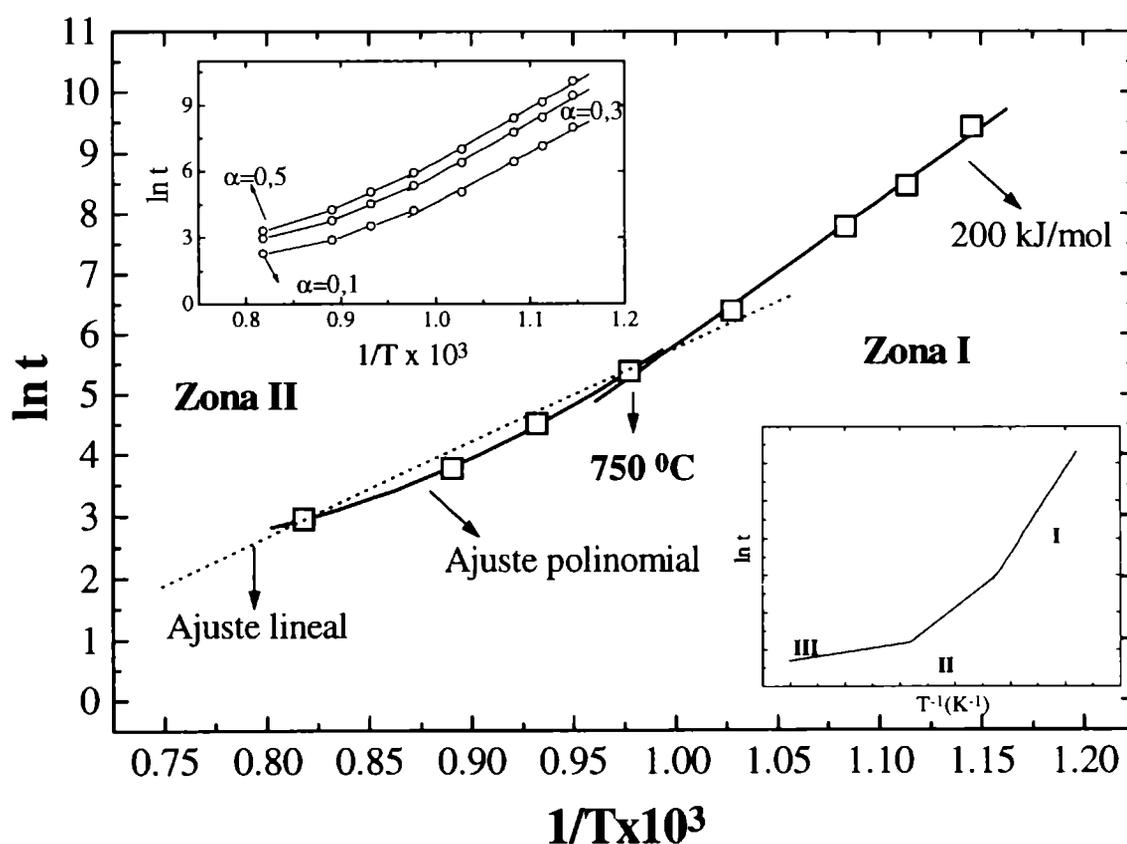


Figura 3.6: Gráfica de $\ln t$ versus $1/T$ para la cloración de 2 mg de Fe_2O_3 para $\alpha=0,3$ (crisol plano). El gráfico superior izquierdo representa las curvas a varias conversiones. El gráfico inferior derecho muestra el típico comportamiento Arrhenius para una reacción sólido-gas.

A partir de la Figura 3.6, puede observarse que para temperaturas mayores a 750 °C, los puntos experimentales progresivamente se desvían de la extrapolación lineal, como es indicado por la línea de puntos. Esta desviación de la linealidad se incrementa con la temperatura. Esta diferencia en el comportamiento con la temperatura puede ser considerado como un cambio en el régimen controlante [20]. Entonces, un cambio en la naturaleza de la etapa de reacción más lenta tiene lugar a alrededor de 750 °C. Los valores experimentales obtenidos para temperaturas mayores a 750 °C pueden ser ajustados empleando dos procedimientos. Uno de ellos es por medio de la mejor línea recta y otro por medio de una curva suave (polinomio) que una los datos experimentales. Cuando los puntos experimentales en el rango 750-950 °C son ajustados con la mejor línea recta, se obtiene una energía de activación de 125 kJ/mol (línea de guiones, Figura 3.6).

Para interpretar este ajuste es conveniente observar la curva típica de Arrhenius esperada para reacciones gas-sólido involucrando polvos reactivos (§1.1.4). Dicha curva se muestra en el gráfico insertado en el extremo inferior derecho de la Figura 3.6. Cuando no ocurren cambios en el mecanismo intrínseco de reacción, es posible la existencia de tres diferentes regímenes controlantes de la velocidad dependientes de la temperatura. Estas tres zonas son conocidas como zona (I): control químico, zona (II): control mixto (difusión en los poros y reacción química) y zona (III): control difusional en el gas. Entre cada zona existen zonas de transición, con comportamientos intermedios a las zonas correspondientes a los extremos. La energía de activación aparente de la zona (II) es generalmente la mitad de la energía de activación intrínseca determinada en la zona (I) [20]. Una comparación entre la gráfica de Arrhenius y la curva experimental, indica que el típico comportamiento esperado para una reacción sólido-gas no es observado en este estudio. De hecho, el valor de E_a promedio para temperaturas mayores a 750 °C (125 kJ/mol), es mayor a la mitad de 200 kJ/mol. Debido a la falta de evidencia de un cambio en el camino de reacción con la temperatura, asumimos que el trazado de una curva suave (polinomio) es el mejor procedimiento (línea llena, Figura 3.6). El significado físico puede entenderse, en parte, por referencia de los resultados presentados en la Figuras 3.3 y 3.4. En dichas gráficas se mostró que los experimentos realizados con temperaturas mayores a 750 °C son afectados por la transferencia de masa convectiva, lo cual concuerda con la poca dependencia con la temperatura de la velocidad de cloración en el intervalo de 750-950 °C (Figura 3.5). Además, un aumento de la temperatura aumenta la contribución de la difusión en los poros respecto de la reacción química (k aumenta exponencialmente con T). Por lo tanto, a medida que la temperatura se incrementa desde 750 °C, la reacción puede progresivamente ser afectada por el transporte de masa convectivo y por

la difusión del gas en los poros, presentando una zona de transición entre otros regímenes. Más adelante (§3.5) se cuantificará la contribución de cada uno de estos procesos.

En consecuencia, el gráfico mostrado en la Figura 3.6 puede ser dividido en dos zonas. La Zona I corresponde a temperaturas menores a 750 °C y la Zona II, definida para temperaturas mayores. El alto valor de energía de activación E_a determinado para la Zona I sugiere control químico. Sin embargo, como se mostró previamente (ver Figura 3.4B), un cambio en la profundidad del lecho sólido afecta la velocidad, lo cual podría interpretarse como una resistencia a la difusión del gas en el sólido (control mixto). Por otro lado, la Zona II, podría estar afectada por la transferencia de masa convectiva en la película gaseosa que rodea la muestra y por la difusión del gas en los poros del sólido.

Para caracterizar el comportamiento del sistema y esclarecer las contribuciones de las diferentes etapas sobre la velocidad global, fue desarrollado un nuevo grupo de experimentos. En la Figura 3.7 se representa el $\ln t$ para $\alpha=0,3$ en función de $1/T$ para varias condiciones experimentales. Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a cloraciones de muestras de diferentes espesores a una velocidad de flujo constante de 4,55 l/h y una $p(\text{Cl}_2)= 35$ kPa (símbolos huecos). Los experimentos graficados en la curva 1 corresponden a cloraciones de 2 mg de muestra contenidos dentro del crisol plano. La curva 2 representa los experimentos desarrollados con 10 mg de muestra también contenidos en el crisol plano. La curva 3 corresponde a cloraciones de 40 mg de muestra contenidos dentro del crisol semiesférico. Los símbolos llenos representan cloraciones desarrolladas a un caudal más alto (7,9 l/h) pero con las restantes condiciones experimentales iguales a las utilizadas para obtener los valores de la curva 1.

Para la zona II (temperaturas mayores a 750 °C) se observa que para todas las masas la velocidad de reacción está influida por la transferencia de masa convectiva. Los círculos llenos mostrados en la curva 1 de la Figura 3.7 confirman que a altas temperaturas la velocidad de reacción es significativamente afectada por la transferencia de masa convectiva, ya que estos valores corresponden a experimentos desarrollados con el caudal más alto. Es posible notar que los círculos llenos son desplazados hacia valores de $\ln t$ correspondientes a la extrapolación lineal obtenida a bajas temperaturas (zona I). Este efecto del caudal, el cual es mayor a mayor temperatura, es una clara indicación del efecto de transferencia de masa en el gas sobre la reacción para temperaturas menores a 750 °C.

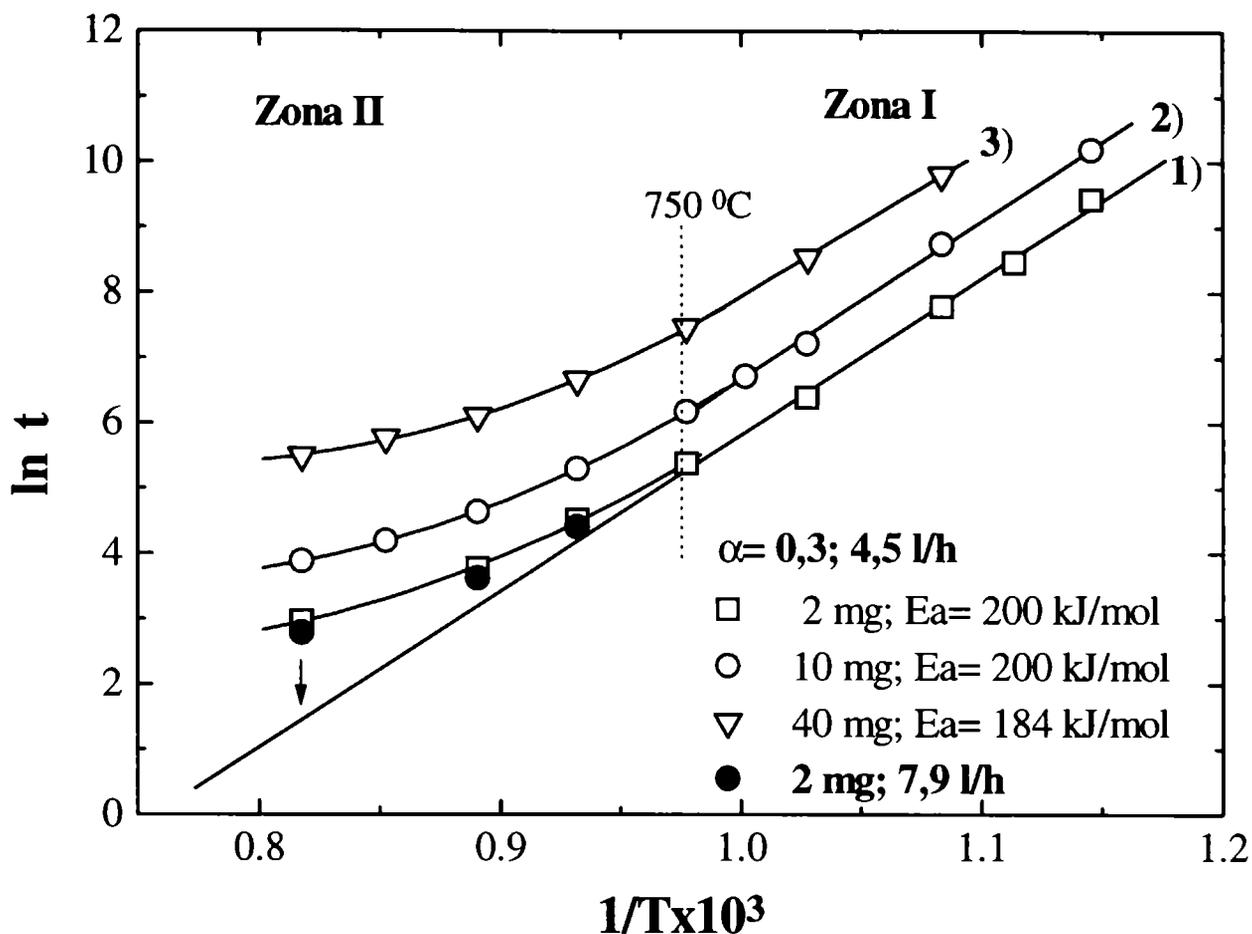


Figura 3.7: Gráfica de $\ln t$ versus $1/T$ para $\alpha=0,3$. 1) 2 mg de Fe_2O_3 (crisol plano); 2) 10 mg de Fe_2O_3 (crisol plano); 3) 40 mg de Fe_2O_3 (crisol semiesférico).

Una comparación de las tres curvas en la Zona I muestra que el comportamiento lineal es aproximadamente el mismo, es decir la pendiente es muy similar. Las correspondientes energías de activación a partir de las curvas 1, 2 y 3 son 200, 200 y 184 kJ/mol, respectivamente. Como primera aproximación, esto indica que el régimen controlante de la velocidad no ha cambiado significativamente con el aumento de la masa, lo que sugiere un control químico. Sin embargo, a medida que el espesor del lecho de partículas se incrementa, v decrece con el aumento de la masa a una dada temperatura (curva 1 a 3, Figura 3.7). A pesar de que este comportamiento pone de manifiesto una contribución de la resistencia difusional del gas en el sólido sobre la velocidad, el cambio de velocidad observado con la masa de la muestra podría deberse a otro factor como la aglomeración de partículas (diferentes zonas del sólido no quedan accesibles al gas). De ser así al duplicar la masa de la muestra, el área reactiva no sería el doble y entonces podría observarse un cambio de la velocidad ($\Delta m/m_0$) con el aumento de la masa. Para dilucidar esta cuestión se realizaron nuevos experimentos diseñados con el propósito de modificar dichas características en el lecho reactivo. Los mismos serán presentados a continuación.

3.3.4 Estudio del efecto de la dilución en un material inerte: polvos de TiO_2 y Al_2O_3

En teoría, utilizando cantidades de Fe_2O_3 suficientemente pequeñas, el espesor de la muestra podría ser disminuido de tal forma que la resistencia a la difusión del gas en los poros sea despreciable. Sin embargo, es conocido que el empleo de pequeñas masas en mediciones termogravimétricas puede llevar a una baja reproducibilidad en los experimentos y a un incremento del error en la determinación de la velocidad de reacción. Por otro lado, como hemos mencionado (§3.3.3) el diferente empaquetamiento de los polvos de Fe_2O_3 para diferentes masas puede ser la razón fundamental por la cual se observa un efecto de la masa sobre la velocidad definida como $\Delta m/m_0$. Por esta razón, se desarrolló un conjunto de experimentos usando masas de Fe_2O_3 muy pequeñas mezcladas con polvos de un material químicamente inerte frente al cloro (o de reactividad de órdenes de magnitud inferior al Fe_2O_3). Así, pequeñas cantidades de Fe_2O_3 diluidas en 2 mg de mezcla, pueden ser estudiadas sin el inconveniente de la manipulación de muestras pequeñas, a profundidad o espesor de muestra constante, equivalente al de las muestras de 2 mg Fe_2O_3 . A su vez, la mezcla Fe_2O_3 -diluyente facilita la desintegración de aglomerados de partículas de Fe_2O_3 y puede ser bien acomodada dentro del crisol permitiendo una buena distribución.

Los óxidos de titanio y aluminio tienen una elevada estabilidad termodinámica. Como se mostró en la Figura 3.2 (curva “b”) para el TiO_2 , estos óxidos son difíciles de clorar a bajas temperaturas. Los correspondientes valores de ΔG^0 , en kJ/mol, como una función de la temperatura, están dados por [2]:

$$\Delta G^0(TiO_2) = -0,02836 T + 85,345 \quad (3.15)$$

$$\Delta G^0(Al_2O_3) = -0,06744 T + 165,455 \quad (3.16)$$

de donde se puede calcular que ΔG^0 es mayor que cero para temperaturas inferiores a 1100 °C. Por lo tanto, estos óxidos fueron seleccionados como materiales inertes frente al cloro. Se prepararon mezclas de Fe_2O_3 - TiO_2 y Fe_2O_3 - Al_2O_3 con relaciones en peso de 3/7 y 1/4, respectivamente. La Figura 3.8 muestra las correspondientes curvas de cloración de ambas mezclas a 700 °C. En la misma figura se presenta la cloración de Fe_2O_3 puro. Puede observarse que existen diferencias entre los tiempos de reacción para cada experimento. La velocidad de cloración de 2 mg de Fe_2O_3

puro es menor que la correspondiente a 0,6 y 0,4 mg de Fe_2O_3 diluido en TiO_2 y Al_2O_3 , respectivamente. Además, la velocidad de cloración de 0,6 mg de Fe_2O_3 es también menor que la correspondiente a 0,4 mg. Antes de discutir esta observación analizaremos para cada muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

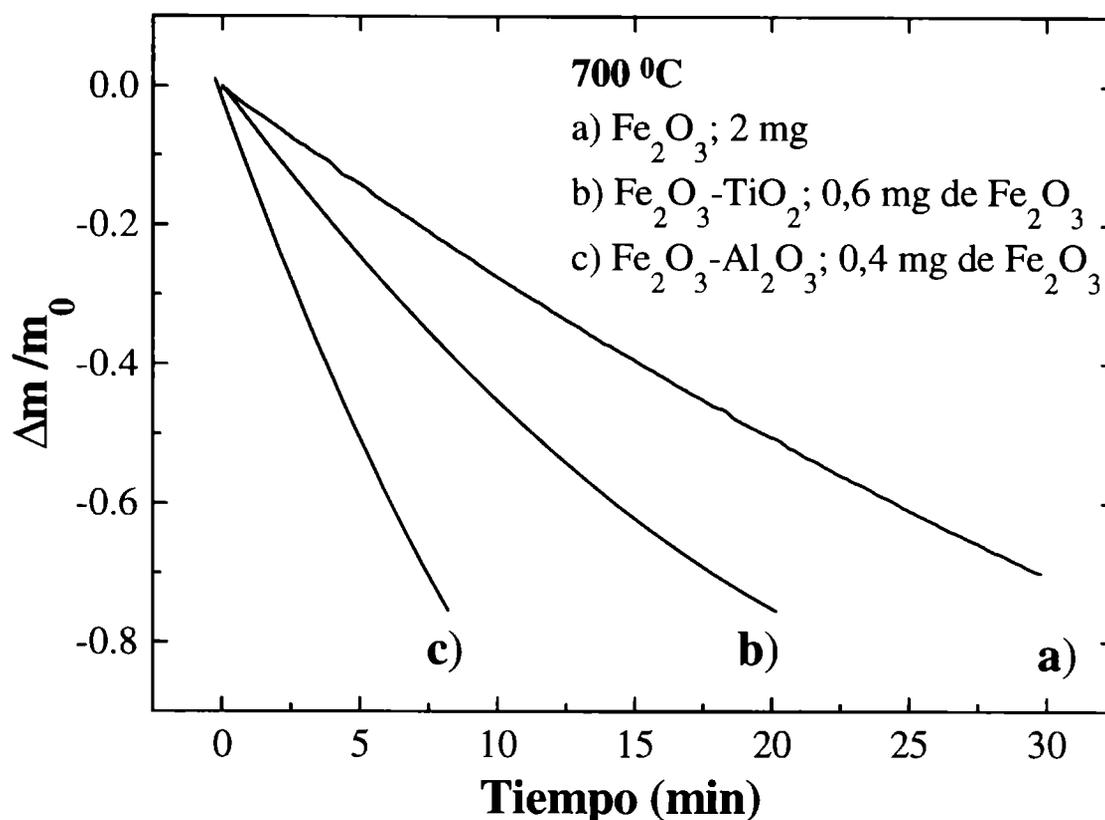


Figura 3.8: Efecto del empleo de diluyentes químicamente inertes sobre la velocidad de cloración de Fe_2O_3 a 700 °C (crisol plano).

En la Figura 3.9 se representa el $\ln t$ en función de $1/T$ ($\alpha=0,3$). Para facilitar la comparación en la misma figura se muestra la curva correspondiente a 2 mg de Fe_2O_3 . La comparación se realiza entre 600-750 °C (Zona I, §3.3.3). Las energías de activación obtenidas para Fe_2O_3 puro, Fe_2O_3 - TiO_2 y Fe_2O_3 - Al_2O_3 son 200, 191 y 173 kJ/mol respectivamente. La diferencia entre dichos valores está dentro del error para cálculos de energías de activación. Esto indica que el régimen controlante de la velocidad no ha cambiado significativamente con el aumento de la masa de Fe_2O_3 . Podemos establecer como observaciones importantes en esta sección que: para una profundidad de lecho reactivo constante (2 mg de masa total), la velocidad de cloración disminuye con el aumento de masa de Fe_2O_3 pero la velocidad transcurre bajo el mismo régimen controlante. Para interpretar este resultado debemos tener en cuenta el efecto de cada variable sobre los dos procesos que pueden estar operando en este intervalo de temperatura: la difusión del gas en los poros del sólido y la reacción química.

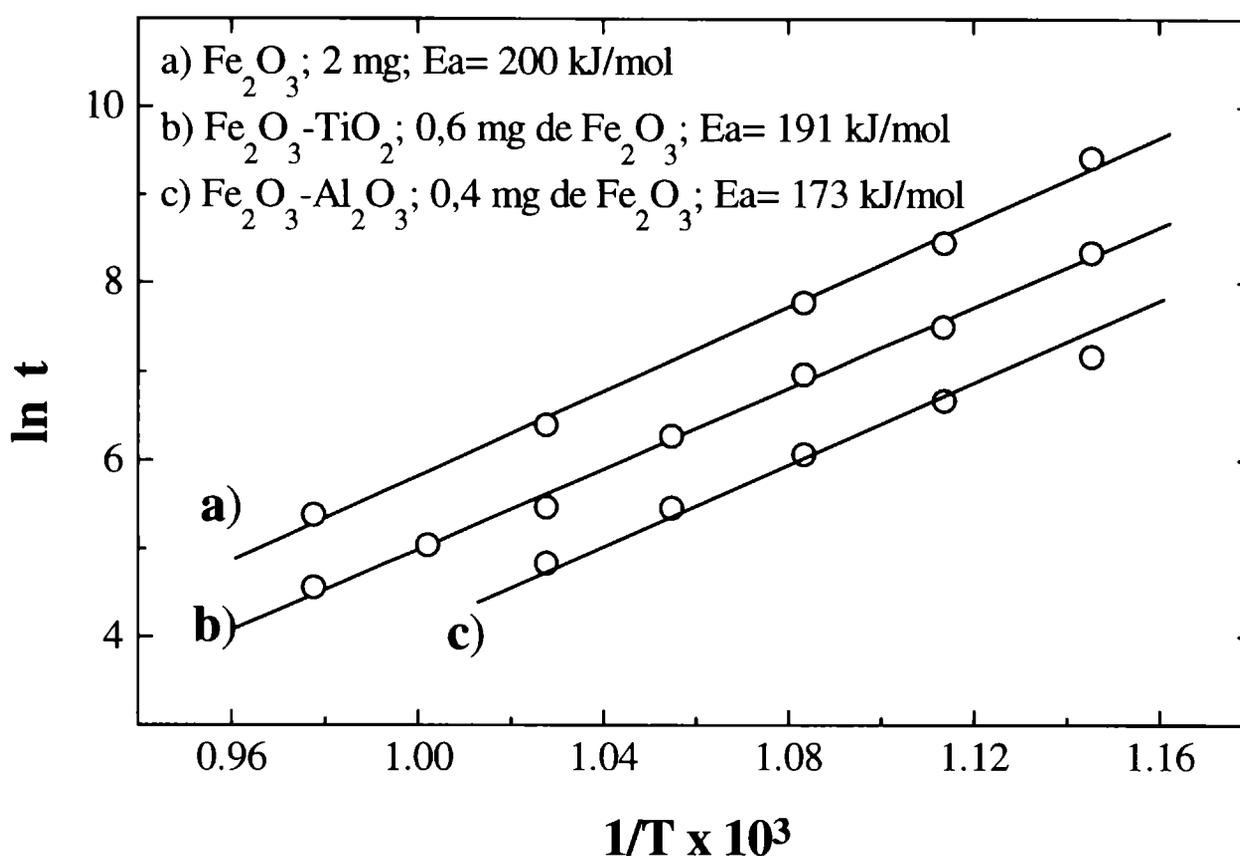


Figura 3.9: Gráfica de $\ln t$ versus $1/T$ para la cloración de 2 mg de Fe_2O_3 : a) Fe_2O_3 puro; b) Fe_2O_3 - TiO_2 ; y c) Fe_2O_3 - Al_2O_3 (crisol plano).

La resistencia a la difusión del gas en los espacios entre las partículas es función de la profundidad del lecho reactivo. Teniendo en cuenta las similitudes morfológicas de los óxidos (§2.2.2) podemos suponer iguales condiciones para la difusión del gas en el lecho reactivo. Por lo tanto, el cambio de velocidad observado con el cambio de masa de Fe_2O_3 , no puede deberse a dicho proceso ya que la profundidad del lecho reactivo se mantiene constante. Por otro lado, la velocidad de reacción química es función de la cantidad de área reactiva expuesta. El cambio de masa a igual profundidad de lecho, modifica el área reactiva. Entonces, si la reacción transcurre bajo control químico, la velocidad de reacción definida según la ec. (3.13) debería permanecer constante bajo la suposición de una proporcionalidad entre área reactiva y masa de muestra. Sin embargo, experimentalmente se observa que la velocidad se modifica. Este aspecto será discutido más adelante (§3.5).

A partir del conjunto de resultados obtenidos para temperaturas menores a 750 °C, podemos concluir que la modificación de la velocidad de reacción con el cambio de la masa del sólido, no es debida a diferentes contribuciones difusionales en el lecho de reacción. Esto es compatible con la evidencia analizada hasta el momento a partir de los valores de E_a , que indica

que el régimen controlante de la velocidad es independiente de la masa. Para completar el análisis y profundizar las conclusiones alcanzadas hasta aquí, los resultados experimentales serán tratados por medio de dos procedimientos diferentes: a) el empleo de ecuaciones matemáticas desarrolladas para describir las reacciones gas-sólido bajo control químico y difusional en los poros (§3.4) [20]; b) la formulación matemática de un modelo para la reacción, el cual permite cuantificar la contribución de las diferentes etapas controlantes sobre la velocidad global (§3.5).

3.4 APLICACION DE MODELOS CINETICOS CORRIENTES

Con el objeto de desarrollar un modelo de la cloración de Fe₂O₃, para temperaturas menores a 750 °C se evaluaron los datos experimentales utilizando diferentes modelos de g(α) (§1.1 y §1.1.4), los cuales describen la evolución geométrica del sólido. Para ello, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$1-(1-\alpha)^{1/F_p} = k \cdot t \quad (3.17)$$

$$\alpha = k \cdot t \quad (\text{para } F_p=1) \quad (3.18)$$

$$1-(1-\alpha)^{1/2} = k \cdot t \quad (\text{para } F_p=2) \quad (3.19)$$

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t \quad (\text{para } F_p=3) \quad (3.20)$$

$$-\ln(1-\alpha) = k \cdot t \quad (3.21)$$

$$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha) = k \cdot t \quad (\text{para } F_p=2) \quad (3.22)$$

$$1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha) = k \cdot t \quad (\text{para } F_p=3) \quad (3.23)$$

donde k es la constante de velocidad, t es el tiempo de reacción (en segundos), α es la conversión y F_p representa el factor de forma del sólido. Este factor de forma puede tomar los siguientes valores: 1 para placas planas, 2 para cilindros y 3 para esferas.

Las ecuaciones (3.17-3.20) describen una reacción controlada por la reacción química intrínseca para sólidos no porosos que reducen su tamaño (con o sin producto sólido poroso) y para partículas porosas que no varían su tamaño inicial. Además, como mencionamos en §1.1.2, estos modelos pueden representar también el comportamiento de partículas porosas cuando la reacción está controlada por la difusión del gas en la capa adyacente a la superficie externa del sólido, tal que el sólido se comporta como no poroso. La ec. (3.21) se aplica para cinéticas de primer orden que transcurren bajo control químico mientras que las ecuaciones (3.22) y (3.23) se aplican a reacciones controladas por difusión para sólidos porosos o no porosos con una película de producto poroso [20]. Si la reacción puede ser descrita por alguna de las ecuaciones (3.17) a (3.23), la representación de la función g(α) versus t debe ser una recta.

Tabla 3.3: Modelos para $g(\alpha)=k.t$ utilizados para representar la cloración de Fe_2O_3 y coeficientes de correlación a diferentes temperaturas, región de ajuste y valores de E_a para cada modelo.

Ecuación	Coefficiente de correlación	rango de ajuste (conversión)	Energía de activación (kJ/mol)
$\alpha = k.t$ (para $F_p=1$) Placa contráctil	0,9977 (600 °C) 0,9947 (625 °C) 0,9963 (650 °C) 0,9975 (700 °C) 0,9955 (750 °C)	0,1-0,6	201 ± 20 kJ/mol R=0,9991
$1-(1-\alpha)^{1/2} = k.t$ (para $F_p=2$) Cilindro contráctil	0,9996 (600 °C) 0,9994 (625 °C) 0,9996 (650 °C) 0,9998 (700 °C) 0,9999 (750 °C)	0,1-0,6	209 ± 12 kJ/mol R=0,9992
$1-(1-\alpha)^{1/3} = k.t$ (para $F_p=3$) Esfera contráctil	0,9998 (600 °C) 0,9998 (625 °C) 0,9999 (650 °C) 0,9988 (700 °C) 0,9989 (750 °C)	0,1-0,6	212 ± 12 kJ/mol R=0,9992
$-\ln(1-\alpha) = k.t$ Primer orden	R=0,9996 (600 °C) R=0,9987 (625 °C) R=0,9993 (650 °C) R= 0,9940 (700 °C) R= 0,9927 (750 °C)	0,1-0,6	218 ± 20 kJ/mol R=0,9989
$\alpha + (1-\alpha) \ln (1-\alpha) = k.t$ (para $F_p=2$) Difusión capa de cenizas (cilindro)	-	no ajusta	-
$1- 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha) = k.t$ (para $F_p=3$) Difusión capa de cenizas (para esfera)	-	no ajusta	-

Las ec. (3.18) a (3.23) se emplearon para ajustar los datos de α versus t para la cloración de hematita obtenidos a diferentes temperaturas en el rango de 600-750 °C (Figura 3.5). Para ello, se desarrolló un análisis de regresión lineal. Los valores de los coeficientes de correlación y de energía de activación determinados a partir de la gráfica $\ln k$ en función de $1/T$ son mostrados en la Tabla 3.3. Para las ec. (3.18) y (3.21) (control químico o difusional en el gas) la correlación

obtenida es buena, mientras que las ecuaciones que tienen en cuenta la difusión a través de un sólido poroso (ecs. 3.22 y 3.23) no ajustan. Además, los valores de E_a (última columna de la Tabla 3.3) son muy similares entre sí y prácticamente iguales al valor obtenido a partir del procedimiento convencional mostrado en la Figura 3.6 (200 kJ/mol). A modo de ejemplo, los ajustes empleando las ecuaciones (3.19) y (3.20) se muestran en la Figura 3.10.

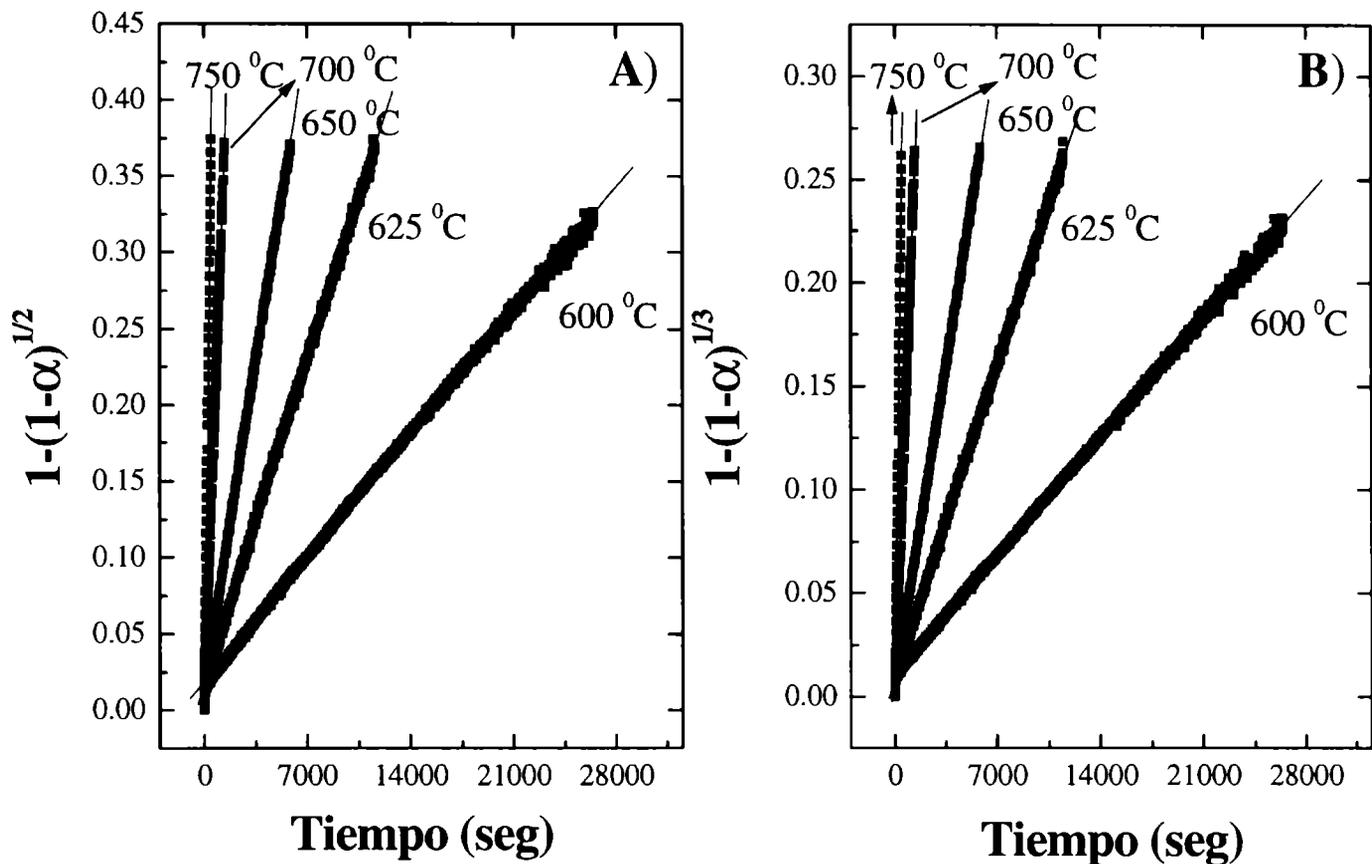


Figura 3.10: Ajuste matemático para los datos de cloración de Fe_2O_3 empleando las ecuaciones (3.19) y (3.20).

Considerando que la forma de las partículas de Fe_2O_3 es esférica (§2.2.2), y que los polvos de este material están contenidos dentro de un crisol de geometría plana, los modelos que dan un buen ajuste son satisfactorios desde el punto de vista global para describir la cinética de la cloración de hematita. Los valores de E_a obtenidos son también aceptables y están en acuerdo con los valores previamente calculados (ver Figuras 3.6 y 3.7) [26]. Teniendo en cuenta que puede descartarse la posibilidad de que la velocidad de reacción transcurra bajo control difusional en el gas (ver §3.3.1), y que las ec.(3.18) a (3.21) son válidas tanto para reacciones controladas químicamente como para aquellas controladas por transferencia de masa en el gas, los modelos geométricos sugieren que en el intervalo de temperatura entre 600-750 °C **la reacción transcurre bajo régimen químico.**

3.5 DESARROLLO DE UN MODELO PARA LA EXPRESION DE LA VELOCIDAD PARA LA CLORACION DE HEMATITA

La reacción entre el sólido, conformado por partículas de hematita, y el cloro gaseoso, será modelada para predecir las velocidades de reacción en diferentes condiciones experimentales y esclarecer la influencia de la transferencia de masa en el gas y en los espacios entre las partículas sobre la velocidad global.

Con dicho propósito consideraremos la matriz porosa formado por partículas de hematita, las cuales reaccionan irreversiblemente con el gas de acuerdo a la siguiente reacción:



donde k representa la constante de velocidad de la etapa química más lenta.

La velocidad de reacción para la reacción gas-sólido (3.1) se expresa en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{seg}^{-1}$ como

$$r = -\frac{1}{3} \frac{1}{S_t} \frac{dN(\text{Cl}_2)}{dt} = -\frac{1}{S_t} \frac{dN(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{dt} \quad (3.24)$$

donde S_t representa la interfase de reacción a un tiempo t , y N representa la cantidad de moles. La velocidad inicial r_0 estará dada por

$$r_0 = -\frac{1}{3} \frac{1}{S_0} \frac{dN(\text{Cl}_2)}{dt} = -\frac{1}{S_0} \frac{dN(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{dt} \quad (3.25)$$

donde S_0 es el área de reacción inicial. El área interfacial S_0 para un sólido formado por partículas, puede expresarse como

$$S_0 = m_0 \cdot S_{\text{esp}} \quad (3.26)$$

en la cual m_0 y S_{esp} representan la masa inicial de sólido (Fe_2O_3) y la superficie específica del sólido, respectivamente. Cuando el gas reactivo difunde en los espacios entre partículas (macroporos) y puede acceder a todos los lugares del sólido, el área específica es un parámetro representativo del área reactiva del sólido. Por otro lado, si diferentes zonas del sólido quedan inaccesibles al gas, la igualdad de la ecuación (3.26) no es válida y la interfase inicial reactiva puede ser menor que el producto $m_0 \cdot S_{\text{esp}}$.

La evolución de esta reacción es seguida por termogravimetría, midiendo los cambios de masa que se producen en la muestra sólida. De aquí que, como fuera explicado anteriormente (§3.3), la velocidad de reacción se calcula según la ec. (3.13), a partir de la cual, la velocidad inicial R_0 es

$$R_0 = -\frac{1}{m_0} \frac{d\Delta m}{dt} \Big|_0 \quad (3.27)$$

Entonces, reemplazando la ecuación (3.26) en la expresión (3.25) y expresando la velocidad en función de las variables medibles (ver ec. 3.13), obtenemos

$$r_0 = -\frac{1}{S_{esp} \times m_0} \frac{dN(Fe_2O_3)}{dt} \Big|_0 = -\frac{1}{S_{esp} \times m_0 \times M(Fe_2O_3)} \frac{dm(Fe_2O_3)}{dt} \Big|_0 = \frac{1}{S_{esp} \times M(Fe_2O_3)} \frac{d\alpha}{dt} \Big|_0 \quad (3.28)$$

donde $M(Fe_2O_3)$ es la masa molar del Fe_2O_3 .

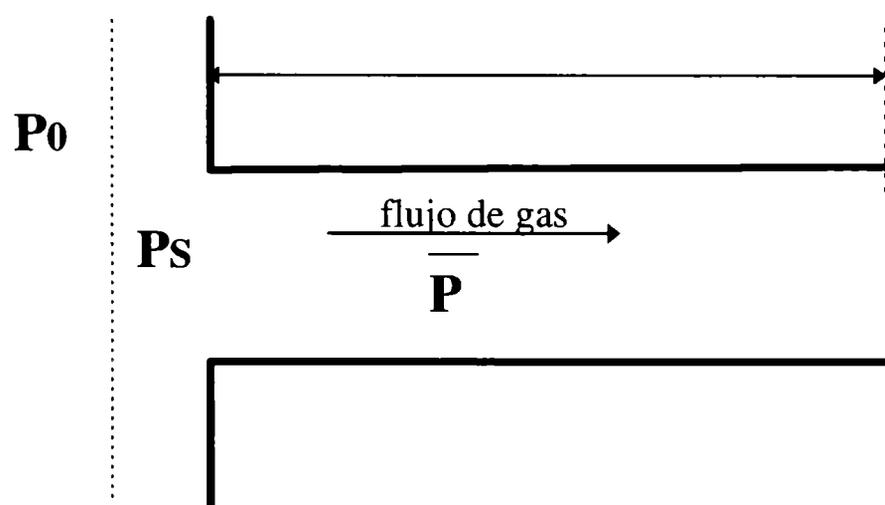


Figura 3.11: Representación del poro equivalente

Para encontrar una ecuación matemática que describa el comportamiento del sistema, nos basaremos en el análisis realizado en el capítulo 1 (§1.1.3). Para ello, el sólido poroso formado por partículas de hematita no porosas es representado por un poro dentro del cual difunde el cloro gaseoso a través de los macroporos. Las siguientes suposiciones adicionales fueron hechas:

- 1) La muestra, contenida en el crisol plano, puede ser representada por un poro cilíndrico. Las dimensiones del poro son la profundidad L y el área transversal S , cuyos valores corresponden a las dimensiones de la muestra dentro del crisol. El esquema del poro es representado en la Figura 3.11.
- 2) El área inicial reactiva disponible para el gas cloro es $S_0 = m_0 \cdot S_{esp}$
- 3) Se asume la aproximación del estado estacionario para describir la concentración del gas dentro del sólido poroso.
- 4) La difusión del gas dentro del sólido poroso puede ser bien representada por la contradifusión equimolar.
- 5) El proceso es isotérmico.
- 6) La reacción es irreversible y de primer orden.

3.5.1 Descripción matemática

La velocidad global r_0 (mol /seg. cm^2) corresponde a la velocidad de formación de productos ($\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$), la cual puede expresarse a partir de la ec. (3.28)

$$r_0 = \frac{k \times \overline{P(\text{Cl}_2)}}{R.T} \quad (3.29)$$

donde k es la constante de velocidad (cm/seg) y $\overline{P(\text{Cl}_2)}$ es la presión parcial promedio de cloro dentro del poro equivalente. La constante k está relacionada con la superficie total S_0 y el volumen V a través de la ec. (1.7):

$$k = k' \frac{V}{S_0} = k' \frac{m_0}{\rho \times S_0} \quad (3.30)$$

donde ρ representa la densidad aparente del material. Entonces, a partir de las ecuaciones (3.27-3.30)

$$R_0 = -\frac{1}{m_0} \frac{dm(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{dt} \Big|_0 = \frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\rho} \frac{k \times \overline{P(\text{Cl}_2)}}{R.T} \quad (3.31)$$

La ecuación diferencial que describe el sistema de reacción-difusión del gas en los espacios entre partículas dentro del poro cilíndrico está dada por la ec.(1.8) (§1.1.3). Integrando la solución de dicha ecuación diferencial, dada por la ec.(1.9), obtenemos

$$\overline{P(\text{Cl}_2)} = \frac{1}{L} \int_0^L P(\text{Cl}_2)(x) dx = P_s(\text{Cl}_2) \frac{\tanh \phi}{\phi} = P_s(\text{Cl}_2) \times \varepsilon \quad (3.32)$$

donde ε es el factor de eficacia definido en forma análogo a las reacciones catalíticas, el cual representa la contribución al proceso global de la etapa de difusión en el sólido poroso respecto de la reacción química intrínseca (ver ec. 1.11). Entonces, reemplazando la ec. (3.32) en la (3.31) permite obtener

$$R_0 = -\frac{dm(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{dt \times m_0} = \frac{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{\rho} \frac{k \times P_s(\text{Cl}_2) \times \varepsilon}{R.T} \quad (3.33)$$

Para tener en cuenta la influencia del transporte de masa externo, el flujo molar de cloro (dado por la ec. (1.3), ver §1.1.3) debe ser expresado en unidades compatibles con la ec. (3.32). A partir de la ec (1.3) y considerando que los moles de cloro que atraviesan el área transversal del poro S por

mol de Fe_2O_3 son $3.S.N(Cl_2)$, la pérdida de masa relativa de Fe_2O_3 equivalente a la transferencia de cloro externa podemos expresarla como

$$\frac{3 \times S \times N(Cl_2) M(Fe_2O_3)}{m_0} = \frac{3 \times S \times k_g \times M(Fe_2O_3)}{m_0 \times RT} (P_0(Cl_2) - P_s(Cl_2)) \quad (3.34)$$

donde $P_0(Cl_2)$ representa la presión parcial de cloro en el seno de la fase gaseosa. En el estado estacionario, la ec. (3.33) es igual al segundo miembro de la ec. (3.34). Igualando dichas ecuaciones, podemos expresar la ecuación (3.31) en función del parámetro medible $P_0(Cl_2)$ de acuerdo con

$$R_0 = \frac{\frac{P_0(Cl_2)}{m_0 \times RT}}{\frac{3 \times S \times k_g \times M(Fe_2O_3)}{m_0 \times RT} + \frac{\rho \times RT}{k \times M(Fe_2O_3) \times \varepsilon}} \quad (3.35)$$

Esta ecuación es equivalente a la ec. (1.14), donde la resistencia total Ω tiene dos contribuciones

$$\Omega = \frac{m_0 \times RT}{3 \times S \times k_g \times M(Fe_2O_3)} + \frac{\rho \times RT}{k \times M(Fe_2O_3) \times \varepsilon} \quad (3.36)$$

el primer término representa la resistencia externa Ω_E , que corresponde a la transferencia de masa en el gas, y el segundo término representa la resistencia interna Ω_I , la cual incluye la contribución de la difusión del gas en los macroporos y la reacción química vinculados a través de ε .

A partir de la ecuación (3.35) y dependiendo de la contribución de cada resistencia, la velocidad del proceso global puede estar bajo diferentes regímenes controlantes:

- 1) Cuando el primer término (Ω_E) es mucho mayor que el segundo (Ω_I), es decir la velocidad de transporte de cloro hacia la muestra es mucho menor que la velocidad de la reacción ($k_g \ll k' \varepsilon$), la reacción global transcurre bajo control difusional externo.
- 2) Cuando el segundo término (Ω_I) es mucho mayor que el primero (Ω_E), es decir $k_g \gg k' \varepsilon$, se pueden diferenciar tres casos. a) Si $k' \ll D_{ef}$, de la ec. (1.10, §1.1.3) puede estimarse que $\phi < 0,2$ y entonces $\varepsilon = \tanh \phi / \phi \cong 1$, y la reacción está controlada químicamente. b) Cuando $k' \gg D_{ef}$, de la ec. (1.10, §1.1.3) $\phi > 2$ y $\varepsilon = \tanh \phi / \phi \cong 1/\phi$; para este caso la reacción ocurre bajo fuerte control difusional interno. En este caso R_0 es proporcional a $k' \cdot \phi = (k')^{0,5} \cdot (D_{ef})^{0,5} / L$ por lo que la energía de activación observada es igual a $E_a/2$. c) Las situaciones intermedias, las cuales corresponden a $0,2 < \phi < 2$, representan reacciones que transcurren bajo control mixto.

3.5.2 Aplicación del modelo

Las mediciones termogravimétricas mostradas en las Figuras 3.5, 3.7 y 3.9 permitieron determinar los cambios de masa de la muestra (Fe_2O_3) relativos a la masa inicial de óxido, como función del tiempo. A partir de estos experimentos se calculó R_0 (ec. (3.27)), es decir la velocidad inicial, en función de la temperatura. En la Tabla 3.4 se presentan dichos valores para los experimentos realizados con diferentes masas de muestra inicial (0,4 , 0,6 , 2 y 10 mg).

Tabla 3.4: Velocidad de reacción inicial R_0 (1/seg) para diferentes masa de muestra en función de la temperatura

Velocidad R_0 (1/seg)				
Temperatura (K)	$m_0= 0,4$ mg	$m_0= 0,6$ mg	$m_0= 2$ mg	$m_0= 10$ mg
873	$1,21 \times 10^{-4}$	$5,28 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
898	-	$1,13 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-5}$	-
908	$2,23 \times 10^{-4}$	-	-	-
923	$4,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$
948	$7,65 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-4}$	-	-
973	0,00166	0,00101	$4,54 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-4}$
998	-	0,00154	-	-
1023	-	0,0029	0,00149	$6,6 \times 10^{-4}$
1073	-	-	0,00376	0,00159
1123	-	-	0,00784	0,0029
1223	-	-	0,0198	0,00606

A partir de los valores listados en la Tabla 3.4 y empleando la ecuación (3.35), se puede ajustar la dependencia de la velocidad inicial con la temperatura. Para esto, es necesario determinar algunos parámetros, los cuales están incluidos en la ec. (3.35). El valor de L , ρ y S se determinó por simple medición. El valor del coeficiente de transferencia de masa k_g como función de la temperatura fue previamente calculado a partir de la ecuación (3.14) y presentado en la Tabla 3.2. La densidad aparente de la muestra fue determinada experimentalmente y es igual a $0,51 \text{ gr/cm}^3$. El coeficiente de difusión efectivo de cloro en los espacios vacíos, puede estimarse a partir de la siguiente ecuación

$$D_{ef} = D \frac{E}{\Gamma} \quad (3.37)$$

donde E y Γ son la porosidad y la tortuosidad del medio, respectivamente. Para partículas no consolidadas la tortuosidad puede tomar valores entre 1,5-2,5 mientras que la porosidad calculada

considerando la relación existente entre la densidad experimental y la teórica es $E \approx 0,1$ ($\rho_{\text{teórica}}$ para $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,2 \text{ gr/cm}^3$). Con ayuda de la ec.(3.37) y los valores del coeficiente de difusión binario dados en la Tabla 3.2, el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) estimado es del orden de $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Este valor está en acuerdo con el orden de magnitud esperado para el coeficiente de difusión de un gas en un sólido poroso, sin contribución de la difusión Knudsen [61,62]. En la Tabla 3.5 se presentan los valores de los diferentes parámetros necesarios para ajustar la ec.(3.35).

Tabla 3.5: Parámetros para el ajuste del modelo (ec. 3.35)

Masa inicial m_0 (mg)	L (cm)	ρ (gr/cm^3)	S (cm^2)	D_{ef} (cm^2/seg)	P_0 (Cl_2) (atm)
0,4	0,1	0,51	0,4	0,1	0,35
0,6	0,1				
2	0,1				
10	0,2				

En la Figura 3.12 se presenta el comportamiento experimental para R_0 en función de la temperatura y el correspondiente al obtenido a partir del modelo, donde los parámetros A y E_a se ajustan de la regresión no lineal. La regresión sobre la base del modelo es muy buena. Del conocimiento de k' , puede calcularse el valor de la resistencia externa Ω_E y la resistencia interna Ω_I (ver ec. 3.36), los que se listan en la Tabla 3.6.

De los valores presentados en la Tabla 3.6 es posible evaluar la contribución de cada resistencia en función de la temperatura, pudiendose identificar dos intervalos:

1) Temperaturas menores a 750 °C : en este caso, la resistencia externa Ω_E es despreciable frente a la resistencia interna Ω_I (es decir $k_g \gg k'\epsilon$). Teniendo en cuenta que la resistencia interna asocia la difusión en los espacios entre las partículas con la reacción química a través del factor de efectividad, es posible determinar la contribución de cada uno de estos procesos. Si los valores del módulo de Thiele ϕ calculados son aproximadamente menores a 0,4, tal que la efectividad $\epsilon = \tanh \phi / \phi \approx 1$, entonces la reacción ocurre bajo **régimen químico** (la resistencia difusional del gas en el sólido es despreciable y la $P(\text{Cl}_2) = P_S(\text{Cl}_2) = P_0(\text{Cl}_2)$). En este caso, la ecuación (3.35) se reduce a la siguiente expresión

$$R_0 = \frac{P_0(\text{Cl}_2)}{\frac{\rho \times RT}{k \times M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}} \quad (3.38)$$

la cual puede ser utilizada para ajustar los datos experimentales a temperaturas menores a 750 °C. Por lo tanto, y en acuerdo con lo derivado del ajuste de los datos experimentales con modelos geométricos (§3.4), puede concluirse que la reacción transcurre bajo **régimen químico** para temperaturas entre 600 y 750 °C.

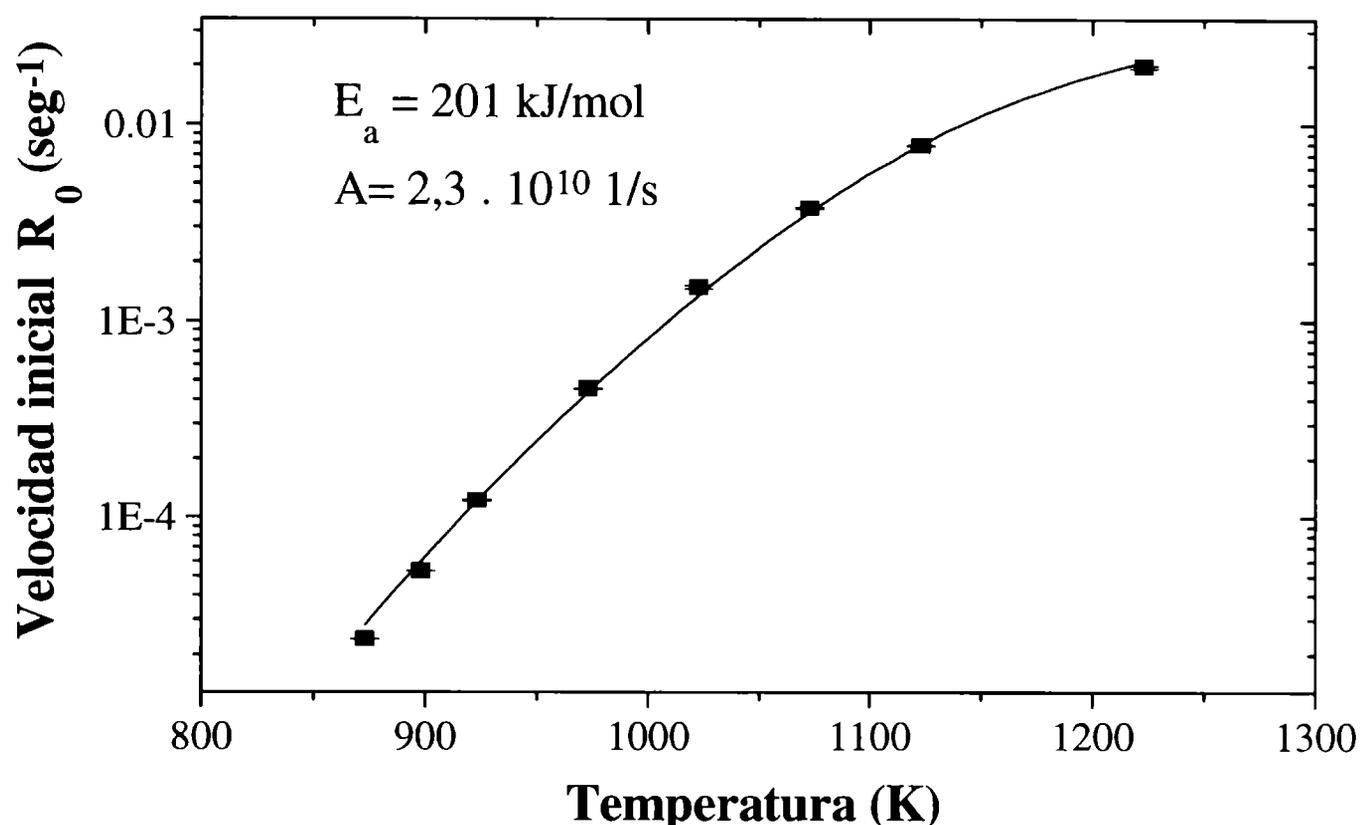


Figura 3.12: Ajuste del modelo para las velocidades experimentales obtenidas con 2 mg de muestra.

Tabla 3.6: Valores calculados para la resistencia externa, módulo de Thiele y resistencia interna.

Temperatura (K)	Ω_E (atm/seg)	k' (1/s)	Módulo de Thiele ϕ	$\varepsilon = \tanh \phi / \phi$	Ω_I (atm/seg)
873 (600 °C)	6,9	0.019	0,044	$\cong 1$	12009
973 (700 °C)	6,5	0,33	0,18	$\cong 1$	771
1023 (750 °C)	6,3	1,1	0,33	0,97	251
1073 (800 °C)	6,1	3,4	0,58	0,90	92
1123 (850 °C)	5,9	9,3	0,96	0,77	41
1223 (950 °C)	5,6	55	2,3	0,43	13

2) Temperaturas mayores a 750 °C: la resistencia interna Ω_I es mayor que la externa Ω_E hasta 900 °C, pero esta última no es despreciable y su importancia relativa se incrementa con la temperatura. Por lo tanto, a partir de 800 °C (ver Tabla 3.6) existe un aporte de la difusión del gas en la película gaseosa que rodea la muestra sólida ($\cong 6\%$ de la resistencia total).

En cuanto a la resistencia interna, a partir de los valores mostrados en la Tabla 3.6 puede observarse que el módulo de Thiele toma valores en el rango para el cual (§3.5.1) la difusión en el sólido presenta cierta resistencia a la reacción global, y el proceso transcurre bajo **control mixto**. Por último, considerando que la transferencia de masa externa también opone una resistencia a la reacción, podemos concluir que el proceso transcurre bajo **control mixto afectado por la transferencia de masa en el gas**.

Estos resultados son coincidentes con el estudio experimental, donde se mostró que la contribución relativa de la transferencia de masa en el gas se incrementa con la temperatura ($> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) y afecta la velocidad (§3.3.1 y Figura 3.7). Además, para una masa de muestra constante, un aumento de la temperatura se traduce en una disminución relativa de la resistencia química respecto de la difusional en los poros (ver Figura 3.7).

3.5.3 Comportamiento para diferentes masas

Consideraremos ahora el comportamiento de la velocidad inicial en el intervalo de temperatura entre 600 y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes masas de muestra. Fue demostrado previamente (§3.5.2) que para estas condiciones experimentales la reacción transcurre bajo control químico. Sin embargo, los experimentos también mostraron que reduciendo la masa de la muestra, la velocidad (definida a partir de la ec. 3.13) aumenta y no se mantiene constante como se espera para control químico. Para analizar esta aparente contradicción, es necesario analizar el conjunto de mediciones experimentales.

En la Figura 3.13 se presenta la gráfica del logaritmo de la velocidad inicial versus $1/T$ (definida según la ec. (3.27)) para diferentes masas de muestra. Puede observarse que en el intervalo de temperatura entre 600 y $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde para $m_{0i} = 2\text{ mg}$ el control es químico, las curvas para las diferentes masas son paralelas, tal como ocurre con las gráficas análogas de $\ln t$ versus $1/T$ mostradas en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.9.

Para interpretar este comportamiento emplearemos la Figura 3.14 en la que se presentan las curvas teóricas de Arrhenius esperadas para una reacción realizada con diferentes masas de muestra (formada por polvos no compactados) [62,63]. A partir de esta gráfica general, podemos determinar que el paralelismo de las curvas con diferentes masas es posible sólo en dos situaciones: a) para el régimen controlado por la transferencia de masa externa (zona III) ; o b) para un intervalo de temperatura tan pequeño, que las curvas “sugieren un paralelismo”.

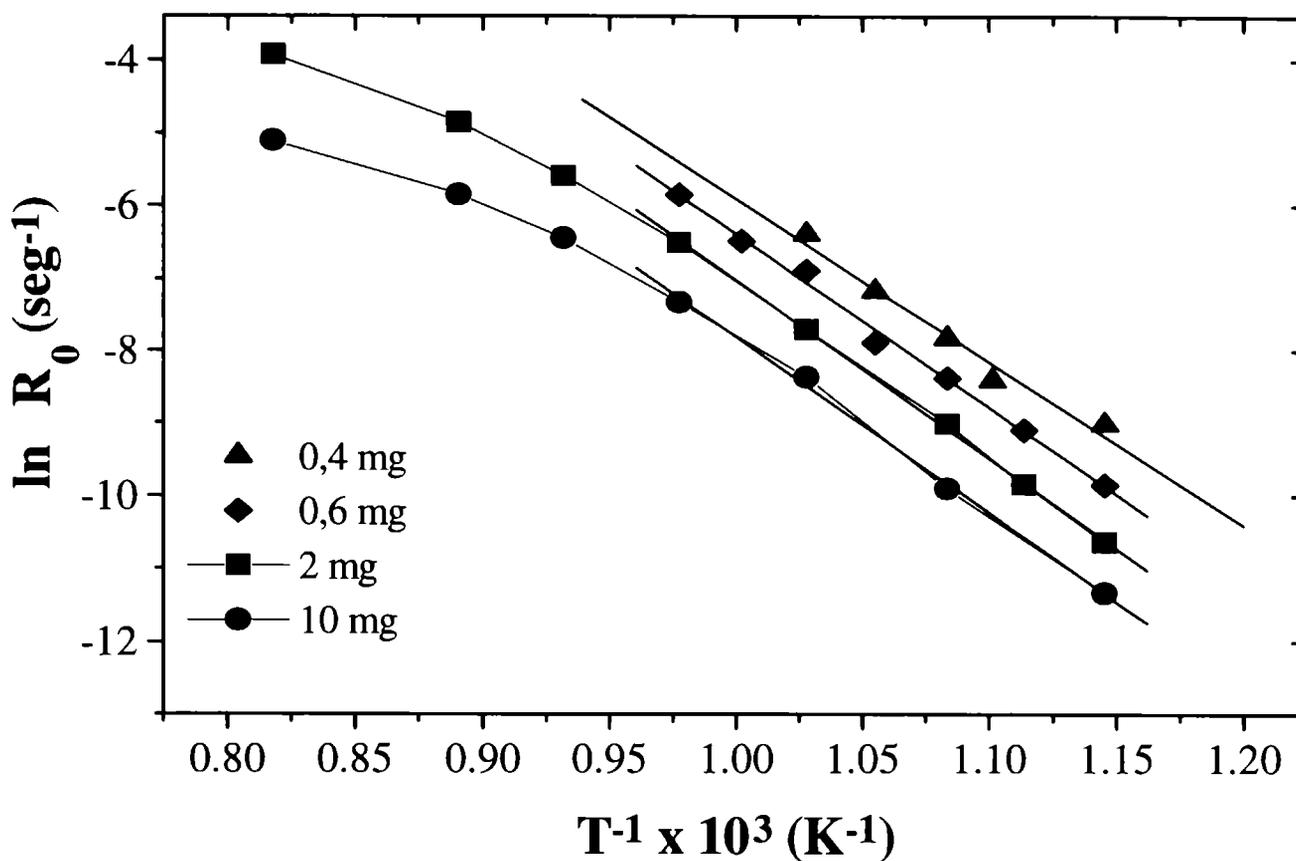


Figura 3.13: Velocidades de reacción inicial R_0 para diferentes masas de muestra en función de la temperatura.

La situación a) es descartada ya que, de acuerdo con el modelo desarrollado aquí, $\Omega_E \ll \Omega_I$ y la E_a (200 kJ/mol) posee un valor suficientemente alto lo cual involucra necesariamente el control por parte de un proceso activado.

Queda por analizar entonces la situación b). El comportamiento general esperado de acuerdo con la Figura 3.14 para régimen químico (zona I), es una única curva para las diferentes masas. Sin embargo, la observación de la Figura 3.13 evidencia que aún reduciendo la temperatura por debajo de 600 °C, la tendencia de las curvas para masas entre 0,4 y 10 mg es mantener el paralelismo. Por lo tanto, aunque el intervalo de temperatura puede ser considerado pequeño (600-750 °C), para estar en una región donde las curvas experimentales son paralelas, la zona correspondiente al régimen químico debería estar lejos (en intervalo de temperatura). Esto no es posible si tenemos en cuenta los valores de energía de activación ($E_a \cong 200$ kJ/mol) y de factor de efectividad ($\epsilon \cong 1$, ver Tabla 3.6) obtenidos para el intervalo de temperatura de interés. Si bien el valor de energía de activación no es concluyente por sí mismo y puede estar asociado a un proceso controlado por la reacción química y por la difusión en los poros; el valor del factor de efectividad demuestra que la resistencia del proceso difusional en el sólido es despreciable.

Por lo tanto, en el intervalo de temperatura entre 600 y 750 °C la velocidad transcurre bajo control químico, como fue demostrado previamente (3.5.2). La posible razón por la cual las curvas

para diferentes masas son paralelas y no son coincidentes, será analizada en lo que sigue, con el único propósito de parametrizar el sistema para predecir la velocidad en otras condiciones experimentales.

3.5.3.1 Parametrización del sistema

La definición de velocidad empleada ($dm/dt \cdot m_0$) supone que el área reactiva es proporcional a la masa, según la ecuación (3.26): $S_0 = m_0 \cdot S_{esp}$. Sin embargo, puede ocurrir que $S_0 < m_0 \cdot S_{esp}$, cuando diferentes zonas del sólido quedan inaccesibles al gas. Esto puede deberse a dos diferentes razones: a) por problemas difusionales (Zona II) [64,65]; o b) en ausencia de restricciones difusionales [66-68], por agrupamiento o aglomeración de partículas en "clusters". Debido a que bajo control químico el gradiente de $p(Cl_2)$ en el poro es cero, suponemos que $S_0 < m_0 \cdot S_{esp}$ debido al caso b).

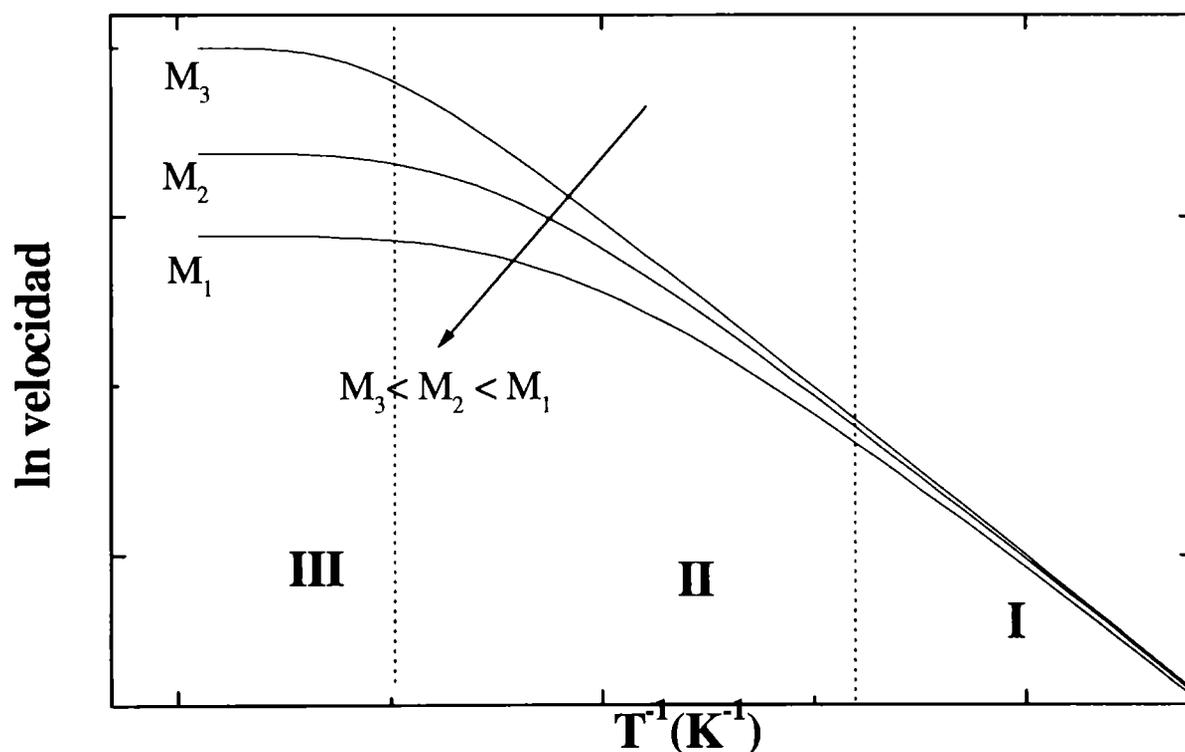


Figura 3.14: Comportamiento típico de Arrhenius para una reacción gas-sólido empleando diferentes masas de muestra.

Una posible expresión que da cuenta de esta desigualdad es

$$S_0 = b \cdot (m_0)^x \quad (3.39)$$

donde b y x (menores a 1) son dos constantes a determinar por ajuste empleando los datos experimentales (ver Tabla 3.4 y la Figura 3.13). A partir de la ec. (3.37), teniendo en cuenta la relación entre el área reactiva y la masa, obtenemos

$$R_0^* = -\frac{dm(Fe_2O_3)}{dt} = \frac{P_0(Cl_2) \times (b \times m_0^x)}{\frac{\rho \times RT}{k' \times M(Fe_2O_3)}} \quad (3.40)$$

donde R_0^* es velocidad expresada en unidades de $mg \cdot seg^{-1}$. El valor de k' es estimado a partir del valor de E_a y A obtenido por ajuste para la curva de 2 mg de muestra (§3.5.2), de donde los valores de las constantes b y x derivados son 0,0458 y 0,5, respectivamente. Por lo tanto, la relación empírica entre el área reactiva y la masa es

$$S_0 = 0,0458 \cdot (m_0)^{0,5} \quad (3.41)$$

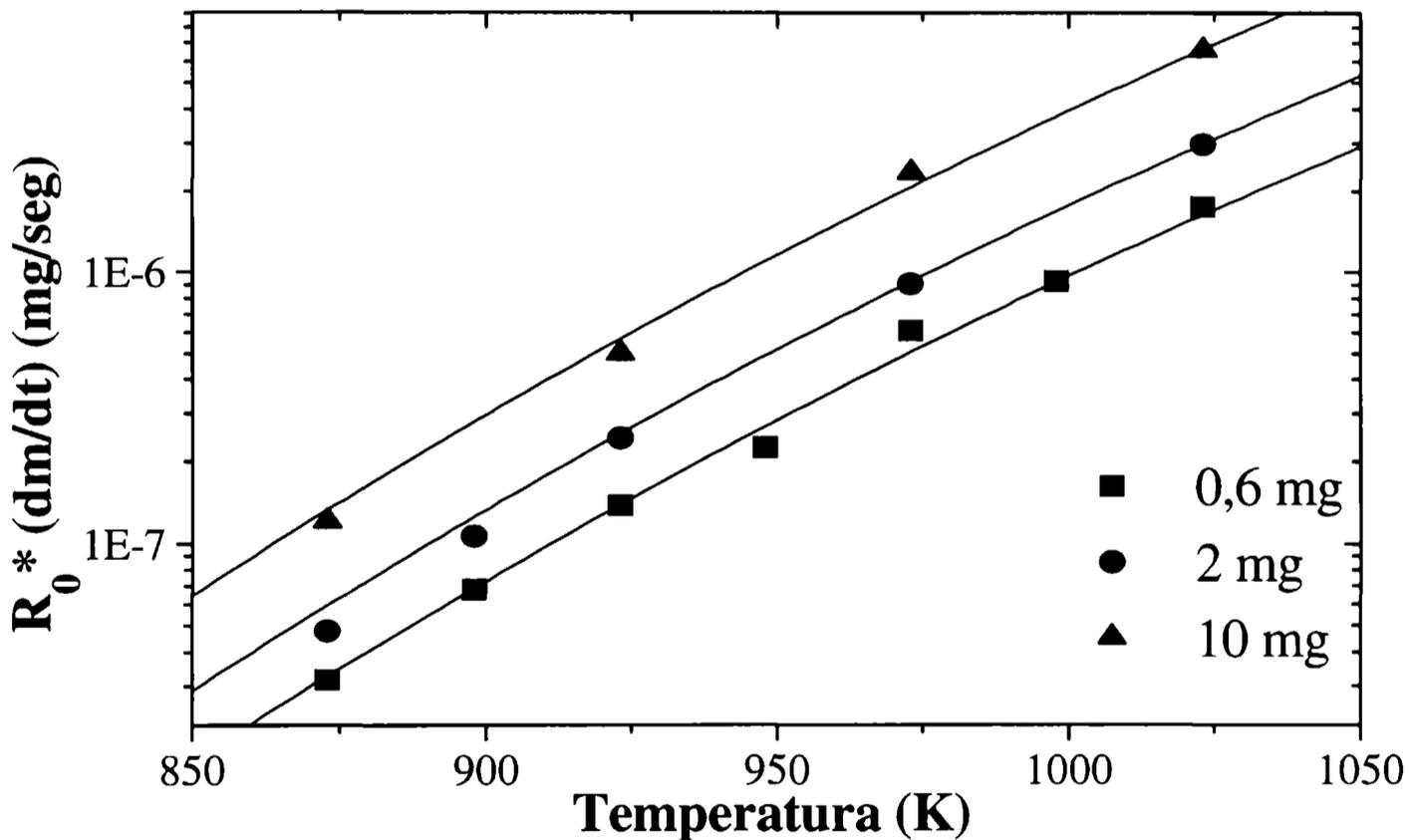


Figura 3.15: Ajuste de las velocidades de reacción inicial a partir de la ec.(3.40) para diferentes masas de muestra en función de la temperatura.

Esta parametrización, de ser representativa, debería permitir la predicción mediante la ec. (3.40) del comportamiento del sistema para otras masas. La comparación entre lo predicho por la ec. (3.40) y los datos experimentales se muestra en la Figura 3.15, para 0,6, 2 y 20 mg de muestra. Allí puede observarse que la parametrización es totalmente adecuada. Esto indica que la disminución

del área reactiva con el aumento de la masa, posiblemente debido a la formación de aglomerados en el sólido o “clusters”, sigue una ley muy sencilla.

3.5.3.2 Análisis de la Energía de activación global

En (§3.5.2) se evaluó la contribución de la reacción química, de la difusión del gas en los poros de la muestra y de la transferencia de masa en el gas, a través del cálculo del factor de efectividad y de la resistencia interna y externa. Otra forma de analizar la contribución de los procesos difusionales y de la reacción química sobre la velocidad de reacción, consiste en determinar la energía de activación asociada a cada proceso relativa a la energía de activación global.

La velocidad inicial R_0^* puede expresarse en función de la masa, en forma análoga a la ec. (3.35), de acuerdo a la ecuación

$$R_0^* = \frac{d\Delta m}{dt} = \frac{a \times m_0}{(1 + c \times m_0)} \quad (3.42)$$

siendo $a = A_a \cdot \exp(-E_{aa}/RT)$ y $c = A_c \cdot \exp(-E_{ac}/RT)$. En estas expresiones, a y c son constantes que dependen de la temperatura en las condiciones de trabajo, y los parámetros de la ecuación de Arrhenius están asociados con procesos globales. De la ecuación (3.42), la energía de activación global estará dada por

$$E_{ag} = \frac{RT^2 d \ln R_0^*}{dT} = E_{aa} - \frac{E_{ac} \times a \times m_0}{(1 + c \times m_0)} \quad (3.43)$$

En consecuencia, deberíamos esperar que si $k' = A' \cdot \exp(-E_a'/RT)$ y $k_g' = A_g \cdot \exp(-E_g'/RT)$, la relación entre la energías de activación globales y las correspondientes a los procesos químico y difusional, dentro del error experimental, esté dada por:

$$E_a' = E_{aa} \quad \text{y} \quad E_{ag} = E_a' - E_g' \quad \text{siendo} \quad E_g' = E_{ac} \cdot a \cdot m_0 / (1 + c \cdot m_0) \quad (3.44)$$

donde E_{aa} y E_g' representa la energía de activación química y la energía de activación difusional (en los poros y en el gas), respectivamente.

A partir de las mediciones termogravimétricas mostradas en las Figuras 3.5, 3.7 y 3.9 es posible calcular R_0^* en función de la temperatura y de la masa de la muestra. Con los valores experimentales de R_0^* , se realizó una regresión no lineal para evaluar los parámetros A_a , A_c , E_{ac} y E_{aa} de la ec.(3.42). En la Figura 3.16 se presenta el comportamiento experimental para R_0^* en

función de la temperatura para diferentes masas (puntos experimentales) y el correspondiente al obtenido a partir de la ec.(3.42). El ajuste obtenido es bueno. Los valores de los parámetros ajustados se listan en la Tabla 3.7. El valor de E_{aa} obtenido está en acuerdo con la estimación previa de la energía de activación bajo control químico (Figura 3.12). De la Tabla 3.7 puede observarse que el factor pre-exponencial A_a , correspondiente al término que representa la contribución de la reacción química, cambia con la masa de la muestra. Podemos entonces considerar, sobre la base de lo expuesto en §3.5.3, que este parámetro tiene en cuenta el cambio del área reactiva con la masa de la muestra.

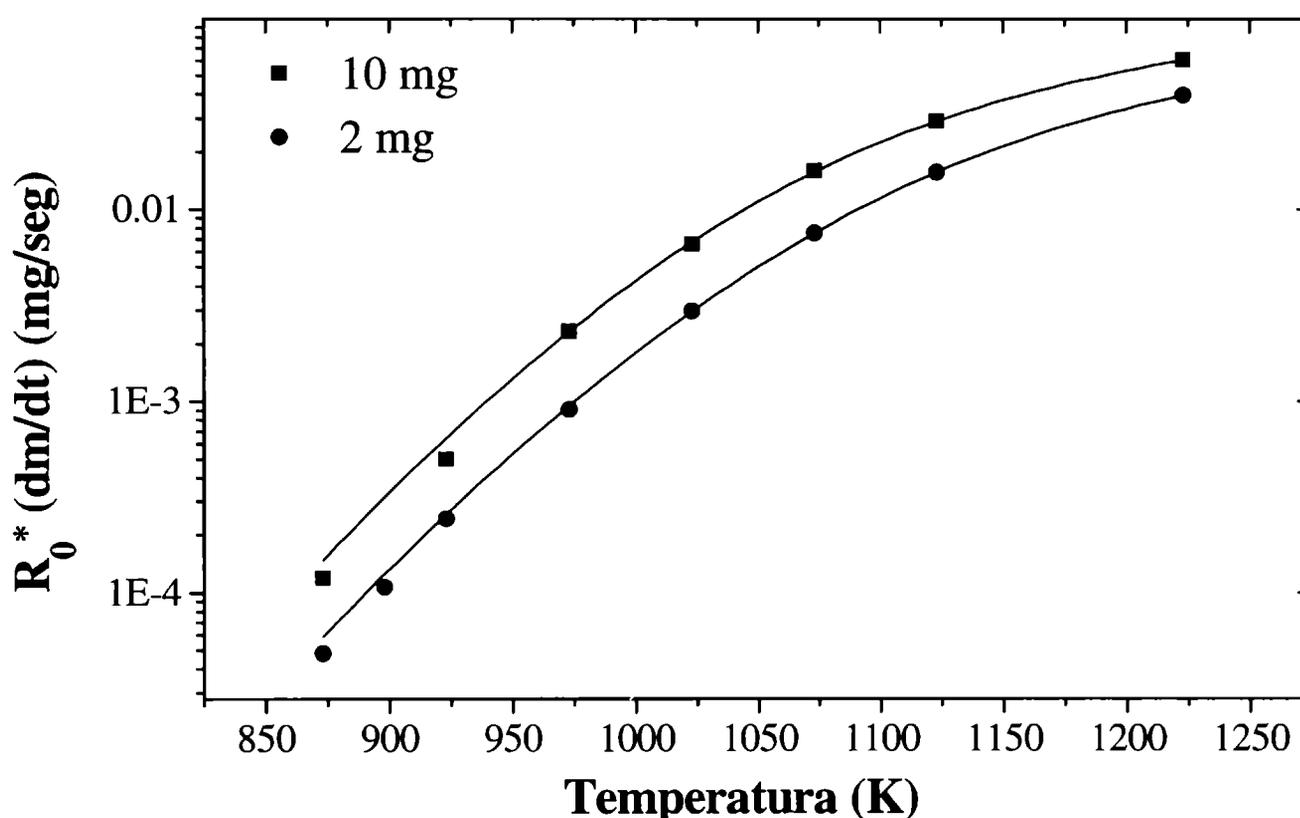


Figura 3.16: Ajuste de la ec.(3.42) para las velocidades experimentales obtenidas con diferentes masas.

A partir de los parámetros obtenidos por regresión no lineal se calculó la energía de activación global E_{ag} para cada masa de muestra. En la Figura 3.17 se presenta el comportamiento experimental (energía de activación promedio en los intervalos de temperatura de trabajo) versus el teórico. El ajuste con las energías de activación calculadas es satisfactorio. Las energías de activación promedio en los distintos intervalos de temperatura se calcularon de acuerdo con la ecuación:

$$\ln \frac{R_0^*(T_1)}{R_0^*(T_2)} = \frac{E_{ag}}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.45)$$

Tabla 3.7: Valores de los parámetros ajustados empleando la ec.(3.42).

Parámetro	$m_0=2 \text{ mg}$	$m_0=10 \text{ mg}$
A_a	$2,8 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$
E_{ac}	$159 \pm 3 \text{ (kJ/mol)}$	$160 \pm 4 \text{ (kJ/mol)}$
A_c	$9,0 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6 \pm 1 \cdot 10^6$
E_{aa}	$215 \pm 5 \text{ (kJ/mol)}$	$214 \pm 5 \text{ (kJ/mol)}$

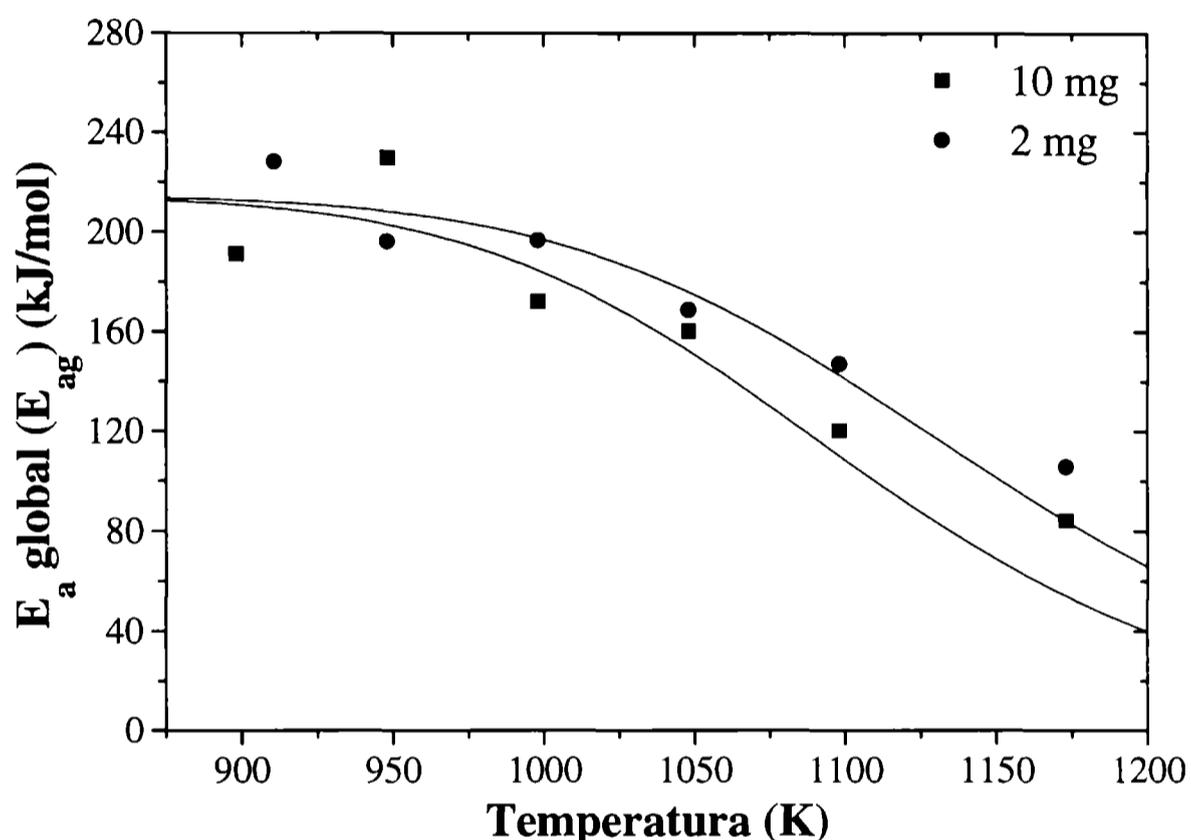


Figura 3.17: Ajuste de las energías de activación globales experimentales a partir de la ec.(3.43) para diferentes masas.

Puede observarse que tanto la energía de activación global como la calculada sobre la base de los valores de a y c , disminuyen con el aumento de la temperatura desde valores cercanos a los 215 kJ/mol a los 50 kJ/mol. En la Tabla 3.8 se listan los valores de E_{ag} y E_g' calculados empleando la ec.(3.46) y el valor de $E_{aa} = 215$ kJ/mol obtenido del ajuste. Es interesante observar que en el intervalo de temperaturas entre 600-750 °C la energía de activación global E_{ag} es aproximadamente constante e igual a 180-215 kJ/mol. Teniendo en cuenta que, dentro del error experimental, el valor de $E_{aa} \cong E_{ag}$ y que el valor de E_g' es bajo, podemos concluir que en dicho intervalo de temperatura la reacción transcurre bajo control químico, con una $E_{aa} \cong 215$ kJ/mol. En el intervalo de temperatura entre 750-950 °C, E_{ag} disminuye progresivamente con el aumento de la temperatura, mientras que el valor de E_g' aumenta. Este comportamiento evidencia un incremento

de la contribución de los procesos difusionales relativos al proceso químico. Además, a cada temperatura, el valor de E_g' es mayor para 10 mg de muestra respecto de 2 mg. Este resultado evidencia que la contribución de los procesos difusionales aumenta con la masa de la muestra.

Tabla 3.8: Valores calculados para la energía de activación global (E_{ag}) y la energía de activación difusional (E_g').

Temperatura (°C)	$m_0= 2 \text{ mg}$		$m_0= 10 \text{ mg}$	
	E_{ag}	E_g'	E_{ag}	E_g'
600	213	2	212	3
650	211	4	208	7
700	205	10	196	19
750	189	26	171	44
800	161	54	133	82
850	123	92	89	126
900	84	131	54	161
950	53	162	30	185

3.6 CONCLUSIONES

El estudio presentado en este capítulo permite determinar la ecuación de velocidad de la reacción de cloración de Fe_2O_3 en el rango de temperatura comprendido entre 600 y 950 °C. Fue posible mostrar que la reacción de cloración se inicia aproximadamente a los 600 °C y evoluciona disminuyendo continuamente la masa debido a la formación de productos gaseosos.

Los resultados experimentales obtenidos fueron adecuadamente representados por un modelo matemático, desarrollado *ad hoc*, el cual permite cuantificar la contribución de la resistencia difusional (interna y externa) y química, determinar la energía de activación asociada a cada proceso y predecir los valores de velocidad para otras condiciones experimentales.

Teniendo en cuenta el comportamiento experimental y los cálculos realizados a partir del modelo propuesto, podemos concluir que para temperaturas menores a 750 °C, la cloración de Fe_2O_3 transcurre bajo control químico con una energía de activación de 200 kJ/mol. Para temperaturas entre 750 y 950 °C, la resistencia a la difusión del gas en los espacios entre partículas comienza a ser más importante en relación a la resistencia química. Además, a medida que la temperatura aumenta, la resistencia a la transferencia de masa en el gas se incrementa paulatinamente. Por lo tanto el régimen controlante del proceso entre 750 y 950 °C, corresponde a control mixto afectado por la transferencia de masa en el gas.

CAPITULO 4

CLORACION DE LA MEZCLA HEMATITA-TITANIA

CAPITULO 4

CLORACION DE LA MEZCLA HEMATITA-TITANIA

En la primer parte de este capítulo se presentan los resultados experimentales sobre la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, a partir de los cuales se determinará la energía de activación del proceso y los regímenes controlantes de la velocidad. En la segunda parte se presentan los análisis realizados utilizando las técnicas de XRD y SEM sobre diferentes residuos sólidos y su correlación con las posibles interacciones que ocurren en el sistema, conjuntamente con la interpretación de los resultados. En la parte final se presentan las conclusiones.

4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS SOBRE LA CLORACIÓN DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

A pesar de la importancia tecnológica que presenta la cloración de óxidos de Fe y Ti, en la literatura se encuentran pocos estudios sobre estas reacciones. La reacción de cloración de Fe_2O_3 , si bien fue investigada por diferentes autores [20,57,58] (§3.1), los estudios se centraron en aspectos básicos como la reactividad del óxido frente al cloro y no en el mecanismo o la cinética intrínseca de la reacción. Por otro lado, no se encuentran en la literatura estudios sobre la cloración de TiO_2 y la cloración de mezclas de óxidos puros, como $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Sin embargo, se han realizado algunos trabajos sobre la reacción entre TiO_2 [8,12,69,70], FeO [57,59,71] y Fe_2O_3 [57-59,71] con diferentes agentes clorantes como COCl_2 , mezclas $\text{CO} + \text{Cl}_2$ y CCl_4 , los cuales fueron solo fenomenológicos y no analizaron el mecanismo de la reacción.

Considerando la escasa información disponible en la literatura, surge que para profundizar en la comprensión del mecanismo de la carbocloración de TiO_2 en presencia de Fe_2O_3 , es necesario realizar previamente investigaciones acerca de la reactividad frente al cloro de la mezcla de óxidos.

4.1.1 La cloración de Fe_2O_3 - TiO_2 y la termogravimetría

La evolución de la reacción de cloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 será monitoreada a partir de las mediciones termogravimétricas, las cuales permiten cuantificar los cambios de masa globales. La masa total inicial de la muestra (M_i) está dada por

$$M_i = m_0 (Fe_2O_3) + m_0 (TiO_2)$$

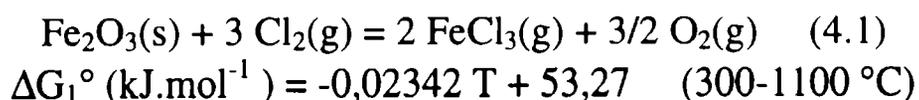
donde $m_0 (Fe_2O_3)$ y $m_0 (TiO_2)$ son las masas iniciales de hematita y titania, respectivamente, mientras que el cambio de masa total que experimenta la muestra como consecuencia de la reacción es

$$\Delta M = \Delta m (Fe_2O_3) + \Delta m (TiO_2)$$

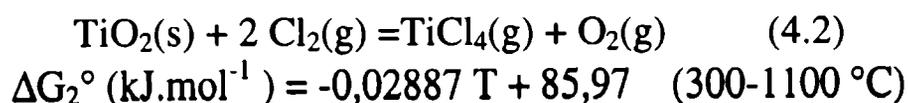
No es posible plantear en forma sencilla la relación entre $\Delta m(\text{óxido})$ y ΔM , ya que la estequiometría de la cloración de la mezcla no es conocida. Por esta razón, y debido a que en ciertas condiciones experimentales la reacción involucra exclusivamente la cloración de Fe_2O_3 , resulta adecuado para el análisis representar la velocidad de reacción como $\Delta M / m_0 (Fe_2O_3)$.

4.1.2 Análisis Termodinámico

Para analizar el comportamiento termodinámico de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 en flujo de cloro gaseoso, podemos considerar que Fe_2O_3 y TiO_2 reaccionan con cloro formando los respectivos cloruros. En relación al Fe_2O_3 , se mencionó en el capítulo 3 (§3.2) que durante la cloración de hematita pueden formarse diferentes cloruros de hierro gaseosos: $FeCl_2(g)$, $Fe_2Cl_4(g)$, $FeCl_3(g)$ y $Fe_2Cl_6(g)$, mientras que la formación de cloruros sólidos y líquidos es improbable. Las reacciones posibles fueron representadas por las ecuaciones (3.1) a (3.8) (capítulo 3, §3.2), siendo más favorable la siguiente reacción:



Por otro lado, el TiO_2 reacciona con cloro formando $TiCl_4(g)$ como único producto gaseoso posible [8,12,69,70], de acuerdo a la reacción



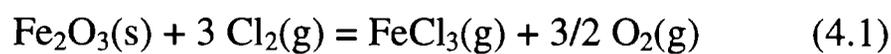
Para determinar la composición de la fase gaseosa y la cantidad de la fase condensada en el equilibrio, los cálculos termodinámicos se desarrollaron considerando todas las reacciones posibles (ec. 3.1-3.8 en §3.2 y ec.4.2). En particular, la formación de fases condensadas (ec. 3.5-3.8, §3.2) fueron incluidas en el análisis. Los datos empleados para determinar la composición de equilibrio a las diferentes temperaturas fueron: presión total = 1.013×10^2 kPa; intervalo de temperatura= 600-950°C; especies químicas: Ar(g), Cl₂(g), FeCl₃(g), Fe₂Cl₆(g), FeCl₂(g), Fe₂Cl₄(g), FeCl₂(s), FeCl₂(l), FeCl₃(s), FeCl₃(l), TiCl₄(g), O₂(g), Fe₂O₃(s), y TiO₂(s). La relación molar de TiO₂(s), Fe₂O₃(s), Cl₂(g) y Ar(g) es 1 : 0,214: 1: 2, respectivamente, la cual corresponde a las siguientes condiciones experimentales: p(Cl₂)=35 kPa y 2 mg de muestra. Si bien los cálculos termodinámicos son estrictamente válidos para sistemas cerrados, son una buena aproximación para sistemas dinámicos. Esta suposición está basada en el hecho de que la interacción entre la fase gaseosa y sólida ocurre en una capa pseudo-estanca cercana a la superficie del sólido. Los datos de entrada y los resultados de los cálculos termodinámicos obtenidos a cada temperatura se listan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 : Composición de equilibrio calculada a 600, 750 y 950 °C, para una presión total de 101,3 kPa y P(Cl₂) =35 kPa.

		600 °C	750 °C	950 °C
Componentes de la fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)
Ar	1,28	74,60	74,35	73,30
Cl ₂	0,45	24,79	22,67	15,81
FeCl ₃	-	0,315	1,64	5,61
O ₂	-	0,269	1,29	4,68
FeCl ₂	-	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-1}$
Fe ₂ Cl ₆	-	$2,2 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Fe ₂ Cl ₄	-	$1,5 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-3}$
TiCl ₄	-	$5,7 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$
Componentes de la fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)
FeCl ₂ (l) y (s)	-	-	-	-
FeCl ₃ (l) y (s)	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (s)	0,214	0,210	0,199	0,159
TiO ₂ (s)	1	1	0,99	0,99

El análisis termodinámico muestra que la cloración de la mezcla hematita-titania a temperaturas menores a 750 °C, produce principalmente $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. La cloración de TiO_2 es prácticamente despreciable. Por otro lado, para temperaturas mayores a 750 °C la reactividad del Fe_2O_3 aumenta, siendo los productos de reacción obtenidos principalmente $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, con menores cantidades de $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ y $\text{FeCl}_2(\text{g})$. Para el TiO_2 la reactividad también es mayor y permite la formación de $\text{TiCl}_4(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.

Por lo tanto, la hematita y la titania reaccionan con cloro para formar FeCl_3 , Fe_2Cl_6 y TiCl_4 , los cuales son gases dentro del intervalo de temperatura investigado en este estudio. Entonces, las principales reacciones resperadas para Fe_2O_3 y TiO_2 en presencia de cloro gaseoso pueden ser representadas por:



4.1.3 Resultados preliminares: reactividad del sistema

Para analizar la reactividad de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 frente al cloro, fueron desarrolladas dos mediciones termogravimétricas no-isotérmicas entre 300-950 °C: una empleando Fe_2O_3 y otra la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 . Los cambios de masa que ocurren durante la reacción (relativos a la masa total de la muestra) se presentan en la Figura 4.1. Las condiciones experimentales empleadas fueron: caudal de gas (Ar-Cl_2) = 2,1 l/h (CNPT), $p(\text{Cl}_2)$ = 35 kPa y velocidad de calentamiento de 2.7 °C/ min. (§2.1.1.4). La curva “a” corresponde a la cloración de Fe_2O_3 puro, mientras que la curva “b” representa la evolución de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3(30\%)\text{-TiO}_2$.

La pérdida de masa debida a la cloración de Fe_2O_3 (curva “a”) es claramente observable desde 600 °C y evoluciona con pérdida continua de masa (§3.3.1). Por otro lado, la curva “b” obtenida durante la cloración de Fe_2O_3 - TiO_2 , muestra dos porciones diferenciables. La primera parte, coincide con la curva obtenida para la cloración de Fe_2O_3 puro. La segunda parte, correspondiente a temperaturas altas, presenta un cambio relativo de masa lento. Un simple balance de masa realizado en la primera zona, muestra que un 30 % m/m de la muestra ha reaccionado rápidamente. Esta fracción puede adjudicarse a la cloración de Fe_2O_3 , lo cual es compatible con el porcentaje de hematita presente en la muestra de partida (30 % m/m) y con la menor reactividad del TiO_2 frente al cloro observada previamente (ver §3.3.1). Por lo tanto, la segunda etapa está asociada a la cloración del TiO_2 presente en la muestra.

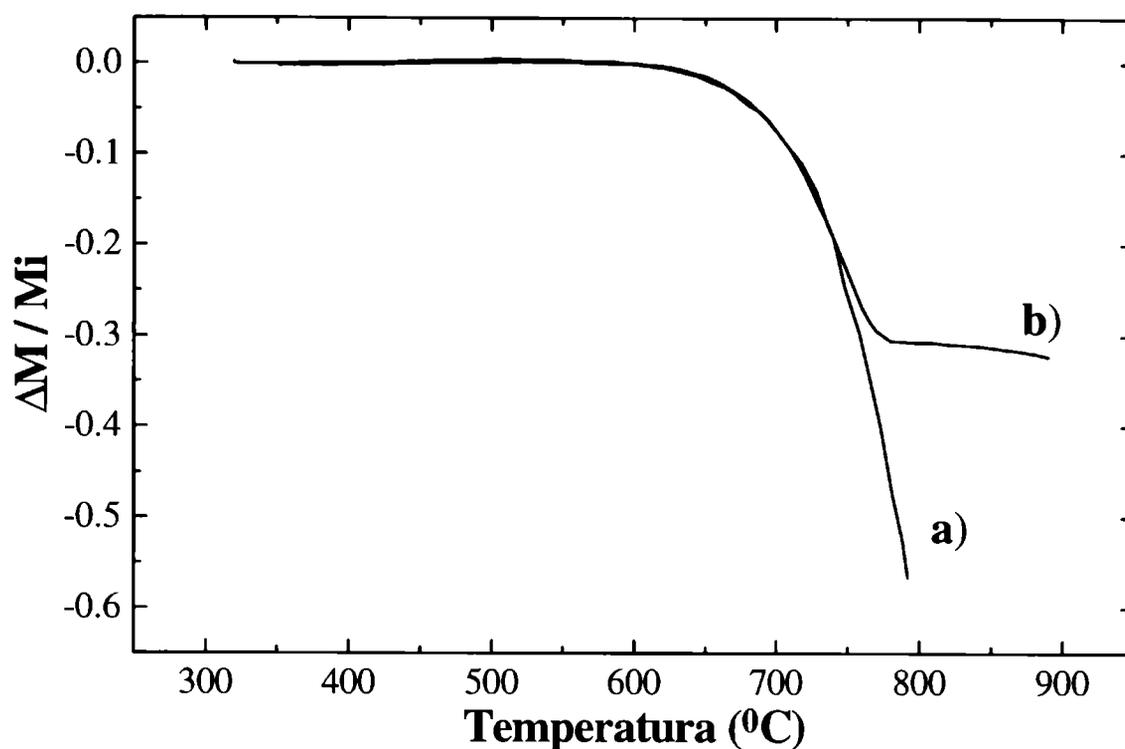


Figura 4.1: Curvas termogravimétricas no-isotérmicas para la cloración de Fe_2O_3 a) y de la mezcla Fe_2O_3 (30 % m/m)- TiO_2 b).

Para completar el análisis, en la Tabla 4.2 se muestran las velocidades ($\text{mg}\cdot\text{seg}^{-1}$) obtenidas durante la cloración isotérmica de TiO_2 y Fe_2O_3 . La velocidad de cloración de Fe_2O_3 es dos órdenes de magnitud mayor que la cloración de TiO_2 . Los valores de velocidad observados concuerdan con la baja reactividad del TiO_2 frente al cloro respecto del Fe_2O_3 , tal como se desprende del análisis termodinámico (§4.1.2). Esta información evidencia que la pérdida de masa durante la cloración de Fe_2O_3 - TiO_2 en el intervalo de 600-750 °C, es debida como primera aproximación, principalmente a la reacción entre Fe_2O_3 y $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Tabla 4.2: Velocidades de cloración ($\text{mg} \cdot \text{seg}^{-1}$) para Fe_2O_3 y TiO_2 como función de la temperatura para 40 mg de muestra

Temperatura (°C)	Fe_2O_3	TiO_2
650	$5,7 \cdot 10^{-4}$	-
750	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
850	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
950	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$

En lo que sigue del capítulo, la reacción de cloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 (C1, §2.3) será estudiada por medio de un importante número de mediciones isotérmicas. Parte de los resultados obtenidos esclarecen la diferencia de reactividad del Fe_2O_3 respecto del TiO_2 observada a diferentes temperaturas en las mediciones no-isotérmicas.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

4.2.1 Procedimiento Experimental

Durante el desarrollo de las experiencias termogravimétricas fueron utilizados dos diferentes procedimientos experimentales. En el primero de ellos, ya descrito (§2.1.1.4), la muestra colocada en el crisol de cuarzo fue calentada 1 h a la temperatura de reacción en flujo de argón. En el segundo procedimiento, las muestras fueron pre-calentadas y mantenidas en flujo de argón a 950 °C durante 11 h o 60 h. Luego, el sistema fue enfriado a la temperatura a la cual la reacción de cloración se desea estudiar. A continuación de uno u otro procedimiento, se introduce el cloro y se miden los cambios de masa que experimenta la muestra.

En todos los experimentos, la reacción de cloración fue detenida a diferentes conversiones y se obtuvieron los difractogramas de rayos X de polvos. Conjuntamente, se realizaron observaciones por SEM para caracterizar la microestructura asociada a cada fase. Los resultados se tabularon analizando las fases presentes en los residuos en función de la conversión y tiempo de reacción. El tiempo fue medido a partir del instante en que el cloro se pone en contacto con la muestra.

4.2.2. CINETICA DE LA CLORACIÓN DE LA MEZCLA $Fe_2O_3-TiO_2$

4.2.2.1 Efecto de la profundidad del lecho de reacción

Para analizar el rol de la difusión de las especies gaseosas en los poros de la muestra, fueron realizados experimentos termogravimétricos empleando diferentes masas de muestra para la cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ y comparados con los obtenidos para la cloración de Fe_2O_3 (empleando el procedimiento estándar). A los efectos de eliminar la contribución de la transferencia de masa externa sobre la velocidad de reacción y de acuerdo con lo mencionado anteriormente (§3.3.1), las mediciones se desarrollaron empleando un caudal de gas $Ar-Cl_2 = 4,55$ l/h y una $p(Cl_2) = 35$ kPa a 750 °C. En la Figura 4.2 se muestran las curvas correspondientes a la cloración de 2 y 20 mg de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ a 750 °C (curvas “a” y “c”, respectivamente). En la misma figura, se presentan las curvas correspondientes a la cloración de 2 y 40 mg Fe_2O_3 (curvas “b” y “d”). Las curvas “a” y “c” se obtuvieron realizando los experimentos a espesor de muestra constante (equivalente al de muestras de 2 mg de Fe_2O_3), mientras que las curvas “b” y “c” se obtuvieron empleando un espesor de muestra variable (equivalente a muestras de 40 y

20 mg de Fe_2O_3 , respectivamente). A esta temperatura, la reacción de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ involucra principalmente la cloración de Fe_2O_3 (§4.1.2) y el TiO_2 se comporta como un material inerte.

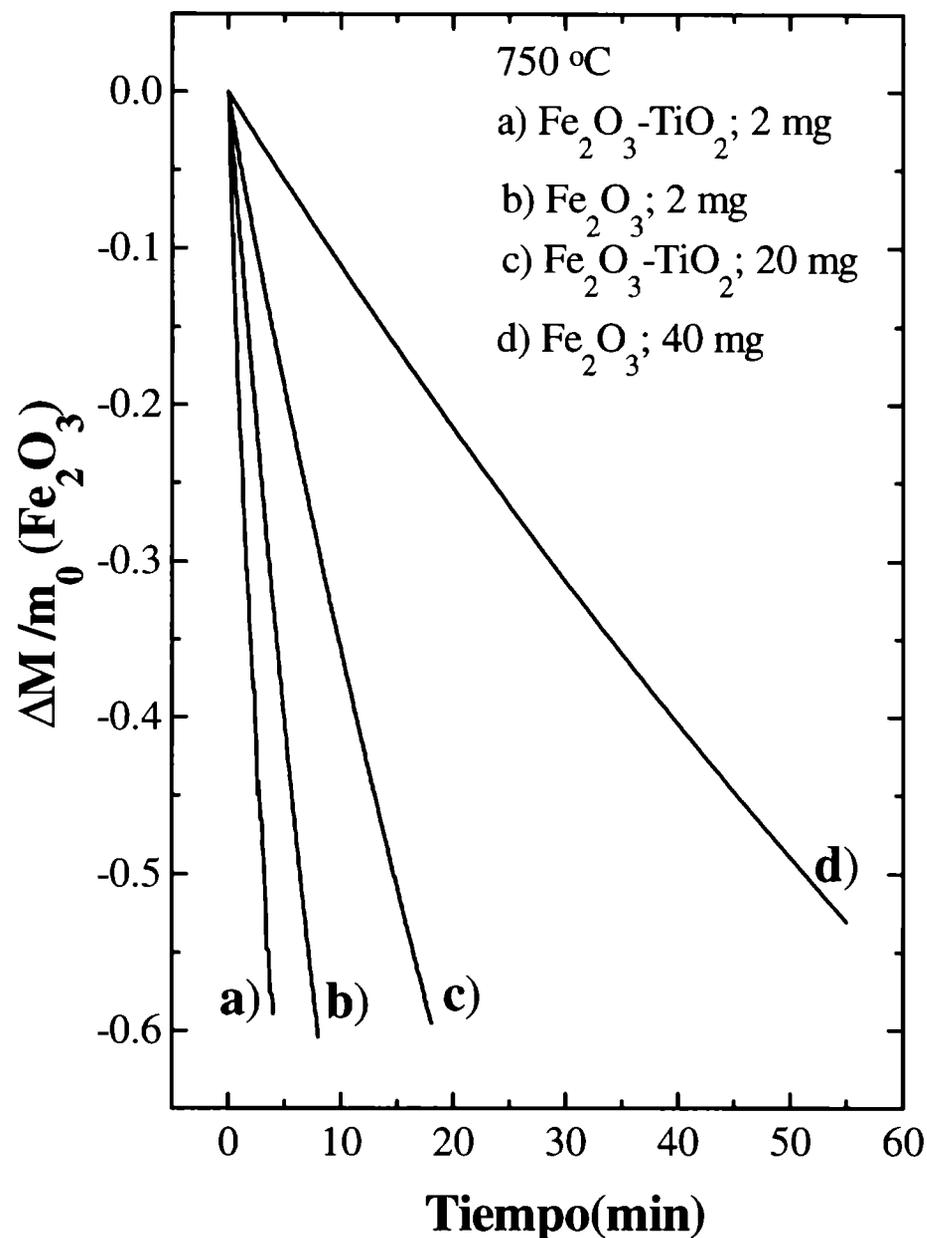


Figura 4.2: Efecto de la masa de la muestra sobre la velocidad de cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (curvas “a” y “c”) y de Fe_2O_3 (curvas “b” y “d”).

Puede observarse de la Figura 4.2 que hay una diferencia en el tiempo de reacción para cada experimento. Las velocidades de cloración para 2 mg y 40 mg de Fe_2O_3 son menores que las correspondientes a 0,6 y 6 mg de Fe_2O_3 mezclado con TiO_2 , respectivamente (curvas “a” y “c”). Además, la velocidad de cloración de 6 mg de Fe_2O_3 mezclado con TiO_2 es menor que la obtenida para 2 mg de Fe_2O_3 . Estos resultados evidencian que la velocidad de reacción disminuye con el aumento de la masa, aún para las muestras que tienen la misma profundidad de lecho (2 mg de Fe_2O_3 y 2 mg de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$). Para esta situación e iguales condiciones experimentales, fue demostrado para la cloración de Fe_2O_3 (§3.3.4) que la modificación de la velocidad de reacción con el cambio de la masa del sólido no es debida a diferentes contribuciones difusionales

en el lecho de reacción. Para completar la caracterización, a continuación analizaremos el efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

4.2.2.2 Efecto de la Temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, se realizaron un conjunto de experimentos termogravimétricos variando la temperatura en el rango de 600 a 950 °C aplicando el procedimiento estándar. En la Figura 4.3 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas para la cloración de 2 mg de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. A partir de dicha figura, puede notarse que existe una clara correlación entre la velocidad de reacción y la temperatura. En todos los casos, la velocidad global de la cloración se incrementa significativamente con la temperatura. Sin embargo, el efecto es menos importante para temperaturas mayores a 750 °C, tal como fue observado en la cloración de Fe_2O_3 puro (§3.3.3).

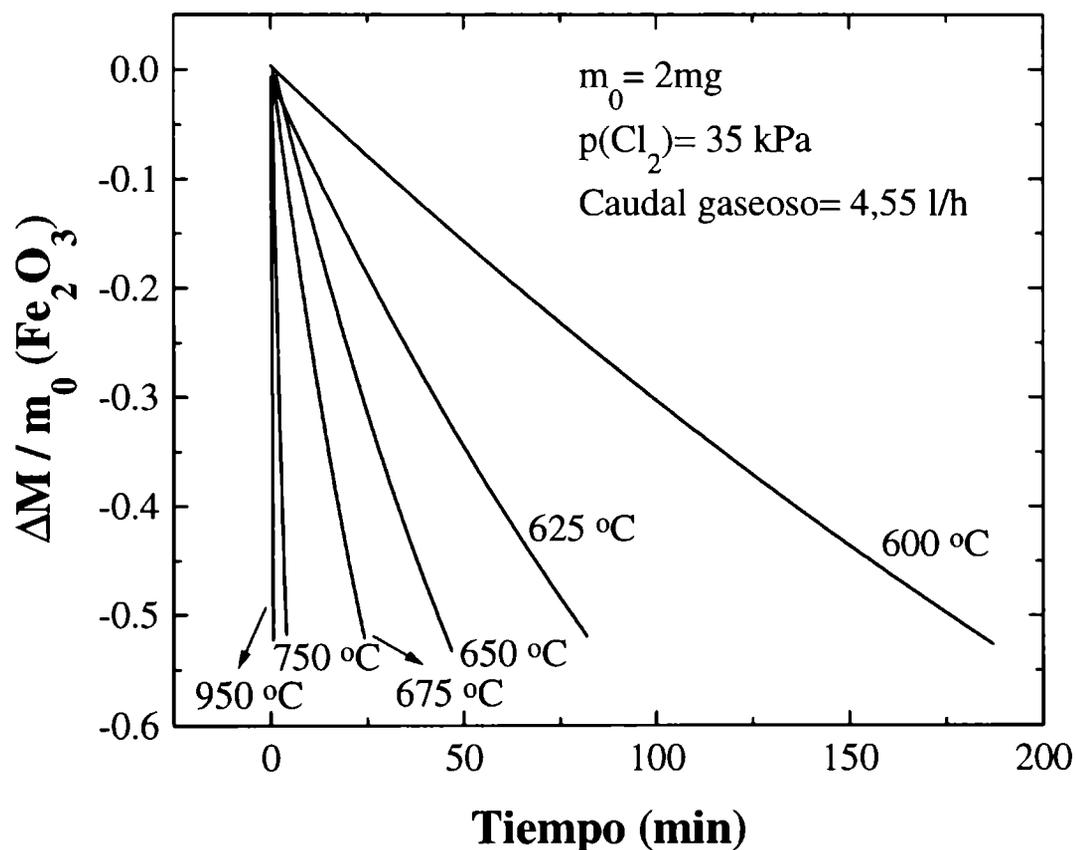


Figura 4.3: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración de 2 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Considerando el importante efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción a temperaturas menores que 750 °C y que la influencia de la transferencia de masa convectiva es poco significativa en el rango 600-750 °C, se espera un elevado valor de energía de activación (E_a). Como fue explicado previamente (§1.1.4), aún sin conocer la función $G(\alpha)$ puede obtenerse la

energía de activación graficando el $\ln t_{\alpha}$ a una dada conversión en función de $1/T$. En la Figura 4.4 se presenta dicha gráfica para la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (curva "a") para $\alpha=0,3$ y las restantes condiciones experimentales constantes. Con el propósito de comparación, se muestra también la gráfica obtenida para la cloración de Fe_2O_3 (ver §3.3.3) (curva "b"). En la Figura 4.5 se presenta el gráfico $\ln t_{\alpha}$ en función de $1/T$ para varias conversiones ($\alpha=0,2\text{-}0,6$), en donde se observa que el comportamiento es el mismo a diferentes grados de reacción. Las curvas de la Figura 4.5 son prácticamente paralelas (igual E_a aparente), lo cual significa que no hay cambios en el camino de reacción a medida que ésta progresa. Por esta razón, la curva obtenida para $\alpha=0.3$ (Figura 4.4) será utilizada para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, considerando que las conclusiones son válidas para todas las conversiones.

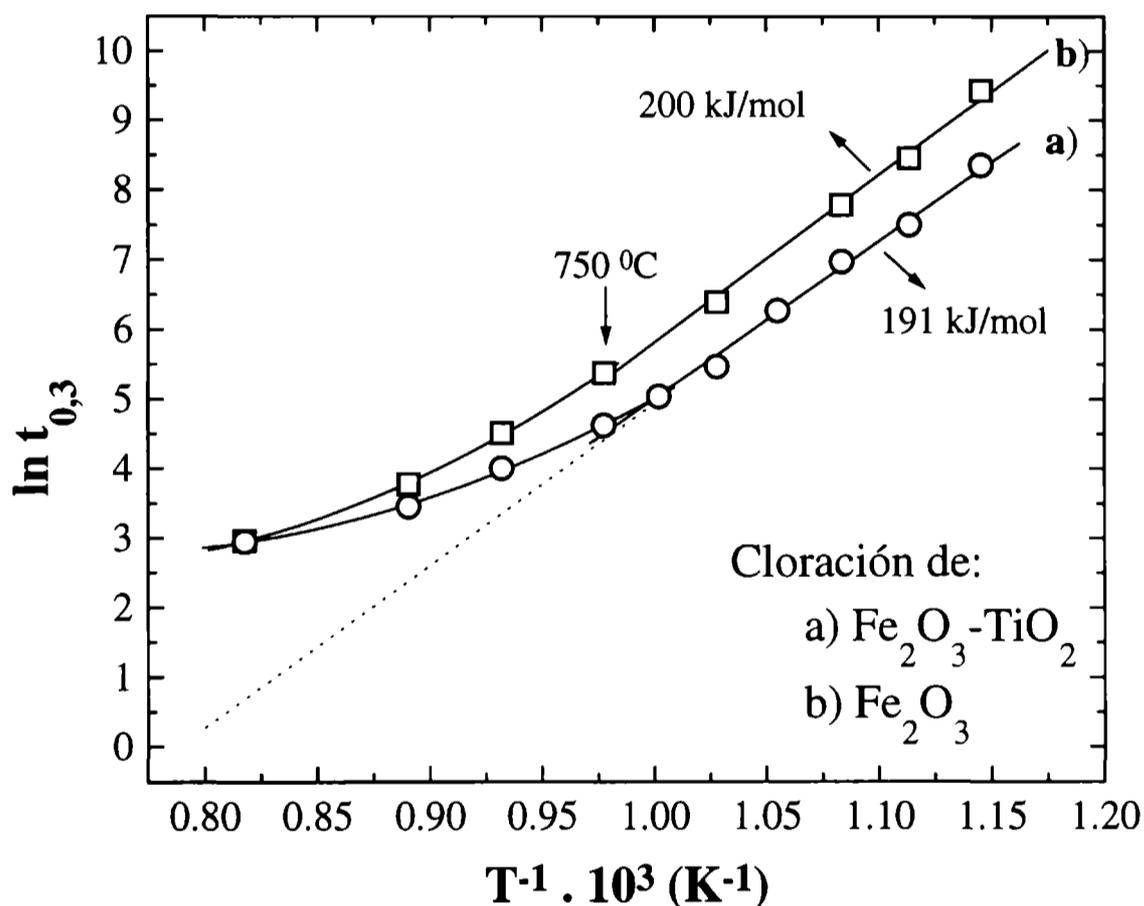


Figura 4.4: Gráfica de $\ln t$ versus T^{-1} . Curva "a": 2 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; curva "b": 2 mg de Fe_2O_3 para 0.3 de conversión.

Para la curva "a" (Figura 4.4) se observa una buena correlación de los datos experimentales entre 600 y 750 °C, como es indicada en el gráfico por la línea recta. En este intervalo de temperatura, como fuera mostrado en §4.1.2 y §4.1.3, la reacción de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ corresponde a la cloración de Fe_2O_3 . La energía de activación en esta región es 191 kJ/mol. Para la curva "b" (paralela a la curva "a") la energía de activación calculada en el mismo intervalo de temperatura es de 200 kJ/mol (§3.3.3). Por lo tanto, los valores de energía de

activación obtenidos entre 600 y 750 °C para la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y para la cloración de Fe_2O_3 son iguales dentro del error experimental.

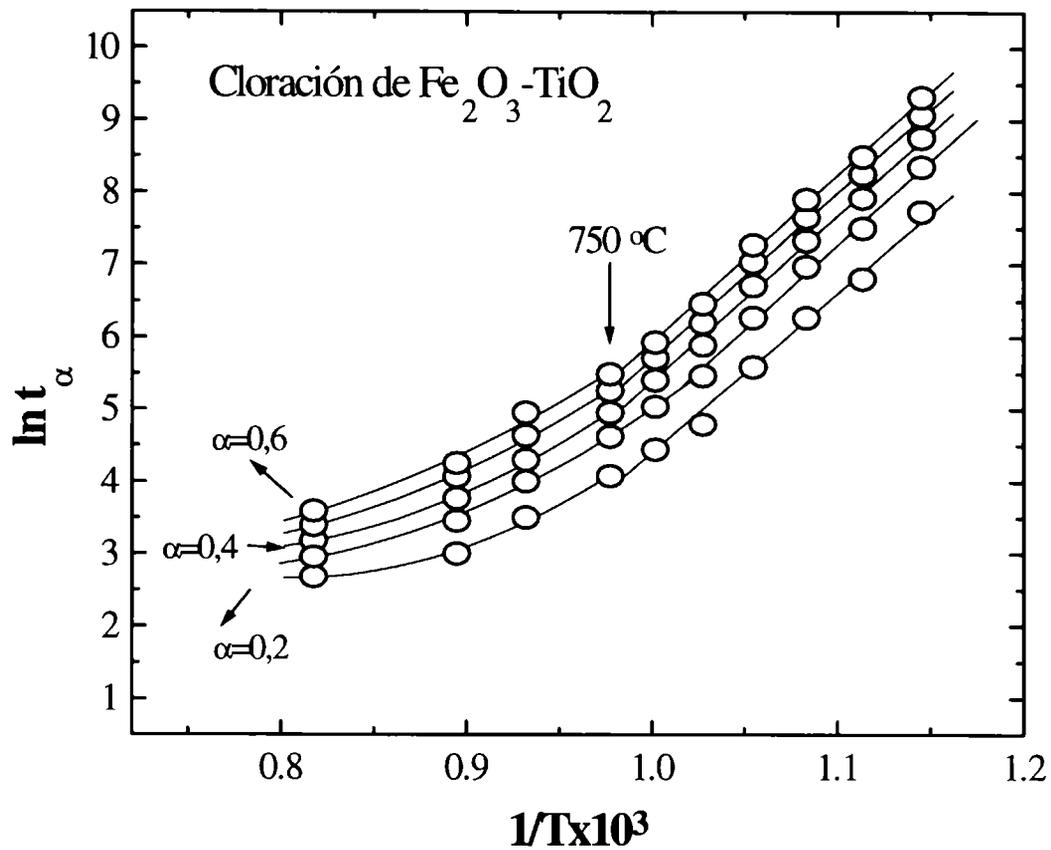


Figura 4.5: Gráfica de $\ln t$ versus T^{-1} para 2 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a diferentes conversiones (entre 0,2 a 0,6).

Entonces, teniendo en cuenta los siguientes hechos:

- la influencia de la transferencia de masa convectiva sobre la velocidad del proceso fue minimizada para las condiciones experimentales empleadas;
 - el cambio de velocidad de reacción con la masa de Fe_2O_3 no es debida a efectos difusionales en los espacios entre partículas, como lo demuestran los experimentos realizados a espesor de muestra constante (ver Figura 4.2);
 - el valor de energía de activación es alto y el comportamiento es igual al correspondiente a la cloración de Fe_2O_3 (§3.3.4 y §3.5.2);
- podemos concluir que entre 600-750 °C, **la cloración de la mezcla ocurre bajo régimen químico** (§3.4 y 3.5).

Para los experimentos desarrollados a temperaturas superiores que 750 °C, los puntos experimentales se apartan de la linealidad, como es indicado en la Figura 4.4 por la línea punteada extrapolada. Además, esta desviación se incrementa con la temperatura. Un comportamiento similar se observó durante la cloración de Fe_2O_3 en las mismas condiciones experimentales (curva “b”) y se atribuyó al efecto creciente con la temperatura de la transferencia de masa en el gas sobre la velocidad de reacción. Considerando que para temperaturas mayores a 750 °C se mostró el

efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad (§3.3.3, Fig. 3.7), el trazado de un polinomio representa adecuadamente el comportamiento observado. Entonces, a medida que la temperatura aumenta, la reacción es progresivamente afectada por el transporte de masa en la fase gaseosa y la difusión del gas en los poros respecto de la reacción química. De esta forma, el régimen controlante corresponde a una zona de transición entre mixto y difusional puro.

A pesar del efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción para temperaturas mayores a 750 °C, no es posible explicar el cambio de pendiente observado para la curva “a” respecto de la curva “b”. Es decir, la curva “a” tiende a aproximarse a la curva “b” a elevadas temperaturas, indicando que la velocidad de cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ disminuye con la temperatura más rápidamente respecto de la velocidad de cloración de Fe₂O₃. Esto sugiere que otro factor está afectando la velocidad de cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂, el cual puede estar asociado a la cloración simultánea de Fe₂O₃ y TiO₂ a elevadas temperaturas (§4.1.2 y §4.1.3). Más adelante (§4.2.3.3) y en base a otro conjunto de experimentos realizados, será explicada esta diferencia de comportamiento.

De acuerdo al conjunto de resultados obtenidos, el gráfico $\ln t_{\alpha} - 1/T$ (Figura 4.4) puede dividirse en dos zonas. Por un lado la Zona I, entre 600 y 750 °C, donde la velocidad de cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ ocurre bajo control químico. En esta zona, la cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ se comporta en forma análoga a la cloración de Fe₂O₃, siendo el TiO₂ un material inerte frente al cloro. Por otro lado la Zona II, que corresponde al intervalo entre 750-950 °C, donde tanto Fe₂O₃ como TiO₂ reaccionan con cloro y la reacción transcurre bajo control mixto afectado por la transferencia de masa en la fase gaseosa.

4.2.3 ESTUDIO DE LA EVOLUCION MICROESTRUCTURAL Y ESTRUCTURAL DE LA MEZCLA Fe₂O₃ -TiO₂

4.2.3.1 Fases detectadas luego de los tratamientos en flujo de argón previos al tratamiento en cloro

El estudio de la reactividad en cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ involucró, tal como fue mencionado, tratamientos térmicos previos en atmósfera de argón. Para establecer las posibles modificaciones estructurales y/o microestructurales asociadas a dichos tratamientos se estudiaron los cambios producidos luego de calentamientos de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ durante una hora a las mismas temperaturas de reacción con cloro, para correlacionar con el procedimiento estándar de

cloración y a 950 °C durante 11 y 60 h, a los efectos de reproducir las condiciones previas a la cloración de las muestras pre-calentadas.

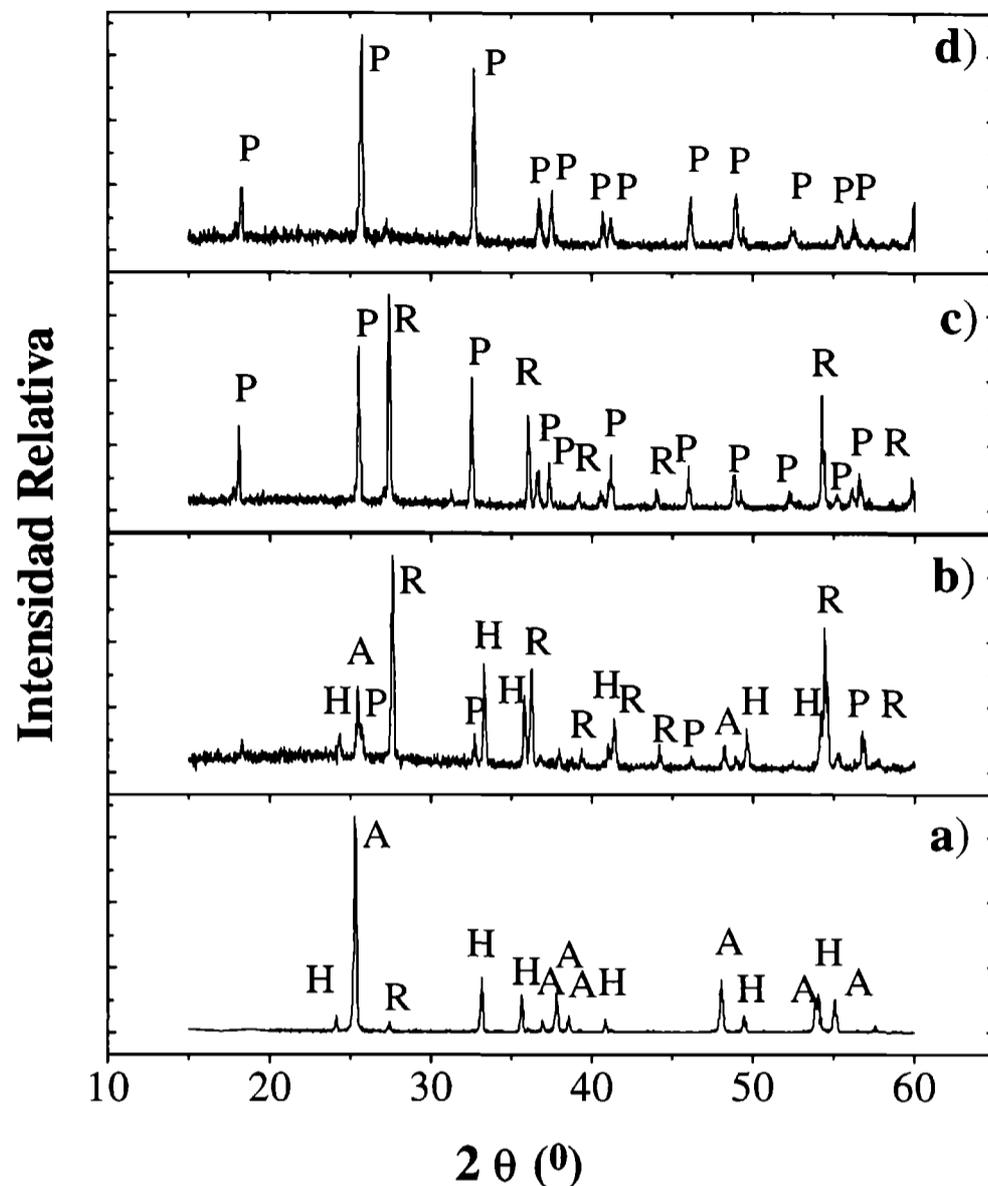


Figura 4.6: Diagrama de difracción de: a) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de partida ; b) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calentada en flujo de argón por 1 h a 950 °C; c) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ clorada a 950 °C, conversión 56 %; D) Pseudobrookita pura.(A: anatasa, R: rutilo, H: hematita, P: pseudobrookita).

A modo de ejemplo, en la Figura 4.6 se presenta el difractograma correspondiente a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de partida (Figura 4.6a) (§2.2.3) y el difractograma correspondiente a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calentada en flujo de argón por 1 h a 950 °C (Figura 4.6b). En la Figura 4.6a, las líneas observadas a $2\Theta = 25.30^\circ$ y 48.09° corresponden a las reflexiones más intensas de la fase anatasa (A), mientras que la línea a $2\Theta = 27.17^\circ$ corresponde a la reflexión más intensa de la fase rutilo (R). Las reflexiones a $2\Theta = 33.18^\circ$, 35.64° y 54.14° , corresponden a las tres líneas más intensas de la fase hematita (H). Cuando la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es calentada en flujo de argón, el diagrama de difracción original de la A prácticamente desaparece y es gradualmente reemplazado por el difractograma característico de la fase R, como se muestra en la Figura 4.6b. Sin embargo, en dicha figura también aparecen nuevas líneas de difracción, las cuales son indicadas con la letra

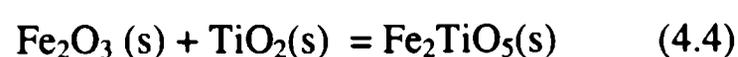
(P). Estas líneas fueron observadas a $2\theta=25,58^\circ$ y $32,59^\circ$. Por comparación con Figura 4.6d, en la cual se muestra el difractograma de la fase pseudobroquita pura, estas líneas pueden ser identificadas como correspondientes a dicho titanato (Fe_2TiO_5).

Para completar la caracterización, en la Tabla 4.3 se presentan las fases cristalinas detectadas por XRD para los diferentes tratamientos térmicos en argón. En el caso de las muestras calentadas por 1 h, las fases identificadas a temperaturas mayores que 850°C fueron R, A, H y una fase no presente en la mezcla original: pseudobroquita Fe_2TiO_5 (P), mientras que para temperaturas menores que 850°C , la fase P no fue detectada. La relación de áreas entre el pico de la fase P correspondiente a $2\theta=32,59^\circ$ y el pico más intenso de la fase H ($2\theta=33,18^\circ$), se incrementa con la temperatura lo cual es un indicio cualitativo del incremento relativo P/H. Para las muestras calentadas 11 h y 60 h las fases detectadas fueron P, H y R para el primer caso, y P y H en el segundo. Comparando a igual temperatura, la fracción de P presente en las muestras aumenta con el tiempo de calentamiento.

Tabla 4.3: Efecto del tiempo de calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en flujo de argón sobre las fases detectadas a diferentes temperaturas.

Tiempo en Argón	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Fases Observadas	Relación P/H	% de Rutilo
1	600	A, R, H	-	5
	750	A, R, H	-	6
	800	A, R, H	-	6
	850	A, R, H	-	9,5
	900	A, R, H, P	0,18	36,3
	950	A, R, H, P	0,2	82,7
11	950	R, H, P	1,5	100
60	950	R, P	-	100

De los análisis por XRD podemos determinar que la P es la única fase formada luego de la interacción de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en argón. Como se mostró en la Tabla 4.3, la relación P/H se incrementa con la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Para tiempos de calentamientos prolongados (60 h) toda la H presente en la mezcla ha reaccionado, siendo las fases detectadas R y P (ver Tabla 4.3). La información obtenida evidencia que la cantidad de P se incrementa debido a la reacción entre Fe_2O_3 y TiO_2 y, como se mostrará en el capítulo 5, esta reacción ocurre por difusión en el estado sólido [72,73]. La misma puede representarse por:



4.2.3.2 Fases detectadas luego de la cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂

Los residuos de las muestras cloradas en el sistema termogravimétrico siguiendo el procedimiento estándar, fueron examinados por XRD. En la Figura 4.6 se presenta el difractograma de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ luego de reaccionar con cloro hasta un 56 % de conversión. Puede observarse que la fase A, al igual que durante el calentamiento en argón (Figura 4.6b), fue reemplazada por la fase R. Además, en la misma figura se observa que también aparecen nuevas líneas de difracción, las cuales son identificadas como pertenecientes a la fase P (Figura 4.6d). Sin embargo, luego de la reacción de cloración la fase H desaparece.

Para interpretar estos resultados, es conveniente analizar las fases detectadas a diferentes conversiones y temperaturas durante la cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂. En la Tabla 4.4 se presentan dichos resultados. Para las muestras cloradas a temperaturas entre 600-800 °C no se detectan nuevas fases. Se observó la fase H de partida y un incremento de la cantidad relativa del R respecto de la fase A. Dicho incremento se debe a la transformación anatasa-rutilo, la cual será analizada en detalle en el capítulo 7.

Las muestras cloradas a temperaturas entre 850-950 °C contienen las fases P, H, R y A. Para altas conversiones, el residuo sólido se enriquece en las fases correspondientes al TiO₂. Por otro lado, la relación de áreas entre los picos de pseudobroquita y hematita, y por ende su cantidad relativa, se incrementa con el progreso de la reacción, aunque dicha relación podría decrecer para conversiones altas tal como se observa a 850 °C. La desaparición de la fase H durante la cloración y la permanencia de A o R es coincidente con la mayor reactividad de Fe₂O₃ frente al Cl₂. La remoción de la fase P previa a la fase rutilo o anatasa del TiO₂, sugiere que la reactividad del TiO₂ es menor que la correspondiente a la fase P. Por otro lado, luego de la cloración a 950 °C, siguiendo el procedimiento estándar se detectaron las fases R y P (Tabla 4.4) mientras que, de acuerdo a la Tabla 4.3 las fases presentes previo al ingreso de cloro al reactor fueron H, R, A y P. Este resultado sugiere que la H reacciona más rápidamente con cloro que la P. La diferencia de reactividad constituye un importante resultado ya que, como veremos a continuación, permite esclarecer algunos aspectos relacionados con la cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂.

Tabla 4.4: Fases detectadas durante la cloración de Fe₂O₃-TiO₂ empleando el método estándar, a diferentes conversiones y temperaturas

Temperatura (°C)	$\Delta M/M$ (Fe ₂ O ₃)	Tiempo en cloro (seg)	Fases Observadas	Relación P/H	% de Rutilo
600	40	10500	A, R, H	-	5
700	50	4500	A, R, H	-	9
750	23	285	A, R., H	-	5
	49	1005	A, R., H	-	14
	75	1375	A, R., H	-	15
	100	2385	A, R.	-	18
800	25	145	A, R., H	-	11
	58	421	A, R., H	-	14
	70	545	A, R., H	-	17
	100	1420	A, R.	-	26
850	44	185	A, R., H, P	0,65	22
	59	263	A, R., H, P	2,5	27
	75	390	A, R., H, P	1	28
	100	870	A, R	-	29
900	10	30	A, R., H, P	0,55	83
	24	50	A, R., H, P	1	85
	34	75	R., H, P	1,82	100
	59	180	R., H, P	2	100
950	63	185	R., H, P	2,43	100
	56	85	R., P	-	100
	73	124	R., P	-	100

4.2.3.3 Efecto del pre-calentamiento sobre la velocidad de cloración

Las muestras correspondientes a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-calentadas en argón por 11 y 60 h, fueron cloradas a diferentes temperaturas (700-950 °C) y la evolución de la reacción seguida por termogravimetría. En la Figura 4.7 se muestran las curvas correspondientes a la cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y de Fe_2O_3 a 700 °C. Las curvas “a” y “b” corresponden a la cloración de 20 mg de Fe_2O_3 sin y con pre-tratamiento, respectivamente. Las curvas “c” y “d” corresponden a la cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 11 h y 60 h de calentamiento en flujo de argón a 950 °C, respectivamente. Puede notarse fácilmente, que hay importantes diferencias entre los tiempos de reacción para cada experimento. La velocidad de cloración para la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-calentada en argón por 60 h (curva “d”), es menor tanto a la correspondiente a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-calentada 11 h (curva “c”) como a la de Fe_2O_3 (curva “b”). En la Tabla 4.5 se presentan las velocidades promedio obtenidas para cada sistema, a diferentes temperaturas. Los valores calculados muestran que la velocidad de cloración se incrementa con la temperatura para el mismo sistema, y para todas las temperaturas decrece con el tiempo de tratamiento térmico previo.

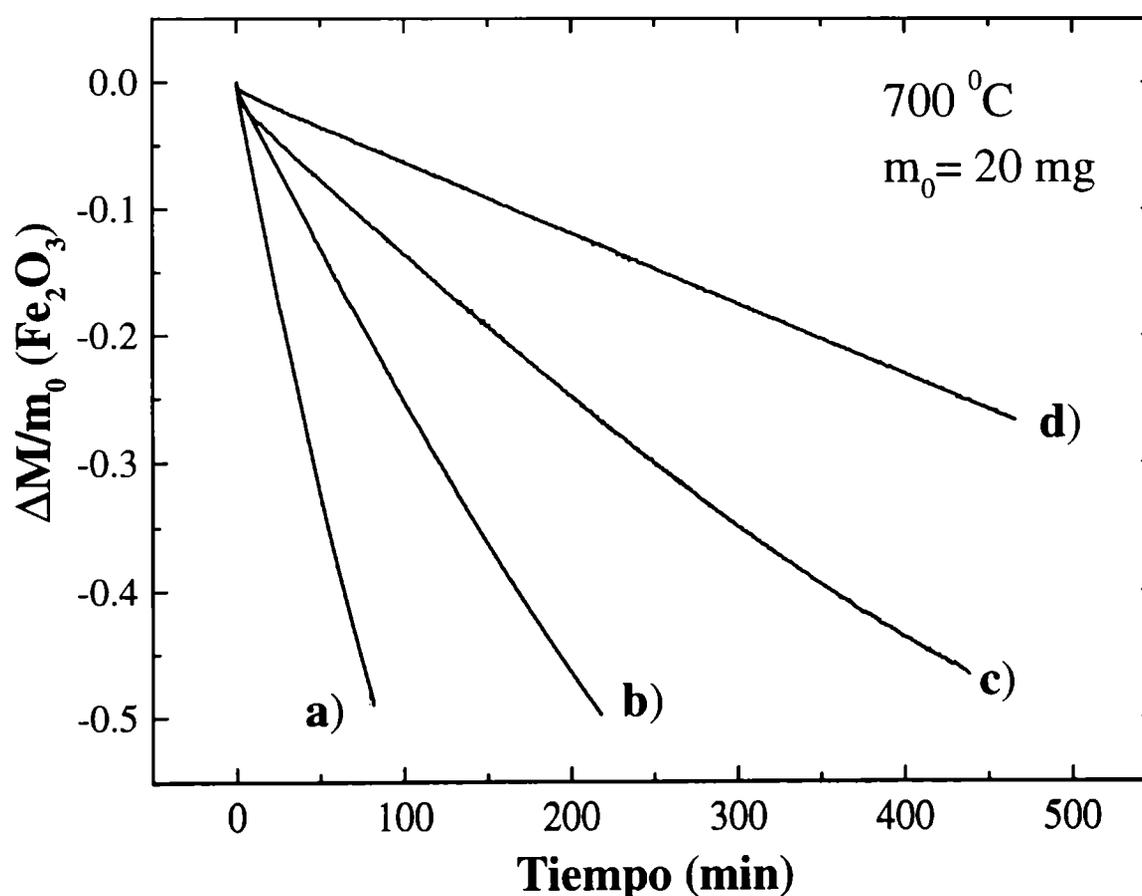


Figura 4.7: Efecto del tiempo de calentamiento en argón sobre la velocidad de cloración de: a) Fe_2O_3 sin pre-tratamiento; b) Fe_2O_3 con 11 h de pre-tratamiento; c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 11 h de pre-tratamiento y d) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 60 h de pre-tratamiento.

Tabla 4.5: Velocidades de reacción (en mg/seg) para la cloración de Fe_2O_3 y de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-tratada 11 h y 60 h en argón.

Temperatura (°C)	Fe_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (calentada 11h en argón a 950 °C)	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (calentada 60 h en argón a 950 °C)
700	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
750	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
800	$7,3 \cdot 10^{-3}$	-	$1,0 \cdot 10^{-3}$
850	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
900	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-	-
950	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-

La diferencia en las velocidades de cloración puede interpretarse en base a las fases presentes luego del tratamiento en argón (Tabla 4.3). Cuando la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es calentada en argón por 11h, las fases detectadas son P, H y R, mientras que luego de 60 h de calentamiento las fases presentes son P y R (Tabla 4.3). La velocidad de cloración de la mezcla pre-calentada 11 h es mayor que la velocidad de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-calentada por 60 h. A su vez, la velocidad de cloración de Fe_2O_3 es mayor que la velocidad de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pre-calentada por 11 h. Considerando que para temperaturas menores a 750 °C, el TiO_2 se comporta como un material inerte (§4.1.2 y 4.1.3) y que la P es la única nueva fase detectada durante el tratamiento en argón, la presencia de P es la responsable de la disminución de reactividad de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ frente al cloro gaseoso, comparada con la reactividad de Fe_2O_3 puro. Por lo tanto, la fase P presenta una reactividad intermedia frente al cloro, siendo el orden decreciente de reactividad hematita-pseudobroquita-titania.

Este resultado es útil para explicar la diferencia de velocidades observadas para la cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ respecto de Fe_2O_3 , a temperaturas mayores que 750 °C (ver Figura 4.4). Como mencionamos en §4.2.2.2, el efecto de la transferencia de masa en el gas es, en parte, responsable de dicha diferencia de velocidades. Sin embargo, no es suficiente por sí solo, para justificar la diferencia de velocidad de cloración entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y Fe_2O_3 a medida que la temperatura se incrementa. Correlacionando este resultado experimental con la presencia de la fase P a altas temperaturas (Tablas 4.3 y 4.4), y con la evidencia de la menor reactividad de esta fase frente al cloro en relación a la fase hematita, la disminución de la velocidad es también debida a la presencia (creciente con la temperatura) de la fase pseudobroquita.

4.2.3.4 Experimentos auxiliares en atmósfera estática

Otro resultado, aún más importante, se origina al analizar los experimentos a 850 °C. Como consecuencia del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en flujo de argón por 1 h a 850 °C, la fase P dejó de ser detectada (ver Tabla 4.3). Sin embargo, durante la cloración de la mezcla a 850 °C, la fase P aparece en cantidades importantes (Tabla 4.4). Además, la relación P/H se incrementa con la conversión. Esto puede ser debido a dos factores: 1) la disminución de la cantidad de hematita en la muestra debido a la reacción de cloración; y 2) el incremento de la cantidad de pseudobroquita debido a su posible formación en atmósfera de cloro.

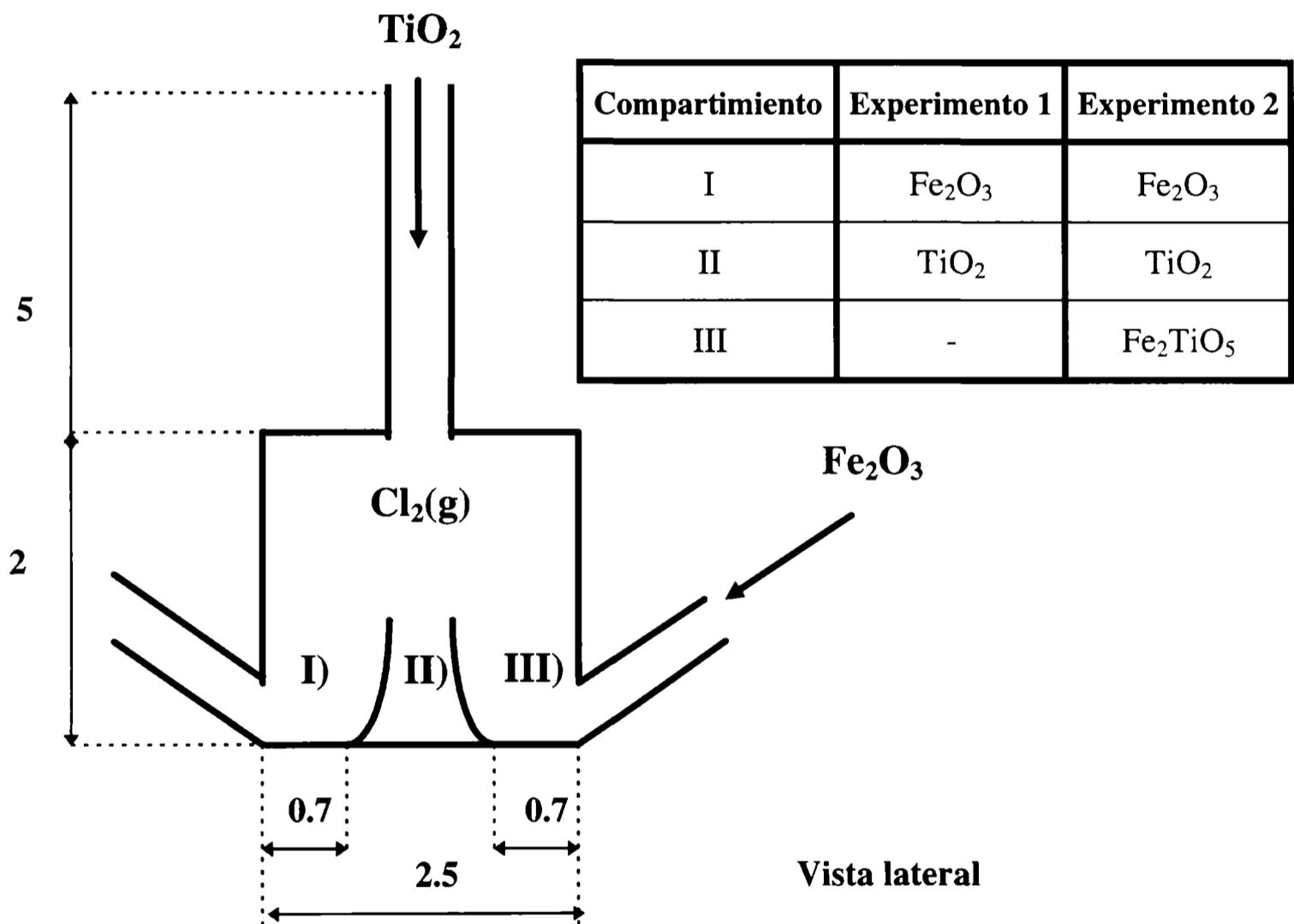


Figura 4.8: Esquema representativo de la cápsula multi-dividida. Los diferentes compartimientos son indicados como I, II y III. Las dimensiones están dadas en cm.

Este resultado sugiere que la fase pseudobroquita podría formarse durante la reacción de cloración a 850 °C en sólo 185 segundos (Tabla 4.4). Con el objeto de esclarecer este punto, se analizó el efecto de la atmósfera estática de cloro sobre las fases presentes en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Para ello, se realizaron dos experimentos preliminares empleando como reactor una

cápsula de diseño especial, denominada previamente (capítulo 2, §2.1.2.1) cápsula multi-dividida. En la Figura 4.8 se presenta un esquema de dicha cápsula, en la cual cada uno de los compartimientos es indicado como I, II y III.

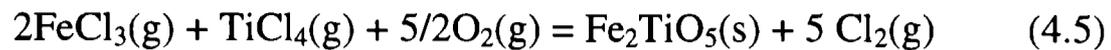
Para el experimento número 1, Fe_2O_3 y TiO_2 fueron colocados en los compartimientos I y II, respectivamente (ver tabla adjunta en Figura 4.8). Para el experimento número 2, Fe_2O_3 , TiO_2 y Fe_2TiO_5 (pseudobroquita, P) formada en atmósfera de argón, fueron colocados cada uno en un compartimiento diferente (ver tabla adjunta Figura 4.8). Es importante destacar que en los experimentos 1 y 2, los óxidos estaban físicamente separados. A continuación se inyectó cloro en las cápsulas de acuerdo al procedimiento descrito previamente (§2.1.2.1) y luego, las cápsulas cerradas en atmósfera de cloro se calentaron por 4 h a $950\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente fueron enfriadas en aire.

Las fases observadas luego del tratamiento térmico en el experimento 1 fueron $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el compartimiento I, y pseudobroquita y rutilo en el compartimiento II. La masa inicial de Fe_2O_3 en el compartimiento I fue significativamente reducida luego del calentamiento. Este resultado demuestra que la fase P puede formarse en atmósfera de cloro. Además, demuestra que el mecanismo de formación es diferente de la difusión sólido-sólido, ya que los óxidos de Fe y Ti fueron colocados separados físicamente, mientras que el titanato Fe_2TiO_5 requiere tanto Ti como Fe.

Para el experimento 2 encontramos en el compartimiento I: Fe_2O_3 y rutilo; en el compartimiento II: pseudobroquita (coincidiendo con el resultado del experimento 1); y en el compartimiento III: la misma fase de partida, es decir pseudobroquita, pero la cual ha experimentado cambios morfológicos (ver §4.2.3.5).

Por lo tanto, la P puede formarse en atmósfera de cloro estática por medio de un mecanismo que involucra el transporte a través de la fase gaseosa, como fue demostrado por el experimento 1 (donde se evita el contacto físico entre los óxidos). Como mencionamos previamente (§4.1.2) a temperaturas entre $850\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$, se forma $\text{FeCl}_3(\text{g})$ de acuerdo con la reacción (4.1) y la presión parcial obtenida es alta comparada con la presión parcial de $\text{TiCl}_4(\text{g})$ en iguales condiciones (ver Tabla 4.1). Entonces, la acción efectiva del cloro en el transporte de Fe desde el compartimiento I al II, involucra la formación de $\text{FeCl}_3(\text{g})$. Sin embargo, como será analizado con mayor detalle en el capítulo 5, en el cual se estudió sistemáticamente la formación de P en atmósfera de cloro, la formación de grandes cristales facetados como los mostrados en la

Figura 4.12a requiere que tanto el Fe como el Ti sean suministrados a través de la fase gaseosa. Entonces, la reacción de formación de la fase pseudobroquita puede ser expresada como:



La formación y crecimiento de cristales de P *via* la fase gaseosa es sustentada por la observación de grandes cristales facetados, con el hábito típico de la fase [74,75] (Figura 4.12a).

De esta forma, la P identificada a diferentes conversiones en las mediciones termogravimétricas es el resultado de estos dos mecanismos acoplados. Por un lado, la fase P se forma en atmósfera de argón a través de una reacción sólido-sólido presentando una morfología tipo cáscara. Por otro lado, durante la reacción de cloración, los cristales de P que conforman la cáscara crecen debido al transporte de masa en la fase gaseosa involucrando una reacción sólido-gas. En particular, para 850 °C, la fase P no fue formada en argón por medio del primer mecanismo (ver Tabla 4.3), pero fue formada en atmósfera de cloro como lo demuestran las fases detectadas por XRD (Tabla 4.4).

Mayores detalles de los dos mecanismos de formación de pseudobroquita, se presentarán en el capítulo 5.

4.2.3.5 Caracterización morfológica de las fases observadas

Las observaciones realizadas por SEM, permitieron caracterizar las fases presentes durante la cloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂. Mientras que las fases hematita y titania no sufren importantes modificaciones morfológicas, la atención fue puesta en la caracterización de la nueva fase detectada en el sistema: la pseudobroquita. De esta forma fue posible determinar que la morfología de las partículas de P obtenidas en argón y en cloro, son diferentes tanto en la forma como en el tamaño.

Las Figuras 4.9a y 4.9b muestran la forma general de la pseudobroquita obtenida luego de 1 h y 60 h de calentamiento en flujo de argón, respectivamente, a 950 °C. En las Figura 4.9a y 4.9b se presenta una cáscara de P que cubre una partícula de diferente aspecto. Se realizó un análisis empleando EDXS que permitió identificar sólo Fe en el interior de la cáscara, correspondiendo entonces a una partícula de Fe₂O₃.

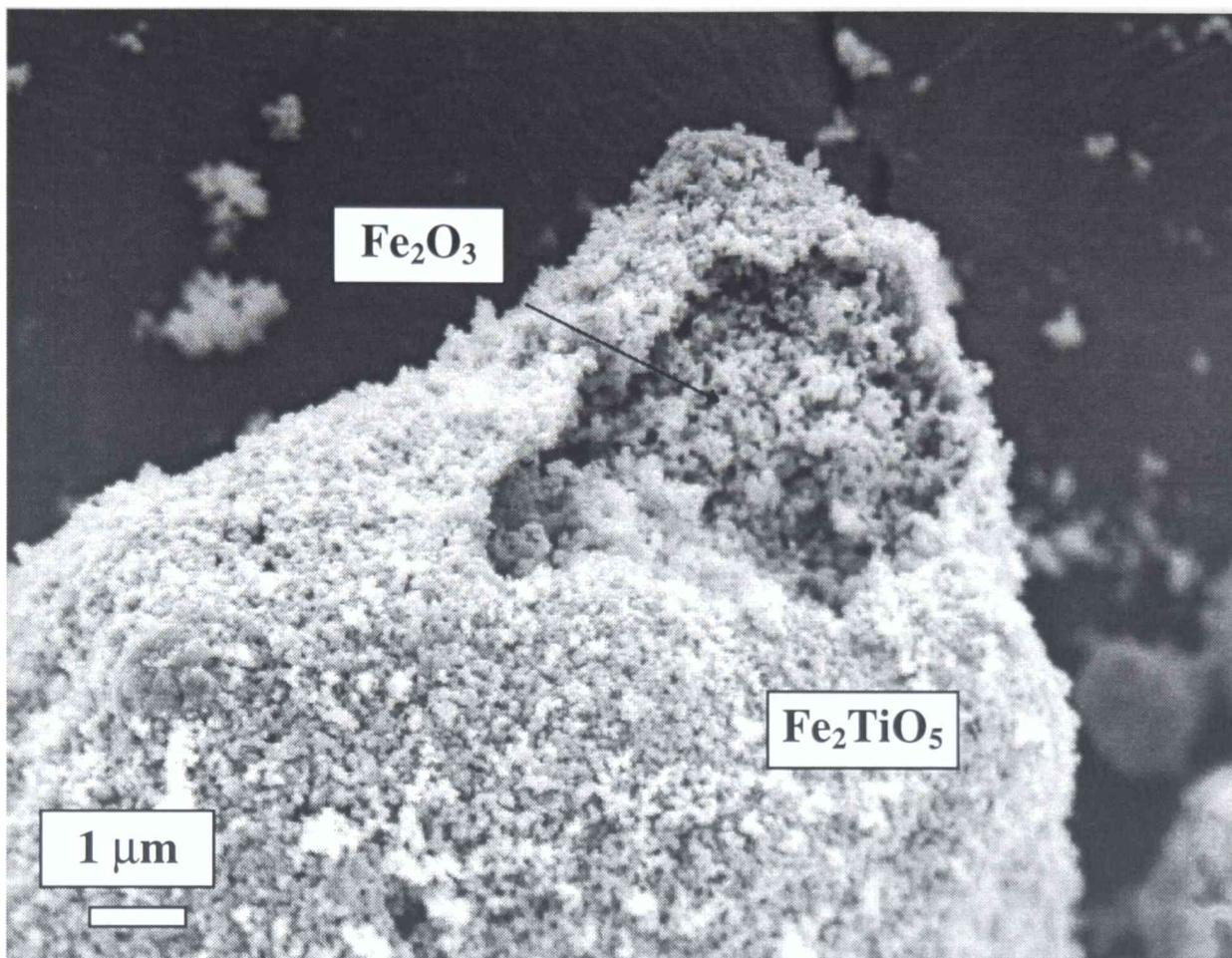


Figura 4.9a: Morfología de la cáscara de pseudobroquita obtenida luego del calentamiento de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 en argón por 1 h a 950°C .

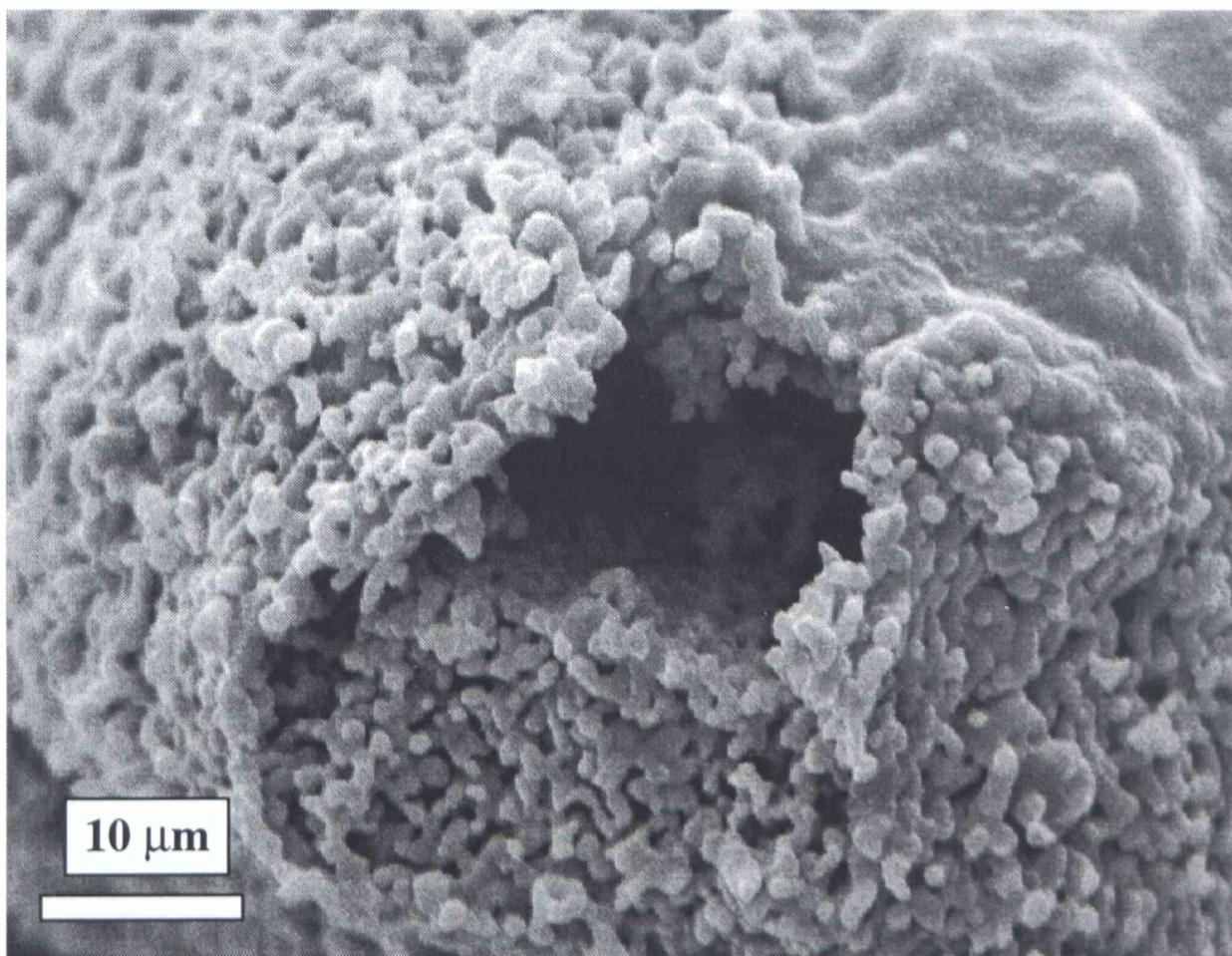


Figura 4.9b: Morfología de la cáscara de pseudobroquita obtenida luego del calentamiento de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 en argón por 60 h a 950°C .

Para las muestras obtenidas después de la reacción de cloración, las Figuras 4.10a, b y c muestran la forma general de las partículas de pseudobroquita obtenidas a 850 y 950 °C. Como puede observarse a partir de las Figuras 4.10a y b (950 °C y 850 °C, respectivamente), una cáscara de P es formada alrededor de otra partícula. Los análisis realizados por EDXS permitieron identificar esta partícula como correspondiente a Fe_2O_3 (sólo se detectó Fe). Además, fue determinado el contenido promedio de Fe y Ti sobre la cáscara, siendo la relación molar 2/1 coincidente con la correspondiente a la fase Fe_2TiO_5 . Es importante destacar, que para la muestra obtenida a 950 °C, los granos de P son aproximadamente de 1 μm de tamaño y facetados. En la Figura 4.10c (950 °C) se observa una cáscara de P hueca. El interior de esta cáscara, que correspondía a la fase Fe_2O_3 (ver Figuras 4.10a y b) ha sido removido totalmente.

Para interpretar la morfología observada en flujo de cloro debemos tener en cuenta dos hechos importantes. Por un lado, la muestra clorada fue tratada previamente en flujo de argón (Figuras 4.10a y b) y la morfología asociada a la fase P en esta atmósfera es una forma de cáscara. El otro hecho, es que el cloro reacciona principalmente con Fe_2O_3 para formar $\text{FeCl}_3(\text{g})$. De esta forma, el Fe_2O_3 contenido en el interior de la cáscara es removido como $\text{FeCl}_3(\text{g})$, dejando una cáscara hueca. Esta cáscara es similar a la observada en atmósfera de argón, pero los cristales de P son de mayor tamaño ($\approx 1 \mu\text{m}$) y facetados. Un detalle de estos cristales se muestra en la Figura 4.11.

La fase pseudobroquita formada en atmósfera de cloro estática (experimentos 1 y 2) presenta una morfología muy diferente. La Figura 4.12a muestra los cristales de P obtenidos luego del experimento 1. Estos cristales consisten en tabletas de aproximadamente 40-50 μm , las cuales crecieron en el interior de las partículas de TiO_2 . Los cristales de P poseen el hábito típico de la fase [74,75] y son facetados.

El experimento 2 realizado en atmósfera estática de cloro es útil para esclarecer el hecho de que los cristales de P crecen debido al transporte en la fase gaseosa en los experimentos en cloro. La Figura 4.12b presenta la morfología de la fase P obtenida originalmente en argón, tratada posteriormente en cloro (compartimiento III). Es posible observar las cáscaras típicas de la fase P, donde los cristales han crecido y algunos de ellos presentan el hábito cristalino típico. Para el crecimiento de estos cristales tanto el Fe y el Ti pueden alcanzar las cáscaras de P únicamente a través de la fase gaseosa, ya que Fe_2O_3 , TiO_2 y P están físicamente separados al inicio del experimento. Además, la obtención del hábito típico de una sustancia sólo puede ser posible a partir de una fase fluida [74,75].

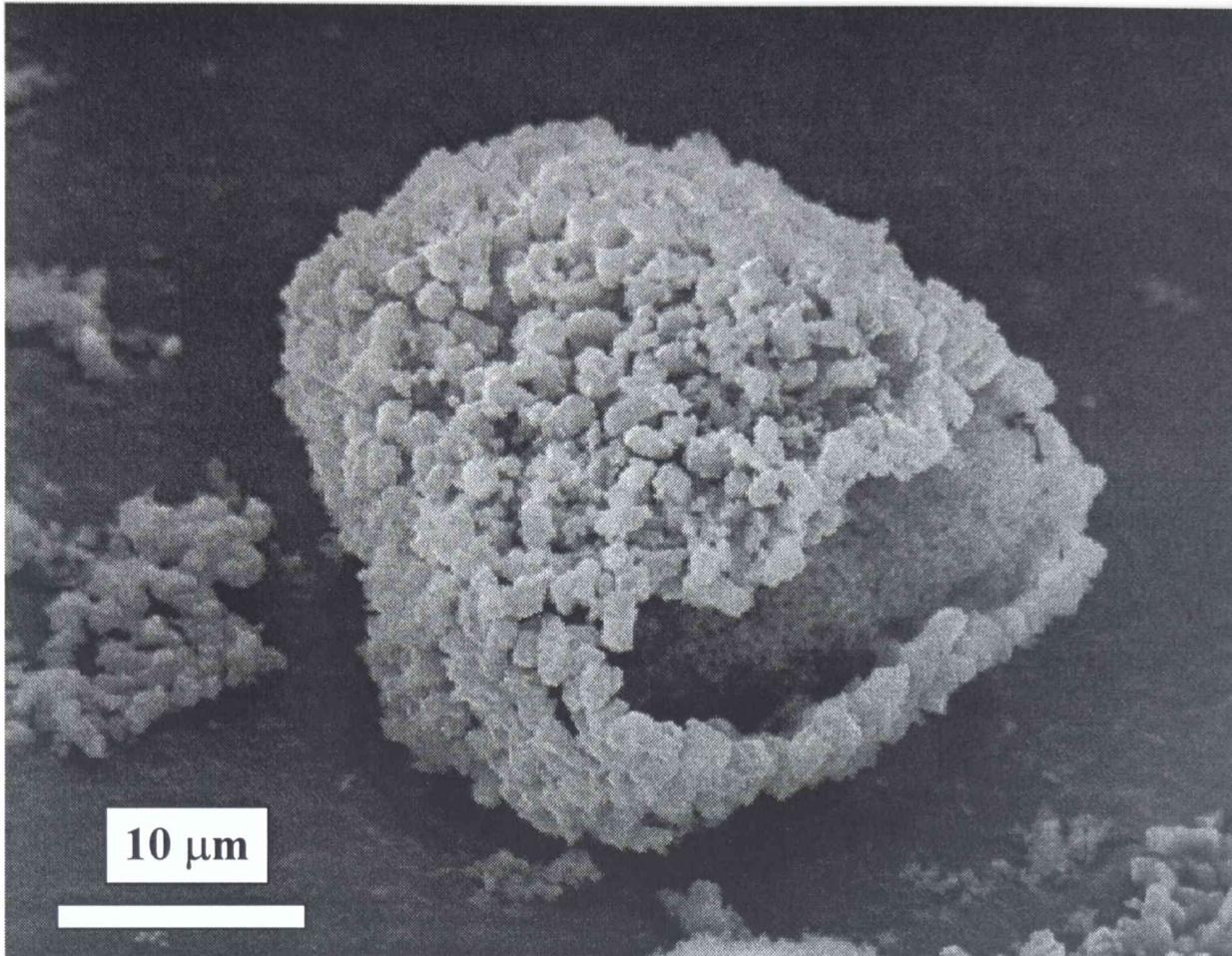


Figura 4.10a: Morfología de la cáscara de pseudobroquita obtenida luego de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 950°C .

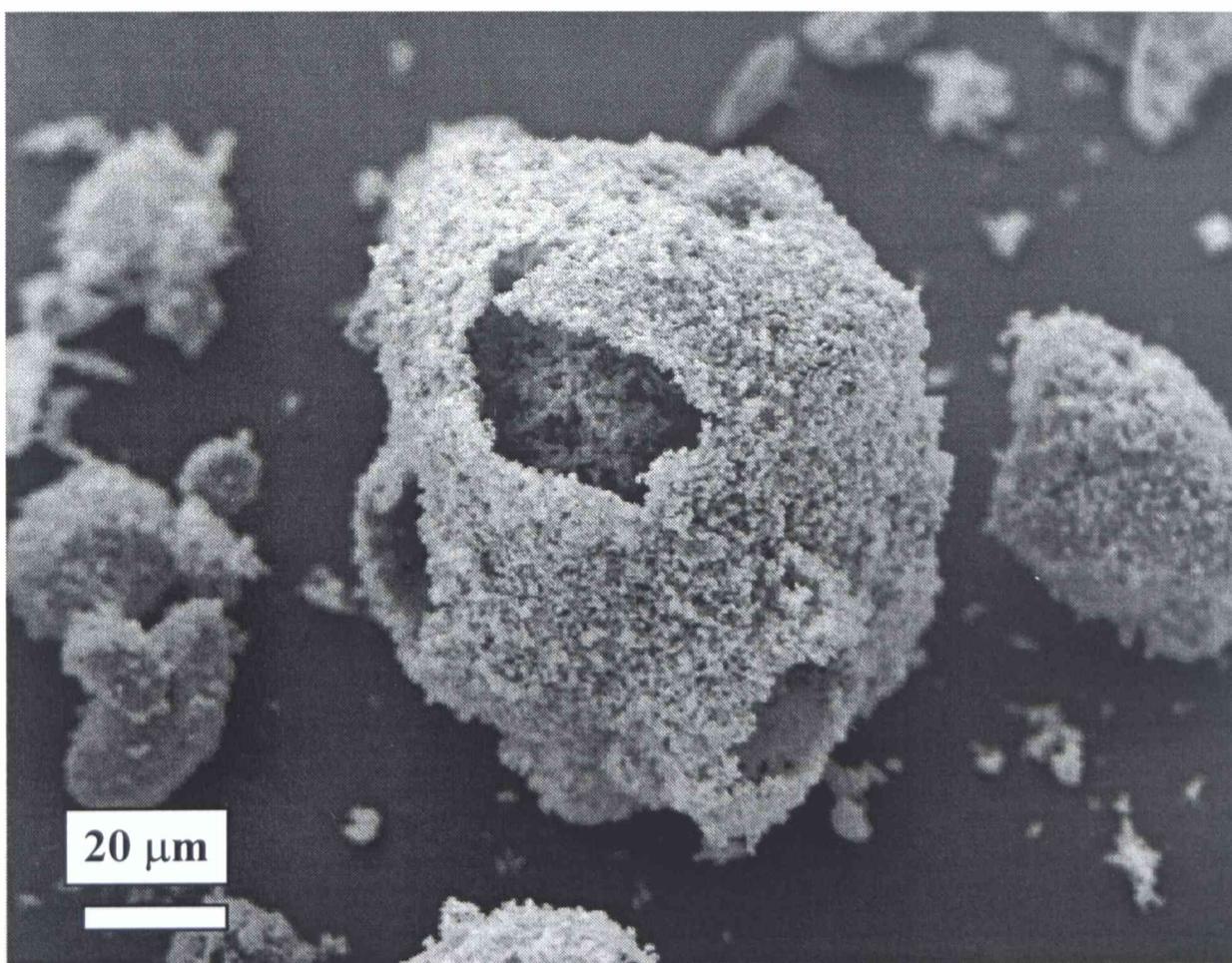


Figura 4.10b: Morfología de la cáscara de pseudobroquita obtenida luego de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 850°C .

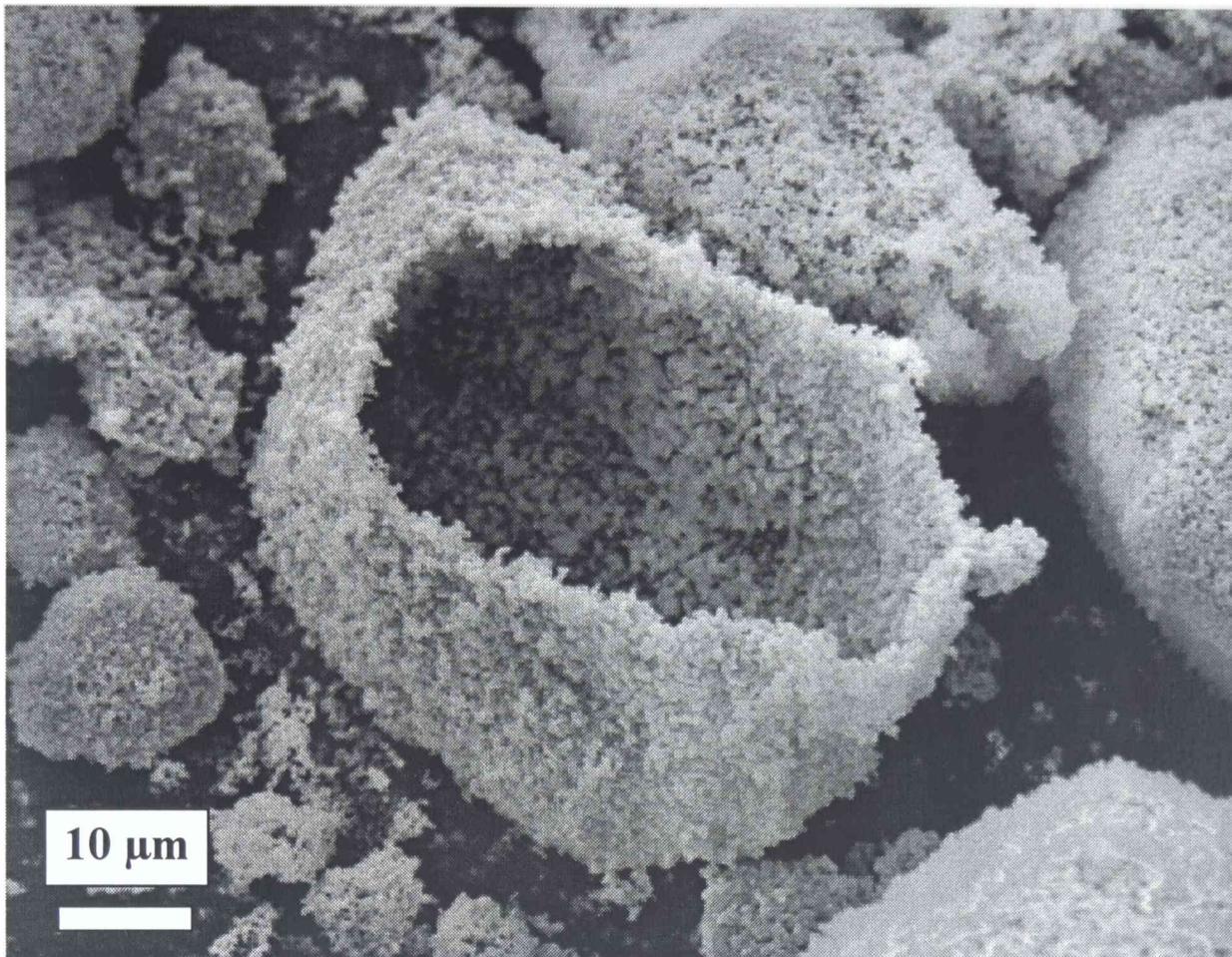


Figura 4.10c: Morfología de una cáscara hueca de pseudobroquita obtenida luego de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 950°C .

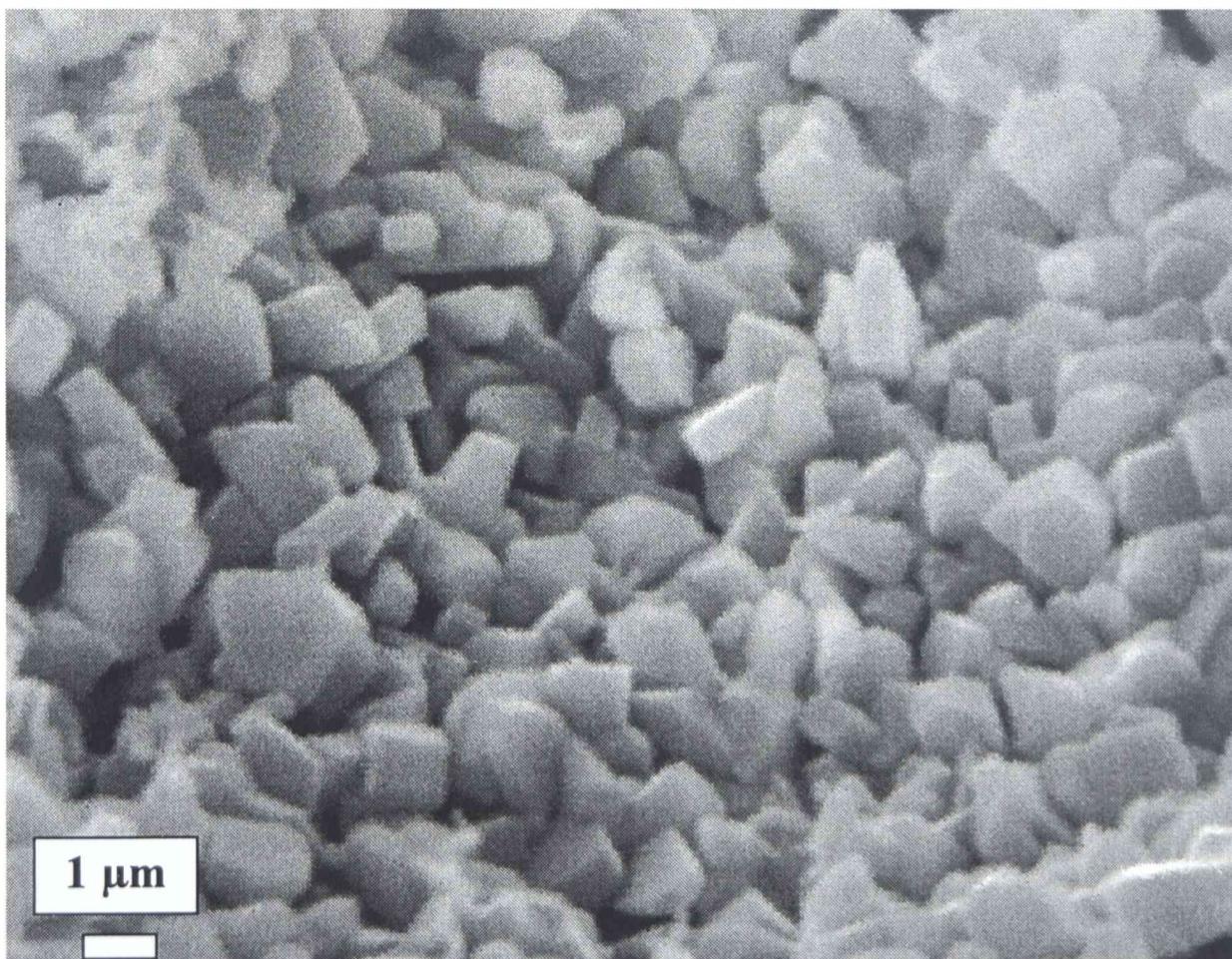


Figura 4.11: Detalle de los cristales de pseudobroquita que forman una cáscara obtenidos luego de la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a 950°C .

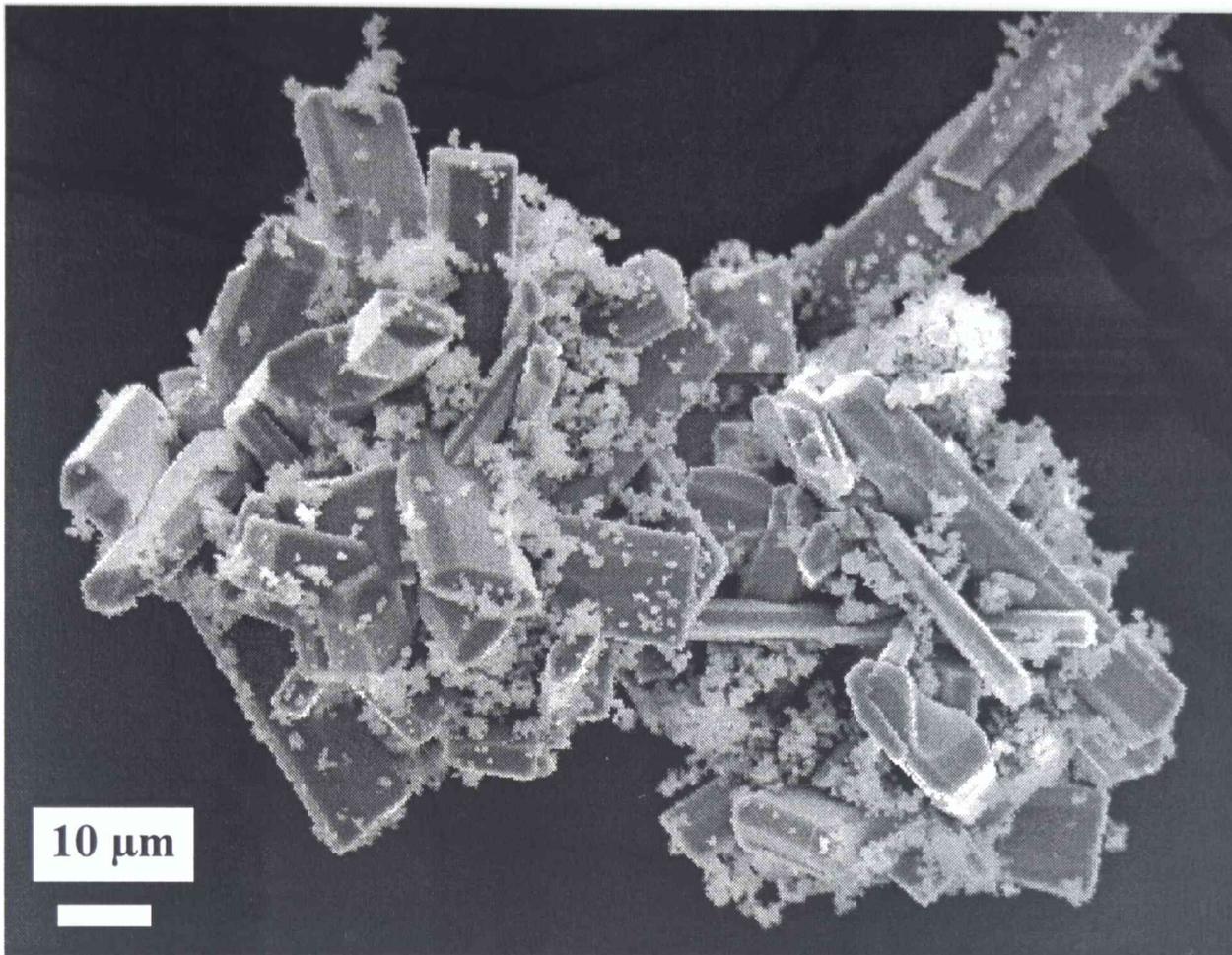


Figura 4.12a: Tabletas de pseudobrookita obtenidas luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 4 h a 950°C.

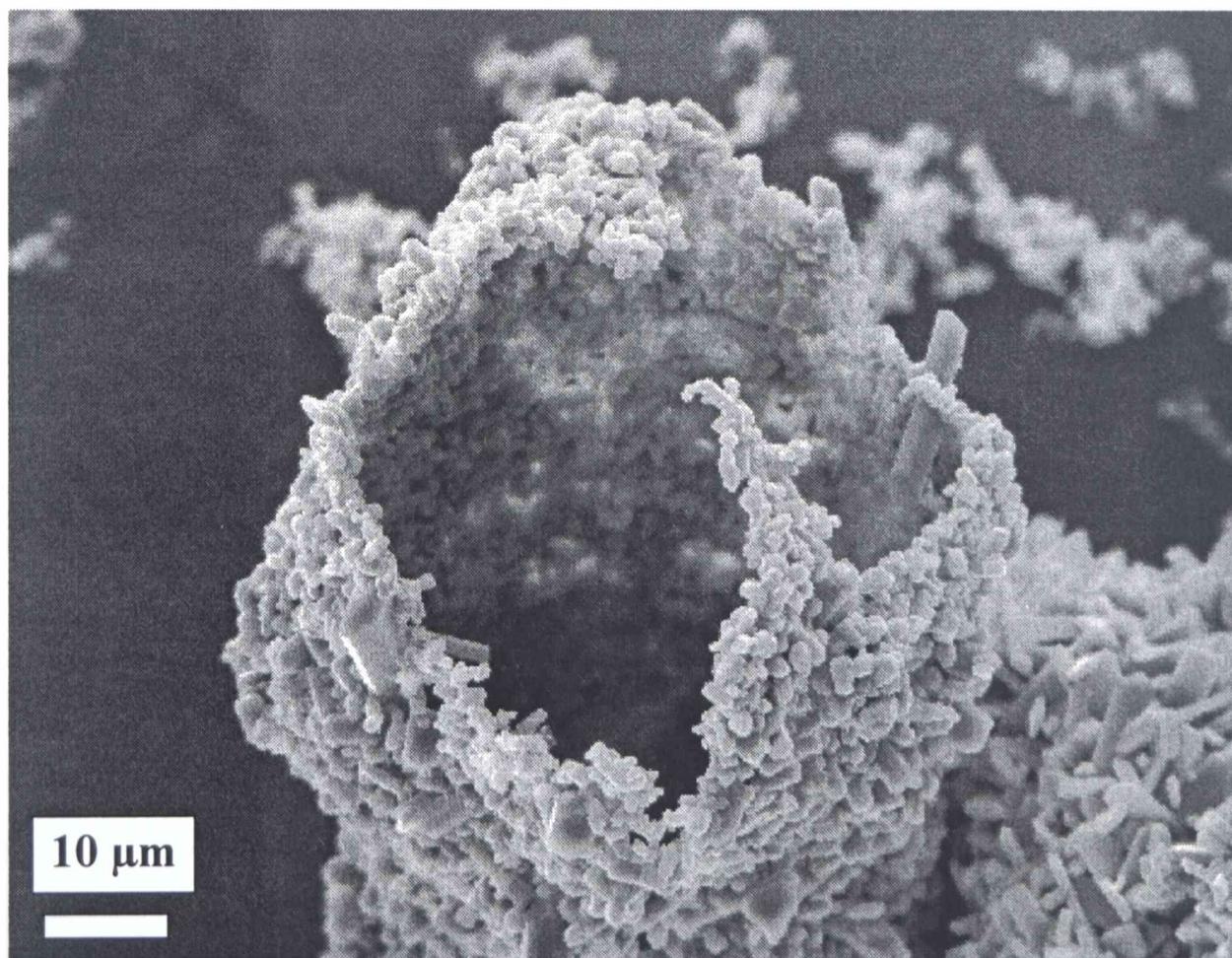


Figura 4.12b: Cáscara de pseudobrookita obtenida en argón posteriormente tratada en cloro (experimento 2) por 4 h a 950°C.

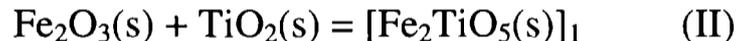
4.3 CONCLUSIONES

El estudio previo permite analizar la cinética de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y las interacciones que ocurren en presencia de cloro, en el rango de temperatura de 600-950 °C. A partir de los resultados experimentales y la información termodinámica es posible dividir en dos zonas el comportamiento de la reacción de cloración de la mezcla.

Para temperaturas menores a 750 °C (Zona I), durante el calentamiento en flujo de argón (previo a la introducción del cloro en el tubo de reacción) no se producen cambios en las fases presentes en la muestra original. La reacción de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ corresponde principalmente a la reacción de cloración de Fe_2O_3 , la cual transcurre bajo régimen químico y es representada por:



Para temperaturas mayores a 800 °C (Zona II), la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calentada en flujo de argón experimenta cambios en las fases presentes. Esta modificación puede ser expresada como:



donde $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_1$ representa la fase pseudobrookita formada en argón. La cantidad relativa de pseudobrookita obtenida es función de la temperatura y del tiempo de calentamiento.

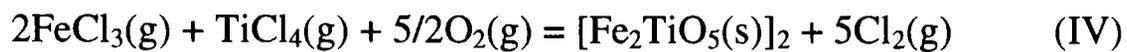
Posteriormente, el cloro es puesto en contacto con la muestra y ocurre la reacción de cloración de Fe_2O_3 y de TiO_2 . La cloración de Fe_2O_3 es representada por la ecuación (I). Esta reacción ocurre a velocidades apreciables, como fue demostrado en el capítulo 3, debido a la alta afinidad del cloro por la hematita. Simultáneamente, ocurre la reacción cloración de TiO_2 , la cual es más lenta y puede expresarse como:



Por lo tanto las cloraciones de Fe_2O_3 y de TiO_2 , en primera aproximación, ocurren en paralelo y en forma independiente. La velocidad global tiene una importante contribución difusional en los espacios entre las partículas y una contribución química (régimen mixto) afectada por la transferencia de masa en el gas.

Sin embargo, los productos de las reacciones (I) y (III), es decir los cloruros de Fe y Ti como también el oxígeno gaseoso, interaccionan entre ellos para formar una nueva fase sólida:

$[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_2$. La reacción de formación y crecimiento de $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_2$ en atmósfera de cloro puede representarse como sigue:



Entonces, la fase pseudobroquita se forma en las atmósferas de argón y cloro. En argón, la formación de $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_1$ es identificada por la aparición de cáscaras sobre partículas de hematita (Figuras 4.9a y b). La atmósfera de cloro permite el crecimiento de $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_1$ sobre la superficie de Fe_2O_3 y la formación de cristales de $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_2$ facetados (Figura 4.10). La formación de $[\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})]_2$ a partir de los cloruros de Fe y Ti, es la responsable de la disminución de la velocidad observada para la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ respecto de la cloración Fe_2O_3 .

A medida que el Fe_2O_3 y TiO_2 reaccionan con el cloro, el sólido remanente se enriquece en las fases P y R. Finalmente, el cloro gaseoso reacciona preferentemente con la fase P, dejando un residuo que se concentra paulatinamente en R, en acuerdo con el orden decreciente de reactividades.

De este estudio surgen dos aspectos importantes, los cuales serán estudiados en detalle en los capítulos siguientes (5, 6 y 7). Por un lado, es posible demostrar que la formación de la fase pseudobroquita ocurre por medio de un nuevo mecanismo, no conocido hasta el momento (ver capítulo 5). Conjuntamente, la aparición de este titanato durante la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y la diferente reactividad que presenta frente al cloro, en comparación a hematita y titania, hacen necesario estudiar la cinética de cloración de pseudobroquita (capítulo 6). Por otra parte, la ocurrencia simultánea de la transformación anatasa-rutilo es afectada por la atmósfera, la presencia de hematita, la temperatura y el tiempo de reacción. Este punto será estudiado en detalle en el capítulo 7.

CAPITULO 5

FORMACION DE Fe_2TiO_5 EN EL SISTEMA $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$

CAPITULO 5

FORMACION DE Fe_2TiO_5 EN EL SISTEMA $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$

5.1 MEDICIONES PRELIMINARES

5.1.1 La interacción $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$ y la formación d fases Fe-O-Ti

La evidencia experimental presentada en el capítulo 4 sugiere que la formación de pseudobroquita durante la cloración de Fe_2O_3 en presencia de TiO_2 está asociada al transporte de masa a través de la fase gaseosa. Para profundizar y comprender el mecanismo de las reacciones entre la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ y el cloro gaseoso (§4.2.3.2), se analizó el efecto de diferentes atmósferas (aire, argón y cloro) y la temperatura sobre las interacciones de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$. Por tal razón el presente capítulo estará dedicado a presentar los estudios tendientes a caracterizar e interpretar el efecto de las atmósferas de aire, argón y Cl_2 sobre las interacciones presentes en el sistema $Fe_2O_3-TiO_2$. Primero se proporcionará la información disponible en la literatura en relación a las fases presentes en el sistema Fe-Ti-O, centrándonos en los titanatos con Fe^{3+} . Luego se mostrará el conjunto de resultados experimentales y su interpretación, lo que permite describir un mecanismo de interacción entre $Fe_2O_3-TiO_2$ en cada atmósfera. Además, a partir de los resultados es posible proponer un nuevo método para la síntesis y crecimiento de cristales de las fases ortorrómbica y monoclinica de Fe_2TiO_5 en cloro gaseoso, como también un procedimiento para el crecimiento de cristales de Fe_2O_3 .

5.1.2 Conocimiento previo sobre las fases en el sistema Fe-Ti-O

En el sistema $Fe_2O_3-TiO_2$ son posibles diferentes compuestos con la fórmula general $Fe_2Ti_{n-2}O_{2n-1}$, siendo $n=3,4$ y 5 . Pseudobroquita, Fe_2TiO_5 ($n=3$), la cual es termodinámicamente estable por encima de 585 °C [76], es la única fase determinada que se forma por calentamiento de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ en aire por 72 h a 1350 °C [76,77]. La pseudobroquita cristaliza en el sistema ortorrómbico ($Bbmm$), cuya celda unidad tiene las siguientes dimensiones $a=9,767\text{ Å}$, $b=9,947\text{ Å}$ y $c=3,717\text{ Å}$ [78]. Su estructura, descrita primero por Pauling [79] a partir del

difractograma de rayos X de un cristal natural, tiene iones metálicos en dos sitios cristalográficos; uno de ellos es un octaedro distorsionado (sitios 8f) [80] y el otro es más bien un octaedro simétrico de oxígenos (sitios 4c) [80]. La pseudobroquita es de color marrón a negro y su hábito típico es usualmente tabular y elongado; algunas veces se presenta como cristales prismáticos o como agujas, con estrías.

Los restantes compuestos con fórmula general $\text{Fe}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ no han podido sintetizarse por reacción entre Fe_2O_3 y TiO_2 . Por ejemplo, se sabe que el compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($n=4$) puede aparecer como un producto intermedio inestable formado por el calentamiento en oxígeno de la mezcla ilmenita (FeTiO_3)-pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) a temperaturas entre 700 y 1000 °C [81]. El compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ descompone a Fe_2O_3 y TiO_2 , por debajo de 800 °C, y a pseudobroquita y TiO_2 para temperaturas mayores a 800 °C [81]. Pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, $n=5$) cristaliza en una estructura de simetría hexagonal y existe en la naturaleza como un producto intermedio de la ilmenita, en el cual todo el Fe fue oxidado al estado trivalente [82].

En estudios previos [83-87], se ha informado la formación de una nueva fase polimórfica de Fe_2TiO_5 . Esta fue sintetizada por la reacción de Fe_2O_3 y TiO_2 en presencia de óxidos de metales alcalinos utilizando el método HTS (solución a alta temperatura) [83-86]. A partir de XRD y espectroscopía Mössbauer pudo determinarse que la estructura obtenida era monoclinica [83-86]. En el método HTS descrito en la referencia [83], los óxidos Fe_2O_3 - TiO_2 -MO (con M: Ca, Ba y Sr) fueron mezclados con una apropiada cantidad de PbO_2 - V_2O_5 , fundidos a 1350 °C, seguido por un enfriamiento rápido a una velocidad de 7-10 °C/min. Cuando se emplean velocidades de enfriamiento lentas, se observaron muy pocos cristales de la fase monoclinica Fe_2TiO_5 . Así, se ha sugerido [83-85] que la presencia de impurezas o el enfriamiento rápido pueden ser factores estabilizantes de la fase monoclinica, a pesar de que la influencia de los óxidos alcalinos no está completamente comprendida [83]. Sin embargo, la fase monoclinica Fe_2TiO_5 era termodinámicamente metaestable [83,87] y transformaba irreversiblemente a la fase pseudobroquita (ortorrómbica) a 1000 °C [83,85].

Los estudios relacionados con la pseudobroquita, única fase estable en el sistema Fe_2O_3 - TiO_2 , pueden dividirse en tres grupos. En uno de ellos el interés está centrado en la mineralogía [72,88]. El segundo grupo de investigaciones está dirigido al entendimiento del equilibrio de fases en el sistema Fe-Ti-O, con énfasis en la metalurgia extractiva [72,76,89-94]. Un tercer grupo está dedicado al estudio de la microestructura de la pseudobroquita y las propiedades asociadas, por ejemplo la expansión térmica anisotrópica [95-99].

En lo concerniente a la mineralogía, los minerales tipo pseudobroquita son relativamente raros en las rocas ígneas [72,100], la mayor parte de los minerales son derivados a partir de procesos de oxidación-exsolución de fases hematita-ilmenita y ulvospinel-magnetita. La limitada ocurrencia terrestre de la pseudobroquita puede ser explicada por su inestabilidad termodinámica a bajas presiones de oxígeno, bajas temperaturas y altas presiones. La pseudobroquita es estable a temperaturas mayores que 585 °C [100] a 1 atmósfera, pero la temperatura de transición de fase se incrementa con la presión. Entonces, este mineral aparece en rocas con apropiada composición en una atmósfera oxidante a baja presión y altas temperaturas. La alteración de ilmenita en la naturaleza es en algunos aspectos análoga a la oxidación a alta temperatura. Por esta razón, la pseudobroquita aparece en los productos de reacción de alta temperatura de procesos de enriquecimiento de ilmenita. Karkhanavala y Momin [101] investigaron la oxidación de ilmenita natural en aire y concluyeron que los productos de oxidación a 850 °C son una mezcla de hematita, pseudobroquita y rutilo. Bhogeswara Rao y Rigaud [102] investigaron la oxidación de ilmenita sintética en aire, y los productos de oxidación identificados a temperaturas mayores que 900 °C fueron rutilo y pseudobroquita. Greid y Reid [103] produjeron pseudobroquita y rutilo por calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en una relación molar 1:2 por encima de 800 °C. Estos autores mostraron que la velocidad de formación de pseudobroquita por debajo de 800 °C es muy baja. Haggerty y Lindsley [100] mostraron a partir de estudios hidrotérmicos que la formación de pseudobroquita a partir de ilmenita es muy lenta a temperaturas menores que 800 °C, lo cual está en acuerdo con la observación de Gupta y colaboradores [81].

En relación al equilibrio de fases en el sistema Fe-Ti-O, los datos termodinámicos son útiles para entender la formación de minerales con Fe y Ti y para controlar los procesos de oxidación-reducción corrientemente utilizados para el tratamiento de estos minerales. Si bien el sistema Fe-Ti-O ha sido objeto de estudio previo [89-92], aún no se dispone de un completo conjunto de datos termodinámicos. La relación de fases en aire para el sistema Fe-Ti-O a temperaturas cercanas a la fusión, fue determinada por Mac Chesney y Muan [90]. Se establecieron para el sistema $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ las secciones isotérmicas del diagrama de fases a 1200 °C [91] y 1300 °C [92] y la presencia de soluciones sólidas ternarias magnetita-ulvospinel ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$), hematita-ilmenita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$) y pseudobroquita férrica-ferrosa ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-FeTi}_2\text{O}_5$). Un 3 % en mol de Fe_2O_3 puede ser disuelto en TiO_2 a 1200 °C en aire [91] antes que aparezca la fase pseudobroquita. No se ha determinado un rango de composición para la fase pseudobroquita. A 1300 °C en aire [92], el límite de la fase rutilo ocurre a 96 % en masa de TiO_2

+ 2,5 % en masa de Fe_2O_3 + 1,5 % en masa de FeO con una relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 1,5$. La fase pseudobroquita tiene, a esta temperatura, un rango de composición [78,100]. Por otro lado, es escasa la información para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a temperaturas menores que 1000 °C. Karkahnavala y Momin [89] determinaron que el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calentado en aire hasta 1000 °C es un sistema binario simple, sin formación de soluciones sólidas y con un único compuesto binario: Fe_2TiO_5 (pseudobroquita).

En lo relativo a la microestructura de la pseudobroquita y las propiedades asociadas, el mineral pseudobroquita es el prototipo de una serie de otras fases que tienen la misma estructura: Al_2TiO_5 , MgTi_2O_5 , Ti_3O_5 , etc [88,95,103]. Alguno de estos materiales son objeto de estudio debido, entre otros motivos, a la elevada anisotropía observada para la expansión térmica. La expectativa radica en el empleo de la pseudobroquita como cerámico de alta temperatura debido a la combinación de alta resistencia al shock térmico y buena capacidad de aislación.

5.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.2.1 Procedimiento experimental

Con el objeto de analizar el efecto de la atmósfera sobre la reactividad del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, muestras de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de composición 66,6% m/m de Fe_2O_3 (C3, §2.3) y de Fe_2O_3 puro, fueron calentadas en aire estático, argón y cloro gaseoso. Para los tratamientos en aire, las muestras de 15-20 mg fueron colocadas dentro de un crisol de cuarzo abierto y calentadas durante diferentes tiempos a temperaturas entre 850 y 950 °C y luego enfriadas en aire (experimentos 1 a 4 y 18). Para las muestras tratadas en las atmósferas de argón (experimentos 5 a 8) y cloro (experimentos 9 a 17), se siguió el procedimiento experimental descrito en §2.1.2.1.

El diseño de la cápsula fue diferente para cada atmósfera. En argón, las muestras de partida se colocaron dentro de cápsulas esféricas con 1 cm de diámetro (experimentos 5 a 8) (§2.1.2.1). Para los experimentos en cloro gaseoso, las muestras se colocaron en dos diferentes diseños de cápsula (experimentos 9 a 17). El primero corresponde al mismo tipo utilizado en atmósfera de argón (cápsula de geometría esférica, experimentos 9 a 13). El segundo tipo, denominada cápsula dividida, tiene dos compartimientos cilíndricos coaxiales (I y II) como se muestra en la Figura 5.1 (§2.1.2.1). Para los experimentos 14 a 17, el Fe_2O_3 es colocado en el compartimiento I mientras que el TiO_2 es colocado en el compartimiento II. Nos referiremos en lo siguiente a disposición de

los óxidos como “separados” en el caso de la cápsula dividida y “mezclados” para la cápsula esférica.

Después de cada tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X para identificar las fases presentes y observadas al microscopio electrónico de barrido para caracterizar sus morfologías.

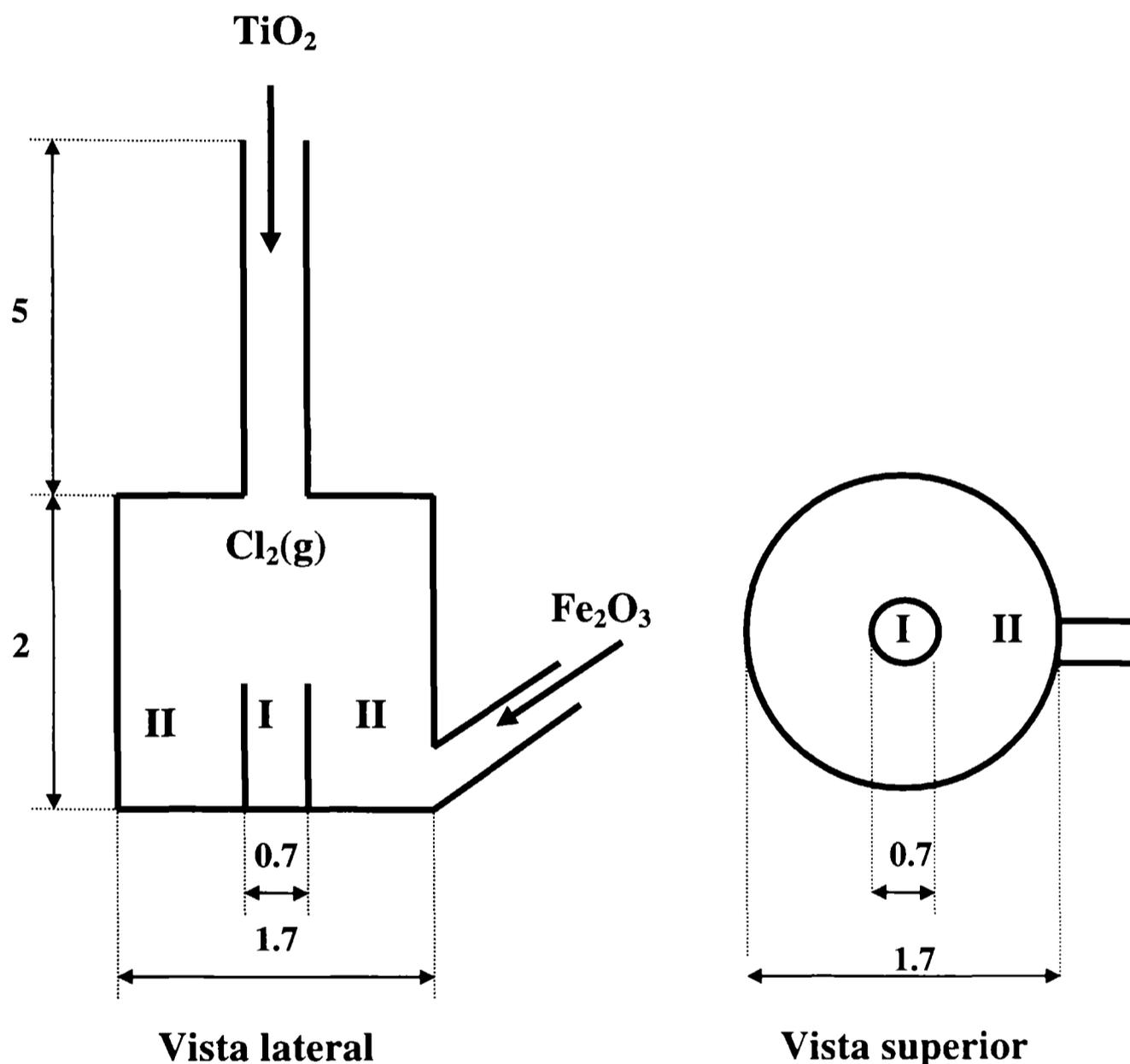


Figura 5.1: Esquema representativo de una cápsula dividida. Los diferentes compartimientos son indicados como I y II. Las dimensiones están dadas en cm.

5.2.2 Tratamientos térmicos a altas temperaturas (850-950 °C)

5.2.2.1 Tratamientos térmicos en aire y argón de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Se desarrollaron una serie de experimentos, en los cuales la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fue calentada en aire (experimentos 1 a 4) y argón (experimentos 5 a 8) por 1 y 4 h a temperaturas

entre 850 y 950 °C. Los resultados de XRD son dados en la Tabla 5.1. Las fases detectadas por calentamiento de las muestras en aire por 1 h a 950 °C (experimento 1), fueron rutilo (TiO_2 , R), hematita (Fe_2O_3 , H) y pseudobroquita (Fe_2TiO_5 , P). A largos tiempos de calentamientos (4 h), no se observaron cambios en las fases presentes. Durante el calentamiento de las muestras a 850 °C (experimentos 3 y 4), la fase P no fue detectada, mientras que anatasa (A), permanece aún remanente. Las fases observadas luego del calentamiento de las muestras en argón a 950 °C por 1 y 4 h fueron R, H y P (experimentos 5 y 6). Largos tiempos de calentamiento a 850 °C no producen cambios en las fases presentes, excepto la disminución de la relación anatasa/rutilo (capítulo 7). En todos los casos, la anatasa transformó a rutilo bajo la influencia de la atmósfera y el tratamiento térmico usado. En las muestras donde se formó la fase P, se observó el cambio de color de blanco y rojo (titania y hematita, respectivamente) a marrón (mezcla de P, hematita y titania) debido al calentamiento.

5.2.2.2 Tratamientos térmicos en cloro de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Las muestras con disposición de los óxidos “mezclada” (experimentos 9 a 13) y “separada” (experimentos 14 a 17) se calentaron en cloro por varias horas a 850 y 950 °C. Las fases cristalinas remanentes luego de cada tratamiento son indicadas en la Tabla II. A partir de dicha tabla, puede observarse que luego de cada tratamiento térmico a 950 °C (1, 4 y 24 h) la fase P fue la única fase detectada (experimentos 9 a 11). Sin embargo, como se tratará más adelante, grandes cristales de hematita fueron observados por SEM e identificados por EDXS (ver §5.2.2.4). A 850 °C (experimentos 12 y 13), la fase P fue también identificada pero la reacción no fue completa porque las fases R y H permanecen remanentes. En los experimentos 14 a 17, se encontró Fe_2O_3 residual en el comportamiento externo (número II). Sin embargo, la cantidad inicial fue significativamente disminuida como puede determinarse por simple observación. Además, los cristales de hematita observados al microscopio mostraron importante crecimiento de grano (ver §5.2.2.4). En el compartimiento central (número I), el color del polvo cambió de blanco a marrón y las fases detectadas fueron R y P (850 °C) o sólo P (950 °C). La fase anatasa está ausente luego de los diferentes tratamientos en atmósfera de cloro, en acuerdo con el efecto acelerador de esta atmósfera sobre la transformación anatasa-rutilo (capítulo 7).

Tabla 5.1: Fases detectadas por XRD luego de los tratamientos térmicos en aire y argón.

* A: anatasa; R: rutilo; H: hematita; P: pseudobroquita

Atmósfera	Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases observadas*
Aire	1	950	1	R, H,P
	2		4	R, H, P
	3	850	1	R, A, H
	4		4	R, A, H
Argon	5	950	1	R, H, P
	6		4	R, H, P
	7	850	1	A, R, H, P
	8		4	R, H, P

Tabla 5.2: Fases detectadas por XRD luego de los tratamientos térmicos en atmósfera de cloro.

* A: anatasa; R: rutilo; H: hematita; P: pseudobroquita.

** Los números romanos indican el compartimiento de acuerdo con la Figura 5.1.

Muestra usada	Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases observadas*
Disposición de los óxidos: mezclados	9	950	1	P
	10		4	P
	11		24	P
	12	850	1	R, H, P
	13		4	R, H, P
Disposición de los óxidos: separados	14	950	4	I**) R, P II**) H
	15		24	I) P II) H
	16	850	4	I) R, P II) H
	17		24	I) P II) H

5.2.2.3 Caracterización morfológica de Fe_2TiO_5 ortorrómbica

Para asociar la fase pseudobroquita (P) formada en las diferentes atmósferas con su correspondiente morfología, se utilizó microscopía electrónica de barrido. En general fueron identificados dos tipos diferentes de morfología. La primera se observa en los tratamientos en aire y argón, y está caracterizada por la formación de cáscaras de P con pequeños granos sobre las partículas de hematita. Esta morfología tipo cáscara se muestra en la Figura 5.2a. Un análisis con

EDXS permite identificar como hematita a los granos dentro de la cáscara. La P formada en argón es similar a la obtenida en atmósfera de aire, como se observa en las Figuras 5.2b y c (experimento 7). La Figura 5.2b muestra una partícula de Fe_2O_3 rodeada por una cáscara de P formada por granos de $0,2\ \mu\text{m}$ de tamaño medio y la Figura 5.2c muestra una cáscara libre de P.

El segundo tipo de morfología está asociado con la formación de grandes cristales de P en atmósfera de cloro, que presentan el hábito cristalino típico de la sustancia [74,75]. El tamaño y la forma de los cristales son diferentes de aquellos formados en aire y argón. Además, la morfología de los cristales obtenidos en cloro depende de la disposición de Fe_2O_3 respecto del polvo de TiO_2 . La Figura 5.3a muestra los cristales de P obtenidos a $950\ ^\circ\text{C}$ (experimento 10)(ver Tabla 5.2). Estos cristales de P facetados con forma de tabletas de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de largo, fueron también observados en los tratamientos a $950\ ^\circ\text{C}$ por 1 y 24 h (experimentos 9 y 11). A bajas temperaturas ($850\ ^\circ\text{C}$), los cristales de P están menos facetados y con tamaños no uniformes, comprendidos entre 10 a $30\ \mu\text{m}$ (ver Figura 5.3b). La forma de los cristales es tabular con algunos cristales tipo aguja. Los granos pequeños alrededor de la partícula de P corresponde a la fase rutilo remanente, como fue verificado por EDXS.

En los experimentos 14 a 17, desarrollados con disposición de los óxidos separada (ver Tabla 5.2), la fase P aparece en el compartimiento del TiO_2 (número II). La Figura 5.4a muestra los cristales de P obtenidos, los cuales consisten en tabletas facetadas crecidas dentro de las partículas de TiO_2 ($950\ ^\circ\text{C}$, 4 h). El tamaño medio de grano del TiO_2 (aproximadamente $1\ \mu\text{m}$) fue mayor que el tamaño de los granos del TiO_2 de partida, en concordancia con estudios previos [41]. Un detalle de los cristales de P obtenidos a partir de la misma muestra se presenta en la Figura 5.4b. Puede observarse que el tamaño de estos cristales es mayor que $40\ \mu\text{m}$. Para largos tiempos de calentamiento (24 h) el tamaño de los cristales es aproximadamente $0,6\ \text{mm}$ de largo (Figura 5.4c). Similares resultados se encontraron en los experimentos a $850\ ^\circ\text{C}$ (Figuras 5.5a y b). El tamaño de los cristales obtenidos luego del calentamiento por 4 h es aproximadamente $8\ \mu\text{m}$ (ver Figura 5.5a) mientras que para el tratamiento por 24 h, el tamaño de las tabletas de P es mayor, aproximadamente de $20\ \mu\text{m}$ (Figura 5.5b).

Una importante observación es que el tamaño de las tabletas de P formadas en cloro empleando la disposición mezclada de los óxidos es aproximadamente constante, independientemente del tiempo de calentamiento. Por otro lado, para la disposición de los óxidos separada, incrementando el tiempo de calentamiento en atmósfera de cloro, se incrementa el tamaño de los cristales de P.

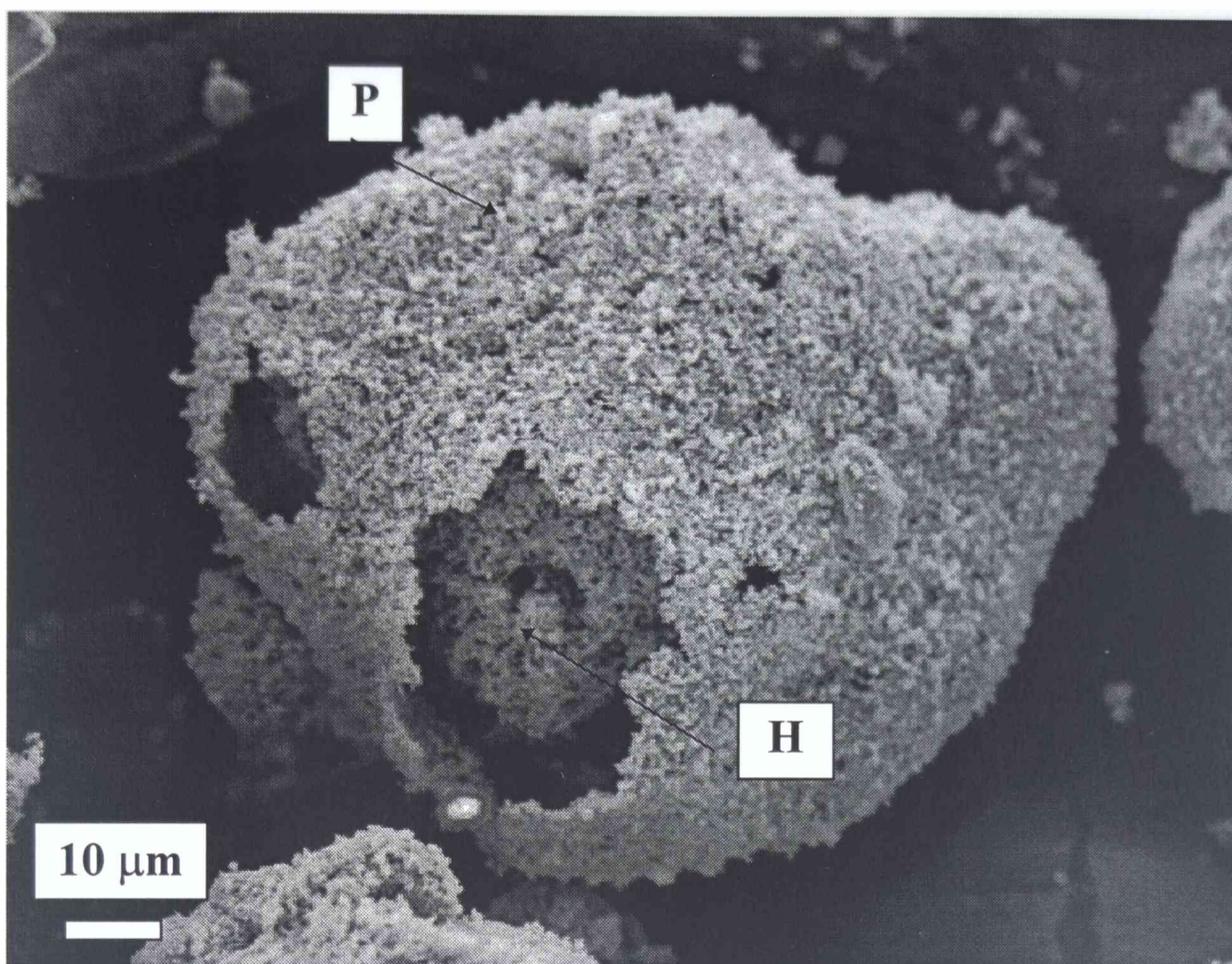


Figura 5.2a: Morfología de la cáscara de pseudobrookita obtenida luego del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en aire por 1 h a 950°C .

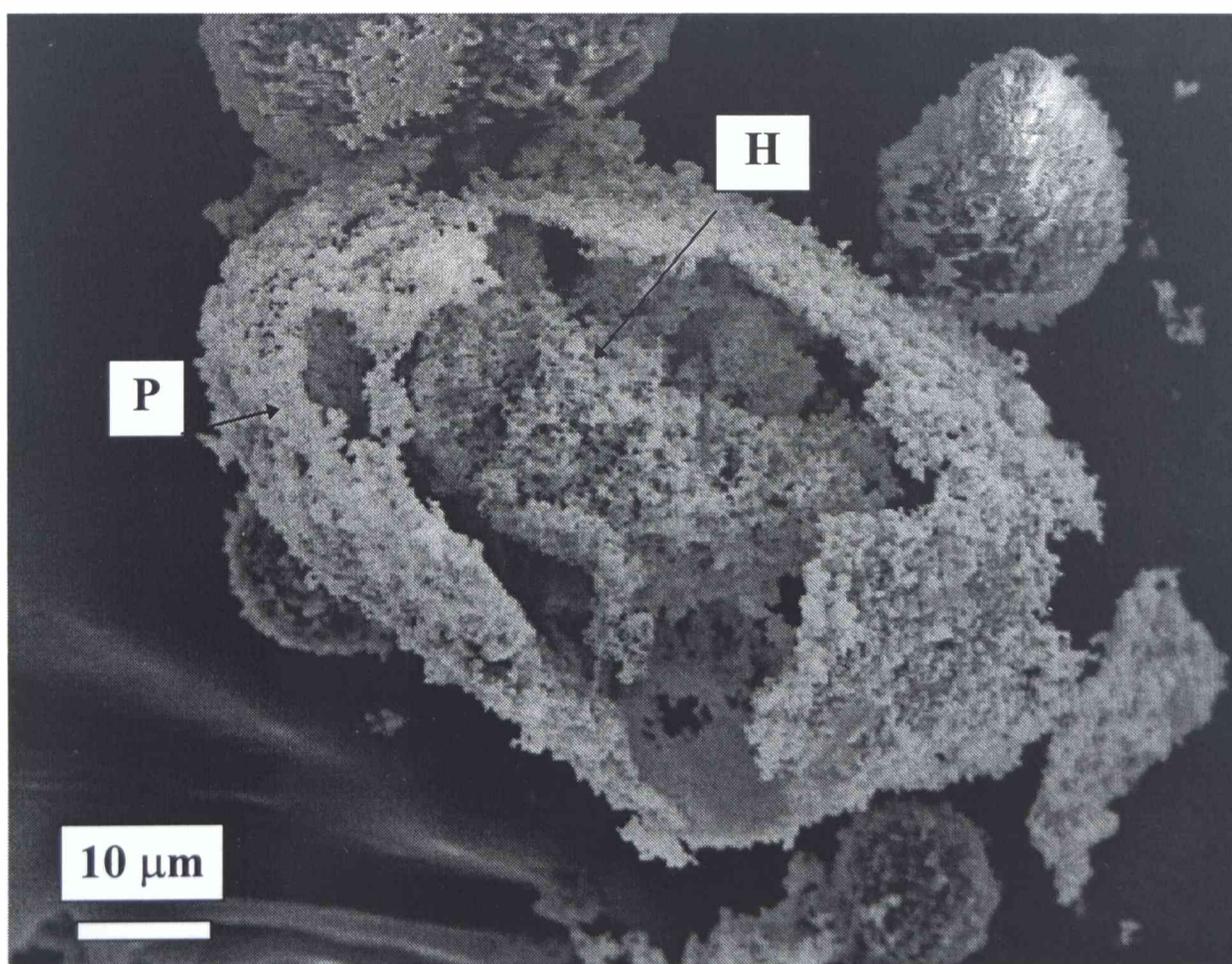


Figura 5.2b: Morfología de la cáscara de pseudobrookita obtenida luego del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en argón por 1 h a 850°C .

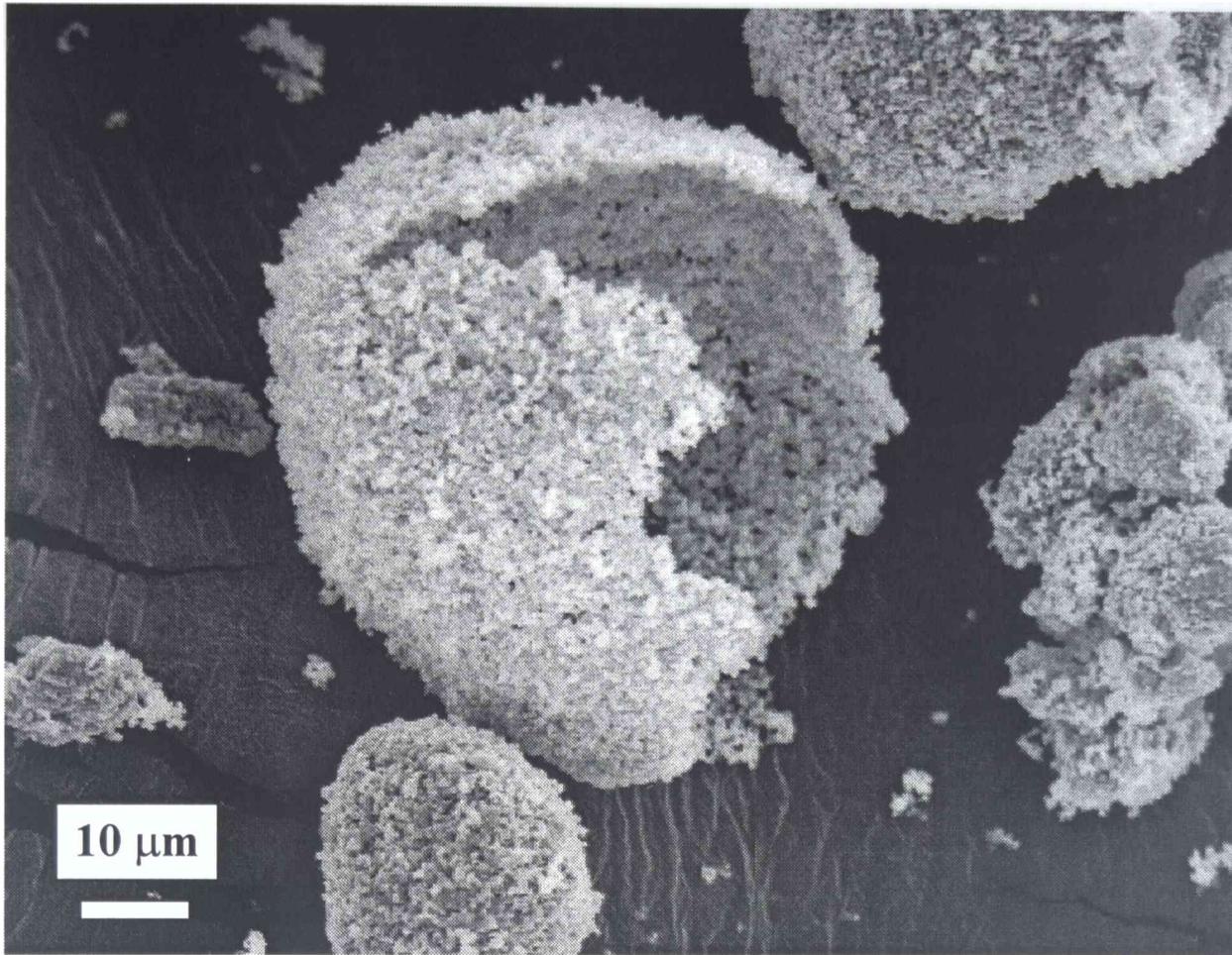


Figura 5.2c: Morfología de la cáscara de pseudobrookita obtenida luego del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en argón por 1 h a 850°C .

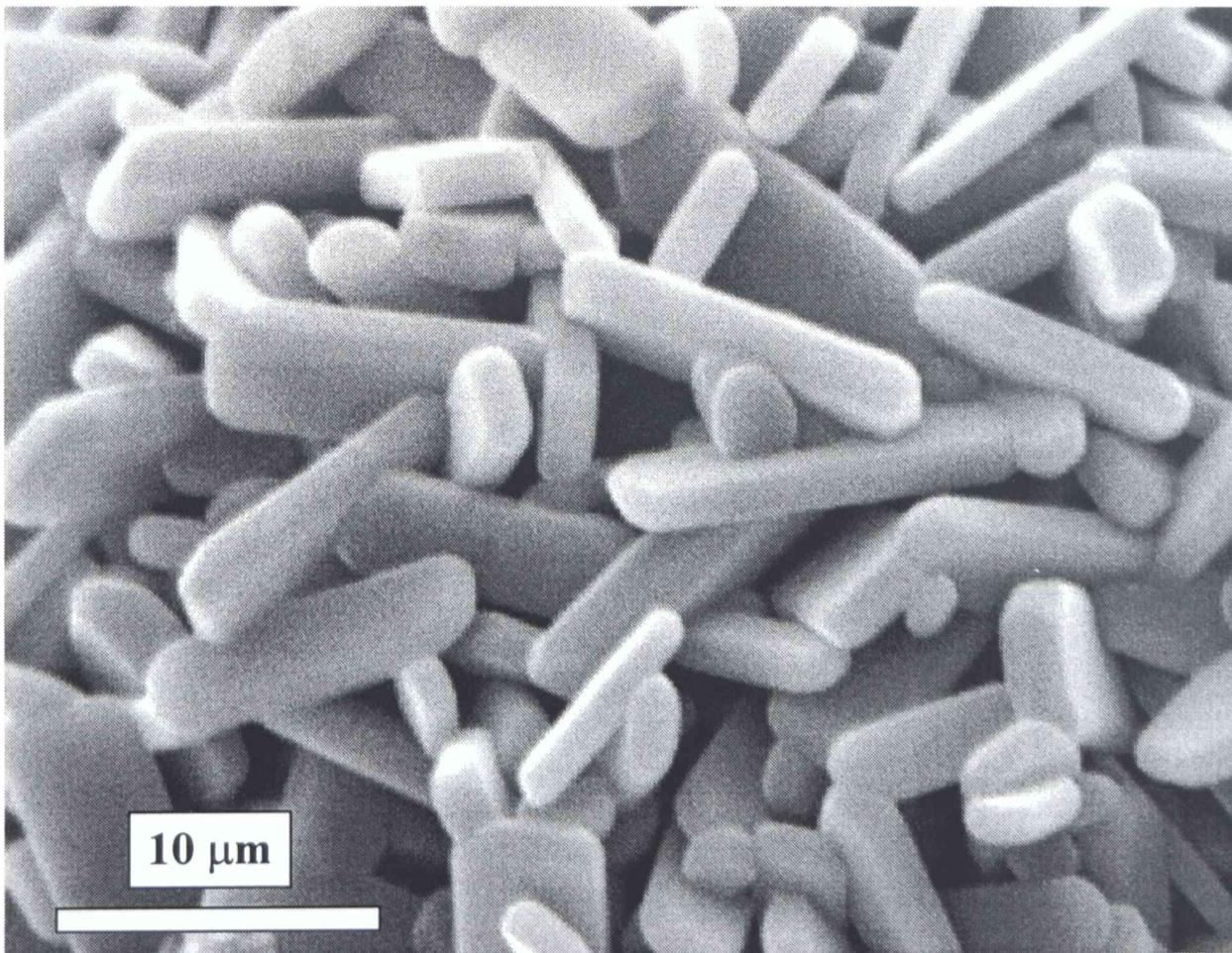


Figura 5.3a: Tabletillas de pseudobrookita obtenidas luego del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en cloro por 4 h a 950°C .

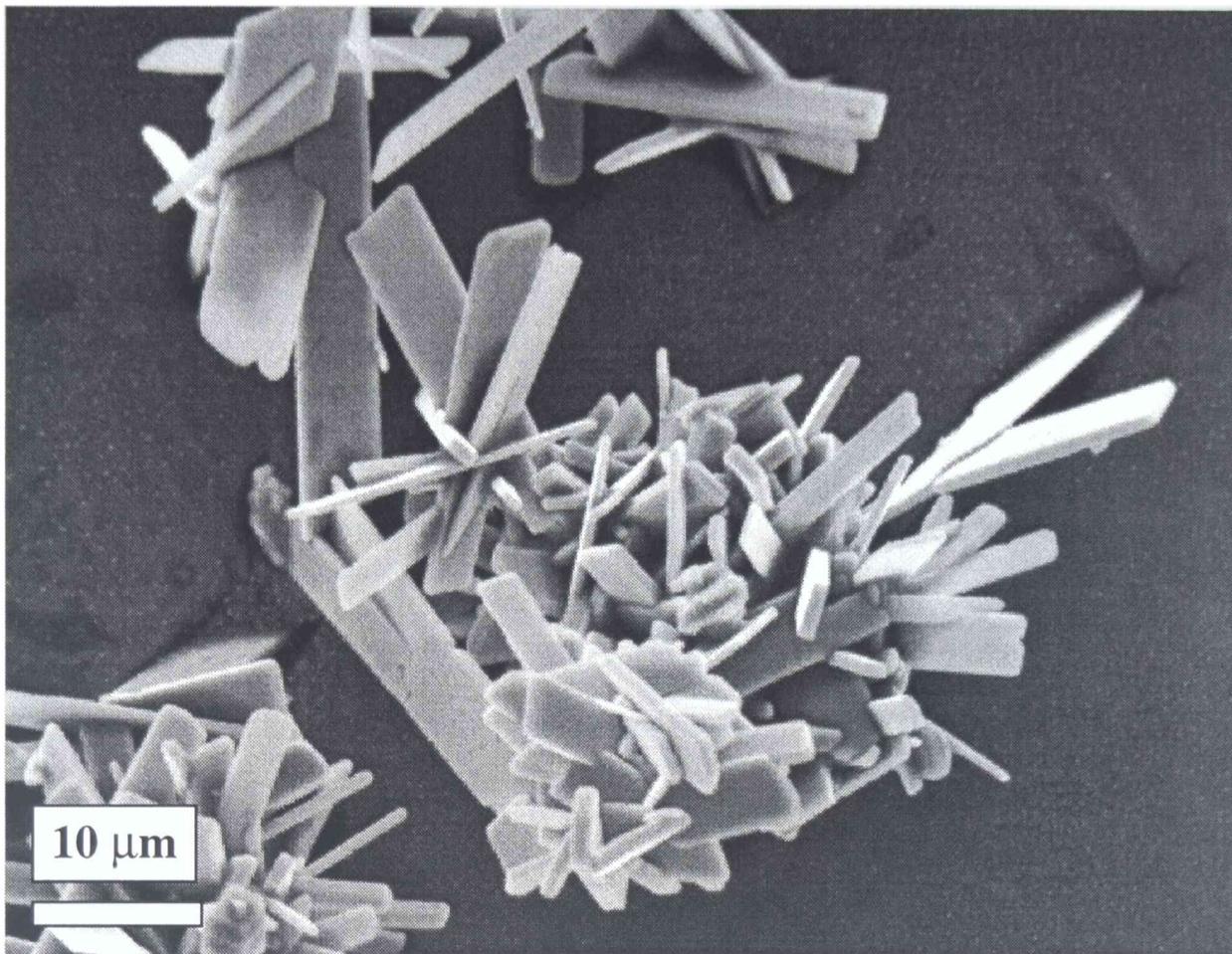


Figura 5.3b: Tabletillas de pseudobroquita obtenidas luego del calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en cloro por 4 h a 850°C .

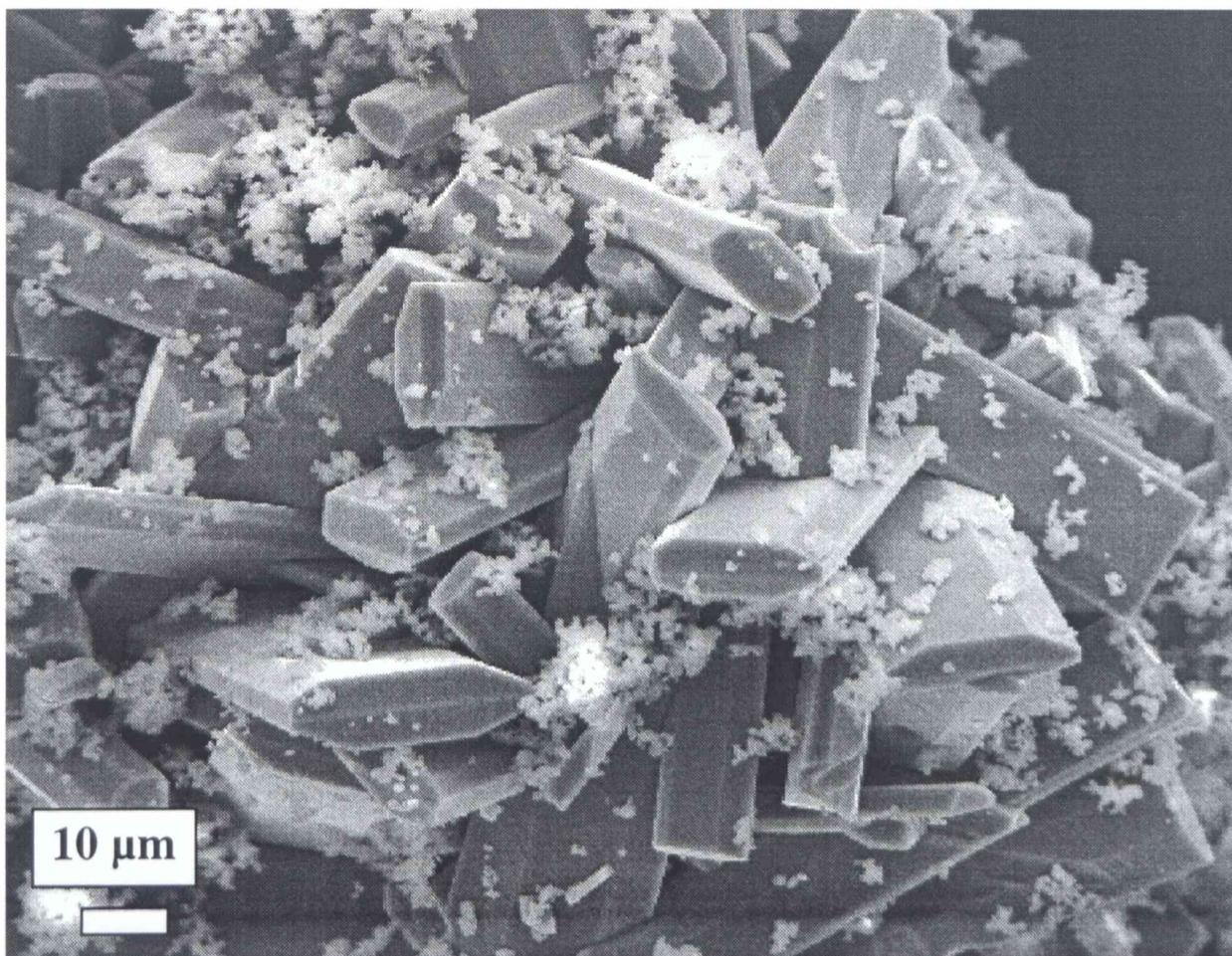


Figura 5.4a: Tabletillas de pseudobroquita obtenidas luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 4 h a 950°C .

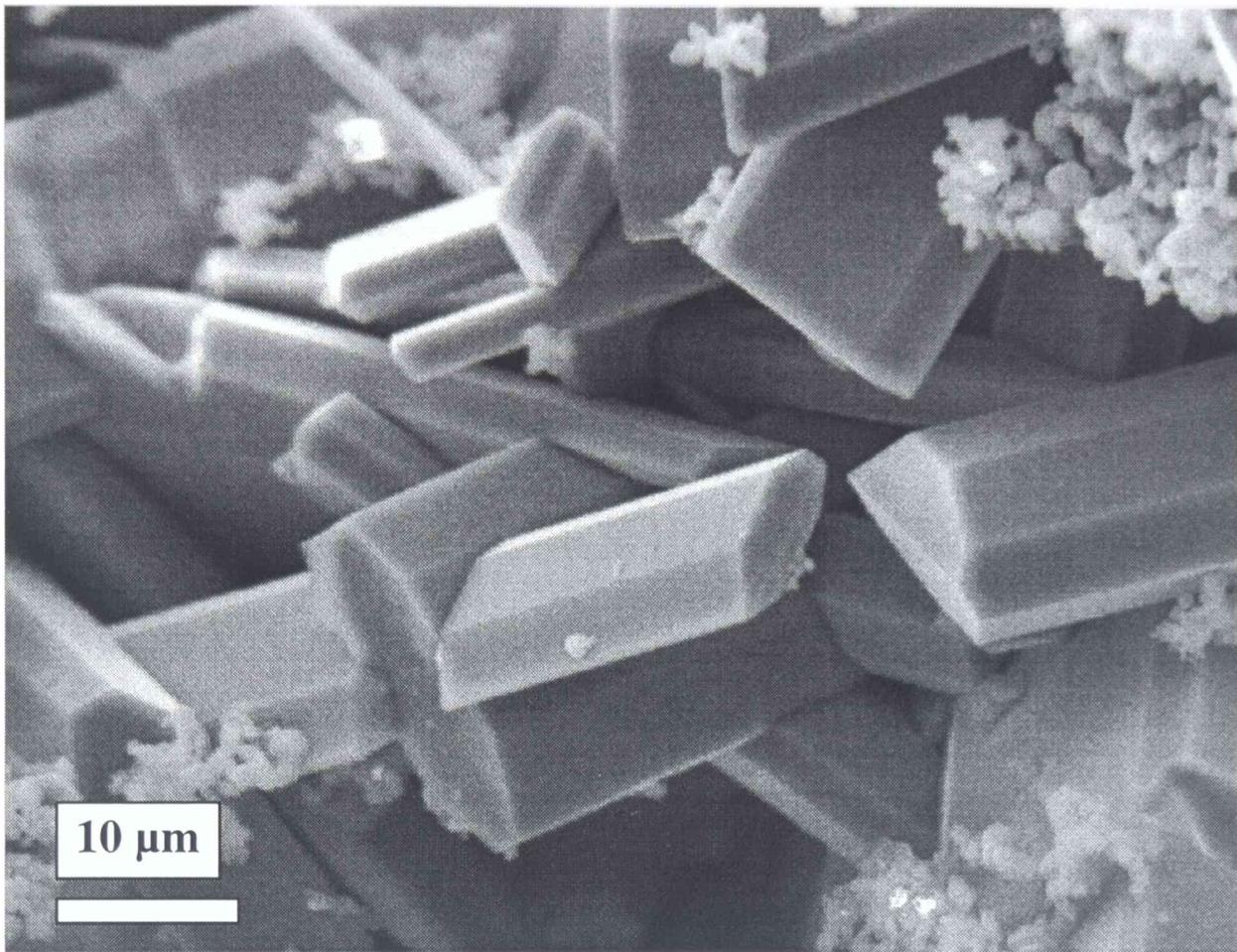


Figura 5.4b: Tabletillas de pseudobroquita obtenidas luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 4 h a 950 °C.

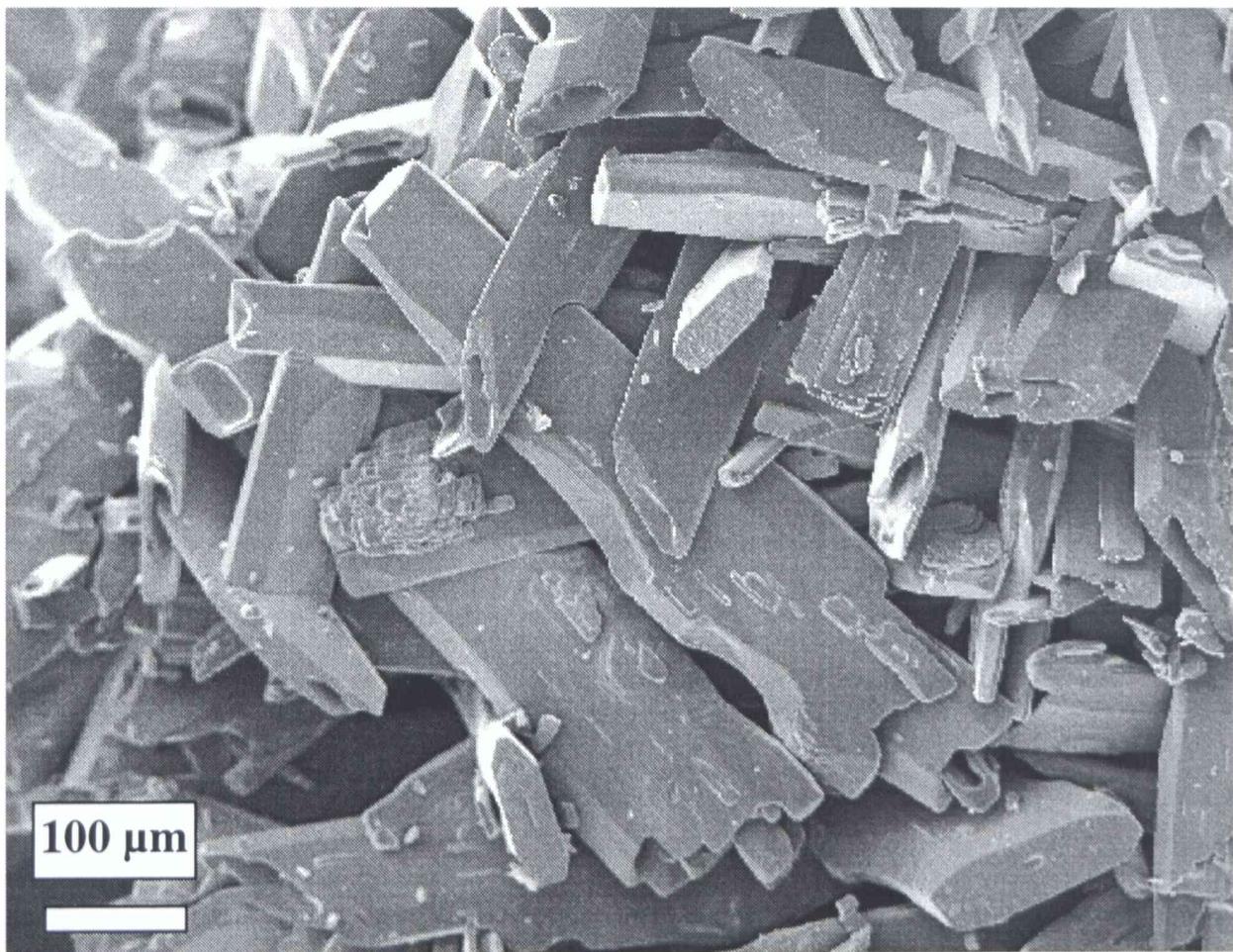


Figura 5.4c: Tabletillas de pseudobroquita obtenidas luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 24 h a 950 °C.

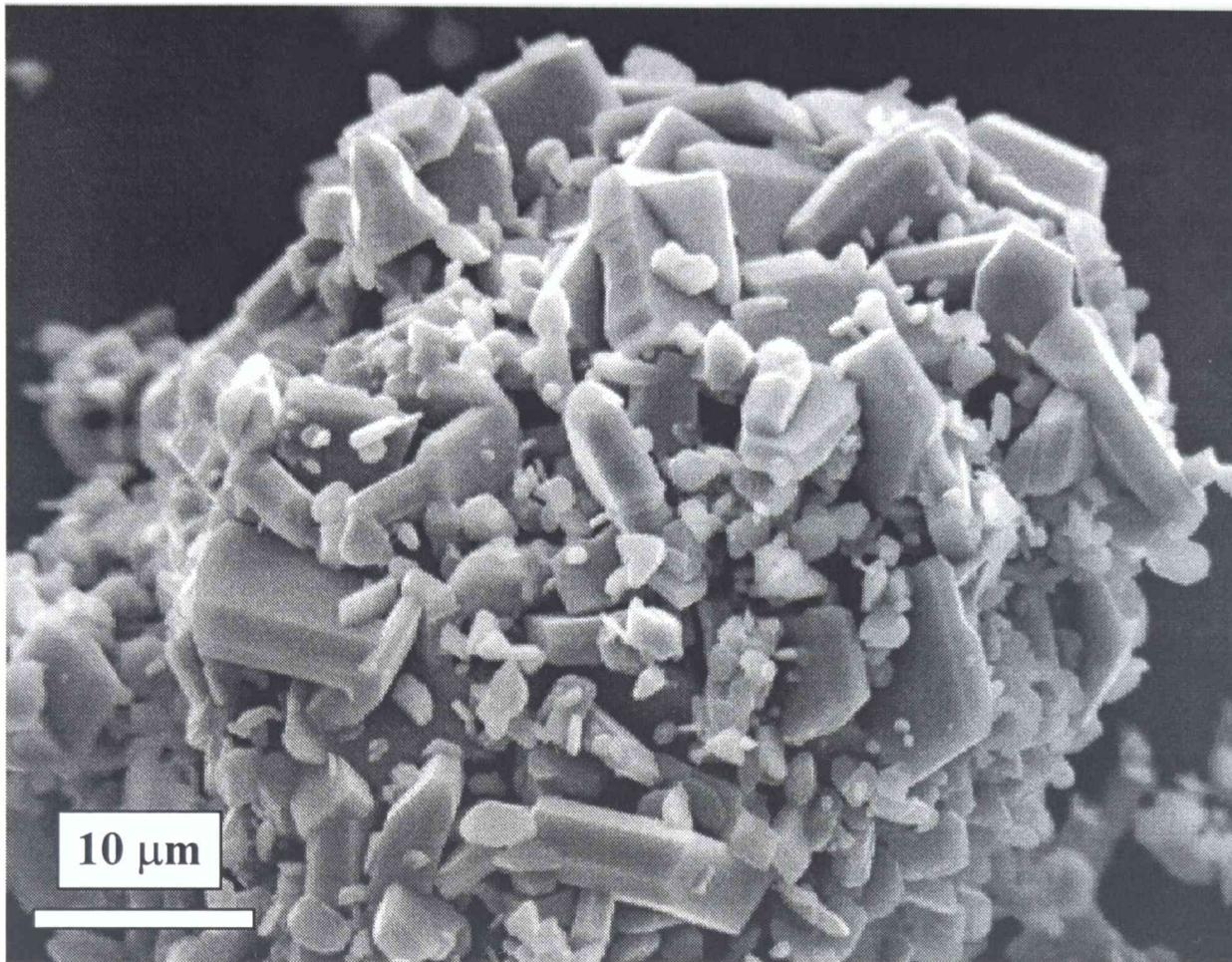


Figura 5.5a: Aglomerados de cristales de pseudobroquita obtenidos luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 4 h a 850°C.

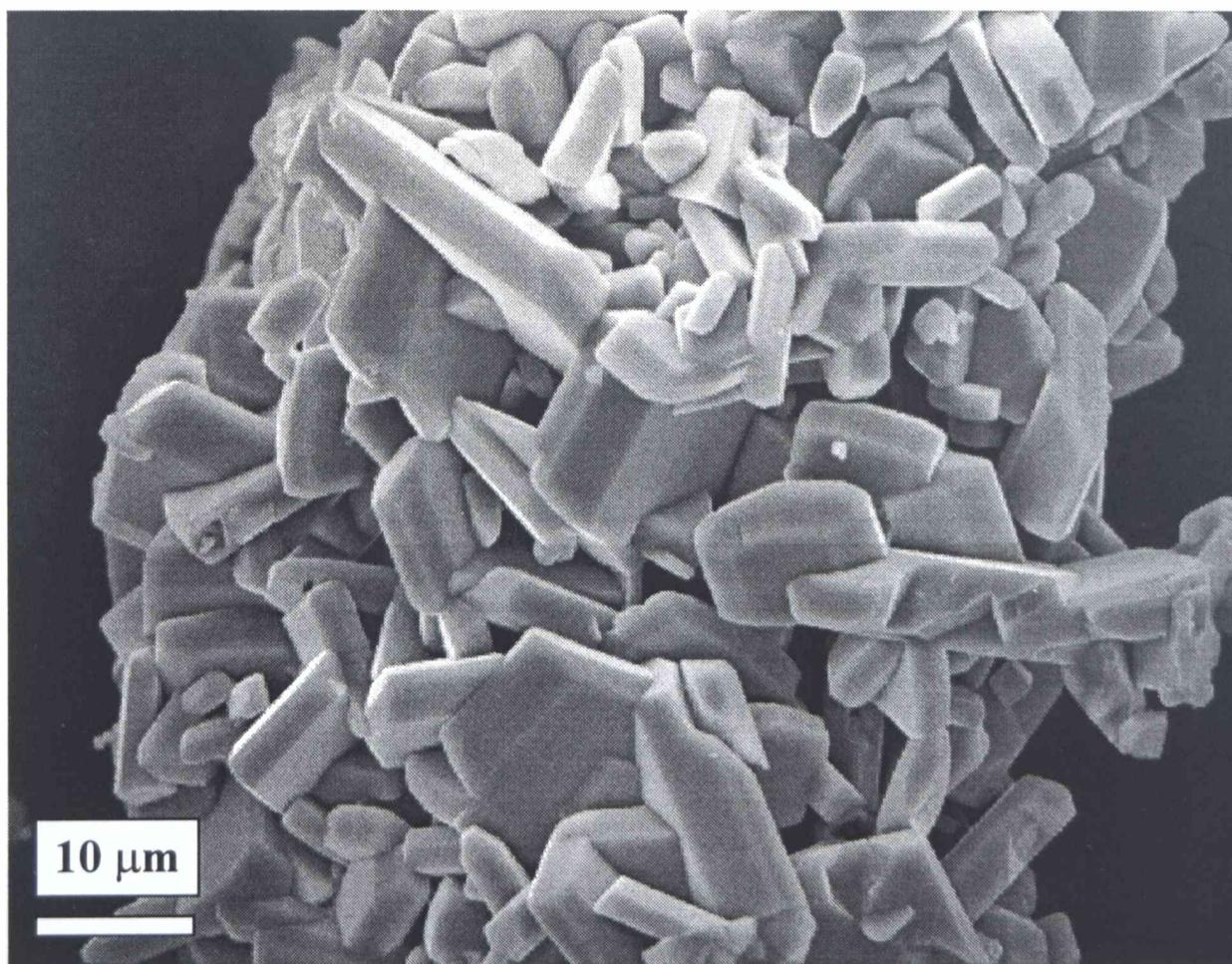


Figura 5.5b: Aglomerados de cristales de pseudobroquita obtenidos luego del calentamiento en cloro de los óxidos con disposición separada por 24 h a 850°C.

5.2.2.4 Efecto de la atmósfera de cloro sobre el crecimiento de cristales de Fe₂O₃

Como un resultado adicional a la formación de la fase pseudobrookita en atmósfera de cloro a 950 °C y en concordancia con lo mencionado en §5.2.2.2, se observó que la fase hematita remanente experimentó un importante crecimiento de grano (ver §5.2.2.2). Para analizar el efecto del cloro sobre el crecimiento de los cristales de hematita y como experimento de referencia, el polvo de Fe₂O₃ original se calentó en aire por 4 h (experimento 18). La Figura 5.6 permite observar un incremento en el tamaño de grano (0,35 a 0,8 μm) respecto del material de partida, cuyo tamaño medio de grano es 0,2 μm (§2.2.2). Puede observarse que el estadio corresponde al crecimiento por cuello de grano sin densificación.

Por otro lado, el Fe₂O₃ original (experimento 19) se calentó dentro de una cápsula esférica en atmósfera de cloro por 4h a 950 °C. Los resultados obtenidos fueron comparados con el experimento 14, donde el Fe₂O₃ está mezclado con TiO₂, y los experimentos 16 y 17, donde Fe₂O₃ y TiO₂ están colocados separados. Las Figuras 5.7a, b, c y d muestran el crecimiento de los cristales de α-Fe₂O₃ en atmósfera de cloro. La atmósfera de cloro produce un drástico cambio en el tamaño y la forma de las partículas, en comparación con la atmósfera de aire (Figura 5.6). La Figura 5.7a muestra que el tamaño medio de grano ($\cong 2 \mu\text{m}$) fue mayor que el tamaño desarrollado por calentamiento en aire. Sin embargo, los granos no fueron uniformes en tamaño mientras que algunos cristales facetados de 9 μm fueron también observados. Por otro lado, el tamaño y la forma de los granos de Fe₂O₃ fue distintamente afectado por la presencia de TiO₂ (Figuras 5.7b, c y d). De hecho, las Figuras 5.7b y c muestran cristales facetados de hasta 40 μm (forma rombohédrica) y 20 μm, respectivamente. La caras rombohédricas de estos cristales (Figuras 5.7b, c y d) son típicas del hábito cristalino de la fase α-Fe₂O₃ [74,75]. Cuando el tiempo de calentamiento se incrementa de 4 a 24 h (experimentos 16 y 17), los cristales de hematita crecen de 20 μm a 50 μm, como puede observarse a partir de las Figuras 5.7c y 5.7d, respectivamente.

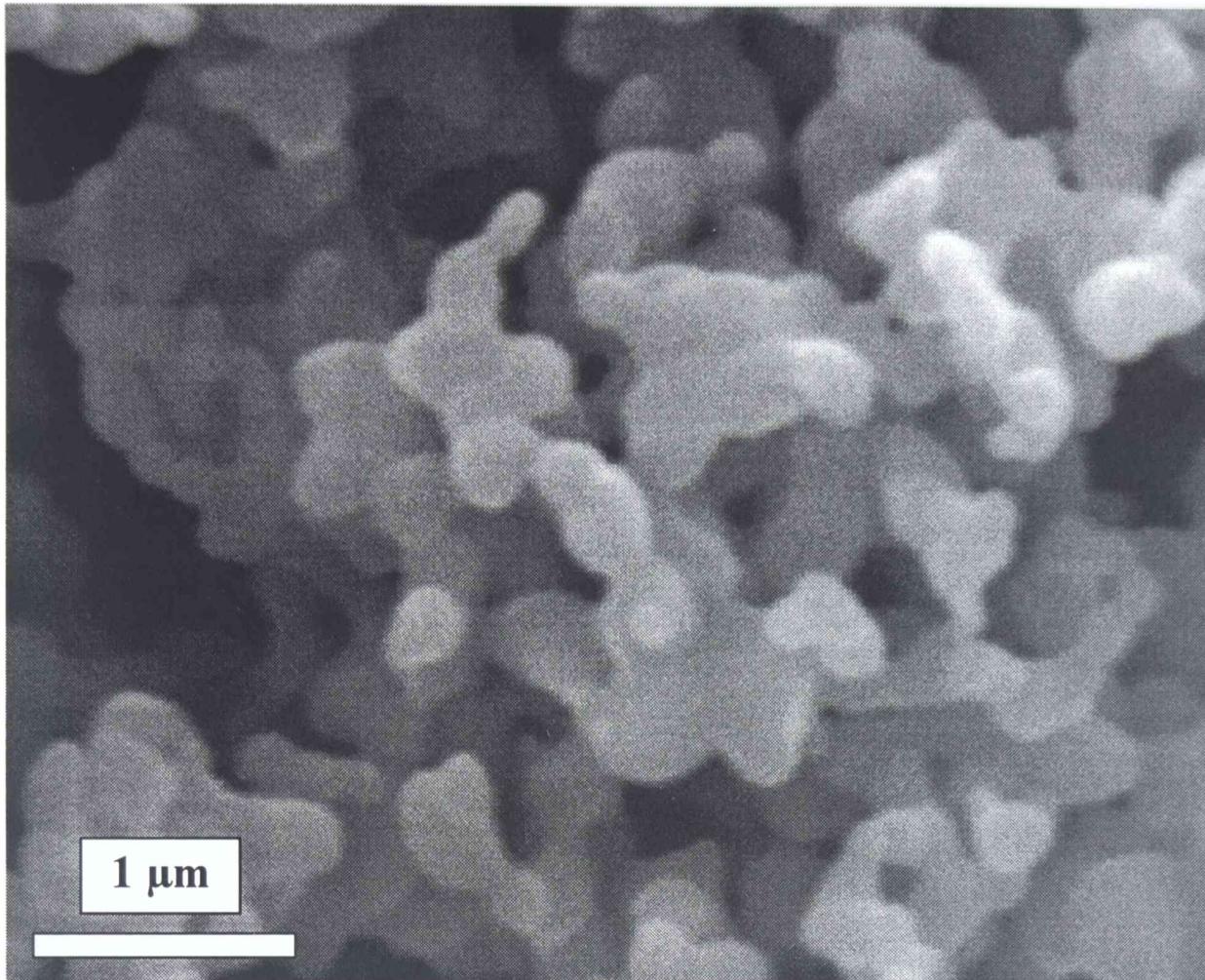


Figura 5.6: Morfología de los granos de Fe₂O₃ calentados en aire por 4 h a 950°C.

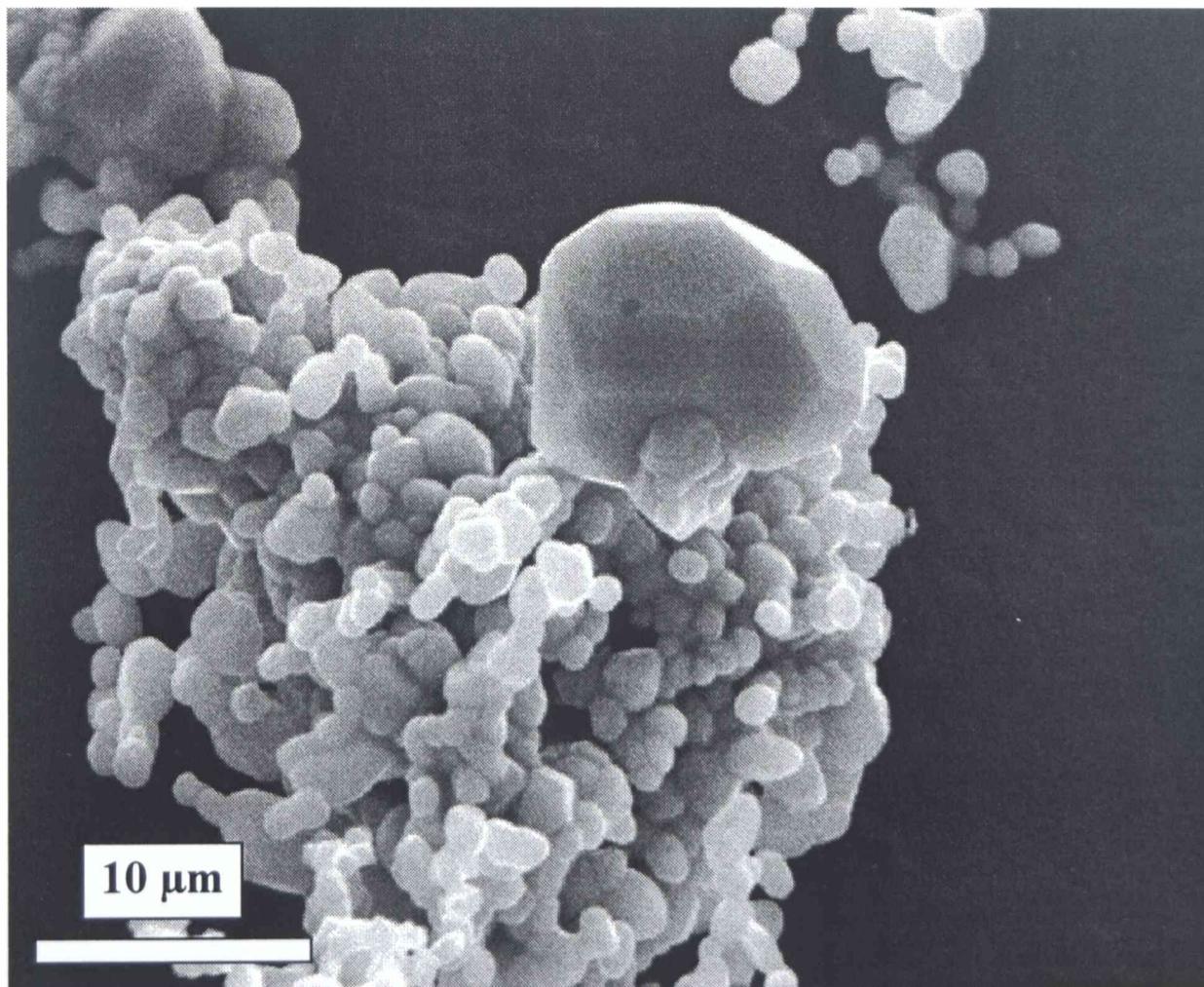


Figura 5.7a: Cristales de Fe₂O₃ obtenidos luego del calentamiento en cloro del Fe₂O₃ de partida por 4 h a 950°C.

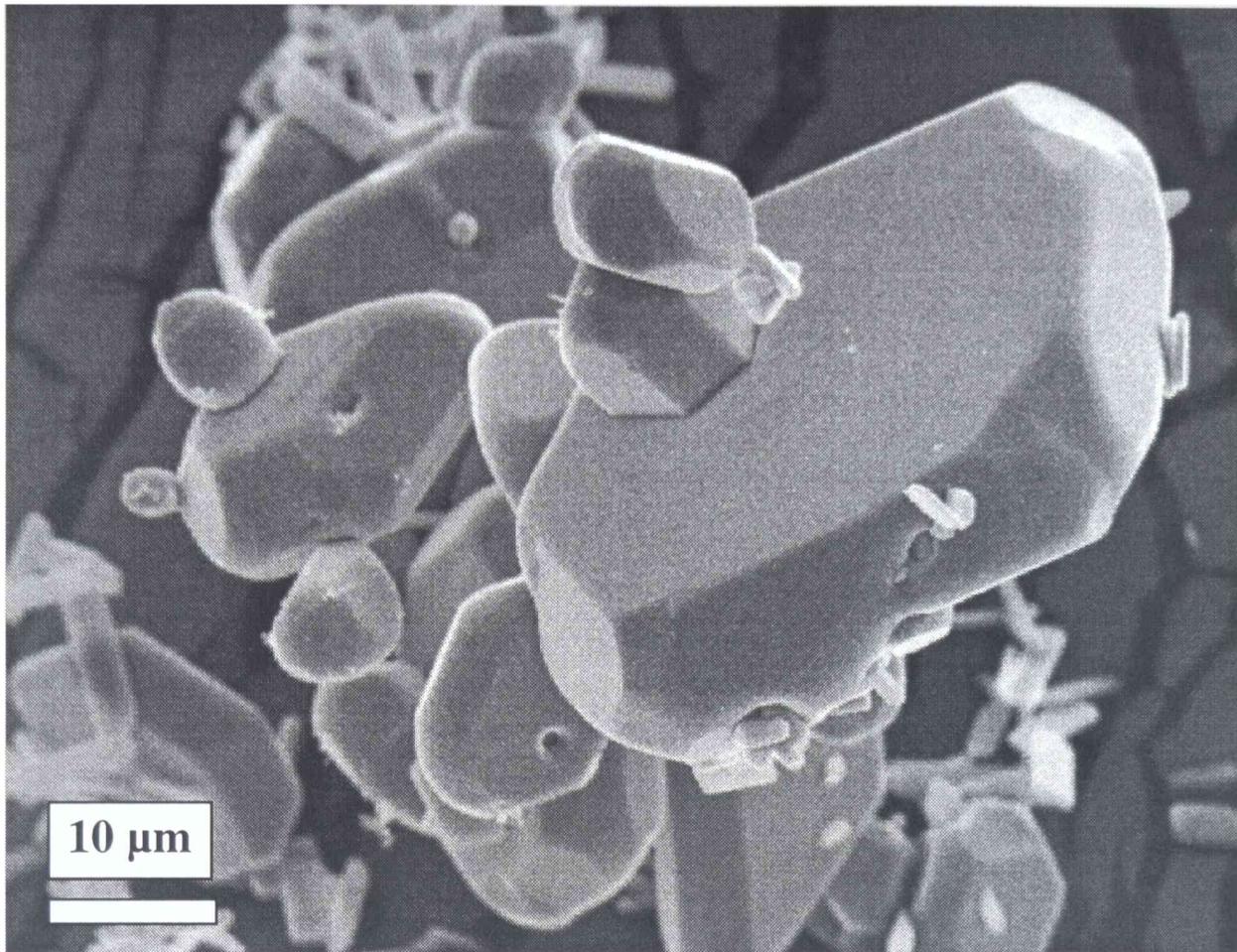


Figura 5.7b: Cristales de Fe₂O₃ obtenidos luego del calentamiento en cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ por 4 h a 950°C.

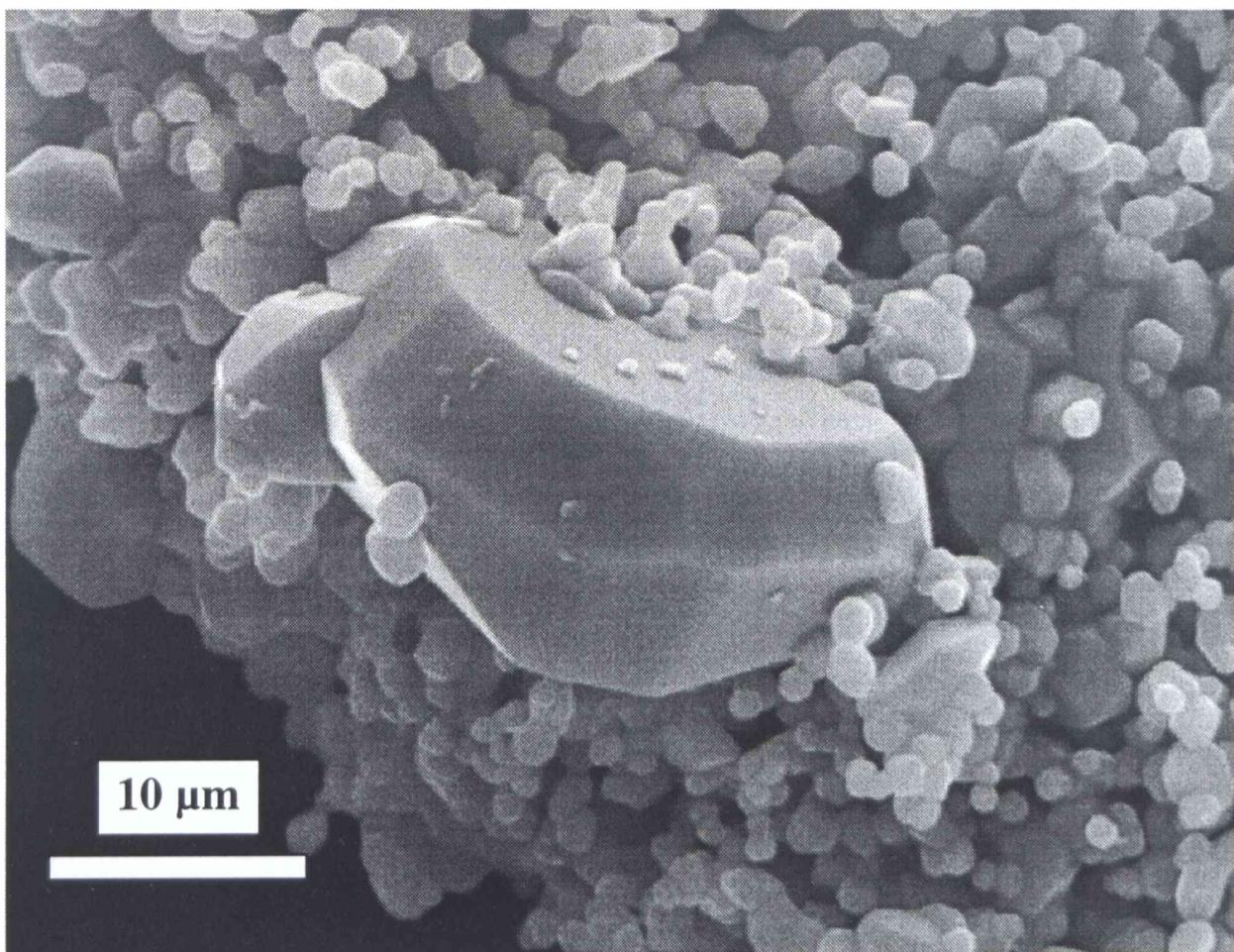


Figura 5.7c: Cristales de Fe₂O₃ obtenidos luego del calentamiento en cloro de Fe₂O₃ y TiO₂ con disposición separada, por 4 h a 950°C.

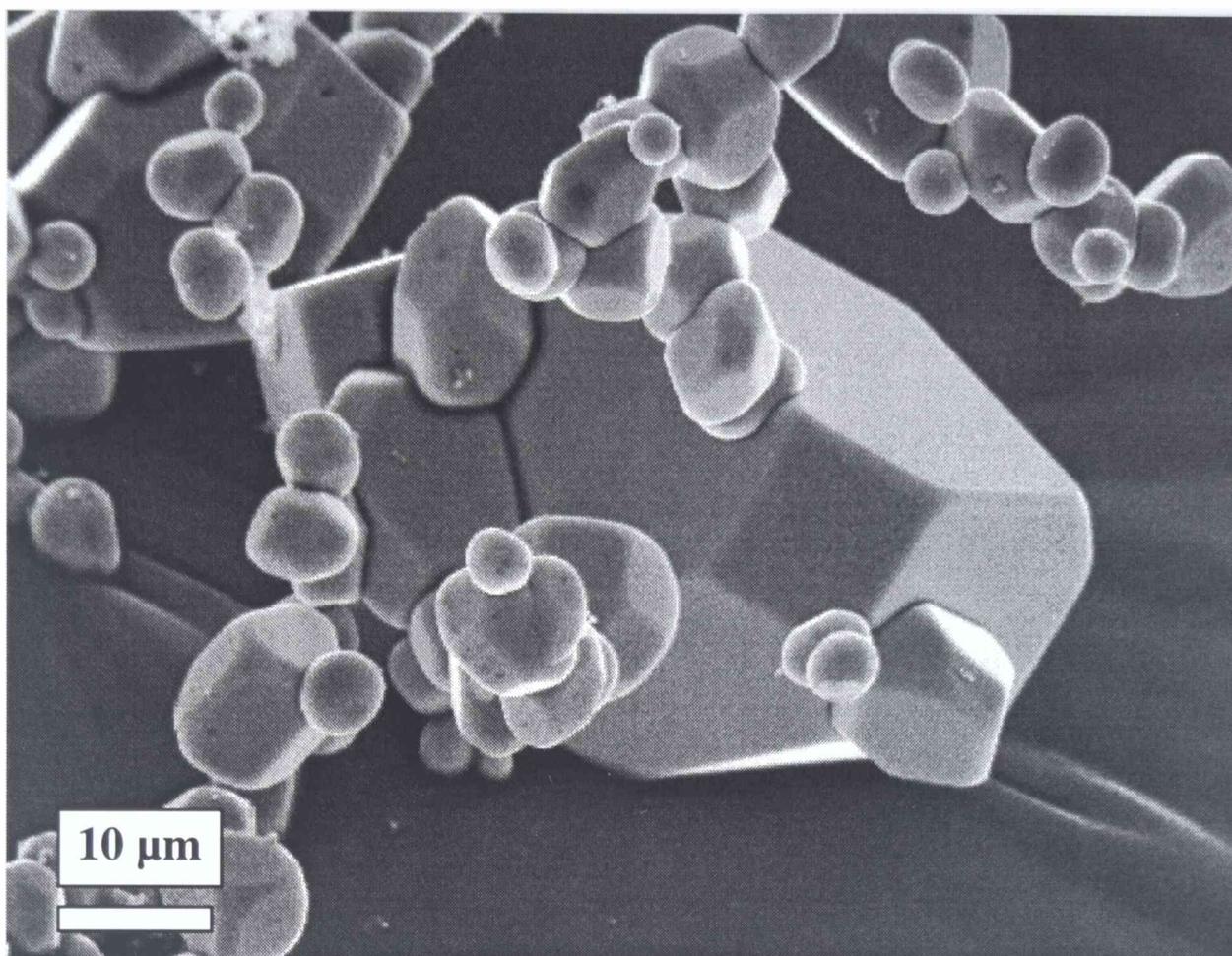


Figura 5.7d: Cristales de Fe₂O₃ obtenidos luego del calentamiento en cloro de Fe₂O₃ y TiO₂ con disposición separada, por 24 h a 950°C.

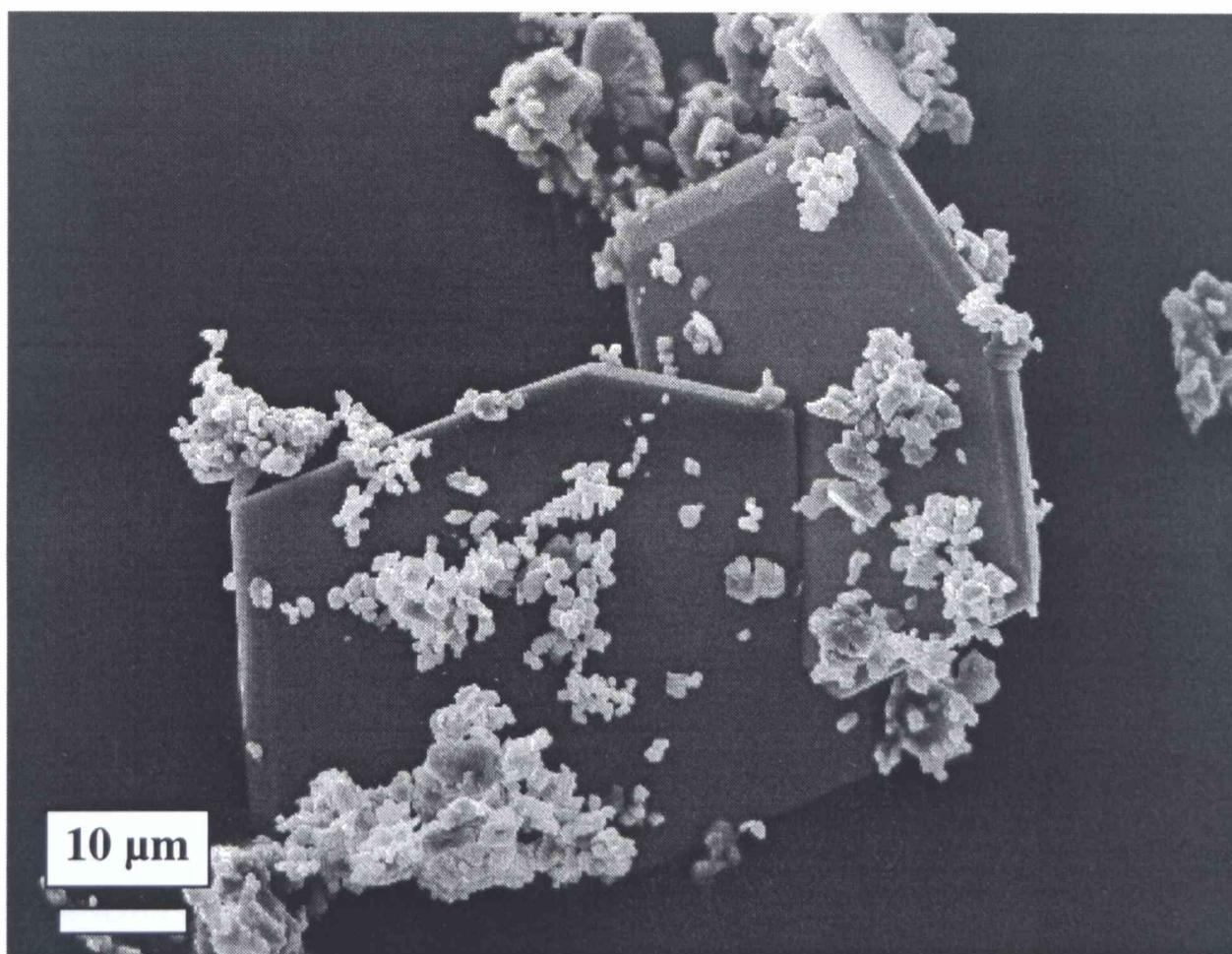


Figura 5.8a: Morfología de las partículas con composición Fe₂TiO₅ obtenidas luego del calentamiento en cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ por 24 h a 750°C.

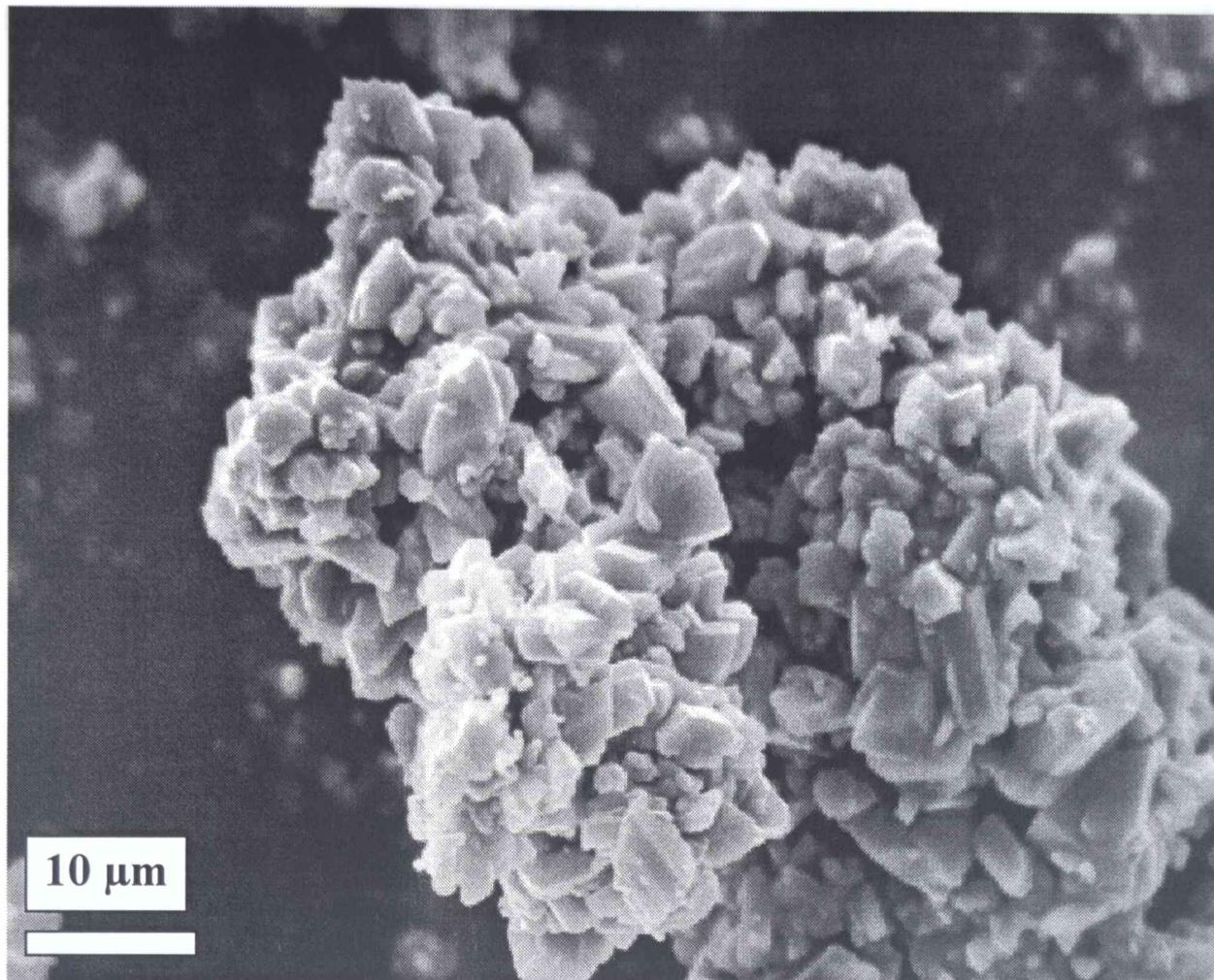


Figura 5.8b: Morfología de las partículas con composición Fe₂TiO₅ obtenidas luego del calentamiento en cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ por 24 h a 750°C.

5.2.3 Tratamientos térmicos a bajas temperaturas (700-800 °C)

5.2.3.1 Tratamientos térmicos en aire y cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂

La mezcla Fe₂O₃-TiO₂ fue calentada en una cápsula esférica por 24 h a 750 °C en cloro (experimento 20). Para comparar el efecto de esta atmósfera sobre la reactividad de la muestra con el mismo tratamiento en aire, la mezcla de óxidos se calentó 24 h a 750 °C en un crisol abierto (experimento 21). Los análisis por XRD de esta última indicaron que no se formaron nuevas fases cristalinas. Además, a partir de las observaciones por SEM fue posible concluir que no ocurrieron cambios microestructurales. Por otro lado, cuando la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ fue calentada en atmósfera de cloro, se observaron importantes cambios microestructurales en una fracción de la población de partículas. También, partículas con la misma morfología que las observadas en los polvos de partida fueron analizadas por EDXS. En estas partículas se observa solo Fe y Ti, por lo que están asociadas a las fases hematita y rutilo sin reaccionar. En las partículas con nueva morfología, se detectó tanto Fe como Ti. En las Figuras 5.8a y b, se muestran las dos morfologías

observadas. Puede verse que una de ellas (Figura 5.8a) consiste de grandes cristales facetados tipo placas de aproximadamente 40 μm de tamaño y la otra morfología (Figura 5.8b) presenta pequeños cristales facetados de 3 μm , los cuales forman una partícula de 50 μm . Diferentes análisis por EDXS en diez cristales y partículas dan una composición de 67 moles % de Fe y 33 moles % de Ti. Considerando que la atmósfera de cloro es oxidante y entonces la reducción de los metales no es posible, la composición obtenida por EDXS está en buen acuerdo con la estequiometría de Fe_2TiO_5 . Entonces, de estos resultados se infiere la formación de una fase titanato y que titania y hematita sin reaccionar permanecen remanentes luego del calentamiento en atmósfera de cloro.

Los resultados mencionados se apoyan en el análisis por XRD que se presenta en la Figura 5.9. La Figura 5.9a corresponde al difractograma de la mezcla de partida, la Figura 5.9b a la muestra tratada en cloro 24 h a 750 °C y la Figura 5.9c representa el difractograma teórico calculado a partir de la información en la literatura de la fase Fe_2TiO_5 monoclinica (ver más adelante). La línea a $2\Theta = 25,30^\circ$ corresponde a las reflexión más intensa de la fase anatasa (A) mientras que la línea de baja intensidad a $2\Theta = 27,47^\circ$ corresponde a las reflexiones más intensas del rutilo (R). La línea a $2\Theta = 33,18^\circ$ corresponde a la línea más intensa de la hematita (H). La relación de intensidades de todas las reflexiones en cada fase está en acuerdo con aquellas informadas [105]. La Figura 5.9b permite identificar las fases hematita y rutilo a partir de sus líneas características. La fase anatasa está ausente, en acuerdo con el efecto acelerador de la atmósfera de cloro sobre la transformación anatasa-rutilo [41]. Sin embargo, un importante grupo de líneas de difracción no corresponden a las fases presentes en el polvo de partida. De acuerdo con la información previamente obtenida por EDXS, al menos una fase con composición Fe_2TiO_5 puede estar presente. Un grupo de estas líneas coincide con las correspondientes a la fase ortorrómbica de Fe_2TiO_5 (pseudobroquita), las cuales están indicadas con la letra P en la Figura 5.9b. En particular, pueden identificarse claramente las líneas más intensas a $2\Theta = 18,10^\circ$, $25,55^\circ$ y $32,54^\circ$. Sin embargo, un cuidadoso análisis muestra que algunas reflexiones fuertes indicadas con la letra M aún permanecen sin identificar. Entonces, se simuló los difractogramas de otros posibles compuestos con la fórmula general $\text{Fe}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, con $n=4$ [81] y $n=5$ [103]. Sin embargo, las líneas no coincidieron con las correspondientes a estos compuestos. Consecuentemente, se consideró que dichos compuestos no se generan en la muestra tratada en cloro.

Para analizar la posible presencia de otra fase polimórfica de Fe_2TiO_5 , es decir la fase monoclinica, se utilizó la información cristalográfica publicada para esta fase sintetizada a alta

temperatura [83]. Mientras que el difractograma de la fase monoclinica no ha sido informado, a partir de los datos cristalográficos [83] (grupo espacial, parámetros de celda y posiciones), se simuló el correspondiente difractograma de XRD [106]. Este diagrama, mostrado en la Figura 5.9c como un gráfico de líneas, concuerda bien con las posiciones de 2θ y las intensidades de las reflexiones no identificadas marcadas con la letra M en la Figura 5.9c. Consecuentemente, la fase monoclinica de Fe_2TiO_5 fue formada por calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en atmósfera de cloro a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

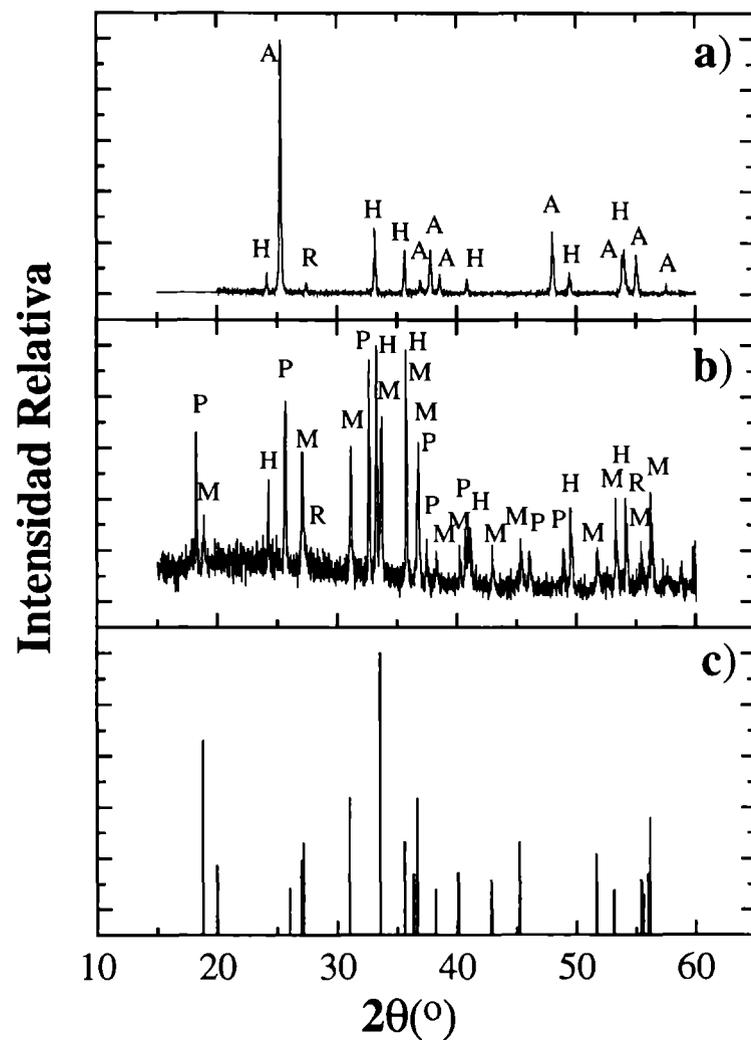


Figura 5.9: Diagrama de difracción de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con diferentes tratamientos térmicos: a) Muestra de partida, b) Muestra calentada en cloro por 24 h a $750\text{ }^\circ\text{C}$, c) Difractograma simulado para la fase monoclinica de Fe_2TiO_5 .

Con el objeto de verificar si el comportamiento observado es reproducible, se desarrollaron experimentos adicionales en cloro a 700 , 750 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ (experimentos 22 a 31). Las fases detectadas por XRD se listan en la Tabla 5.3. Puede observarse que a $700\text{ }^\circ\text{C}$, no se producen cambios en las fases presentes en el sistema. En cambio, a 750 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ y a cortos tiempos de calentamiento, las fases monoclinica y ortorrómbica de Fe_2TiO_5 están ambas presentes

simultáneamente. Por otro lado, a largos tiempos de calentamiento sólo se observa la formación de la fase ortorrómbica.

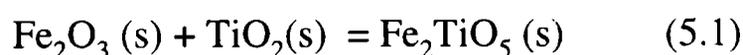
Tabla 5.3: Fases detectadas por XRD luego de los tratamientos térmicos en atmósfera de cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂

Temperatura (°C)	Experimento	Tiempo (h)	Fases observadas*
700	22	24	A, R, H
	23	130	A, R, H
750	24	24	R, H, M, P
	25	48	R, H, M, P
	26	72	P
	27	140	P
800	28	4	R, H, M, P
	29	8	H, P
	30	12	H, P
	31	24	H, P

5.3 DISCUSION

5.3.1 Formación de la fase Fe₂TiO₅ ortorrómbica en aire y argón a 850-950 °C. Propuesta del mecanismo.

En el presente estudio la fase pseudobrooquita (Fe₂TiO₅) se obtuvo por calentamiento de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ en atmósfera de aire y argón (ver Tabla 5.1). La formación de esta fase ocurre por medio de la siguiente reacción en estado sólido:



Las observaciones por SEM han mostrado que la P se forma como una cáscara sobre las partículas de Fe₂O₃ luego de aproximadamente 1 h de calentamiento a 950 °C (ver Figura 5.2a). Generalmente, durante una reacción sólido-sólido, el producto formado crece esféricamente en los puntos de contacto entre los reactivos, y luego de 10 a 100 h de calentamiento las zonas de producto comienzan a superponerse para formar una cáscara que avanza desde afuera hacia el interior del sólido a medida que la reacción progresa [107]. En este estado, el posterior progreso de

la reacción puede sólo ocurrir por transporte de los reactantes a través de la cáscara de producto. Entonces, la cinética de la reacción puede ser dividida en dos estadios: el inicial (antes de la formación de la cáscara) y el principal. Sin embargo, cuando la velocidad de difusión de un componente es mucho más rápida en la superficie del otro componente que en el volumen de producto, el estadio inicial de la reacción no puede observarse y la difusión a través de la capa o película de producto es el determinante de la velocidad del proceso [107]. De acuerdo con esto, la rápida formación de la cáscara de P podría indicar que el mecanismo de reacción es a través de una rápida difusión de Ti en la superficie de Fe_2O_3 . Esta interpretación es sustentada por la baja energía de activación asociada con los procesos de difusión superficial en comparación con los procesos difusionales en el volumen [108]. La presencia de cáscaras de P aisladas y/o aquellas rodeando las partículas de hematita (Figura 5.4), aún luego de largos períodos de calentamiento (120 h), sugiere que la difusión a través de la cáscara de P es la etapa controlante. Este mecanismo de formación de P debe estar acompañado con la difusión de Fe^{3+} desde la superficie de Fe_2O_3 , donde el reordenamiento de los átomos en las capas externas del cristal, las vacancias superficiales y la rugosidad, favorecen los procesos dinámicos como la difusión atómica. A pesar de no conocer los valores de los coeficientes de difusión de Ti^{4+} en P y de Ti^{4+} en hematita, la evidencia experimental sugiere que el Ti^{4+} difunde rápidamente sobre la superficie de las partículas de hematita formando una cáscara de P, y la posterior difusión a través de la película de producto es la etapa más lenta.

Sin embargo, existe una diferencia en el comportamiento de la mezcla de óxidos en cada atmósfera. Los resultados mostrados en la Tabla 5.1 revelan que la atmósfera de argón favorece la formación de P a temperatura menor (850 °C) que en atmósfera de aire. Este diferente comportamiento puede ser interpretado teniendo en cuenta que la concentración de vacancias de oxígeno en la red de los óxidos metálicos depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de reacción. En atmósfera de argón, la presión parcial de oxígeno es aproximadamente 10^{-5} atm, lo cual involucra algún grado de no estequiometría en el TiO_2 [109] y en el Fe_2O_3 [110]. Sobre la base de que la movilidad atómica se incrementa en los óxidos no estequiométricos [108,109] es razonable esperar un incremento en la difusividad de Ti^{4+} . Entonces, la atmósfera de argón favorece la formación de P respecto de la de aire porque facilita la difusión en el estado sólido.

5.3.2 Formación de la fase Fe_2TiO_5 ortorrómbica en cloro. Propuesta del mecanismo.

En atmósfera de cloro, también se forma la fase pseudobroquita (ver Tabla 5.2) pero el tamaño y la forma de los cristales desarrollados en esta atmósfera son muy diferentes a los obtenidos en aire y argón. Las muestras calentadas en argón o en aire tienen pequeños granos de P sin forma definida. Las muestras calentadas en cloro tienen cristales facetados de P con forma de tabletas. Por lo tanto, existe una correlación entre la morfología de la P y el tipo de transporte en cada atmósfera. Es evidente que la formación de P en aire y argón requiere el contacto entre los óxidos y que el transporte de masa tiene lugar a través de la difusión en el estado sólido. Sin embargo, no es posible explicar por este mecanismo la formación y el crecimiento de los cristales facetados de P observados en atmósfera de cloro. Por lo tanto, un mecanismo diferente a través de la fase gaseosa debe estar involucrado.

Con el objeto de analizar el rol del cloro en la formación y crecimiento de los cristales de P, se analizará la generación de diferentes especies gaseosas en el sistema $Fe_2O_3(s)$ - $TiO_2(s)$ - $Cl_2(g)$. Las reacciones termodinámicamente más importantes a las temperaturas de trabajo son:

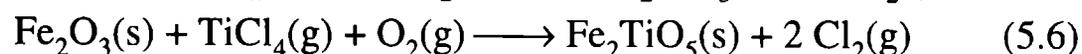


A partir de los cambios de energía libre de estas reacciones (§4.1.2), es posible calcular las presiones de equilibrio de las especies gaseosas para el par de reacciones (5.2) y (5.3). Las presiones de equilibrio para $FeCl_3(g)$ y $TiCl_4(g)$ a 850 y 950 °C (ver Tabla 5.4) son suficientemente altas como para generar una atmósfera de ambos cloruros que permita el transporte de masa entre los granos de Fe_2O_3 y TiO_2 . Esta posibilidad está en acuerdo con trabajos previos [41,111,112] en los cuales se analizó el rol del transporte de masa de especies gaseosas formadas en la interacción de $TiO_2(s)$ - $Cl_2(g)$ [41,111] y $Al_2O_3(s)$ - $Cl_2(g)$ [112].

Tabla 5.4: Presiones parciales calculadas por acoplamiento de las reacciones (5.2) y (5.3) a 950 y 850 °C.

Temperatura (°C)	Presiones Parciales (MPa)			
	Cl_2	$FeCl_3$	O_2	$TiCl_4$
950	$7,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-5}$
850	$8,4 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-6}$

Las posibles reacciones para la formación de P a la temperatura de trabajo [2], teniendo en cuenta las especies gaseosas formadas en las reacciones (5.2) y (5.3), son:



Los cambios de energía libre estándar como función de la temperatura para estas reacciones son [2]:

$$\Delta G_4^\circ(\text{kJ. mol}^{-1}) = -461.30 + 0.25043 T$$

$$\Delta G_5^\circ(\text{kJ. mol}^{-1}) = -289.24 + 0.19264 T$$

$$\Delta G_6^\circ(\text{kJ. mol}^{-1}) = -163.73 + 0.04773 T$$

a partir de los cuales puede verse que la reacción (5.4) representa la reacción termodinámicamente más favorable. Para las muestras con disposición de los óxidos separados, la formación de P es observada en el compartimiento donde se colocó el TiO_2 . Si bien esta observación pone en duda la contribución de la reacción (5.5), la existencia de grandes cristales de P indica que el Ti es también suministrado por transporte de masa en la fase gaseosa. Este resultado refuerza la idea de que la reacción (5.4) es la principal contribución a la formación de P. Entonces, Fe y Ti son transportados a través de $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{TiCl}_4(\text{g})$ formados por las reacciones (5.2) y (5.3), los cuales reaccionan con una atmósfera de $\text{O}_2(\text{g})$ formando los cristales de P y regenerando $\text{Cl}_2(\text{g})$, como es indicado en la reacción (5.4).

La formación de pseudobroquita requiere condiciones experimentales que desplacen el equilibrio de la reacción (5.4) hacia la derecha. Esta posibilidad puede ser evaluada a partir del grado de saturación. En nuestro caso la saturación [104] puede ser definida como K_4/Q_4 , donde K_4 es la constante de equilibrio de la reacción (5.4) y Q_4 es el cociente para la reacción (5.4) calculado con las presiones parciales de los reactantes y productos correspondientes al par de reacciones (5.2) y (5.3). La formación efectiva de P requiere una saturación mayor que la unidad. Puede demostrarse fácilmente que $Q_4 = (1/K_2K_3)$, donde K_2 y K_3 son las constantes de equilibrio de las reacciones (5.2) y (5.3), respectivamente. Entonces, la saturación puede ser expresada por $K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$. La Tabla 5.5 contiene los valores calculados para la saturación a 850 y 950 °C, los cuales están en acuerdo con el hecho de que la formación de P fue observada a ambas temperaturas. Sin embargo, el comportamiento del sistema para cada disposición de óxidos es diferente. Para la disposición mezclada, se formó mayor cantidad de cristales de P y más pequeños respecto de la

disposición de los óxidos separada. Además, luego del calentamiento por 1 h a 950 °C para la disposición mezclada, los óxidos de partida no son detectados por XRD. Esto sugiere que en 1 h las condiciones de equilibrio han sido alcanzadas. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que para las muestras con disposición de los óxidos mezclada, además de la reacción sólido-gas, puede haber una contribución a la formación de P debido a la reacción sólido-sólido, al menos en la etapa de nucleación. Entonces, es posible que el número de núcleos sea mayor para el caso de la disposición mezclada. Si esto es así, para una dada saturación (mayor que la unidad) y para la misma cantidad de material suministrado, es razonable que la velocidad global de formación de P sea mayor a partir de mayor número de núcleos.

Tabla 5.5: Cocientes de reacción, constantes de equilibrio y saturaciones calculadas para la reacción (5.4) a 950 y 850 °C

Temperatura (°C)	$Q_4 = 1/K_2K_3$	K_4	Saturación = K_4/Q_4
950	$3,2 \times 10^6$	$8,3 \times 10^6$	2,6
850	$1,7 \times 10^8$	$4,3 \times 10^8$	2,5

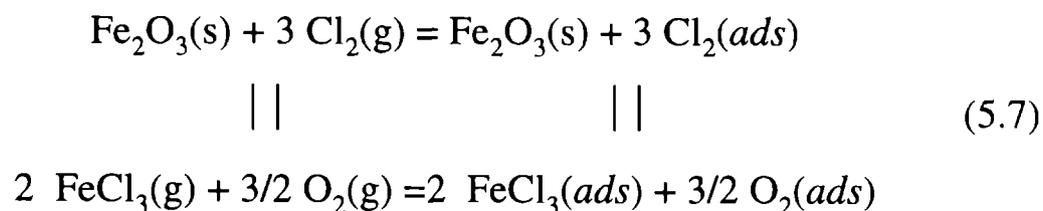
5.3.3 Crecimiento de cristales de Fe_2O_3 en atmósfera de cloro.

Propuesta del mecanismo de reacción

A partir de las observaciones realizadas por SEM (Figuras 5.6 y 5.7a, b, c y d) puede concluirse que la forma y el tamaño de los cristales de Fe_2O_3 crecidos en cloro y en aire son diferentes. La observación de cristales facetados con el hábito típico de la fase α - Fe_2O_3 sugiere que el mecanismo de transporte de masa en cloro es diferente del mecanismo que está operando en aire (como fue demostrado previamente para la formación de pseudobroquita, §5.3.2). El transporte de masa en las muestras calentadas en aire es por difusión en el estado sólido, por medio de los puntos de contacto entre los granos. En atmósfera de cloro, en cambio, el transporte de masa es a través de la fase gaseosa por medio de $FeCl_3(g)$ [74,75]. Esta propuesta está sustentada por el hecho de que a la temperatura de trabajo el $FeCl_3(g)$ es formado de acuerdo con la reacción (5.2).

Los datos termodinámicos [2] permiten calcular la presión de equilibrio de $FeCl_3(g)$ a 950 °C, la cual es aproximadamente del orden de 10^{-2} MPa (ver Tabla 5.4). Esta presión es suficientemente alta como para generar significativo transporte de masa a través de la fase gaseosa

[41,111]. Entonces, la ecuación (5.2) representa el equilibrio global para la recristalización de Fe₂O₃. Esta reacción puede ser expresada por los siguientes etapas en equilibrio:



donde la abreviación *ads* representa un estado adsorbido sobre la superficie del Fe₂O₃. En esta reacción el cloro está involucrado en un proceso reversible para producir dos productos gaseosos a través de los cuales se transporta el Fe₂O₃. El crecimiento de cristales con caras singulares puede ocurrir por medio de avance capa por capa de las caras. Entonces, el crecimiento de Fe₂O₃ en atmósfera de cloro puede interpretarse en base a un mecanismo de disolución-recristalización a través del cual crecen cristales grandes a partir de granos pequeños.

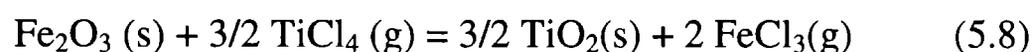
Además, el crecimiento de α-Fe₂O₃ se favorece por la presencia de TiO₂ (ver Figuras 5.7b-d). Más aún, los diferentes tamaños de los cristales de Fe₂O₃ (Figuras 5.7 b y c) pueden ser correlacionados con la diferente disposición del TiO₂, el cual puede estar mezclado con (experimento 14) o separado de (experimentos 16 y 17) Fe₂O₃. Las dimensiones de los cristales de Fe₂O₃ y los resultados de los análisis realizados a cada muestra por EDXS, se listan en la Tabla 5.6 para las muestras 14,16 y 17. El contenido de Ti en los cristales de Fe₂O₃ de los experimentos 14,16 y 17 es 3, 1 y 2 moles %, respectivamente. En esta tabla puede observarse el efecto del agregado de TiO₂ sobre el crecimiento de los cristales (experimentos 14 y 16). Además, la Tabla 5.6 muestra la siguiente evidencia experimental: independientemente que el TiO₂ esté o no en contacto con el Fe₂O₃, el Ti se incorpora en la estructura de Fe₂O₃. Entonces, el incremento de tamaño puede estar relacionado con la presencia de Ti en los cristales de Fe₂O₃. Además, el mayor efecto observado luego del mismo tiempo de calentamiento se corresponde con un mayor contenido de Ti (ver Tabla 5.6).

Tabla 5.6: Análisis por EDXS de los cristales de Fe₂O₃ crecidos en atmósfera de cloro.

Experimento	Disposición del TiO ₂	Tiempo (h)	Tamaño del cristal	Ti (moles %)	Fe (moles %)
14	mezclado	4	40	3	97
16	separado	4	20	1	99
17	separado	24	50	2	98

La incorporación de Ti en el Fe_2O_3 está de acuerdo con el hecho que a elevadas temperaturas el TiO_2 exhibe cierta solubilidad en Fe_2O_3 y produce una fuerte influencia estabilizante sobre la estructura rombohédrica de la hematita [90]. Este efecto estabilizante sugiere que cristales de Fe_2O_3 creciendo en presencia de TiO_2 pueden ser termodinámicamente favorecidos con respecto a aquellos de Fe_2O_3 puro.

La presencia de Ti en los cristales de Fe_2O_3 , aún en los experimentos con los óxidos separados (muestras 16 y 17 en la Tabla 5.6), indica que el Ti es transportado a través de la fase gaseosa hasta el Fe_2O_3 . Una posibilidad para hacer efectivo este transporte, es por medio de $\text{TiCl}_4(\text{g})$, el cual es formado a partir de la reacción (5.3). Así, el $\text{TiCl}_4(\text{g})$ permite la deposición de TiO_2 sobre la superficie de Fe_2O_3 de acuerdo con la siguiente reacción:



la cual es termodinámicamente favorable [2] a la temperatura de trabajo. A partir de los datos publicados [2] un cálculo de equilibrio indica que la presión parcial de $\text{TiCl}_4(\text{g})$ en las condiciones experimentales es aproximadamente 10^{-5} MPa (ver Tabla 5.4). Este valor es suficientemente grande como para favorecer la reacción (5.8), lo cual permite explicar la incorporación de Ti en los cristales de Fe_2O_3 a través de la disolución de TiO_2 en Fe_2O_3 , como fue demostrado por otros autores [90]. Sin embargo, el TiCl_4 puede también aumentar el reordenamiento de los átomos en la superficie en las capas externas del cristal, las vacancias superficiales y la rugosidad, lo cual de hecho favorece los procesos dinámicos como la difusión atómica y la adsorción de moléculas. Entonces, la mayor movilidad de los átomos de Fe_2O_3 probablemente favorece la más rápida incorporación de Ti en el volumen. Asumiendo que la reacción (5.3) tiene lugar en cuasi-equilibrio y que la reacción (5.8) es rápida, la incorporación de Ti dentro de los cristales de Fe_2O_3 puede ser más efectiva en la muestra 14, en la cual el contacto físico entre los óxidos de Fe y Ti favorece la difusión en el estado sólido. La mayor concentración de Ti observada en la muestra 14 con respecto a la muestra 16, es consistente con la idea de una más rápida incorporación de Ti cuando los polvos de Fe_2O_3 y TiO_2 están en contacto. Es interesante notar que aún para la muestra 17 (largos tiempos de calentamiento) la concentración de Ti es menor que para la muestra 14 (ver Tabla 5.6).

5.3.4 Formación de la fase Fe_2TiO_5 monoclinica en cloro. Análisis de la metaestabilidad.

En la literatura es escasa la información disponible sobre la naturaleza de la fase monoclinica Fe_2TiO_5 [83-87]. Teniendo en cuenta que la síntesis de esta fase por el método HTS requirió la presencia de aditivos, puede existir una significativa diferencia entre la celda unidad de la fase publicada en la literatura y la sintetizada en atmósfera de cloro. A partir del difractograma simulado (Figura 5.9c), las líneas M (Figura 5.9b) fueron indexadas y las constantes de celda fueron calculadas y refinadas por cuadrados mínimos [113]. Estos valores y aquellos utilizados en el procedimiento de simulación se presentan en la Tabla 5.7. Comparando entre ambos grupos de valores, puede concluirse que las dimensiones de la celda unidad de la fase monoclinica sintetizada en el presente trabajo son similares a las obtenidas para la fase monoclinica formada a partir del método HTS en presencia de óxidos alcalinos. Entonces, dentro de los errores experimentales, la fase monoclinica formada en la atmósfera de cloro es la misma que aquella publicada anteriormente [83-85].

Tabla 5.7: Datos cristalográficos de la fase monoclinica Fe_2TiO_5 [83] y los parámetros refinados para la fase monoclinica obtenida en el presente trabajo.

Presente trabajo	M. Drogenik et al. [83]
$a(\text{Å})= 10.09(2)$	$a(\text{Å})= 10.101(3)$
$b(\text{Å})= 5.026(7)$	$b(\text{Å})=5.037(1)$
$c(\text{Å})= 7.035(7)$	$c(\text{Å})= 7.024(2)$
$\beta(^{\circ})= 111.0(1)$	$\beta(^{\circ})= 110.9(1)$
$V(\text{Å}^3)= 333.15$	$V(\text{Å}^3)= 333.8$
Grupo espacial: C2/c*	Grupo espacial: C2/c

Con el objeto de analizar la estabilidad de la fase monoclinica respecto de la fase ortorrómbica, ambas obtenidas en atmósfera de cloro, se realizó la siguiente experiencia. La muestra obtenida luego del calentamiento de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ por 24 h a 750 °C en cloro (la cual contiene las fases ortorrómbica y monoclinica de Fe_2TiO_5) fue separada en dos porciones. Cada porción de la muestra fue calentada en un crisol abierto por 6 h a 750 °C y 950 °C (muestras 32 y 33, respectivamente). La Figura 5.11 muestra los difractogramas de XRD para la muestra de partida (Figura 5.11a) y los obtenidos luego de los calentamientos en aire. El diagrama de XRD de la muestra tratada por 6 h a 750 °C (experimento 32, Figura 5.11b) no presenta ningún cambio

significante. Sin embargo, el diagrama de XRD obtenido para la muestra calentada 6 h a 950 °C (Figura 5.11c), muestra que las reflexiones correspondientes a la fase ortorrómbica de Fe_2TiO_5 se incrementaron con respecto de las reflexiones de las fases hematita y rutilo y las líneas correspondientes a la fase monoclinica desaparecieron. Entonces, la fase monoclinica transforma a la fase pseudobroquita por calentamiento. Por lo tanto, la fase monoclinica detectada luego del tratamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en atmósfera de cloro presenta el mismo comportamiento metaestable que la fase monoclinica obtenida a elevada temperatura por el método HTS [83]. Este resultado es una evidencia de la naturaleza metaestable de la fase monoclinica Fe_2TiO_5 respecto de la forma estable ortorrómbica. Por lo tanto la fase monoclinica aparece debido a restricciones cinéticas, las cuales son removidas fácilmente a altas temperaturas.

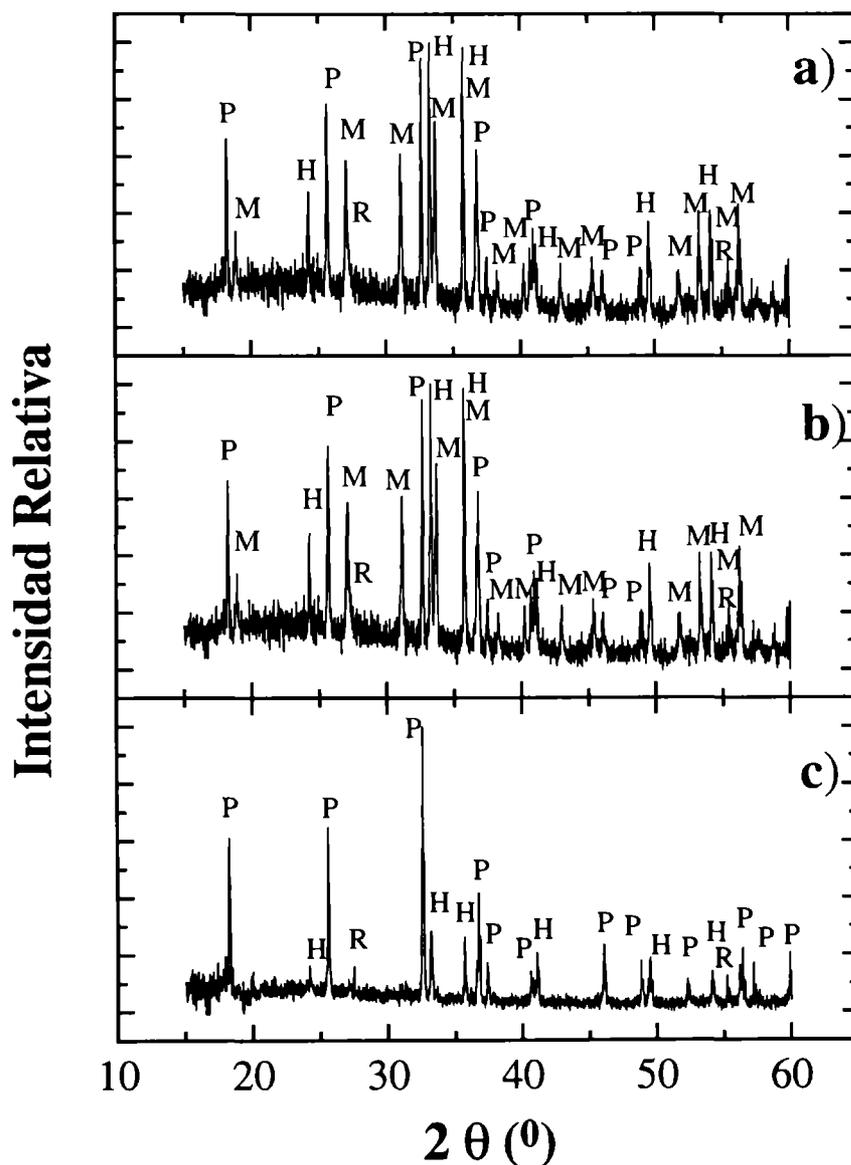
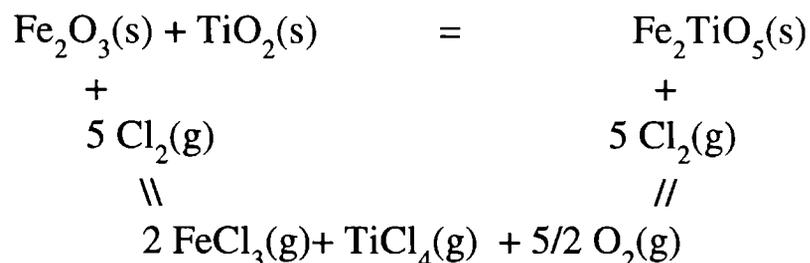


Figura 5.11: Diagrama de difracción de la muestra $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ obtenida luego del calentamiento en cloro por 24 h a 750 °C (exp. 20). a) Muestra de partida, b) Muestra calentada en aire por 6 h a 750 °C (exp. 32), c) Muestra calentada en aire por 6 h a 950 °C (exp. 33).

5.4 CONCLUSIONES

En el presente capítulo se estudió la formación de pseudobroquita a partir de la mezcla de polvos de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ - $\text{TiO}_2(\text{s})$ en atmósfera de aire, argón y cloro a 850 y 950 °C. Dos diferentes mecanismos de formación fueron observados dependiendo de la atmósfera empleada. Estos mecanismos pueden ser representados por el siguiente esquema:



En aire y argón, la reacción ocurre por medio de un mecanismo sólido-sólido en el cual el Ti^{4+} difunde sobre la superficie de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ y forma una cáscara de $\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})$ (P) alrededor de la partícula de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. El progreso de la reacción está controlado por la difusión en el estado sólido a través de dicha cáscara. En cloro gaseoso es posible una ruta alternativa para la formación de P por transporte de masa a través de los cloruros gaseosos. La presión parcial de los gases a la temperatura de trabajo da una apropiada saturación, la cual permite la formación y crecimiento de cristales facetados de P.

Para temperaturas entre 750 y 800 °C en cloro gaseoso, la fase pseudobroquita se forma simultáneamente con la fase monoclinica de Fe_2TiO_5 . El procedimiento de formación de la fase monoclinica es totalmente novedoso, y en comparación con el único método informado [83], permite disminuir la temperatura de síntesis en aproximadamente 600 °C, acortar los tiempos de reacción y evitar el uso de aditivos. Los análisis obtenidos por EDXS no revelan la presencia de ninguna impureza.

Simultáneamente, el estudio mostró que los cristales de Fe_2O_3 pueden crecer a través de la fase vapor *via* cloruros. El importante crecimiento de los cristales en presencia de TiO_2 puede ser interpretado en base a dos mecanismos asociados. El primero de ellos, el cual constituye el mecanismo principal, involucra la formación de FeCl_3 y la subsecuente recrystalización de Fe_2O_3 . En el segundo mecanismo, el cloro permite la formación de $\text{TiCl}_4(\text{g})$ a partir de TiO_2 , el cual tiene una acción adicional sobre la superficie de Fe_2O_3 favoreciendo el crecimiento de los cristales.

CAPITULO 6

CLORACION DE Fe_2TiO_5

CAPITULO 6

CLORACION DE Fe_2TiO_5

Durante el estudio de la cloración de la mezcla de óxidos Fe_2O_3 - TiO_2 (capítulo 4) fue identificada la formación de una nueva fase que contiene Fe y Ti, conocida como pseudobroquita (Fe_2TiO_5) (§4.2.3). Un importante grupo de experimentos adicionales (capítulo 5) permitieron demostrar que esta fase puede formarse en atmósfera de argón y en cloro por medio de dos mecanismos diferentes. El primero involucra la difusión en el estado sólido, mientras que en el segundo el transporte de masa ocurre a través de la fase gaseosa.

Por lo tanto, durante la cloración de Fe_2O_3 - TiO_2 , la fase pseudobroquita está presente a diferentes grados de reacción (para temperaturas mayores a 800 °C) y la reactividad del sistema en estudio (Fe_2O_3 - TiO_2 - Cl_2) se ve afectada por la presencia de esta nueva fase. Por esta razón y con el propósito de obtener mayor información sobre el sistema, en la primera parte de este capítulo se estudia la cinética de cloración de pseudobroquita en el rango de temperatura comprendido entre 650-950 °C. En la segunda parte se presentan los análisis realizados utilizando las técnicas de XRD y SEM sobre diferentes residuos sólidos y su correlación con las posibles interacciones que ocurren en el sistema, conjuntamente con la propuesta de un esquema de reacción. A partir del conjunto de información experimental obtenida, se propone un modelo de reacción que permite esclarecer la contribución de los diferentes procesos sobre la velocidad global y representar el comportamiento del sistema en función de la temperatura. Por último se presentan las conclusiones.

6.1 CONSIDERACIONES PREVIAS SOBRE LA CLORACION DE Fe_2TiO_5

6.1.1 Estequiometría de la cloración

Como primer análisis, la reactividad de la pseudobroquita frente al cloro será estudiada considerando que el Fe y el Ti contenido en la red del material pueden ser removidos en forma de productos gaseosos. Para ello, los cambios de energía libre estándar correspondientes a la

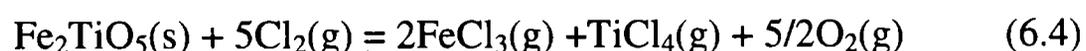
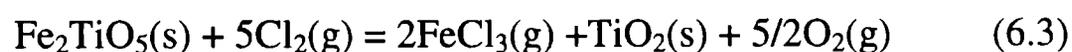
cloración de hematita y titania, ambos óxidos considerados como constituyentes del titanato, se presentan en la Figura 6.1A [2]. Las reacciones de cloración de Fe_2O_3 y TiO_2 son expresadas como (§4.1.2):



Los valores de ΔG° para las reacciones de cloración de Fe_2O_3 (6.1) y TiO_2 (6.2) son positivos en el rango de temperatura en estudio. Comparando dichas curvas es posible determinar que el Fe_2O_3 es más reactivo frente al cloro respecto al TiO_2 , en acuerdo con previos análisis termodinámicos (§4.1.2). Sin embargo, como se indicó en (§3.3.1), la cloración de Fe_2O_3 y de TiO_2 es observable a partir de 600 °C y 870 °C, respectivamente, ya que el sistema experimental empleado en dicho estudio opera en flujo continuo de cloro. Por lo tanto, la cloración es completa e irreversible a temperaturas donde el ΔG° de la reacción es mayor que cero.

Entonces, en el caso en que la pseudobroquita se comporte aproximadamente con la misma reactividad que la de los óxidos que la conforman (Fe_2O_3 y TiO_2), el Fe contenido en la red de pseudobroquita reaccionará con $\text{Cl}_2(\text{g})$ formando $\text{FeCl}_3(\text{g})$, mientras que, a medida que aumenta la temperatura, el Ti reaccionará con $\text{Cl}_2(\text{g})$ para formar $\text{TiCl}_4(\text{g})$.

Otra forma de analizar el comportamiento termodinámico del sistema $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-Cl}_2$, consiste en considerar como posibles productos de la reacción a aquellos compuestos obtenidos a partir de la cloración de los óxidos que conforman el titanato (ecuaciones 6.1 y 6.2). De esta forma, las principales reacciones involucradas en el sistema $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-Cl}_2$ son [114,115]



Los cambios de energía libre estándar correspondientes a dichas reacciones se presentan en la Figura 6.1B. A partir de dicha figura puede observarse que los valores de ΔG° son positivos en el rango de temperatura en estudio. Sin embargo, en el caso en que las reacciones (6.3) y (6.4) pudieran ocurrir, debido a la proximidad de las curvas de ΔG° , ambas serían igualmente probables. Por otro lado, comparando dichos valores con los correspondientes a la cloración de hematita (ec. (6.1)) es posible predecir aproximadamente igual grado de reactividad.

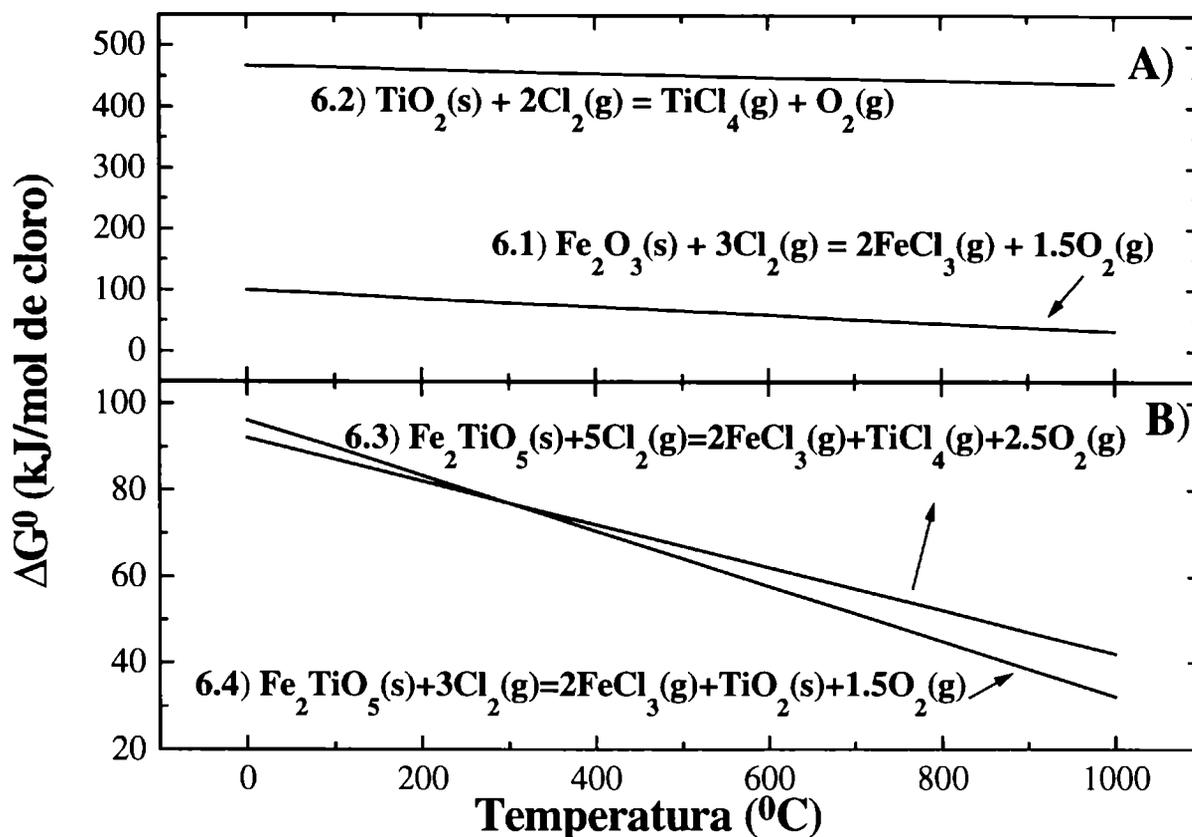


Figura 6.1: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura para:

A) Cloración de Fe_2O_3 y TiO_2 ; B) Cloración de Fe_2TiO_5 .

Para establecer una estequiometría del proceso de cloración necesitamos conocer el grado de participación de cada una de las reacciones representadas por las ecuaciones (6.3) y (6.4). La composición de la fase gaseosa en equilibrio con la fase condensada puede ser calculada utilizando los siguientes datos: presión total: 101,3 kPa (1 atm); intervalo de temperatura = 600-950 $^{\circ}\text{C}$; y especies químicas presentes en el sistema: $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})$. La relación molar entre $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{Ar}(\text{g})$ empleada en los cálculos es 0,45:1,28, la cual corresponde aproximadamente a una $p(\text{Cl}_2)=35$ kPa. Los resultados de los cálculos termodinámicos se listan en la Tabla 6.1, donde se presentan además los datos de entrada y los valores de equilibrio obtenidos como función de la temperatura.

La Tabla 6.1 muestra que en todo el rango de temperatura los productos principales formados en la fase gaseosa son $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$. Entre los productos gaseosos secundarios, la formación de $\text{FeCl}_2(\text{g})$ se favorece respecto del dímero $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ a temperaturas mayores a 750 $^{\circ}\text{C}$. La composición de la fase gaseosa es similar a la observada durante la cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (§3.2). En cuanto a la fase sólida, la formación de $\text{TiO}_2(\text{s})$ es termodinámicamente esperada a todas las temperaturas. Debido a que la masa total formada de $\text{FeCl}_3(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ es mayor que la obtenida de TiO_2 sólido (ver Tabla 6.1), la reacción se espera que progrese con pérdida continua de masa.

Finalmente, se acepta que la ecuación (6.3) representa, en un buen grado de aproximación, la estequiometría de la cloración de Fe_2TiO_5 . La variación de energía libre de Gibbs para esta reacción (en kJ/mol) calculada a partir de datos termoquímicos [2,76] es

$$\Delta G_3^0 = 105,757 - 0,05 \cdot T$$

Tabla 6.1 : Composición de equilibrio calculada a 600, 750 y 950 °C, para una presión total de 101,3 kPa y una $P(\text{Cl}_2) = 35$ kPa.

$\text{Cl}_2: \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ relación 0.45:1		600 °C	750 °C	950 °C
Componentes de la fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)	Presión final (kPa)
Ar	1,28	73,39	73,72	72,75
Cl_2	0,45	25,51	23,63	17,07
FeCl_3	-	0,285	1,458	5,285
O_2	-	0,241	1,148	4,375
FeCl_2	-	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-1}$
Fe_2Cl_6	-	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$
Fe_2Cl_4	-	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$
TiCl_4	-	$1,4 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-3}$
Componentes fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad final (mol)
$\text{TiO}_2(\text{s})$	-	$2,77 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$5,12 \times 10^{-1}$
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5(\text{s})$	1'	$9,97 \times 10^{-1}$	$9,86 \times 10^{-1}$	$9,48 \times 10^{-1}$

6.1.2 La cloración de Fe_2TiO_5 y la termogravimetría

Al igual que la cloración de hematita, la reacción de cloración de pseudobroquita (ecuación (6.3)) se estudió mediante termogravimetría, que consiste en registrar los cambios de masa que ocurren en función del tiempo. A partir de la expresión (3.11), que representa la velocidad de una reacción heterogénea en función del grado de reacción α , y considerando que el grado de reacción puede expresarse como

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = -\frac{\Delta m}{m_0} \quad (6.5)$$

siendo m_0 y m_t las masas de Fe_2TiO_5 inicial y al tiempo t ; entonces, la expresión de velocidad de reacción en función del cambio de masa total es:

$$v = -\frac{1}{m_0} \frac{d\Delta m}{dt} \quad (6.6)$$

6.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

6.2.1 Procedimiento experimental

Las muestras utilizadas en el presente estudio consistieron en polvos de Fe_2TiO_5 formados en atmósfera de cloro empleando el procedimiento de síntesis descrito en el capítulo 5 (§5.2.1). Para ello, dos muestras de 100 mg de la mezcla mecánica de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (C3, §2.3) fueron encapsularon en atmósfera de cloro y calentadas a 950 °C por 6 horas. Al finalizar el tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas en aire y retiradas del interior de la cápsula.

Después de cada tratamiento térmico, las muestras fueron analizadas por XRD para verificar que la fase formada corresponde a la pseudobroquita (P). El difractograma obtenido se muestra en la Figura 6.2 y corresponde al material de partida. Todos las reflexiones identificadas corresponden a la fase de interés, indicadas en la figura con la letra P. La intensidad relativa de las reflexiones está en acuerdo con la correspondiente a la fase pseudobroquita pura [105].

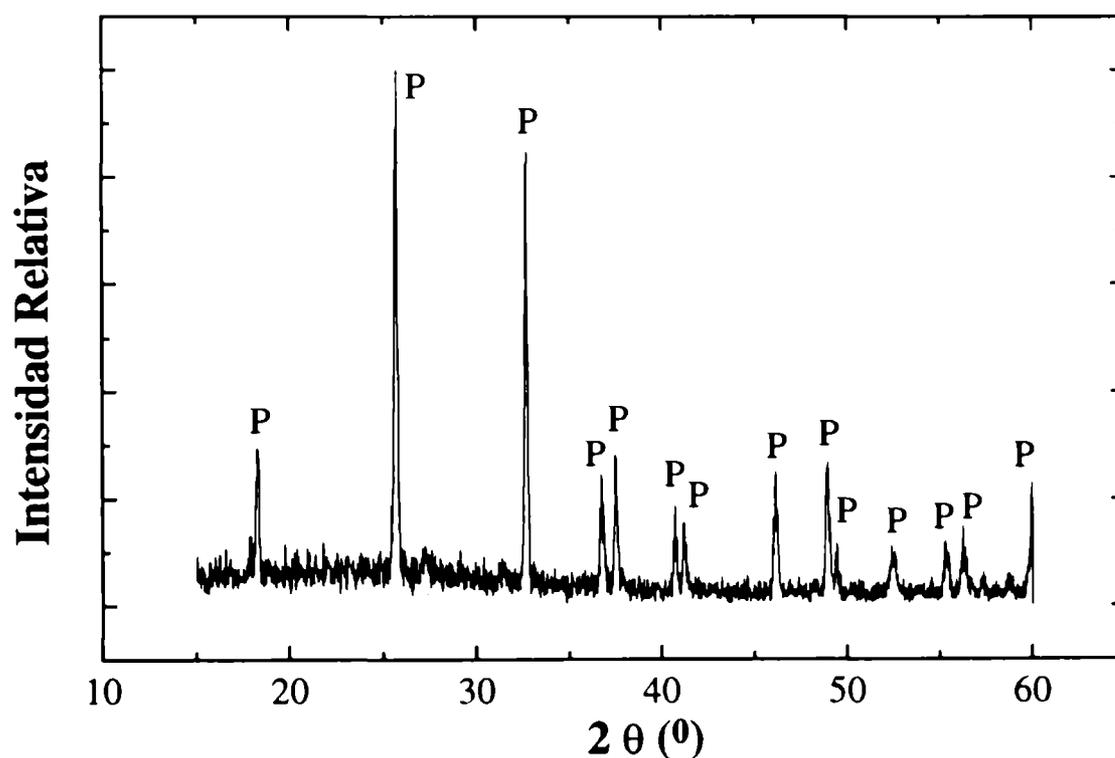


Figura 6.2: Diagrama de difracción de la fase pseudobroquita (Fe_2TiO_5) sintetizada en atmósfera de cloro.

Posteriormente, las muestras fueron observadas al microscopio electrónico de barrido para caracterizar la morfología del material de partida. En la Figura 6.3 se muestra la morfología típica

de la fase P, donde cada partícula tiene un tamaño medio 60 μm y está formada por tabletas de aproximadamente 10 μm con el hábito cristalino típico del material [74,75]. Por otro lado, en las mismas muestras se observó la presencia de cristales de Fe_2O_3 de gran tamaño (§5.2.2.4. y 5.3.3). La Figura 6.4 muestra cristales de Fe_2O_3 facetados de hasta 40 μm (forma rombohédrica). Las caras rombohédricas de estos cristales son típicas del hábito cristalino de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Por lo tanto, el material de partida consiste principalmente de partículas de pseudobroquita (Figura 6.3) y pequeñas cantidades de cristales de Fe_2O_3 (Figura 6.4), no detectados por XRD. Debido a que el estudio que se presenta en este capítulo tiene como objetivo estudiar la cinética de la cloración de pseudobroquita, se seguirán los cambios morfológicos y/o estructurales que experimenta dicho compuesto durante la reacción. Por ello, la evolución de los cristales de Fe_2O_3 , no será estudiada en detalle.

6.2.2 Resultados preliminares

En la Figura 6.5a se muestran los cambios de masa observados durante la cloración no isotérmica de Fe_2TiO_5 en función de la temperatura. Las condiciones experimentales utilizadas fueron caudal de gas (Ar-Cl_2) = 7,9 l/h, $p(\text{Cl}_2)$ = 35 kPa y velocidad de calentamiento lineal de 2,7 $^\circ\text{C}/\text{min}$ (§2.1.1.4). A partir de la figura se observa que la reacción comienza a ser apreciable para temperaturas cercanas a 650 $^\circ\text{C}$, evolucionando con pérdida continua de masa a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento es similar al observado durante la cloración de Fe_2O_3 (Figura 3.2), donde la reacción se inicia a 600 $^\circ\text{C}$ aproximadamente. Por lo tanto, puede establecerse que la cloración de FeTiO_5 presenta una menor reactividad frente al cloro que la hematita, lo que concuerda con el orden de reactividad establecido durante la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (§4.2.3.3).

La Figura 6.5b es la gráfica de una medición termogravimétrica isotérmica correspondiente a un experimento típico de cloración de Fe_2TiO_5 . En la misma se muestra el cambio de masa total relativo a la masa de Fe_2TiO_5 como función del tiempo. En este caso la masa inicial fue de 10 mg, la temperatura de trabajo 700 $^\circ\text{C}$, la presión parcial de Cl_2 igual a 35 kPa y el caudal de gas (Ar-Cl_2) de 7,9 l/h. Como fue establecido por la ec. 6.3 (§6.1) la reacción progresa con pérdida continua de masa, debido a la formación mayoritaria de productos gaseosos.

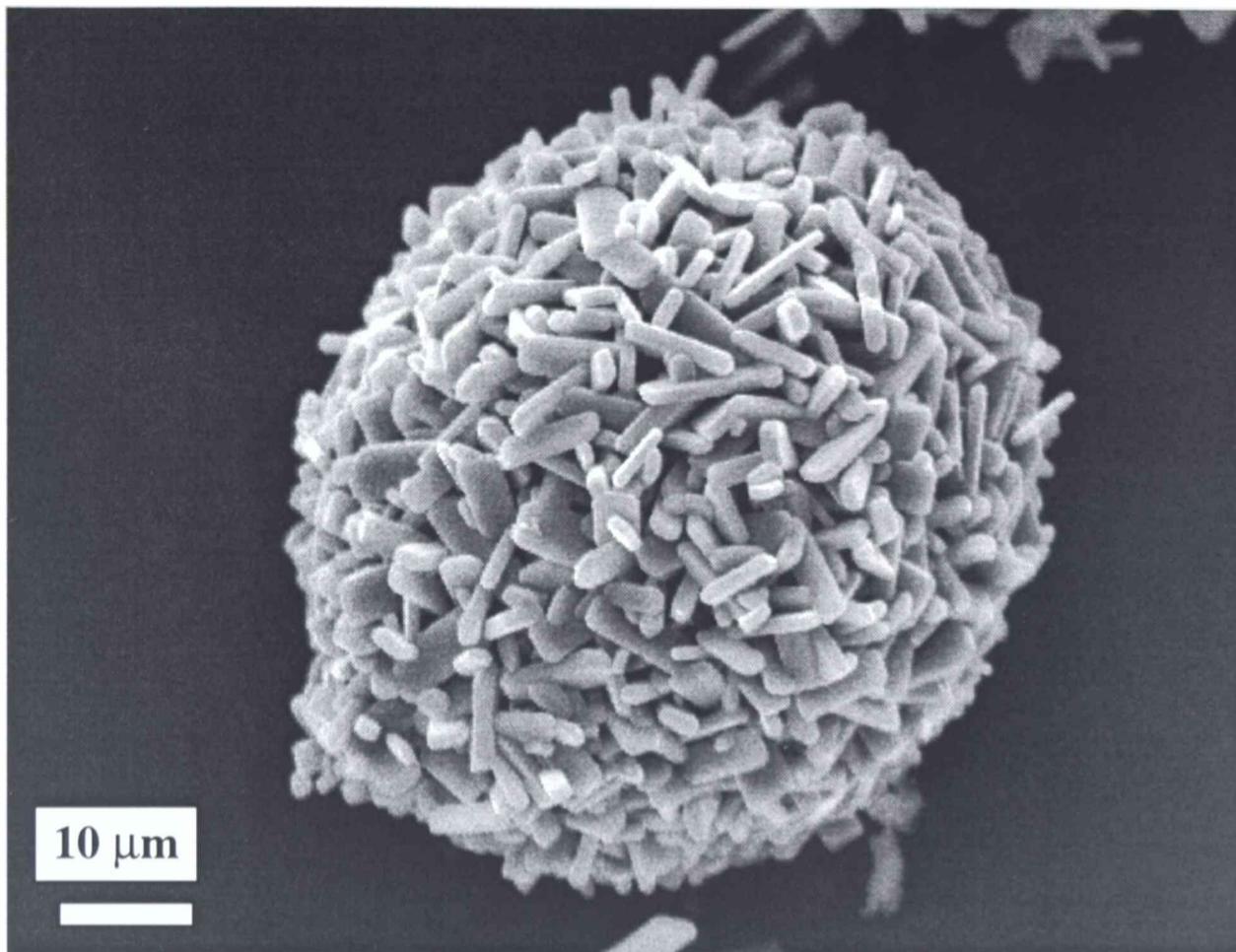


Figura 6.3: Morfología de la fase pseudobroquita empleada como material de partida.

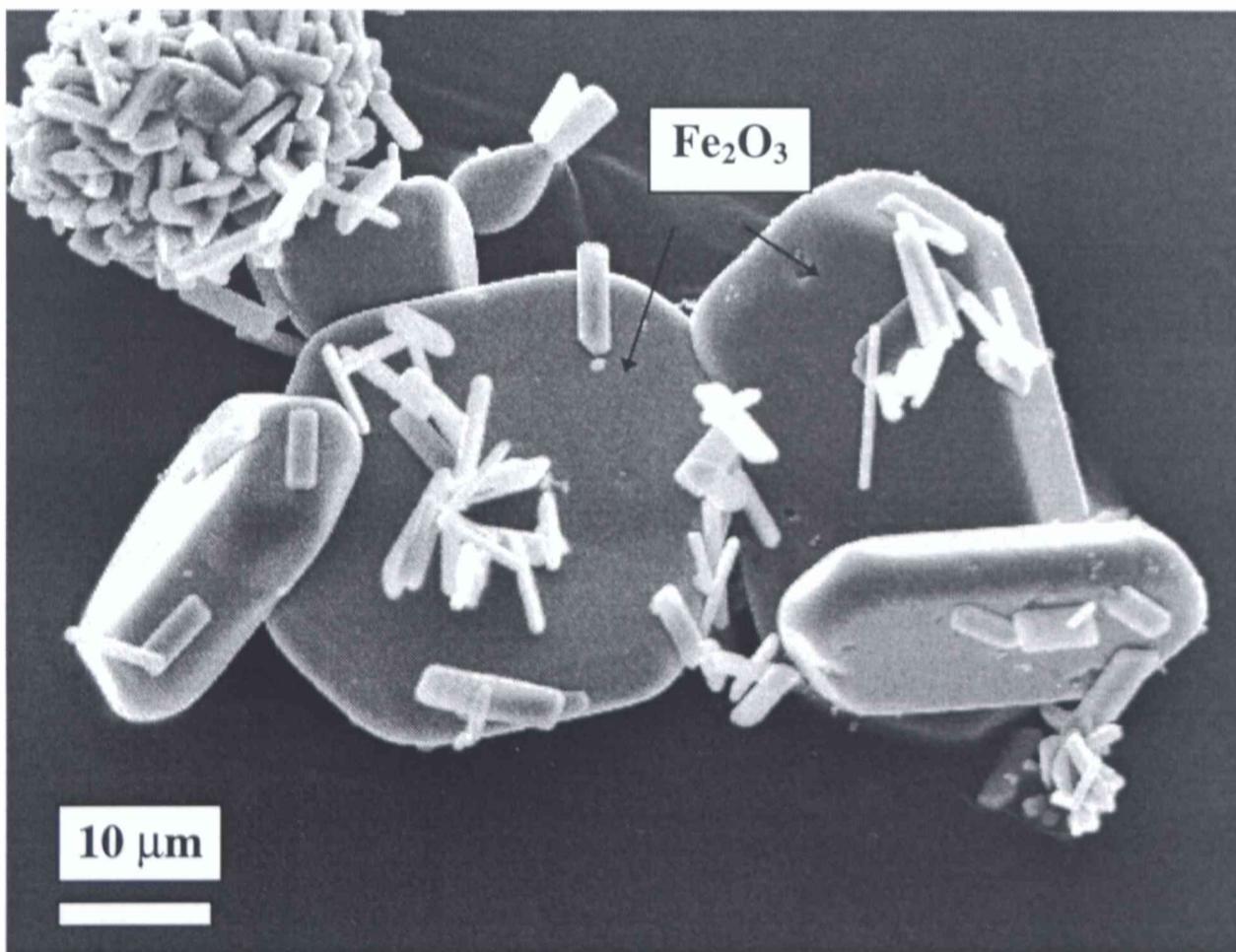


Figura 6.4: Cristales de Fe₂O₃ obtenidos luego del calentamiento en cloro de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ por 6 h a 950°C.

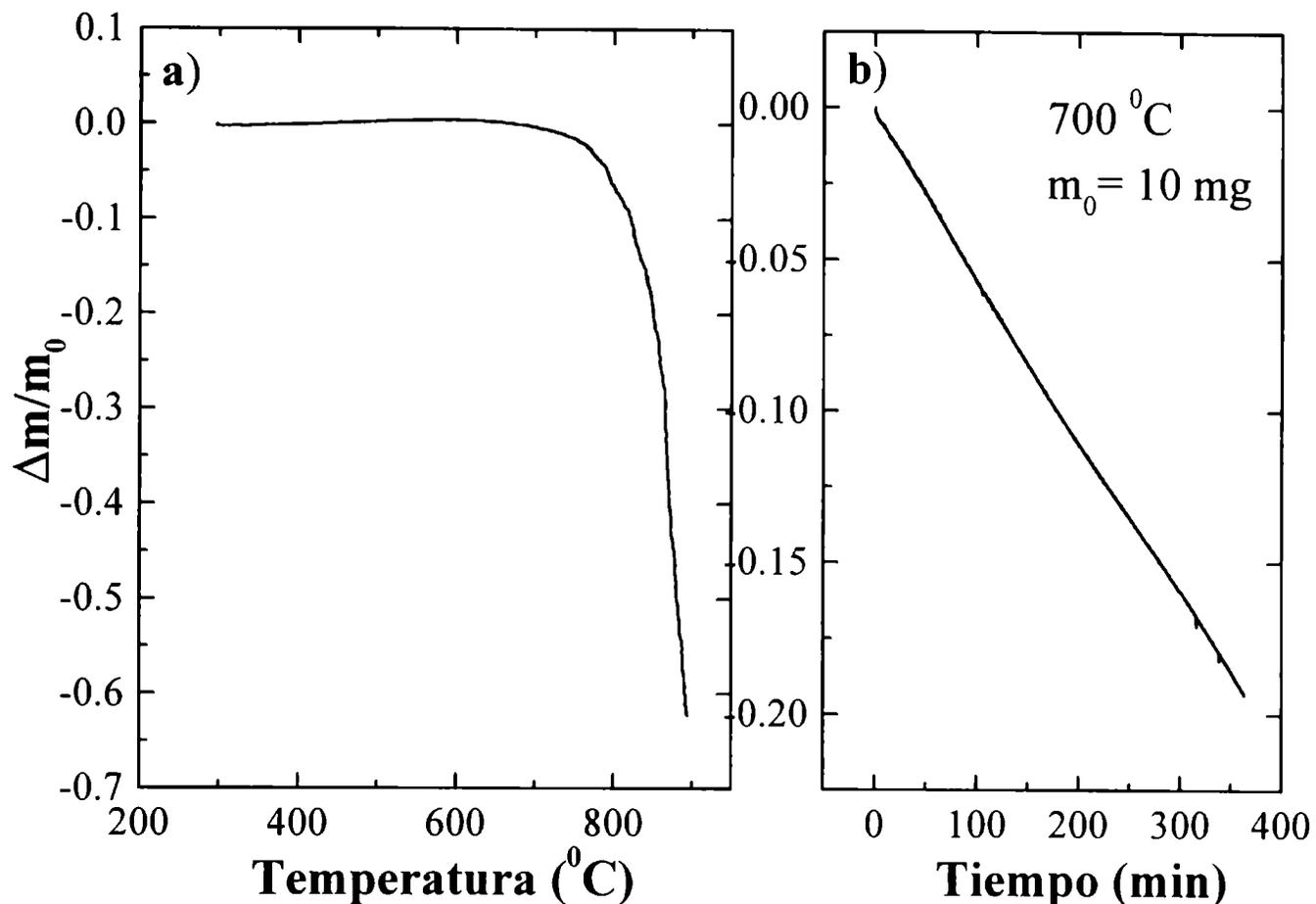


Figura 6.5: a) Curva termogravimétrica no-isotérmica para la cloración de Fe_2TiO_5 .
b) Cambio de masa relativo durante la cloración de Fe_2TiO_5 a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Estos resultados preliminares llevaron a estudiar la cinética de la cloración de pseudobroquita con dos propósitos. Por un lado el objetivo inicial de caracterizar cinéticamente el sistema debido a su importancia durante la cloración de la mezcla de óxidos, y por otro, obtener información estructural y/o morfológica que permita proponer una posible ruta de la reacción.

6.2.3 Efecto de la velocidad de flujo y la temperatura

Para realizar el estudio cinético en condiciones experimentales tales que el caudal gaseoso no tenga influencia sobre la velocidad cloración, se empleó el máximo caudal posible para el diseño experimental: 7,9 l/h, con una presión de cloro de 35 kPa. En un estudio previo durante la cloración de hematita (§3.3.1) se demostró que empleando caudales mayores a 4,5 l/h y para temperaturas iguales o menores a $750\text{ }^\circ\text{C}$, no hay agotamiento del reactivo gaseoso y la transferencia de masa convectiva fue minimizada. Por lo tanto, considerando que la hematita presenta una mayor reactividad que la fase pseudobroquita, se puede extender el análisis y considerar que al realizar las mediciones experimentales utilizando un caudal de 7,9 l/h y

temperaturas menores o iguales a 750 °C, la influencia de la transferencia de masa en el gas como proceso controlante es despreciable. A partir de este análisis es posible determinar las condiciones experimentales que se utilizarán en los experimentos siguientes: caudal gaseoso (Ar- Cl₂): 7,9 l/h y presión parcial de Cl₂= 35 kPa.

La Figura 6.6 muestra el efecto de la temperatura sobre la cloración de Fe₂TiO₅. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura. A 650 °C el 30 % de la muestra reaccionó en 500 minutos mientras que a 750 °C el mismo grado de reacción se alcanza en 65 minutos. Sin embargo el efecto de la temperatura sobre la velocidad es menos importante para temperaturas entre 850 y 950 °C. Con el propósito de corroborar que la transferencia de masa en el gas no afecta la velocidad del proceso, los valores de velocidad de reacción promedio fueron calculados a partir de la Figura 6.6, a cada temperatura, y comparados con los valores de velocidad de transferencia molar de Cl₂ (capítulo 3, ec. (3.14)). Dichos valores de velocidad son mostrados en la Tabla 6.2. Para el cálculo de velocidad de reacción, en unidades de moles de Cl₂/ seg, se tomó la ec. (6.3) como representativa de la estequiometría de la reacción (§6.1.1).

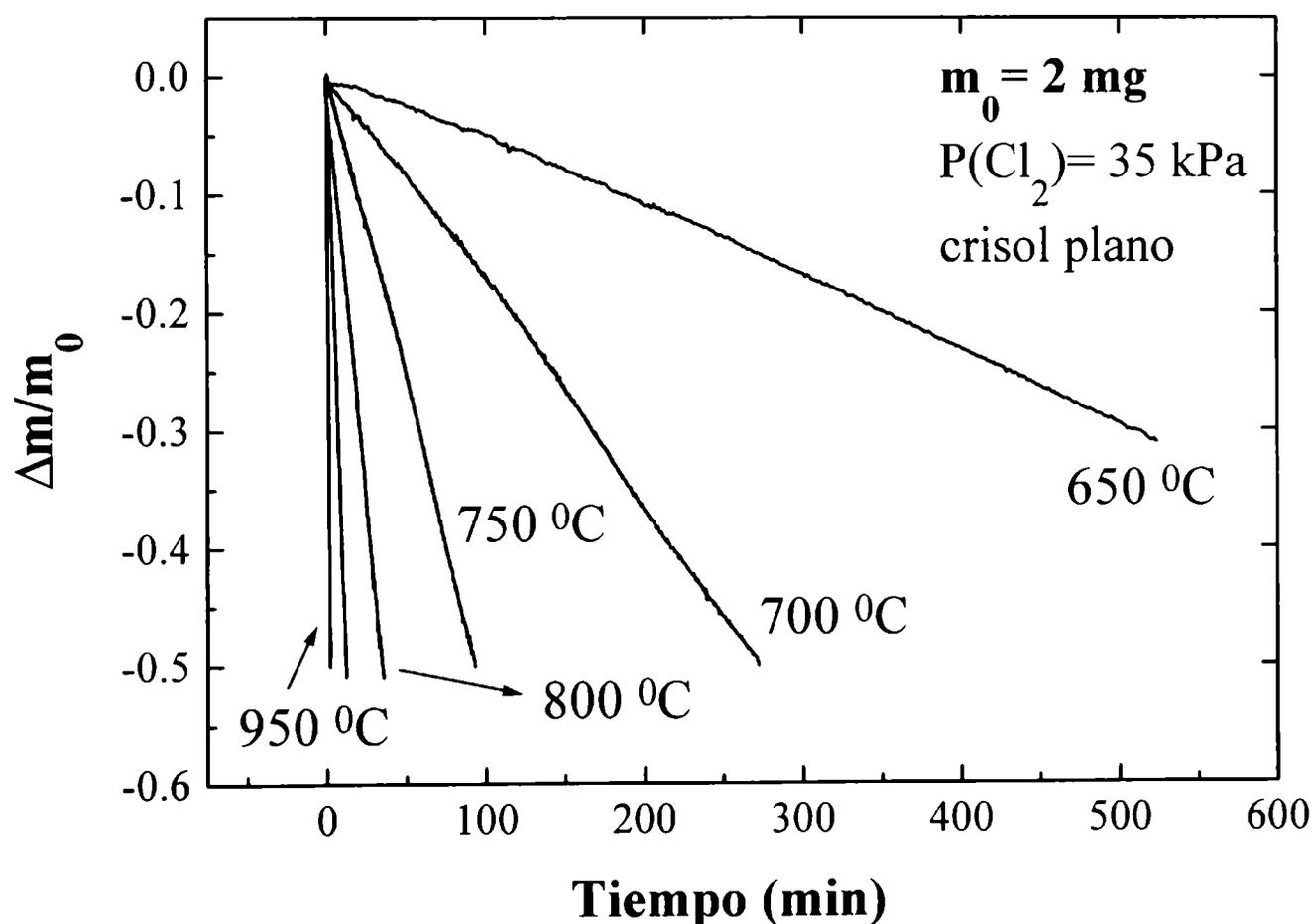


Figura 6.6: Efecto de la temperatura sobre la cloración de 2 mg de Fe₂TiO₅ contenido dentro del crisol plano.

Tabla 6.2: Comparación entre la velocidad de reacción promedio (en moles Cl₂/seg) y la velocidad de transferencia molar de Cl₂, (*N*), en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Veloc. de reacción (1/seg)	Velocidad de reacción (moles Cl ₂ /seg)	Veloc. de transferencia molar (<i>N</i> , moles Cl ₂ /seg)
650	8,8 x 10 ⁻⁶	2,5 x 10 ⁻¹¹	5,0 x 10 ⁻⁶
700	3,1 x 10 ⁻⁵	9,0 x 10 ⁻¹¹	5,2 x 10 ⁻⁶
750	9,0 x 10 ⁻⁵	2,6 x 10 ⁻¹⁰	5,4 x 10 ⁻⁶
800	2,3 x 10 ⁻⁴	6,7 x 10 ⁻¹⁰	5,6 x 10 ⁻⁶
850	6,9 x 10 ⁻⁴	2,0 x 10 ⁻⁹	5,7 x 10 ⁻⁶
950	4,4 x 10 ⁻³	1,2 x 10 ⁻⁸	6,0 x 10 ⁻⁶

A partir de la Tabla 6.2 puede observarse que la velocidad de reacción es, por lo menos, tres órdenes de magnitud menor que la velocidad de transferencia molar de cloro. Sin embargo, esta comparación no es estrictamente correcta. Como mencionamos previamente (§3.3.1), el cálculo de la velocidad de transferencia molar de cloro (*N*) por medio de la ec. (3.14) es aproximado, y diferentes autores [21,22] han indicado que en la práctica el valor puede llegar a ser más de un orden menor. Teniendo en cuenta esto último, aún reduciendo en dos órdenes de magnitud la velocidad de transferencia molar de cloro, la velocidad de reacción es marcadamente menor. Por lo tanto, **la velocidad de cloración de Fe₂TiO₅ no está afectada por la transferencia de masa en el gas** en las condiciones experimentales empleadas en este estudio

Es interesante, para evidenciar la diferencia de reactividades (§4.2.3.3), comparar la velocidad de cloración para el Fe₂O₃ (ver Figura 3.5, §3.3.3) con la velocidad de cloración para Fe₂TiO₅ obtenida a partir de los experimentos de la Figura 6.6. Los valores calculados, expresados de acuerdo a la ec. (6.6) en 1/seg, se listan en la Tabla 6.3. A partir de dichos valores, puede observarse que la velocidad de cloración se incrementa con la temperatura para ambos óxidos. Además la velocidad de cloración de Fe₂O₃ es mayor en un orden de magnitud, aproximadamente, respecto de la velocidad de cloración de Fe₂TiO₅. Esto permite demostrar claramente que la reactividad frente al cloro de Fe₂O₃ es mayor en relación a Fe₂TiO₅, en acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo 4 (§4.2.3.3).

Para correlacionar el efecto de la temperatura (Figura 6.6) con posibles cambios en el mecanismo controlante de la velocidad, en la Figura 6.7 se presenta el gráfico de $\ln t$ en función de $1/T$ para diferentes conversiones: 0,1, 0,3 y 0,5. Las curvas obtenidas para las diferentes conversiones son paralelas, lo cual significa que no hay cambios en el mecanismo de reacción a

medida que la reacción progresa. Esto pone en evidencia que la disminución de velocidad en función del tiempo de reacción que puede ser estimada a partir de la Figura 6.5, no está asociada a un cambio en el mecanismo controlante de la velocidad.

Tabla 6.3: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración (1/seg) de Fe_2O_3 y Fe_2TiO_5 (a $\alpha=0,4$).

Temperatura (°C)	Fe_2O_3	Fe_2TiO_5
600	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-
650	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
700	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
750	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
800	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
850	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
950	0,0198	$4,4 \cdot 10^{-3}$

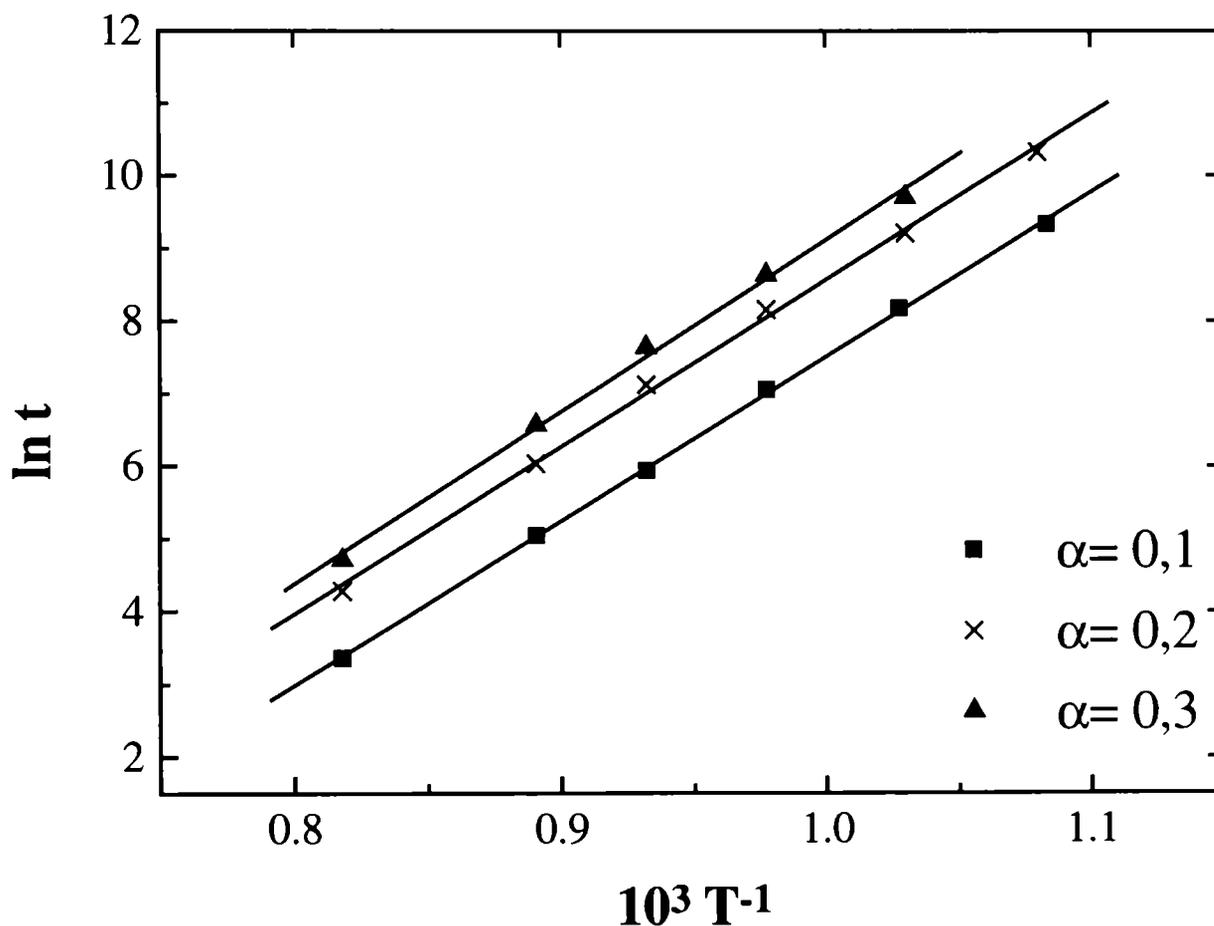


Figura 6.7: Gráfica de $\ln t$ versus $1/T$ para la cloración de 2 mg de Fe_2TiO_5 (crisol plano).

Empleando la ecuación (1.16) (ver §1.1.4) y sin proponer una forma para la función $G(\alpha)$, puede obtenerse el valor de la energía de activación E_a a partir de la pendiente de cada curva mostrada en la Figura 6.7. Los datos experimentales obtenidos a diferentes conversiones pueden ser ajustados por una función lineal, siendo el coeficiente de correlación promedio de 0,999. Este

buen ajuste indica que entre 650 y 950 °C el régimen cinético es el mismo. La energía de activación promedio es 190 kJ/mol. En un primer análisis, este elevado valor de energía de activación es posible si la etapa controlante de la velocidad es la reacción química o si contribuyen al proceso global tanto la etapa de difusión en los poros como la reacción química. Para diferenciar entre ambas posibilidades, es necesario considerar los restantes resultados experimentales.

6.3 CARACTERIZACION MORFOLOGICA Y ESTRUCTURAL DE LOS RESIDUOS SOLIDOS

6.3.1 Fases detectadas luego de la cloración de Fe_2TiO_5

Con el propósito de caracterizar la reactividad de Fe_2TiO_5 frente al cloro y establecer las posibles modificaciones estructurales y/o microestructurales asociadas a dicha reacción, los residuos de las muestras cloradas fueron retirados del sistema termogravimétrico y examinados por XRD. En la Figura 6.8 se muestran los diagramas de difracción correspondientes a residuos sólidos obtenidos luego de la cloración de P a 850 °C para diferentes conversiones. La Figura 6.8a corresponde al material de partida (P) y las Figuras 6.8b, c y d corresponden a muestras obtenidas luego de 7 %, 32 % y 73 % de conversión.

En la Figura 6.8b (7 % de conversión), aparece una nueva línea a $2\Theta=27,47^\circ$ la cual corresponde a la reflexión más intensa de la fase rutilo (R), mientras que las restantes líneas corresponden a la fase P, como puede determinarse por comparación con la Figura 6.8a. El difractograma de rayos X de la Figura 6.8c (32 % de conversión) está caracterizado por las reflexiones correspondientes a la fase P y la fase R ($2\Theta=27,47^\circ$). Sin embargo, simultáneamente, aparecen nuevas líneas las cuales corresponden a la fase anatasa (en $2\Theta=25,30^\circ$ y $48,09^\circ$), indicadas en la figura con la letra A. Por último, para un mayor grado de reacción (72 %), la fase P no es detectada y el residuo sólido está formado exclusivamente por las fases R y A. En todos los difractogramas obtenidos a partir de las muestras cloradas, se observó orientación preferencial de la fase P.

Para completar la caracterización del sistema e interpretar los resultados obtenidos, en la Tabla 6.4 se presentan las fases detectadas a diferentes grados de reacción y temperaturas. Las muestras cloradas, para bajas conversiones, contienen las fases P y R. Para altas conversiones, el

residuo sólido esta formado por P, R y A, y en general la muestra se enriquece en las fases correspondientes al TiO_2 . La remoción de la fase P antes que la fase rutilo o anatasa del TiO_2 , es otra manifestación de la menor reactividad del TiO_2 respecto P.

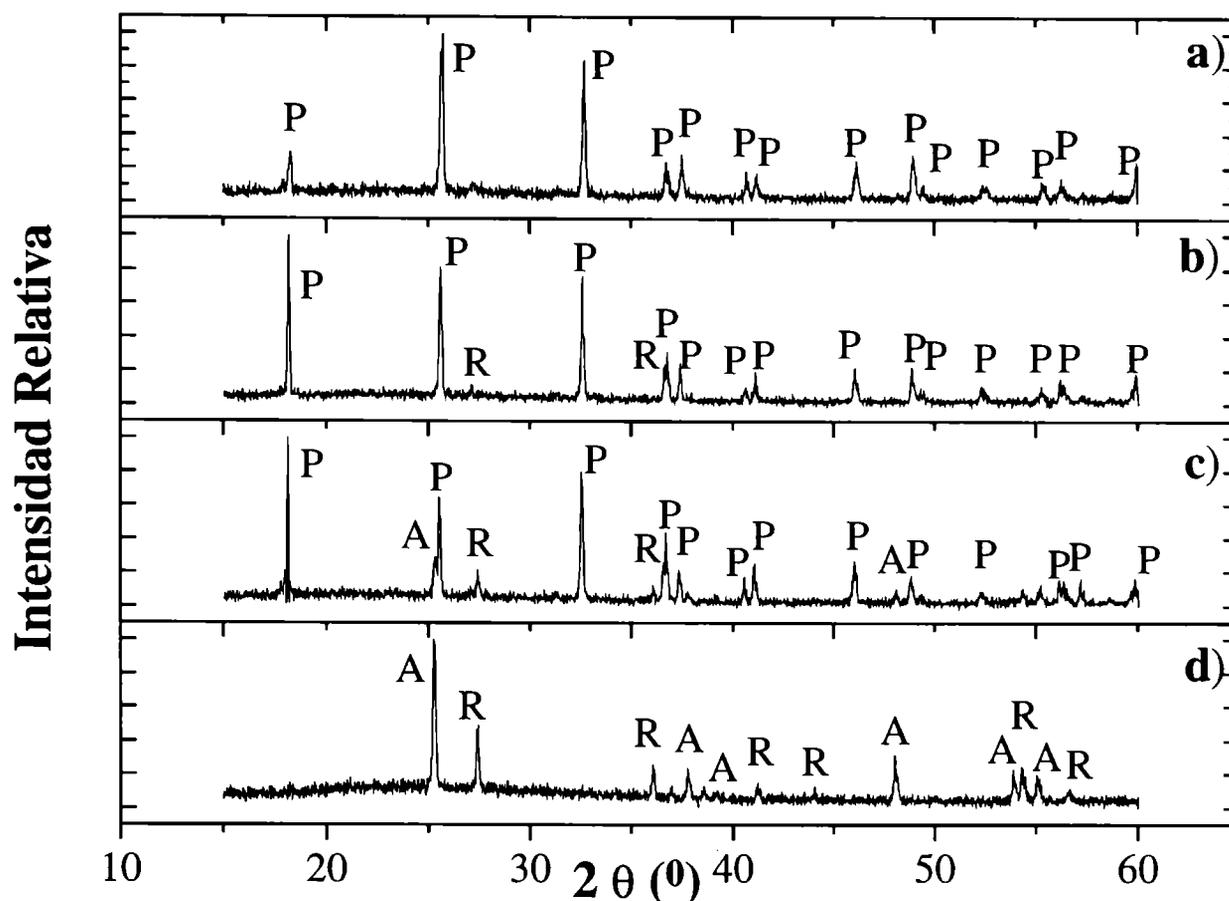


Figura 6.8: Diagrama de difracción de Fe_2TiO_5 : a) Fe_2TiO_5 de partida; b) Fe_2TiO_5 clorada a 850 °C, 7 % de conversión; c) Fe_2TiO_5 clorada a 850 °C, 32 % de conversión; c) Fe_2TiO_5 clorada a 850 °C, 73 % de conversión.(A: anatasa, R: rutilo, P: pseudobroquita).

Tabla 6.4: Fases detectadas durante la cloración de Fe_2TiO_5 a diferentes conversiones y temperaturas.

Temperatura (°C)	$\Delta m/m_0$ (en %)	Tiempo en cloro (min)	Fases Observadas	% de Rutilo
700	20	364	P, R	100
750	8	43	P, R	100
	34	192,8	P, R	100
	54	317,3	P, R, A	86
	68	423,3	R, A	88
850	7	6,7	P, R	100
	15	10,3	P, R	100
	23	16,7	P, R, A	46
	32	23,3	P, R, A	46
	52	40,5	P, R, A	49
	72	171,7	R, A	35
950	36	2,7	P, R, A	22
	63,5	5,7	P, R, A	27

Un importante resultado que surge de este estudio es la formación de TiO_2 . El balance de masa calculado para que todo el Fe de la P sea convertido en $\text{FeCl}_3(\text{g})$ indica una pérdida de masa relativa de 66,7% ($\Delta m/m_0 \times 100$). Este valor coincide con los resultados listados en la Tabla 6.3, donde para $\Delta m/m_0 \times 100$ mayores a 67 % las fases detectadas corresponden a anatasa y rutilo (TiO_2). Por lo tanto, los resultados experimentales evidencian que la cloración de P involucra **la remoción selectiva de hierro**, lo cual corrobora que la estequiometría de la cloración está dada por la ec.(6.3) en acuerdo con el análisis termodinámico (§6.1.1).

Por otro lado, la aparición de la fase A a altas conversiones, es un resultado inesperado en relación al efecto de la atmósfera de cloro sobre la transformación de fase anatasa-rutilo (capítulo 7). Sin embargo, teniendo en cuenta que la transformación de fase anatasa-rutilo es afectada por la temperatura (§7.4.2), la presencia de impurezas (§7.5.1) y las características de la atmósfera (§7.5.5 y 7.5.6), es posible que existan en el sistema de reacción $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-Cl}_2$ condiciones experimentales que favorecen la formación de la fase anatasa respecto de la fase rutilo. Este aspecto será discutido más adelante (§6.3.6).

6.3.2 Caracterización morfológica de las fases observadas

En la primer parte de este capítulo (§6.2.1) se mostró la morfología de la P de partida. Podemos generalizar que las partículas de este material, de forma esférica, están compuestas por tabletas con superficies lisas. Las dimensiones de estas tabletas son, aproximadamente, 10 μm de largo y 2-3 μm de ancho (ver Figura 6.3a). Conjuntamente, se mostró (Figura 6.3b) el aspecto general de los cristales de Fe_2O_3 también presentes en el material de partida. A continuación, se describirá por medio de fotografías de SEM, la evolución morfológica de las partículas de P y de los cristales de Fe_2O_3 durante la reacción de cloración.

Las Figuras 6.9 y 6.10 ejemplifican los cambios morfológicos sufridos por las partículas de pseudobroquita durante la reacción de cloración. Las fotografías de las Figuras 6.9 y 6.10 corresponden a muestras obtenidas luego de la cloración de P a 850 °C y 950 °C, respectivamente, con diferentes grados de reacción. A partir de la Figura 6.9a ($\Delta m/m_0 \times 100 = 23$ %) puede observarse corrosión en la superficie de las tabletas, mientras que para cambios relativos de masa mayores (72 %) el ataque químico produce grietas y disgregación del material (Figura 6.9b). En ambos casos, a pesar del ataque producido por la reacción, es posible identificar en el sólido la forma del material de partida (tabletas). En la Figura 6.10a se muestran tabletas de P que han

sufrido una importante disgregación ($\Delta m/m_0 \times 100 = 36\%$). Sin embargo, para $\Delta m/m_0 \times 100 = 63,5\%$ (Figura 6.10b) la disgregación es mayor y el material pierde la morfología de partida, no siendo posible diferenciar las tabletas. En general, el ataque químico aumenta con el grado de reacción a temperatura constante, como lo manifiestan las Figuras 6.9 y 6.10. Por otro lado, a igual conversión (Figuras 6.9b y 6.10b) el ataque químico aumenta con el incremento de la temperatura.

Para completar la caracterización del sistema, en la Figura 6.11 se presenta la morfología típica de un cristal originalmente caracterizado como Fe_2O_3 (ver Figura 6.4) luego de la cloración a $950\text{ }^\circ\text{C}$ hasta un $\Delta m/m_0 \times 100 = 63,5\%$. Las características morfológicas asociadas a esta muestra son representativas de aquellas muestras que alcanzaron una pérdida de masa relativa mayor a 10% . Por comparación con el aspecto de los cristales en el material de partida (Figura 6.3b), podemos determinar que la reacción ocasionó cambios en este material. Si bien la forma general del cristal se mantiene, desaparecieron las caras facetadas con superficies lisas y se observan sobre el cristal pequeños granos distribuidos homogéneamente, de tamaño menor a $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Un análisis realizado sobre la superficie por EDXS, detecta $99\text{ moles } \%$ de Ti. Por lo tanto, dichos granos son asociados a la fase TiO_2 , en acuerdo con los análisis realizados por XRD. Este resultado será analizado más adelante (§6.3.6).

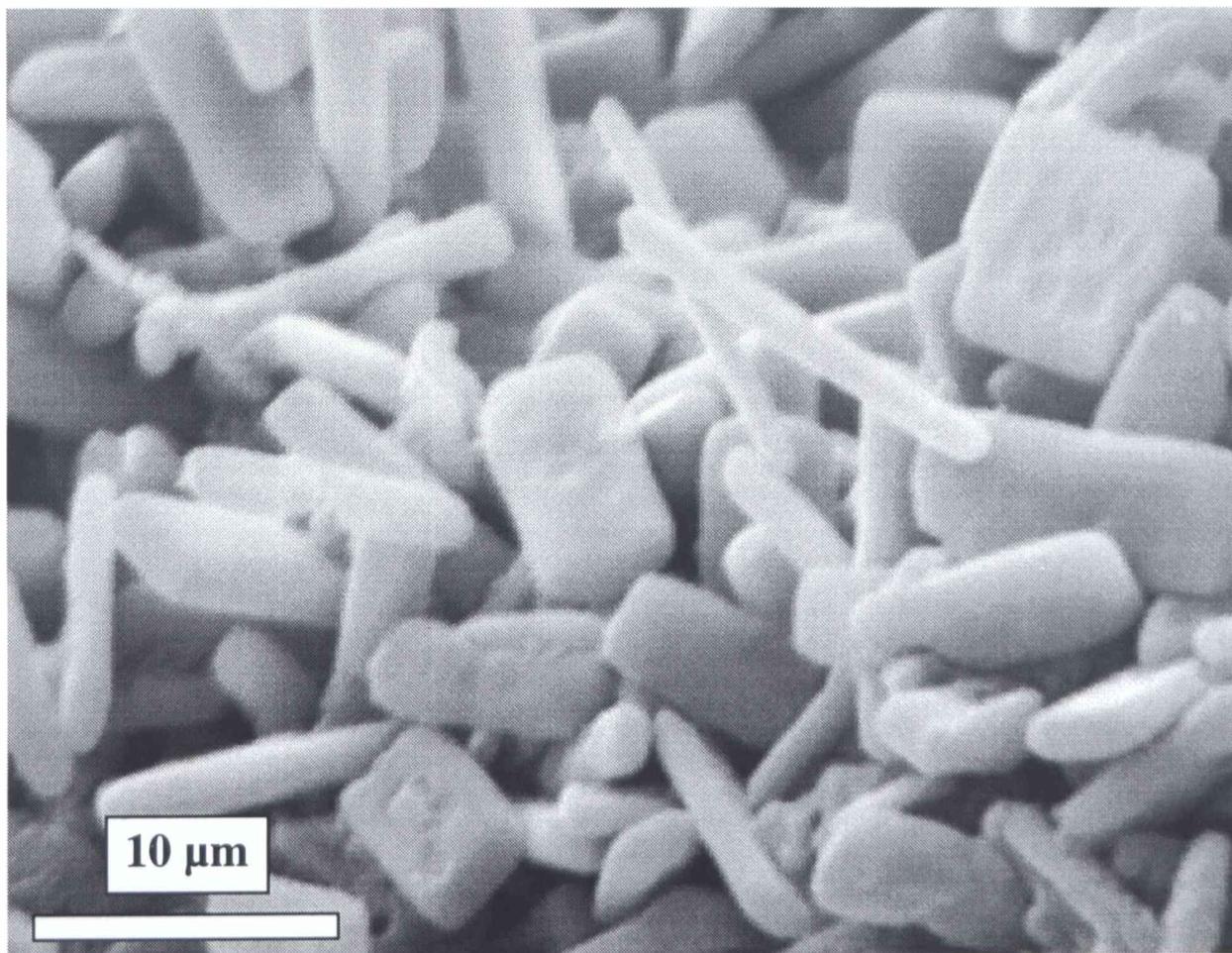


Figura 6.9a: Morfología de las partículas de Fe_2TiO_5 luego de la reacción de cloración a $850\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 23%).

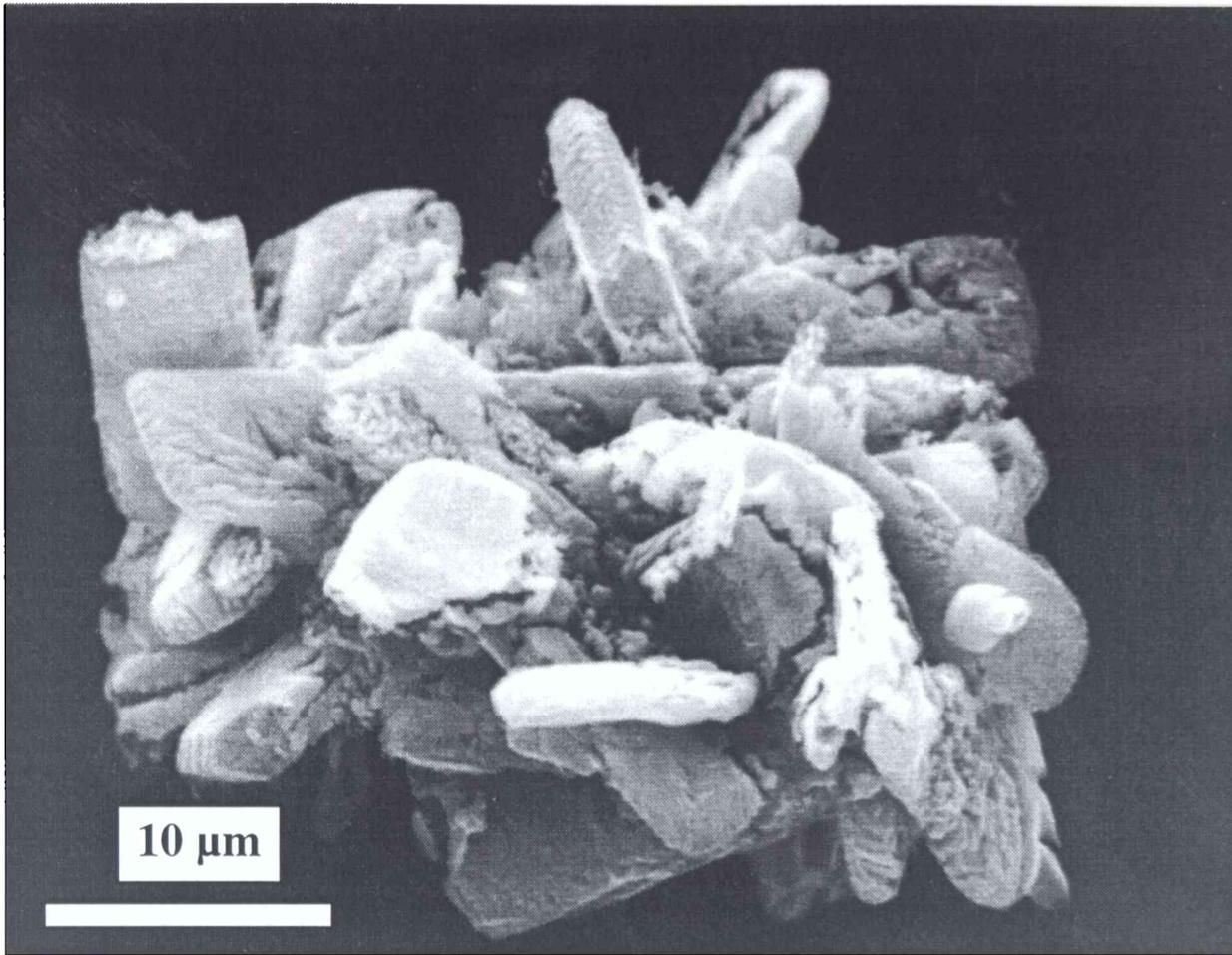


Figura 6.9b: Morfología de las partículas de Fe₂TiO₅ luego de la reacción de cloración a 850 °C (conversión 72 %).

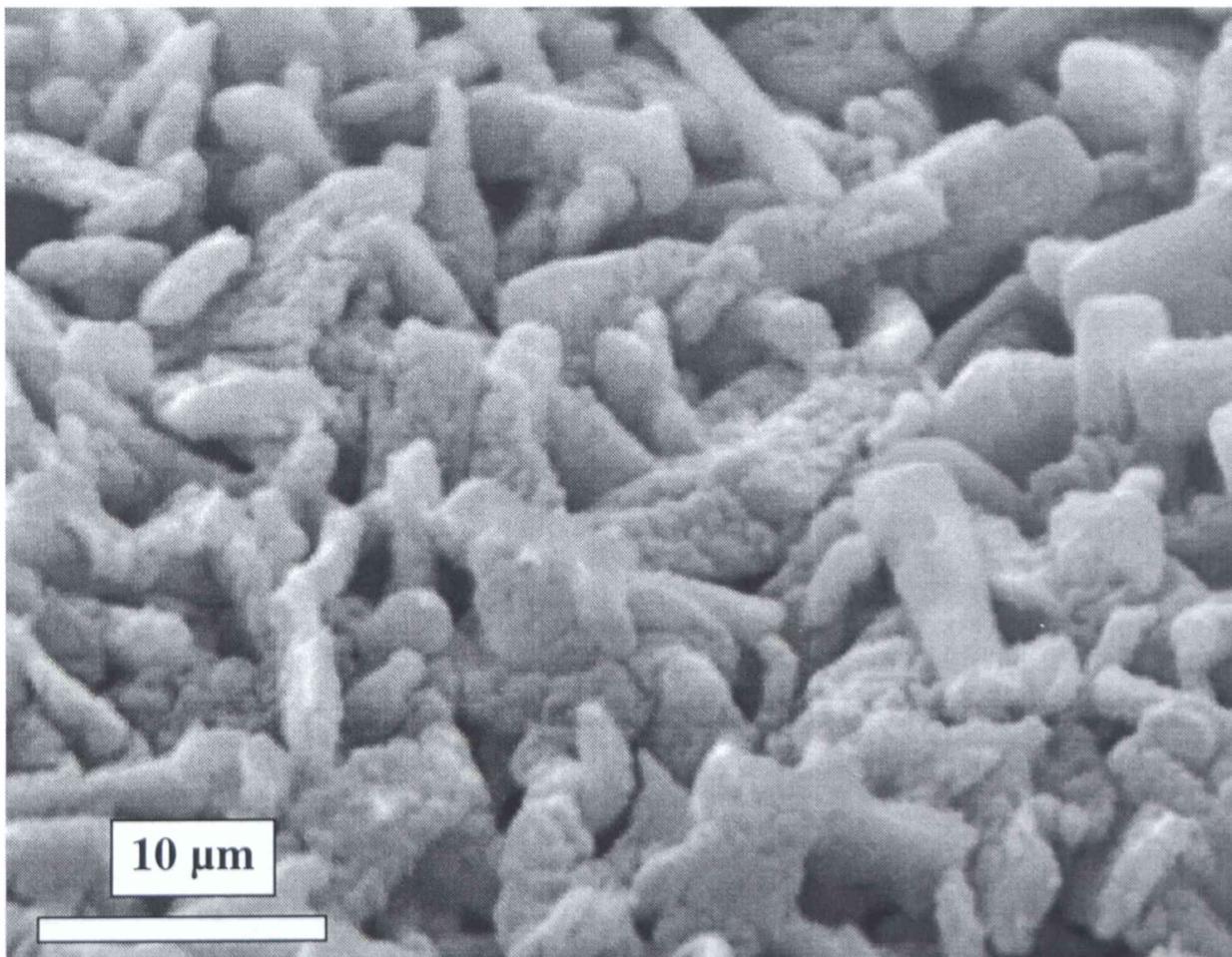


Figura 6.10a: Morfología de las partículas de Fe₂TiO₅ luego de la reacción de cloración a 950 °C (conversión 36 %).

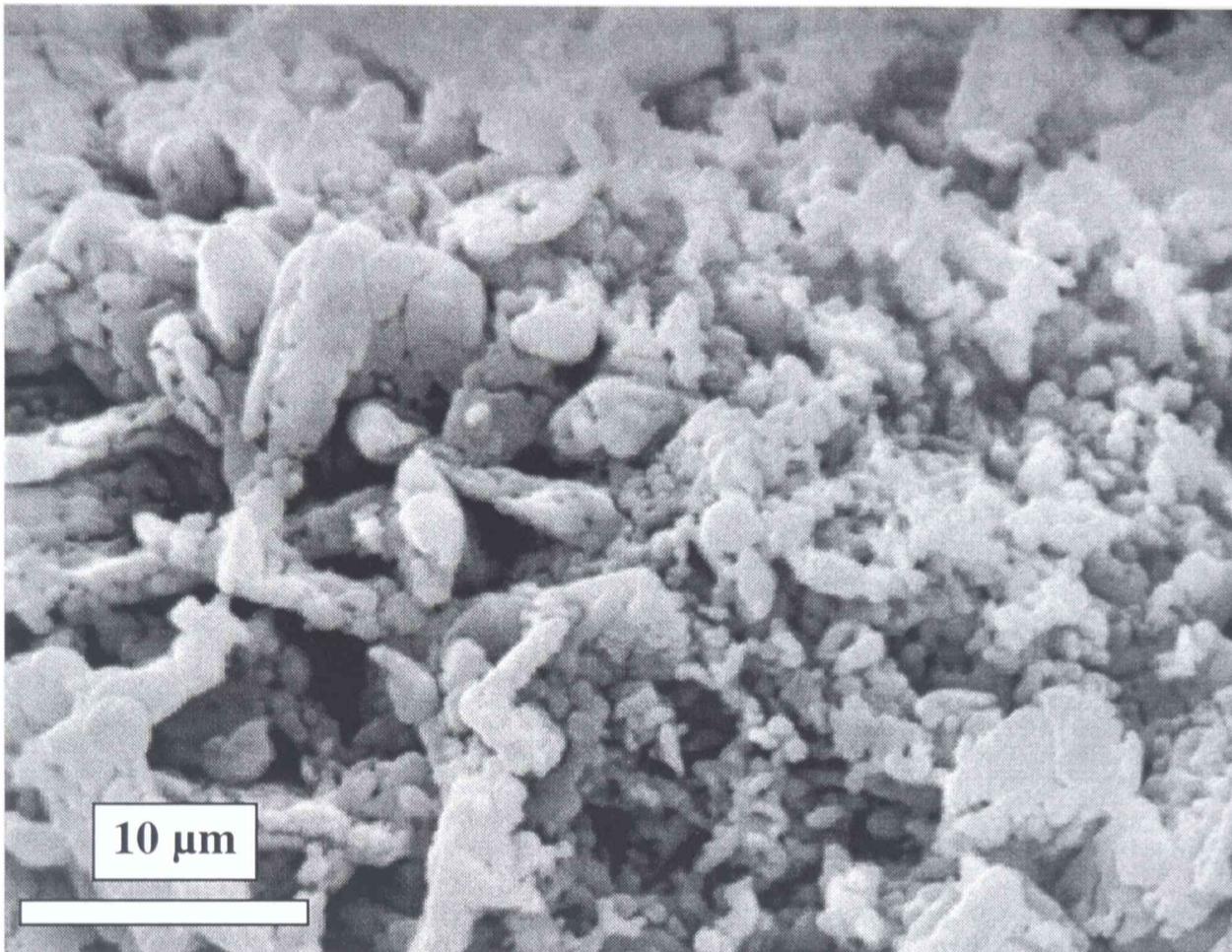


Figura 6.10b: Morfología de las partículas de Fe_2TiO_5 luego de la reacción de cloración a $950\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 63,5 %).

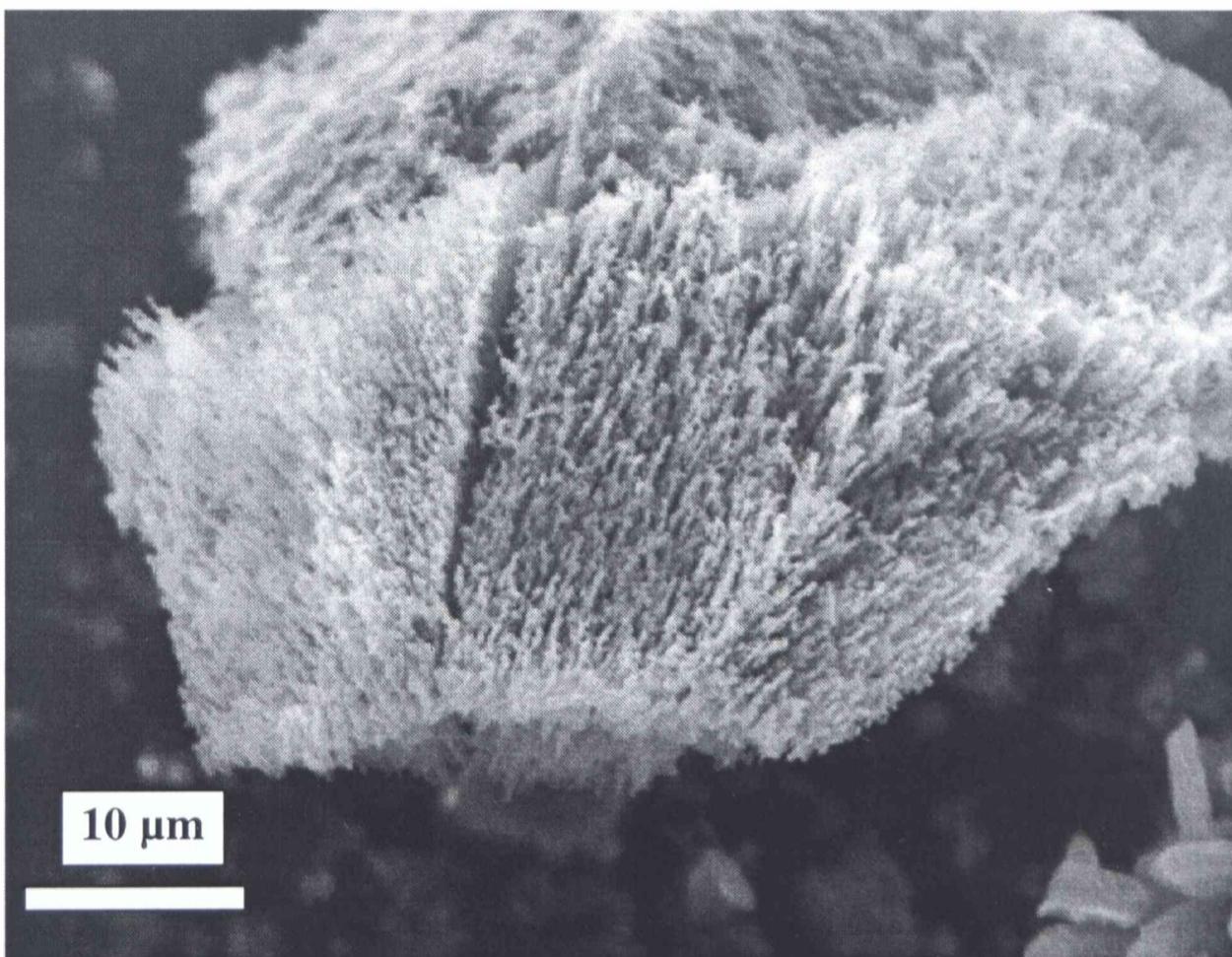


Figura 6.11: Morfología de las partículas de Fe_2O_3 luego de la reacción de cloración a $950\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 63,5 %).

6.3.2.1 Distribución de Fe y Ti en las muestras cloradas

Con el propósito de determinar la distribución de Fe y Ti en las partículas de P y en las partículas del tipo de la Figura 6.11 luego de la reacción de cloración, las muestras cloradas fueron analizadas *via* SEM y EDXS. El procedimiento empleado fue el siguiente. Los sólidos residuales obtenidos a diferentes conversiones fueron incluidos en una resina de rápida solidificación, la cual fue cortada y pulida de tal forma que pueda observarse el interior de partículas. En las Figuras 6.12 y 6.13 se presenta la sección de partículas de P obtenidas luego de la cloración de P a 750 °C a diferentes conversiones. Las Figuras 6.12a (elemento: Fe) y 6.12b (elemento: Ti) ($\Delta m/m_0 \times 100 = 8\%$) muestran los mapeos de rayos X realizados para determinar la distribución de Fe y Ti en una partícula de P. De igual forma, las Figuras 6.13 a y b corresponde a la distribución de Fe y Ti, respectivamente, en una partícula de P luego de alcanzar un $\Delta m/m_0 \times 100 = 34\%$. Comparando en ambas fotos las regiones donde se detectan Fe y Ti, es evidente que el interior de la partícula contiene Fe y Ti, mientras que la región externa solo contiene Ti. El espesor de la película externa de Ti aumenta con el grado de reacción desde 5 μm para $\Delta m/m_0 \times 100 = 8\%$ hasta aproximadamente 15 μm para $\Delta m/m_0 \times 100 = 34\%$. Teniendo en cuenta la información presentada en la Tabla 6.4, puede concluirse que el borde externo de la partícula corresponde a la zona que ha reaccionado, donde el Fe fue selectivamente clorado, mientras que la zona interna contiene Fe y Ti (en acuerdo con Fe_2TiO_5). Este resultado sugiere que la reacción de cloración de pseudobroquita podría ser representada por el modelo del núcleo sin reaccionar, dejando una capa externa de TiO_2 como producto de la reacción.

Las Figuras 6.14a y b corresponden a la distribución de Fe y Ti, respectivamente, en una partícula del tipo de la Figura 6.11 obtenida luego de alcanzar un $\Delta m/m_0 \times 100 = 68\%$ a 750 °C. Por comparación entre las Figuras 6.14a y 6.14b, puede determinarse que el cristal contiene mayoritariamente Ti y sólo se detecta Fe en el interior del cristal, en pequeña proporción. Este resultado es coincidente con el análisis realizado por EDXS (§6.3.2) donde para muestras cloradas hasta un $\Delta m/m_0 \times 100 = 34\%$ el contenido de Fe detectado es despreciable. Entonces, la identificación de Ti en la parte exterior del cristal formando un cubrimiento de $> 15 \mu\text{m}$, es una evidencia de la formación de TiO_2 . Además, fue verificado en muestras reaccionadas a diferentes conversiones, que el espesor aumenta con el grado de reacción, en forma similar a lo observado para las partículas de P. En lo que sigue, discutiremos este aspecto, a partir del conjunto de información experimental reunida.

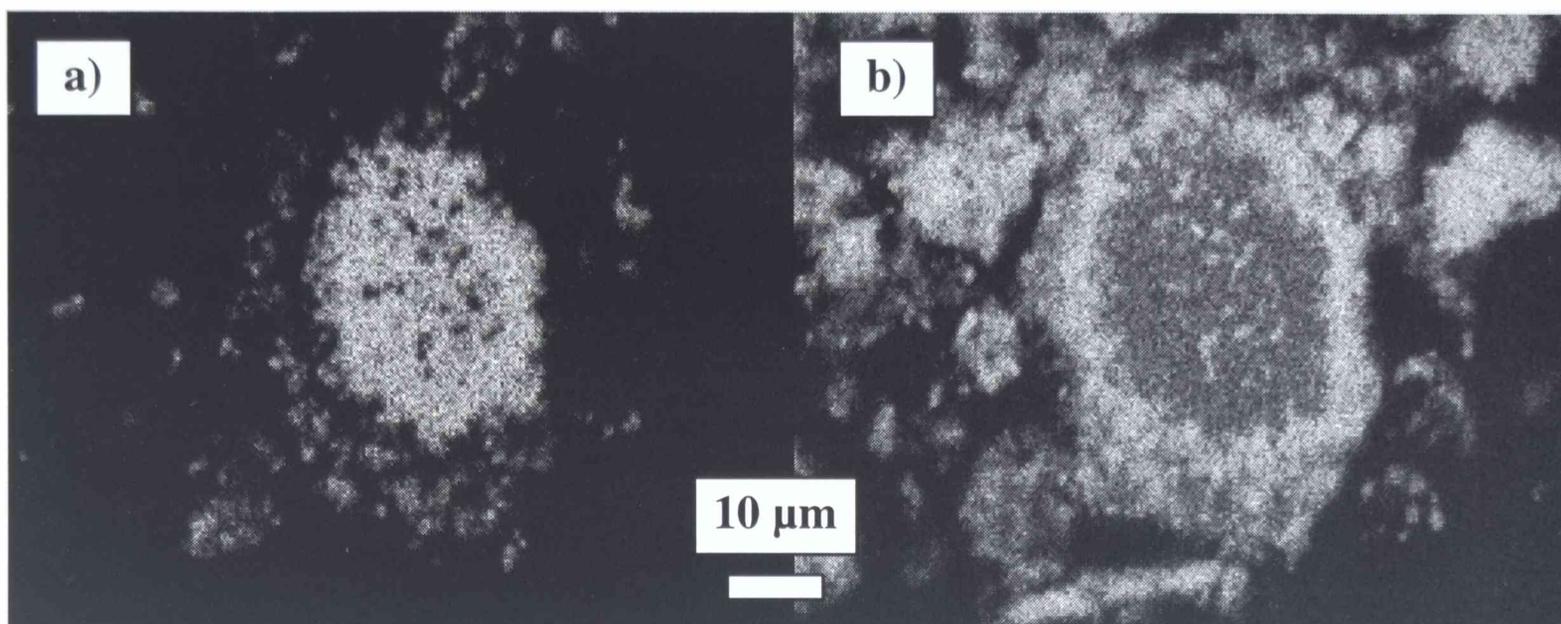


Figura 6.12: Distribución de Fe (a) y Ti (b) en una partícula de Fe_2TiO_5 luego de la reacción de cloración a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 8 %).

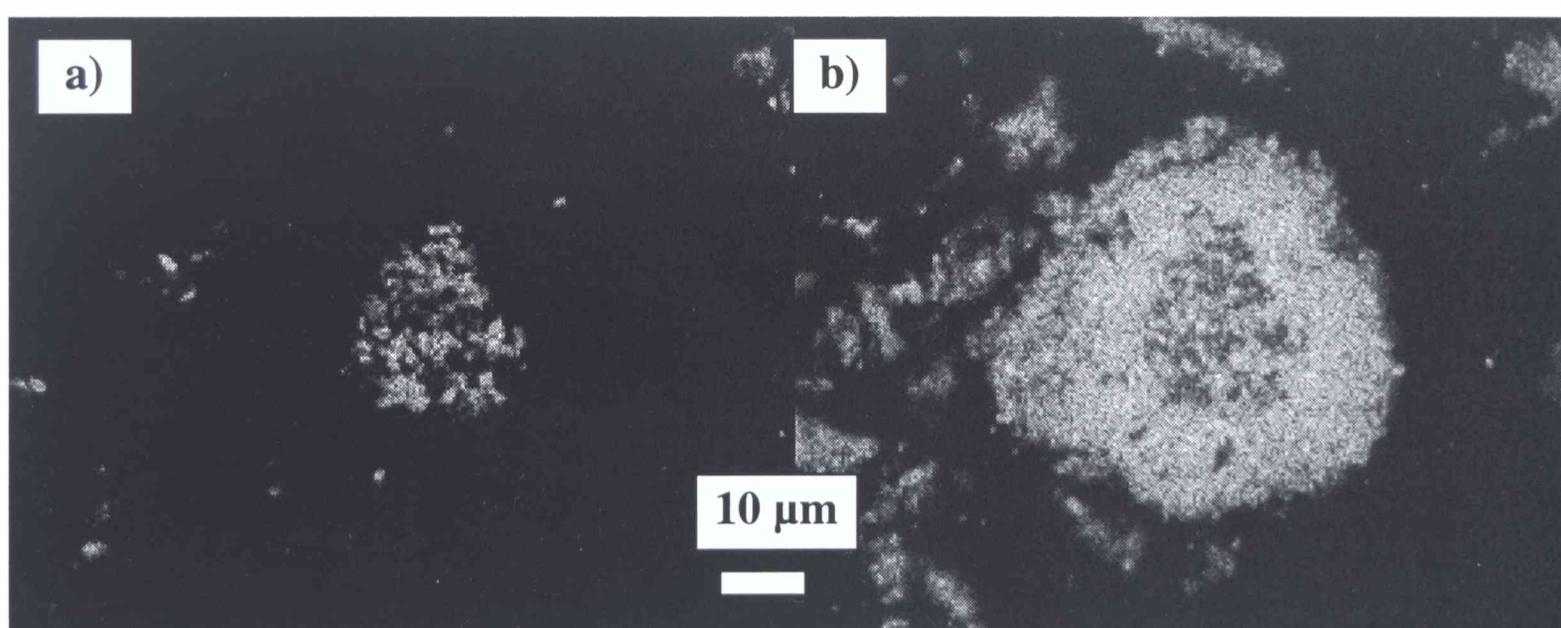


Figura 6.13: Distribución de Fe (a) y Ti (b) en una partícula de Fe_2TiO_5 luego de la reacción de cloración a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 34 %).

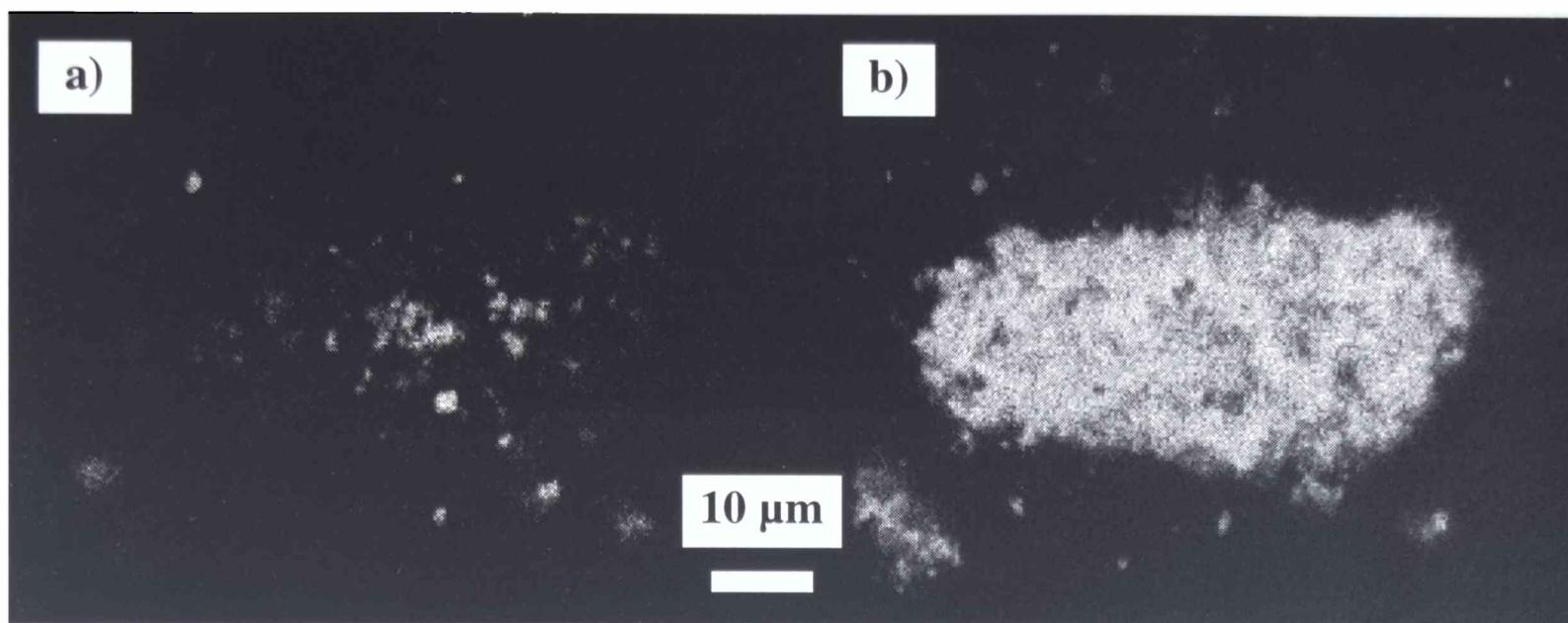


Figura 6.14: Distribución de Fe (a) y Ti (b) en una partícula de Fe_2O_3 luego de la reacción de cloración a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (conversión 68 %).

6.3.6 Formación de TiO_2 en cloro

Los resultados presentados hasta aquí muestran que la cloración de pseudobroquita transcurre a través de la remoción selectiva de Fe dejando un residuo de TiO_2 . Sin embargo, para el caso de los cristales originalmente de Fe_2O_3 , la detección de Ti sobre la superficie (Figuras 6.10 y 6.14) manifiesta que el Ti no puede provenir de la cloración selectiva de Fe y sólo puede ser suministrado a través de la fase gaseosa. Para analizar esta posibilidad varios cristales de Fe_2O_3 parcialmente clorados fueron analizados por EDXS. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5: Análisis por EDXS sobre los cristales originalmente de Fe_2O_3 obtenidos luego de la cloración de pseudobroquita

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\Delta\text{M}/\text{M}$ (Fe_2TiO_5) (%)	Ti (moles %)	Fe (moles %)
850	7	8,4	91,6
	15	14,9	85,1
	32	93,9	6,1
	52	98,2	1,8

Puede observarse a partir de la Tabla 6.5 que el contenido de Ti en los cristales aumenta con el grado de reacción, en acuerdo con el aumento del espesor de la capa de Ti observada (§6.3.2.1). Simultáneamente, el progreso de la reacción permite la remoción del Fe (Figura 6.14 y §6.3.1), por lo que es razonable la disminución progresiva del Fe con el aumento del grado de reacción.

Por lo tanto, es altamente probable un mecanismo que explique la formación de TiO₂ a través de la fase gaseosa. A partir del análisis termodinámico realizado en (§6.1) el transporte efectivo de Ti sólo es posible por medio de TiCl₄(g). La presencia de TiCl₄(g) en el lecho de reacción, cuya formación puede deberse a la reacción (6.4), permite la deposición de TiO₂ sobre los cristales originalmente de Fe₂O₃, en acuerdo con la siguiente reacción:



la cual es termodinámicamente favorable a las temperaturas de trabajo. A partir del cálculo de equilibrio mostrado en la Tabla 6.1, es posible determinar que la presión parcial de TiCl₄(g) es suficiente para favorecer la reacción (6.7), la que permite explicar no sólo la formación de TiO₂ sobre los cristales originalmente de Fe₂O₃ sino también la cloración simultánea del Fe de dichas partículas.

Además, teniendo en cuenta que debido a las reacciones 6.3 y 6.4 la p(O₂) presente en el sistema es alta, la ec. (6.7) puede explicar la identificación simultánea de anatasa y rutilo en los residuos clorados (Tabla 6.4). Esto se debe a que el contenido de rutilo obtenido a partir de una atmósfera de (TiCl₄-O₂) es menor que el obtenido en una atmósfera de (TiCl₄-H₂O) < (TiCl₄-H₂O-H₂) < (TiCl₄-H₂-CO₂) [116-119], lo cual significa que la producción de rutilo está facilitada por la introducción de defectos en el cristal (como se mostrará en el capítulo 7).

6.4 APLICACION DE MODELOS CINETICOS CORRIENTES

Como fue mencionado en conexión con las observaciones morfológicas realizadas en el microscopio (§6.3.2.2), el modelo del núcleo sin reaccionar podría ser adecuado para explicar los datos experimentales. Con este propósito y para esclarecer la naturaleza de la etapa controlante de la velocidad, los datos experimentales obtenidos en el rango de temperatura de 650-950 °C (Figura 6.6) fueron ajustados a diferentes modelos de g(α)(ver §1.1, Tabla 1.1). Dichos modelos, los cuales describen la evolución geométrica del sólido, fueron previamente presentados en el capítulo

3 (§3.4, ecs. 3.17-3.23). Si alguna de las expresiones matemáticas (3.17) a (3.23) representa adecuadamente los resultados experimentales, la representación de la función $G(\alpha)$ versus t debe ser una recta.

Tabla 6.6: Modelos para $G(\alpha)=k.t$ utilizados para representar la cloración de Fe_2TiO_5 y coeficientes de correlación a diferentes temperaturas, región de ajuste y valores de E_a para cada modelo.

Ecuación	Coefficiente de correlación	rango de ajuste (conversión)	Energía de activación (kJ/mol)
$\alpha = k.t$ (para $F_p=1$) Placa contráctil (ec. 3.18)	0,9992 (650 °C) 0,9993 (700 °C) 0,9990 (750 °C) 0,9996 (800 °C) 0,9992 (850 °C) 0,9983 (950 °C)	0-0.6	188 ± 13 kJ/mol R=0,9983
$1-(1-\alpha)^{1/2} = k.t$ (para $F_p=2$) Cilindro contráctil (ec. 3.19)	0,9980 (650 °C) 0,9973 (700 °C) 0,9964 (750 °C) 0,9980 (800 °C) 0,9988 (850 °C) 0,9960 (950 °C)	0-0.6	192 ± 20 kJ/mol R=0,9988
$1-(1-\alpha)^{1/3} = k.t$ (para $F_p=3$) Esfera contráctil (ec. 3.20)	0,9975 (650 °C) 0,9962 (700 °C) 0,9951 (750 °C) 0,9969 (800 °C) 0,9981 (850 °C) 0,9947 (950 °C)	0-0.6	192 ± 20 kJ/mol R=0,9989
$-\ln(1-\alpha) = k.t$ Primer orden (ec. 3.21)	0,9963 (650 °C) 0,9934 (700 °C) 0,9917 (750 °C) 0,9940 (800 °C) 0,9960 (850 °C) 0,9911 (950 °C)	0-0.6	195 ± 20 kJ/mol R=0,9991
$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha) = k.t$ (para $F_p=2$) Difusión capa de cenizas (cilindro) (ec. 3.22)	-	no ajusta	-
$1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha) = k.t$ (para $F_p=3$) Difusión capa de cenizas (para esfera) (ec. 3.23)	-	no ajusta	-

Entonces, las ec. (3.18) a (3.23) fueron empleadas para ajustar los datos experimentales de α versus t obtenidos para la cloración de pseudobroquita a temperaturas en el rango de 650-950 °C (Figura 6.6). En la Tabla 6.6 se muestran los coeficientes de correlación y la energía de activación determinada a partir de la gráfica $\ln k$ en función de $1/T$. La correlación obtenida a partir de las ec. (3.18) a (3.21), las cuales describen una reacción controlada por la reacción química o por la transferencia de masa en el gas, es moderada y los valores de energía de activación calculados (última columna de la Tabla 6.6) son similares entre sí y aproximadamente iguales al valor obtenido a partir del método convencional mostrado en la Figura 6.7 (190 kJ/mol). Por otro lado, las expresiones (3.22 y 3.23) que tienen en cuenta la difusión a través de un sólido poroso, no ajustan. A modo de ejemplo, el ajuste obtenido empleando la ec. (3.18) se muestra en la Figura 6.15. Esta ecuación representa una placa contráctil que reduce continuamente su tamaño.

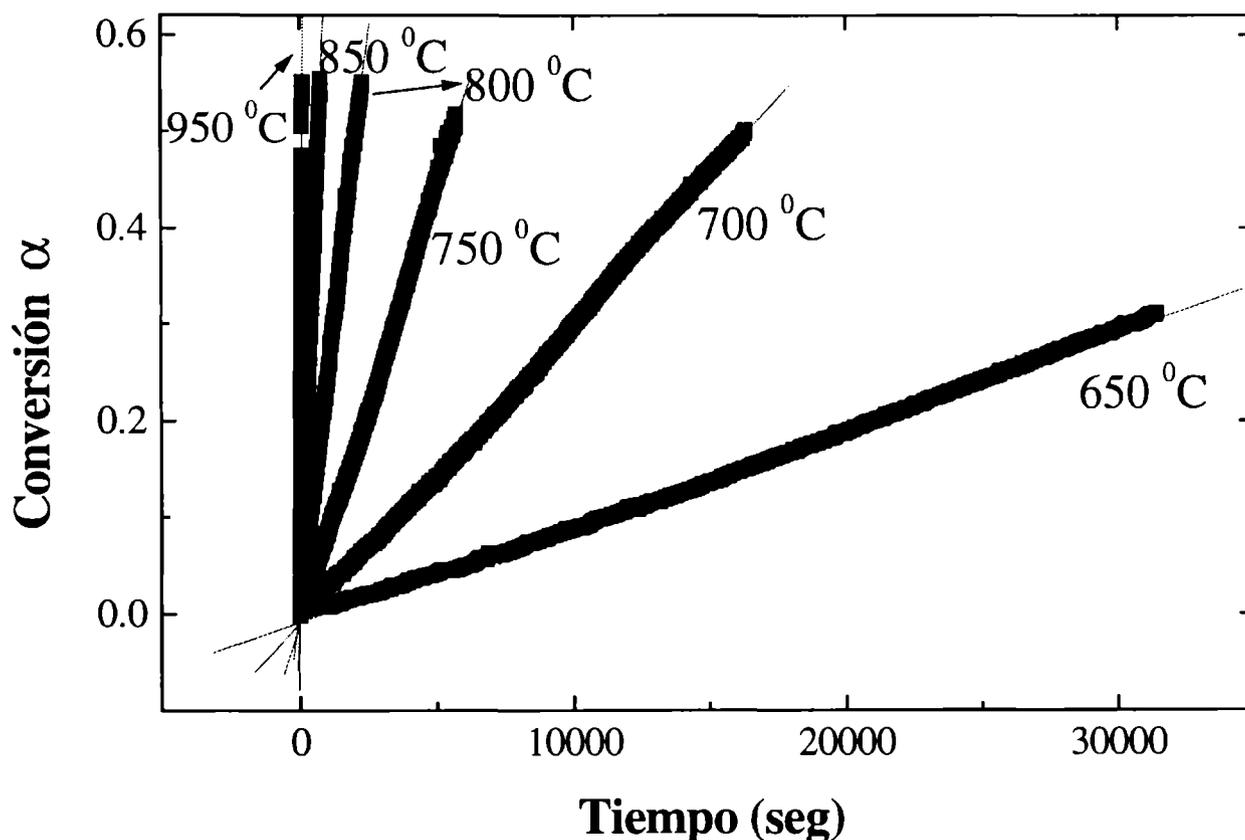


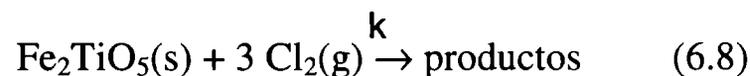
Figura 6.15: Ajuste matemático para los datos de cloración de Fe_2TiO_5 empleando la ecuación (3.17).

Teniendo en cuenta que la forma de las partículas de Fe_2TiO_5 es esférica (§6.2.1) y que los polvos de este material están contenidos dentro de un crisol de geometría plana, los modelos que dan un buen ajuste (ec. 3.18-3.21) son satisfactorios para describir la cinética de la cloración de pseudobroquita. El valor de E_a obtenido es aceptable y está en acuerdo con el valor previamente calculado (ver Figura 6.7). Por lo tanto, considerando que puede descartarse la posibilidad de que la velocidad esté afectada por la transferencia de masa en el gas (§6.2.3) y que los modelos que

tienen en cuenta la difusión del gas en un sólido poroso no ajustan, podemos concluir que en el intervalo de temperatura entre 650-950 °C la reacción transcurre bajo régimen químico, como lo evidencia el buen ajuste obtenido con las ec. (3.18-3.21).

6.5 DESARROLLO DE UN MODELO PARA LA EXPRESION DE VELOCIDAD PARA LA CLORACION DE Fe_2TiO_5

La reacción de cloración de pseudobroquita se tratará matemáticamente con el propósito de desarrollar un modelo de reacción. Consideremos que la muestra sólida está formada por un número de partículas esféricas de radio r . Cada una de estas partículas está rodeada por macroporos a través de los cuales la fase gaseosa difunde hasta alcanzar la superficie de las partículas. El cloro gaseoso reacciona irreversiblemente con cada partícula, de acuerdo al siguiente esquema



donde k representa la constante de velocidad de la etapa química más lenta.

La velocidad de reacción para la reacción gas-sólido (6.8) se expresa en ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{seg}$) como

$$r^* = -\frac{1}{V} \frac{dN(Cl_2)}{dt} = -\frac{1}{3V} \frac{dN(Fe_2TiO_5)}{dt} \quad (6.9)$$

donde V representa el volumen de reacción a un tiempo t , y N representa la cantidad de moles. La velocidad inicial r_0^* estará dada por

$$r_0^* = -\frac{1}{3V_0} \frac{dN(Cl_2)}{dt} = -\frac{1}{V_0} \frac{dN(Fe_2TiO_5)}{dt} \quad (6.10)$$

donde V_0 es el volumen de reacción inicial. El volumen inicial V_0 para un sólido constituido por partículas entre las cuales se forman macroporos, puede expresarse por

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} \quad (6.11)$$

en la cual m_0 y ρ representan la masa inicial de sólido (Fe_2TiO_5) y la densidad aparente del material, respectivamente.

Considerando que la reacción de cloración de Fe_2TiO_5 se monitorea midiendo los cambios de masa que se producen en la muestra sólida (ec. 6.7 y ec. 3.27), la velocidad inicial r_0^* ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{seg}$) puede expresarse en función de variables medibles como

$$r_0^* = -\frac{\rho}{m_0} \frac{dN(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)}{dt} = -\frac{\rho}{m_0 \times M(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)} \frac{dm(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)}{dt} = \frac{\rho}{M(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)} \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (6.12)$$

donde $M(\text{Fe}_2\text{TiO}_5)$ es la masa molar del Fe_2TiO_5 . Esta ecuación es análoga a la obtenida para representar la velocidad de cloración de hematita r_0 (§3.5, ec. 3.28).

Para expresar matemáticamente la reacción de cloración de pseudobroquita, consideraremos que las partículas de pseudobroquita son no porosas y el cloro gaseoso debe difundir desde la superficie de la muestra hasta las partículas a través de los macroporos (espacios entre las partículas). Cada partícula reacciona con el gas de acuerdo al modelo del núcleo sin reaccionar [6,20,62,120]. Por lo tanto, la muestra contenida en el crisol plano puede ser representada por un poro cilíndrico de profundidad L y área transversal S (§1.1.3) dentro del cual están las partículas del sólido. Un esquema representativo del poro cilíndrico es mostrado en la Figura 6.16, el cual está basado en previos estudios [121-123]. Para el desarrollo del modelo se realizan además las siguientes hipótesis:

- 1) El sistema se halla en condiciones isotérmicas.
- 2) La reacción es irreversible y de primer orden.
- 3) Se aplica la aproximación del estado estacionario para describir la concentración del gas dentro del sólido poroso.
- 4) La difusión del gas dentro del sólido poroso puede ser bien representada por la contradifusión equimolar.
- 5) La resistencia a la difusión del gas en la película gaseosa que rodea la muestra es despreciable (§6.2.3).
- 6) Para una partícula, la resistencia a la difusión del gas a través de la capa de cenizas (en el caso de formación de productos sólido) es despreciable.

8) Como la expresión de velocidad corresponde a condiciones iniciales, consideraremos que el radio del núcleo sin reaccionar coincide con el radio de la partícula r .

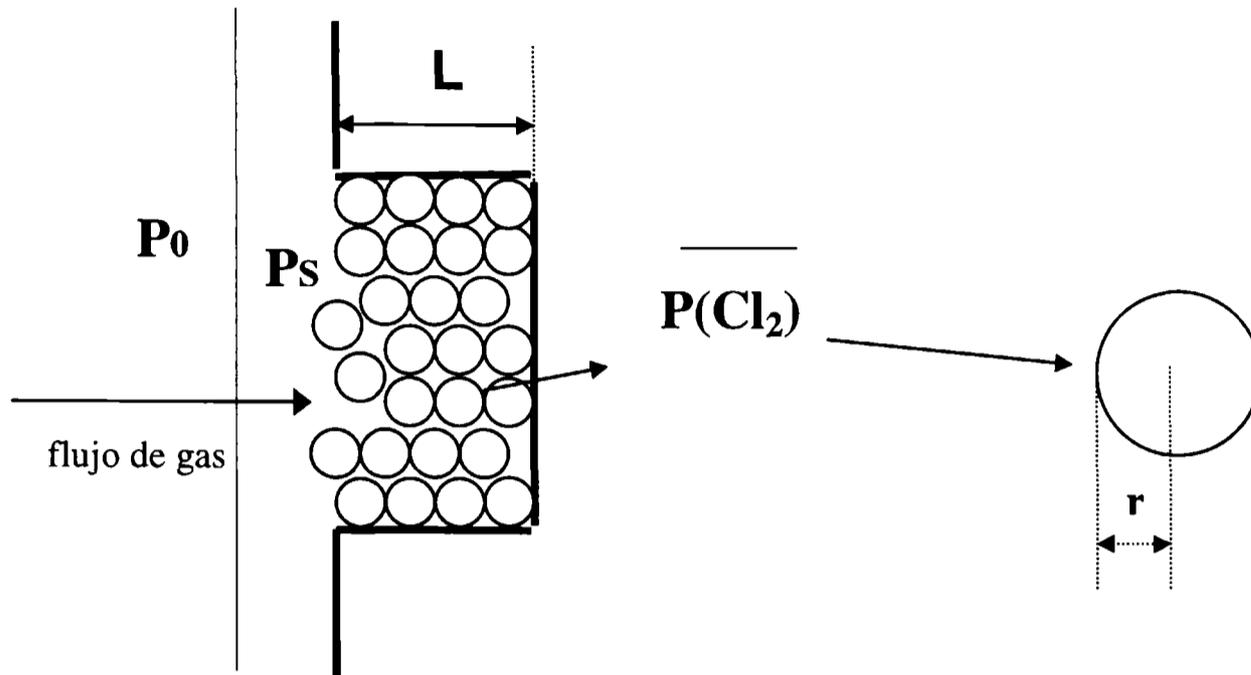


Figura 6.16: Representación del poro equivalente

6.5.1 Descripción matemática

La velocidad de reacción para cada partícula R_p (mol /seg), teniendo en cuenta las hipótesis supuestas en la formulación del modelo, involucra como única etapa la reacción química en la interfase:

$$R_p = 4\pi r^2 \frac{k \times P(\text{Cl}_2)}{R.T} \quad (6.13)$$

donde k es la constante de velocidad (cm/seg) y $P(\text{Cl}_2)$ es la presión parcial promedio de cloro dentro del poro equivalente. El balance de masa del gas cloro dentro de los macroporos es

$$D_{ef} \frac{d^2 P(\text{Cl}_2)}{dx^2} = R \times \text{número de partículas por unidad de volumen de la muestra} \quad (6.14)$$

donde D_{ef} es la difusividad efectiva del gas en los poros. El número de partículas de pseudobroquita por unidad de volumen está dado por

$$\frac{\text{número de partículas}}{\text{unidad de volumen}} = \frac{3(1-E)}{4\pi r^3} \quad (6.15)$$

donde E es la porosidad de la muestra. Reemplazando las ecuaciones (6.13 y 6.15) en la ec (6.14) se obtiene

$$D_{ef} \frac{d^2 P(Cl_2)}{dx^2} = k \times \frac{\overline{P(Cl_2)}}{RT} \times \frac{3(1-E)}{r} \quad (6.16)$$

Las condiciones de contorno y la solución para la ec. (6.16) son análogas a las presentadas en §1.1.3 (ec.1.9). De esta forma, el módulo de Thiele estará dado por

$$\phi = L \sqrt{\frac{k}{D_{ef}} \frac{3(1-E)}{r}} \quad (6.17)$$

Integrando la ec.(1.9) para obtener la presión parcial de cloro promedio dentro del poro, obtenemos

$$\overline{P(Cl_2)} = \frac{1}{L} \int_0^L P(Cl_2)(x) dx = P_s(Cl_2) \frac{\tanh \phi}{\phi} = P_s(Cl_2) \times \varepsilon \quad (6.18)$$

donde ε es el factor de efectividad definido en forma análogo a las reacciones catalíticas, el cual representa la contribución al proceso global de la etapa de difusión en el sólido poroso respecto de la reacción química intrínseca.

Entonces, a partir de las ecuaciones (3.27, 6.12 y 6.16) la velocidad inicial R_0 (1/seg) se expresa por

$$R_0 = -\frac{1}{m_0} \frac{dm(Fe_2O_3)}{dt} \Big|_0 = \frac{M(Fe_2O_3)}{\rho} \times \frac{k \times \overline{P(Cl_2)}}{R.T} \times \frac{3(1-E)}{r} \quad (6.19)$$

Reemplazando la ec. (6.18) en la (6.19) permite obtener

$$R_0 = -\frac{dm(Fe_2O_3)}{dt \times m_0} = \frac{M(Fe_2O_3)}{\rho} \times \frac{k \times P_s(Cl_2) \times \varepsilon}{R.T} \times \frac{3(1-E)}{r} \quad (6.20)$$

donde $P_s(Cl_2)$ es igual a $P_0(Cl_2)$, es decir a la presión parcial de cloro en el seno de la fase gaseosa (parámetro medible). Esto es debido a que se asumió para el desarrollo del modelo que la

resistencia a transferencia de masa en el gas es despreciable. Reescribiendo la ec. (6.20) obtenemos:

$$R_0 = \frac{P_0(Cl_2)}{\rho \times RT \times r} \quad (6.21)$$

$$\frac{3(1-E) \times M(Fe_2TiO_5) \times k \times \varepsilon}{}$$

Esta ecuación es equivalente a la ec. (1.13), donde la resistencia total Ω tiene una sola componente:

$$\Omega = \frac{\rho \times RT \times r}{3(1-E) \times M(Fe_2TiO_5) \times k \times \varepsilon} \quad (6.22)$$

que corresponde a la resistencia interna Ω_i , la cual vincula la contribución de la difusión del gas en los macroporos y la reacción química a través de ε . La resistencia externa Ω_E (resistencia a la transferencia de masa en el gas) no contribuye a la resistencia total, como fuera demostrado en (§6.2.3).

A partir de la ecuación (6.21), la velocidad del proceso global puede estar bajo diferentes regímenes controlantes:

- Si $k \ll D_{ef}$, de la ec. (6.21) puede estimarse que $\phi < 0,2$ y entonces $\varepsilon = \tanh \phi / \phi \cong 1$ y la reacción controlada químicamente.
- Cuando $k \gg D_{ef}$, de la ec. (6.22) $\phi > 2$ y $\varepsilon = \tanh \phi / \phi \cong 1/\phi$; para este caso la reacción ocurre bajo fuerte control difusional interno. En este caso R_0 es proporcional a $k \cdot \phi = (k)^{0,5} \cdot (D_{ef})^{0,5} / L$ por lo que la energía de activación observada es igual a $E_a/2$.
- Las situaciones intermedias, las cuales corresponden a $0,2 < \phi < 2$, representan reacciones que transcurren bajo control mixto.

6.5.2 Aplicación del modelo

Las mediciones termogravimétricas mostradas en la Figura 6.5 permitieron determinar los cambios de masa de la muestra (Fe_2TiO_5) relativos a la masa inicial de óxido, como función del tiempo. A partir de estos datos experimentales se calculó R_0 (ec. (6.21)), es decir la velocidad inicial, en función de la temperatura. En la Tabla 6.7 se presentan dichos valores para los experimentos realizados con 2 mg de muestra.

La ec. (6.21) permite ajustar la dependencia de velocidad inicial de cloración de pseudobroquita con la temperatura (ver tabla 6.7). Previamente, es necesario determinar algunos parámetros, los cuales están incluidos en la ec. (6.21). La densidad aparente de la muestra fue determinada experimentalmente y es igual a $0,82 \text{ gr/cm}^3$. El radio promedio de las partículas fue estimado a partir de las observaciones del material de partida al microscopio (ver Figura 6.3a), siendo $r \cong 30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. El coeficiente de difusión efectivo de cloro en los espacios vacíos puede estimarse a partir de la ecuación (3.37) (§3.5.2) empleando como parámetros característicos del medio la porosidad E y la tortuosidad Γ . Empleando similares criterios a los planteados en el capítulo 3 (§3.5.2) y siendo $\rho_{\text{teórica}}$ para $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 = 3,9 \text{ gr/cm}^3$, el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) es del orden de $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{seg}$, estando este valor dentro del orden de magnitud esperado para el coeficiente de difusión de un gas en un sólido poroso [61,62,124]. En la Tabla 6.8 se presentan los valores de los diferentes parámetros necesarios para ajustar la ec.(6.21).

Tabla 6.7: Velocidad de reacción inicial R_0 (1/seg) para 2 mg de muestra en función de la temperatura

Velocidad R_0 (1/seg)	
Temperatura (K)	$m_0 = 2 \text{ mg}$
923	$8,6 \times 10^{-6}$
973	$2,7 \times 10^{-5}$
1023	$8,6 \times 10^{-5}$
1073	$2,2 \times 10^{-4}$
1123	$5,8 \times 10^{-4}$
1223	$3,5 \times 10^{-3}$

Tabla 6.8: Parámetros para el ajuste del modelo para 2 mg de muestra (ec. 6.21)

L (cm)	ρ (gr/cm ³)	r (cm)	(1-E)	D_{ef} (cm ² /seg)	P_0 (Cl ₂) (atm)
0,1	0,82	30×10^{-4}	0,21	0,1	0,35

En la Figura 6.17A se presenta el ajuste a los datos experimentales para 2 mg de muestra obtenido con la ecuación (6.21), asumiendo para la constante de velocidad una dependencia con la

temperatura del tipo Arrhenius. La Figura 6.17B muestra el ajuste obtenido empleando la ec.(6.21), asumiendo el factor de efectividad $\varepsilon=1$ (es decir, control químico). En ambas figuras se presenta el valor de E_a y A (factor pre-exponencial de Arrhenius) obtenido a partir del ajuste. Como puede observarse a partir de ambas figuras, el ajuste conseguido es bueno en ambos casos y los valores de E_a y A son aproximadamente iguales.

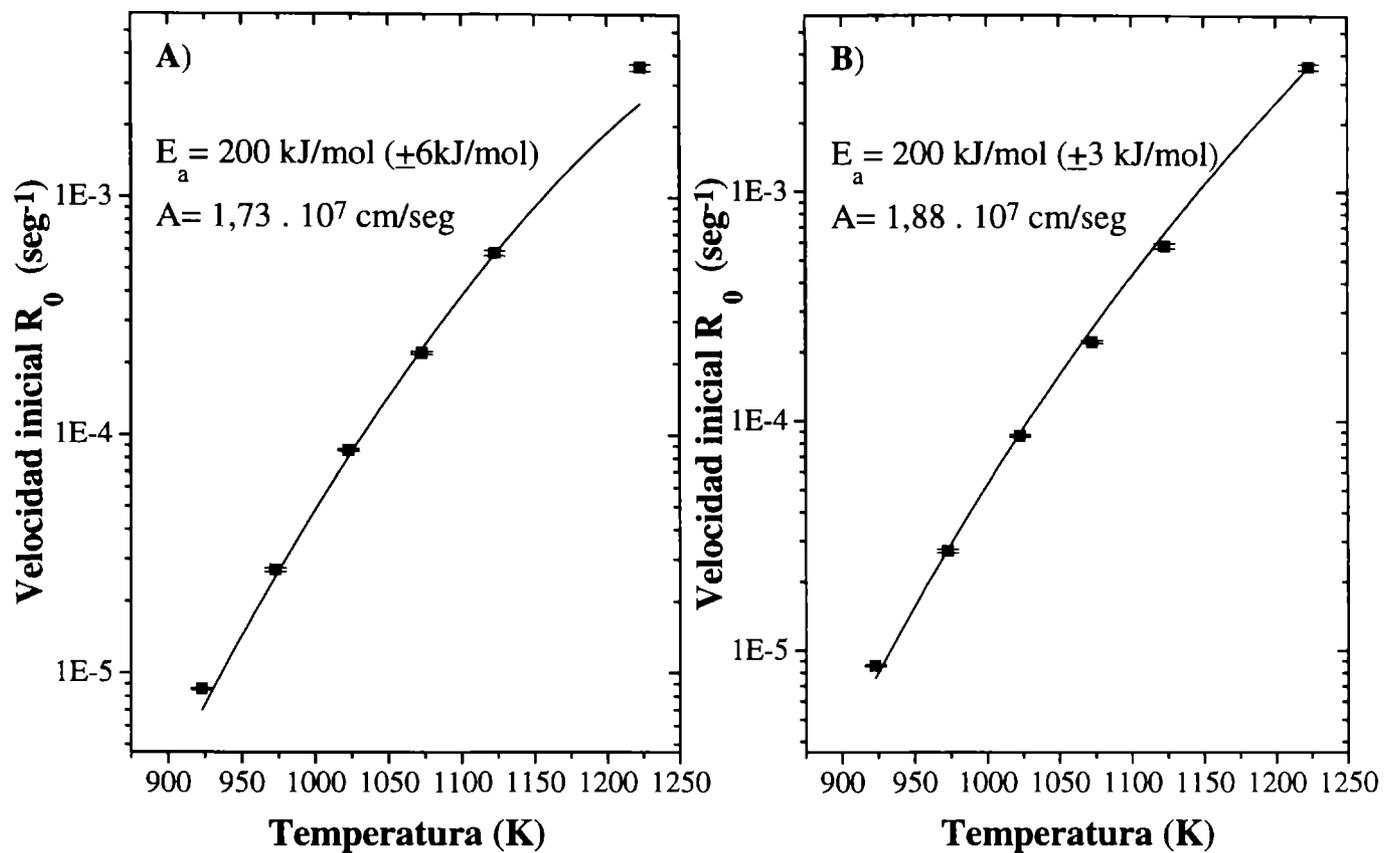


Figura 6.17: A) Ajuste del modelo (ec. 6.21) para las velocidades experimentales obtenidas con 2 mg de muestra.
B) Ajuste del modelo (ec. 6.21) asumiendo el factor de efectividad $\varepsilon=1$.

Para evaluar el significado físico de cada uno de los ajustes, es necesario calcular el módulo de Thiele y el factor de efectividad correspondiente al ajuste de la Figura 6.17A. Empleando el valor de energía de activación E_a y el factor preexponencial obtenido (ver Figura 6.17A) puede calcularse el valor de k (suponiendo una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius), el módulo de Thiele ϕ y el factor de efectividad ε . En la Tabla 6.9 se muestran los valores estimados.

Como mencionamos previamente, el factor de efectividad permite determinar la contribución de la resistencia a la difusión del gas en los espacios entre partículas y de la resistencia a la reacción química (ambas resistencias son internas, Ω_1). Los valores del módulo de Thiele ϕ calculados son aproximadamente $\leq 0,4$ hasta 850 °C (1123 K), tal que la efectividad $\varepsilon = \tanh \phi / \phi \cong 1$, entonces la reacción ocurre bajo **régimen químico** (la resistencia difusional del gas

en el sólido es despreciable y la $P(\text{Cl}_2) = P_S(\text{Cl}_2) = P_0(\text{Cl}_2)$). En este caso, la ecuación (6.21) se reduce a la siguiente expresión

$$R_0 = \frac{P_0(\text{Cl}_2)}{\frac{\rho \times RT \times r}{3(1-E) \times M(\text{Fe}_2\text{TiO}_5) \times k}} \quad (6.23)$$

que es la ecuación utilizada y representada en la Figura 6.17B. Sin embargo, el factor de efectividad calculado para el valor de velocidad correspondiente a 950 °C es 0,77, sugiriendo una posible resistencia a la difusión del gas en los macroporos. Debido a que este punto experimental no es adecuadamente ajustado por la ec. (6.21), mientras que el ajuste realizado por medio de la ec. (6.23) (ver Figura 6.17B) es muy bueno, concluimos que la reacción es adecuadamente representada por la ec. (6.23), la cual corresponde a $\varepsilon=1$.

Por lo tanto, el modelo desarrollado ec. (6.23) puede predecir el comportamiento del sistema en todo el rango de temperatura. En consecuencia, y en acuerdo con lo derivado del ajuste de los datos experimentales empleando modelos geométricos (§6.4), puede concluirse que la reacción de cloración de pseudobroquita transcurre bajo **régimen químico** para temperaturas entre 650 y 950 °C.

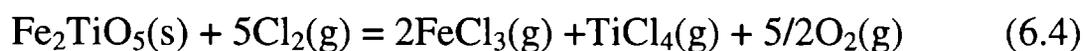
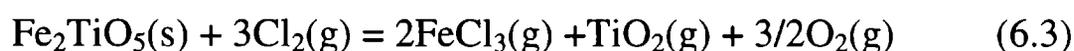
Tabla 6.9: Valores calculados para la resistencia externa, módulo de Thiele y resistencia interna.

Temperatura (K)	k (cm/s)	Módulo de Thiele ϕ	$\varepsilon = \tanh \phi / \phi$
923 (650 °C)	$7,4 \cdot 10^{-5}$	0,039	$\cong 1$
973 (700 °C)	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,077	$\cong 1$
1023 (750 °C)	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,14	$\cong 1$
1073 (800 °C)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,24	0,98
1123 (850 °C)	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,95
1223 (950 °C)	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,97	0,77

6.6 CONCLUSIONES

El estudio presentado en este capítulo permite investigar la cinética de la reacción de cloración de Fe_2TiO_5 en el rango de temperatura de 650 y 950 °C. Fue posible mostrar que la reacción de cloración se inicia aproximadamente a los 650 °C y evoluciona disminuyendo continuamente la masa debido a la formación mayoritaria de productos gaseosos. Un detallado análisis termodinámico permite identificar a $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{TiO}_2(\text{s})$ como productos de la reacción en el intervalo de temperatura estudiado.

La información obtenida a partir de los estudios de XRD y SEM permite proponer que las siguientes reacciones ocurren durante la cloración de pseudobroquita:



donde la reacción (6.3) representa la cloración selectiva del Fe contenido en la pseudobroquita, mientras que la reacción (6.4) representa la formación de $\text{TiCl}_4(\text{g})$, el cual reacciona en acuerdo con la reacción (6.7), depositando $\text{TiO}_2(\text{s})$ y eliminando simultáneamente el Fe de las partículas de Fe_2O_3 presentes en pequeña proporción en el material de partida.

Los resultados experimentales obtenidos fueron ajustados con diferentes modelos matemáticos disponibles en la literatura y representados por un modelo matemático desarrollado *ad hoc*. A partir de dichos modelos fue posible determinar que la reacción de cloración de pseudobroquita transcurre bajo régimen químico en las condiciones experimentales empleadas, con una energía de activación de 190 kJ/mol.

CAPITULO 7

TRANSFORMACION ANATASA-RUTILO EN TiO_2 EN PRESENCIA DE HEMATITA

CAPITULO 7

TRANSFORMACION ANATASA-RUTILO EN TiO_2 EN PRESENCIA DE HEMATITA

7.1 MEDICIONES PRELIMINARES

7.1.1 La interacción $Fe_2O_3-TiO_2-Cl_2$ y la relación cuantitativa de fases en el TiO_2

En el capítulo 1 se estableció que el TiO_2 de partida empleado en el presente trabajo posee la composición 95% anatasa-5% rutilo, como se deriva de la técnica de difracción de rayos X. En base al antecedente del efecto del Cl_2 sobre la estabilidad de la fase tetragonal del ZrO_2 [27,29] (§1.2.1) y sobre la transformación anatasa-rutilo en el TiO_2 [28,41] (§1.2.3), se decidió verificar la posible modificación de la composición de fases en el TiO_2 durante la cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$. Para ello se realizaron estudios de difracción de rayos X sobre una muestra obtenida luego de la cloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ a 750 °C. En la Figura 7.1 se muestra el difractograma obtenido luego de 15 minutos de reacción, conjuntamente con el correspondiente a la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ original. La identificación de las líneas (ver Figura 2.9) permite establecer que la muestra está compuesta por un 19% de rutilo. Es decir, al cabo de la interacción con el Cl_2 en presencia de Fe_2O_3 parte de la anatasa contenida en el TiO_2 transforma en rutilo. Andrade Gamboa y Pasquevich estudiaron la transformación anatasa-rutilo utilizando el mismo TiO_2 empleado en el desarrollo de este trabajo de Tesis [27,28]. Estos autores demostraron que dicha transformación es despreciable en atmósfera de cloro a temperaturas menores que 850 °C.

Para verificar si la presencia de Fe_2O_3 tiene influencia sobre la transformación, se estudió el efecto del Fe_2O_3 en atmósfera de aire. Para ello, una mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ se calentó durante 4 h a 950 °C en aire. Al cabo de dicho tratamiento térmico se determinó que toda la anatasa contenida en el TiO_2 de partida transformó a rutilo. Considerando que el TiO_2 puro sometido a igual tratamiento térmico no transforma a rutilo [41], podemos establecer como resultado original que

la presencia de Fe_2O_3 favorece la conversión térmica de la fase anatasa a la fase rutilo tanto en atmósfera de cloro como en aire.

El resto de este capítulo tratará sobre las investigaciones tendientes a caracterizar e interpretar el efecto del Fe_2O_3 sobre la transformación de fase anatasa-rutilo en diferentes atmósferas de reacción: aire, argón y cloro. Primero se dará una introducción teórica acerca de diversos aspectos relacionados con las transformaciones de fase, enfatizando las características generales de la transición anatasa-rutilo en el TiO_2 . Luego se presentará el conjunto de resultados experimentales y su interpretación, con el fin de plantear un mecanismo que permita explicar las observaciones efectuadas.

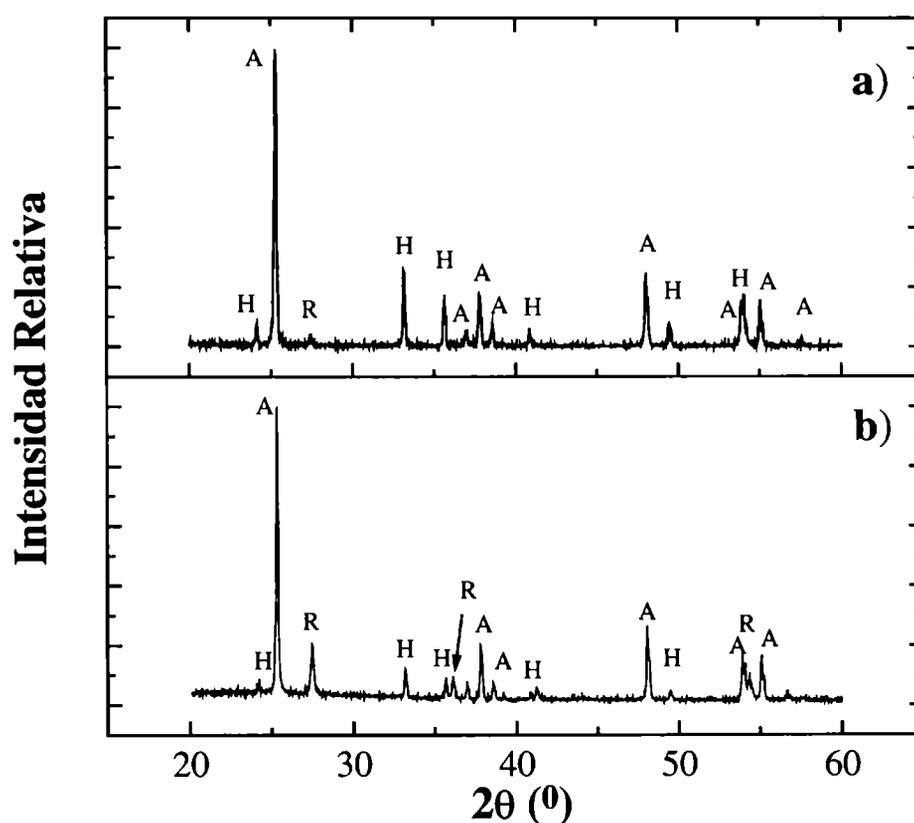


Figura 7.1: Difractogramas de rayos-X correspondiente a: la muestra obtenida luego de la cloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ termogravimétrico representado en la Figura 7.1 (b) y de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 original (a).

7.2 TRANSFORMACIONES DE FASE EN SÓLIDOS

7.2.1 Clasificación termodinámica de las transformaciones de fase

Desde el punto de vista termodinámico, las transformaciones de fase se suelen clasificar de acuerdo con la relación entre la magnitud termodinámica que sufre un cambio discontinuo y la energía libre [125]. De esta forma las transformaciones se dicen ser del *orden* de la derivada de la

energía libre que tiene una discontinuidad. Aquellas transformaciones que impliquen un cambio discontinuo en la entropía y el volumen se denominan transformaciones de *primer orden*, mientras que las que involucran una discontinuidad en la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad, se las llama de *segundo orden*. Las transformaciones de tercer orden y superiores involucran cantidades diferenciales de órdenes superiores.

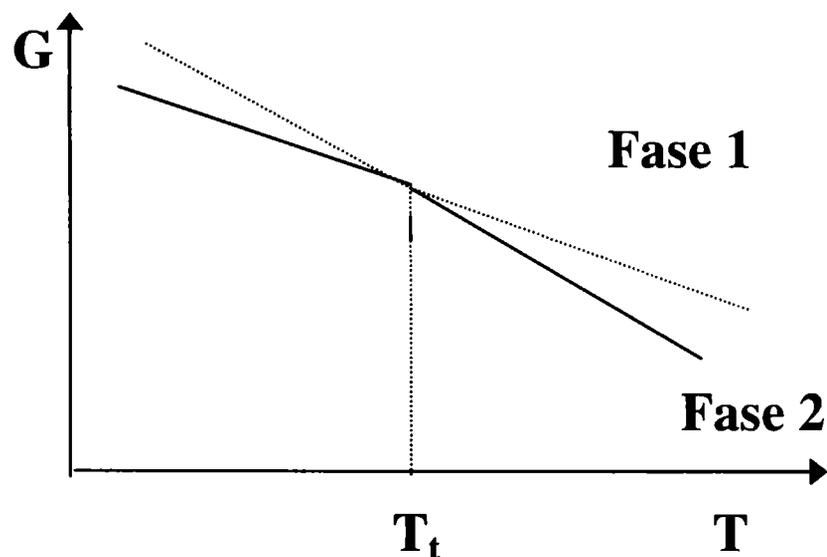


Figura 7.2: Curvas de energía libre para dos fases de una sustancia. A la temperatura de transición T_t las dos fases pueden coexistir en equilibrio.

Tanto en el caso de transiciones de primero como segundo orden, es posible definir una temperatura de transición, T_t . Para el caso de una transición de primer orden, a la temperatura T_t las curvas de energía libre para cada una de las fases se intersectan, tal como se representa esquemáticamente en la Figura 7.2. En esta figura para temperaturas menores a T_t la fase 1 es más estable que la fase 2, mientras que para temperaturas mayores a T_t la fase 2 es la estable. La porción punteada en cada una de las curvas representa estados, que si bien no son estables igualmente pueden presentarse (estados metaestables). La línea punteada a la izquierda de T_t representa estados subenfriados de la fase 2, mientras que la línea punteada a la derecha de T_t representa estados sobrecalentados de la fase 1. A la temperatura T_t las dos fases se hallan en equilibrio y son distinguibles en cuanto a su entropía y su entalpía, de aquí que una transformación de fase de primer orden lleve asociado un calor latente de transformación.

7.2.2 Transformaciones de fase irreversibles: caso anatasa-rutilo

Hasta el momento hemos supuesto un estado de equilibrio durante la transformación de fase a la temperatura de transición. Es decir la transformación es reversible. Sin embargo, como ya hemos anticipado en el caso de transformaciones de primer orden, cabe la posibilidad de existencia

de estados o fases metaestables. Estos estados están asociados a mínimos locales de energía libre, y su existencia y estabilidad relativa esta gobernada por cuestiones cinéticas. Por ejemplo, un determinado método de síntesis puede dar lugar a que el sistema no posea la suficiente energía como para fluctuar y caer en un mínimo absoluto de energía libre. Los estados metaestables se transforman en estados estables una vez que se les suministra suficiente energía. Tal **transformación es irreversible** y no es posible asignar una temperatura de transición. El grado de transformación de un estado metaestable a uno estable dependerá de factores cinéticos, por lo que será función de la temperatura y el tiempo. Lo que puede definirse es una temperatura por debajo de la cual la transformación no ocurre.

Esta situación es frecuentemente observada en óxidos metálicos que tienen varias formas polimórficas. El óxido de titanio es un ejemplo. A la presión atmosférica se conocen 3 fases sólidas cristalinas del TiO_2 : anatasa, brooquita y rutilo. Todas estas fases se encuentran formando monocristales en la naturaleza [74,75], mientras que los métodos de síntesis [126-129] dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases.

La Figura 7.3 muestra los diagramas de energía libre estándar de formación para anatasa, rutilo y TiO_2 líquido, realizados en base a datos obtenidos de la bibliografía [2]. La temperatura de la intersección de la línea del líquido con la línea del rutilo es el punto de fusión normal (estable) de esta fase ($\sim 1842\text{ }^\circ\text{C}$)(ver Figura 7.3A). Por debajo de esta temperatura la fase estable a la presión de 1 atm es el rutilo, mientras que para temperaturas mayores, la fase estable es el líquido. La anatasa es inestable en el rango de temperaturas señalado en la Figura 7.3a, aunque existe en forma metaestable. La temperatura correspondiente a la intersección de la curva del líquido con la curva de la anatasa ($\sim 1684\text{ }^\circ\text{C}$) sería el punto de “fusión normal” (metaestable) de esta fase. Sin embargo, la fusión de la anatasa no es posible, porque ésta transforma irreversiblemente a rutilo por calentamiento [130]. Esto concuerda con el hecho de que la existencia de la fase anatasa es debida a restricciones cinéticas, como se ilustra en la Figura 7.3b. La energía libre de activación ΔG^* para la transición es alta, entonces la fase anatasa es estable para temperaturas tales que $kT < \Delta G^*$.

Las temperaturas a las que se realizaron todos los experimentos del presente trabajo ($\leq 950\text{ }^\circ\text{C}$) están por debajo de la temperatura de fusión de la anatasa, por lo que en nuestras condiciones experimentales, el orden de estabilidad creciente es: líquido-anatasa-rutilo. Finalmente, se puede verificar lo dicho respecto que la transformación de anatasa a rutilo es irreversible y, de esta manera, no es posible definir una temperatura de transición sino una temperatura por encima de la cual la transformación es apreciable.

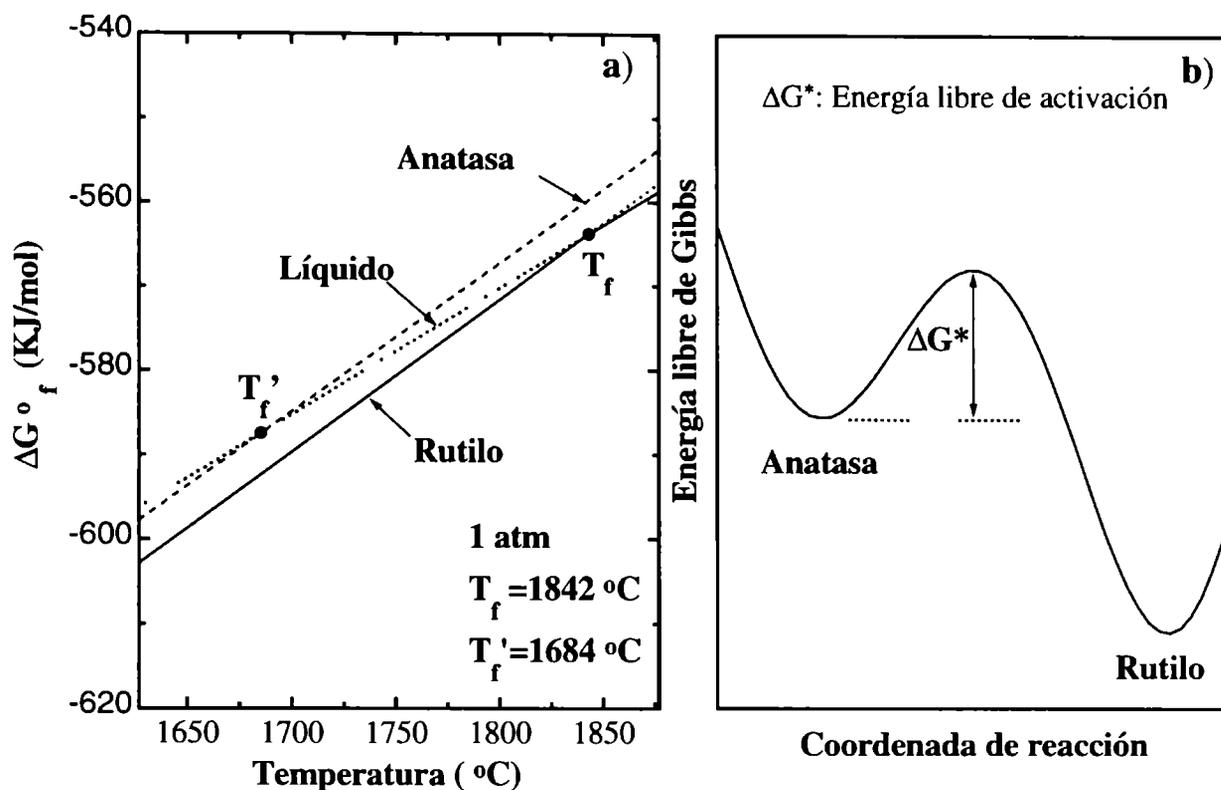


Figura 7.3: a) Energía libre estándar de formación en función de la temperatura a 1 atm para las fases del TiO_2 , anatasa, rutilo y líquido. b) Estabilización cinética de la fase anatasa.

7.3 LA TRANSFORMACION DE FASE ANATASA-RUTILO

7.3.1 Mecanismo de la transformación

Las fases anatasa y rutilo pertenecen al sistema tetragonal, por lo tanto sus celdas unitarias serán las correspondientes a una de las redes de Bravais tetragonales, para las que los tres ángulos interaxiales equivalen 90° y es necesario definir sólo dos parámetros de red (a y c) [131]. Analizando las estructuras de anatasa y rutilo, podemos ver que no existe la posibilidad que la transformación de anatasa a rutilo transcurra mediante una simple deformación de los octaedros TiO_6 . Es necesaria la ruptura de enlaces para que la transformación tenga lugar. Esta transformación se clasifica, dentro del esquema de Buerger [125], como **reconstructiva e involucrando la coordinación secundaria** [125,132]. Por lo tanto la energía de activación asociada (418-752 kJ/mol) [132,133]) es elevada y, consecuentemente, la transformación es lenta. El mecanismo involucra los fenómenos de **nucleación y crecimiento**, y es probable que la energía de activación del primero sea mucho mayor [132].

7.3.2 Efecto de las impurezas y atmósferas sobre la transformación anatasa-rutilo

Como mencionamos previamente, la fase rutilo es la única fase estable del óxido de titanio (TiO_2) a 1 atm de presión, mientras que anatasa y brooquita son fases metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento [130]. Los procesos industriales empleados en la producción de TiO_2 dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases. Sin embargo, como muchas aplicaciones requieren preferentemente una fase, la transformación anatasa-rutilo es de gran interés para diversas industrias (pinturas, cerámicos, electrónica).

Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Por esta razón la transformación anatasa-rutilo no ocurre a una temperatura definida y se ha observado que la transición tiene lugar entre 400 y 1000 °C [130] dependiendo tanto de la microestructura de los polvos de anatasa como del contenido de impurezas [126,135,136], desviaciones de la estequiometría, área superficial [132], tamaño de partícula [132], etc.

En particular, la transición anatasa-rutilo depende fuertemente del contenido de impurezas en el TiO_2 [126,132,134-143] y de las atmósferas de reacción [41,126,144,145]. Entre las impurezas que aceleran la transición de fase se encuentran los iones de metales alcalinos [126,135,141,143] e iones de metales de transición [126,135,137-143], mientras que impurezas como Cl^- [136] y SO_4^{2-} [132,136], tienen una acción inhibitoria sobre la transición. Se ha propuesto [126] que los iones que incrementan la concentración de vacancias de oxígeno en la red de TiO_2 favorecerán la transformación; mientras que los iones con número de oxidación mayor que 4, que reducen la concentración de vacancias de oxígeno, inhibirán la transformación. Por ejemplo, la adición de WO_3 [137] inhibe la transformación y el agregado de Li_2O [138], K_2O [138], Na_2O [138], Fe_2O_3 [135,137,140,141]; CuO [126,135,141] y MnO_2 [135,137,141] acelera la transformación.

El efecto de los compuestos conteniendo Fe sobre la transición de fase no ha sido estudiado en detalle [140,141,143]. Mackenzie [141] observó que la calcinación de anatasa en presencia de Fe_2O_3 favorece la transformación. Heald y Weiss [140] observaron que la presencia de 0,1 % de Fe_2O_3 en atmósfera de hidrógeno tiene un efecto catalítico sobre la transformación. Eskelinen [143] mostró el efecto acelerador de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre la transformación anatasa-rutilo. La cantidad de rutilo aumentó con el incremento de la temperatura de calcinación y/o la cantidad de

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Si bien estos estudios muestran el efecto acelerador del catión Fe^{3+} sobre la transformación, los aspectos básicos del proceso no fueron detalladamente comprendidos.

En la literatura existen referencias relativas al efecto de diferentes atmósferas de reacción sobre la transición [41,126,137,144,145]. Varios de estos estudios permiten mostrar que hidrógeno [126,137,144,145], aire [41,145], argón [145], oxígeno [145], nitrógeno [145], cloro [41] y vacío [126,136,144,145], afectan la velocidad de transición en diferente grado. Iida y Ozaki [137], indican que la velocidad de transformación fue mayor en atmósfera de hidrógeno que en vacío, mientras que un incremento en la presión parcial de oxígeno disminuye la velocidad de transformación. Shannon y colaboradores [126,144] también demostraron que la velocidad de transformación fue acelerada en una atmósfera de hidrógeno, siendo la transformación en vacío más lenta que en aire. Estos autores propusieron que la formación de vacancias de oxígeno, que favorecen la transición, predominan en hidrógeno; y que iones Ti^{3+} intersticiales, que se forman en vacío, retardan la transformación porque impiden la difusión atómica [126,144]. Posteriormente MacKenzie [145] estudió el efecto de ocho atmósferas de reacción (aire estático, aire en flujo, O_2 , Ar, N_2 , vapor de agua, Vacío y $\text{H}_2\text{-N}_2$). Las velocidades mayores para la transformación se observaron en atmósfera de H_2 , siendo la velocidad del orden de 10 veces mayor que en aire. MacKenzie [145] sugirió que sus resultados son consistentes con el grado de no estequiometría (es decir, la concentración vacancias de oxígeno) logrado en cada atmósfera. En este trabajo [145] se asoció el cambio de color a gris azulado de muestras calentadas en H_2 con la reducción del TiO_2 y la posible formación de fases de Magnéli, las que si bien no serían detectables por difracción de rayos X, podrían actuar como centros de nucleación para la transformación [126,145]. En general, ha sido propuesto [126,141,144] que las atmósferas químicamente reductoras aceleran la transformación debido a la formación de vacancias de oxígeno, las cuales favorecen la ruptura de enlaces y la difusión necesaria para el reordenamiento cristalográfico. Estos defectos cristalinos actúan como centros de color, cambiando el color del TiO_2 de blanco a amarillo suave, gris o azul oscuro, a medida que se incrementa el carácter no estequiométrico del sólido [128,146].

Varios autores observaron que durante la transformación ocurre un significativo crecimiento de grano en el TiO_2 [41,111,131,137,147]. Mackenzie [147] mostró que las atmósferas que favorecen la formación de rutilo también favorecen el crecimiento de grano. En un reciente estudio [41], se demostró que la nucleación y crecimiento de la fase rutilo se favorece en atmósfera de cloro a través del transporte de masa gaseoso por medio de $\text{TiCl}_4(\text{g})$. En particular, Ready y Ready

[111] demostraron que la formación de $\text{TiCl}_4(\text{g})$ es la responsable del rápido crecimiento del TiO_2 respecto de igual tratamiento en aire.

La cinética de la transformación anatasa-rutilo en TiO_2 dopado con impurezas, tampoco ha sido objeto de un estudio detallado [126,132,139-141]. Yoganarasimhan y Rao [132] informaron que la energía de activación (E_a) de la transformación de anatasa preparada a partir de la hidrólisis de sulfatos fue 502 kJ/mol comparada con 377 kJ/mol para la anatasa pura. Suzuki y Tukuda [139] estudiaron la transformación en anatasa preparada a partir de cloruros y sulfatos. La energía de activación fue similar dentro del error experimental: 349-448 kJ/mol. Shannon y Pask [126], en el estudio del efecto acelerador de CuO , encontraron que si bien la energía de activación fue incrementada en 209-293 kJ/mol cuando se agrega 1 % de CuO , la temperatura de transformación fue reducida en 200 °C. Heald y Weiss [140] mostraron que la transición en presencia de 0,1 % de Fe_2O_3 en hidrógeno tiene lugar con una $E_a = 519$ kJ/mol comparada con 418 kJ/mol para TiO_2 puro. Mackenzie [141] encontró que la adición de 1 % de CuO , MnO_2 o de Fe_2O_3 reduce la temperatura de transformación e incrementa la energía de activación en 40-60 kJ/mol en comparación con las energías determinadas para TiO_2 sin impurezas.

7.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

7.4.1 Procedimiento experimental

Las muestras fueron preparadas por mezcla mecánica de los polvos de TiO_2 y Fe_2O_3 (30 % p/p), cuyas características fueron detalladas en el capítulo 2 (§2.3). Con el objeto de analizar el efecto del Fe^{3+} y de las atmósferas sobre la transición de fase, las muestras se colocaron dentro de un crisol de cuarzo, se calentaron en aire a la temperatura deseada y luego se enfriaron en aire. Para estudiar el efecto de las atmósferas de argón y cloro, se siguió el procedimiento experimental descrito en §2.1.2.1.

Para estudiar el efecto de una atmósfera de cloruros de hierro, se utilizó el diseño experimental mostrado en la Figura 5.1 (capítulo 5). Este diseño permite colocar TiO_2 separado de hierro metálico (zona I y II, respectivamente), para prevenir la reacción en el estado sólido entre ellos. El procedimiento experimental empleado fue descrito previamente (§2.1.2.2).

7.4.2 Resultados

7.4.2.1 Tratamientos térmicos en aire de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$

Para analizar el efecto de la presencia de Fe_2O_3 sobre la transformación anatasa-rutilo en aire, la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ (C3, §2.3) fue sometida a diferentes tratamientos térmicos. Como referencia, en la Figura 7.4a se muestra el difractograma de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ de partida, el cual fue analizado en §4.2.3.1. En las Figuras 7.4b y 7.4c se muestran dos ejemplos de muestras luego de ser calentadas en aire por 10 h y 36 h a 870 °C, respectivamente.

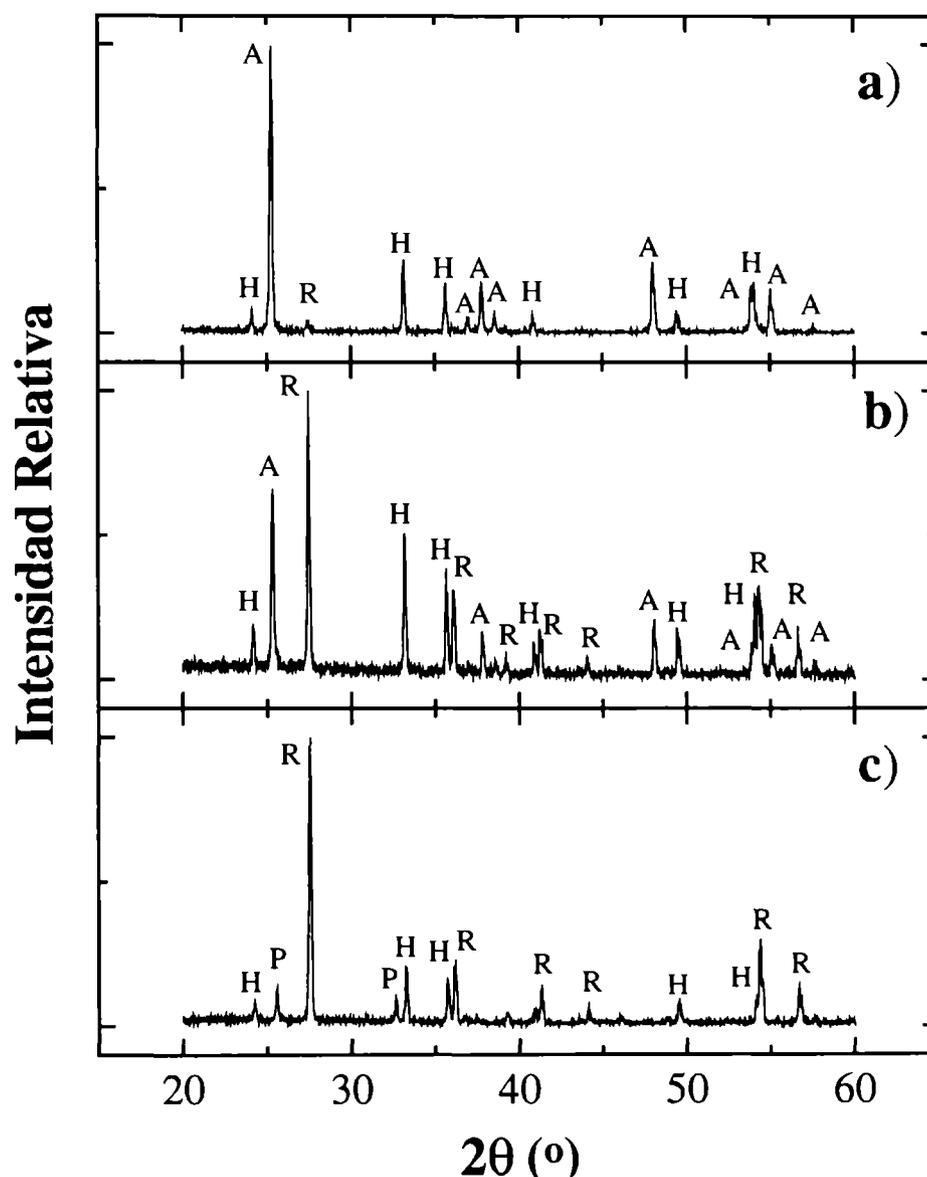


Figura 7.4: Diagrama de difracción de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ con diferentes tratamientos térmicos: a) Muestra de partida, 5 % de rutilo; b) Muestra calentada en aire por 10 h a 870 °C, 72 % de rutilo; c) Muestra calentada en aire por 36 h a 870 °C, 100 % de rutilo. (A: anatasa, R: rutilo, H: hematita, P: pseudobroquita).

Cuando la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ se calienta en aire, el diagrama de difracción original de la anatasa disminuye gradualmente y evoluciona progresivamente al difractograma característico de la fase rutilo, como se muestra en la Figura 7.4b. Esta figura muestra el típico diagrama de

difracción de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calentada en aire por 10 h a $870\text{ }^\circ\text{C}$, conteniendo 72 % de rutilo. Cuando el tiempo de calentamiento se incrementa (36 h), la transición de fase es completa. Sin embargo, aparecen las líneas de difracción de la fase pseudobrookita (P) (Figura 7.4c). La formación de pseudobrookita (capítulo 5) fue observada principalmente para temperaturas mayores que $870\text{ }^\circ\text{C}$ y para largos tiempos de calentamiento.

La Figura 7.5 muestra para cada temperatura los resultados del efecto del tratamiento térmico en aire sobre la transformación anatasa-rutilo. Para ello se representa la fracción de rutilo en el TiO_2 como función del tiempo de calentamiento. Las curvas obtenidas tienen la típica forma sigmoidea, en la cual la fracción de rutilo transformada, primero se incrementa lentamente con el tiempo, luego mucho más rápido y finalmente en forma lenta. La Figura 7.5 también muestra que la transformación fue completa en aproximadamente 4 h a $950\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que un 20% de rutilo fue detectado luego del calentamiento por 60 h a $825\text{ }^\circ\text{C}$.

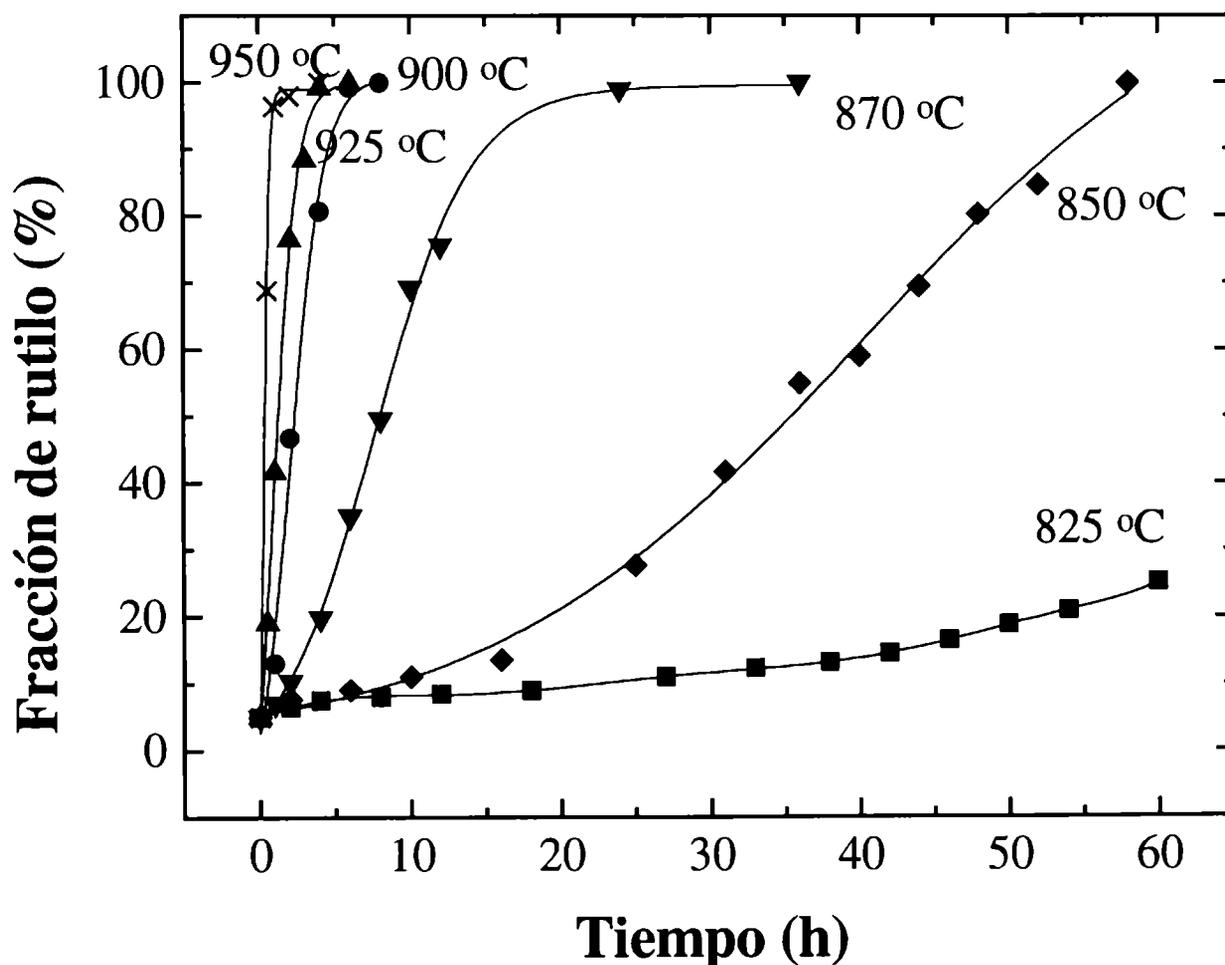


Figura 7.5: Fracción de rutilo transformada (%) en aire en presencia de Fe_2O_3 como función de la temperatura y del tiempo.

7.4.2.2 Tratamientos térmicos en argón de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$

Con el propósito de comparar el efecto de las atmósferas de aire y argón sobre la transformación anatasa-rutilo en las mezclas $Fe_2O_3-TiO_2$, diferentes muestras fueron tratadas isotérmicamente en aire y argón (870 y 825 °C) para diferentes tiempos (Figura 7.6) y se determinó el porcentaje de transformación en función del tiempo de calentamiento. En la Figura 7.6 puede observarse que luego de 3 h de calentamiento a 825 °C la fase anatasa transforma completamente a rutilo en atmósfera de argón, mientras que la transformación fue poco observable en las muestras calentadas a igual temperatura en aire. Por otro lado, la transformación en aire a 870 °C requiere 36 h para lograr un 100 % de fase rutilo, siendo sólo necesaria 0,5 h en argón para la transformación completa. Por lo tanto, la transformación anatasa-rutilo es más rápida en argón que en aire a la misma temperatura.

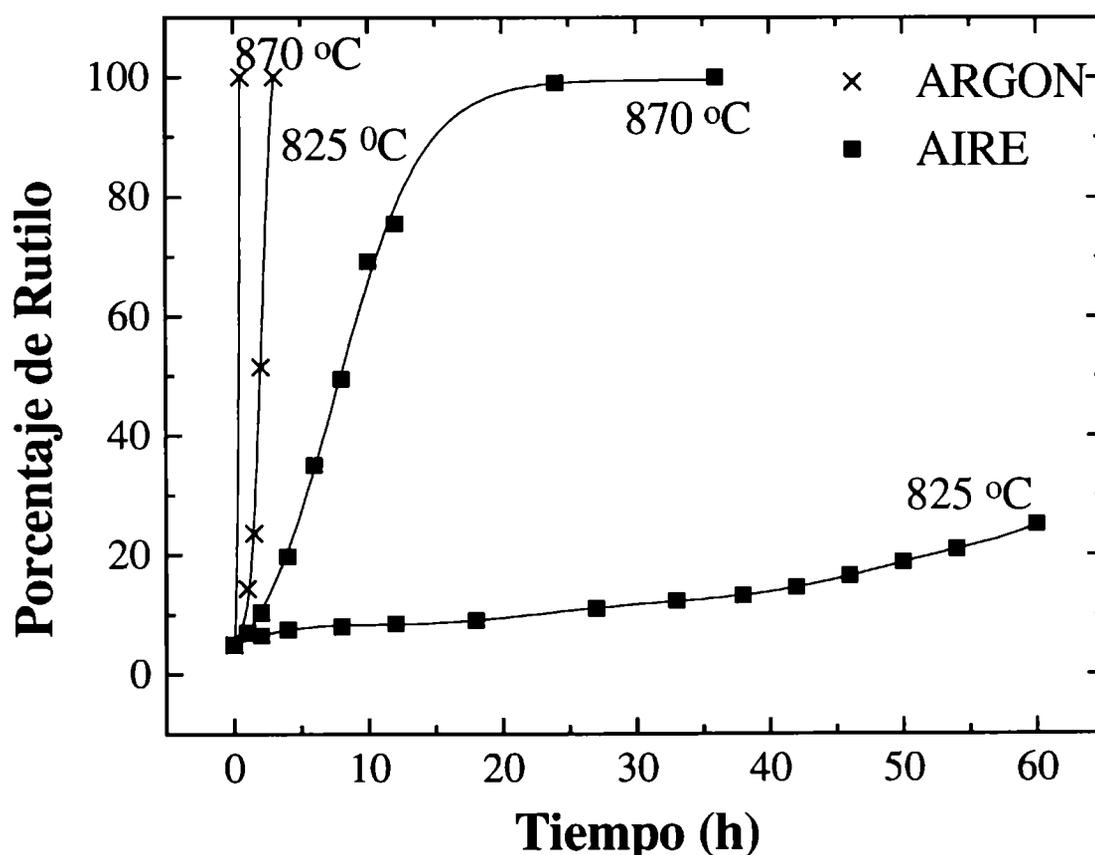


Figura 7.6: Porcentaje de Rutilo en función del tiempo para la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ calentada en aire y argón.

La Tabla 7.1 resume el efecto de las atmósferas de aire y argón sobre la transformación en presencia de Fe_2O_3 a diferentes temperaturas. La transformación fue completa en aire luego de 36 h a 870 °C. A medida que la temperatura disminuye, la transformación es más lenta, siendo

despreciable luego de 20 h de calentamiento a 775 °C. Por el contrario, en atmósfera de argón y para igual tratamiento térmico, la fase anatasa transformó un 67% a rutilo.

Tabla 7.1: Porcentaje de rutilo transformado por calentamiento de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ en argón y en aire como una función de la temperatura y del tiempo

Temperatura (°C)	ARGON		AIRE
	Tiempo (h)	% de Rutilo	% de Rutilo
870	0.5	100	20 % (4 h)
	1	100	
	4	100	100 % (36 h)
825	1	14	5 % (10 h)
	1,5	24	
	2	52	
	3	100	
775	1	≤ 5	5 % (20 h)
	4	15	
	8	17	
	12	20	
	16	28	
	20	67	

Luego de los tratamientos térmicos en aire y argón, se analizó la microestructura del polvo de TiO₂. Como mencionamos en el capítulo 2 (§2.2.2), el TiO₂ de partida está compuesto por pequeños granos de tamaño medio de 0,2 µm (ver Figura 2.23). La microestructura del TiO₂ obtenida luego del calentamiento por 10 h en aire a 870 °C se exhibe en la Figura 7.7. En este caso los granos de TiO₂ crecieron a un tamaño medio de 0,3-0,35 µm y algunos granos tienen 1-1,5 µm, indicando una no uniforme distribución de tamaños.

Similares resultados se obtuvieron cuando el polvo de TiO₂ fue tratado en argón. La Figura 7.8 muestra la microestructura del TiO₂ obtenida luego de 1 h de calentamiento a 850 °C en argón. A partir de ella puede determinarse que el tamaño medio fue alrededor de 0,5 µm, con algunos granos de 1,5-2 µm. Una comparación entre el TiO₂ sin tratamiento y el TiO₂ tratado en aire, indica que el tamaño de grano crece más rápidamente en argón. Además, en las muestras tratadas en argón, fue observado un cambio de color en el TiO₂ de partida, de blanco a gris, debido al aumento del carácter no estequiométrico del óxido.

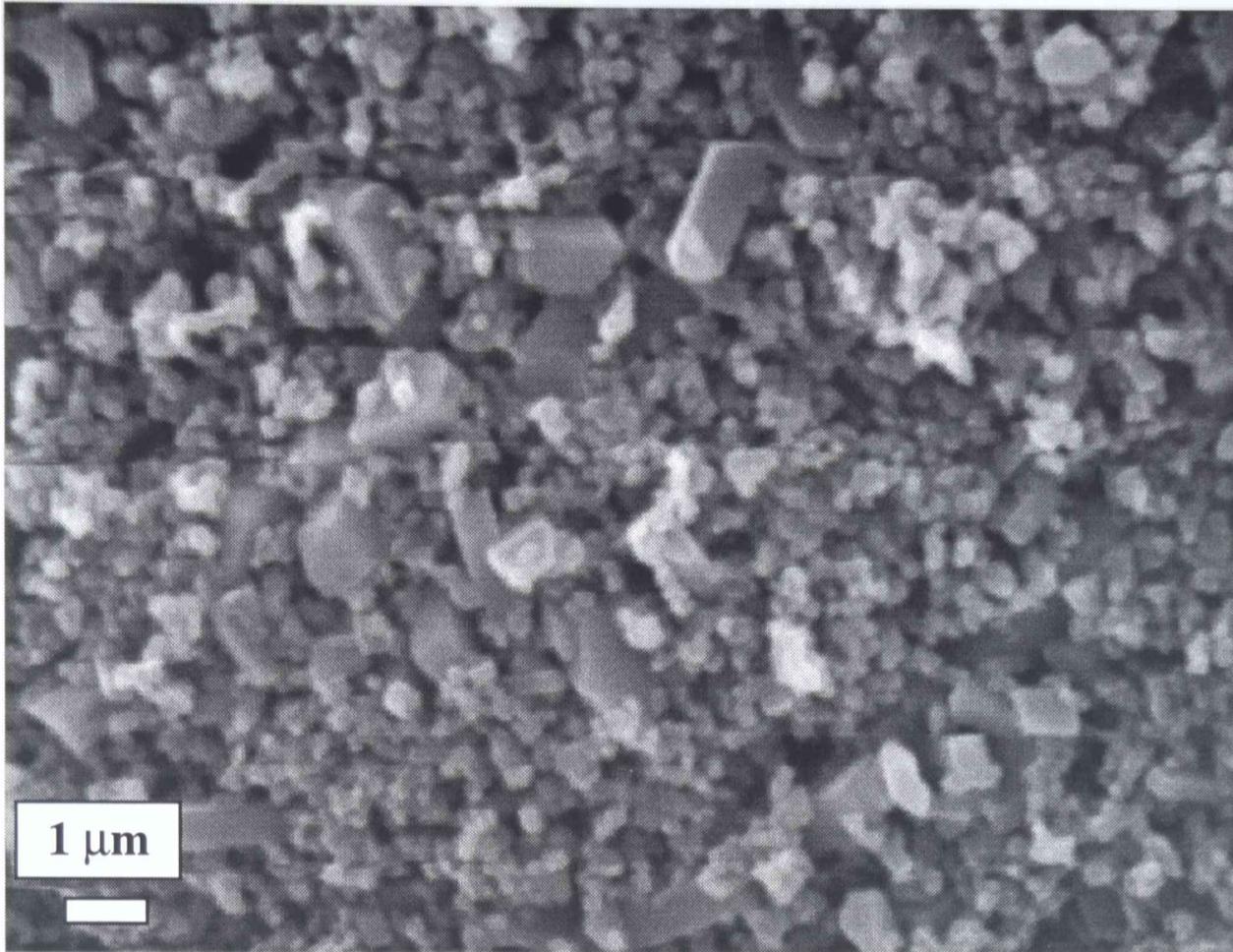


Figura 7.7: Microestructura TiO₂, luego de un calentamiento en aire a 870 °C durante 10 h.

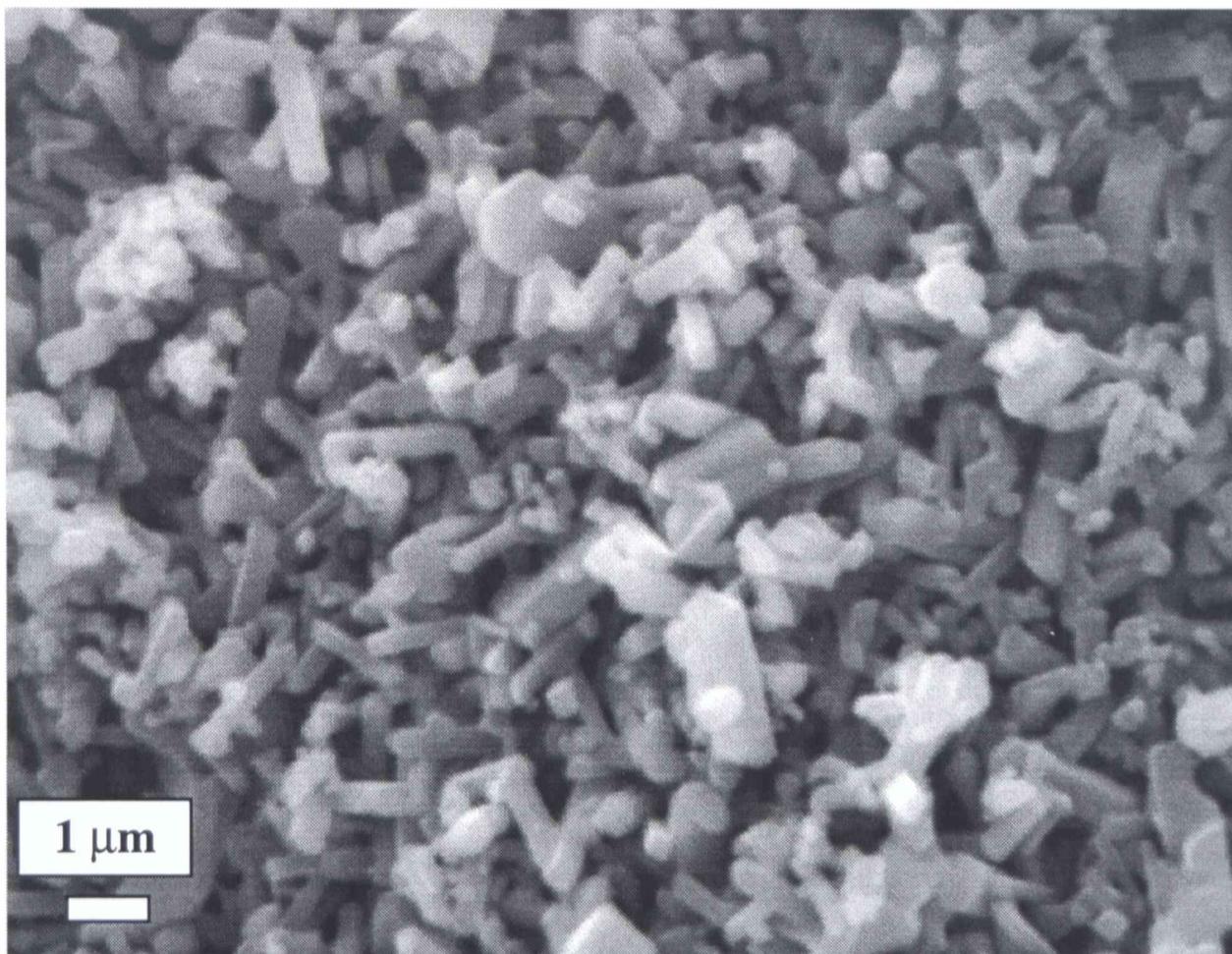


Figura 7.8: Microestructura del TiO₂ original luego de un calentamiento en argón durante 1 h a 850 °C.

7.4.2.3 Tratamientos térmicos en cloro de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$

a) Efecto del Fe_2O_3 sobre la transformación de fase en atmósfera de cloro

Diferentes muestras de $Fe_2O_3-TiO_2$ fueron calentadas durante 1 h a temperaturas entre 750 y 950 °C en las atmósferas de aire, argón y cloro. En la Figura 7.9 se representa el porcentaje de rutilo como función de la temperatura para las tres atmósferas. En aire, la transformación anatasa-rutilo comienza a ser observable a temperaturas mayores a 850 °C. Por ejemplo, un 96 % de la transformación se alcanza luego de 1 h de calentamiento a 950 °C (ver Figura 7.9, curva "a"). En atmósfera de argón, la transformación se inicia a 800 °C y es completa a 870 °C, para 1 h de calentamiento (curva "b"). Por otro lado, en atmósfera de cloro la transformación es observable a 750 °C y se completa a 850 °C (Figura 7.9, curva "c"). Una comparación entre las tres curvas, revela que la atmósfera de cloro reduce la temperatura de transformación e incrementa la velocidad de transformación respecto de las atmósferas de argón y aire. A su vez, como se mencionó previamente, la velocidad de transformación es mayor en argón que en aire.

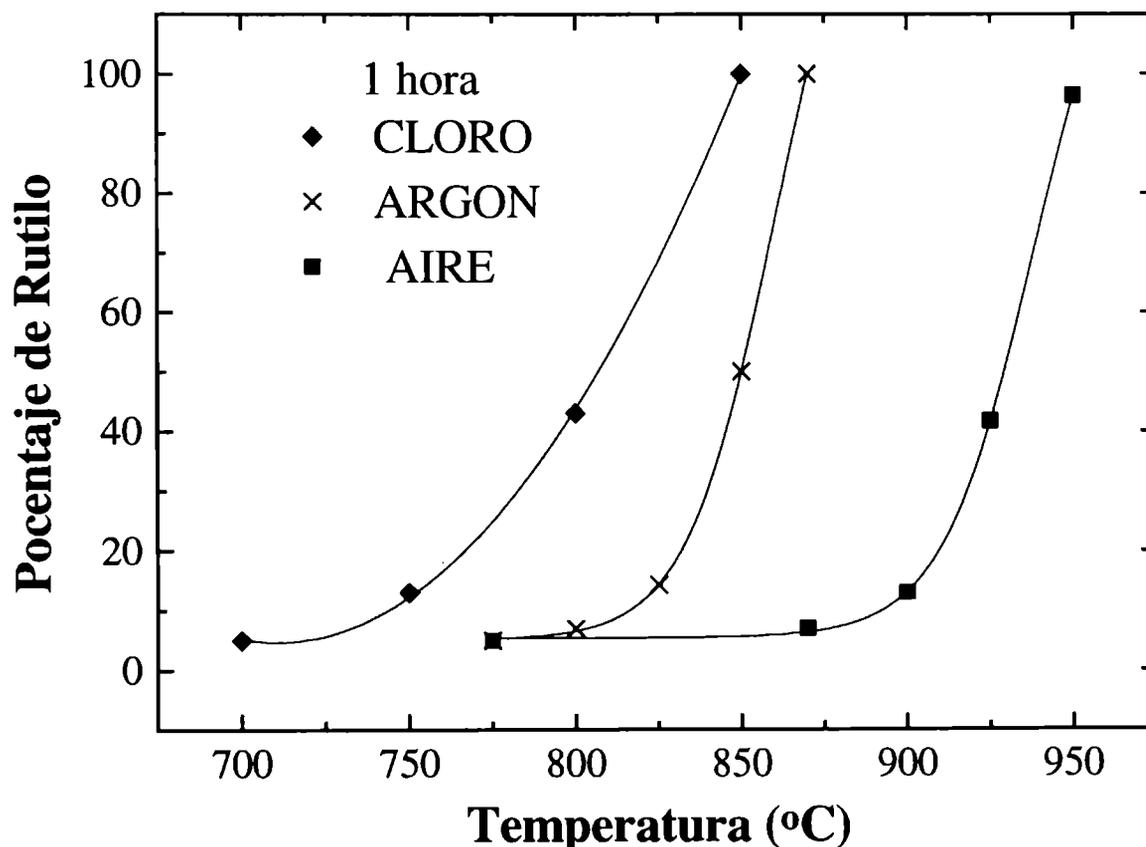


Figura 7.9: Porcentaje de Rutilo en función de la temperatura para la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ calentada 1 h en diferentes atmósferas: aire, argón y cloro.

Para cuantificar el efecto de la atmósfera de cloro respecto de aire, en la Tabla 7.2 se muestran los porcentajes de rutilo obtenidos luego de diferentes experimentos isotérmicos. La transformación anatasa-rutilo no fue observable luego del calentamiento en aire a 750 °C (20 h) y 800 °C (10 h). Por el contrario, en atmósfera de cloro la transformación es observable luego de 1 h de calentamiento a 750 °C y alcanza un 100 % de transformación en 20 h. A medida que la temperatura es aumentada, la transformación es más rápida, siendo completa luego de 8 h de calentamiento a 800 °C.

Se analizó la microestructura de las partículas de TiO₂ obtenidas luego del calentamiento de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ en cloro. La microestructura del TiO₂ obtenida luego de 20 h de calentamiento a 750 °C en cloro presenta crecimiento de grano, con tamaños entre 0,25-0,35 µm. Similares observaciones fueron realizadas en las muestras tratadas en argón y aire, a mayor temperatura.

Tabla 7.2: Fracción de rutilo transformada por calentamiento de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ en aire y cloro a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de Rutilo	
		Cloro	Aire
750	1	13	
	4	30	
	8	47	20 h
	12	74	(5 %)
	16	82	
	20	100	
800	1	43	10 h
	4	86	(5 %)
	8	100	
850	1	100	1h (5 %)

b) Efecto de los cloruros gaseosos sobre la transformación de fase

Como se demostrará más tarde (§7.5.6), cuando el polvo de TiO₂ y el hierro metálico se calientan en presencia de cloro dentro de una cápsula cerrada (Figura 5.1), el hierro reacciona con cloro formando cloruros de hierro “in situ”. Los resultados resumidos en la Tabla 7.3 muestran el efecto de los cloruros de hierro sobre la transformación anatasa-rutilo a diferentes temperaturas.

Los datos claramente evidencian que los cloruros de hierro favorecen la transformación. Por ejemplo, la fase anatasa transforma completamente a rutilo en cloro en 1 h a 800 °C, y en 8 h a 750 °C. Por otro lado, no se observó transformación en las muestras calentadas en argón a la misma temperatura, como se muestra en la Tabla 7.3.

Una comparación de los datos de la Tabla 7.3 con aquellos de la Tabla 7.2 indica que la transformación en presencia de cloruros de hierro formados “in situ” fue más rápida que aquella observada en el TiO₂ para la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ calentada en aire. También se observó que la velocidad de transformación del TiO₂ en presencia de cloruros de hierro es mayor que aquella observada en la de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ calentada en cloro para largos tiempos. Por ejemplo, la transformación fue completa en presencia de los cloruros de hierro en 8 h a 750 °C, mientras que 20 h son necesarias a la misma temperatura para que la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ calentada en cloro transforme completamente.

Las observaciones realizadas por medio de SEM revelaron que los granos de TiO₂ de las muestras calentadas en argón por 20 h y 1 h a 750 °C y 800 °C, respectivamente, no crecieron. Por el contrario, se observaron granos facetados de rutilo cuando el TiO₂ fue calentado en presencia de cloruros de hierro gaseosos. Sin embargo, el tamaño de grano no fue uniforme y no se observó el sinterizado de los granos. Además, los análisis por EDXS revelan la presencia de hierro en la superficie de TiO₂, con contenidos mayores a 1 molar %. Los cambios microestructurales indicados son ilustrados en las Figuras 7.10, 7.11 y 7.12. En las Figuras 7.10a y 7.10b se muestran los granos de rutilo desarrollados luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros gaseosos por 8 h y 16 h a 750 °C, respectivamente. La Figura 7.10a (8 h) muestra que los granos de rutilo han crecido no uniformemente, con tamaños de grano entre 0,2 a 3 μm. Para tiempos largos (16 h), el tamaño de grano fue más uniforme (aproximadamente 3 μm, Figura 7.10b). En esta última muestra, se observaron algunos cristales grandes facetados de 25 μm (ver Figura 7.10c). Por medio de EDXS fueron identificados como correspondientes a óxido de hierro. También se observaron granos facetados de rutilo (1,35 a 2 μm) para 1 h de calentamiento a 850 °C, como se muestra en la Figura 7.11. No se observó sinterizado de los granos a elevadas temperaturas. La Figura 7.12a muestra una partícula de TiO₂ formada por granos facetados de rutilo, obtenida luego del calentamiento por 1 h a 950 °C. En la Figura 7.12b se muestra un detalle de esta partícula, a partir del cual puede observarse la forma de los cristales facetados y algunas maclas en codo de rutilo.

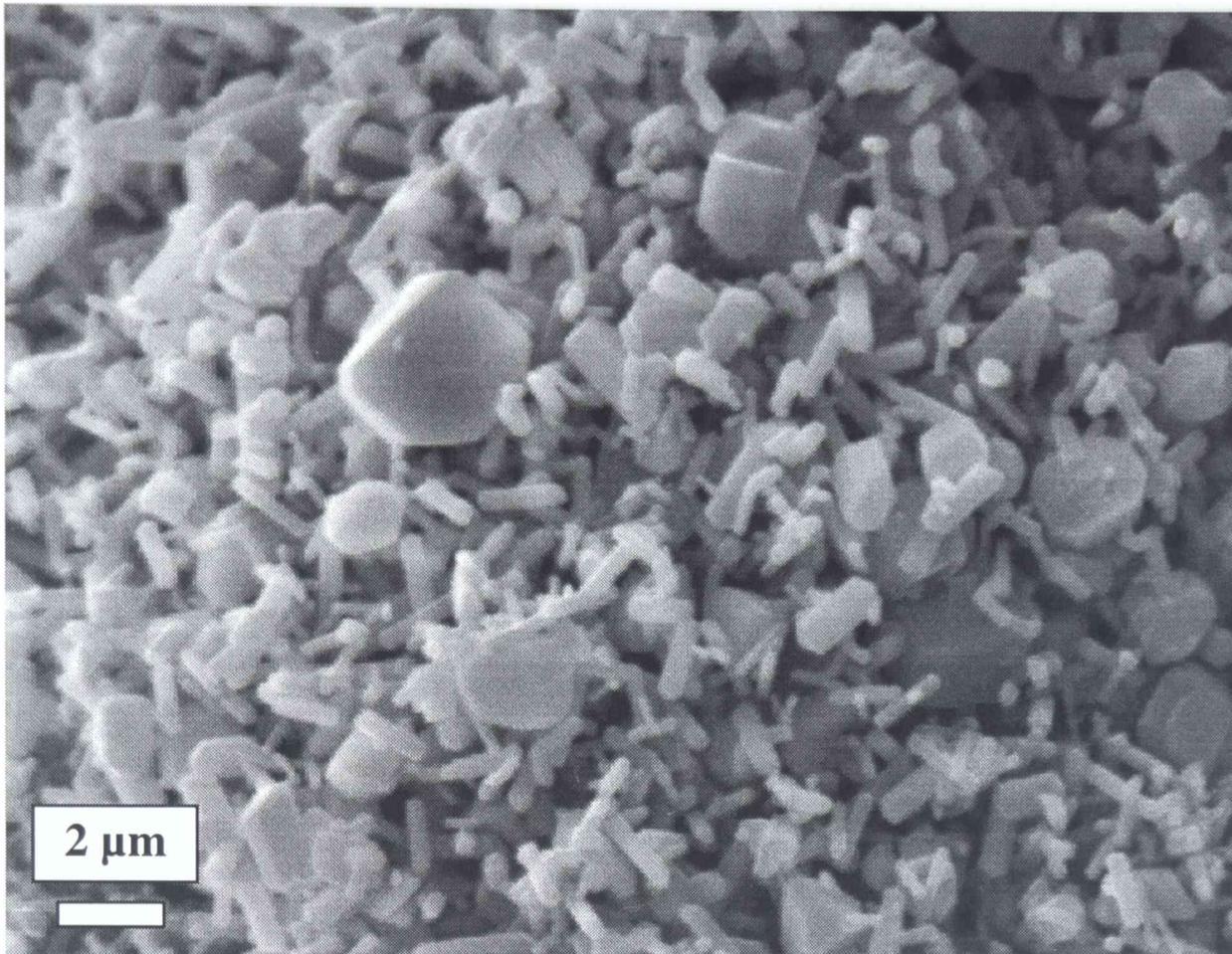


Figura 7.10a: Morfología de los granos de TiO₂ luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 750°C por 8 h.

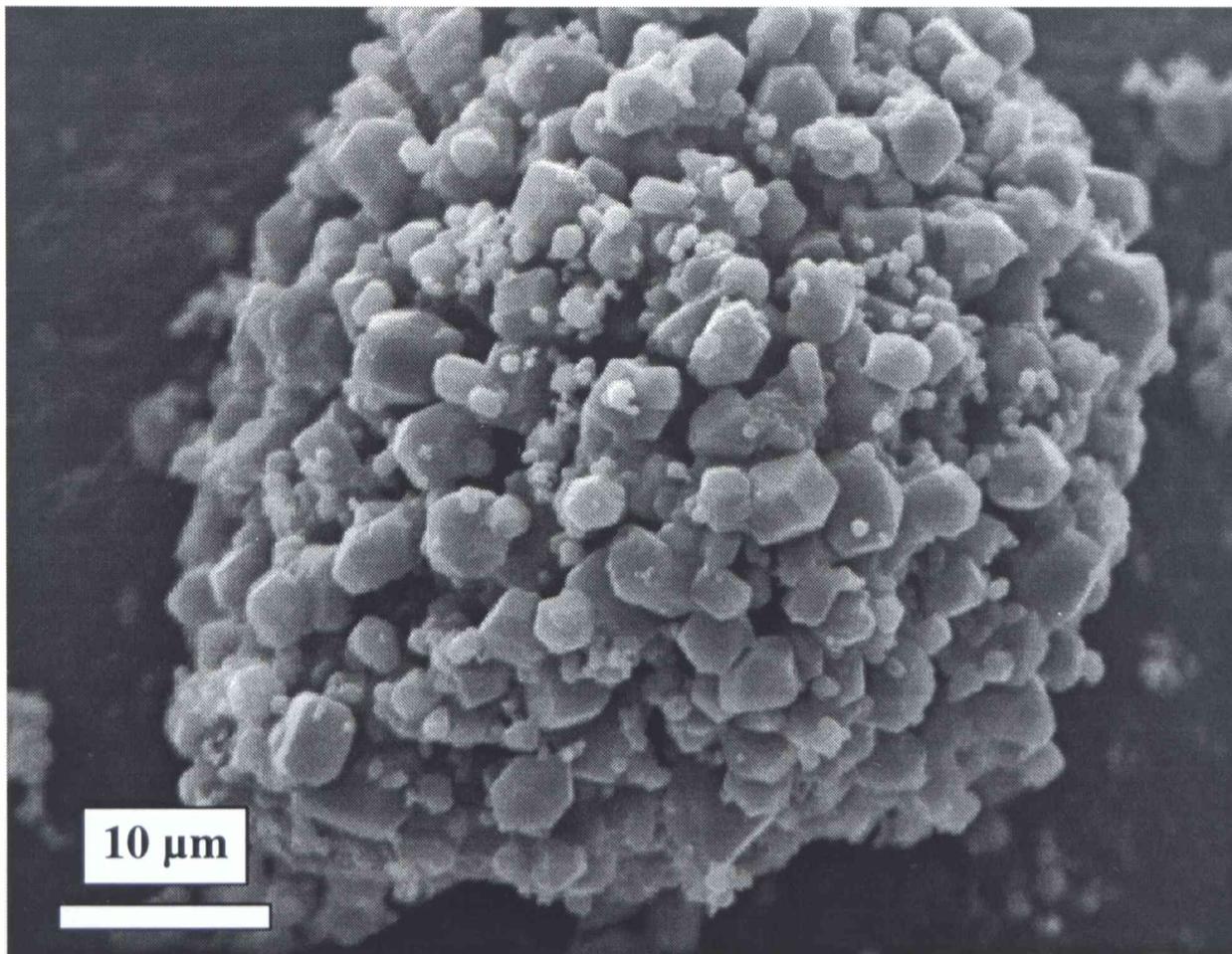


Figura 7.10b: Morfología de los granos de TiO₂ luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 750°C por 16 h.

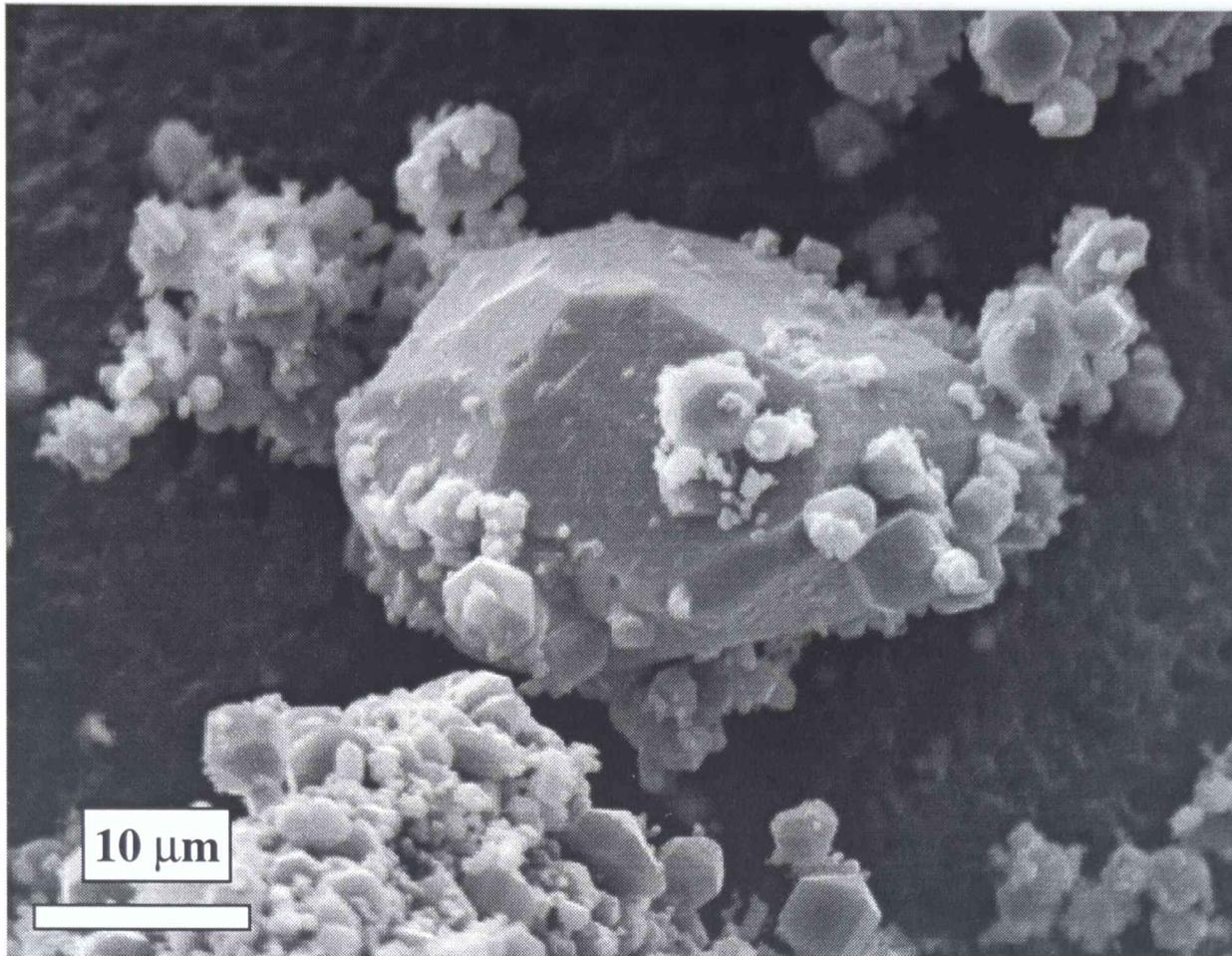


Figura 7.10c: Morfología de un cristal de óxido de hierro luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 750°C por 16 h.

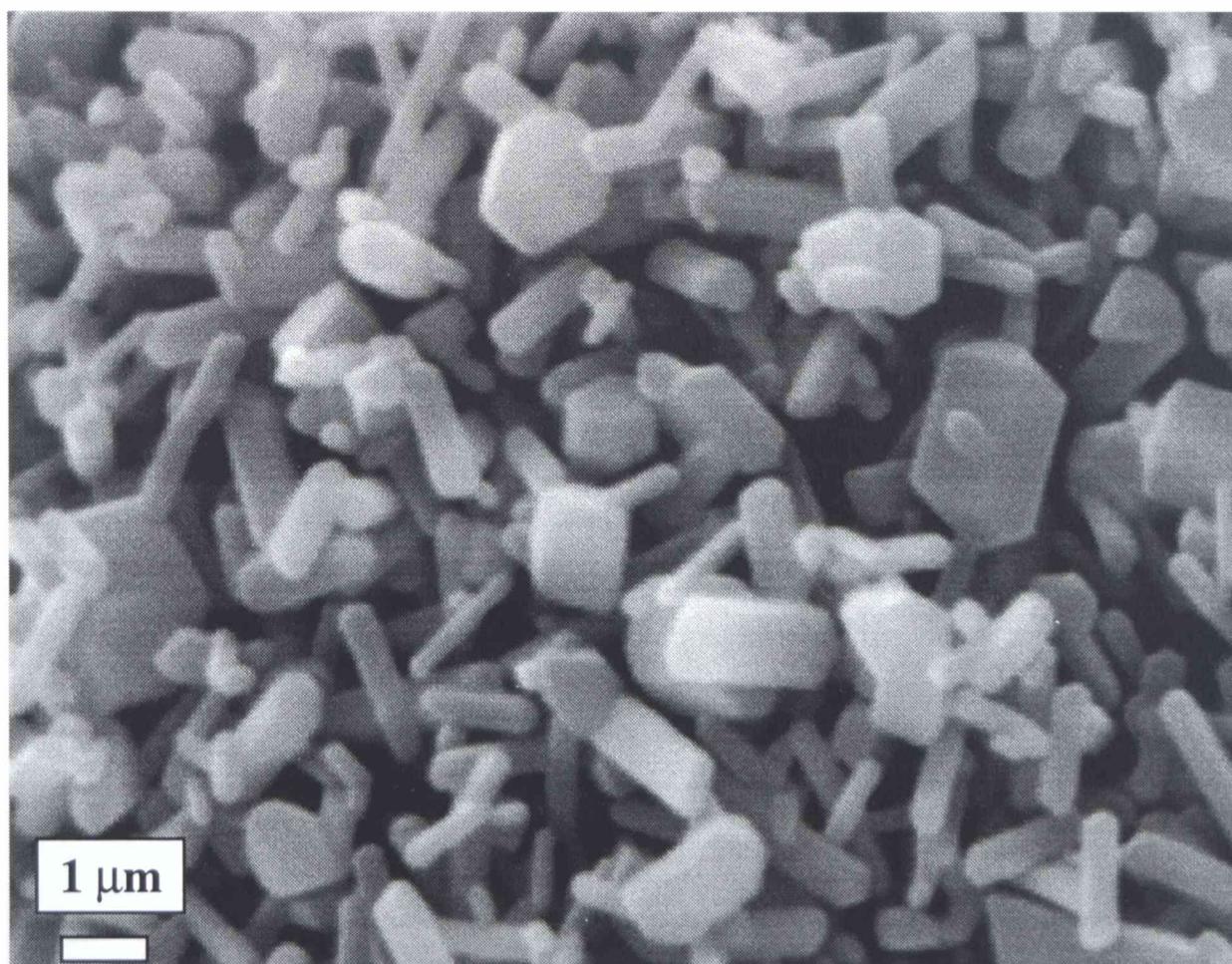


Figura 7.11: Morfología de los granos de TiO₂ luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 800°C por 1 h.

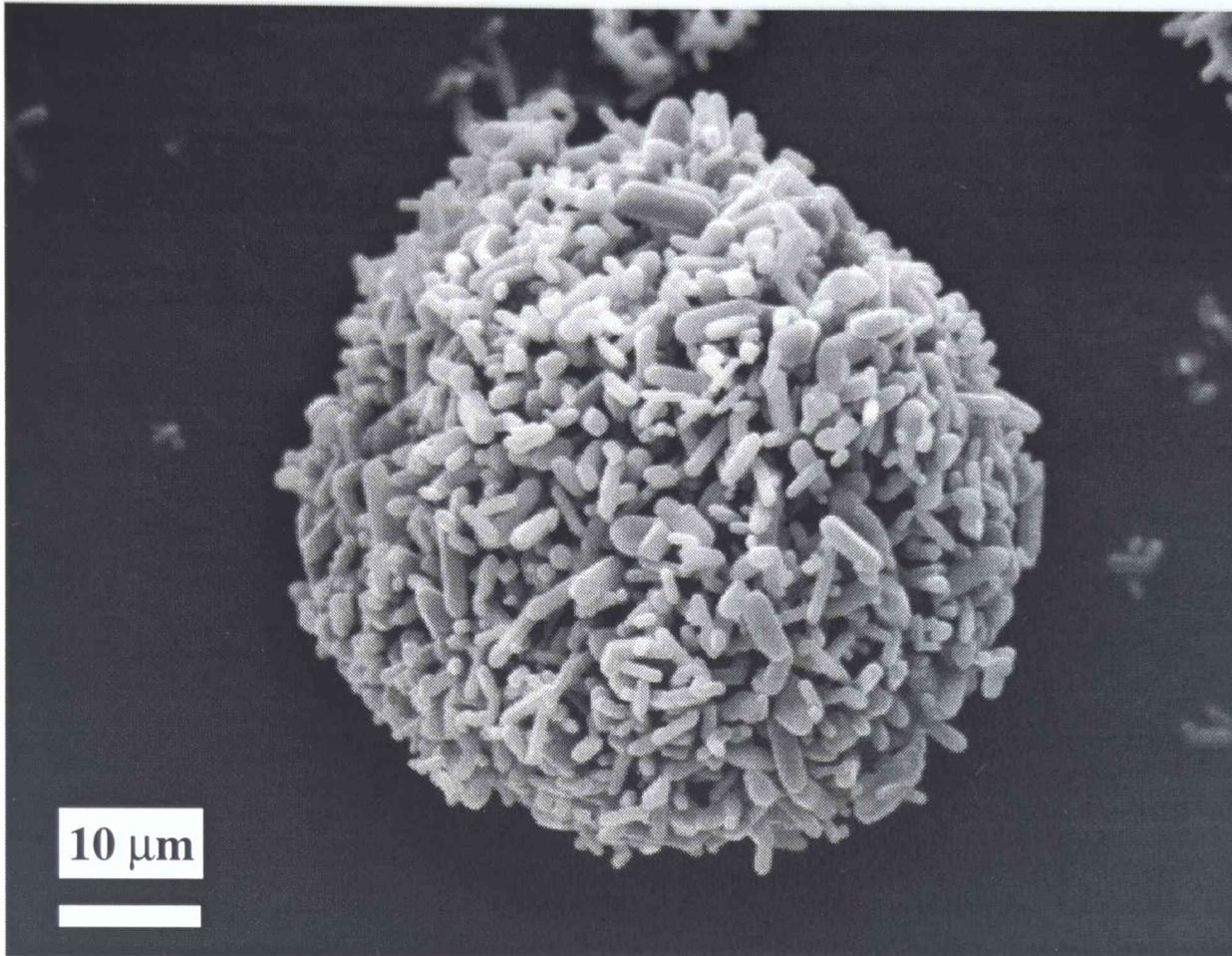


Figura 7.12a: Morfología de los granos de TiO₂ luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 950°C por 1 h.

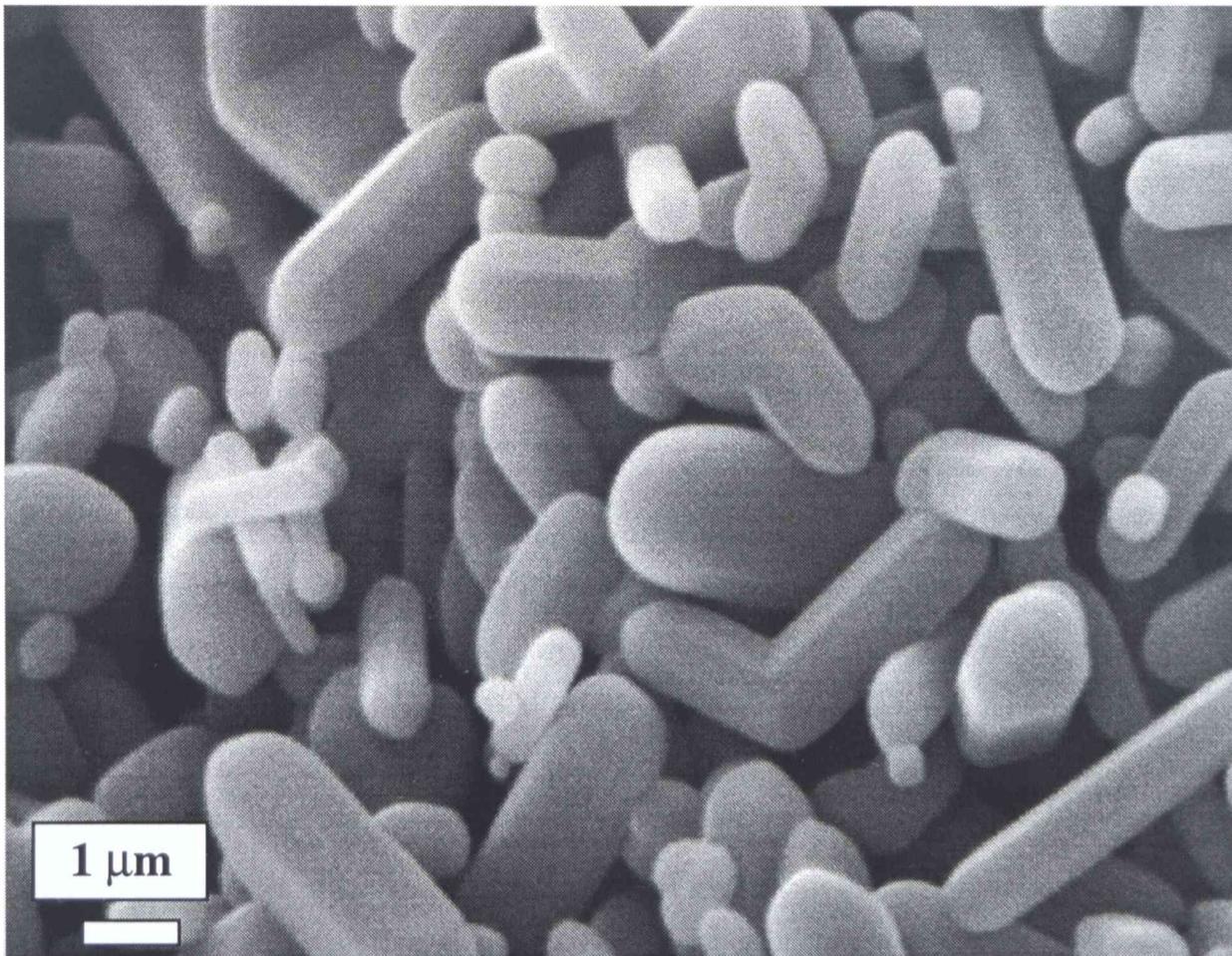


Figura 7.12b: Detalle de maclas en codo de rutilo luego del calentamiento en una atmósfera de cloruros de hierro a 950°C por 1 h.

Tabla 7.3: Fracción de rutilo transformada por calentamiento de TiO₂ en una atmósfera de cloruros de hierro o argón a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rutilo (%)	
		Cloro	Argón
750	1	11	
	4	24	8 h (5 %)
	8	100	
	16	100	20 h (6 %)
800	1	100	-
850	1	100	1h (5 %)
950	1	100	-

7.5 DISCUSION

7.5.1 El efecto acelerador del Fe₂O₃ sobre la transición de fase en aire

Tal como se detallara anteriormente (§7.4.2), la evolución de la transformación anatasa-rutilo en presencia de hematita, puede ser estudiada y cuantificada por medio de difracción de rayos X. Las fases anatasa, rutilo y hematita fueron claramente identificadas, ya que las difracciones más intensas no se superponen. Por otro lado la fase pseudobroquita, que se obtiene para largos tiempos de calentamiento (Figura 7.5c), fue también claramente identificada. Como se discutió en el capítulo 5, la formación de esta fase es un proceso independiente de la transformación.

Para analizar el efecto del Fe³⁺ sobre la transformación anatasa-rutilo es necesario conocer la velocidad de transformación del TiO₂ puro. Debido a que la velocidad de una transformación de fase irreversible depende de la microestructura del sólido, la comparación debe desarrollarse empleando el mismo óxido de titanio. En dos estudios diferentes [41,51] desarrollados en nuestro laboratorio, la transformación fue analizada en aire utilizando el mismo polvo de TiO₂ de partida. En la Tabla 7.4 se presentan dichos resultados a diferentes temperaturas [51]. La transformación no fue observable en las primeras 10 h a 921 °C, y fueron necesarias 75 h para alcanzar 20 % de rutilo. La transformación fue más rápida con el aumento de la temperatura, siendo la cantidad transformada de 50, 72 y 83 % de rutilo para 50 h a 950, 962 y 976 °C, respectivamente.

Una comparación de la Tabla 7.4 con los datos mostrados en la Figura 7.5 revelan que la presencia de Fe_2O_3 acelera significativamente la transformación y decrece la temperatura de transición, comenzando a ser observable a temperaturas tan bajas como 825 °C. La transición comienza a ser medible a más bajas temperaturas que en el TiO_2 puro (~ 100 °C).

Tabla 7.4: Fracción de rutilo transformada (%) por calentamiento de TiO_2 puro como función de la temperatura y el tiempo

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% de Rutilo
921	14	9
	36	13
	75	20
950	14	13
	36	24
	56	50
962	14	18
	36	40
	56	72
976	14	26
	36	63
	56	83

Ha sido tratado en la literatura [126,141] que la presencia de impurezas en la red de TiO_2 afecta tanto la temperatura de transición como la energía de activación (E_a). Por lo tanto, los valores de E_a en presencia y en ausencia de hematita pueden ser calculados y comparados utilizando los datos de la Tabla 7.4 y la Figura 7.5. Sin embargo, la comparación debe ser juiciosa ya que la energía de activación puede depender de la ley de velocidad utilizada para ajustar los datos. Shannon y Pask [126] demostraron que la transformación puede ser igualmente bien ajustada por las siguientes ecuaciones: de primer orden, del modelo del área contráctil y de nucleación y crecimiento. Los valores obtenidos de E_a fueron 619, 778 y 811 kJ/mol, respectivamente. Por otro lado, Czanderna y colaboradores [128] describieron la transformación utilizando una ley de segundo orden e informaron una $E_a= 460$ kJ/mol, mientras que Rao [148] aplicó una velocidad de transformación exponencial y calculó un valor de 418 kJ/mol.

De acuerdo a lo expuesto, para calcular la E_a utilizaremos el método general presentado en el capítulo 1 (§1.1.4). Por este método y a partir de los datos presentados en la Tabla 7.4 se determinó una $E_a= 418$ kJ/mol para $\alpha=0,3$, que es del orden de los valores informados para la

anatasa pura ($E_a = 460$ kJ/mol [128] y $E_a = 418$ kJ/mol [148]). Cuando la transición tiene lugar en presencia de hematita (Figura 7.5), se obtiene un valor de $E_a = 565$ kJ/mol para $\alpha = 0,3$ y $E_a = 439$ kJ/mol para $\alpha = 0,8$. La presencia de Fe_2O_3 incrementa la energía de activación de la nucleación en aproximadamente 150 kJ/mol respecto de la anatasa pura. Este resultado está en acuerdo con el hecho de que la energía de activación de la transformación para TiO_2 dopado con diferentes impurezas es mayor que para anatasa sin dopantes [126,141].

7.5.2 Análisis cinético de la transición de fase en presencia de Fe_2O_3

Como mencionamos previamente (§7.3.2) la transformación anatasa-rutilo ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Por esta razón, diferentes autores [126,141] han tratado la cinética de esta transformación utilizando leyes de velocidad que consideren el proceso difusivo como controlante de la velocidad global. La cinética de primer orden es descrita por la siguiente ecuación

$$g_1(\alpha) = \ln \alpha = k_1 t + c \quad (7.1)$$

donde α es la fracción de rutilo transformada, k_1 es la constante de velocidad y c es una constante. Esta relación está basada en la suposición de un núcleo unidimensional y con velocidad de crecimiento constante, aplicable a la etapa de nucleación. Para el período de crecimiento, las siguientes leyes de velocidad han sido aplicadas

$$g_2(\alpha) = (1-\alpha)^{1/3} = k_2 t + c \quad (7.2)$$

$$g_3(\alpha) = \ln (1-\alpha) = k_3 t + c \quad (7.3)$$

$$g_4(\alpha) = [\ln (1-\alpha)]^{1/3} = k_4 t + c \quad (7.4)$$

las cuales corresponden a los modelos de esfera contráctil (ec. 7.2), nucleación aleatoria y crecimiento rápido (ec. 7.3) y nucleación y crecimiento de núcleos superpuestos (ec. 7.4).

Los datos en la Figura 7.5 son útiles para verificar si la cinética de la transformación de TiO_2 en presencia de Fe_2O_3 puede ser bien descrita por las ecuaciones anteriores. La Tabla 7.5 muestra los valores de los coeficientes de correlación y las energías de activación obtenidos a partir del análisis de regresión lineal desarrollado para cada $g(\alpha)$. Se obtuvo una moderada correlación en todos los casos, que es similar para los diferentes modelos. Además, los valores de E_a (última columna de la Tabla 7.5) determinados a partir de la gráfica $\ln k$ en función de $1/T$ (ver

Figura 7.13) son del mismo orden. Teniendo en cuenta que la geometría de los cristales de rutilo es incierta y que el tamaño grano cristalino no es uniforme, la dispersión de los puntos experimentales determinada para diferentes expresiones es aceptable. Entonces, las cuatro leyes de velocidad utilizadas son desde el punto de vista estadístico satisfactorias para describir la cinética de la transformación. Los valores de E_a obtenidos son aceptables y están en acuerdo con los valores previamente informados para la transformación en presencia de impurezas [126,140,141]. La única diferencia entre los modelos examinados fue el valor de $E_a = 527$ kJ/mol correspondiente a bajos valores de α . Esto podría indicar que la energía de activación para la nucleación es mayor que la correspondiente a la etapa de crecimiento.

Tabla 7.5: Leyes de velocidad utilizadas para ajustar la transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe_2O_3 en aire y coeficientes de correlación a diferentes temperaturas, región de ajuste y valores de E_a para cada modelo.

Ley Cinética $g(\alpha)$	Modelo	rango de ajuste (conversión)	Energía de activación (kcal/mol)
$\ln \alpha = kt + c$	Primer orden R=0.989 (925 °C) R= 0.999 (870 °C) R= 0.985 (825 °C)	0.1-0.3	126 ± 7 (527 kJ/mol)
$(1 - \alpha)^{1/3} = kt + c$	Esfera contráctil R=0.999 (925 °C) R= 0.999 (870 °C) R= 0.988 (825 °C)	0.35-0.85	101 ± 9 (423 kJ/mol)
$\ln (1-\alpha) = kt + c$	Nucleación aleatoria + rápido crecimiento R=0.984 (925 °C) R= 0.999 (870 °C) R= 0.981 (825 °C)	0.35-0.85	102 ± 12 (427 kJ/mol)
$[\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt + c$	Nucleación + crecimiento de núcleos superpuestos R=0.992 (925 °C) R= 0.999 (870 °C) R= 0.992 (825 °C)	0.35-0.85	101 ± 15 (423 kJ/mol)

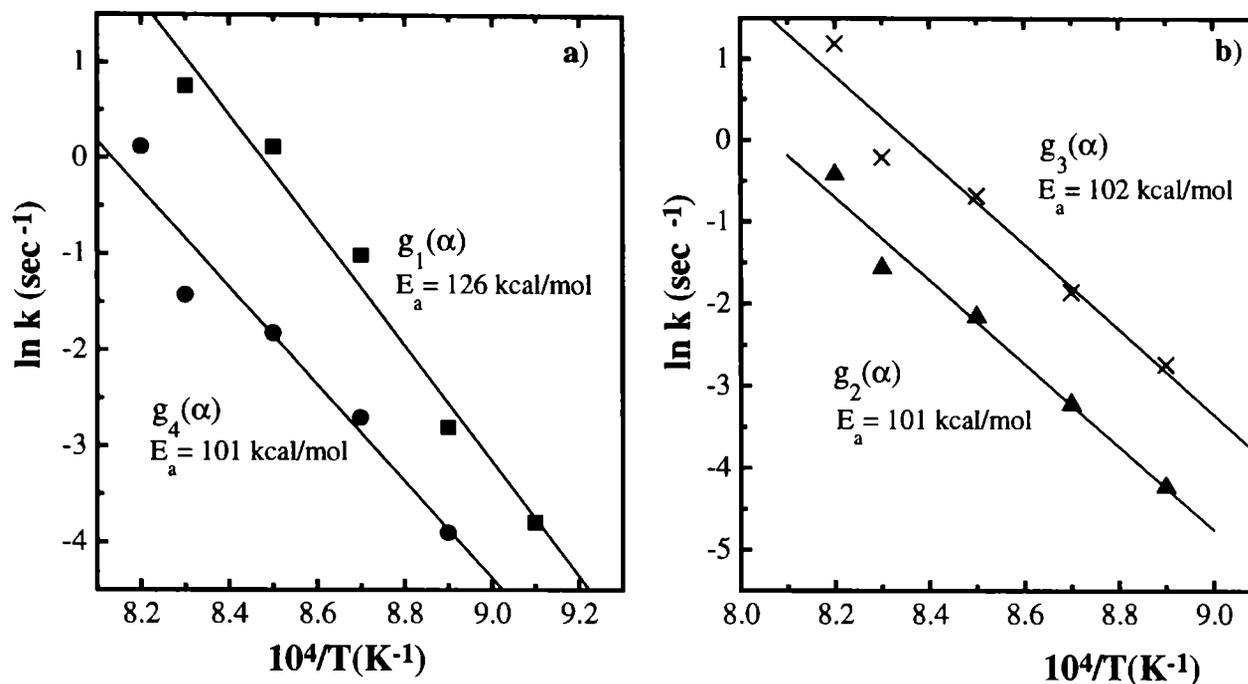


Figura 7.13: Gráfica del $\ln k$ en función de $1/T$ para los modelos presentados en la Tabla 7.5 y los valores de energía de activación E_a calculados de las correspondientes pendientes. a) Modelos $g_1(\alpha)$ y $g_4(\alpha)$. b) Modelos $g_2(\alpha)$ y $g_3(\alpha)$.

7.5.2.1 Modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)

El primer modelo teórico desarrollado para describir el mecanismo de nucleación y crecimiento en transformaciones de fase fue formulado por Johnson y Mehl [149] y Avrami [150-152] (modelo JMA). Esta teoría asume que la frecuencia de nucleación es constante o es un máximo al inicio de la transformación y decrece durante la transformación. Este comportamiento puede representarse por la siguiente ecuación

$$\alpha = 1 - \exp(-k \times t^n) \quad (7.5)$$

donde α es la fracción transformada, t es el tiempo de la transformación y k y n son parámetros dependientes del mecanismo de la transformación. Cuando n es mayor que la unidad, las curvas predichas son sigmoideas, como se ha informado [125,153,154]. Efectivamente, las curvas graficadas en la Figura 7.5 son sigmoideas. Entonces, la expresión (7.5) puede ser utilizada para analizar los datos experimentales presentados en la Figura 7.5. En la Tabla 7.6 se muestran los valores de n y k obtenidos a diferentes temperaturas. Los valores de n reflejan la morfología del crecimiento y están en el rango de 1,5 a 2,4. Esta variación es consistente con una transformación controlada por difusión, caracterizada por la velocidad de nucleación decreciente [153]. El efecto

de la temperatura sobre los valores de k está también en acuerdo con las bases teóricas del modelo JMA, donde k depende de las velocidades de nucleación y crecimiento. La energía de activación puede obtenerse a partir de los valores de k . En efecto, diferenciando la ecuación (7.5) podemos escribir la siguiente expresión

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = nk(1 - \alpha)t^{n-1} \quad (7.6)$$

la cual puede ser re-escrita como:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = nk^{\frac{1}{n}}(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)^{-1}]^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (7.7)$$

donde $nk^{1/n}$ es el término dependiente de la temperatura análogo a la constante de velocidad química. Asumiendo que la dependencia con la temperatura puede representarse por la ecuación de Arrhenius, se obtiene una $E_a = 460$ kJ/mol. Analizando en más detalle la ecuación (7.7), podemos observar que tiene la misma forma que la ec.(1.2) (ver capítulo1). De hecho, $nk^{1/n}$ representa la función $K(T)$ de la ec. (1.2), la cual es función de la temperatura, y el factor restante de la ec. (7.7) representa la función $G(\alpha)$, la cual refleja el mecanismo de la transformación. Entonces, la determinación de E_a como una función de α a partir de la ec (7.7) da un valor de $E_a = 565$ kJ/mol a $\alpha = 0,3$ y $E_a = 439$ kJ/mol a $\alpha = 0,8$. Por lo tanto, el valor de $E_a = 460$ kJ/mol obtenido a partir de la ec. (7.7) es un promedio entre el proceso de nucleación (565 kJ/mol) y el proceso de crecimiento (439 kJ/mol). Debido a que la transformación anatasa-rutilo en presencia de impurezas no ha sido analizada en la literatura utilizando la teoría de JMA, los valores de n y k obtenidos aquí no pueden ser comparados con estudios previos. Los errores presentados para los valores de n y k (Tabla 7.6) son pequeños, por lo que la transformación puede ser descrita por la ec. (7.5). Además, el significado físico de n y k sustenta la siguiente conclusión: la transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe_2O_3 está controlada por difusión con una velocidad de nucleación decreciente, y con una energía de activación promedio de 460 kJ/mol.

Tabla 7.6: Valores de los parámetros n y k de la ecuación de JMA a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	n	k
950	1.5 ± 0.3	3.3 ± 0.7
925	1.4 ± 0.1	0.54 ± 0.03
900	1.7 ± 0.2	0.17 ± 0.03
870	1.7 ± 0.1	0.02 ± 0.006
850	2.4 ± 0.2	(1.6 ± 0.8) × 10 ⁻⁴

7.5.3 Rol del Fe_2O_3 en la transición

Un análisis de la estructura cristalina de la anatasa y el rutilo indica que la transformación involucra el colapso de la estructura abierta de la anatasa a la estructura cerrada del rutilo, con un cambio de volumen de 8 %. Así, la formación de vacancias de oxígeno puede favorecer la nucleación de rutilo, como ha sido propuesto por varios autores [41,126,135,140]. Basándonos en esta hipótesis, el efecto acelerador del Fe_2O_3 sobre la transformación puede ser entendido asumiendo que el Fe^{3+} difunde en la red de TiO_2 formando vacancias de oxígeno, las cuales favorecen la nucleación de rutilo. La difusión de Fe^{3+} probablemente se inicia en los puntos de contacto entre las partículas de Fe_2O_3 y TiO_2 cuando la anatasa se calienta en presencia de Fe_2O_3 . Los datos de la literatura sustentan este mecanismo ya que el Fe^{3+} es soluble en anatasa y rutilo [155,156]. El límite de solubilidad de Fe^{3+} en anatasa varía entre 0,5 y 0,9 moles % [155,156], mientras que en anatasa es mayor que 1 moles % [156]. Además, la solubilidad de Fe^{3+} es favorecida por el hecho de que el radio iónico del Fe^{3+} (0,645 Å, [157]) y del Ti^{4+} (0,605 Å, [157]) son muy cercanos. Por lo tanto, es razonable asumir que el Fe^{3+} reemplaza sustitucionalmente al Ti^{4+} . Esta sustitución ha sido confirmada por Carter y Okaya [158] y Amorelli y colaboradores [159] utilizando las técnicas de resonancia paramagnética electrónica y resonancia paramagnética de spin, respectivamente.

La formación de vacancias de oxígeno debido a la disolución de Fe^{3+} en la red de anatasa puede describirse por la siguiente reacción:



donde Fe'_{Ti} , V''_O y O_O^x representan: el hierro cargado en el sitio del titanio, la vacancia de oxígeno doblemente cargada y el átomo de oxígeno en el sitio del oxígeno, respectivamente, de acuerdo a la notación de Kröger y Vink [160]. Una vez formadas y al igual que ocurre en el TiO_2 reducido, las vacancias superficiales pueden rápidamente migrar en el volumen de TiO_2 [161], favoreciendo la nucleación de rutilo tanto en la superficie como en el volumen de las partículas de anatasa. Además, la difusión de Fe^{3+} , la cual aumenta con la temperatura [159], puede también incrementar la concentración de vacancias de oxígeno en el volumen de TiO_2 para mantener la neutralidad de cargas. A su vez, un aumento de la concentración de hierro disuelto favorece la mayor difusividad ya que el transporte de masa en el TiO_2 está controlado por difusión de oxígeno [162,163].

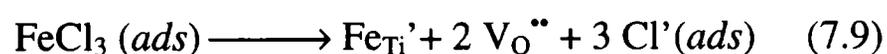
En consecuencia, a medida que la temperatura aumenta, la disolución de Fe^{3+} , la concentración de vacancias de oxígeno y la difusividad en el TiO_2 aumentan [160,164]. Entonces, la nucleación y el crecimiento de rutilo se favorecen con el aumento de la temperatura, como se muestra en la Figura 7.5. Un análisis de los valores de energía de activación determinados hasta el momento puede ser útil para entender la importancia relativa de los tres fenómenos mencionados. Los valores de $E_a = 423\text{-}527$ kJ/mol (modelos g_1 a g_4) o 565 kJ/mol para $\alpha=0,3$ (ec. (7.7) y ec. (1.2)) son mayores que los correspondientes a la difusión de Fe^{3+} en TiO_2 ($E_a = 226$ kJ/mol) [165,166] y a la difusión de oxígeno en TiO_2 ($E_a = 234$ kJ/mol) [166]. Entonces, estos dos procesos difusivos no son relevantes en el control de la velocidad de transformación anatasa-rutilo. Por otro lado, Marucco y colaboradores [109] informaron que la formación de vacancias de oxígeno en TiO_2 ocurre con una $E_a = 439$ kJ/mol, siendo este valor muy cercano a los valores de E_a obtenidos en este trabajo para la transformación. Por lo tanto, los valores de E_a determinados a partir de nuestros resultados experimentales son consistentes con un proceso controlado por formación de vacancias de oxígeno.

La importancia de las vacancias de oxígeno sobre la transformación de TiO_2 en presencia de Fe_2O_3 esta confirmada también por la más rápida transformación observada en argón (ver Tabla 7.1). Asumiendo que la presión parcial de oxígeno en argón es de 10^{-5} atm. podría esperarse una desviación máxima de la estequiometría en el TiO_{2-x} de $x=0,0001$ [109]. Considerando que las vacancias de oxígeno son el defecto atómico principal en el TiO_2 [109,167], es razonable que la atmósfera de argón incremente la concentración de vacancias de oxígeno y se favorezca así la transformación de fase. Además, la difusividad de Fe^{3+} en TiO_{2-x} es mayor en estas condiciones: la difusión de Fe^{3+} en TiO_{2-x} a una $P_{\text{O}_2} \cong 10^{-5}$ atm es dos órdenes de magnitud más rápida que para TiO_2 en aire [167]. En consecuencia, a 870 °C el Fe^{3+} difunde en la red de TiO_{2-x} más rápidamente que en TiO_2 estequiométrico. Este resultado está en acuerdo con el hecho de que los defectos atómicos en el TiO_2 influyen significativamente el transporte de masa de las impurezas [167]. Por lo tanto, el efecto acelerador del Fe^{3+} sobre la transformación en argón puede ser atribuido a la mayor movilidad de Fe^{3+} en TiO_{2-x} [162,167].

7.5.4 Transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe_2O_3 en atmósfera de cloro

Las curvas “a” y “b” de la Figura 7.9 muestran que la transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe_2O_3 en aire y argón se incrementa con la temperatura. En atmósfera de cloro (curva “c”) se observa un efecto análogo con la temperatura sobre la transformación. Sin embargo, la transición es más rápida y la transformación completa se alcanzó a temperaturas menores que $850\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en aire la transformación fue completa a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

En el estado sólido, la difusión de Fe^{3+} en la red de TiO_2 en aire tiene lugar a través de los puntos de contacto entre las partículas de Fe_2O_3 y TiO_2 . En atmósfera de cloro, un mecanismo adicional a través de la fase gaseosa está involucrado. Este mecanismo es posible debido a que diferentes especies gaseosas pueden formarse en el sistema Fe_2O_3 - TiO_2 - Cl_2 , en acuerdo con reacciones (4.1), (4.2) y (4.3) (§4.1.2). Las presiones parciales de equilibrio de las diferentes especies gaseosas fueron presentadas en la Tabla 4.1 (capítulo 4, §4.2.1). De dicha Tabla puede observarse que la presión parcial de oxígeno es alrededor de 10^{-2} atm y la presión parcial para el monómero y dímero del cloruro férrico es 10^{-2} y 10^{-4} atm, respectivamente. Como fue demostrado previamente [41,111,112] estas presiones parciales son suficientemente altas como para generar transporte gaseoso de hierro. Teniendo en cuenta que la cinética de cloración de Fe_2O_3 es rápida (§3.3.3), la presión parcial de equilibrio de los cloruros de hierro puede alcanzarse rápidamente en los primeros minutos de reacción dentro del tubo cerrado a $750\text{ }^\circ\text{C}$. La formación de cloruros de hierro proporciona un mecanismo adicional para el transporte de hierro desde el Fe_2O_3 hacia la superficie del TiO_2 a través de la fase gaseosa. Los cloruros de hierro pueden ser adsorbidos sobre la superficie de TiO_2 y el hierro reemplazar sustitucionalmente al Ti^{4+} generando vacancias de oxígeno, las cuales pueden migrar al volumen del TiO_2 , acelerando la transformación de fase anatasa-rutilo en la superficie y en el volumen. La propuesta del mecanismo puede ser representada por la siguiente reacción superficial:

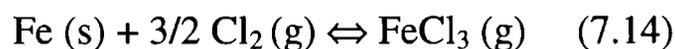
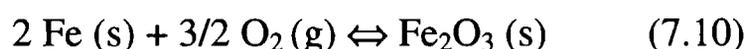


donde *ads* representa un estado adsorbido en la superficie del TiO_2 y Fe_{Ti}' , V_O'' y Cl' , representan el hierro cargado en el sitio del titanio, la vacancia de oxígeno doblemente cargada y el anión Cl en un estado adsorbido, respectivamente, de acuerdo a la notación de Kröger y Vink [160]. A

continuación el proceso continuaría por difusión de las vacancias hacia el volumen de las partículas, según se discutió en §7.5.3.

7.5.5 Transformación anatasa-rutilo en presencia de Fe metálico en atmósfera de cloro

El efecto acelerador de los cloruros de hierro sobre la transformación de fase puede ser demostrado claramente por medio de los experimentos desarrollados utilizando el diseño experimental de la Figura 5.1. Este dispositivo permite estudiar la transformación de fase en el TiO₂ en una atmósfera de cloruros de hierro. Los cloruros de hierro son formados por la reacción entre Fe y Cl₂, cuando ambas sustancias son calentadas dentro del tubo cerrado. Para analizar la composición de la fase gaseosa en equilibrio TiO₂ y Fe (ambas sustancias están en exceso estequiométrico respecto del cloro), las principales reacciones consideradas fueron:



Para determinar la composición de la fase gaseosa y la cantidad de fase condensada que prevalece en el estado final de equilibrio químico dentro del tubo cerrado, se consideraron todas las reacciones posibles dentro del tubo cerrado. En particular, reacciones secundarias que involucran Fe₃O₄ y FeO, como las siguientes



Empleando la información termodinámica disponible se calcularon para las reacciones (7.10) a (7.22) las presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas a 750 y 950 °C [2,60]. Los resultados se presentan en la Tabla 7.7. La presión parcial de oxígeno calculada es de 10⁻⁷ atm, un

valor menor que el obtenido para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cl}_2$ (ver Tabla 4.1). Además, la presión parcial calculada para el monómero y dímero del cloruro ferroso es del orden de 10^{-1} atm. Entonces, las presiones parciales de $\text{FeCl}_2(\text{g})$ y $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ son mayores que aquellas establecidas en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cl}_2$.

Tabla 7.8: Presiones parciales calculadas para el sistema $\text{Fe-TiO}_2\text{-Cl}_2$.

Temperatura (°C)	Presiones parciales (atmósferas)				
	Fe_2Cl_4	FeCl_2	FeCl_3	Fe_2Cl_6	Cl_2, O_2 and TiCl_4
950	3.4×10^{-1}	1.3×10^{-1}	2.1×10^{-4}	1.4×10^{-7}	$<10^{-7}$
850	3.1×10^{-1}	2.7×10^{-1}	4.2×10^{-4}	1.2×10^{-7}	$<10^{-7}$
800	2.8×10^{-1}	3.6×10^{-1}	5.5×10^{-4}	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$
700	2.1×10^{-1}	5.8×10^{-1}	8.0×10^{-4}	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$

Los resultados presentados en la Tabla 7.2 demuestran que la velocidad de transformación en presencia de los cloruros de hierro es mayor que la observada en aire (Figura 7.10). Con el propósito de comparación, la Tabla 7.3 muestra que la transformación no ocurre en atmósfera de argón en las mismas condiciones experimentales. Comparar con la atmósfera de argón es importante para diferenciar el efecto de la baja presión parcial de oxígeno sobre la transformación. Estas condiciones favorecen la formación de vacancias de oxígeno en la red de anatasa. Entonces, admitiendo que el hierro metálico puede reaccionar con el oxígeno presente en el argón, la presión parcial de oxígeno puede ser cercana a 10^{-9} atm dentro del tubo cerrado (ver Tabla 7.3). Por lo tanto, la transformación anatasa-rutilo observada en atmósfera de cloro es exclusivamente debida a la formación de cloruros de hierro gaseosos, los cuales son efectivos para el transporte de hierro desde el hierro metálico hasta la superficie del polvo de TiO_2 . Una evidencia de lo expuesto es la detección por EDXS de Fe en la superficie de las partículas de TiO_2 y la formación de cristales de hierro en contacto con las partículas de TiO_2 . Como el hierro metálico y el TiO_2 no están en contacto dentro del tubo cerrado, la difusión de hierro en el estado sólido no puede ocurrir y la presencia de Fe sobre la superficie de TiO_2 sólo es posible considerando que el hierro es transportado a través de la fase gaseosa. De esta forma, los cristales de óxido de hierro pueden formarse por un proceso de recristalización, según las reacciones (7.18) a (7.20). De hecho, la formación de cristales de rutilo facetados puede explicarse por medio de la recristalización y crecimiento de cristales por un mecanismo de transporte de masa gaseosa. Este resultado concuerda con previas observaciones [41,111] donde cristales facetados de TiO_2 crecieron en

presencia de cloruros metálicos por medio del transporte de masa gaseoso. La formación de cristales tetragonales (Figuras 7.12b) con el hábito cristalino típico del rutilo sólo es posible sobre la base de la recristalización a partir de un medio fluido, y no es posible por difusión en el estado sólido [104].

7.5.6 Comparación del efecto de las condiciones de reacción sobre la transformación anatasa-rutilo en los sistemas: Fe₂O₃- TiO₂- Cl₂ y Fe-TiO₂-Cl₂

Cuando Fe metálico y TiO₂ se calientan en presencia de Cl₂, la composición de la fase gaseosa obtenida está principalmente caracterizada por una mayor presión parcial de cloruros de hierro y una baja presión parcial de oxígeno, comparadas con las obtenidas por calentamiento del sistema TiO₂-Fe₂O₃-Cl₂. Como resultado, en el sistema TiO₂-Fe-Cl₂, existe una mayor presión parcial de los cloruros de hierro sobre los granos de TiO₂. La atmósfera está principalmente formada por FeCl₂(g) y Fe₂Cl₄(g). Por ejemplo, la presión parcial del monómero y dímero del cloruro ferroso es del orden de 10⁻² MPa, un valor que es mayor que el obtenido para los cloruros de hierro en el sistema TiO₂-Fe₂O₃-Cl₂. Considerando que la difusión de Fe²⁺ y Fe³⁺ en el TiO₂ son diferentes [165,167], una mayor concentración de los cloruros ferrosos en la superficie de TiO₂ puede beneficiar la transformación en el sistema TiO₂-Fe-Cl₂. Se ha demostrado que la difusión de Fe²⁺ es más rápida que la difusión de Fe³⁺, siendo las correspondientes energías de activación 132 kJ/mol y 215 kJ/mol [165,167]. Entonces, es esperable una más rápida transformación anatasa-rutilo en el sistema TiO₂-Fe-Cl₂ respecto de TiO₂-Fe₂O₃-Cl₂. Una comparación de los resultados presentados en la Tabla 7.3 para tiempos largos con aquellos presentados en la Tabla 7.2 confirma el análisis anterior: la transformación se completa luego del calentamiento por 8 h a 750 °C en el sistema TiO₂-Fe-Cl₂, mientras que en el sistema TiO₂-Fe₂O₃-Cl₂ son necesarias 20 h para alcanzar igual grado de transformación.

Sin embargo, una comparación más detallada de los tiempos de transformación presentados en la Tabla 7.2 y Tabla 7.3 indica que la formación de cloruros gaseosos en el sistema TiO₂-Fe-Cl₂ podría tener un tiempo de inducción. En efecto, se ha observado que luego del calentamiento por 1 y 4 h a 750 °C, la anatasa transforma 11% y 24 %, respectivamente, mientras que en el sistema TiO₂-Fe₂O₃-Cl₂ el porcentaje de rutilo obtenido fue 13% y 30 % para el mismo

tratamiento. El tiempo de inducción podría ser atribuido a la presencia de una película de $\text{FeCl}_2(\text{s})$ o de oxígeno adsorbido en la superficie del alambre de Fe, lo cual aparentemente retarda la velocidad de formación de los cloruros de hierro, como han indicado otros autores [168,169]. Landsberg y Block [168] observaron que la velocidad de cloración de hierro para formar cloruros de hierro depende de la presencia de una película de oxígeno adsorbida sobre la superficie de las muestras. Fruehan [169] observó que la velocidad de cloración de hierro está controlada por una reacción química lenta en la superficie. A las temperaturas empleadas en este estudio, tanto la formación de $\text{FeCl}_2(\text{s})$ como la formación de una película de oxígeno adsorbido, son posibles.

7.6 CONCLUSIONES

La transformación de fase anatasa-rutilo es favorecida por la presencia de Fe_2O_3 , el cual acelera la transformación y disminuye la temperatura de inicio de la transición respecto del TiO_2 puro, tanto en aire como en argón. El efecto acelerador del Fe^{3+} en ambas atmósferas fue atribuido a la formación de vacancias de oxígeno producidas por la difusión de Fe^{3+} en la red de TiO_2 . En argón el efecto acelerador del Fe^{3+} sobre la transición fue más importante porque la difusión de Fe^{3+} en TiO_{2-x} es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que en TiO_2 estequiométrico. La formación de pseudobroquita es un proceso independiente a la transformación de fase ya que tiene lugar sobre la superficie de las partículas de Fe_2O_3 (capítulo 5).

La atmósfera de cloro también tiene un efecto importante sobre la transformación. La formación de cloruro férrico gaseoso y cloruro ferroso gaseoso acelera la transformación, y este efecto es más importante que el observado en aire y argón. Como mencionamos previamente, en aire y argón la difusión en el estado sólido es el mecanismo de transporte de masa desde el Fe_2O_3 al TiO_2 . En cloro, en cambio, la formación de los cloruros de hierro provee un transporte más rápido de hierro a través de la fase gaseosa. De esta forma, la superficie de todas las partículas de TiO_2 tiene una alta concentración de hierro, que posteriormente difunde al volumen de TiO_2 . Este efecto acelerador de la atmósfera con cloruros de hierro es más importante cuando la concentración global de los cloruros ferrosos es mayor, debido a la alta movilidad del Fe^{2+} en la red de TiO_2 , tal como se observa en el sistema $\text{Fe}(\text{s})\text{-TiO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$.

CAPITULO 8

CLORACION DE LA MEZCLA Fe_2O_3 -C

CAPITULO 8

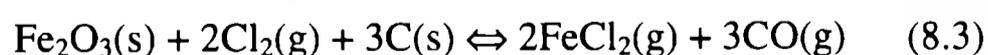
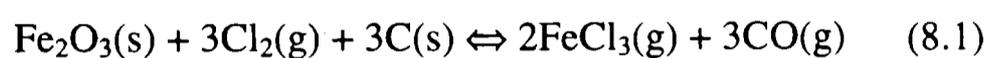
CLORACION DE LA MEZCLA Fe_2O_3-C

En este capítulo se estudiará la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 , con el objetivo final de esclarecer el mecanismo de la reacción de carbocloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ (capítulo 9). Con este fin se realizaron experimentos termogravimétricos para caracterizar al sistema $Fe_2O_3-C-Cl_2$ y determinar el efecto de diferentes variables, como temperatura, % de carbono, geometría del crisol y caudal gaseoso, sobre la velocidad de reacción.

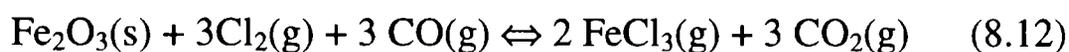
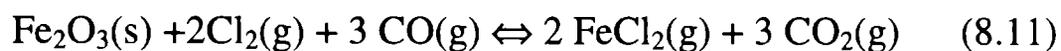
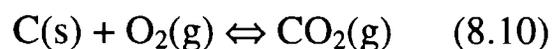
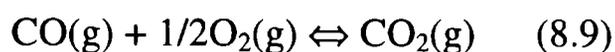
Este capítulo se inicia con un detallado análisis termodinámico. Seguidamente, se presentan los resultados experimentales obtenidos en la carbocloración de Fe_2O_3 y las discusiones que permitan interpretar los resultados parciales, comparando la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 con la cloración directa de Fe_2O_3 . Al final se presentan las conclusiones generales, las que serán completadas por las correspondientes al capítulo 9.

8.1. ANALISIS TERMODINAMICO

Las principales reacciones involucradas en el sistema $Fe_2O_3-C-Cl_2$ son las reacciones (3.1) a (3.4), que representan la cloración directa de Fe_2O_3 (§3.2), y las siguientes reacciones, que representan la carbocloración de Fe_2O_3 [2,60]:



Además de las reacciones (3.1) a (3.4) (ver §3.2) y (8.1) a (8.8), pueden ocurrir otras reacciones secundarias que involucran CO(g) y O₂(g), como las siguientes



La formación de especies químicas como Fe₃O₄(s), FeO(s), o aún Fe(s) podrían ser tenidas en cuenta en este análisis termodinámico, ya que tanto el carbono como el CO(g) generan una atmósfera de bajo potencial de oxígeno. Sin embargo, dicha consideración no es necesaria, ya que como se mostrará más adelante (§8.3.2), un detallado análisis de las fases residuales por XRD demuestra que dichos compuestos no se forman durante la reacción de carbocloración de Fe₂O₃.

En la Figura 8.1 se grafican los cambios de la energía libre de estas reacciones (8.1 a 8.8) como función de la temperatura desde 0 a 1000 °C [60]. Los ΔG° para las reacciones (8.1) a (8.8) son negativos en todo el rango de temperatura, indicando que la carbocloración de Fe₂O₃ es termodinámicamente posible. Por otro lado, como fue demostrado experimentalmente en el capítulo 3 (§3.3.1), la cloración directa de hematita ocurre a partir de 600 °C. Entonces, es esperable que la cloración directa de Fe₂O₃ ocurra simultáneamente con la carbocloración de Fe₂O₃, a pesar de ser termodinámicamente desfavorable.

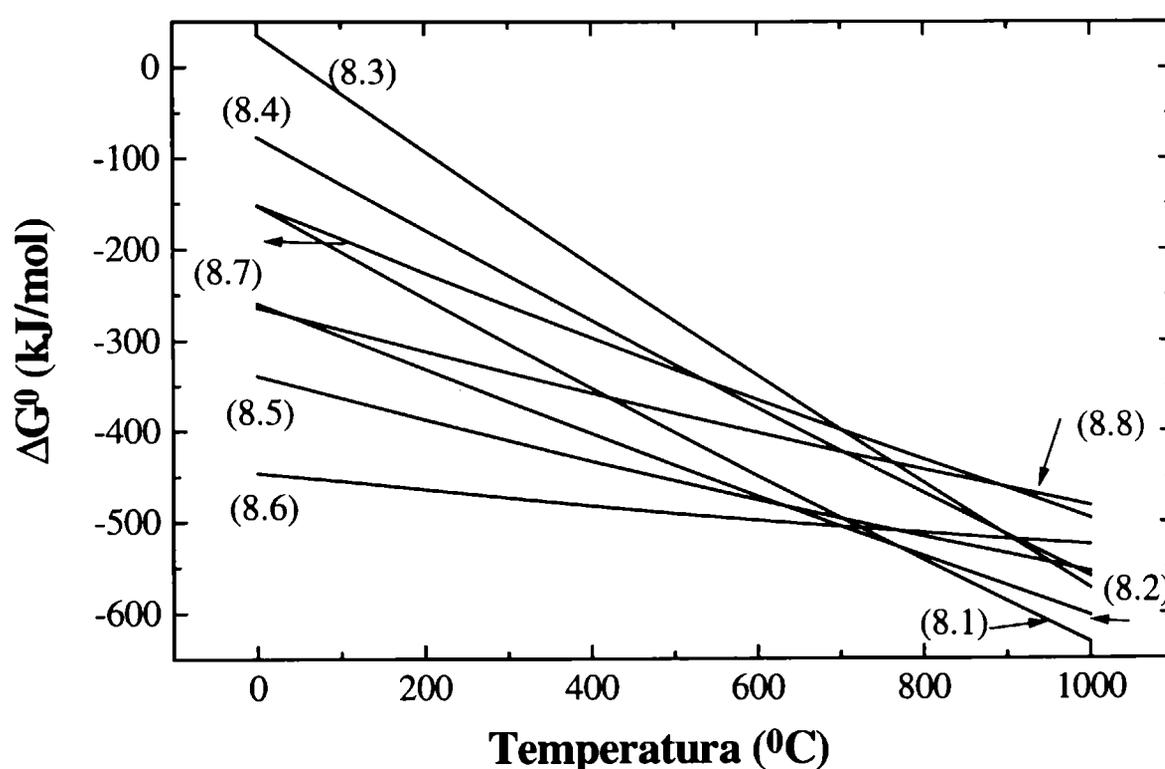


Figura 8.1: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura para la carbocloración de Fe₂O₃ (reacciones (8.1) a (8.8)).

Debido a que la carbocloración de Fe_2O_3 es termodinámicamente favorable, la reacción podría proceder hasta la total conversión de hematita, formando cloruros de hierro, CO y CO_2 , como productos de reacción. La conversión completa del Fe_2O_3 puede ocurrir cuando las cantidades relativas de carbono y cloro están en exceso con respecto a las cantidades estequiométricas de óxido. Teniendo en cuenta que los cloruros de hierro pueden formarse a partir de las reacciones (8.1) a (8.8), las cuales tienen diferente estequiometría, la estequiometría global de la carbocloración de Fe_2O_3 no está definida por una sola reacción. Sin embargo, es posible determinar la mínima cantidad de carbono y cloro necesaria estequiométricamente para convertir el óxido en los respectivos cloruros. La mayor cantidad de cloro y carbono por mol de Fe_2O_3 está involucrada en la reacción (8.1), mientras que la menor relación corresponde a la ec. (8.3).

Un detallado análisis de la composición de la fase gaseosa en equilibrio con la fase condensada puede ayudar a establecer la estequiometría del proceso de carbocloración. Los cálculos termodinámicos se realizaron considerando todas las especies involucradas en las reacciones (3.1) a (3.4) y (8.1) a (8.12). Los datos utilizados para la determinación de la composición de equilibrio son: presión total: 101,3 kPa (1 atm); intervalo de temperatura= 600-950°C; y especies químicas presentes en el sistema: $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{l})$, $\text{C}(\text{s})$, y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. La relación molar entre $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{C}(\text{s})$ es 3,5:20, respectivamente, la cual corresponde a una mezcla Fe_2O_3 -C con 30 % m/m de carbono. Estas condiciones experimentales proporcionan un exceso de carbono respecto de los moles de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ estequiométricos.

Los resultados de los cálculos termodinámicos se listan en la Tabla 8.1, donde se presentan los datos de entrada y los valores de equilibrio obtenidos en función de diferentes cantidades relativas de cloro. Se consideraron tres situaciones diferentes:

1) *Cantidad de cloro en defecto estequiométrico con respecto a la cantidad molar de Fe_2O_3 contenida en la mezcla de partida Fe_2O_3 -C:* La relación empleada para realizar los cálculos de las composiciones de equilibrio fue 0,45:3,5. En estas condiciones, la Tabla 8.1 muestra que los principales productos formados son $\text{FeCl}_2(\text{g})$ y $\text{CO}(\text{g})$ o $\text{CO}_2(\text{g})$, y en menor cantidad $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$. El cloro se consume totalmente para formar los cloruros de hierro. En la fase condensada quedan carbono, $\text{FeCl}_2(\text{l})$ y Fe_2O_3 , los cuales están en exceso con respecto a la cantidad inicial de cloro. El cloruro de hierro está completamente en el estado gaseoso a temperaturas mayores que 850°C.

Tabla 8.1 : Composición de equilibrio calculada a 600, 750 y 950 °C, para una presión total de 101,3 kPa y una $P(\text{Cl}_2) = 35.5$ kPa.

600 °C	$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 0,45:3,5		$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 2:1		$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 4:1	
	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)
Componentes de la fase gaseosa						
Ar	1,28	74,61	20	74,68	40	72,15
Cl_2	0,45	$4,3 \times 10^{-13}$	7	$4,3 \times 10^{-13}$	14	6,32
FeCl_3	-	$2,1 \times 10^{-5}$	-	$2,1 \times 10^{-5}$	-	4,35
O_2	-	$3,0 \times 10^{-23}$	-	$3,0 \times 10^{-23}$	-	$1,3 \times 10^{-23}$
FeCl_2	-	$1,6 \times 10^{-1}$	-	$1,6 \times 10^{-1}$	-	$8,9 \times 10^{-3}$
Fe_2Cl_6	-	$9,5 \times 10^{-11}$	-	$9,5 \times 10^{-11}$	-	4,13
Fe_2Cl_4	-	$3,7 \times 10^{-2}$	-	$3,7 \times 10^{-2}$	-	$1,1 \times 10^{-4}$
CO	-	11,05	-	11,02	-	7,14
CO_2	-	14,15	-	14,09	-	5,90
Componentes de la fase condensada						
$\text{FeCl}_2(\text{l})$	-	0,446	-	6,93	-	-
C	20	19,57	20	13,27	20	12,77
Fe_2O_3	3,5	3,27	3,5	-	3,5	-

750 °C	$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 0,45:3,5		$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 2:1		$\text{Cl}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ relación 4:1	
	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)
Componentes de la fase gaseosa						
Ar	1,28	65,03	20	65,12	40	66,87
Cl_2	0,45	$5,3 \times 10^{-12}$	7	$5,8 \times 10^{-24}$	14	5,94
FeCl_3	-	$1,4 \times 10^{-4}$	-	$3,6 \times 10^{-12}$	-	9,20
O_2	-	$1,8 \times 10^{-20}$	-	$1,8 \times 10^{-20}$	-	$5,6 \times 10^{-21}$
FeCl_2	-	2,96	-	2,96	-	$1,8 \times 10^{-1}$
Fe_2Cl_6	-	$2,8 \times 10^{-10}$	-	$3,0 \times 10^{-22}$	-	1,16
Fe_2Cl_4	-	$6,8 \times 10^{-1}$	-	$6,8 \times 10^{-1}$	-	$2,5 \times 10^{-3}$
CO	-	28,36	-	28,29	-	15,73
CO_2	-	2,97	-	2,95	-	0,912
Componentes de la fase condensada						
$\text{FeCl}_2(\text{l})$	-	0,365	-	5,67	-	-
C	20	19,38	20	10,40	20	10,0
Fe_2O_3	3,5	3,27	3,5	-	3,5	-

950 °C	Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 0,45:3,5		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 2:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 4:1	
	Componentes de la fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)
Ar	1,28	54,00	20	54,11	40	65,17
Cl ₂	0,45	5,8 x 10 ⁻¹²	7	5,8 x 10 ⁻¹²	14	6,47
FeCl ₃	-	1,0 x 10 ⁻⁴	-	1,0 x 10 ⁻⁴	-	9,67
O ₂	-	1,4 x 10 ⁻¹⁸	-	1,4 x 10 ⁻¹⁸	-	5,0 x 10 ⁻¹⁹
FeCl ₂	-	16,30	-	16,26	-	1,51
Fe ₂ Cl ₆		1,0 x 10 ⁻¹¹	-	1,0 x 10 ⁻¹¹		9,7 x 10 ⁻²
Fe ₂ Cl ₄		1,34	-	1,34		1,2 x 10 ⁻²
CO	-	28,25	-	28,18	-	17,07
CO ₂	-	0,11	-	0,11	-	4,2 x 10 ⁻²
Componentes de la fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)
FeCl ₂ (l)	-	-	-	-	-	-
C	20	19,32	20	9,54	20	9,52
Fe ₂ O ₃	3,5	3,275	3,5	-	3,5	-

2) *Cloro en la relación estequiométrica con respecto a la cantidad molar de Fe₂O₃ (2:1) en acuerdo con las reacciones (8.3, 8.4, 8.7 y 8.8):* En este caso la cantidad de cloro es la mínima necesaria para convertir todo el Fe₂O₃ en los respectivos cloruros. Esto es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 8.1, donde los moles de Fe₂O₃ y de cloro en el equilibrio son despreciables. En estas condiciones experimentales, los principales productos son FeCl₂(g) y CO(g) o CO₂(g), y en menores cantidades Fe₂Cl₄(g), al igual que cuando el cloro está en defecto estequiométrico.

3) *Cloro en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad molar de Fe₂O₃:* En este caso se utilizó una relación 4:1. La cantidad de cloro está en suficiente exceso para convertir todo el Fe₂O₃ en los respectivos cloruros. Esto coincide con los resultados mostrados en la Tabla 8.1, donde el Fe₂O₃ se consume totalmente y queda cloro sin reaccionar. Para esta situación los principales productos formados son FeCl₃(g) y CO(g), y la reacción sería adecuadamente representada por la ec. (8.1).

En base al análisis termodinámico precedente, la carbocloración de Fe₂O₃ puede ser representada a bajas temperaturas (< 700 °C) por las reacciones (8.5) y (8.7), donde la producción de CO₂(g) es mayor que la de CO(g); mientras que para temperaturas mayores a 700 °C, estará

representada por la ecuación (8.1) cuando el cloro está en suficiente exceso estequiométrico, o por la ecuación (8.3) cuando el cloro está en defecto. La condición de exceso o defecto estequiométrico, no puede ser determinada *a priori* en los experimentos termogravimétricos, sino que requiere un análisis del comportamiento del sistema dinámico Fe₂O₃-C-Cl₂ frente a diferentes variables experimentales.

En lo que sigue del presente capítulo, se estudiará el comportamiento cinético de la carbocloración de Fe₂O₃, y se analizará el efecto de la temperatura, porcentaje de carbono, caudal gaseoso y profundidad del lecho reactivo sobre la velocidad de la reacción. Estos resultados serán empleados para esclarecer la participación de las reacciones (8.1) y (8.3) bajo las diferentes condiciones experimentales empleadas.

8.1.1 La carbocloración de Fe₂O₃ y la termogravimetría

El monitoreo del proceso global de carbocloración de Fe₂O₃ mediante mediciones termogravimétricas, de acuerdo con la ecuación (8.1) o (8.3), consiste en registrar la pérdida de masa en función del tiempo. En el capítulo 1 vimos que una forma de expresar la velocidad de una reacción heterogénea es en base al grado de reacción α , en la forma

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (8.13)$$

En nuestro caso, el grado de reacción lo definimos según

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = -\frac{\Delta m}{m_0} \quad (8.14)$$

donde m_0 y m_t son las masas de Fe₂O₃ inicial y al tiempo t respectivamente. En la ecuación (8.14) $\Delta m = m_t - m_0$ expresa la pérdida de masa del óxido.

De los experimentos termogravimétricos que involucran la interacción entre el Cl₂ y una mezcla de Fe₂O₃ y carbono, se obtiene de manera directa la pérdida de masa total ΔM (Fe₂O₃ más C). La relación entre Δm y ΔM se deriva a partir de la estequiometría de la reacción (ecuación (8.1 y 8.3)), esto es

$$\Delta m = 0,816 \cdot \Delta M \quad (8.15)$$

Combinando las expresiones (8.14) y (8.15), e introduciendo en la (8.13) obtenemos la expresión para la velocidad de reacción en función del cambio de masa total:

$$v = -\frac{0,816}{m_0} \frac{d\Delta M}{dt} \quad (8.16)$$

8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

8.2.1 Resultados preliminares: el estado rápido y el estado lento

En la Figura 8.2 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas en la cloración no isotérmica de carbono (curva “a”), Fe_2O_3 (curva “b”) y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (30 % m/m) (curva “c”). El procedimiento experimental empleado fue descrito en el capítulo 2 (§2.1.1.4). Las curvas representan el cambio de masa (relativo a la del óxido) en función de la temperatura. La curva “a” muestra que cuando el cloro se pone en contacto con carbón a 320 °C, se observa un aumento de masa. Esta ganancia de masa, que se incrementa con la temperatura, se debe a la sustitución de hidrógeno por cloro en la superficie de carbón, como ha sido demostrado en trabajos previos [27,31,50,171]. La ganancia de masa observada contrasta con la pérdida de masa esperada de acuerdo con la reacción (8.1 y 8.3). De hecho, la pérdida de masa observada en la curva “b” confirma que la reacción $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ involucra la formación de productos gaseosos (capítulo 3, §3.2). Como fue detallado previamente (§3.3.1), la cloración directa de Fe_2O_3 se inicia a 600 °C.

El comportamiento asociado a la cloración no isotérmica de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ se muestra en la curva “c” de la Figura 8.2. A partir de 320 °C se observa que el cambio relativo de masa se incrementa con la temperatura, sin embargo a 460 °C ocurre una rápida pérdida de masa de 4,5 %m/m. A continuación, en un rango de temperatura de aproximadamente 90 grados, no se observan cambios de masa. Luego, por encima de 550 °C tiene lugar una continua pérdida de masa, que es debida a la formación de productos gaseosos, en acuerdo con la reacción (8.1). Comparando la curva “c” con las curvas “a” y “b”, donde no se observan pérdidas de masa para temperaturas menores a 550 °C, podemos concluir que la pérdida de masa a 460 °C en la curva “c” es debida al inicio de la carbocloración de Fe_2O_3 . Basándonos en la hipótesis corriente del rol cinético del carbón en la formación de intermediarios gaseosos [10-12,30,36,37,50,171], es posible asumir que la pérdida de masa a 460 °C es debida a la reacción de estas especies con el Fe_2O_3 .

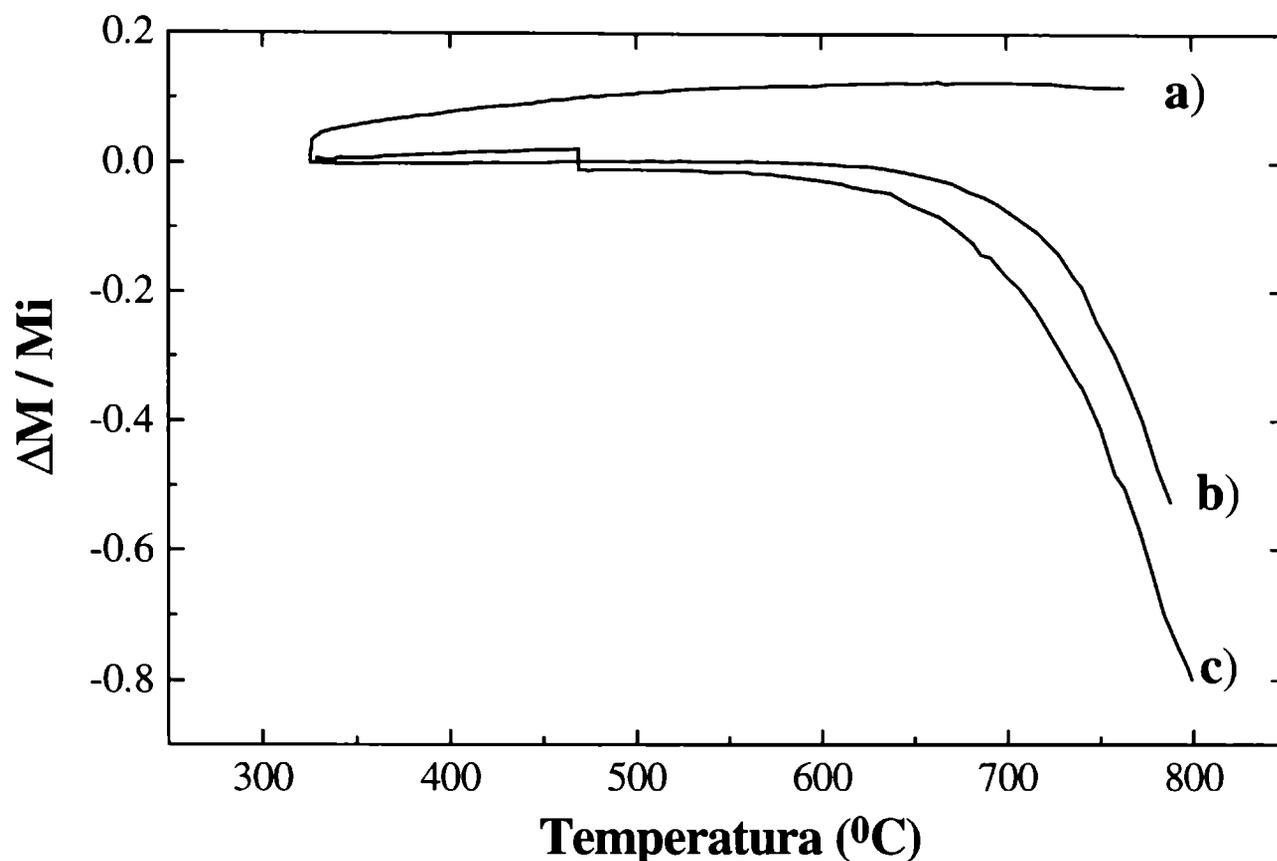


Figura 8.2: Cambios de masa involucrados en experimentos no isotérmicos de cloración de: a) Carbón; b) Fe₂O₃ y c) Fe₂O₃-C. El caudal de gases empleado fue 2,1 l/h, p(Cl₂) = 35 kPa y la velocidad de calentamiento 2,7 °C/min.

Por lo tanto, del análisis de la Figura 8.2 surgen dos importantes resultados experimentales asociados a la reacción de carbocloración de Fe₂O₃ (curva “c”): por un lado, la rápida **pérdida de masa observada a 460 °C**; por otro, el **intervalo de temperatura entre 460 y 550 °C, en el cual no se detectan cambios de masa**. Estos resultados contienen información acerca del mecanismo de la reacción de carbocloración. La identidad de los intermediarios de reacción asociados a la pérdida de masa observada a 460 °C y el significado físico del intervalo de temperatura comprendido entre 460-550 °C, donde no se observan cambios de masa, será analizado en el capítulo 9 (§9.2.1).

Una comparación de las curvas “b” y “c” también indica que la hematita puede ser convertida en FeCl₃(g) por encima de 600 °C (§3.3.1 y 8.1) por dos caminos diferentes. El primero corresponde a la reacción entre Fe₂O₃ y Cl₂, es decir la cloración directa, de acuerdo con la reacción (3.1). La segunda alternativa, la cual involucra la formación de intermediarios de reacción en la superficie del carbón [8-10,36,37,40], tiene lugar por medio de la reacción de carbocloración representada por la ec. (8.1 y/o 8.3). Por lo tanto la **cloración y la carbocloración de Fe₂O₃ ocurren simultáneamente a temperaturas mayores que 600 °C**.

Para completar este análisis preliminar, en la Figura 8.3a se presenta el comportamiento típico en una medición termogravimétrica isotérmica correspondiente a la carbocloración de Fe_2O_3 . En la misma se muestra, como función del tiempo, el cambio de masa total relativo a la masa de Fe_2O_3 en la mezcla sólida original.

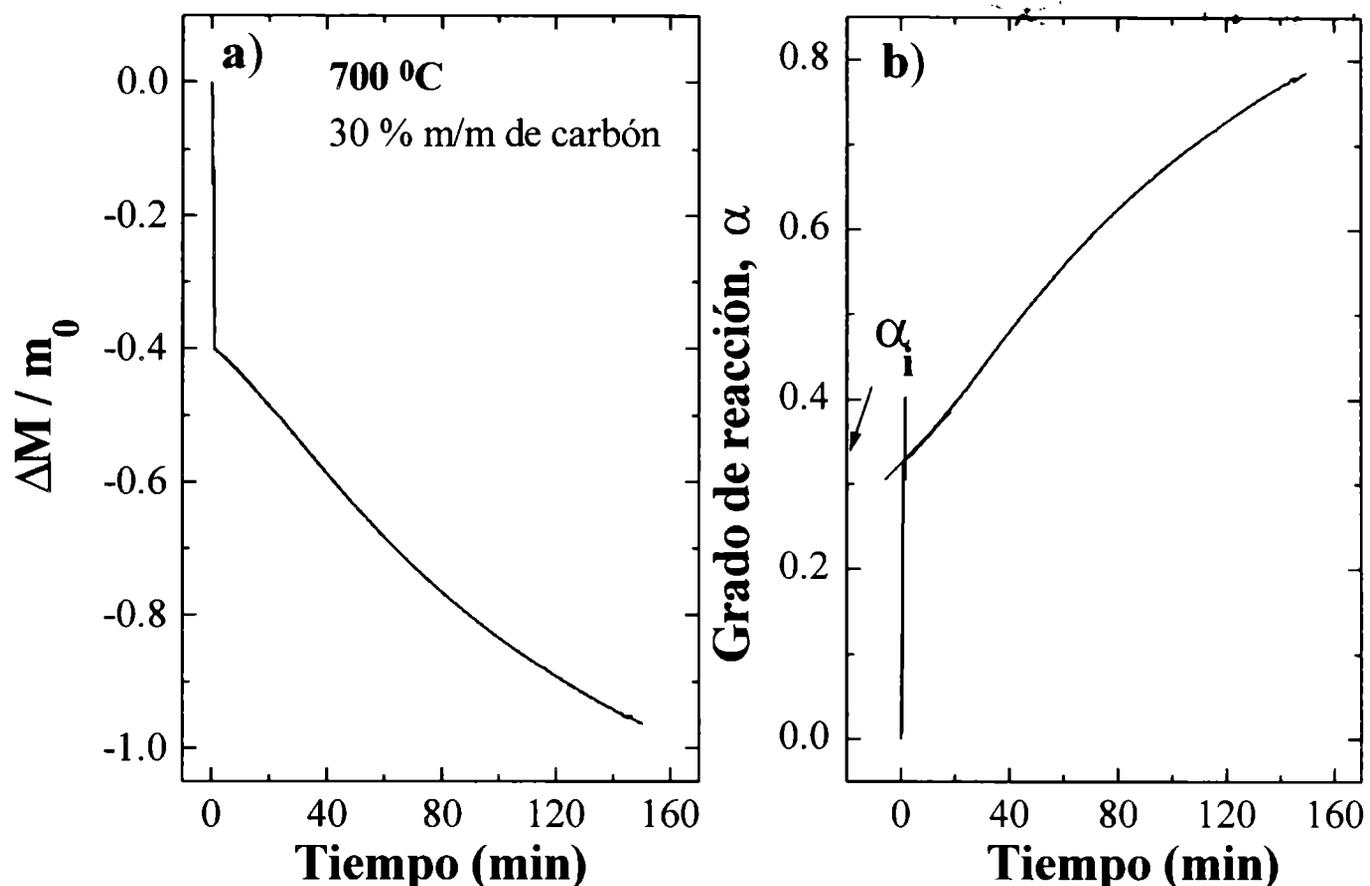


Figura 8.3: a) Cambio de masa relativo durante una carbocloración de Fe_2O_3 a $700\text{ }^\circ\text{C}$. ΔM es el cambio de masa total y m_0 es la masa inicial de óxido. La cantidad inicial de carbono fue 30 % m/m. b) Grado de reacción en función del tiempo correspondiente al experimento de la Figura 8.3a.

La curva de la Figura 8.3a exhibe dos zonas bien diferenciadas. En los primeros instantes se produce un rápido descenso de masa seguido luego por una pérdida de masa a una velocidad dos órdenes de magnitud menor. Estas dos porciones sucesivas de la curva las denominaremos *estado rápido* y *estado lento*. Este comportamiento es análogo al correspondiente a la carbocloración de ZrO_2 (§1.2.4) [27] y a la carbocloración de TiO_2 (§1.2.4) [28].

Las ecuaciones (8.14) y (8.15) permiten pasar de la representación de cambio de masa relativo en función del tiempo a una curva de grado de reacción en función del tiempo. Así la curva de la Figura 8.3a se transforma en la de la Figura 8.3b. Esta última representación la utilizaremos para establecer las magnitudes asociadas a cada estado. En la Figura 8.3b se define el grado de reacción asociado al estado rápido (α_i) como la ordenada correspondiente a la

intersección de las extrapolaciones lineales de ambos estados en la proximidad del cambio de una a otra (en este caso $\alpha_1 = 0,323$).

A partir de los resultados preliminares, el objetivo del presente capítulo se centrará en dos aspectos más específicos. Por un lado, la observación del estado rápido y lento en la carbocloración de Fe_2O_3 (Figura 8.3a), hace necesario estudiar las características fisicoquímicas particulares que justifican estos diferentes comportamientos cinético-químicos. Por otro, del análisis de la Figura 8.2 se concluye que la cloración y la carbocloración de Fe_2O_3 ocurren simultáneamente a temperaturas mayores que $600\text{ }^\circ\text{C}$. Teniendo en cuenta que el propósito final es dilucidar el mecanismo de la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, es necesario determinar la contribución de la cloración directa y de la carbocloración de hematita y su relación con los denominadas estados rápido y lento.

Con este objetivo global, se realizará la caracterización de ambos estados y los resultados serán interpretados en relación a las conclusiones extraídas de la carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28]. La analogía entre la Figura 8.3a y los comportamientos observados durante la carbocloración de ZrO_2 [27] y TiO_2 [28] (§1.2.4), sugiere los siguientes paralelismos entre la carbocloración de Fe_2O_3 y la carbocloración de ZrO_2 y TiO_2 .

Estado rápido (Fe_2O_3) ↔ Etapa inicial (TiO_2) ↔ Etapa rápida (ZrO_2)

Estado lento (Fe_2O_3) ↔ Etapa final (TiO_2) ↔ Etapa lenta (ZrO_2)

8.2.2 EL ESTADO RAPIDO

La caracterización del estado rápido se realizará mediante el estudio del efecto de las variables experimentales sobre las magnitudes v_i y α_i , conjuntamente con la evolución morfológica de los sólidos a partir de observaciones de SEM. Las variables experimentales elegidas son: el porcentaje de carbono en las mezclas con Fe_2O_3 , temperatura y geometría del crisol. La elección de estas variables está asociada con el rol del carbono en las reacciones de carbocloración. En la literatura [10-12,30,36,37,50,171] se ha sugerido además del efecto termodinámico del carbono, un efecto de tipo cinético (Capítulo 1). Este efecto podría evidenciarse cambiando el contenido relativo de carbono en la mezcla sólida de partida, y modificando el tiempo de residencia de los intermediarios gaseosos (el cambio de la geometría del crisol afecta la profundidad del lecho sólido).

8.2.2.1 Influencia de la temperatura y el porcentaje de carbono

La Figura 8.4 muestra el efecto de la temperatura sobre los primeros segundos de la carbocloración de Fe_2O_3 para muestras de 10 mg (M3, §2.3). Las restantes condiciones experimentales son caudal $(\text{Ar}-\text{Cl}_2)= 7,9 \text{ l/h}$ y $p(\text{Cl}_2)= 35,5 \text{ kPa}$. El tiempo $t=0$ corresponde al instante en el que comienza la interacción del $\text{Cl}_2(\text{g})$ con el sólido [27]. Para temperaturas mayores a $440 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa el comportamiento previamente ejemplificado en la Figura 8.3. A medida que disminuye la temperatura predomina mayoritariamente la ganancia de masa.

En la Figura 8.4 se puede apreciar que el estado rápido, una vez transcurridos los primeros segundos y previo a los instantes de transición al estado lento, puede aproximarse a una línea recta. De esta manera, el estado rápido puede caracterizarse por una velocidad v_i constante. La Tabla 8.2 contiene los valores de velocidad y grado de reacción para los experimentos representados en la Figura 8.4.

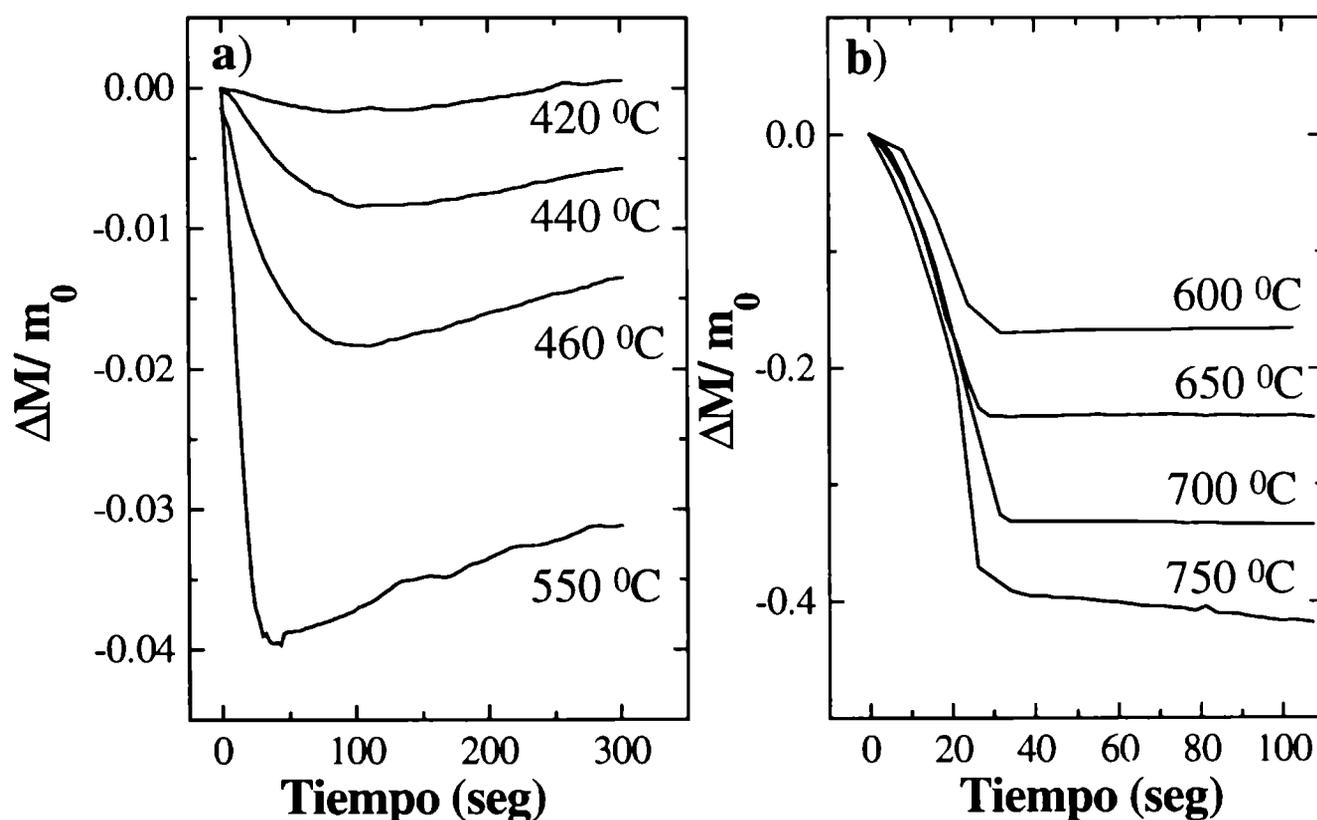


Figura 8.4: Efecto de la temperatura sobre la carbocloración de Fe_2O_3 para muestras con 30 % de C (M3, §2.3).

Para comprender estos resultados, primero es necesario analizar el origen de la ganancia de masa observada a bajas temperaturas ($\approx 420 \text{ }^\circ\text{C}$): si bien la interacción $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C-Cl}_2$, tal como está representada mediante la ecuación (8.1 , 8.3), lleva asociada una pérdida de masa, la interacción C-Cl_2 manifiesta una ganancia de masa (ver capítulo 1 y Figura 8.2, curva “a”). En lo siguiente nos referiremos a la interacción C-Cl_2 como “adsorción” de Cl_2 sobre carbono o “quimisorción”,

aunque debemos tener presente, como mencionamos en el capítulo 1, que no se trata de un fenómeno de adsorción simple. Para la carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28] se observó que la ganancia de masa debida a la interacción C- Cl_2 se superpone con la pérdida de masa debida a la reacción de carbocloración. En la Figura 8.4a se muestran los datos experimentales obtenidos en los primeros segundos de reacción a bajas temperaturas (440-550 °C). Puede observarse que, luego del estado rápido donde predomina la pérdida de masa, la velocidad de aumento de masa es mayor a mayor temperatura, lo cual está de acuerdo con el comportamiento asociado a la interacción C- Cl_2 [27]. Supondremos, entonces, que al igual que para el ZrO_2 y el TiO_2 la carbocloración de Fe_2O_3 deberá verse afectada por este tipo de interacción. El mismo resultado puede inferirse por observación de la Figura 8.2, curva “a” y “c”. Esto permite interpretar los resultados presentados en la Figuras 8.3 y 8.4. El cambio de masa global resulta de las contribuciones de los dos fenómenos mencionados. La disminución de α_i con el descenso de la temperatura se debe a la disminución de la reactividad del Fe_2O_3 a la carbocloración, de manera que es razonable que a determinada temperatura pueda predominar como efecto neto un aumento de masa debido a la interacción C- Cl_2 .

Tabla 8.2: Características asociadas al estado rápido de carbocloración de Fe_2O_3 (30 % m/m).

Temperatura (°C)	velocidad, v_i (1/s)	grado de reacción, α_i
440	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0,007
460	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,016
550	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,033
600	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,16
650	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,19
700	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,27
750	0,0104	0,32

La simultaneidad de los dos procesos, hace necesario evaluar el grado de interferencia, el cual es función de la importancia relativa de los fenómenos de interacción Fe_2O_3 -C- Cl_2 y C- Cl_2 . Para ello, recurriremos a los resultados conocidos del estudio de la carbocloración de TiO_2 [28], donde se evaluó el grado de interferencia de la interacción C- Cl_2 en la determinación de las características de la etapa inicial y fue posible demostrar que la corrección debida a la adsorción de Cl_2 sobre carbón no suministra nueva información a aquella que se puede evaluar a partir de los resultados no corregidos.

En base a lo dicho, las curvas termogravimétricas que se presentarán a lo largo de este capítulo no estarán corregidas por la interacción C- Cl_2 . Esta decisión requiere una nueva elección para el tiempo $t = 0$. Se toma, por lo tanto, como criterio de elección de tiempo cero, el valor

correspondiente al inicio del descenso de la masa (este criterio es independiente de la presencia o no de un máximo previo).

8.2.2.2 La Energía de activación y el contenido de carbono

Las Figuras 8.5a y b muestran los cambios de masa relativos en función del tiempo para muestras con diferente contenido inicial de carbono y a diferentes temperaturas, los que son representativos del comportamiento general. Se observa (ver también la Tabla 8.3) que tanto la velocidad como el grado de reacción aumentan con el aumento del contenido de carbono en la mezcla sólida. A su vez, para un contenido dado de carbono, el grado de reacción del estado rápido se incrementa con la temperatura, mientras que un aumento de la temperatura provoca un leve ascenso en la velocidad de la reacción (este comportamiento ya fue exhibido en la Figura 8.4b).

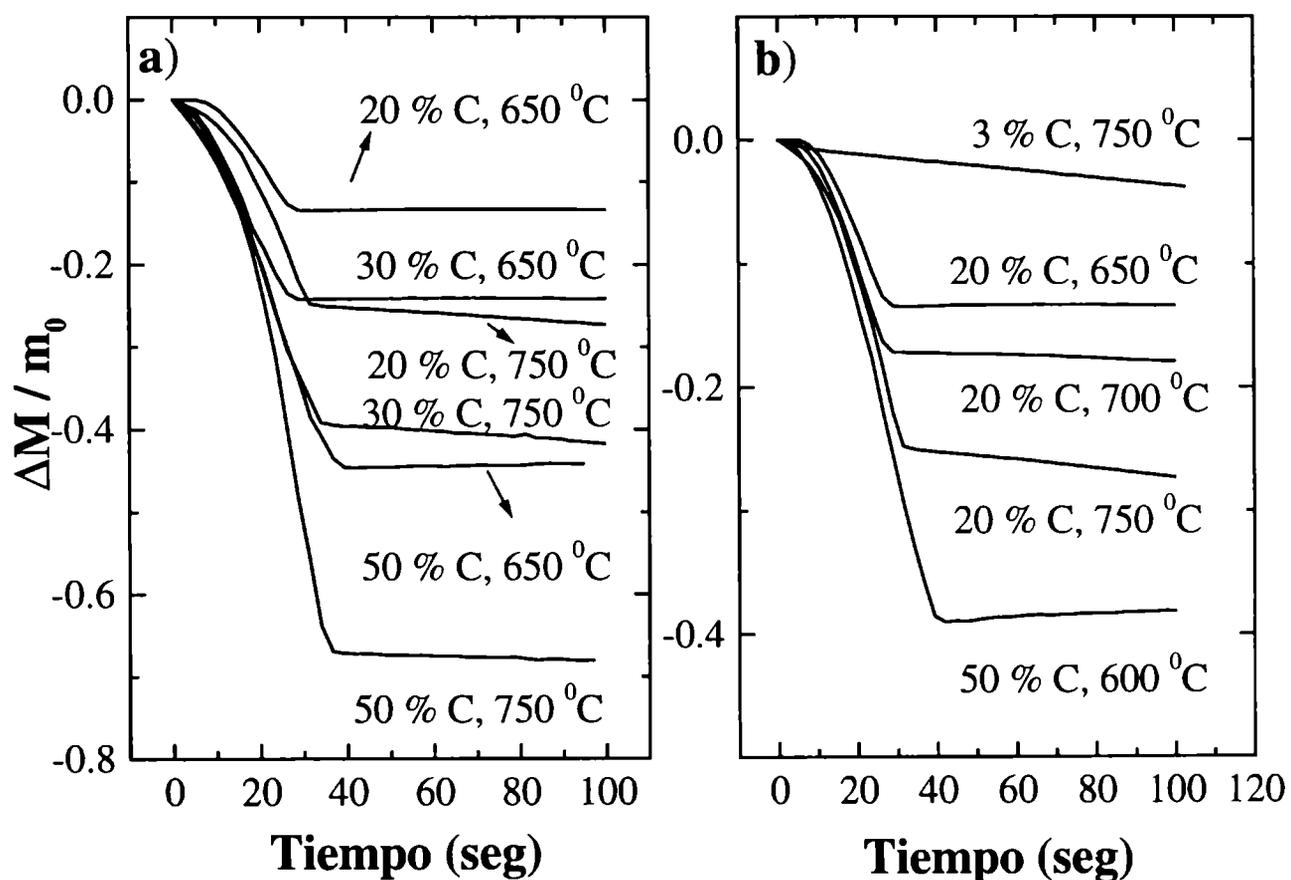


Figura 8.5: Efecto de la temperatura y del porcentaje de carbono sobre la carbocloración de Fe_2O_3 . Los porcentajes se refieren a la proporción en masa inicial de carbono en la mezcla sólida ($M_i = 10$ mg)

El efecto de la temperatura sobre la velocidad del estado rápido puede medirse mediante la estimación de su energía de activación. A partir de la expresión de la velocidad de reacción dada por la ecuación (1.2) (ver capítulo 1), para el caso de velocidad constante, obtenemos, a presión fija

$$v_i = K(T)C \quad (8.17)$$

donde C es una constante. Si reemplazamos la expresión de $K(T)$ (ecuación de Arrhenius) y tomamos logaritmos en ambos miembros resulta

$$\ln v_i = \ln A + \ln C - \frac{Ea}{RT} \quad (8.18)$$

de donde surge que las gráficas de $\ln v_i$ en función de $1/T$ deberían ser líneas rectas de pendiente Ea/R .

La Tabla 8.3 contiene una recopilación de resultados de experimentos realizados a diferentes temperaturas y porcentajes de carbono, presión parcial de Cl_2 constante e igual a 35,5 kPa, caudal gaseoso (Ar- Cl_2)= 7,9 l/h y con, aproximadamente, la misma masa total inicial (M_i). En base a la tabla 8.3 se calculan los valores de $\ln v_i$ y se presentan graficados versus $1/T$ en la Figura 8.6. En dicha figura se realizó el correspondiente ajuste lineal con el fin de estimar para cada porcentaje de carbono el valor de la energía de activación, de acuerdo con la expresión (8.3 y 8.7). Los valores obtenidos (presentados en la Figura 8.6 junto a cada curva) reflejan que la temperatura tiene poco efecto sobre la velocidad de la carbocloración en el estado rápido, como ya lo habían manifestado las gráficas 8.5a y b.

Tabla 8.3: Velocidad (v_i) y grado de reacción (α_i) de carbocloración de Fe_2O_3 para diferentes porcentajes de carbono y a diferentes temperaturas

% de carbono	M_i (mg)	Temperatura (°C)	v_i (1/s)	α_i
3	9,633	650	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	10,114	700	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
	10,054	750	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
20	10,051	650	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,11
	9,965	700	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,14
	10,076	750	$8,8 \cdot 10^{-3}$	0,21
30	10,006	600	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,16
	9,998	650	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,19
	10,036	700	$8,6 \cdot 10^{-3}$	0,27
	10,048	750	0,0104	0,32
	9,975	850	0,0100	0,38
	9,972	950	0,0102	0,68
50	10,117	600	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,28
	10,113	650	0,0117	0,33
	9,984	700	0,0125	0,3
	10,015	750	0,0179	0,52

El valor de la energía de activación para altos porcentajes de carbono (20-50 %), está comprendido entre 31 a 36 kJ/mol, mientras que para las mediciones con bajo porcentaje de carbono (3 %) es de 120 kJ/mol. Por lo tanto, cuando la carbocloración transcurre en presencia de altos contenidos de carbono, el proceso rápido deberá tener un aporte difusional importante ya que la magnitud de la E_a obtenida es inferior a los valores típicos de procesos puramente químicos.

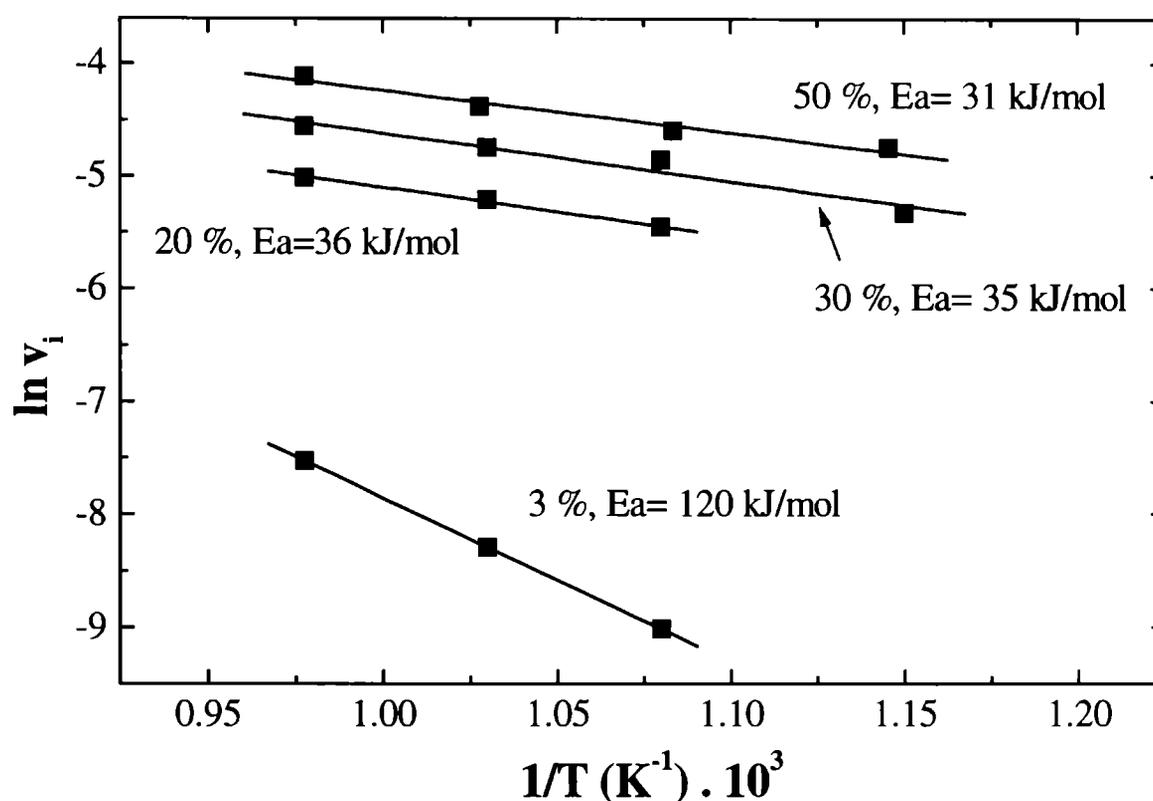


Figura 8.6: Estimación de la energía de activación del proceso rápido para diferentes %C en la mezcla sólida original (caudal gaseoso 7,9 l/h y $p(\text{Cl}_2) = 35,5$ kPa).

A modo de resumen, las tendencias observadas respecto del efecto de la temperatura y el contenido de carbono sobre el grado de reacción y la velocidad del estado rápido son:

- Para una dada temperatura, un aumento del porcentaje de carbono provoca el aumento de la velocidad (Figura 8.6) y el aumento del grado de reacción (Figuras 8.5a y b).
- Para un porcentaje de carbono fijo, el aumento de la temperatura ocasiona un leve aumento de la velocidad de reacción (Figura 8.6) y del grado de reacción (Figuras 8.4 y 8.5, Tabla 8.3).

8.2.2.3 Contribución de los fenómenos difusionales a los procesos controlantes

Con el propósito de comparar la reactividad del Fe_2O_3 con la del TiO_2 durante la carbocloración, se realizaron algunas mediciones complementarias. En la Figura 8.7 se presenta la

gráfica de $\ln v_i$ versus $1/T$, para las muestras M3 (§2.3) empleando dos caudales diferentes: 2,1 l/h y 7,9 l/h. La E_a obtenida para los respectivos caudales son 1,5 kJ/mol y 35 kJ/mol, en el intervalo de temperatura entre 600-750 °C. Para 7,9 l/h y temperaturas entre 750-950 °C, E_a es 1,3 kJ/mol. Teniendo en cuenta que la E_a para la etapa inicial de carbocloración del TiO_2 con 30 %m/m de carbono es ~6,3 kJ/mol, para un caudal de 2,1 l/h y temperaturas entre 650-950 °C [28], dos diferentes observaciones importantes pueden realizarse a partir de los resultados mostrados en la Figura 8.7. Las mismas serán analizadas en detalle a continuación.

1) El valor de E_a para la etapa inicial de carbocloración del TiO_2 (~6,3 kJ/mol) es superior al obtenido durante la carbocloración de Fe_2O_3 (1,5 kJ/mol) entre 600-750 °C. Esto significa que para el Fe_2O_3 la contribución de la componente química es muy inferior a la difusional (ver Figura 1.8). Teniendo en cuenta la similitud entre las características morfológicas de los dos óxidos (capítulo 2), podemos suponer iguales condiciones para la difusión gaseosa en el interior del sólido. De este modo, y en base a los razonamientos vinculados con la Figura 1.8, el comportamiento del Fe_2O_3 se corresponde con una mayor reactividad intrínseca del sólido, lo cual ya fue puesto de manifiesto en base a otras observaciones (§3.3.1 y §4.2.3.3).

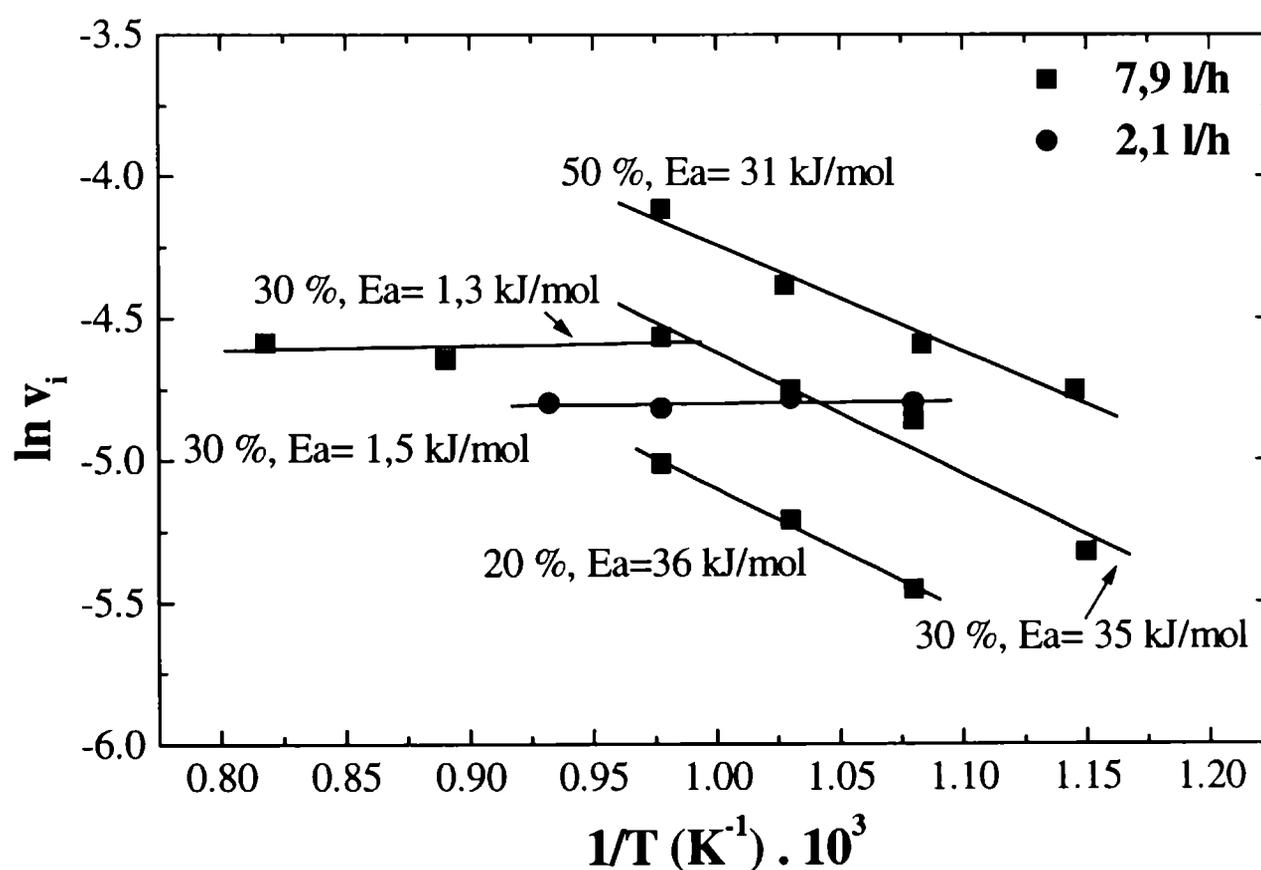


Figura 8.7: Estimación de la energía de activación del estado rápido para diferentes 30%C en la mezcla sólida original ($p(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ kPa}$, caudal gaseoso 7,9 l/h y 2,1 l/h).

La disminución de la resistencia química para el Fe_2O_3 en relación al TiO_2 puede interpretarse de la siguiente forma: si la reactividad intrínseca de la muestra sólida, en igualdad de condiciones experimentales, es mayor en la carbocloración del Fe_2O_3 que en la del TiO_2 , esto conduce a que el $\text{Cl}_2(\text{g})$ se agote en zonas menos profundas en el primer caso. Es decir, para la carbocloración de Fe_2O_3 , la componente difusional es mayor y el perfil de $p(\text{Cl}_2)$ (capítulo 1, Figura 1.5) tiende, con respecto al TiO_2 , al del caso límite de control difusional en el gas (Figura 1.5).

En relación al ZrO_2 , podemos arribar a iguales conclusiones, ya que fue demostrado en otro estudio [28] que el TiO_2 tiene una mayor reactividad intrínseca respecto del ZrO_2 durante la carbocloración.

Esta visión del perfil de $p(\text{Cl}_2)$ dentro de la muestra, nos permite explicar el efecto del porcentaje de carbono en la carbocloración de Fe_2O_3 . Dado que en el proceso de interacción entre el carbono y el $\text{Cl}_2(\text{g})$ parte de este último es retenido, el efecto neto de un aumento del porcentaje de carbono, se traduce en un perfil de $p(\text{Cl}_2)$ que disminuye bruscamente, en las cercanías de la superficie del sólido. Entonces, una disminución en las cantidades relativas de carbono produce el mismo efecto que una disminución relativa en la reactividad intrínseca del sólido, por lo que la E_a aparente debe tender a aumentar a medida que disminuye el porcentaje de carbono.

2) a) El valor de E_a para el estado rápido de la carbocloración de Fe_2O_3 en el intervalo de temperatura de 600-750 °C, es afectado por el aumento del caudal gaseoso, siendo 1,5 kJ/mol para 2,1 l/h y 35 kJ/mol para 7,9 l/h.

b) A igual caudal gaseoso (7,9 l/h) la E_a cambia marcadamente con la temperatura, siendo igual a 35 kJ/mol para temperaturas entre 600-750 °C y 1,3 kJ/mol para 750-950 °C.

A continuación analizaremos estos resultados. Admitiendo que la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 transcurre de acuerdo a la estequiometría de la ec. (8.3) (cloro en defecto, §8.1), la velocidad de carbocloración experimental a 750 °C es $1,7 \cdot 10^{-7}$ moles Cl_2/seg y $2,1 \cdot 10^{-7}$ moles Cl_2/seg para 2,1 y 7,9 l/h, respectivamente. Mientras que la reactividad del sólido y las condiciones para la difusión del gas en los poros de la muestra son constantes, el incremento de la velocidad de reacción con el caudal gaseoso es una evidencia de la influencia de la transferencia de masa en el gas sobre la velocidad de reacción, siendo probable que exista agotamiento del reactivo gaseoso. Esto puede ser corroborado por comparación de los valores de velocidad de reacción con los correspondientes a la velocidad de transferencia molar de cloro (moles/seg) calculados

previamente (ver capítulo 3, §3.3.1). A partir de la Tabla 3.2 (capítulo 3), y teniendo en cuenta que la velocidad de transferencia molar de cloro calculada empleando la ec. (3.14) es por lo menos un orden menor (§3.3.1), los valores de velocidad de reacción son aproximadamente del mismo orden de magnitud que los valores de velocidad de transferencia de masa (dentro del error experimental). Además, a medida que la temperatura aumenta (a partir de 750 °C y para 30 % de C, Figura 8.7), la velocidad experimental es aproximadamente constante. Debido a que el coeficiente de transferencia de masa es prácticamente independiente de la temperatura mientras que la velocidad de reacción química depende de esta exponencialmente, la constancia de la velocidad de reacción significa que el sistema está bajo control difusional en la fase gaseosa. Por lo tanto, la velocidad de carbocloración es dependiente de la cantidad de cloro que arriba hasta la muestra.

Para temperaturas inferiores a 750 °C y para menores porcentajes de carbono, la velocidad de reacción experimental es menor. Por ejemplo, en la tabla 8.3 se ve que para 3 % de carbono las velocidades llegan a ser hasta dos órdenes de magnitud menor que las correspondientes a 30 % de carbono. Teniendo en cuenta, como ya mencionamos, que el coeficiente de transferencia no es muy sensible a cambios de temperatura, significa que en estos casos el sistema estará fuera de control difusional en la fase gaseosa.

Como conclusión podemos decir que el estado rápido de la carbocloración de Fe_2O_3 para temperaturas bajas (600-750 °C) y porcentajes de carbono 20-50% se halla bajo control difusional en la fase gaseosa. A menores porcentajes de carbono la difusión interna es más importante, aumentando también la resistencia de naturaleza química. Para temperaturas mayores a 750 °C y 30 % de carbono la reacción transcurre bajo control difusional en la fase gaseosa.

8.2.2.4 Efecto del tamaño de la muestra

En la Figura 8.8 se muestra el comportamiento en los primeros 100 segundos para experimentos termogravimétricos de carbocloración de Fe_2O_3 , realizados a 750 °C y para diferentes masas totales iniciales (M_i), con un 30 % de carbono. En esta figura observamos que la velocidad de reacción aumenta con el aumento de M_i y que el grado de reacción (α_1) aumenta con M_i .

El comportamiento teórico esperado para un proceso afectado por la difusión del gas en los poros de la muestra corresponde a un aumento de la velocidad de la reacción al disminuir la masa.

En ciertas condiciones experimentales, que en general involucran masas pequeñas, la velocidad puede ser independiente de la masa y alcanza un valor constante, tal que el proceso, en dichas condiciones, no está afectado por la resistencia interna a la difusión. En nuestros experimentos, al igual que durante la carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28], se observó un aumento de la velocidad con el aumento del tamaño de la muestra. Este es un resultado anómalo y puede ser considerado como el indicio de un fenómeno más complejo que no ha sido encarado como parte de este trabajo, pero que se conoce en detalle en la carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28].

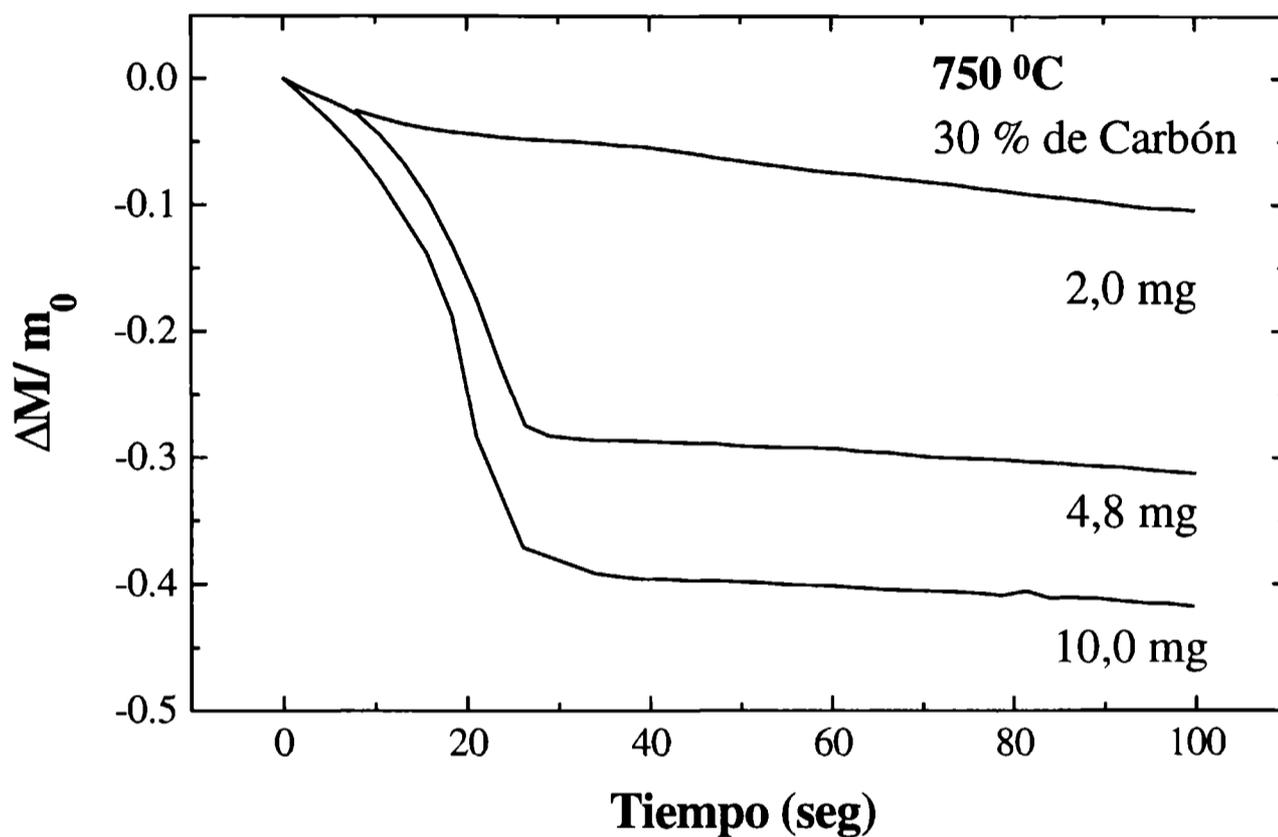


Figura 8.8: Efecto de la masa total de muestra, M_0 , sobre la velocidad de reacción del estado rápido.

El efecto del tamaño de la muestra sobre el grado de reacción inicial de la carbocloración de Fe_2O_3 también fue observado para la etapa rápida (capítulo 1) en la carbocloración de ZrO_2 [27] y la etapa inicial de TiO_2 [28]. Las investigaciones realizadas sobre la carbocloración de ZrO_2 [27] permitieron mostrar que la reacción transcurre con la participación de átomos de cloro y HCl como intermediarios gaseosos (§1.2.4). En particular, la presencia de HCl como intermediario de la reacción durante la etapa rápida, permitió explicar el comportamiento inédito del tamaño de muestra sobre el grado de reacción [27], el cual fue asociado a un mayor tiempo de residencia del intermediario reactivo a mayor profundidad de lecho sólido. Teniendo en cuenta que en el presente trabajo se utilizó el mismo carbono que en el estudio de la carbocloración de ZrO_2 [27], y que la formación de intermediarios reactivos involucra la interacción cloro-carbono, es razonable suponer la formación de HCl como intermediario de reacción durante la carbocloración de Fe_2O_3 . De esta

forma, la interpretación del efecto del tamaño de muestra sobre el grado de reacción del estado rápido está asociado a un aumento del tiempo de residencia del intermediario reactivo en el lecho sólido.

Con el fin de sintetizar la información presentada, se incluye a continuación la Tabla 8.4, en la que figuran los efectos generales observados de las variables experimentales sobre la velocidad y grado de reacción del estado rápido.

Tabla 8.4: Efecto de las variables experimentales sobre v_i y α_i , durante el estado rápido.

variable	velocidad (v_i)	grado de reacción (α_i)
aumento de T	aumento (leve)	aumento
aumento del % de C	aumento	aumento
aumento de M_i	aumento	aumento

8.2.2.5 Efecto de la geometría de la muestra sobre el estado rápido

La Figura 8.9 muestra el efecto de la temperatura y del porcentaje de carbono sobre la carbocloración de Fe_2O_3 , para muestras de 10 mg de masa total. Las restantes condiciones experimentales son: caudal gaseoso (Ar-Cl_2)= 7,9 l/h y $P(\text{Cl}_2)$ = 35 kPa. Se observa que la velocidad de reacción en el estado rápido aumenta con el contenido de carbono en la mezcla sólida. Además, para un porcentaje fijo de carbono, el grado de reacción del estado rápido aumenta con la temperatura. Este comportamiento coincide con el observado previamente durante la carbocloración de Fe_2O_3 , cuando la mezcla sólida está contenida dentro del crisol semiesférico (Figuras 8.4 y 8.5). Sin embargo, para las muestras contenidas dentro del crisol plano, la reacción transcurre a través de un único proceso, que será asociado al estado lento.

En la Tabla 8.5 se presenta el grado de reacción α_i alcanzado en los experimentos realizados utilizando el crisol plano y el crisol semiesférico. Es evidente que el grado de reacción alcanzado durante el proceso rápido empleando el crisol plano es marcadamente menor. El origen de esta disminución del grado de reacción con el cambio de crisol puede ser explicado en base a que, para una determinada masa, el crisol semiesférico proporciona una mayor profundidad de lecho reactivo que el crisol plano. Por lo tanto, en cada caso, el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos formados a partir de la interacción C-Cl (§8.2.2.4) es diferente. Por ejemplo, en la Figura 8.10 se esquematizan dos muestras sólidas 1 y 2, de igual masa (M_i) contenidas en el crisol plano y semiesférico, respectivamente. La muestra 1 posee una profundidad

L menor que la correspondiente a la muestra 2. De esta forma el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos será mayor en la muestra 2 y por lo tanto, será mayor el grado de reacción alcanzado en el estado rápido.

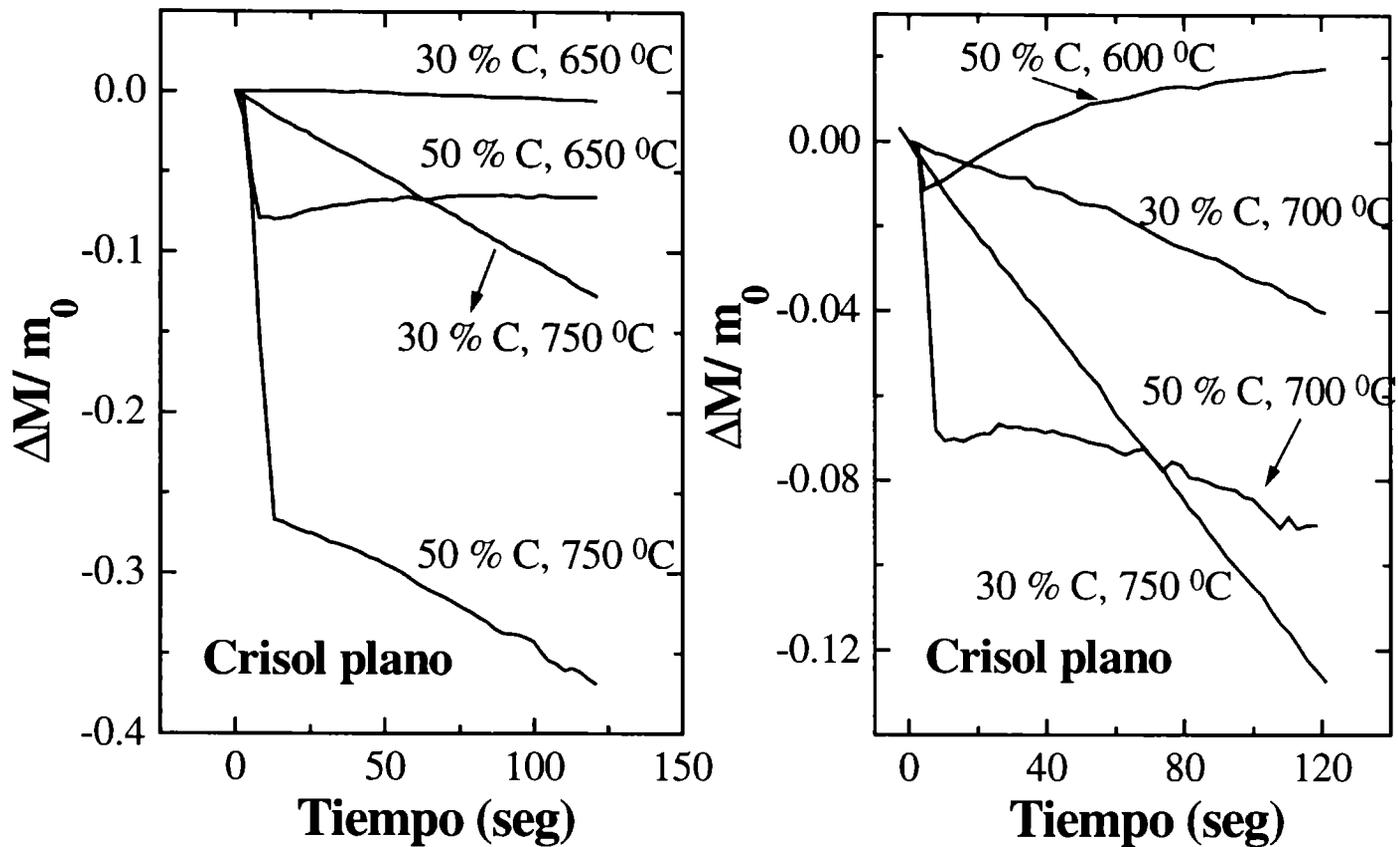


Figura 8.9: Efecto de la temperatura y del porcentaje de carbono sobre la carbocloración de Fe_2O_3 . El crisol empleado es de geometría plana.

Tabla 8.5: Grado de reacción (α_1) alcanzado durante el estado rápido de la carbocloración de Fe_2O_3 para diferentes crisoles

Geometría del crisol	M_i (mg)	Temperatura (°C)	α_1
plano	10,015	600	$9 \cdot 10^{-3}$
	10,031	650	0,07
	9,983	700	0,06
	10,053	750	0,22
semiesférico	10,117	600	0,28
	10,113	650	0,3
	9,984	700	0,33
	10,015	750	0,52

Por otro lado, el efecto sobre la velocidad de reacción al cambiar la geometría del crisol para una masa constante, no puede establecerse *a priori*. Cada crisol poseerá un comportamiento

propio de velocidad en función de la masa total de la muestra, debido a las diferentes relaciones entre M_i y L .

$$M_1 = M_2$$

$$L_1 < L_2$$

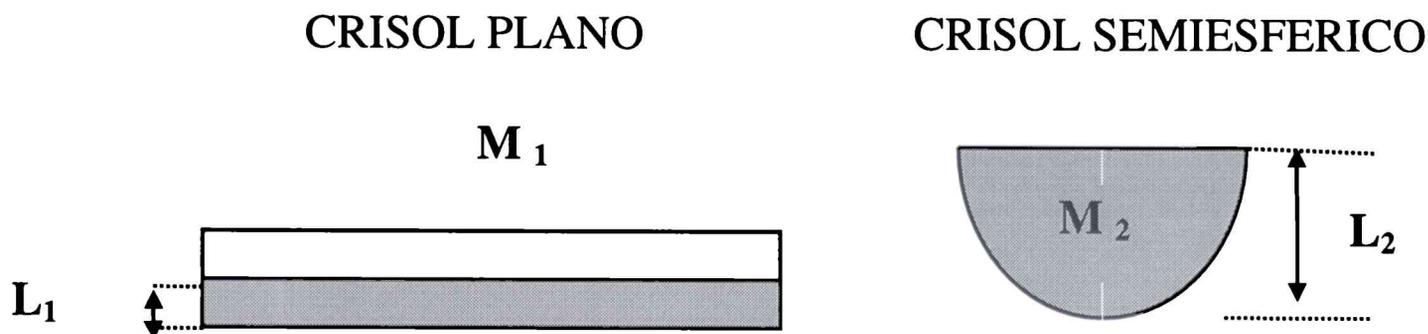


Figura 8.10: Efecto de la dimensión del crisol sobre la profundidad del sólido L .

8.2.3 EL ESTADO LENTO

Como ya hemos mencionado, el estado rápido está asociado a la reacción de carbocloración y no fue observado un comportamiento análogo durante la cloración de Fe_2O_3 (ver capítulo 3). Sin embargo, considerando que la carbocloración de Fe_2O_3 involucra carbocloración y cloración de Fe_2O_3 (8.1), durante el estado lento ocurre simultáneamente la carbocloración con la cloración de Fe_2O_3 (ver §8.2.1).

Los resultados experimentales obtenidos en relación al estado rápido permitieron establecer que la resistencia asociada a la transferencia del cloro en el gas afecta la velocidad de reacción. Este efecto es aún más importante a elevadas temperaturas. En base a esto, el estudio de la cinética del estado lento se realizará a temperaturas entre 600-750 °C con el propósito de determinar la contribución de los diferentes procesos (difusión del gas y reacción química) sobre la velocidad del proceso.

De la Figura 8.3, presentada previamente, se observa una importante disminución de velocidad de reacción (cerca de dos órdenes) en la transición del estado rápido al estado lento. Considerando que la transferencia de masa en el gas no tiene influencia sobre la velocidad del reacción durante el estado lento, el cambio de velocidad observado sugiere: a) un aumento importante de la resistencia química debido a una disminución de la velocidad de los procesos químicos; b) que la reacción se encuentra bajo control difusional interno y que el gradiente de presión $p(Cl_2)$ no se agota en zonas cercanas a la superficie de la muestra sólida (§8.2.2.3); c) una

combinación de a) y b). Cualquiera de estas opciones implica que la energía de activación del estado lento debería ser mayor que la correspondiente al estado rápido.

Esclarecer la ocurrencia de uno u otro proceso será el objetivo del estudio que se presenta a continuación. Los criterios empleados para el análisis del estado lento son equivalentes a aquellos aplicados para el estudio del estado rápido. No obstante, para el estado lento presentaremos como punto de partida una serie de resultados que muestran el efecto de las variables experimentales sobre la reacción. Los resultados experimentales obtenidos serán interpretados a la luz de las conclusiones obtenidas durante el estudio de la cloración directa de Fe_2O_3 .

8.2.3.1 El efecto de la temperatura y el porcentaje de carbono

En las Figuras 8.11 y 8.12 se muestran los resultados de mediciones termogravimétricas realizadas en el crisol semiesférico, a tiempos largos, para diferentes temperaturas y cuatro porcentajes de carbono. En las Figuras 8.13 y 8.14 se presentan los cambios de masa relativos en función del tiempo para muestras con diferentes porcentajes de carbono, utilizando el crisol plano. Para esta geometría, como fuera tratado previamente (§8.2.2.5), el estado rápido sólo se observa en los experimentos realizados con muestras que contienen 50 % de C (M4, §2.3). Por lo tanto, para contenidos de carbono iguales y menores a 30 % la reacción transcurre a través de un único estado, que asociamos al estado lento debido a la magnitud de la velocidad de reacción.

Una primera observación de las Figuras 8.11 a 8.14 permite extraer alguna conclusión preliminar: la temperatura posee un marcado efecto sobre las velocidades del estado lento, contrariamente a lo que ocurría con el estado rápido. Para medir el efecto de la temperatura sobre el estado lento, calcularemos el valor de velocidad y de energía de activación y lo compararemos con los valores correspondientes a la cloración directa, ya que cloración y carbocloración de Fe_2O_3 ocurren simultáneamente durante el estado lento.

Para determinar la E_a debemos recurrir a la metodología propuesta en el capítulo 1 (§1.1.4). El cálculo se efectúa (ecuación (1.16)) tomando para cada temperatura el tiempo necesario para un determinado grado de reacción, t_α y luego se gráfica $\ln t_\alpha$ vs $1/T$. De la pendiente (positiva) derivada del ajuste lineal de esta última gráfica se extrae E_a en unidades de R .

Sin embargo, algunas características de las curvas asociadas a la ocurrencia del estado rápido ofrecen cierta dificultad para realizar el cálculo de la energía de activación. Discutiremos este aspecto seguidamente.

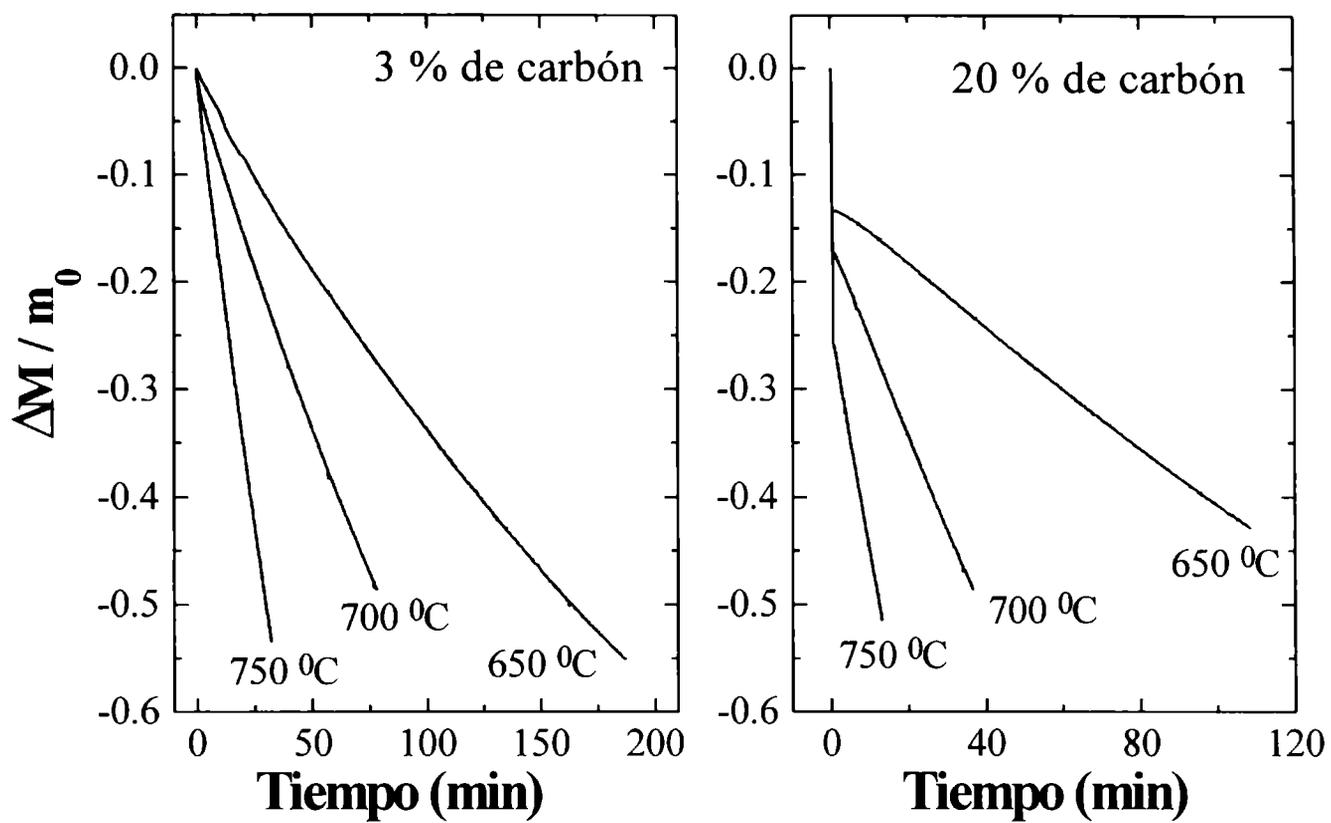


Figura 8.11: Carbocloración a tiempos largos para 3 % y 20 % de carbono a diferentes temperaturas (empleando crisol semiesférico).

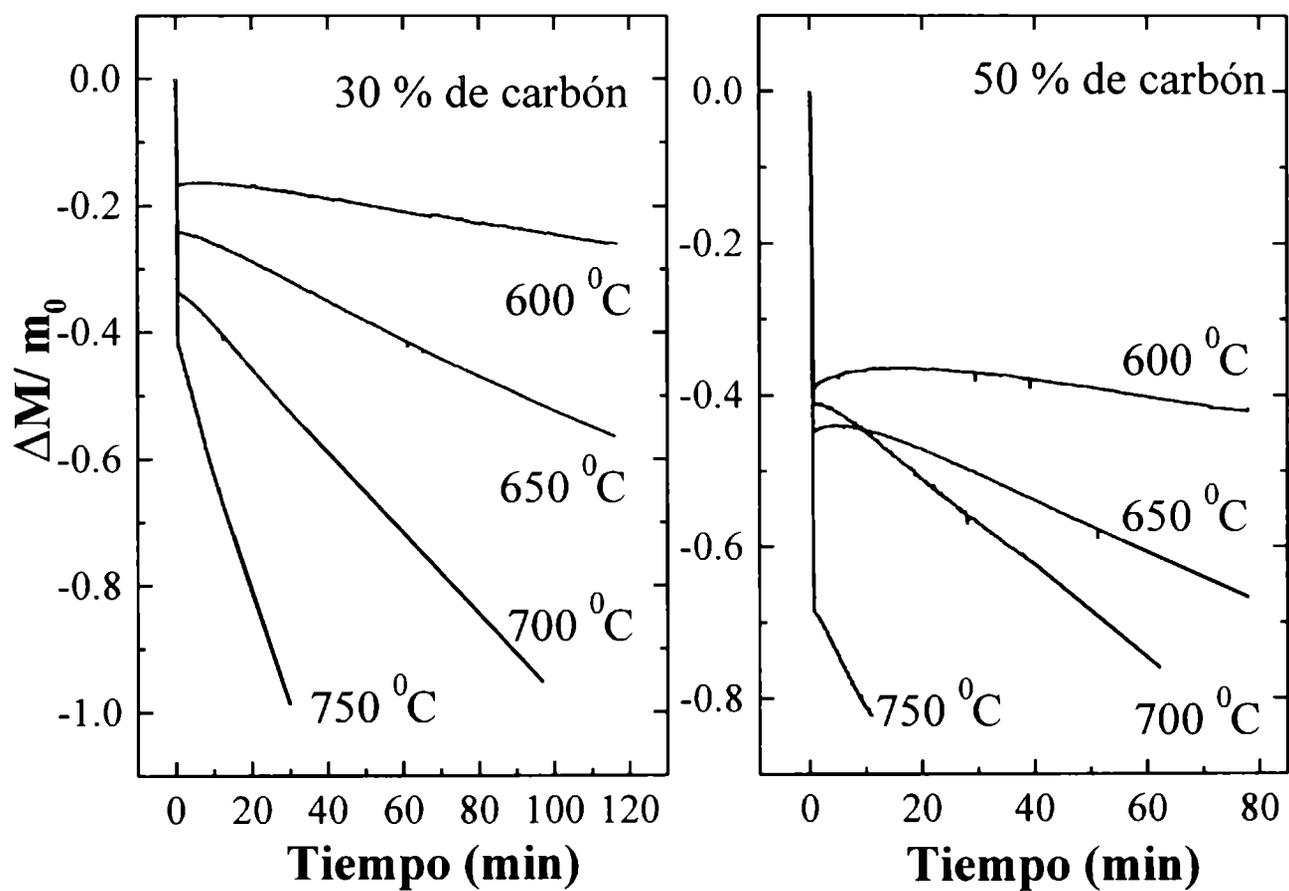


Figura 8.12: Carbocloración a tiempos largos para 30 % y 50 % de carbono a diferentes temperaturas (empleando crisol semiesférico).

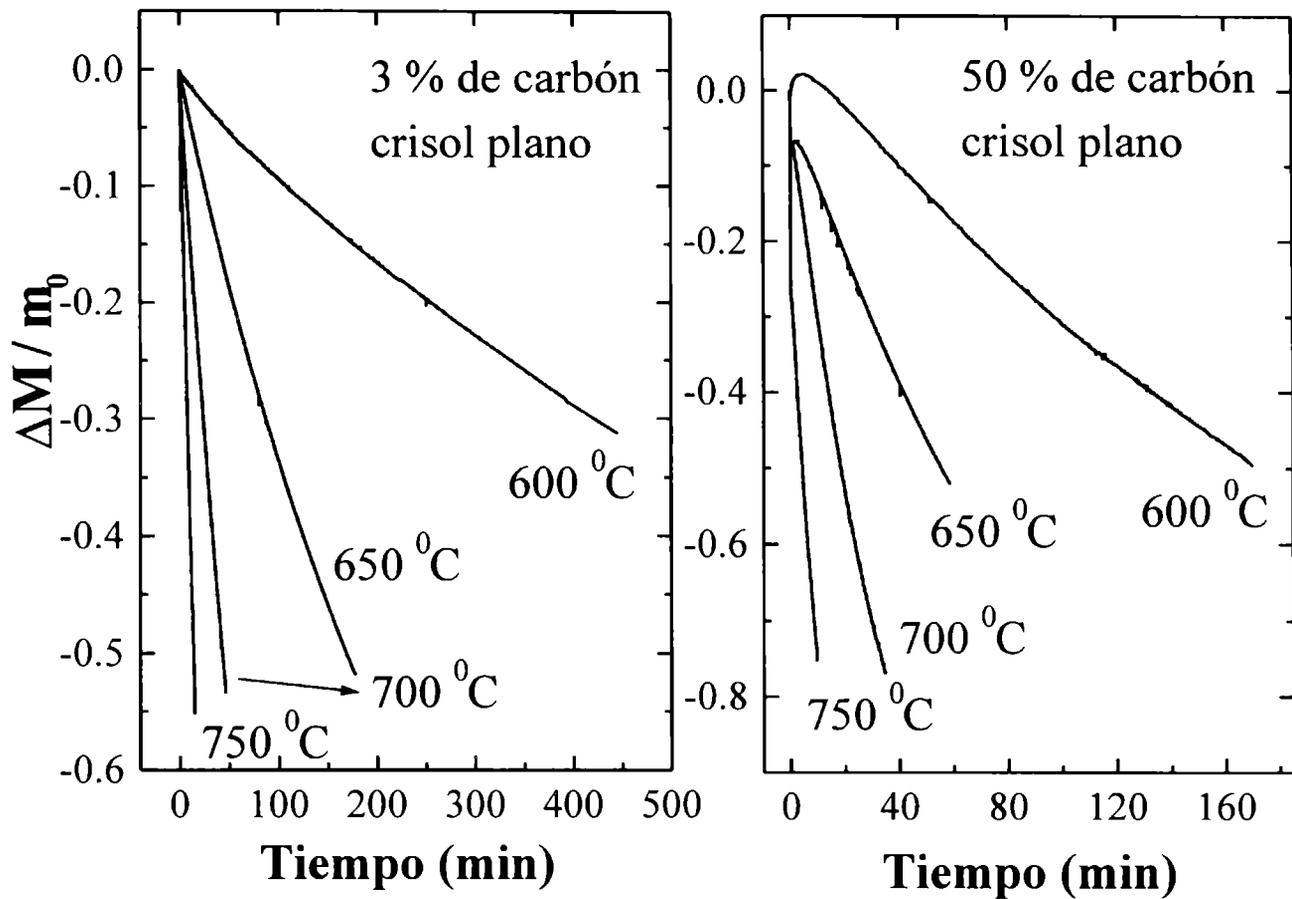


Figura 8.13: Carbocloración a tiempos largos para 3 % y 50% de carbono a diferentes temperaturas (empleando crisol plano).

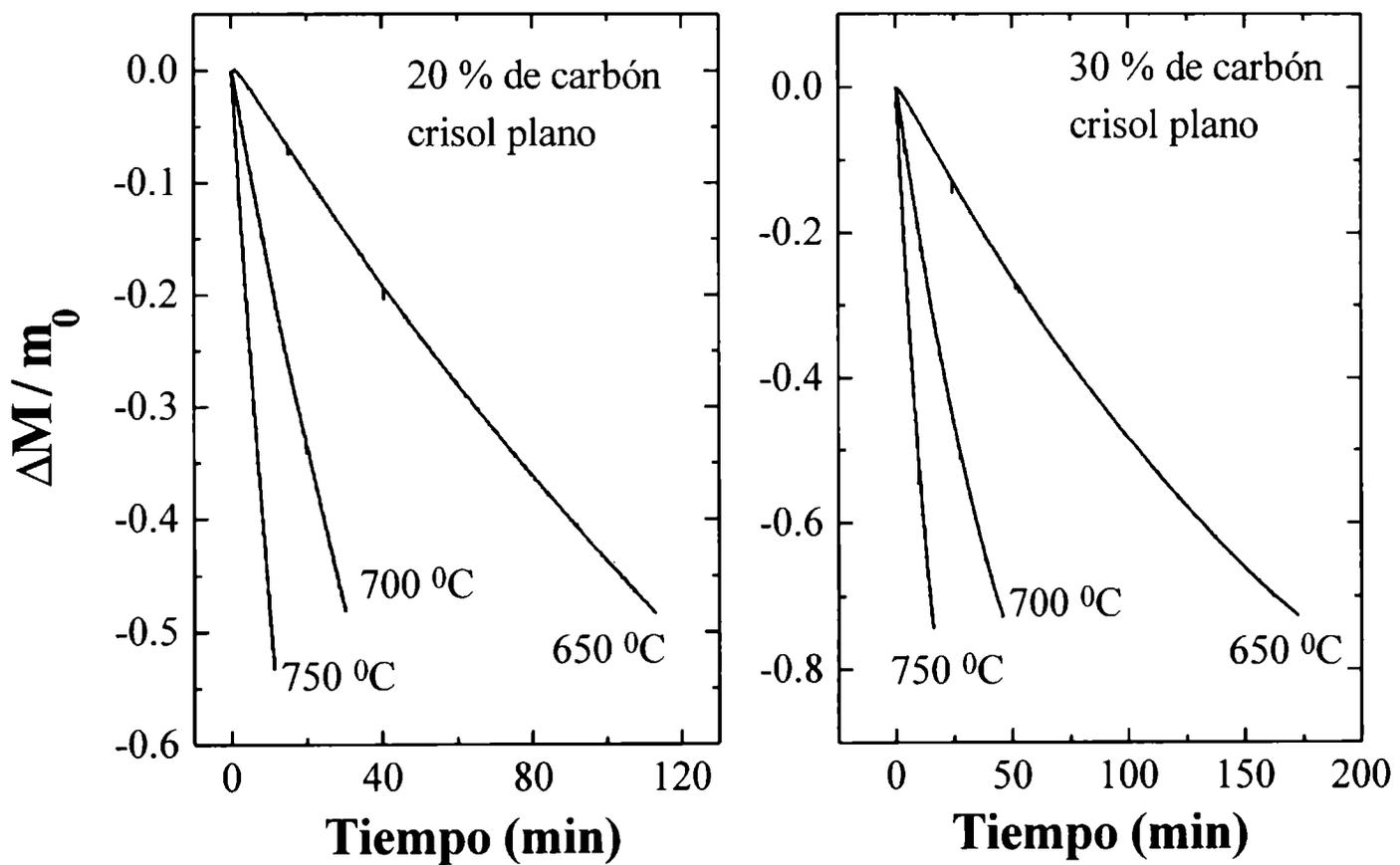


Figura 8.14: Carbocloración a tiempos largos para 20 y 30 % de carbono a diferentes temperaturas (empleando crisol plano).

8.2.3.2 Interferencia del estado rápido para la caracterización del estado lento. Cálculo de la energía de activación para el estado lento.

Para realizar el estudio del estado lento es necesario eliminar o minimizar el posible efecto perturbador del estado rápido. Estos efectos son difíciles de identificar *a priori*. Sin embargo, de las Figuras 8.11 y 8.12 podemos observar una interferencia para el cálculo de E_a , aunque de característica "operativa". Por ejemplo, en la Figura 8.12 (50 %C) debido a que el grado de reacción alcanzado por el estado rápido, α_i , es mayor para 650 °C que para 700 °C, las curvas correspondientes se cruzan. Entonces, para tiempos menores al de la intersección, el cálculo de la energía de activación pierde consistencia, ya que allí $\ln t_\alpha$ disminuye con el aumento de $1/T$. No obstante, está claro en la Figura 8.12 (50% C) que la velocidad de reacción (pendiente $dM/dt \cdot m_0$) a 700 °C es mayor que a 650 °C, por lo que tal inconsistencia es el producto de la combinación entre la interferencia ocasionada por el estado rápido y el método de cálculo.

Por otro lado, en la Figura 8.12, las curvas a 750 °C presentan un grado de reacción α_i mucho mayor que para 600 °C, lo que produce una sobreestimación del valor de E_a cuando se calcula este parámetro por el método descrito en (§1.1.4). Esto es debido a que el corrimiento vertical del estado rápido ocasiona, para un α constante, un aumento en la diferencia de los t_α , en relación al que hubiera habido sin ese corrimiento.

El aumento de α_i con la disminución de temperatura (que está en contradicción con el comportamiento general (Tabla 8.4)), y el aumento desmedido de α_i con el incremento de la temperatura, constituyen dispersiones experimentales difíciles de controlar. Para evitar este tipo de interferencia, es necesario que los α_i sean iguales para todas las temperaturas y para un determinado % de carbono. Una forma de igualar los α_i consiste en intentar llevarlos a cero, es decir, *eliminar el estado rápido*.

De acuerdo a lo expuesto y a fin de poder realizar una estimación, para cada %C, de los valores de las E_a asociados al estado lento de carbocloración adoptamos el siguiente procedimiento de corrección. Cada una de las curvas que presenta el estado rápido, es decir las Figuras 8.11 (20% C), 8.12 y 8.13 (50% C), se regrafican descontando la porción de reacción que ha transcurrido a través de dicho proceso. A modo de ejemplo, las Figuras 8.15a y b representan las curvas resultantes de realizar el procedimiento de corrección descrito a los experimentos con 30 y 50 % de carbono mostrados previamente en la Figura 8.12. En las Figuras 8.15 el cero de grado de reacción, denotado como α , no es real sino que representa el comienzo del estado lento.

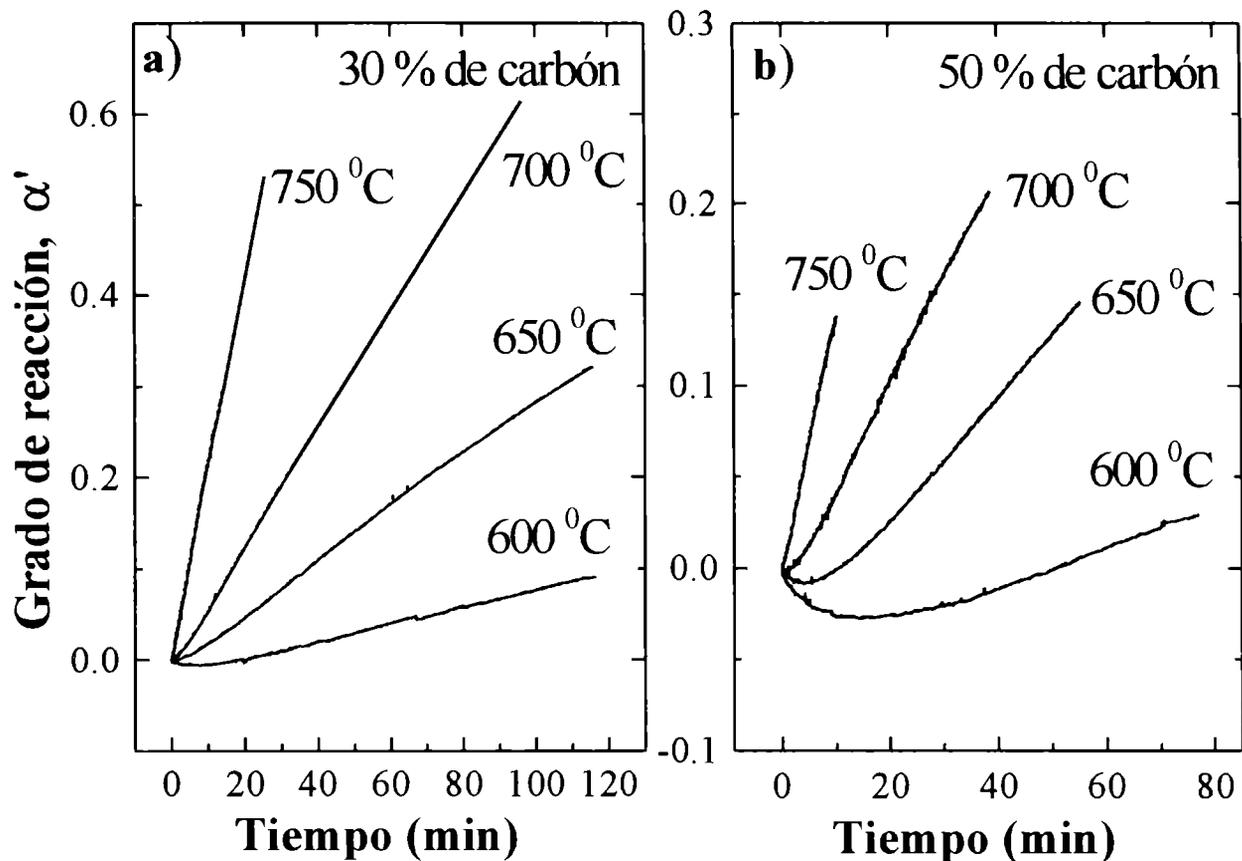


Figura 8.15: Curvas de la Figura 8.12 corregidas para el cálculo de la energía de activación del estado lento (crisol semiesférico).

A partir de las curvas corregidas y mediante el procedimiento indicado, se calcularon las E_a . Las Figuras 8.16 (crisol semiesférico) y 8.17 (crisol plano) muestran los correspondientes gráficos de $\ln t_\alpha$ vs $1/T$, conjuntamente con los valores de E_a calculados. En general, la correlación de los datos experimentales es buena. La magnitud de los valores de las energías de activación son mayores que los valores correspondientes al estado rápido, lo que sugiere *una mayor contribución de los procesos de naturaleza química y/o difusionales* (difusión del gas en el sólido poroso).

Sin embargo, dependiendo de la geometría del crisol empleada, los valores de E_a presentan diferente comportamiento en relación al porcentaje de carbono. Para las mediciones realizadas empleando el crisol semiesférico, la E_a aumenta con la disminución del porcentaje de carbono (Figuras 8.19 a 8.22); mientras que para los experimentos realizados en el crisol plano la E_a aumenta con el incremento del contenido de carbono (Figuras 8.23 a 8.26). Para interpretar estos resultados, analizaremos por separado las mediciones realizadas en el crisol semiesférico respecto de las desarrolladas con el crisol plano. La razón principal del diferente comportamiento observado es la geometría del crisol, que produce por ejemplo, que el estado rápido no esté prácticamente presente en los experimentos realizados en el crisol plano, como fuera destacado previamente (§8.2.2.5).

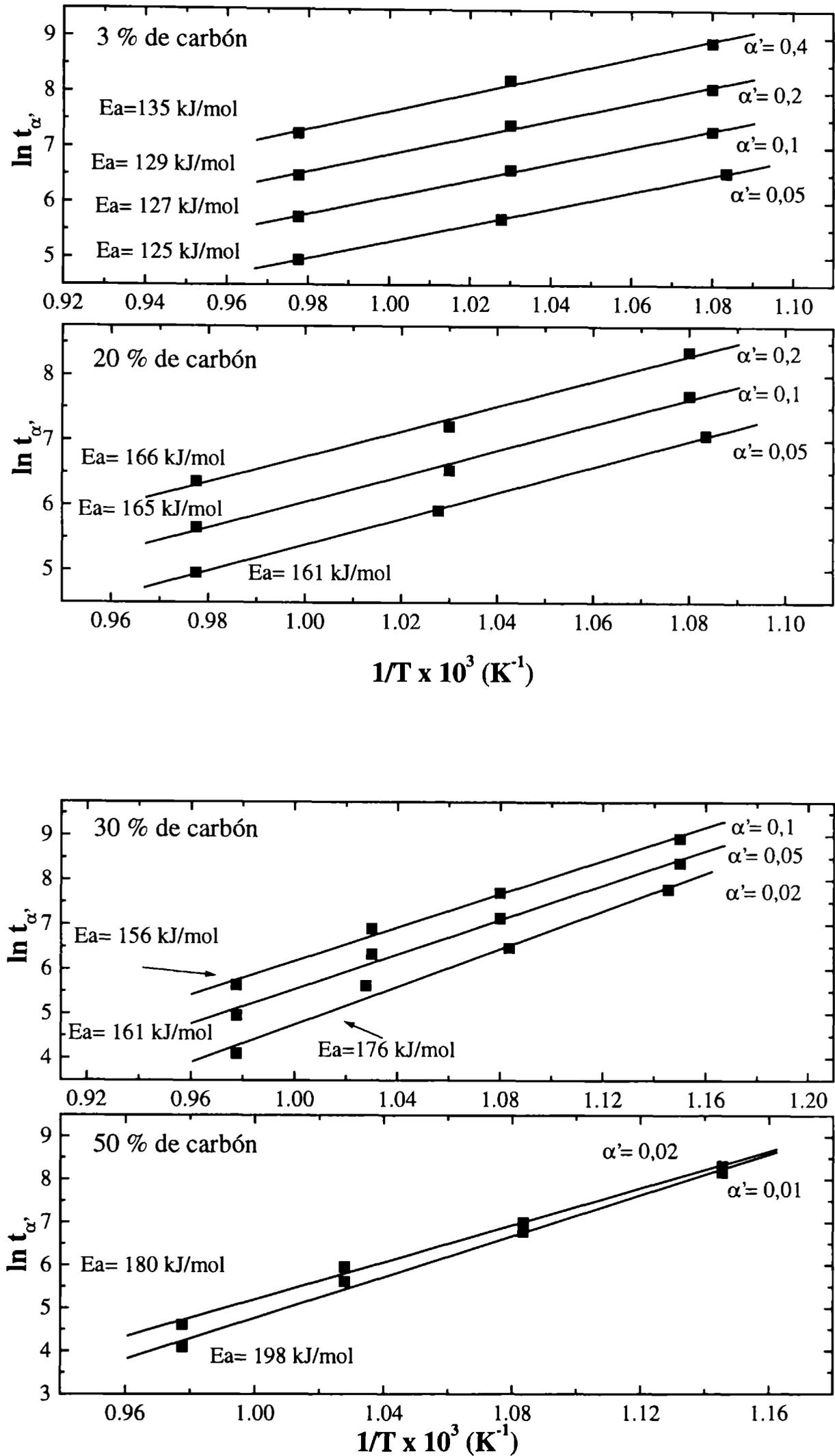


Figura 8.16: Estimación de la energía de activación del estado lento (crisol semiesférico).

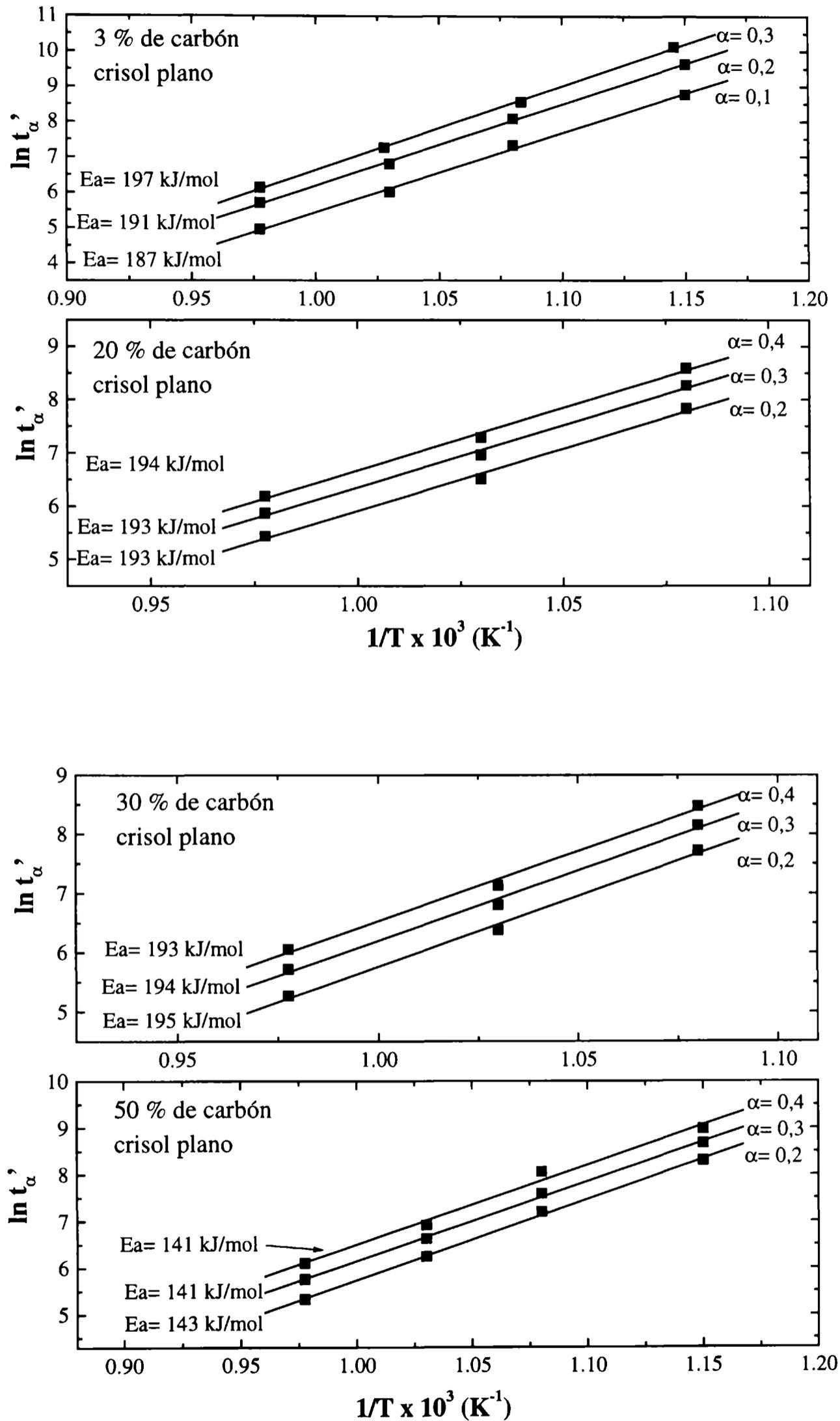


Figura 8.17: Estimación de la energía de activación del estado lento (crisol plano).

8.2.3.3 Análisis de los procesos controlantes en el estado lento

a) Mediciones realizadas empleando el crisol plano

Durante el transcurso del estado lento, la reacción de carbocloración y de cloración de Fe_2O_3 pueden ocurrir simultáneamente, como fuera mostrado en (§8.2.1). Por esta razón, para evaluar el aporte de la carbocloración durante el estado lento y esclarecer la contribución de los procesos controlantes, los valores de velocidad y E_a serán comparados con los de la cloración directa de Fe_2O_3 (§3.3.3). En la Tabla 8.6 se presentan los valores de velocidad y de E_a para la carbocloración y cloración de Fe_2O_3 . Las velocidades de cloración de Fe_2O_3 corresponden a una masa total igual a la masa de óxido presente en las mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ ($M_0 = 10$ mg).

Tabla 8.6: Comparación de los valores de velocidad (1/seg) y E_a de la carbocloración y cloración directa de Fe_2O_3 (crisol plano).

Temperatura (°C)	% m/m de carbono	Carbocloración de Fe_2O_3		Cloración de Fe_2O_3	
		Veloc. (1/seg)	E_a (kJ/mol)	Veloc. (1/seg)	E_a (kJ/mol)
600	3 (M1)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	187-197	$1,1 \cdot 10^{-5}$	200
650		$4,6 \cdot 10^{-5}$		$4,5 \cdot 10^{-5}$	
700		$1,8 \cdot 10^{-4}$		$2,1 \cdot 10^{-4}$	
750		$5,9 \cdot 10^{-4}$		$6,0 \cdot 10^{-5}$	
650	20 (M2)	$7,0 \cdot 10^{-5}$	193-194	$5,6 \cdot 10^{-5}$	200
700		$2,6 \cdot 10^{-4}$		$2,2 \cdot 10^{-4}$	
750		$7,7 \cdot 10^{-4}$		$6,3 \cdot 10^{-4}$	
650	30 (M3)	$7,8 \cdot 10^{-5}$	193-195	$5,4 \cdot 10^{-5}$	200
700		$2,9 \cdot 10^{-4}$		$2,3 \cdot 10^{-4}$	
750		$8,6 \cdot 10^{-4}$		$6,5 \cdot 10^{-4}$	
600	50 (M4)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	141-143	$1,5 \cdot 10^{-5}$	200
650		$1,4 \cdot 10^{-4}$		$6,3 \cdot 10^{-5}$	
700		$4,2 \cdot 10^{-4}$		$2,4 \cdot 10^{-4}$	
750		$9,9 \cdot 10^{-4}$		$6,6 \cdot 10^{-4}$	

A partir de la Tabla 8.6 puede observarse para las muestras con 3% de carbono, que la velocidad de cloración y carbocloración son prácticamente iguales. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de carbono de 20% m/m a 50 % m/m, la velocidad de carbocloración de Fe_2O_3 aumenta notablemente respecto de la velocidad de cloración directa. Por lo tanto, **el aporte de la reacción de carbocloración durante el estado lento comparada con la cloración directa de Fe_2O_3 es de ± 20 % para las muestras con 20 y 30% de carbono, mientras que para las muestras con 50% de carbono, el aumento es de 40 %.**

Este resultado es consistente con los valores de E_a calculados para los diferentes contenidos de carbono. Para las muestras M1 la E_a (y la velocidad de reacción) es aproximadamente igual a la correspondiente a la cloración de Fe_2O_3 . Por lo tanto, teniendo en cuenta que la cloración de Fe_2O_3 ($E_a = 200$ kJ/mol) transcurre bajo control químico (§3.4), la reacción de cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (M1, §2.3) durante el estado lento está controlada por la reacción química. A medida que se incrementa el contenido de carbono en las muestras, la E_a disminuye siendo igual a 141-143 kJ/mol para la carbocloración de Fe_2O_3 con 50 % de C, respecto de 200 kJ/mol para la cloración de Fe_2O_3 . Esta disminución del valor de la E_a se refleja en un importante aumento de velocidad en las muestras con altos contenidos de carbono. Si consideramos que la profundidad de lecho en los diferentes experimentos es aproximadamente constante, lo cual es razonable debido a la geometría plana del crisol y al empleo de masas iguales, podemos asumir que la resistencia a la difusión del gas en los espacios entre las partículas es constante para las muestras con 20 a 50 % de C. Entonces, la disminución en el valor de E_a con el aumento del contenido de C (y el consiguiente aumento de velocidad) está asociado a una disminución de la resistencia química. Es decir, la reacción puede ocurrir a través de una etapa química alternativa que posee una barrera energética menor, y de acuerdo a lo expuesto, esta etapa estaría asociada al mecanismo intrínseco de la carbocloración de Fe_2O_3 .

b) Mediciones realizadas empleando el crisol semiesférico

Con el propósito de cuantificar la participación relativa de la carbocloración respecto de la cloración durante el estado lento y además, determinar los procesos controlantes de la velocidad, compararemos los valores de velocidad y E_a de ambas reacciones. En la Tabla 8.7 se presentan los valores de velocidad (en 1/seg) y de E_a (en kJ/mol) para la carbocloración y cloración de Fe_2O_3 (capítulo 3, §3.3.1). La masa total M_0 de las mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ es igual a 10 mg. La segunda columna representa la masa de hematita, $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, presente al inicio del estado lento.

De la Tabla 8.7 observamos que para la mezcla M1 (§2.3) la velocidad de carbocloración (700 °C) es menor que la de la cloración directa de Fe_2O_3 . Este resultado representa la tendencia general, ya que cuando el porcentaje de carbono aumenta **la velocidad de cloración es mayor que la velocidad de carbocloración durante el estado lento**. Simultáneamente, la E_a obtenida durante el estado lento es menor que la correspondiente a la cloración, y aumenta con el contenido de carbono en las muestras.

Tabla 8.7: Comparación de los valores de velocidad (1/seg) y E_a de la carbocloración y cloración directa de Fe_2O_3 (crisol semiesférico)

T (°C)	M (Fe_2O_3) (mg)	% m/m de carbón	Carbocloración de Fe_2O_3		Cloración de Fe_2O_3	
			Veloc. (1/seg)	E_a (kJ/mol)	Veloc. (1/seg)	E_a (kJ/mol)
650	$\cong 9,5$	3 (M1)	$4,9 \cdot 10^{-5}$	125-135	-	200
700			$9,9 \cdot 10^{-5}$		$1,8 \cdot 10^{-4}$	
750			$2,7 \cdot 10^{-4}$		-	
650	$\cong 6,9$	20 (M2)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	161-166	-	200
700	$\cong 6,6$		$1,5 \cdot 10^{-4}$		-	
750	$\cong 5,9$		$3,4 \cdot 10^{-4}$		$M_0 = 5mg$ $4,3 \cdot 10^{-4}$	
600	$\cong 5,6$	30 (M3)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	156-176	-	200
650	$\cong 5,4$		$4,9 \cdot 10^{-5}$		-	
700	$\cong 4,7$		$1,1 \cdot 10^{-4}$		-	
750	$\cong 4,3$		$3,7 \cdot 10^{-4}$		$4,3 \cdot 10^{-4}$	
600	$\cong 3,3$	50 (M4)	$1,7 \cdot 10^{-5}$	180-198	-	200
650	$\cong 3,0$		$5,3 \cdot 10^{-4}$		-	
700	$\cong 3,2$		$9,6 \cdot 10^{-5}$		-	
750	$\cong 1,8$		$2,4 \cdot 10^{-4}$		$6,6 \cdot 10^{-4}$	

El comportamiento experimental observado es difícil de explicar. Como mencionamos en §8.2.2.3, cuando el cloro interactúa con el carbono, parte de éste es retenido de tal forma que un aumento del porcentaje de carbono se traduce en un perfil de $p(Cl_2)$ que disminuye bruscamente. Entonces el efecto de la difusión interna sería mayor. Sin embargo, el aumento de E_a con el contenido de carbono es contrario al comportamiento esperado. Por lo tanto, un proceso más complejo está operando en el estado lento de la carbocloración de Fe_2O_3 . Una evidencia de esta suposición es el aumento de masa observado a altos porcentajes de C (Figura 8.12, 50% C), el cual puede estar asociado a la interacción C- Cl_2 [27,31] al inicio del estado lento. Similar comportamiento entre la E_a y el contenido de carbono fue observado durante la carbocloración de TiO_2 [28] empleando diferentes porcentajes de carbono y no fue posible encontrar una explicación a dicho fenómeno.

8.3 ESTUDIO DE LA EVOLUCION MICROESTRUCTURAL Y ESTRUCTURAL DE LA MEZCLA Fe_2O_3 -C

8.3.1 Fases detectadas luego de los tratamientos en flujo de argón previos al tratamiento en cloro. Caracterización morfológica.

El estudio de la cinética de cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ se realizó siguiendo la evolución de la reacción por medio de mediciones termogravimétricas (§8.2). El procedimiento experimental involucra, tal como fuera explicado en el capítulo 2 (§2.1.1.4), el tratamiento térmico de la muestra en atmósfera de argón durante 1 hora a la temperatura de reacción, previo al ingreso de cloro (procedimiento estándar). Para establecer las posibles modificaciones estructurales y/o microestructurales asociadas a dichos tratamientos se estudiaron los cambios producidos luego de calentamientos de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (30 % de carbono) durante 1 hora a las mismas temperaturas de reacción con cloro.

En la Figura 8.18 se presenta el difractograma correspondiente a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ de partida (Figura 8.18a) y los difractogramas correspondientes a la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ calentada en flujo de argón por 1 h a 750, 850 y 950 °C (Figuras 8.18b, c y d, respectivamente). En la Figura 8.18a, las líneas observadas a $2\Theta = 33,18^\circ$ ($d = 2,700$) y $35,64^\circ$ ($d = 2,519$) corresponden a las reflexiones más intensas de la fase hematita (H), mientras que el carbono contenido en la muestra es amorfo (§2.2.3) y sólo produce una elevación del fondo a bajos ángulos. Cuando la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ es calentada en flujo de argón a 750 °C (Figura 8.18b), es posible identificar el diagrama de difracción original de la hematita. Simultáneamente, se observan dos líneas en $2\Theta = 30,12^\circ$ y $35,45^\circ$, las cuales están asociadas a la fase magnetita (MG, Fe_3O_4). La segunda línea es difícil de identificar, ya que se superpone con la segunda reflexión más intensa de la fase hematita ($2\Theta = 35,64^\circ$), por lo que se traduce en un aumento relativo de la intensidad de esta línea respecto de la línea más intensa de dicha fase ($2\Theta = 33,18^\circ$). Este efecto se observa claramente en el difractograma correspondiente al tratamiento térmico de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ a 850 °C (Figura 8.18c). En este caso, la cantidad de magnetita presente produce un aumento de la reflexión en $2\Theta = 35,64^\circ$ que invierte la relación de intensidades de las líneas más intensas de la fase hematita pura. Por último, el calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ a 950 °C (Figura 8.18d) produce la reducción de magnetita a wustita (W, FeO), la cual es identificada por las reflexiones en $2\Theta = 36,07^\circ$ y $41,96^\circ$, quedando presente también la fase hematita.

A modo de resumen, en la Tabla 8.8 se presentan las fases cristalinas detectadas por XRD para diferentes temperaturas. En la tercer columna de la tabla se muestra la relación de

intensidades de las líneas más intensas de la fase hematita ($2\Theta = 33,18^\circ$ y $35,64^\circ$), para determinar cuándo aparece la fase magnetita, cuya reflexión más intensa corresponde a $2\Theta = 35,45^\circ$. La fase hematita fue la única fase identificada luego de los tratamientos térmicos de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ por 1 h en argón para temperaturas menores a 750°C . A medida que la temperatura de calentamiento es mayor, ocurre la reducción paulatina de hematita a magnetita ($750\text{-}850^\circ\text{C}$), y de esta última a wustita (950°C).

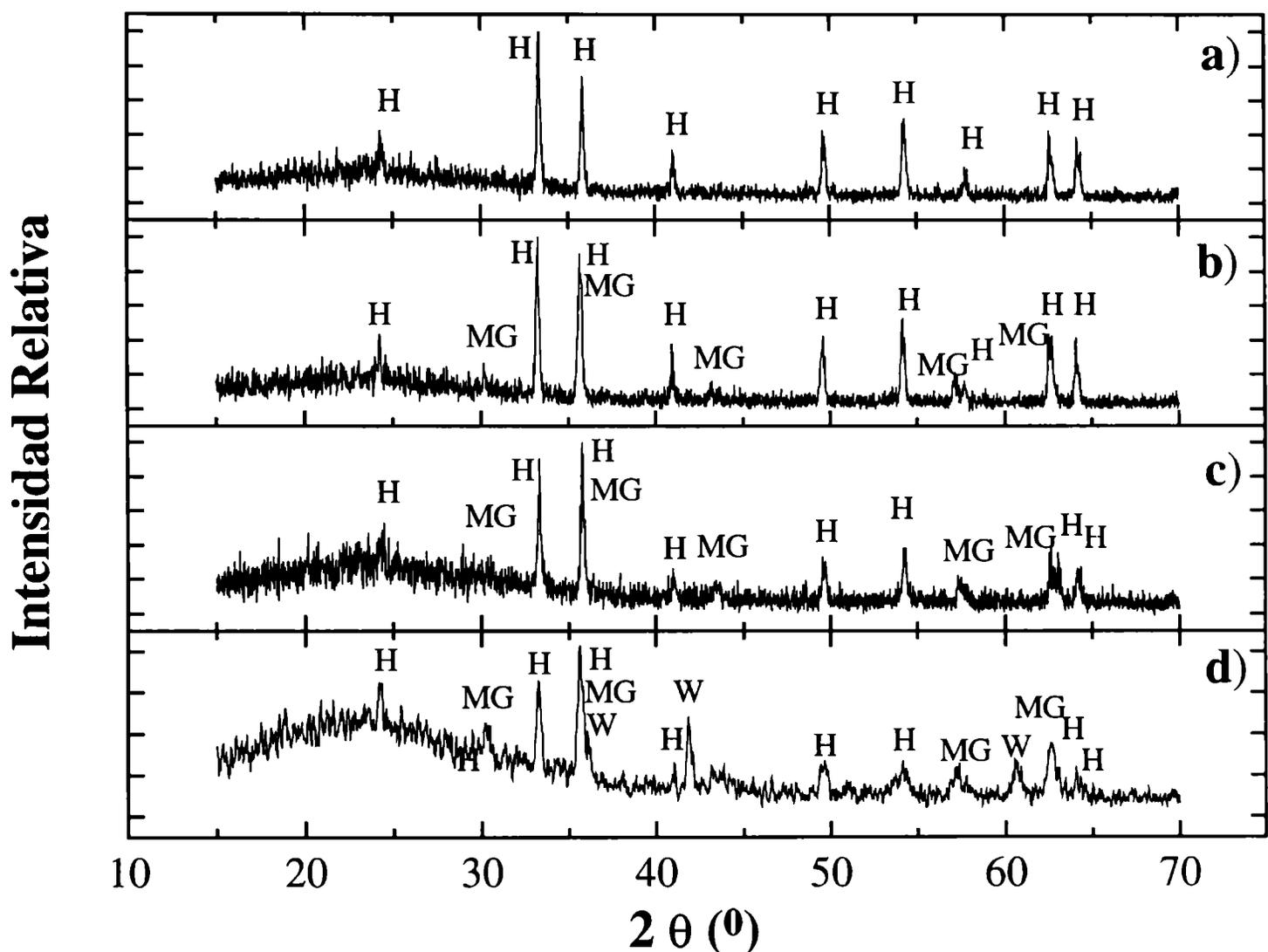


Figura 8.18: Diagrama de difracción de: a) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ de partida ; b) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ calentada en flujo de argón por 1 h a 750°C ; c) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ calentada en flujo de argón por 1 h a 850°C ; d) Mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ calentada en flujo de argón por 1 h a 950°C . (H: hematita, MG: magnetita; W: wustita).

La Figura 8.19 caracteriza el aspecto morfológico de las muestras tratadas en argón a temperaturas iguales o mayores a 750°C . En dicha figura se muestran diferentes partículas de carbono en contacto con una partícula de hematita. Las partículas de carbono han sufrido corrosión localizada, posiblemente debido a la reducción local de Fe. Es evidente, por comparación con el aspecto del carbono original (Figura 2.15), que en la zona de contacto el carbono ha sido atacado químicamente.

Tabla 8.8: Efecto de la temperatura de calentamiento de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (30 % m/m C) en flujo de argón sobre las fases detectadas (H; hematita; MG: magnetita; W: wustita).

Temperatura (°C)	Fases Observadas	$I_{33,18} / I_{35,64}$ (hematita)
600	H	1,43
700	H	1,43
750	H, MG	1,1
850	H, MG	0,88
950	H, MG, W	0,66

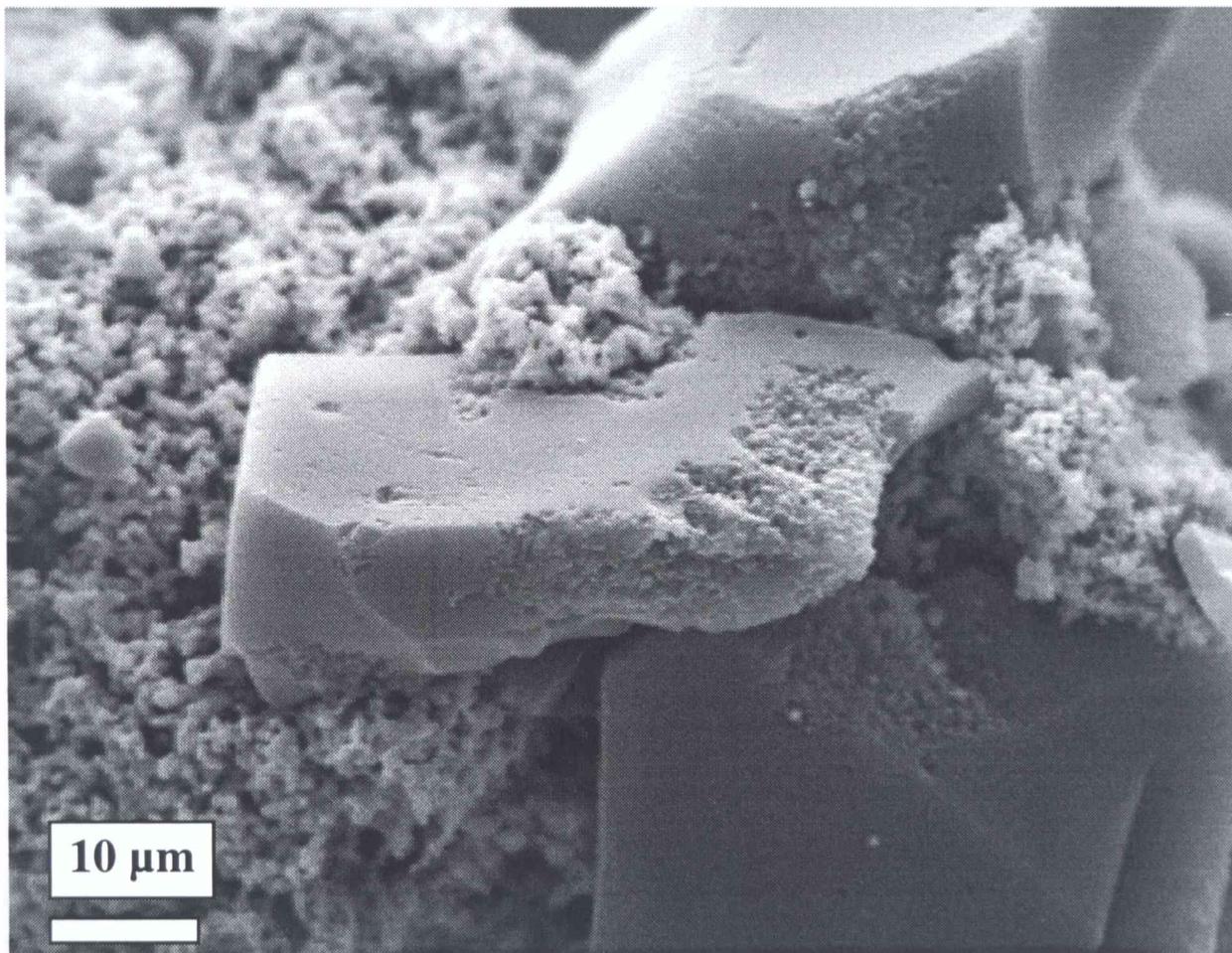


Figura 8.19: Partícula de carbón atacada luego del calentamiento en argón de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (30 % m/m C) a 750°C .

Estas observaciones, están en acuerdo con los resultados de la literatura [172-176] donde se ha propuesto que la reducción $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ ocurre a través de $\text{CO}(\text{g})$ en tres etapas sucesivas: las partículas de Fe_2O_3 son primero convertidas a magnetita, luego a wustita y por último a Fe. Diferentes investigadores [174,175] reconocen que la “verdadera” reducción directa del Fe_2O_3 por C es sólo posible cuando $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ son removidos del sistema de reacción tan rápido como son generados.

8.3.2 Fases detectadas luego de la cloración de la mezcla Fe₂O₃-C

Los residuos de las muestras carbocloradas en el sistema termogravimétrico siguiendo el procedimiento estándar, fueron examinados por XRD. En la Tabla 8.9 se presentan las fases detectadas en los experimentos realizados con 30 % de carbono. Los resultados encontrados para estas muestras reflejan el comportamiento general del sistema para otros porcentajes de carbono. Puede observarse a partir de la Tabla 8.9 que a todas las temperaturas, una vez finalizado el estado rápido (ver §8.2.2), la única fase detectada corresponde a la hematita (H).

Teniendo en cuenta que las muestras cloradas fueron previamente tratadas térmicamente en flujo de argón (ver Tabla 8.8), podemos concluir que una vez transcurrido el estado rápido, tanto la magnetita presente a 750-850 °C como la wustita (950 °C), son cloradas durante los primeros segundos de reacción. Esto puede sugerir que estas fases tienen una mayor reactividad que la hematita.

Tabla 8.9: Fases detectadas durante la carbocloración de Fe₂O₃ a diferentes conversiones y temperaturas.

Temperatura (°C)	$\Delta M/ m_0$	Tiempo en Cl ₂ (seg)	Fases observadas
600	0,196	470	H
	0,260	6930	H
700	0,346	172	H
	0,550	2011	H
750	0,445	109	H
	0,802	1200	H
850	0,466	46	H
	0,922	389	H
950	0,556	46	H
	0,881	71	H

Para esclarecer este punto, se decidió analizar la reactividad frente al cloro de la fase magnetita. Para ello, se separó por medio de un imán la fase magnetita presente en diferentes mezclas Fe₂O₃-C tratadas en flujo de argón y se determinó por XRD las fases presentes, detectándose tanto la fase magnetita como la fase hematita. Esto puede deberse a que la reducción producida durante el tratamiento en argón forma una cáscara de magnetita, dejando un núcleo de hematita, tal que la acción del campo magnético arrastra las partícula de magnetita (parte externa)-hematita (parte interna).

La cloración no isotérmica de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ se muestra en la Figura 8.20. La curva representa el cambio de masa (relativo a la de los óxidos) en función de la temperatura (§2.1.1.4). Puede observarse a partir de la Figura 8.29, que la pérdida de masa se inicia a $600\text{ }^\circ\text{C}$, al igual que la reacción entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ (curva “b”, Figura 8.2). Por lo tanto, la presencia de magnetita no aumenta la reactividad de la muestra frente al cloro.

Como conclusión, la reducción de hematita durante el tratamiento en argón previo a la reacción de cloración, no modifica, por lo menos significativamente, la reactividad del sistema frente al cloro.

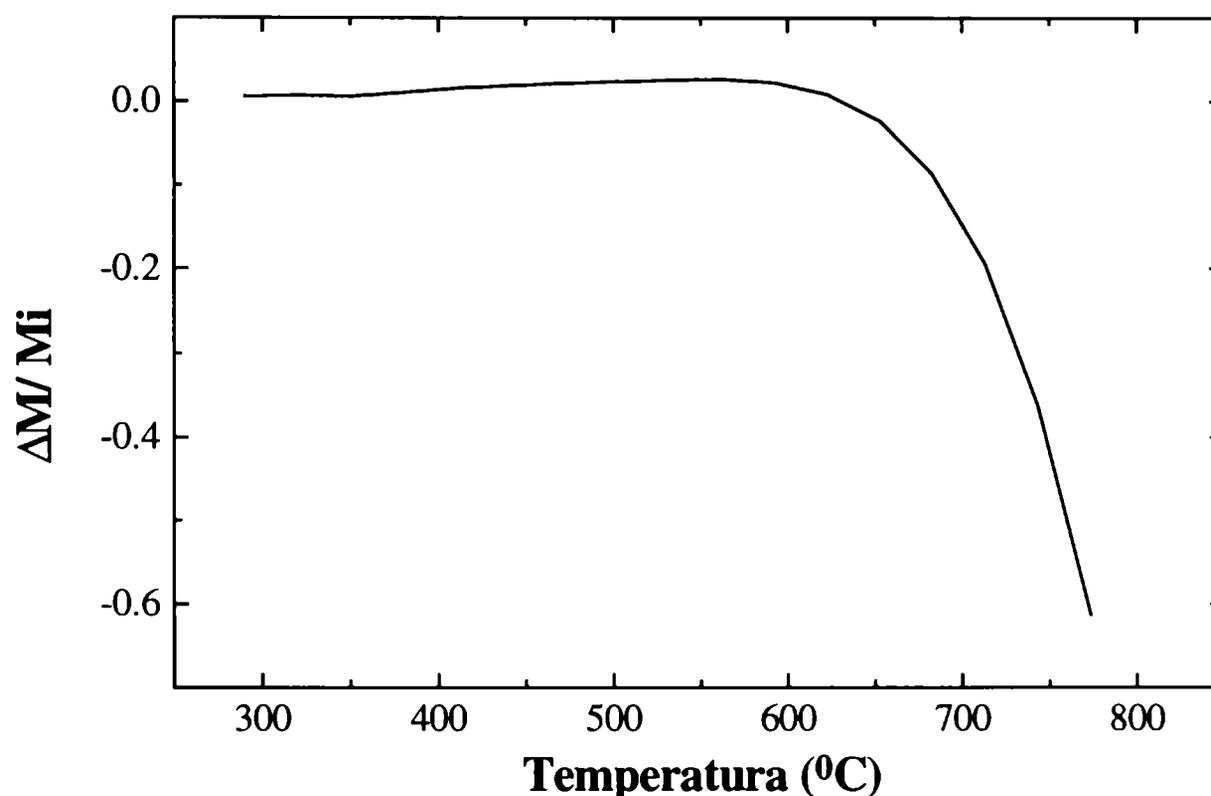


Figura 8.20: Cambios de masa involucrados durante la cloración no isotérmica de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. El caudal empleado fue 2,1 l/h, $p(\text{Cl}_2) = 35\text{ kPa}$ y la velocidad de calentamiento $2,7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

8.3.3 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de Fe_2O_3

En el capítulo 1 (§1.2.4) se mostraron las fotografías electrónicas de barrido (SEM) que caracterizaban el cambio de aspecto de los sólidos durante la carbocloración de ZrO_2 y de TiO_2 . Para ambos casos se pudieron asociar dos características fundamentales a la etapa rápida o inicial, y a la etapa lenta o final, las cuales fueron de utilidad para la proposición de los respectivos mecanismos de reacción [27,28]. Durante la etapa rápida (ZrO_2) y la etapa inicial (TiO_2) se observó la corrosión localizada sobre las partículas del óxido, muchas de las cuales aparecían con

partículas de carbono incrustadas (ver Figura 1.10). A su vez, estas partículas de carbono no mostraron señales de corrosión. Por el contrario, durante la etapa lenta o final, son las partículas de carbono las que exhibieron una corrosión localizada en forma de agujeros y surcos (Figura 1.11). Estas observaciones morfológicas serán consideradas en el análisis que se presenta a continuación.

Primero centraremos la atención en las partículas de Fe_2O_3 . Recordemos que el Fe_2O_3 estaba compuesto por partículas semiesféricas (ver Figura 2.11) desde $10\ \mu\text{m}$ hasta unos $200\ \mu\text{m}$ y cuya microestructura reflejaba la presencia de granos cristalinos de unos $0,2\ \mu\text{m}$ (Figura 2.12).

Las Figuras 8.21 y 8.22 ejemplifican uno de los cambios sufridos por las partículas del óxido durante la reacción: la aparición de *corrosión localizada* en la forma de huecos. La foto de la Figura 8.21 corresponde a un experimento realizado hasta la finalización del estado rápido a $750\ ^\circ\text{C}$. En dicha figura puede observarse una partícula de hematita de $170\ \mu\text{m}$ que presenta importantes grietas y ranuras en todo el volumen. La foto de la Figura 8.22 muestra otro aspecto de la corrosión localizada sobre el Fe_2O_3 . Allí se observan partículas de carbono incrustadas en las del óxido, de manera totalmente análoga a lo observado para ZrO_2 [27] y TiO_2 [28]. También observamos que los granos de las partículas han crecido respecto del Fe_2O_3 de partida y que las partículas de carbono no muestran señales de corrosión.

La presencia de ranuras y de grietas en las partículas de Fe_2O_3 como también de partículas de carbono incrustadas en las partículas de Fe_2O_3 , puede ser interpretada en base al mecanismo de interacción Cl_2 -óxido en presencia de carbono sugerido para la etapa rápida de carbocloración de ZrO_2 y la etapa inicial de la carbocloración de TiO_2 . Es decir, el Cl_2 se disocia sobre la superficie de las partículas de carbono generando un flujo de átomos de cloro que provocan un enérgico ataque, dada su alta reactividad, sobre partículas de Fe_2O_3 próximas a la partícula de carbono [27,40].

Otro efecto sobre las partículas de Fe_2O_3 , es el *crecimiento de granos* en el óxido. En las fotografías mostradas hasta el momento, los granos de óxido han crecido, en forma no uniforme, desde su tamaño inicial de $0,2\ \mu\text{m}$ hasta valores de $1\text{-}2\ \mu\text{m}$. La foto de la Figura 8.34 muestra la superficie de una partícula de Fe_2O_3 donde se observan dos tamaños bien diferenciados de grano. Por un lado, granos de tamaño medio cercanos a $0,2\ \mu\text{m}$ (similar al material original), y por otro, granos que han crecido hasta un valor promedio de $1\ \mu\text{m}$. Este resultado es coincidente con los estudios realizados en (§5.2.2.4), donde se determinó que el Cl_2 favorece el crecimiento de los granos que componen a las partículas Fe_2O_3 , por medio del transporte de masa en fase gaseosa. Este fenómeno se ve favorecido por la presencia de carbono, que aumenta la reactividad del sistema.

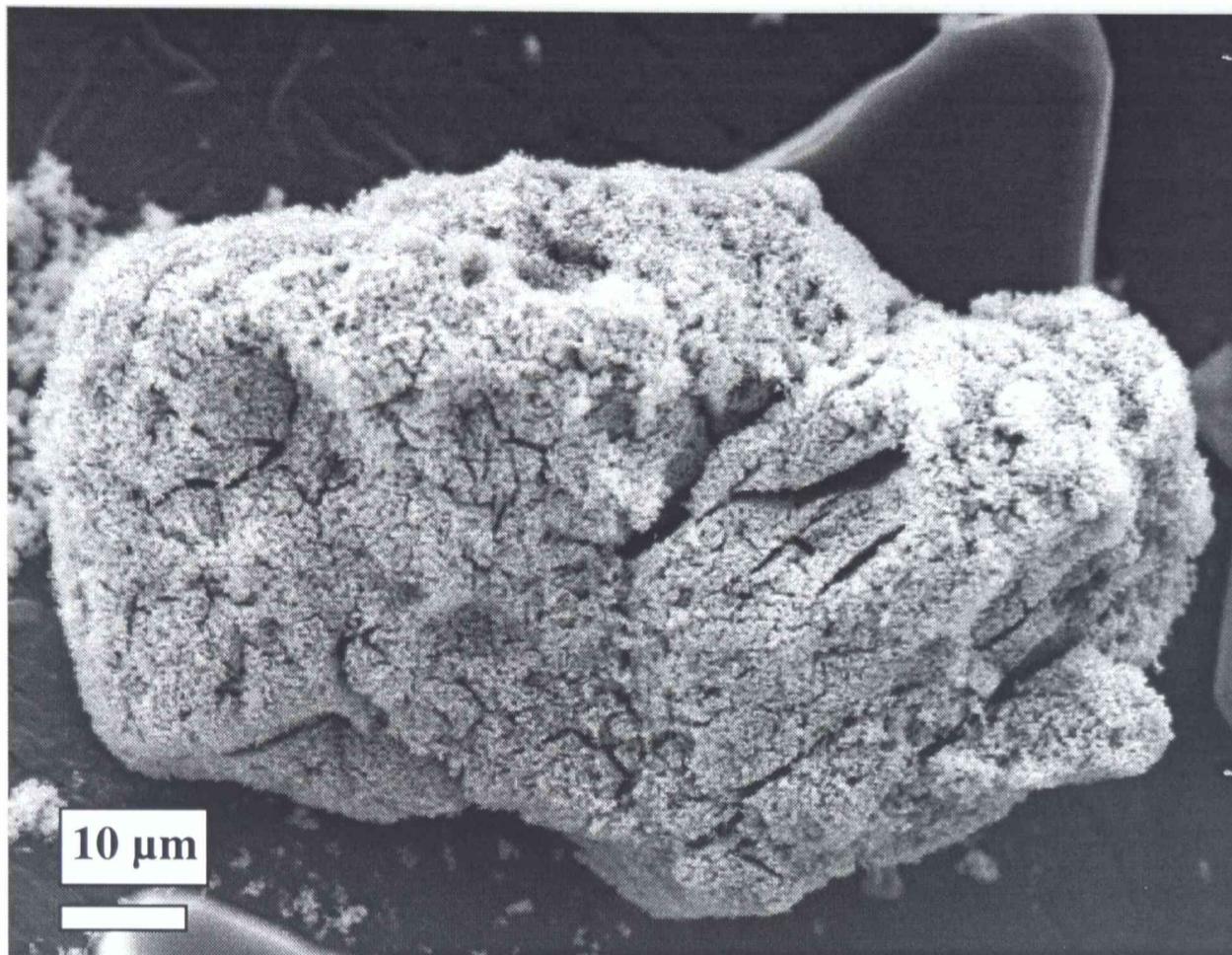


Figura 8.21: Morfología de partículas de Fe₂O₃ luego de una carbocloración a 750 °C de una muestra de 30 %C (crisol semiesférico).

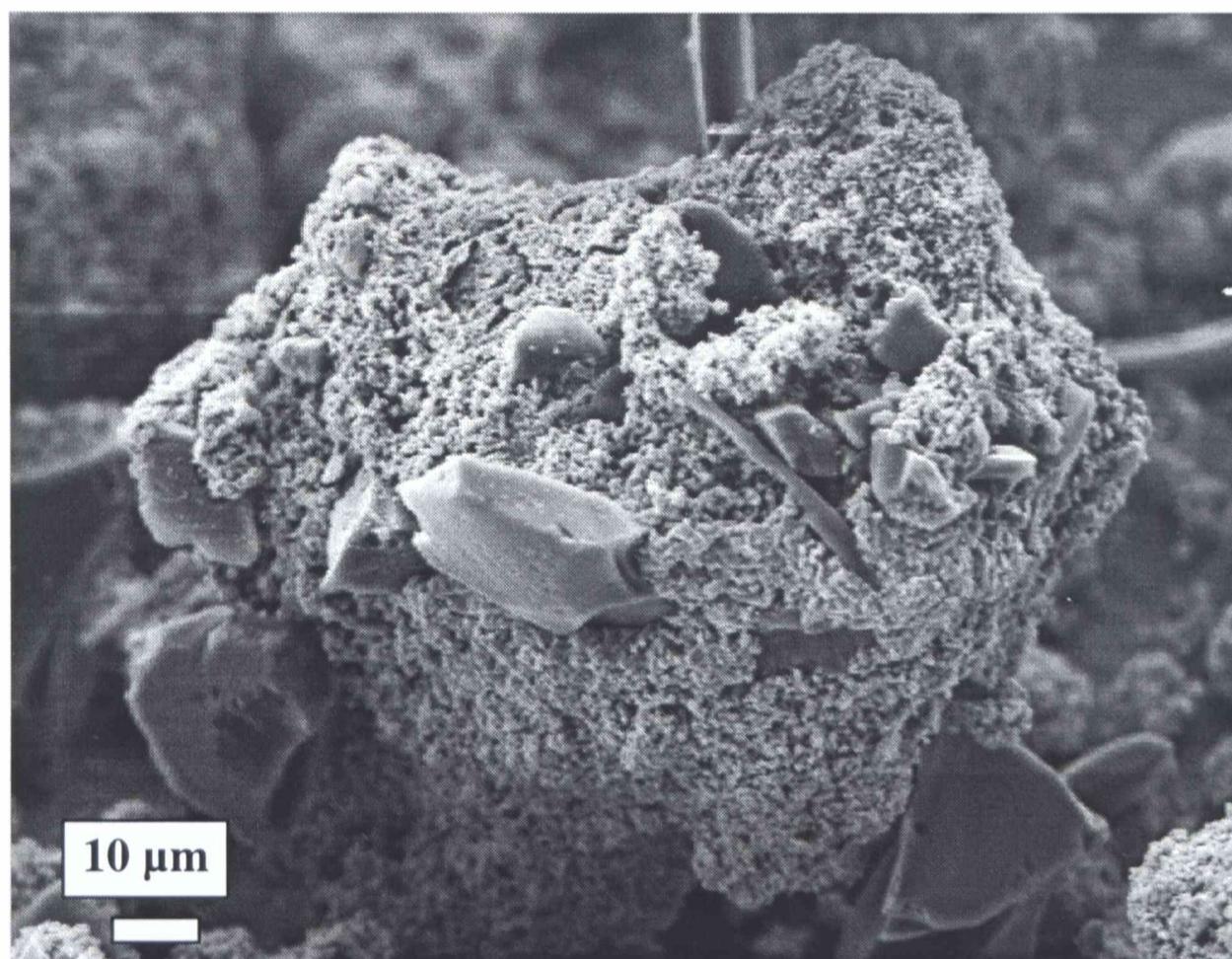


Figura 8.22: Corrosión localizada sobre una partícula de Fe₂O₃ en la que pequeñas partículas de carbono se hallan incrustadas en la partícula del óxido (650 °C, 30 %C, crisol semiesférico).

A continuación, centraremos el interés en los cambios morfológicos sufridos por el carbono durante la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 .

Como característica general, independientemente de la geometría del crisol y de si la reacción transcurrió por el estado rápido o lento, el carbono muestra corrosión superficial en forma de huecos. Por ejemplo, se presenta en la Figura 8.24 la morfología de una partícula de carbono típica, la cual presenta corrosión superficial en forma de huecos. Por otro lado, la Figura 8.25 representa los cambios morfológicos que experimenta el carbono durante el proceso lento. A partir de la figura puede observarse que la corrosión superficial sobre el carbono es enérgica y aparecen dos tipos de ataques: agujeros y surcos. Estos cambios morfológicos coinciden con aquellos que caracterizaron a la etapa lenta en la carbocloración de ZrO_2 [27] y a la etapa final para el TiO_2 [28].

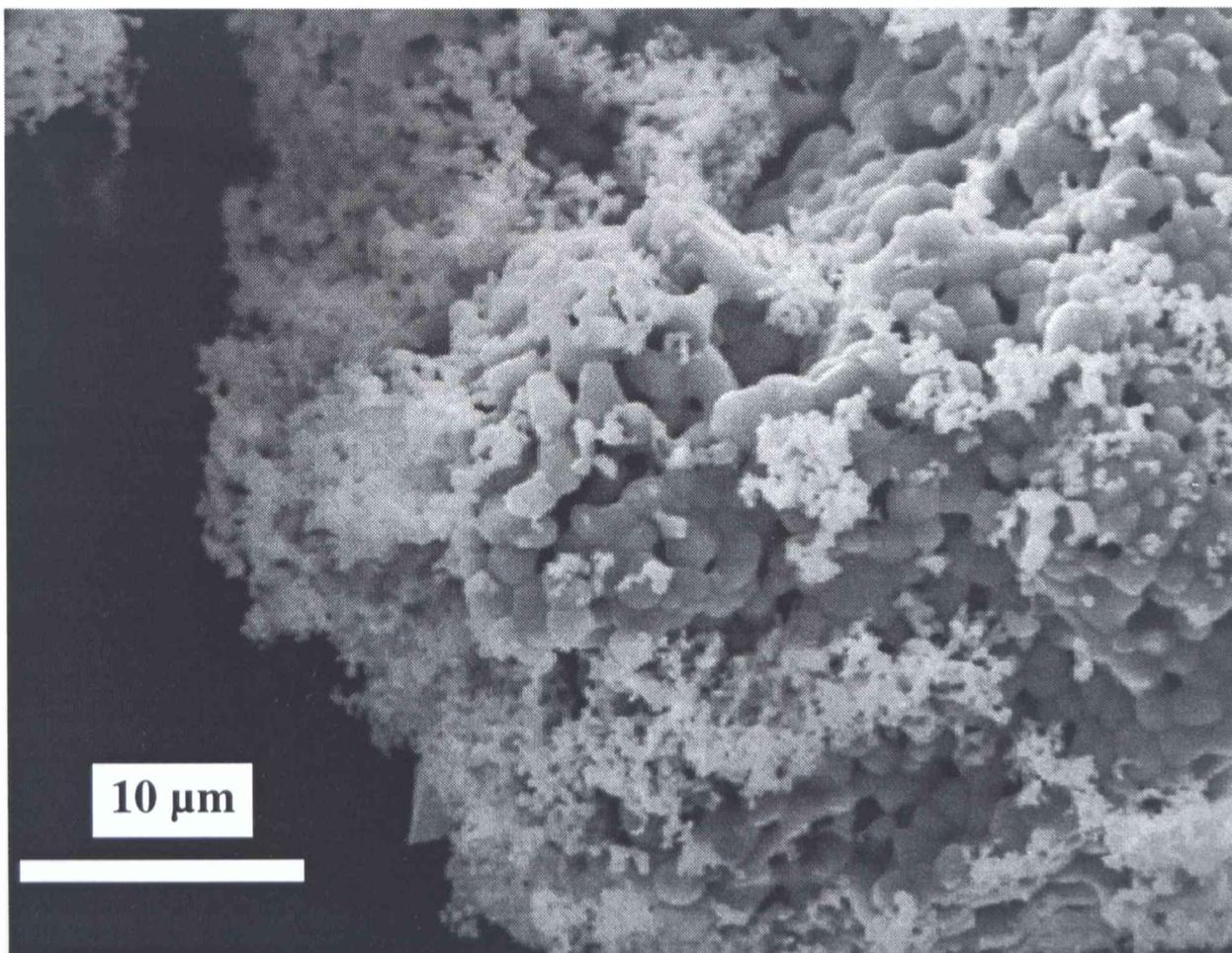


Figura 8.23: Crecimiento de granos de Fe_2O_3 ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 30 %C, crisol plano).

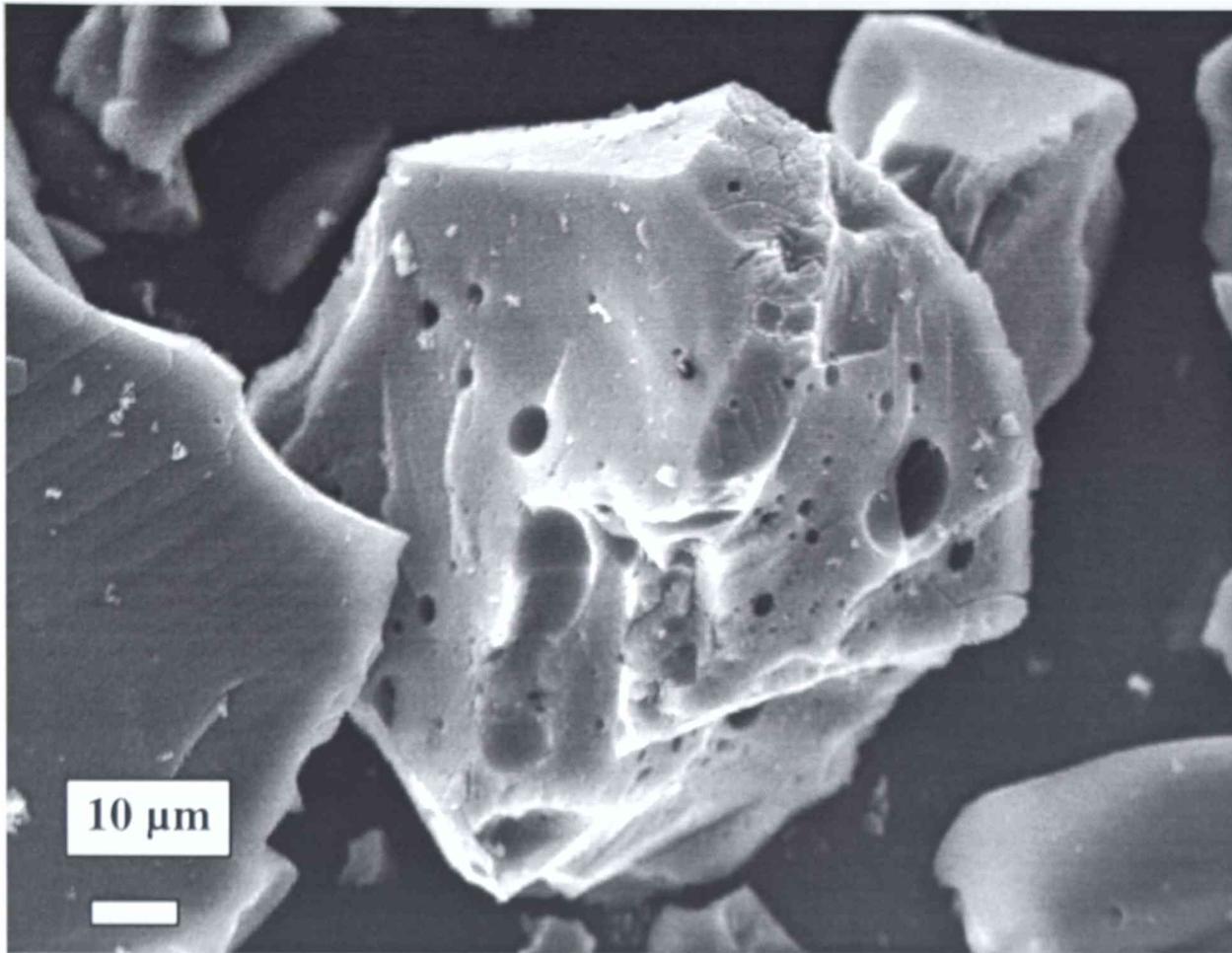


Figura 8.24: Corrosión localizada en forma de huecos sobre una partícula de carbono (750 °C, 30 %C).

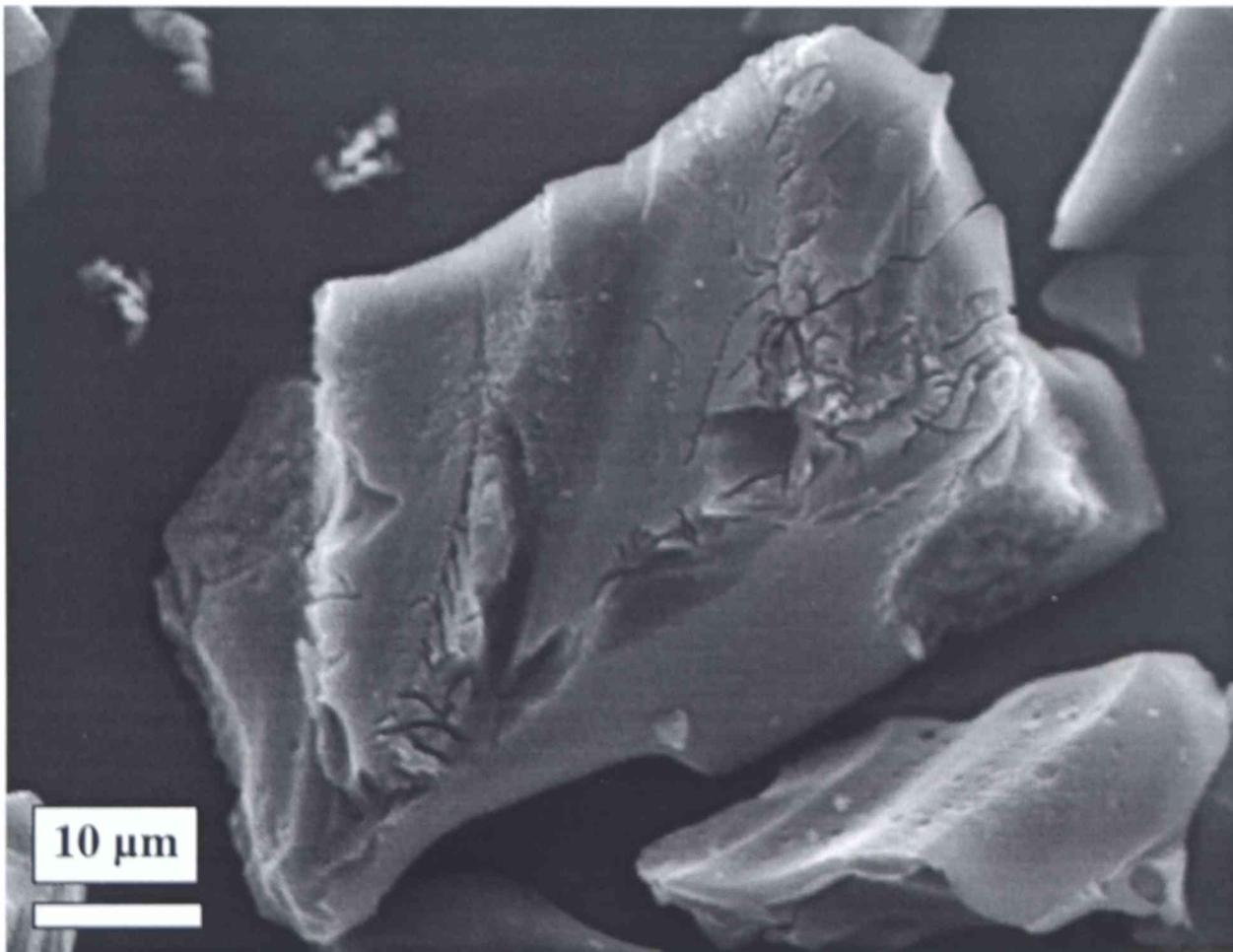


Figura 8.25: Corrosión localizada en forma de surcos sobre una partícula de carbono (650 °C, 20 %C).

La aparición de los huecos superficiales sugiere que este tipo de corrosión se origina debido a la reacción entre la superficie de la partícula de carbono y el contacto con pequeñas partículas de óxido. Efectos similares sobre superficies de carbono fueron observados en otros sistemas. Por ejemplo, la formación de canales o surcos ha sido observada en la reacción O_2 -grafito [177]. La aparición de surcos y huecos también fue encontrada en la reacción O_2 -C en presencia de metales u óxidos metálicos [34,178] o en presencia de Cl_2 [179]. Esta analogía sugiere la participación de la reacción entre O_2 y carbono durante la carbocloración. En el caso del Fe_2O_3 , este proceso puede ser aún más importante, ya que la carbocloración y la cloración directa de hematita ocurren simultáneamente, siendo el $O_2(g)$ uno de los productos principales de la cloración.

8.4 CONCLUSIONES

Los resultados experimentales mostrados en el capítulo nos han permitido caracterizar la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 y determinar el efecto del contenido de carbono, la forma del crisol, la temperatura y el caudal gaseoso sobre la velocidad de reacción. Fue posible mostrar que la carbocloración se inicia a $460\text{ }^\circ\text{C}$ y que en el intervalo de temperatura comprendido entre 460 - $550\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción prácticamente se detiene. Un análisis más detallado de este comportamiento se presentará en el capítulo 9. Por otro lado se demostró que a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$, la cloración directa de Fe_2O_3 ocurre simultáneamente con la carbocloración.

El estudio presentado sobre la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 permite establecer una analogía estrecha con los estudios previos sobre carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28]. Los estados rápido y lento en el Fe_2O_3 manifestaron un comportamiento frente a las variables experimentales equivalente al manifestado, por las etapas rápida (o inicial) y lenta (o final) en el ZrO_2 y TiO_2 . Conjuntamente, los cambios morfológicos sufridos por los sólidos durante la reacción son totalmente análogos. Podemos concluir que los procesos globales asociados a la carbocloración para los tres óxidos son los mismos, indicando que puede existir un mecanismo común para este tipo de reacciones complejas.

Es importante destacar que en los estudios de carbocloración de ZrO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 se utilizó el mismo carbono. De aquí que las diferencias encontradas estén asociadas a la diferente reactividad de los óxidos empleados. Por ejemplo, la etapa rápida para el ZrO_2 se halla bajo control mixto (químico-difusional interno), la etapa inicial para TiO_2 se halla bajo control

difusional interno, mientras que el estado rápido del Fe_2O_3 se encuentra en control difusional en el gas. Es evidente que este cambio en los regímenes controlantes obedece a un aumento de la reactividad del óxido. A su vez, la etapa lenta en el ZrO_2 transcurre bajo control químico mientras que la etapa final para TiO_2 y el Fe_2O_3 transcurre bajo control mixto. Para el caso de la carbocloración de Fe_2O_3 , la situación es compleja ya que la cloración ocurre, durante el estado final, simultáneamente con la carbocloración.

CAPITULO 9

CLORACION DE LA MEZCLA $Fe_2O_3-TiO_2-C$



FACULTAD DE
INGENIERIA
Dpto. INGENIERIA QUIMICA

CAPITULO 9

CLORACION DE LA MEZCLA $Fe_2O_3-TiO_2-C$



FACULTAD DE
INGENIERIA

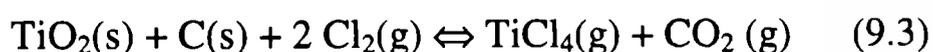
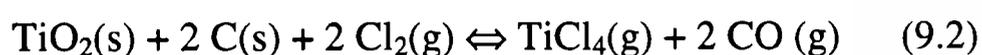
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

En este capítulo se estudiará la reacción de carbocloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$. Con dicho propósito, se realizaron un importante número de mediciones experimentales (alrededor de 100) que permiten determinar el efecto de diferentes variables (como temperatura, geometría del crisol, caudal gaseoso y cantidad relativa de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$) sobre la selectividad y velocidad de la reacción.

El capítulo se inicia con un detallado análisis termodinámico. Seguidamente, se presentan los resultados experimentales sobre carbocloración de $Fe_2O_3-TiO_2$ y las discusiones que permiten interpretar los resultados parciales, en el contexto de las conclusiones alcanzadas en los capítulos previos. Al final se presentan las conclusiones generales.

9.1. ANALISIS TERMODINAMICO

Durante la carbocloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$ los cloruros de hierro pueden ser producidos a partir de las reacciones (3.1) a (3.4) y (8.1) a (8.8) (ver §8.1, capítulo 8), mientras que los cloruros de titanio pueden formarse a partir de las siguientes reacciones [2,60]:



En la Figura 9.1a se muestran los cambios de la energía libre (ΔG°) de las reacciones (9.1) a (9.3) como función de la temperatura desde 0 a 1000 °C [60]. Como mencionamos en §3.2 (Capítulo 3), el ΔG° de las reacciones (3.1) a (3.4) (las cuales representan la cloración directa de hematita) es positivo en todo el rango de temperatura en estudio (ver Figura 3.1). Sin embargo fue demostrado en (§3.2) que dichas reacciones ocurren a partir de temperaturas mayores a 600 °C. Los ΔG° de las reacciones (8.1) a (8.8) (ver Figura 8.1) y (9.2) a (9.3) (ver Figura 9.1a) son

negativos en todo el rango de temperatura, indicando que las carbocloraciones de Fe_2O_3 y TiO_2 , respectivamente, son termodinámicamente posibles. Consecuentemente, en teoría, las carbocloraciones de ambos óxidos pueden proceder hasta la conversión total formando los respectivos cloruros y CO y CO_2 , como sub-productos de reacción. La conversión completa puede ocurrir si las cantidades de cloro y carbono están en exceso con respecto a las cantidades estequiométricas de los óxidos. Como consecuencia los cloruros de hierro y titanio pueden formarse a partir de varias reacciones (3.1-3.4, 8.1-8.8 y 9.1-9.3) en los cuales los reactivos están en diferentes relaciones estequiométricas, la estequiometría de la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 no es posible de predecir *a priori*. Sin embargo, la cantidad mínima de carbono y cloro necesaria para convertir estequiométricamente ambos óxidos en los respectivos cloruros puede determinarse. La mayor cantidad de carbono y cloro por mol de Fe_2O_3 y de TiO_2 está involucrada en las reacciones (8.1) (Fe_2O_3 - Cl_2 - C) y (9.2) (TiO_2 - Cl_2 - C), respectivamente. Entonces, es necesaria una relación estequiométrica molar de 1:3:3 y 1:2:2 para la completa carbocloración de Fe_2O_3 y TiO_2 , respectivamente.

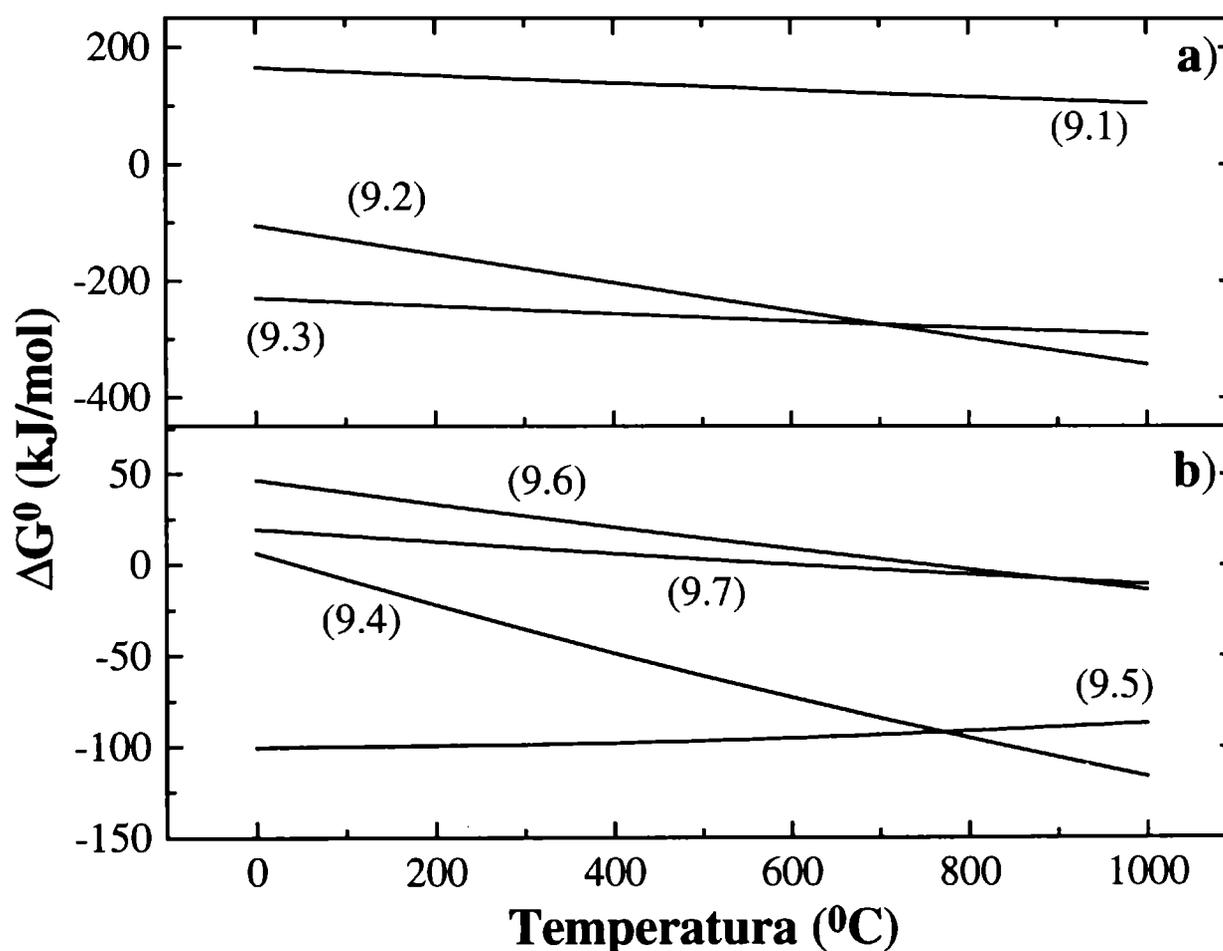


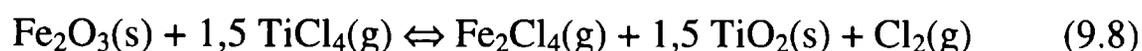
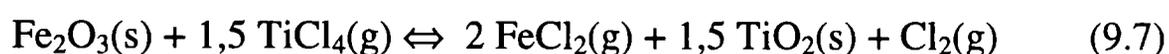
Figura 9.1: Comparación de las energías libres estándar de reacción en función de la temperatura para: a) Cloración y carbocloración de TiO_2 (reacciones (9.1) a (9.3)); b) Cloración de Fe_2O_3 con TiCl_4 ((9.4 a 9.7)).

Además de las reacciones (8.1) a (8.8) y (9.1) a (9.3), varias otras reacciones químicas son teóricamente posibles durante las carbocloraciones. Reacciones tales como O_2 - C , TiO_2 - CO - Cl_2 , y otras reacciones que involucran TiCl_4 son posibles. Por ejemplo, el oxígeno producido a partir de

las reacciones de cloración directa de Fe_2O_3 (3.1 a 3.4), puede reaccionar con $\text{TiCl}_4(\text{g})$ (formado en las reacciones 9.2 y 9.3) en la siguiente forma:



siendo la reacción termodinámicamente posible (ver Figura 9.1b). También el TiCl_4 puede reaccionar con Fe_2O_3 (ver Figura 9.1b) produciendo los respectivos cloruros y regenerando titania:



Como fue mencionado en el capítulo 8 (§8.1) la formación de especies químicas como $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{FeO}(\text{s})$ o aún $\text{Fe}(\text{s})$ es posible debido a que tanto el carbono como el $\text{CO}(\text{g})$ generan una atmósfera de bajo potencial de oxígeno. Sin embargo, se mostrará más adelante (§9.2.2.1) que dichas sustancias no son formadas durante la reacción de carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Para determinar exactamente la composición de la fase gaseosa y la cantidad de fase condensada en equilibrio, se realizaron cálculos termodinámicos considerando todas las especies involucradas en las reacciones (3.1) a (3.4), (8.1) a (8.8) y (9.1) a (9.8) [60]. Los datos utilizados para la determinación de la composición de equilibrio son: presión total: 101,3 kPa (1 atm); intervalo de temperatura= 300-950°C; y especies químicas presentes en el sistema: $\text{Ar}(\text{g})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{FeCl}_3(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{TiCl}_4(\text{g})$, $\text{FeCl}_2(\text{l})$, $\text{C}(\text{s})$, $\text{TiO}_2(\text{s})$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. La relación molar entre $\text{C}(\text{s})$, $\text{TiO}_2(\text{s})$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ es 20:5:1, respectivamente. Esta relación, la cual representa una cantidad de carbono en exceso respecto de la cantidad estequiométrica necesaria para convertir todo el Fe_2O_3 y el TiO_2 en los respectivos cloruros, está de acuerdo con la composición de la mezcla de partida utilizada en los experimentos termogravimétricos.

Los resultados de los cálculos termodinámicos son mostrados en la Tabla 9.1. En la misma tabla se presentan los datos de entrada y los valores de equilibrio obtenidos en función de diferentes cantidades relativas de cloro. Se consideraron tres situaciones diferentes:

Tabla 9.1 : Composición de equilibrio calculada a 600, 750 y 950 °C, como función de diferentes relaciones molares Cl₂/Fe₂O₃, para una presión total de 101,3 kPa y una P(Cl₂) =35.5 kPa.

600 °C	Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 0,45:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 7:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 14:1	
	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)
Componentes de la fase gaseosa						
Ar	1,28	74,67	20	71,91	40	71,05
FeCl ₂	-	0,10	-	0,10	-	7,5 x 10 ⁻³
Fe ₂ Cl ₄	-	1,4x 10 ⁻²	-	1,4x 10 ⁻²	-	7,8 x 10 ⁻⁵
FeCl ₃	-	1,2x 10 ⁻⁵	-	6 x 10 ⁻³	-	1,93
Fe ₂ Cl ₆	-	3 x 10 ⁻¹¹	-	7 x 10 ⁻⁶	-	0,81
O ₂	-	2 x 10 ⁻²³	-	2 x 10 ⁻²³	-	2 x 10 ⁻²³
CO	-	11,05	-	9,19	-	8,05
CO ₂	-	14,16	-	9,80	-	7,50
Cl ₂	0,45	3 x 10 ⁻¹³	7	8 x 10 ⁻⁸	14	1,74
TiCl ₄	-	6 x 10 ⁻¹¹	-	8,99	-	8,88
Componentes de la fase condensada						
FeCl ₂	-	0,45	-	1,96	-	-
Fe ₂ O ₃	1	0,77	1	-	1	-
TiO ₂	5	5	5	2,50	5	-
C	20	19,56	20	14,72	20	11,20

750 °C	Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 0,45:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 7:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 14:1	
	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)
Componentes de la fase gaseosa						
Ar	1,28	65,03	20	64,36	40	66,49
FeCl ₂	-	2,96	-	2,96	-	0,10
Fe ₂ Cl ₄	-	0,68	-	0,68	-	9 x 10 ⁻⁴
FeCl ₃	-	1,4 x 10 ⁻⁴	-	3 x 10 ⁻²	-	2,97
Fe ₂ Cl ₆	-	2,8 x 10 ⁻¹⁰	-	2 x 10 ⁻⁵	-	0,12
O ₂	-	2 x 10 ⁻²⁰	-	1 x 10 ⁻²⁰	-	1 x 10 ⁻²⁰
CO	-	28,36	-	22,12	-	18,95
CO ₂	-	2,97	-	1,80	-	1,32
Cl ₂	0,45	5 x 10 ⁻¹²	7	3 x 10 ⁻⁷	14	1,71
TiCl ₄	-	1 x 10 ⁻⁹	-	8,04	-	8,31

Componentes de la fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)
FeCl ₂	-	0,36	-	0,646	-	-
Fe ₂ O ₃	1	0,77	1	-	1	-
TiO ₂	5	5	5	2,50	5	-
C	20	19,38	20	12,56	20	7,79

950 °C	Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 0,45:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 7:1		Cl ₂ :Fe ₂ O ₃ relación 14:1	
Componentes de la fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)	Cantidad inicial (mol)	Presión final (kPa)
Ar	1,28	54,00	20	61,70	40	65,39
FeCl ₂	-	16,3	-	5,82	-	0,71
Fe ₂ Cl ₄	-	1,34	-	0,171	-	2 x 10 ⁻³
FeCl ₃	-	1 x 10 ⁻⁴	-	1 x 10 ⁻²	-	2,54
Fe ₂ Cl ₆	-	2 x 10 ⁻¹¹	-	2 x 10 ⁻⁷	-	7 x 10 ⁻³
O ₂	-	2 x 10 ⁻¹⁸	-	1 x 10 ⁻¹⁸	-	7 x 10 ⁻¹⁹
CO	-	28,25	-	24,50	-	21,12
CO ₂	-	0,114	-	0,086	-	6 x 10 ⁻²
Cl ₂	0,45	6 x 10 ⁻¹²	7	5 x 10 ⁻⁷	14	1,99
TiCl ₄	-	7 x 10 ⁻¹⁰	-	7,71	-	8,17
Componentes de la fase condensada	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)	Cantidad inicial (mol)	Cantidad final (mol)
FeCl ₂	-	1x 10 ⁻³⁶	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1	0,77	1	-	1	-
TiO ₂	5	5	5	2,50	5	-
C	20	19,32	20	12,03	20	7,05

1) La cantidad de cloro está en defecto estequiométrico con respecto a la cantidad molar de Fe₂O₃ contenida en la mezcla de partida Fe₂O₃-TiO₂-C: Se utilizó una relación Cl₂-Fe₂O₃ igual a 0,45:1 para calcular las composiciones de equilibrio. En estas condiciones, la Tabla 9.1 muestra que los principales productos formados son FeCl₂(g) y CO(g) o CO₂(g), y en menores cantidades Fe₂Cl₄(g). El cloro es consumido totalmente para formar los cloruros de hierro. La presión parcial de los cloruros de hierro es aproximadamente 9 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a TiCl₄, por lo tanto la carbocloración de TiO₂ es despreciable. En la fase condensada queda carbono, Fe₂O₃ y TiO₂, los cuales están en exceso con respecto a la cantidad de cloro. El FeCl₂ forma parte de la fase condensada hasta 850 °C, mientras que a temperaturas mayores está completamente en el estado gaseoso.

2) *El cloro está en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad de Fe_2O_3 y está en defecto estequiométrico con respecto a la cantidad de TiO_2* : Los datos empleados para el cálculo corresponden a una relación molar $Cl_2-Fe_2O_3$ igual a 7:1. En este caso, la cantidad de cloro es suficiente para convertir todo el Fe_2O_3 en los respectivos cloruros pero está en defecto con respecto al TiO_2 . Esto es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 9.1, donde los moles de Fe_2O_3 en el equilibrio son despreciables. El cloro reacciona con TiO_2 tal que la presión parcial de $TiCl_4(g)$ es importante. En estas condiciones experimentales, la carbocloración de hematita es completa y el 50 % de TiO_2 ha reaccionado.

3) *El cloro está en exceso estequiométrico con respecto a la cantidad molar de Fe_2O_3 y TiO_2 contenida en la mezcla de partida*: Se utilizó una relación molar $Cl_2-Fe_2O_3$ igual a 14:1 para realizar los cálculos. Debido a que dicha cantidad de cloro está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para convertir todo el Fe_2O_3 y TiO_2 en los respectivos cloruros, la fase gaseosa tiene una alta presión parcial de $FeCl_3$ y $TiCl_4$ mientras que la fase condensada contiene carbono en exceso. Entonces, cuando la carbocloración es desarrollada en condiciones tales que el cloro es suministrado en exceso estequiométrico, ocurre la carbocloración de Fe_2O_3 y TiO_2 simultáneamente. Por lo tanto dicha reacción no es selectiva.

En resumen, la carbocloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2-C$ es selectiva, desde el punto de vista termodinámico, cuando esta ocurre usando cloro en defecto con respecto a la cantidad necesaria para convertir estequiométricamente el Fe_2O_3 en cloruros de hierro. En este caso es posible la eliminación selectiva de hierro. Cuando el cloro está en exceso con respecto a la cantidad necesaria para convertir estequiométricamente el Fe_2O_3 la carbocloración no es selectiva.

A partir del análisis realizado, es evidente la importancia de la relación entre las cantidades de cloro y las cantidades de los óxidos. Sin embargo, no es posible determinar *a priori* las condiciones de reacción que conducen a un exceso o defecto estequiométrico de cloro. No debe olvidarse que los cálculos de equilibrio son válidos para un sistema cerrado, mientras que el estudio de la velocidad de reacción se realiza en un sistema abierto. Por esta razón, es necesario realizar un estudio detallado del comportamiento dinámico del sistema $Fe_2O_3-TiO_2-C-Cl_2$ frente a diferentes variables experimentales. A continuación, se estudiará el efecto de la temperatura, el caudal gaseoso y la profundidad del lecho reactivo sobre la velocidad y la selectividad de la carbocloración de la mezcla $Fe_2O_3-TiO_2$.

9.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU INTERPRETACION

9.2.1 MEDICIONES NO ISOTERMICAS

9.2.1.1 Efecto de la fracción de carbono sobre la cloración no isotérmica de Fe_2O_3 -C y TiO_2 -C

En el capítulo 8 (§8.2.1), se destacaron dos importantes resultados termogravimétricos asociados a la reacción de carbocloración de Fe_2O_3 . Por un lado, una marcada **pérdida de masa observada a 460 °C**; por otro, el **intervalo de temperatura entre 460 y 550 °C, en el cual no se detectan cambios de masa**. Debido a que estos resultados contienen información acerca del mecanismo de la reacción de carbocloración, se decidió realizar un nuevo grupo de mediciones.

En la Figura 9.2 se muestra el efecto de la fracción de carbono sobre la cloración no isotérmica de las mezclas Fe_2O_3 -C y TiO_2 -C. El procedimiento experimental empleado fue descrito en el capítulo 2 (§2.1.1.4). Las curvas representan el cambio de masa (relativo a la masa total de la mezcla) en función de la temperatura. Las condiciones experimentales fueron: caudal de gas (Ar- Cl_2) = 2,1 l/h, $p(Cl_2)$ = 35 kPa y velocidad de calentamiento = 2,7 °C/min. La cloración de $Fe_2O_3(70\% \text{ m/m})$ -C(30% m/m) y $Fe_2O_3(50\% \text{ m/m})$ -C(50% m/m) muestra primero una ganancia de masa debido a la interacción C- Cl_2 (§8.2.1), una brusca pérdida de masa a 460 °C seguida de una región hasta 550 °C en la cual no se observan cambios de masa, y finalmente una continua pérdida de masa. El comportamiento general es análogo al mostrado en la Figura 8.2, curva “c” (§8.2.1). La cloración de las mezclas $TiO_2(70\% \text{ m/m})$ -C(30% m/m) y $TiO_2(30\% \text{ m/m})$ -C(70% m/m) muestra un comportamiento cualitativamente similar hasta 460 °C. A esta temperatura también ocurre una rápida pérdida de masa, pero esta continúa a medida que la temperatura aumenta.

A partir de las curvas correspondientes a las cloraciones de las mezclas Fe_2O_3 -C y TiO_2 -C (ver Figura 9.2), es posible determinar que la magnitud de la pérdida de masa a 460 °C se incrementa con el aumento de la fracción de carbono. La pérdida de masa es aproximadamente 4% y 7% de hematita, para 30 y 50 % m/m de carbono, respectivamente, y 2% y 2,3 % de titania, para 30 y 70 % m/m de carbono, respectivamente. El efecto de la fracción de carbono sobre la conversión de los óxidos es más evidente a altas temperaturas, como puede calcularse de la Figura 9.2. Los cambios de masa involucrados en la carbocloración de los óxidos pueden ser corregidos restando la ganancia de masa esperada para la interacción C- Cl_2 . De esta forma a 630 °C, el Fe_2O_3 alcanza una conversión de 11 y 23,5 % para las mezclas con 30 y 50 % m/m de carbono,

respectivamente; mientras que a igual temperatura, la conversión del TiO_2 es 49% y 81 % para 30 y 70 % de carbono, respectivamente.

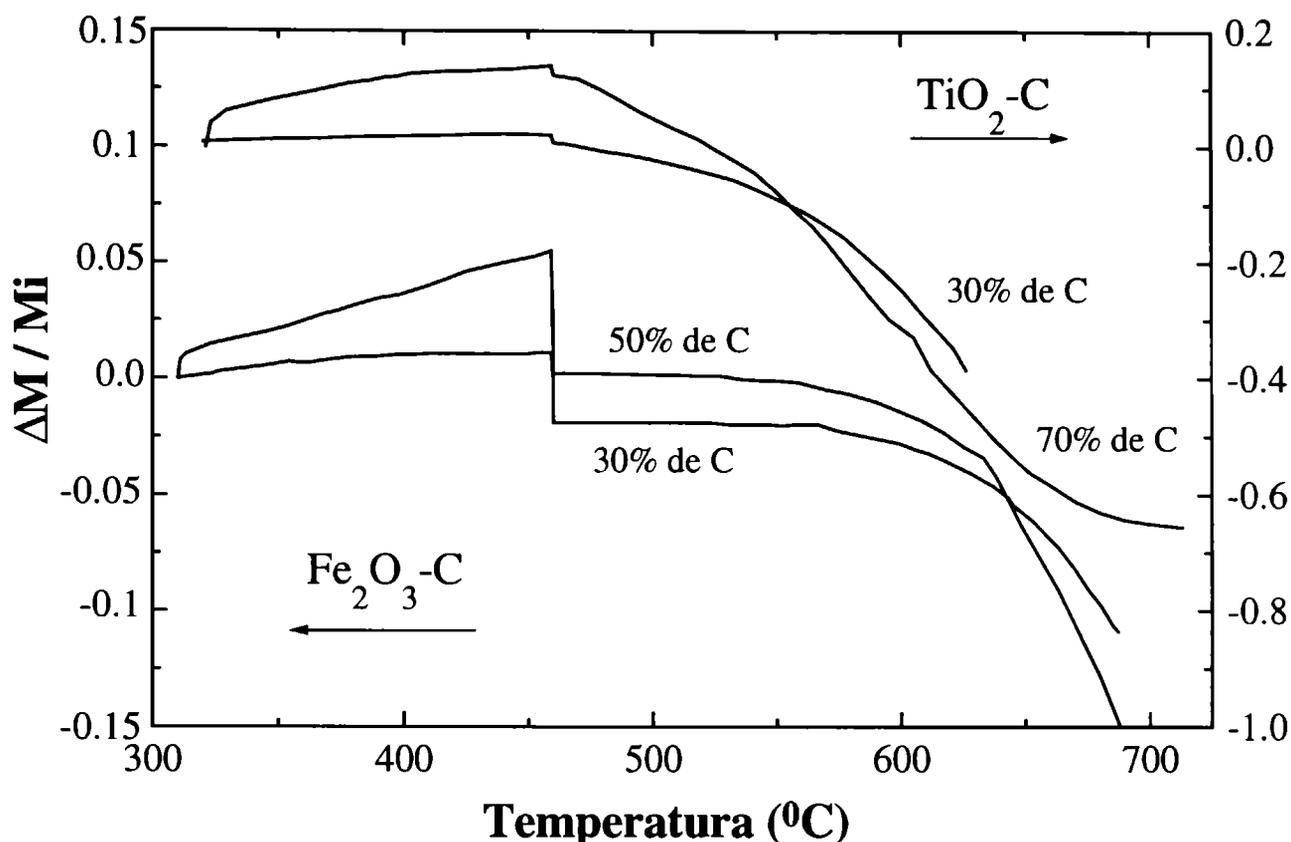


Figura 9.2: Cloración no isotérmica de las mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ y $\text{TiO}_2\text{-C}$ con diferentes fracciones de carbono.

Por lo tanto, dos conclusiones pueden obtenerse de las observaciones realizadas. Primero, un incremento de la fracción de carbono lleva a una mayor conversión de ambos óxidos, Fe_2O_3 y TiO_2 , a cada temperatura. Segundo, se observa un mayor grado de conversión para el TiO_2 respecto del Fe_2O_3 , lo cual está en oposición a la diferente reactividad frente al cloro de ambos óxidos (§8.1 y §9.1). Esta aparente contradicción será analizada más adelante (§9.2.1.2).

9.2.1.2 Un acercamiento a la cinética intrínseca de la cloración no isotérmica de $\text{Fe}_2\text{O}_3(21\% \text{ m/m})\text{-TiO}_2(49\% \text{ m/m})\text{-C}(30\% \text{ m/m})$

La Figura 9.3 muestra las curvas termogravimétricas no isotérmicas correspondientes a la cloración de las mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ (curva “a”), $\text{TiO}_2\text{-C}$ (curva “b”) y de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$ (curva “c”), conteniendo cada una 30 % m/m de carbono. Las tres curvas muestran una característica común: una ganancia de masa a baja temperatura y una rápida pérdida de masa a 460 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, la magnitud de esta pérdida de masa es diferente en cada sistema. La mayor es observada en la cloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ y es igual a 4 % m/m relativo a la masa inicial de óxido. Esta pérdida de masa es prácticamente instantánea y la reacción se detiene inmediatamente. En el rango

de temperatura entre 460 y 550 °C los cambios de masa son despreciables. Por encima de 550 °C, la pérdida de masa observada es atribuida a la cloración y carbocloración de Fe_2O_3 , en acuerdo con la reacción (3.1) y (8.1) y (8.3), respectivamente.

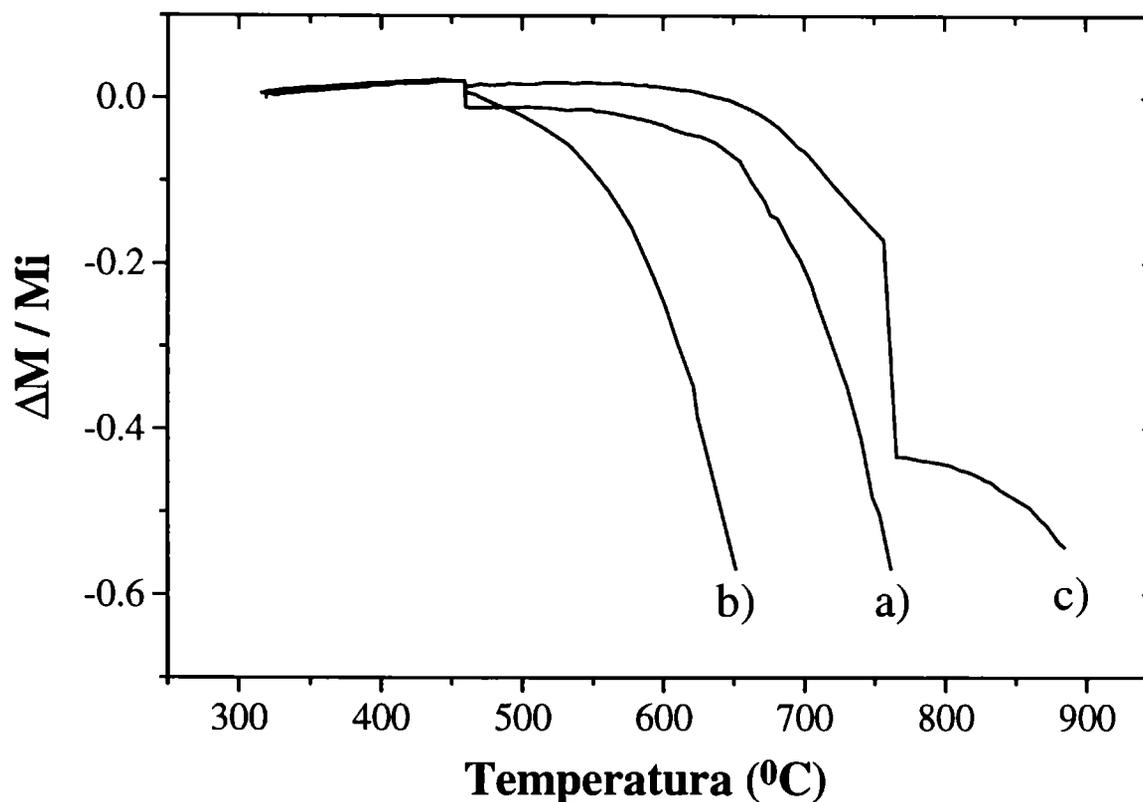


Figura 9.3: Cambios de masa involucrados en experimentos no isotérmicos de cloración de: a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$, b) $\text{TiO}_2\text{-C}$ y c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$. El caudal empleado fue 2,1 l/h , $p(\text{Cl}_2)=35$ kPa y la velocidad de calentamiento 2,7 °C/min.

Por otro lado, la carbocloración de TiO_2 y la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ manifiestan similar comportamiento hasta 460 °C. A esa temperatura, la titania (curva “b”) y la mezcla de óxidos (curva “c”) experimentan una pérdida rápida de masa de 2 y 1 % m/m. Luego, se observa una continua pérdida de masa para la carbocloración de TiO_2 . En el caso de la mezcla de óxidos, y en forma similar a la carbocloración de Fe_2O_3 , no se observa reacción en el intervalo de temperatura entre 460-550 °C. La pérdida de masa observada a partir de 550 °C es debida a la formación de productos gaseosos, en acuerdo con las reacciones (3.1), (8.1), (8.3) y (9.2) que corresponden a la cloración directa de Fe_2O_3 , y las carbocloraciones de Fe_2O_3 y TiO_2 . A 760 °C se observa una rápida pérdida de masa, y a continuación, la reacción progresa más lentamente.

Estos resultados evidencian que el TiO_2 en presencia de carbono reacciona con cloro por encima de 460 °C, produciendo TiCl_4 y CO en acuerdo con la reacción (9.2). Esta reactividad del TiO_2 contrasta con el hecho de que este óxido no reacciona cuando la hematita y el carbono están presentes, como se muestra en la curva “c”. Una comparación de las tres curvas permite distinguir dos importantes características cinéticas: la **rápida pérdida de masa a 460 °C**, la cual es común a las tres curvas, y la **zona de pasivación** entre 460 y 550 °C observadas en la curva “a” y “c” de la

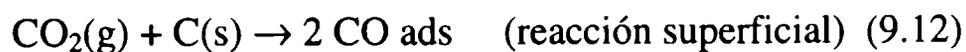
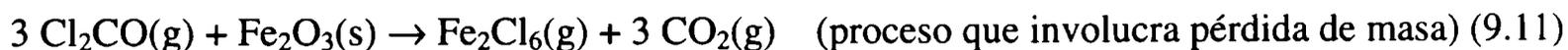
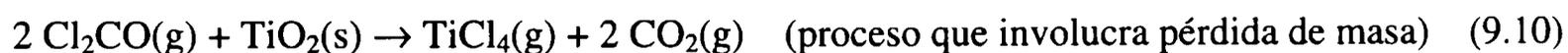
Figura 9.3, donde se espera que ocurra pérdida de masa. A continuación, se analizarán estos diferentes comportamientos.

- Pérdida de masa a 460 °C

Para interpretar la pérdida de masa observada a 460 °C, debemos destacar que las tres mezclas tienen en común la presencia de carbono y que la pérdida de masa a 460 °C es proporcional a la fracción de carbono, como fue mostrado en la Figura 9.2. Ambas características están en acuerdo con el rol del carbono en las reacciones de carbocloración: producir intermediarios gaseosos de alta reactividad. Entonces, una rápida desorción de especies activas desde la superficie de carbono, seguida por la reacción con los óxidos para formar cloruros gaseosos podría ser la explicación de la rápida pérdida de masa observada a 460 °C.

Los intermediarios de reacción propuestos en la literatura son fosgeno, radicales libres y átomos de cloro [8-10,36,37,40]. En este estudio, el fosgeno podría formarse sobre la superficie de carbono a 460 °C por la reacción entre Cl₂ con CO adsorbido sobre el carbono [9,171,180]. Para analizar esta posibilidad, se realizó un análisis termodinámico de la composición de la fase gaseosa en equilibrio con la fase condensada empleando el programa HSC [60]. Los datos utilizados para los cálculos son: presión total: 1 atm; presión parcial de cloro: 35 kPa; intervalo de temperatura: 300-1000 °C; y especies químicas presentes en el sistema: Ar(g), Cl₂(g), CO(g), CO₂(g), COCl₂(g), O₂(g) y C(s). La relación molar entre C(s) y Cl₂(g) es 20:1. Los resultados de los cálculos termodinámicos son mostrados en la Figura 9.4. En dicha figura se presentan los valores de presión parcial de equilibrio obtenidos en función de la temperatura. La curva obtenida para fosgeno muestra que su formación es termodinámicamente posible y que su estabilidad disminuye con la temperatura, como ha sido previamente mostrado [181-184].

Considerando que la formación de fosgeno es posible, la pérdida de masa observada a 460 °C puede ser interpretada por el siguiente esquema de reacción:



donde CO ads representa CO adsorbido sobre la superficie de carbono.

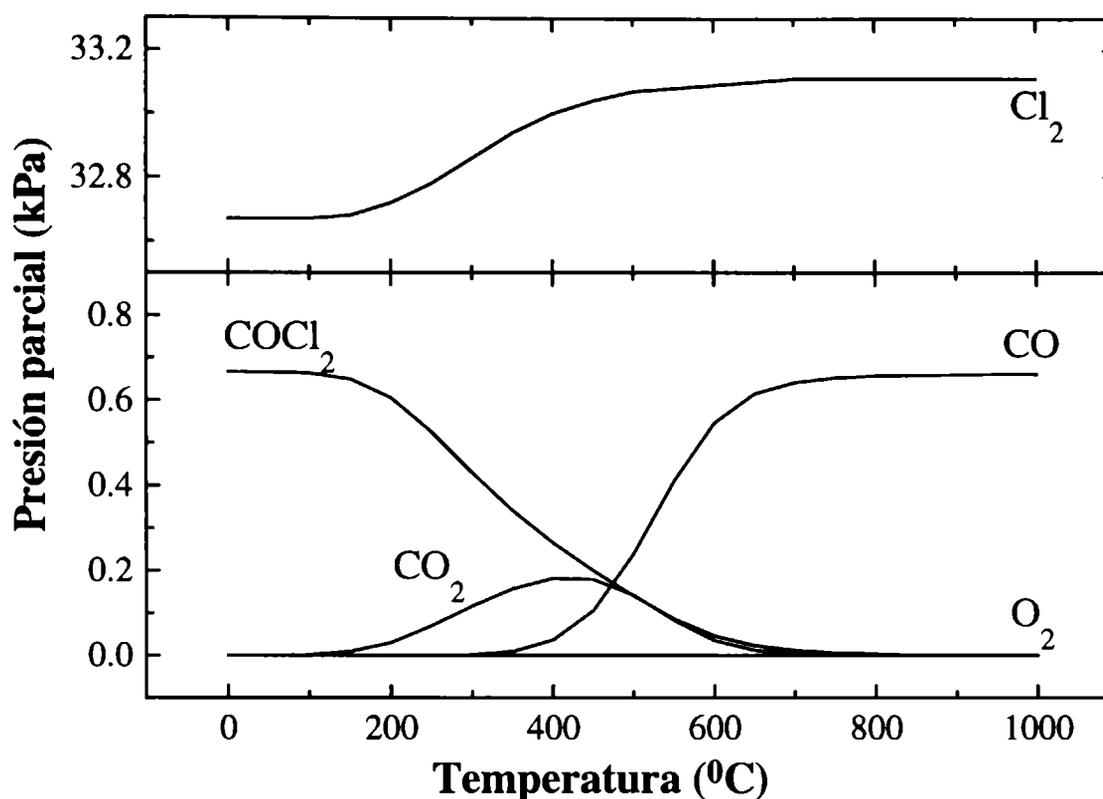


Figura 9.4: Presión parcial de equilibrio en función de la temperatura calculada para la reacción de formación de fosgeno (9.9).

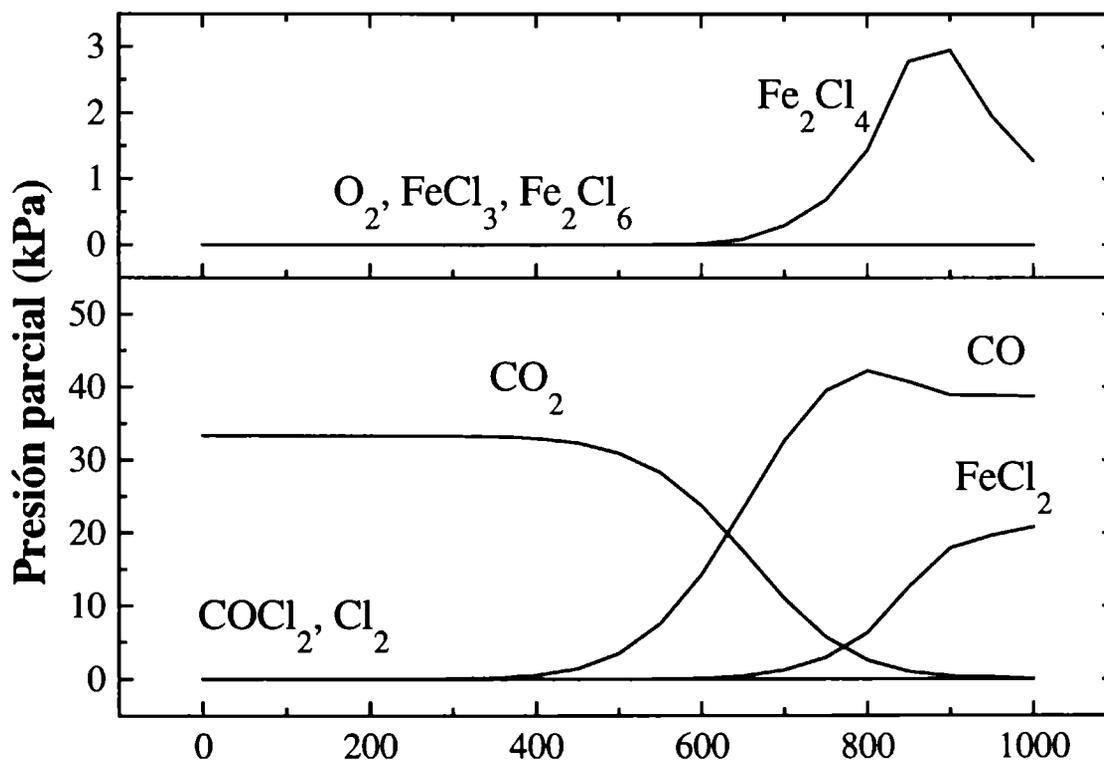


Figura 9.5: Presión parcial de equilibrio en función de la temperatura calculada para la reacción de cloración de hematita empleando fosgeno (9.11).

La rápida pérdida de masa observada a 460 °C podría ser atribuida a las reacciones (9.10) y (9.11), las cuales progresan con rápida pérdida de masa. Para sustentar esta propuesta, se realizó un análisis termodinámico de la composición de la fase gaseosa en equilibrio con la fase condensada [60]. En este caso, para los cálculos se consideró que inicialmente hay una presión parcial de fosgeno, en presencia de cloro (en defecto). Las restantes condiciones experimentales

utilizadas para la determinación de la composición de equilibrio son: presión total: 101,3 kPa (1 atm); intervalo de temperatura= 300-1000°C. Las especies químicas presentes en el sistema son: Ar(g), Cl₂(g), COCl₂(g), FeCl₃(g), Fe₂Cl₆(g), FeCl₂(g), Fe₂Cl₄(g), CO(g), CO₂(g), O₂(g), FeCl₂(s), C(s) y Fe₂O₃(s). Los resultados de los cálculos termodinámicos son mostrados en la Figura 9.5, donde se representa la presión parcial de equilibrio de las diferentes especies gaseosas en función de la temperatura. La formación de cloruros de hierro, principalmente FeCl₂(g) manifiesta que la cloración de hematita utilizando COCl₂(g) es posible termodinámicamente desde bajas temperaturas. La presión parcial de FeCl₂(g) está en equilibrio con FeCl₂(s) formado en la fase condensada. La presión parcial final del fosgeno extremadamente baja evidencia que esta especie es altamente reactiva y es consumida totalmente. Los cálculos termodinámicos realizados para la cloración de TiO₂ utilizando COCl₂(g), permiten arribar a similares conclusiones. Por lo tanto, las reacciones (9.10) y (9.11) son consistentes con el análisis termodinámico realizado y con el hecho de que el Cl₂CO reacciona rápidamente con ambos óxidos a bajas temperaturas, como ha sido informado [59,183,184].

La reacción (9.12) implica que CO₂(g) formado en las reacciones (9.10) y (9.11) puede reaccionar parcialmente con carbono y regenerar CO adsorbido para formar más Cl₂CO(g), en acuerdo con la reacción (9.9). El esquema de reacción propuesto está en acuerdo con estudios previos [185,186].

Si bien los átomos de cloro son un intermediario gaseoso altamente probable de formarse durante las reacciones de carbocloración, es difícil explicar en base a este intermediario el inicio de la reacción observado a 460 °C. La observación de la Figura 9.6 sustenta la posibilidad de un intermediario gaseoso diferente a baja temperatura. En esta figura se presentan las velocidades de carbocloración de hematita y titania, obtenidas a partir de las mediciones no isotérmicas de la Figura 9.3. El comportamiento teórico esperado corresponde a un aumento de la velocidad de reacción con la temperatura. La curva correspondiente a la carbocloración de hematita muestra que la velocidad de pérdida de masa se incrementa a 460 °C e inmediatamente decrece a un valor despreciable. Entonces, es posible diferenciar una región en la cual no hay reacción seguida por una zona de incremento de la velocidad con la temperatura. La curva correspondiente a la carbocloración de titania muestra una alta velocidad de reacción a 460 °C y luego una disminución progresiva de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura. A altas temperaturas puede observarse que la velocidad de reacción aumenta nuevamente. Esta disminución parcial en la velocidad observada durante la carbocloración de titania sugiere que a 460 °C podría formarse

un intermediario gaseoso, que no es favorecido con el incremento de la temperatura. Esto podría explicar la desaceleración de la reacción observada con el aumento de la temperatura hasta una temperatura a partir de la cual comienza a operar la disociación de los átomos de cloro y entonces la velocidad aumenta.

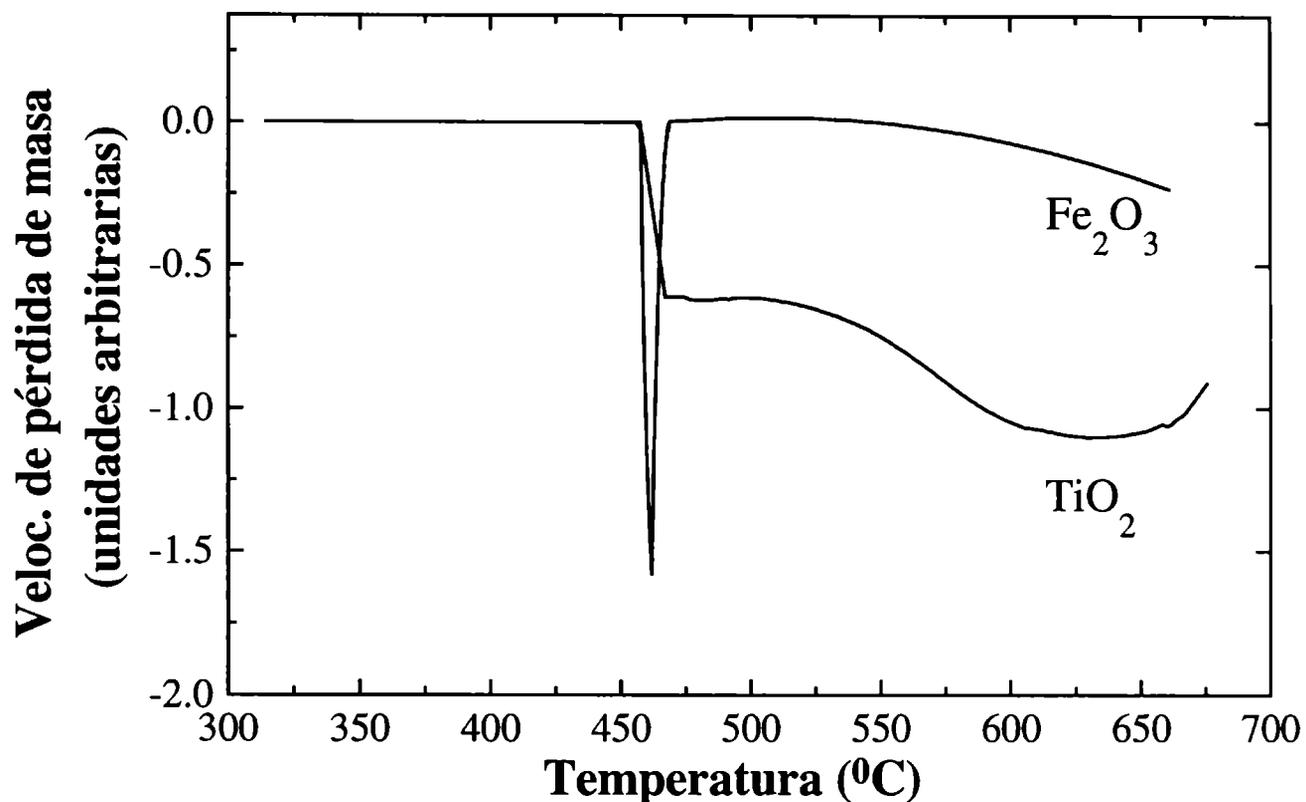


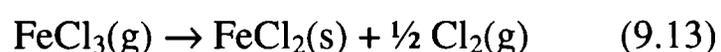
Figura 9.6: Derivación de las curvas correspondientes a la carbocloración no isotérmica de Fe₂O₃ y TiO₂ (Figura 9.3). La velocidad de pérdida de masa es graficada en unidades arbitrarias.

Es importante indicar que las especies que podrían actuar como reductoras o agentes clorantes y que generalmente son eliminadas por el carbono en presencia de cloro, como hidrocarburos, hidrógeno y cloruro de hidrógeno, no han sido consideradas para explicar la pérdida de masa observada a 460 °C por las siguientes razones: a) los hidrocarburos no han sido observados en el carbono de sucrosa empleado en este estudio [9]; b) hidrógeno gaseoso, el cual es eliminado durante el calentamiento de carbono, no reacciona con TiO₂ a baja temperatura [2] y no hay evidencia que permita considerar al hidrógeno como un intermediario gaseoso durante las reacciones de carbocloración; c) el HCl(g), que se forma en la reacción C-Cl₂ [31,171], no reacciona con TiO₂ ya que la reacción es termodinámicamente desfavorable [2]. Por otro lado, otras posibles interpretaciones sobre la naturaleza de la pérdida de masa a 460 °C, como la cloración directa de los óxidos, o la eliminación de gases adsorbidos sobre la superficie de carbono, fueron descartadas sobre la base de la evidencia experimental mostrada en las curvas “a” y “b” de la Figura 8.2, en las cuales no se observó pérdida de masa a dicha temperatura.

- Zona de pasivación

La carbocloración de TiO_2 progresa continuamente por encima de $460\text{ }^\circ\text{C}$ (curva "c", Figura 9.3) mientras que para la carbocloración de Fe_2O_3 la pérdida de masa es despreciable entre 460 y $550\text{ }^\circ\text{C}$ (curva "b", Figura 9.3). Esto contrasta, como mencionamos previamente (§9.2.1.1), con el hecho de que la reactividad de Fe_2O_3 con cloro es mayor que la correspondiente a TiO_2 . Sin embargo, una comparación de la curva "a" y "c" de la Figura 9.3, indica que la carbocloración de TiO_2 no ocurre en el rango de temperatura de 460 - $550\text{ }^\circ\text{C}$ cuando este óxido está mezclado con Fe_2O_3 . Consecuentemente, una desactivación de la superficie de carbono tiene lugar cuando la carbocloración se desarrolla en presencia de Fe_2O_3 . El envenenamiento de los sitios activos de la superficie de carbono por quimisorción de productos gaseosos es una característica común de las reacciones sólido-gas [187,188] y está en acuerdo con el rol cinético atribuido al carbono en las carbocloraciones [10-12,30,36,37,50,171].

El envenenamiento de los sitios activos del carbono podría ser ocasionado por la quimisorción de $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ o la deposición de $\text{FeCl}_2(\text{s})$ sobre la superficie de carbono. La primer alternativa es lógicamente propuesta a partir del hecho de que el $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ es producido en la reacción (9.11). La segunda posibilidad está sustentada por el análisis termodinámico realizado en §9.1 y por el hecho de que pequeñas cantidades de $\text{FeCl}_3(\text{g})$ están en equilibrio con $\text{Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ a $460\text{ }^\circ\text{C}$ [189,169]. El $\text{FeCl}_3(\text{g})$ puede producir $\text{FeCl}_2(\text{s})$ sobre la superficie de carbono de acuerdo con la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ_{13} (\text{kJ/mol}) = 0.1860 T - 154.4 \quad (270-1150\text{ }^\circ\text{C})$$

A $460\text{ }^\circ\text{C}$ el ΔG° de la ec. (9.13) es negativo e igual a -18 kJ/mol . Por otro lado, la reacción probablemente es cinéticamente favorecida sobre la superficie de carbono ya que el carbono tiene una fuerte afinidad por el cloro. Una disminución de la concentración de cloro podría favorecer la formación de $\text{FeCl}_2(\text{s})$. La reacción (9.13) es también sugerida por un análisis termodinámico de la composición de equilibrio, en el cual se demostró la formación de $\text{FeCl}_2(\text{s})$ en presencia de fosgeno [59].

Ambos cloruros de hierro pueden ser adsorbidos sobre los sitios activos del carbono. Sin embargo, la desactivación no es irreversible con la temperatura y por encima de $550\text{ }^\circ\text{C}$ se inicia la carbocloración, como es indicado por la curva "a" y "b" (Figura 9.3). Para demostrar que este fenómeno de desactivación es reversible con la temperatura, se realizó un experimento adicional

empleando las siguientes condiciones experimentales: caudal de gas (Ar-Cl₂) = 2,1 l/h, p(Cl₂)= 35 kPa y velocidad de calentamiento = 2,7 °C/min. Dicho experimento consiste de tres partes: 1) Se realiza la carbocloración no isotérmica de Fe₂O₃ hasta 500 °C, observándose la rápida pérdida de masa a 460 °C y luego la detención de la pérdida de masa. Los cambios de masa registrados en función de la temperatura presentan un comportamiento similar al presentado en la Figura 9.3 (curva “a”). Se cierra la entrada de cloro al sistema y la muestra se enfría en atmósfera de argón hasta temperatura ambiente. 2) La muestra (sin retirar del sistema termogravimétrico) es calentada en flujo de argón hasta 850 °C, mantenida a dicha temperatura por 1 hora y enfriada hasta aproximadamente 300 °C. 3) Por último, se repite el procedimiento realizado en 1), para determinar si la superficie del carbono recuperado su actividad. Los cambios de masa registrados en función de la temperatura presentan un comportamiento análogo al de la Figura 9.3 (curva “a”), observándose inicialmente una ganancia de masa a baja temperatura y luego la rápida pérdida de masa. Este resultado revela que la superficie del carbono se ha recuperado como consecuencia del tratamiento térmico.

9.2.2 MEDICIONES ISOTERMICAS

9.2.2.1 Mediciones preliminares

En la Figura 9.7 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas en la carbocloración isotérmica a 750 °C de: Fe₂O₃ (curva “a”), TiO₂ (curva “b”) y Fe₂O₃-TiO₂ (curva “c”). Las curvas representan el cambio de masa (relativo a la masa de Fe₂O₃ o TiO₂) considerando las diferentes áreas específicas de los óxidos (§2.2.1). Las tres curvas muestran una pérdida de masa rápida (que ocurre en los primeros segundos), seguida de un estado en que la velocidad es, por lo menos, un orden de magnitud menor (estado lento). La velocidad correspondiente al estado lento de la curva “b” es menor respecto de la curva “a”. Cuando ambos óxidos están mezclados (curva “c”), la reacción progresa con pérdida de masa, la cual puede atribuirse, por simple observación de las curvas “a” y “b”, a la eliminación de cloruros de hierro y titanio. A continuación analizaremos en detalle la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂.

La Figura 9.8 muestra las curvas termogravimétricas (curvas “a” y “b”) correspondientes a la carbocloración isotérmica de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ desarrollada a 750 y 850 °C, respectivamente. La medición termogravimétrica realizada a 750 °C (curva “a”) muestra una rápida pérdida de masa, aproximadamente igual al 10 % m/m, la cual ocurre en los primeros segundos de reacción. Luego, la carbocloración transcurre más lentamente, tal que la masa

disminuye un 10 % m/m en 80 minutos de reacción. Por lo tanto, la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tiene lugar con una fuerte discontinuidad, manifestando dos estadios de reacción.

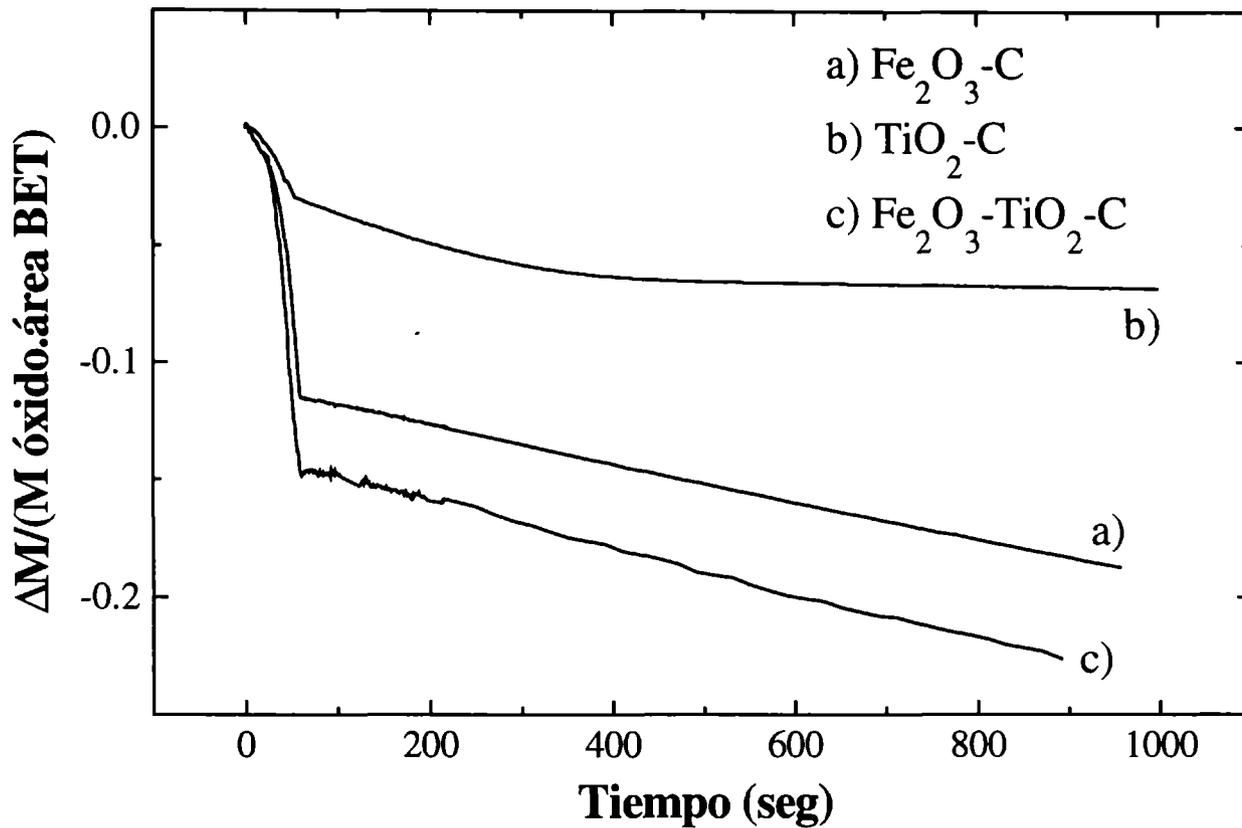


Figura 9.7: Cloración isotérmica (750 °C) de: a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$, b) $\text{TiO}_2\text{-C}$ y c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$. El caudal de gases empleado fue 2,1 l/h , $p(\text{Cl}_2)=35 \text{ kPa}$ y fracción de carbono de 30 % m/m.

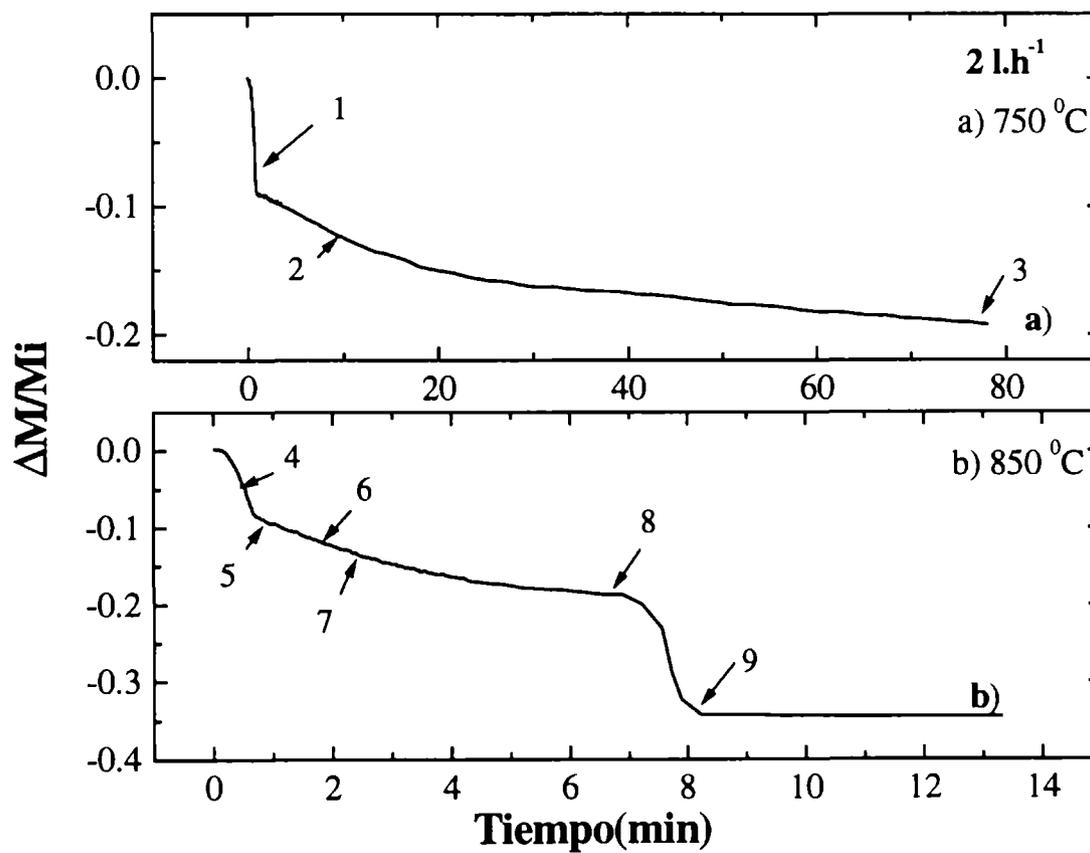


Figura 9.8: Cambio de masa relativo durante la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$: a) 750 y b) 850 °C.

En la Figura 9.8, curva “b”, se muestra la curva termogravimétrica correspondiente a la carbocloración isotérmica de Fe₂O₃-TiO₂ desarrollada a 850 °C. Por comparación de dicha curva con la curva “a”, es posible observar que la velocidad de pérdida de masa aumenta con el incremento de la temperatura. La curva “b” muestra también significantes discontinuidades. Una rápida pérdida de masa, la cual involucra aproximadamente 10 % m/m, tiene lugar en los primeros segundos de reacción. Una segunda pérdida de masa rápida, de aproximadamente 15 % m/m, es observada luego de un período durante el cual la velocidad de pérdida de masa es relativamente baja. Luego del segundo estado rápido, la velocidad de reacción decrece significativamente.

Tabla 9.2: Análisis por XRD y INAA de las muestras obtenidas luego de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ a 750 y 850 °C.

Muestra	Temperatura (°C)	Fases detectadas por XRD	Fe ₂ O ₃ reaccionado (% m/m)	TiO ₂ reaccionado (% m/m)	ΔM/M _i	Conversión de Fe ₂ O ₃
1	750	R, A, H	34,3	-	0,072	0,34
2		R, A, H	63,3	-	0,13	0,62
3		R, A	93,3	-	0,192	0,92
4	850	R, A, H	21	-	0,05	0,23
5		R, A, H	53,7	-	0,11	0,52
6		R, A, H	58,9	-	0,12	0,57
7		R, A, H	67	-	0,14	0,67
8		R, A	92,3	-	0,194	0,92
9		R, A	99,9	26,5	0,34	1,00

Para entender la causa de las discontinuidades se desarrollaron experimentos adicionales empleando las mismas condiciones experimentales que las curvas “a” y “b”. Dichos experimentos, fueron detenidos a diferentes grados de reacción (como se indica por medio de números en las curvas “a” y “b”) y los residuos fueron analizados utilizando XRD (§2.1.3) y análisis por activación neutrónica instrumental (INAA, §2.1.5). Los resultados obtenidos se correlacionaron con los balances de masa realizados a partir de las curvas termogravimétricas. El conjunto de información reunida se muestra en la Tabla 9.2. A partir de los análisis por XRD, las fases identificadas fueron anatasa (A), rutilo (R) y hematita (H). Los difractogramas obtenidos se analizaron en detalle con el propósito de identificar las líneas de difracción típicas de la magnetita, wustita y hierro metálico, las cuales no fueron encontradas. De lo expuesto se concluye que no ocurre la formación de estas fases durante la carbocloración. Además, los análisis de XRD proveen información sobre la selectividad de la carbocloración. Como ejemplo, para una muestra retirada

en el punto 5 de la curva “b” (Figura 9.8) la difracción de rayos X reveló la presencia de hematita sin reaccionar. Este resultado está en acuerdo con el balance de masa realizado en el punto 5, que corresponde a una pérdida de masa de 11 % m/m, la cual es menor que la fracción inicial de hematita en la muestra (21 % m/m). Cuando la carbocloración progresa hasta aproximadamente el 20% de pérdida de masa (punto 8 en la Figura 9.8), la fase hematita no es detectada por XRD, como se muestra en la Tabla 9.2. Esto indica que dentro de los límites de detección de la técnica XRD, la fase H ha reaccionado completamente en 8,3 minutos a 850 °C.

Los análisis realizados empleando (INAA) confirman los resultados obtenidos a partir de XRD y demuestran que la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es selectiva en las condiciones experimentales empleadas. Por ejemplo, un 34,3 % m/m de Fe_2O_3 reacciona en el punto 1 (ver curva “a”, Figura 9.8), en acuerdo con el balance de masa realizado en dicho punto y al cual le corresponde una pérdida de masa de 7 % m/m respecto de la masa total de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$. Los análisis en los puntos 2 y 3 indican que ha reaccionado un 63,3 y 93,3 % m/m de Fe_2O_3 , respectivamente, mientras que el TiO_2 permanece sin reaccionar. A 850 °C (curva “b”, Figura 9.8), el hierro es removido de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$ en los primeros segundos, como es demostrado a partir del análisis de los residuos en los puntos 4 y 5. La conversión de Fe_2O_3 en dichos puntos fue de 21 y 53,7% m/m, respectivamente. La eliminación de hierro fue también determinada en los puntos 6,7 y 8, en los cuales un 58,9, 67 y 92,3 % m/m de Fe_2O_3 ha reaccionado, respectivamente. La eliminación de TiO_2 fue significativa durante el segundo estado rápido (punto 9), lo cual está en concordancia con los resultados de XRD mostrados en la Tabla 9.2.

Por lo tanto, de acuerdo con los datos presentados en la Tabla 9.2, la carbocloración de Fe_2O_3 es selectiva en las condiciones experimentales empleadas. Aproximadamente, un 34 % m/m de Fe_2O_3 es removido en los primeros segundos a 750 °C, mientras que la cantidad restante es eliminada a tiempos mayores (80 minutos). A 850 °C, un total de 54 % m/m de Fe_2O_3 es removido selectivamente en los primeros segundos de reacción, y luego la cantidad remanente reacciona a tiempos mayores (7 minutos). Cuando la eliminación de Fe_2O_3 es prácticamente total (punto 8, Figura 9.8), ocurre rápidamente la carbocloración de TiO_2 y un 27 % m/m reacciona en segundos.

Considerando que la carbocloración de TiO_2 puede ocurrir simultáneamente con la carbocloración de Fe_2O_3 (§9.1 y Figura 9.7), los resultados mostrados en la Figura 9.8 y la Tabla 9.2 sugieren que existen condiciones donde el hierro es eliminado selectivamente de la mezcla de óxidos. A la luz de esta evidencia, estudiaremos en lo que sigue del capítulo el efecto de diferentes variables experimentales (temperatura, caudal gaseoso, profundidad del lecho reactivo, relación molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) sobre la velocidad de reacción y sobre la eliminación selectiva del

hierro contenido en la mezcla de partida. Los resultados serán interpretados en relación a las conclusiones extraídas en los capítulos previos, fundamentalmente el capítulo 8, donde se determinó la contribución de la cloración directa de Fe_2O_3 sobre la carbocloración de Fe_2O_3 durante el estado rápido y lento.

9.2.2.2 Influencia de la temperatura

La Figura 9.9 muestra el efecto de la temperatura sobre la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. En dicha figura se representa, como función del tiempo, el cambio de masa relativo a la masa total de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Para temperaturas menores a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 9.9a), se observa el comportamiento previamente ejemplificado en la Figura 9.8a, es decir una pérdida de masa rápida en los primeros segundos y luego un progreso más lento de la reacción. A medida que la temperatura aumenta, a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 9.9b), la curva termogravimétrica presenta dos estados rápidos. El primero ocurre en los instantes iniciales de reacción, mientras que el segundo estado se observa luego de un período intermedio donde la reacción es lenta. El comportamiento es similar al mostrado en la Figura 9.8, curva "b". El intervalo de tiempo entre los estados rápidos, disminuye a medida que la temperatura aumenta.

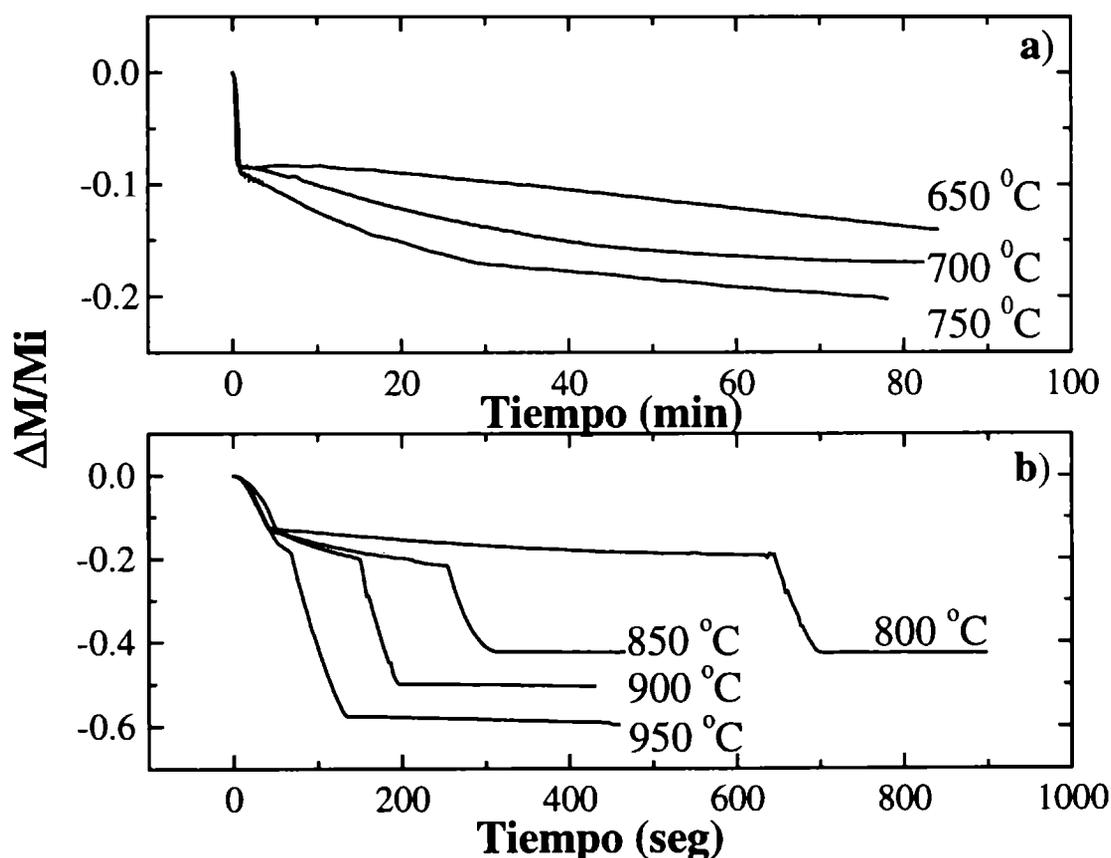


Figura 9.9: Efecto de la temperatura sobre la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para muestras con 30 % de carbono.

Caudal $\text{Ar-Cl}_2=2\text{ l/h}$ y $P(\text{Cl}_2)=0,35\text{ atm}$. Crisol semiesférico.

Residuos obtenidos a diferentes temperaturas y grados de reacción fueron analizados por medio de XRD (§2.1.3) y INAA (§2.1.5). A partir de estos análisis y de las mediciones termogravimétricas correspondientes (Figura 9.9), cada estadio de reacción puede asociarse a la eliminación de alguno de los componentes de la mezcla. En la Tabla 9.3 se resumen los resultados obtenidos a diferentes temperaturas (incluyendo datos de la Tabla 9.2). Para 750 °C y temperaturas menores, los análisis por XRD y activación evidencian que la reacción de carbocloración es selectiva: en parte, el Fe₂O₃ es exclusivamente eliminado durante el estado rápido, mientras que la cantidad restante es paulatinamente removida, a una velocidad menor, durante el estado lenta. El TiO₂ no es eliminado hasta que reacciona todo el Fe₂O₃ presente en la muestra de partida (21 % m/m). Por ejemplo a 700 °C, cuando la conversión alcanzada es aproximadamente 20%, las fases detectadas por XRD son A y R; mientras que los análisis por activación indican que el 98% de H ha reaccionado. Para una conversión de la mezcla del 38%, toda la fase hematita ha sido removida como cloruros de hierro y también parte del TiO₂, en acuerdo con el balance de masa.

Tabla 9.3: Análisis por XRD y INAA de las muestras obtenidas luego de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ a diferentes temperaturas (caudal Ar-Cl₂= 2,1 l/h, crisol semiesférico)

Temperatura (°C)	XRD	INAA (% m/m reaccionado)		Balance de masa (TGA)		
	Fases detectadas	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ΔM/M _i	Conversión de Fe ₂ O ₃	Conversión de TiO ₂
650	21%R, 79%A	-	-	0,221	1,00	0,02
700	12%R, 88% A,H	18	-	0,093	0,44	-
	22%R, 78%A	98	-	0,201	0,96	-
	24%R, 76%A	-	-	0,272	1,00	0,13
750	18%R, 82%A, H	34,3	-	0,072	0,34	-
	18% R, 82%A,H	63,3	-	0,130	0,62	-
	36% R, 64% A	93,3	-	0,196	0,93	-
800	46% R, 54% A	-	-	0,431	1,00	0,44
850	100%R,H	21	-	0,05	0,23	-
	96%R,4%A,H	53,4	-	0,11	0,52	-
	78%R,22%A,H	58,9	-	0,12	0,57	-
	97%R,3%A,H	67	-	0,14	0,67	-
	100%R	-	-	0,18	0,87	-
	84%R, 16%A	92,3	-	0,194	0,92	-
	95%R, 5%A	-	-	0,42	1,00	0,42
900	100% R	-	-	0,503	1,00	0,59
950	100% R	-	-	0,592	1,00	0,77

Para temperaturas entre 800 °C y 950 °C, por observación de las curvas, es posible determinar que la pérdida de masa comprendida entre el estado rápido y el estado intermedio tiene una magnitud aproximadamente independiente de la temperatura e igual a 20 % m/m. Para 850 °C (curva "b", Figura 9.8) fue mostrado previamente a partir de los análisis por activación y XRD (Tabla 9.2), que durante el primer estado rápido y previo al segundo estado rápido, ocurre la eliminación selectiva del Fe₂O₃ de la muestra. Debido a la similitud de las curvas y en acuerdo con los balances de masa, esta conclusión puede extenderse a las restantes temperaturas. Durante el segundo estado rápido reacciona el Fe₂O₃ remanente y una parte importante del TiO₂.

En general, las fases identificadas por XRD son A, R y H, dependiendo de la temperatura y el grado de reacción (ver Tabla 9.3). Con el propósito de analizar el efecto del progreso de la reacción sobre las fases presentes y obtener información relacionada al mecanismo de la reacción, analizaremos los resultados obtenidos a una temperatura fija. La Figura 9.10 representa los cambios en las fases detectadas a partir de XRD, en muestras parcialmente carbocloradas a 850 °C. La Figura 9.10a muestra el difractograma correspondiente a la mezcla Fe₂O₃-TiO₂-C de partida (ver §7.4.2.1), mientras que las Figuras 9.10b, 9.10c y 9.10d corresponden a tres muestras residuales con diferentes conversiones.

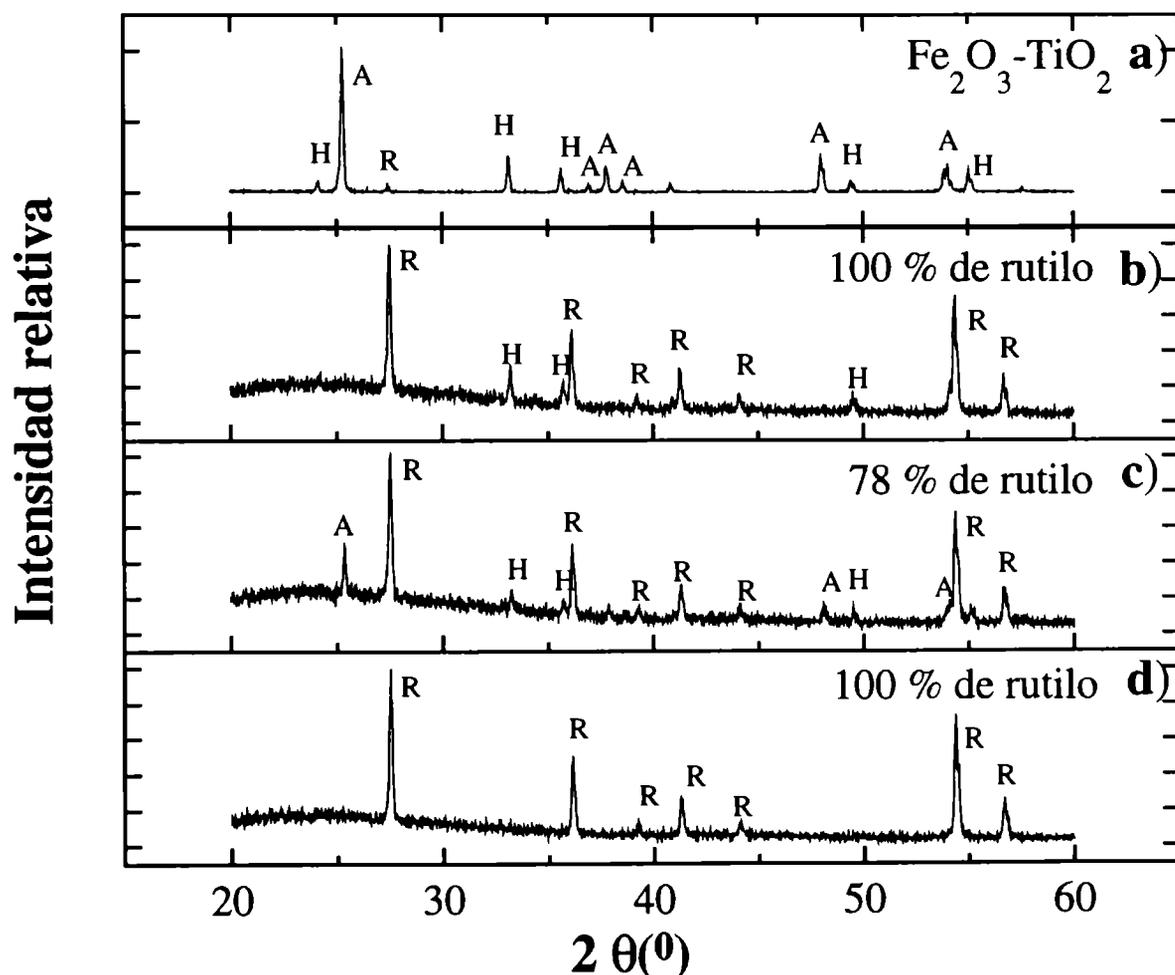


Figura 9.10: Diagrama de difracción de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂-C: a) Muestra de partida, 5 % de rutilo; b) Muestra clorada hasta 4% de conversión a 850 °C. c) Muestra clorada hasta 14% de conversión a 850 °C; d) Muestra clorada hasta 18% de conversión a 850 °C. (A: anatasa, R: rutilo, H: hematita).

Cuando la carbocloración transcurre hasta un 4% de reacción, el diagrama de difracción original de la anatasa desaparece y es reemplazado por el difractograma característico de la fase rutilo, como se muestra en la Figura 9.10b. Esto evidencia que, como resultado de la carbocloración, la anatasa transforma completamente a rutilo. Las restantes líneas de difracción corresponden a la fase H. Cuando la conversión es mayor (aproximadamente 14%), reaparece la fase anatasa, como se muestra en la Figura 9.10c. Para una conversión mayor al 18%, nuevamente el diagrama de difracción correspondiente a la fase anatasa es reemplazado por las líneas características del rutilo. En esta muestra, la fase hematita no es detectada y, por lo tanto, ha sido eliminada mayoritariamente de la muestra.

La aparición de la fase A durante la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, es un resultado que merece ser analizado cuidadosamente. En el capítulo 7 se demostró que tanto la atmósfera de cloro como la presencia de Fe_2O_3 , tiene un efecto acelerador sobre la transformación de fase anatasa-rutilo. Además, se dispone de información adicional a partir de otros estudios realizados por F. Nelli y D. Pasquevich [51], donde se demuestra que la presencia de carbono en atmósfera de cloro estática acelera la transformación anatasa-rutilo. En acuerdo con estas evidencias, es razonable esperar que con el progreso de la reacción toda la fase anatasa presente en la muestra transforme completamente a rutilo. Sin embargo, la formación de la fase anatasa ocurre durante la reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. La formación de la fase anatasa es probablemente originada en un proceso de recristalización a través de la fase gaseosa según:



donde $\text{TiCl}_4(\text{g})$ se forma a partir de las reacciones (9.2) y (9.3). La reacción (9.4) es favorecida por un incremento de la $p(\text{O}_2)$, que puede atribuirse a la cloración directa de hematita. Este resultado pone en evidencia que la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ involucra múltiples interacciones.

9.2.2.3 Influencia del caudal gaseoso

Como parte del estudio de la carbocloración de Fe_2O_3 (§8.2.2.2) se determinó que el estado rápido está afectado fuertemente por la transferencia de masa en el gas. Los experimentos fueron realizados empleando un caudal gaseoso de 2,1 y 7,9 l/h. Con el propósito de esclarecer la contribución de la transferencia de masa en el gas sobre la velocidad de reacción y determinar el efecto de la temperatura sobre la selectividad en la eliminación de hierro, se realizaron un grupo de experimentos empleando un caudal gaseoso igual a 7,9 l/h (Figura 9.11).

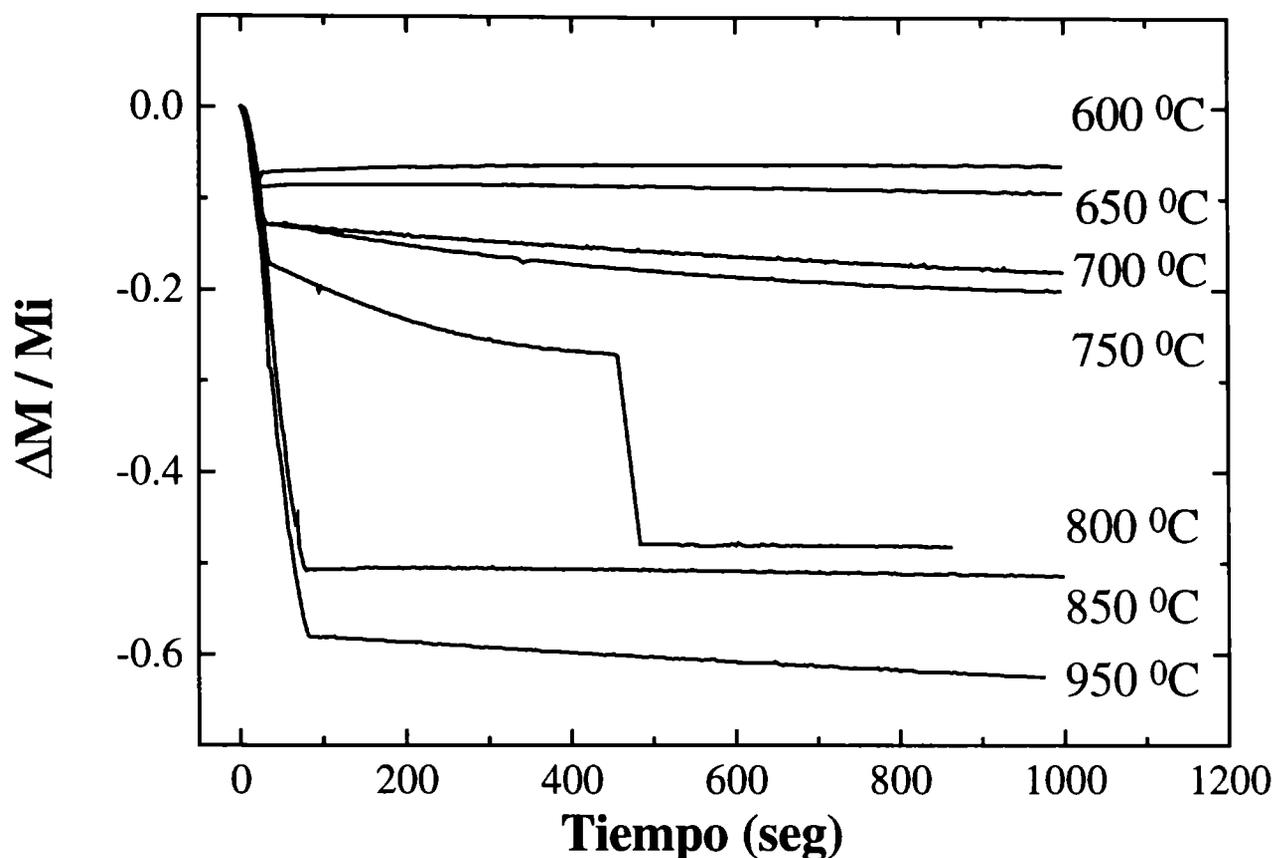


Figura 9.11: Efecto de la temperatura sobre la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para muestras de 10 mg con 30 % de carbono. Caudal $\text{Ar-Cl}_2=7,9$ l/h y $P(\text{Cl}_2)=0,35$ atm. Crisol semiesférico.

Los experimentos realizados a diferentes temperaturas exhiben, en general (excepto a $800\text{ }^\circ\text{C}$), las dos zonas bien diferenciadas. En los primeros instantes se produce una rápida pérdida de masa y luego la pérdida de masa continúa a una velocidad dos órdenes inferior. Este comportamiento es similar al observado (§9.2.2.2) para temperaturas entre 800 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ empleando un caudal gaseoso de $2,1$ l/h.

Resulta interesante comparar las Figuras 9.9 y 9.11, las cuales difieren en los caudales de cloro utilizados ($2,1$ l/h y $7,9$ l/h, respectivamente). Para mayor claridad, en la Figura 9.12 se presentan las curvas termogravimétricas obtenidas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ empleando un caudal de cloro de $2,1$ l/h y $7,9$ l/h (curvas “a” y “b”, respectivamente). A partir de las curvas “a” y “b” puede determinarse que el comportamiento cinético es muy diferente. La curva “a” tiene dos discontinuidades notables, caracterizadas por dos pérdidas de masa rápidas, mientras que la curva “b” muestra solamente una gran pérdida de masa inicial seguida por un segundo estado de reacción mucho más lento. Como fue mostrado previamente a partir de los análisis por activación neutrónica (ver Tabla 9.2), la carbocloración es selectiva para la curva “a” (Figura 9.8), ya que la hematita reacciona selectivamente antes que ocurra la carbocloración de TiO_2 . Cuando aumentamos el caudal gaseoso de $2,1$ l/h a $7,9$ l/h, la velocidad de pérdida de masa es mayor y

disminuye la selectividad en la reacción. Esto se manifiesta en la magnitud de la pérdida de masa correspondiente al estado rápido de la curva "b", la cual es de 51 % m/m, indicando que ha ocurrido la carbocloración simultánea de todo el Fe_2O_3 y de un 47 % m/m de TiO_2 . Similar razonamiento puede extenderse para el experimento realizado a 950 °C (Figura 9.11), donde la pérdida de masa correspondiente al estado rápido es de 59% m/m. Por lo tanto, la transferencia de masa en la fase gaseosa afecta la velocidad de la reacción y la selectividad de la carbocloración.

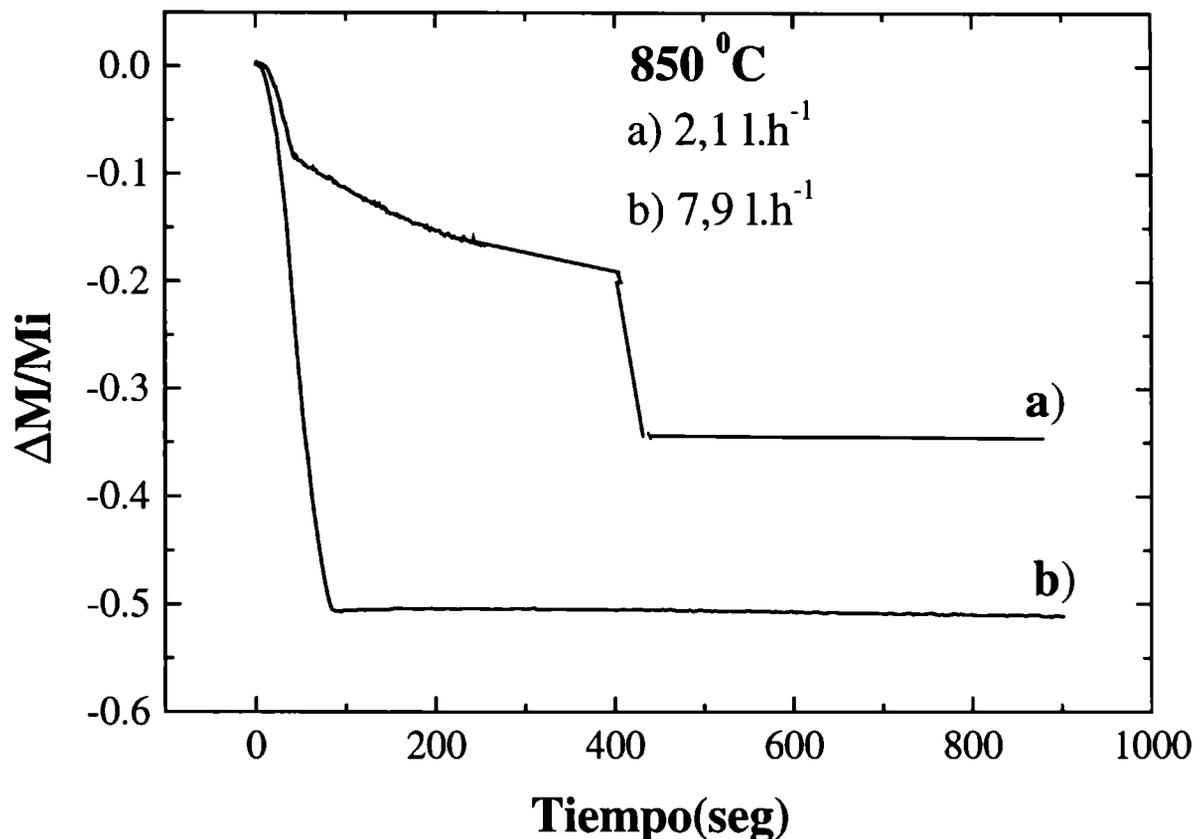


Figura 9.12: Efecto del caudal gaseoso sobre la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 (30 % de carbono) a 850 °C (crisol semiesférico).

Para determinar el efecto del caudal gaseoso sobre la selectividad de la reacción para temperaturas menores a 850 °C, diferentes muestras fueron analizadas por INAA (§2.1.5) y XRD (§2.1.3), y los resultados fueron correlacionados con los balances de masa obtenidos a partir de las curvas termogravimétricas. El conjunto de información reunida se presenta en la Tabla 9.4. Los datos indican que para temperaturas menores a 750 °C la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 es selectiva. Por ejemplo, muestras retiradas a 700 y 750 °C con aproximadamente 20% de conversión, no contienen hematita como fase remanente, siendo la fracción inicial de hematita en la muestra de 21% m/m. La eliminación de Fe_2O_3 ocurre durante el estado rápido y parte del denominado estado lento. Una vez que todo el Fe_2O_3 presente en la muestra es eliminado como producto gaseoso, ocurre la carbocloración de TiO_2 . Este resultado es similar al observado durante la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 empleando un caudal de 2 l/h (ver Figura 9.8).

Para el experimento correspondiente a 800 °C, los resultados de INAA revelan que a partir del primer estado rápido, tanto el Fe₂O₃ como el TiO₂ son removidos durante la reacción. Por ejemplo, 54% m/m de Fe₂O₃ y 1,5% m/m TiO₂ han reaccionado cuando el cambio de masa relativo es de 0,128. Es decir, la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ empleando un caudal de 7,9 l/h no es selectiva a 800 °C. Este resultado es llamativo, ya que la forma de la curva termogravimétrica a dicha temperatura para un caudal de 2 l/h es similar. Por lo tanto a partir de 800 °C y para temperaturas mayores, la carbocloración de la mezcla de óxidos no es selectiva al aumentar el caudal.

Tabla 9.4: Análisis por XRD y INAA de las muestras obtenidas luego de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ a diferentes temperaturas (caudal Ar-Cl₂= 7,9 l/h, crisol semiesférico).

Temperatura (°C)	XRD	INAA (% m/m reaccionado)		Balance de masa (TGA)		
	Fases detectadas	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ΔM/M _i	Conversión de Fe ₂ O ₃	Conversión de TiO ₂
600	8% R, 92%A,H	40	-	0,085	0,40	-
650	11%R, 89%A,H	72	-	0,150	0,71	-
700	22%R, 78%A	93	-	0,195	0,93	-
	31%R, 69%A	99,1	-	0,212	1,00	-
750	22% R, 78% A	97	-	0,202	0,96	-
	31% R, 69% A	-	-	0,290	1,00	0,16
800	60%R, 40%A,H	54	1,5	0,128	0,54	0,02
	60%R, 40%A,H	57,4	4,6	0,137	0,57	0,04
	45%R, 55%A	97,6	10,6	0,240	0,97	0,08
	47%R, 53%A	98,7	51,9	0,470	0,99	0,53
850	86% R, 14%A	-	-	0,544	1,00	0,68
950	100% R	-	-	0,626	1,00	0,84

9.2.2.4 Influencia de la difusión del gas en los poros de la muestra

En el capítulo 2 (§2.1.1.2) presentamos dos crisoles, de geometrías bien diferentes, cuya principal utilidad es permitir estudiar el rol del espesor de la muestra sobre la velocidad de reacción. Cuando se utiliza el crisol semiesférico una muestra de 10 mg de Fe₂O₃-TiO₂-C adopta un empaquetamiento semiesférico de 0,25 cm de altura, mientras que en el crisol plano la misma cantidad de masa cubre un área mayor formando una delgada película (menor que 0,05 cm).

En la Figura 9.13 se muestra el efecto de la temperatura sobre la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂, empleando el crisol plano. A partir de las curvas, podemos determinar que para temperaturas menores a 700 °C la reacción transcurre por un solo estado, mientras que para

temperaturas mayores a 700 °C la forma de las curvas muestra dos estados de reacción. Sin embargo, el primer estado no presenta las características propias del “estado rápido”, porque no transcurre en pocos segundos. La no ocurrencia del estado rápido es un resultado esperable (§8.2.2.5), ya que al emplear el crisol plano disminuye la profundidad de lecho reactivo y por ende el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos formados durante la carbocloración.

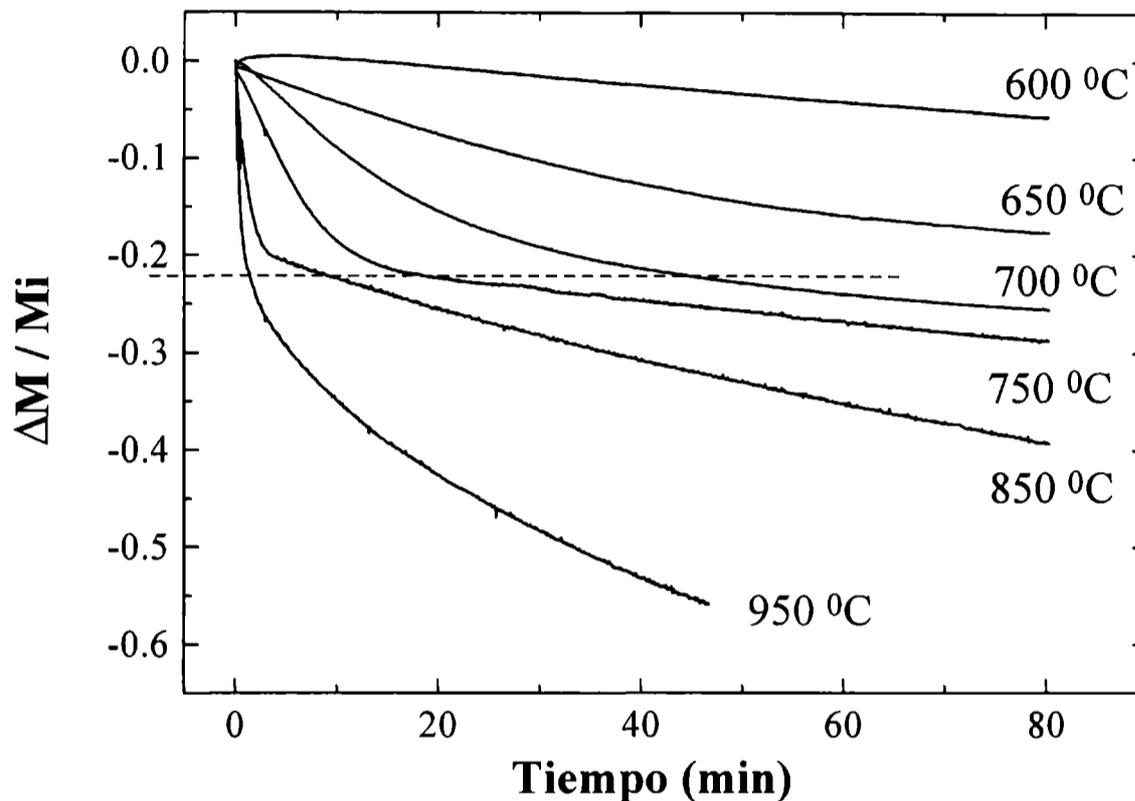


Figura 9.13: Efecto de la temperatura sobre la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para muestras con 30 % de carbono. Caudal $\text{Ar-Cl}_2=7,9$ l/h y $P(\text{Cl}_2)=0,35$ atm. Crisol plano.

La Figura 9.14 muestra que la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ depende de la geometría del crisol en el cual la muestra es contenida. En ambos experimentos se utilizó la misma cantidad de muestra (10 mg), tal que la profundidad del lecho reactivo varió con la forma del crisol. La muestra contenida dentro del crisol plano (curva “a”) disminuye su masa un 24 % m/m en 900 segundos. Esta pérdida de masa es únicamente debida a la volatilización de los cloruros de hierro de todo el Fe_2O_3 contenido en la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (21 % m/m) y del carbono estequiométricamente necesario para la carbocloración. Cuando la misma cantidad de muestra es contenida dentro del crisol semiesférico (curva “b”), la pérdida de masa debida a la reacción es de 51 % m/m en 900 segundos. El balance de masa y los análisis realizados en este punto demuestran que Fe_2O_3 y TiO_2 reaccionan simultáneamente y entonces la carbocloración no es selectiva.

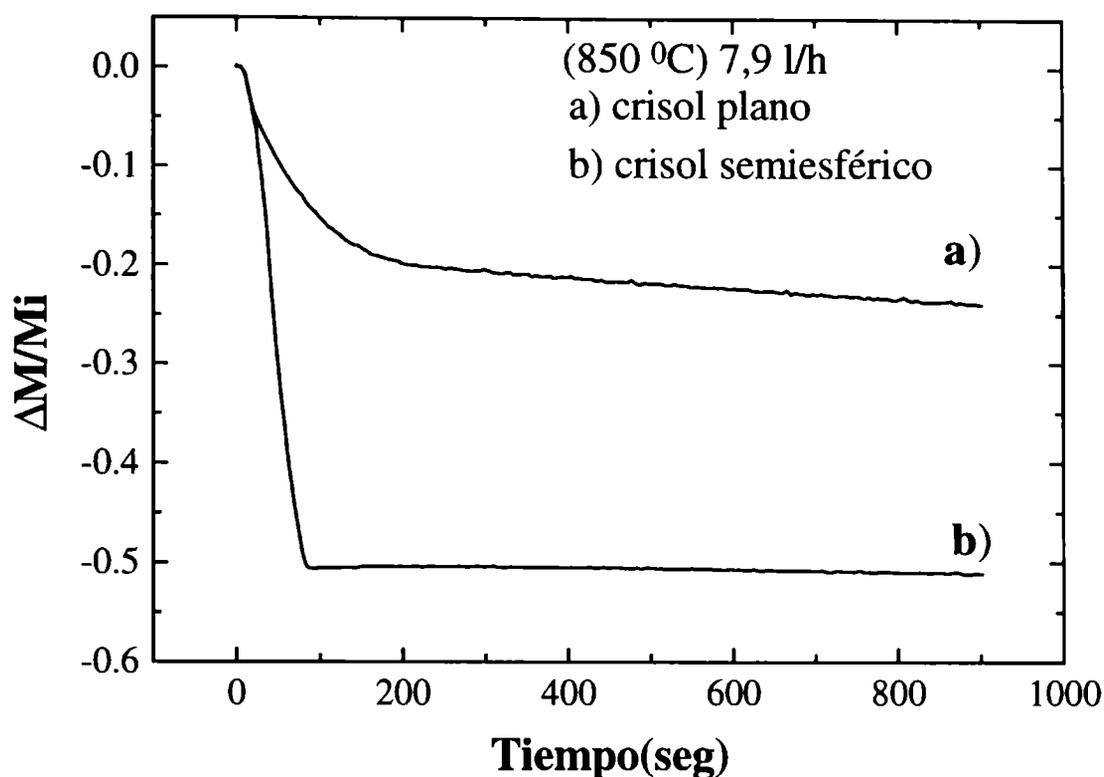


Figura 9.14: Efecto de la forma del crisol sobre la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (30 % de carbono) a $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($7,9\text{ l/h}$).

Para obtener mayor información relativa a los fenómenos involucrados en cada estado, se desarrollaron un nuevo grupo de experimentos. El conjunto de información se presenta en la Tabla 9.5. La muestra retirada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ con un 21 % m/m de reacción no contiene hematita, como lo indican los análisis realizados por XRD (§2.1.3) y INAA (§2.1.5). Esto es coincidente con el contenido de hematita total de la muestra, que corresponde a 21 % m/m. En forma similar, para la muestra carboclorada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ hasta un 20,5% de reacción, no se detecta la fase H; mientras que los INNA muestran una eliminación del 98% del Fe_2O_3 presente en la muestra. Por lo tanto, en base a los resultados mostrados en la Tabla 9.5 para temperaturas menores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, podemos determinar que el único estado de reacción asociado a estas temperaturas involucra la eliminación de Fe_2O_3 .

Para temperaturas mayores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, una observación detallada de las curvas termogravimétricas muestra una importante curvatura en la terminación del primer estado que coincide, trazando una línea recta desde la ordenada al origen (ver Figura 9.13), con un cambio relativo de masa de 0,21 (el cual corresponde al contenido de Fe_2O_3 en la muestra). Los análisis por activación realizados $750\text{ }^\circ\text{C}$ evidencian que una pérdida de masa de 0,205 corresponde a la eliminación selectiva del 98% de hematita. Posteriormente, ocurre la remoción paulatina de TiO_2 . Este segundo estado no se observa a bajas temperaturas, debido a que los tiempos involucrados en los experimentos son cortos.

Tabla 9.5: Análisis por XRD y INAA de las muestras obtenidas luego de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ a diferentes temperaturas (caudal Ar-Cl₂= 7,9 l/h, crisol plano).

Temperatura (°C)	XRD	INAA (% m/m reaccionado)		Balance de masa (TGA)		
	Fases detectadas	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ΔM/M _i	Conversión de Fe ₂ O ₃	Conversión de TiO ₂
600	9% R, 91% A,H	40	-	0,072	0,34	-
650	13% R, 87% A	98,6	-	0,209	0,99	-
700	16% R, 84% A	-	-	0,310	1,00	0,20
750	18% R, 82% A	-	-	0,282	1,00	0,15
750	19% R, 81% A	98	-	0,205	0,98	-
850	100% R	-	-	0,422	1,00	0,43
950	16% R, 84% A	-	-	0,569	1,00	0,73

9.2.2.5 Influencia del porcentaje de hematita en la mezcla

Hasta el momento, hemos analizado el efecto de diferentes variables sobre la selectividad y la velocidad de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂, cuya composición corresponde a 21 % m/m de Fe₂O₃, 49 % de TiO₂ y 30 % de carbono (MC1, ver §2.3). Con el objetivo de estudiar el efecto del porcentaje relativo de los óxidos sobre la selectividad de la reacción, se realizaron nuevos experimentos. En este caso, las muestras utilizadas corresponden a una mezcla Fe₂O₃-TiO₂-C cuya composición, corresponde a 42 % de Fe₂O₃, 28 % de TiO₂ y 30 % de carbono (MC2, ver §2.3).

La Figura 9.15 muestra el efecto de la temperatura sobre la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂. Para mejor claridad, la curva correspondiente a 950 °C es mostrada en el gráfico superior derecho de la Figura 9.15. En los diferentes experimentos, independientemente de la temperatura, se observó el primer estado de reacción asociado al proceso de carbocloración de la mezcla (§8.2.2). A continuación, la reacción progresa más lentamente. Para 700 °C y temperaturas menores, la pérdida de masa medida en el segundo estado es aproximadamente de 42% m/m, la cual coincide con el contenido de hematita en la muestra. En cambio, para temperaturas entre 750-950 °C, cuando el cambio de masa relativo coincide con el % de hematita en la muestra, se observa un cambio importante en la velocidad de carbocloración, identificándose un tercer estado de reacción. En particular, para 950 °C es observable un “segundo estado rápido”, en forma análoga a lo observado en Figura 9.9 para temperaturas entre 800-950 °C. Estos resultados sugieren que durante el primer estado rápido y el segundo estado rápido podría estar ocurriendo la

eliminación selectiva del Fe_2O_3 en la muestra. Los análisis realizados utilizando XRD (§2.1.3) y INAA (§2.1.5) demuestran esta suposición (ver Tabla 9.6). Por ejemplo, a 700 y 760 °C las fases detectadas por XRD son A y R, siendo la pérdida de masa correspondiente a dichas muestras de 0,43 y 0,44 % m/m, respectivamente. Es decir, el % de hematita presente en las muestras de partida (42 % m/m) fue removido durante la reacción. Los análisis por activación confirman que la carbocloración de hematita es selectiva. Un 99% y 99,3 % de hematita reaccionó en cada muestra. Similares resultados fueron encontrados a 850 °C. De esta forma, tanto los análisis realizados por XRD como los correspondientes a INAA demuestran que primero ocurre la eliminación selectiva del hierro contenido en la muestra, y luego comienza a reaccionar el TiO_2 a una velocidad menor. Por lo tanto, los resultados obtenidos durante la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 (42% m/m)- TiO_2 (28% m/m) son cualitativamente similares a los obtenidos durante la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 (21 % m/m)- TiO_2 (49% m/m) empleando iguales condiciones experimentales.

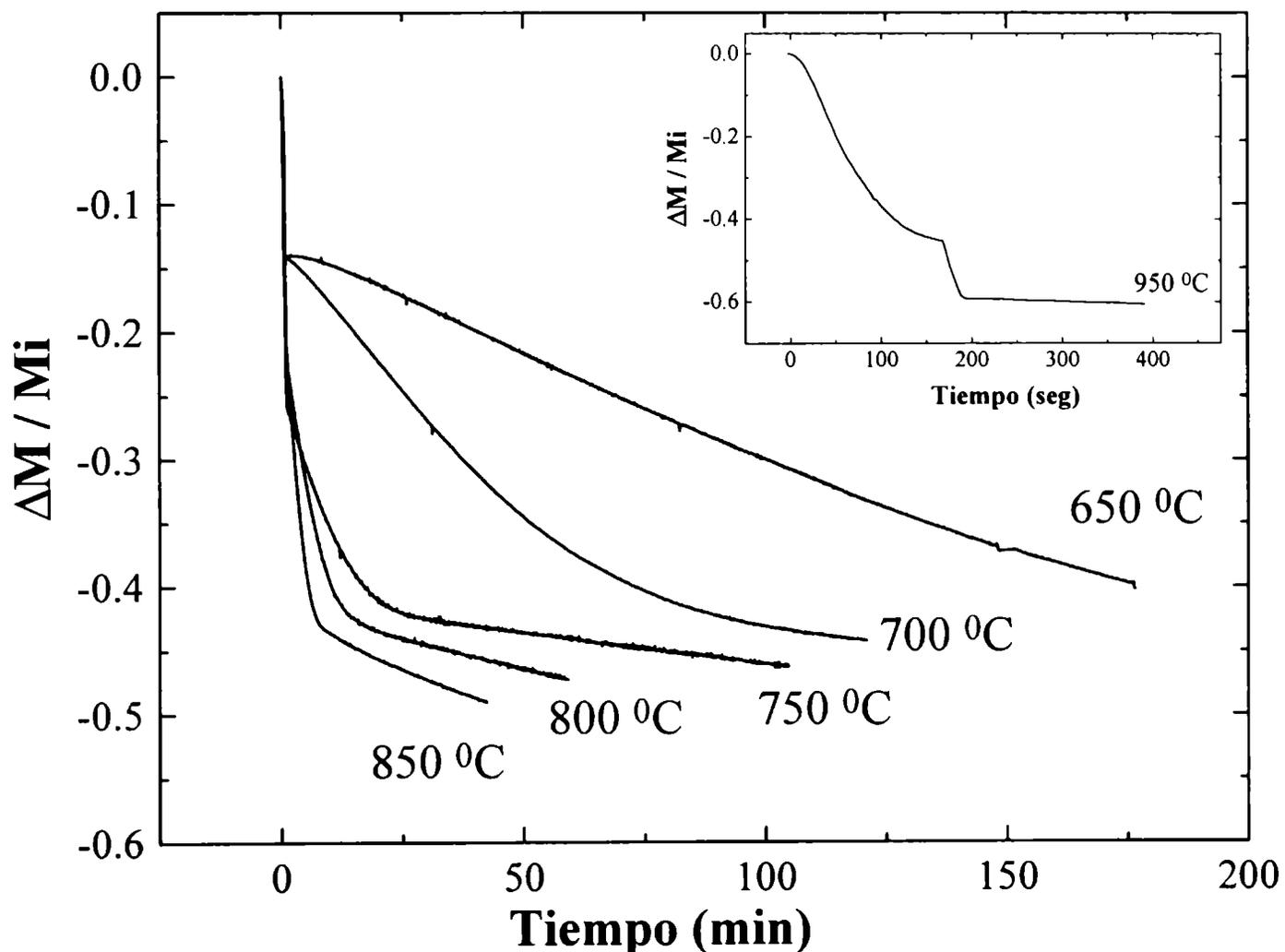


Figura 9.15: Efecto de la temperatura sobre la carbocloración de Fe_2O_3 (42%)- TiO_2 (28%) con 30 % de carbono.

Caudal $\text{Ar-Cl}_2=2,1$ l/h y $P(\text{Cl}_2)=0,35$ atm. Crisol semiesférico y $m_0=10$ mg.

Tabla 9.6: Análisis por XRD y INAA de las muestras obtenidas luego de la carbocloración de la mezcla Fe₂O₃-TiO₂ (60:40) a diferentes temperaturas (caudal Ar-Cl₂= 2,1 l/h, crisol semiesférico).

Temperatura (°C)	XRD	INAA (% m/m reaccionado)		Balance de masa (TGA)		
	Fases detectadas	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ΔM/M _i	Conversión de Fe ₂ O ₃	Conversión de TiO ₂
650	32% R, 68% A,H		-	0,392	0,93	-
700	38% R, 62% A	99	-	0,430	1,00	-
760	23% R, 77% A,H	-	-	0,177	0,42	-
760	42% R, 58% A,H	75	-	0,315	0,75	-
760	36% R, 64% A	99,3	-	0,440	1,00	-
800	65% R, 35% A	-	-	0,469	1,00	0,17
850	100% R,H	65	-	0,275	0,65	-
850	100% R,H	87	-	0,374	0,87	-
850	100% R	-	-	0,487	1,00	0,23
950	100% R	-	-	0,609	1,00	0,67

9.2.2.6 Cálculo de la energía de activación. Análisis de los procesos controlantes.

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de los diferentes estados observados durante la carbocloración de Fe₂O₃-TiO₂ se determinó la energía de activación asociada a cada estado. A partir de la expresión de la velocidad de reacción dada por la ecuación (1.2) (ver capítulo 1) y como fuera mostrado en el capítulo 8 (§8.2.2.2), la energía de activación puede calcularse a partir de la ec. (8.18) (a presión constante). Esta ecuación será aplicada en este capítulo empleando valores de velocidad promedio, por ello v_i (ec. 8.18, §8.2.2.2), será reemplazado por v . Los valores de velocidad promedio fueron calculados, para un dado intervalo de grado de reacción, aproximando los cambios relativos de masa en función del tiempo a una línea recta. De esta manera, los diferentes estados pueden caracterizarse por una velocidad v constante. La velocidad fue entonces expresada en moles de Cl₂ · s⁻¹, asumiendo que la reacción de carbocloración ocurre de acuerdo a la estequiometría de la ec. (8.3) (cloro en defecto, §8.1) cuando el Fe₂O₃ es removido selectivamente y que cuando el TiO₂ reacciona selectivamente la reacción de carbocloración es adecuadamente representada por la ec.(9.2) (§9.1). Las Tablas 9.7 a 9.10 muestran el grado de reacción y los valores de velocidad estimados empleando los experimentos representados en las Figuras 9.9, 9.11, 9.13 y 9.15.

Tabla 9.7: Velocidad promedio (v) para la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como función de la temperatura
(crisol semiesférico, MC1, 2,1 l/h)

Temperatura (°C) N (mol . s ⁻¹)	Rango de ajuste $\Delta M/M_i$	Conversión Fe_2O_3	Conversión TiO_2	Velocidad promedio (s ⁻¹)	Velocidad promedio (mol. s ⁻¹)
650 $N=8,0 \cdot 10^{-8}$	0-0,08	0,38	-	$2,4 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-8}$
	0,08-0,17	0,81	-	$1,3 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-10}$
	0,21-0,24	1,00	0,06	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-11}$
700	0-0,08	0,38	-	$3,4 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-8}$
	0,09-0,15	0,71	-	$3,0 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-10}$
750 $N=9,0 \cdot 10^{-8}$	0-0,08	0,38	-	$2,7 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-8}$
	0,09-0,15	0,71	-	$-6,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-9}$
	0,15-0,2	0,95	-	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-10}$
800	0-0,12	0,57	-	$2,9 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-8}$
	0,13-0,19	0,90	-	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-9}$
	0,19-0,42	1,00	0,43	$4,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$
	0,42-0,43	1,00	0,45	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-10}$
850 $N=9,5 \cdot 10^{-8}$	0-0,08	0,38	-	$2,9 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-8}$
	0,08-0,16	0,76	-	$4,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-8}$
	0,16-0,18	0,86	-	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-9}$
	0,18-0,34	1,00	0,24	$2,3 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-8}$
	0,34-0,35	1,00	0,27	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-10}$
900	0-0,13	0,62	-	$3,5 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-8}$
	0,13-0,2	0,95	-	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-8}$
	0,2-0,5	1,00	0,59	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-7}$
	0,5-0,51	1,00	-0,61	$2,2 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-10}$
950 $N=1,0 \cdot 10^{-7}$	0-0,17	0,81	-	$3,7 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-8}$
	0,17-0,2	0,85	-	$1,9 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-8}$
	0,23-0,58	1,00	0,76	$5,7 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-7}$
	0,58-0,59	1,00	0,77	$4,9 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-9}$

A partir de los valores de velocidad del estado rápido y del primer estado lento (Tablas 9.7 a 9.10) se calcularon los valores de $\ln v$ y se presentan graficados versus $1/T$. Las Figuras 9.16, 9.17 y 9.18 corresponden a los experimentos realizados empleando el crisol semiesférico mientras que la Figura 9.19 contiene datos experimentales obtenidos a partir de las mediciones realizadas empleando el crisol plano. En dichas figuras se realizó el correspondiente ajuste lineal con el fin de estimar el valor de la energía de activación a partir de la pendiente. En general, la correlación de los datos experimentales es buena. Los bajos valores de E_a obtenidos (presentados en las correspondientes figuras junto a cada curva) reflejan que la temperatura tiene poco efecto sobre la velocidad de la carbocloración en su estado rápido. Este resultado es coincidente con las observaciones realizadas durante el estudio del estado rápido de la carbocloración de Fe_2O_3 , y a su

vez, con los estudios de carbocloración de TiO₂ [28] y de ZrO₂ [27]. Por otro lado, el valor de las energías de activación obtenidas durante el primer estado lento (conversiones entre 0,8-1,6 para crisol semiesférico) es mayor que los correspondientes al estado rápido, lo que sugiere *una mayor contribución de los procesos de naturaleza química y/o difusionales* (difusión del gas en el sólido poroso). A continuación, analizaremos por separado los resultados, teniendo en cuenta la geometría del crisol.

Tabla 9.8: Velocidad promedio (v) para la carbocloración de Fe₂O₃-TiO₂ como función de la temperatura (crisol semiesférico, MC1, 7,9 l/h)

Temperatura (°C) N (mol . s ⁻¹)	Rango de ajuste $\Delta M/M_i$	Conversión Fe ₂ O ₃	Conversión TiO ₂	Velocidad promedio (s ⁻¹)	Velocidad promedio (mol. s ⁻¹)
600 $N=9,0 \cdot 10^{-8}$	0-0,08	0,38	-	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$
	0,07-0,1	0,48	-	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-10}$
650	0-0,08	0,38	-	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	0,09-0,15	0,71	-	$1,6 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-10}$
700	0-0,12	0,57	-	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	0,12-0,18	0,86	-	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-9}$
	0,2-0,23	1,00	0,04	$8,9 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-10}$
750 $N=1,0 \cdot 10^{-7}$	0-0,13	0,62	-	$5,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	0,13-0,19	0,90	-	$9,7 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-9}$
	0,2-0,3	1,00	0,18	$1,5 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-10}$
800	0-0,17	0,81	-	$6,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$
	0,17-0,24	1,00	0,06	$3,6 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-9}$
	0,24-0,27	1,00	0,12	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-9}$
	0,27-0,48	1,00	0,55	$3,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-8}$
	0,48-0,485	1,00	0,56	$6,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-10}$
850 $N=5,3 \cdot 10^{-7}$	0-0,5	0,38	-	$2,9 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-8}$
	0,5-0,55	1,00	0,69	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-10}$
900	0-0,42	1,00	0,43	$3,5 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-8}$
	0,42-0,425	1,00	0,44	$2,2 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-10}$
950 $N=1,1 \cdot 10^{-7}$	0-0,57	1,00	0,73	$3,7 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-8}$
	0,58-0,63	1,00	0,86	$4,9 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-9}$

a) Mediciones realizadas empleando el crisol semiesférico

Como fue presentado en §9.2.2.4 el crisol semiesférico (ver Figura 8.10) proporciona, respecto del crisol plano y a masa de muestra constante, una mayor profundidad de lecho reactivo. Esta diferencia en la geometría, permite que el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos formados a partir de la interacción carbono-cloro (§8.2.2.4) sea mayor en el crisol semiesférico, evidenciándose a través del denominado “estado rápido”. Durante dicho estado, el valor de energía

de activación para las mediciones realizadas con un caudal de 2,1 l/h es de 12 kJ/mol (Figura 9.16) para la mezcla MC1 y 4,6 kJ/mol para la mezcla MC2 (Figura 9.18), mientras que al aumentar el caudal a 7,9 l/h (Figura 9.17) el valor es de 17 kJ/mol. Por lo tanto, el aumento del caudal gaseoso modifica el valor de E_a durante el estado rápido.

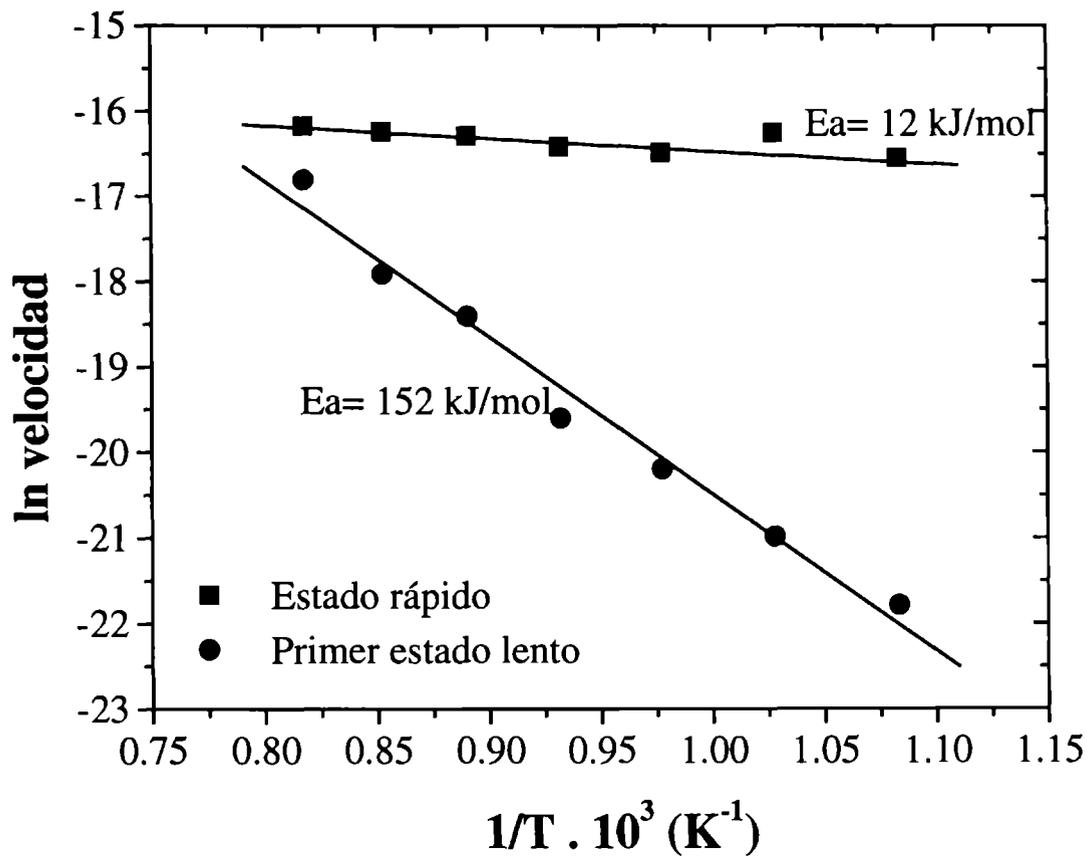


Figura 9.16: Estimación de la energía de activación para el crisol semiesférico (MC1, 2,1 l/h).

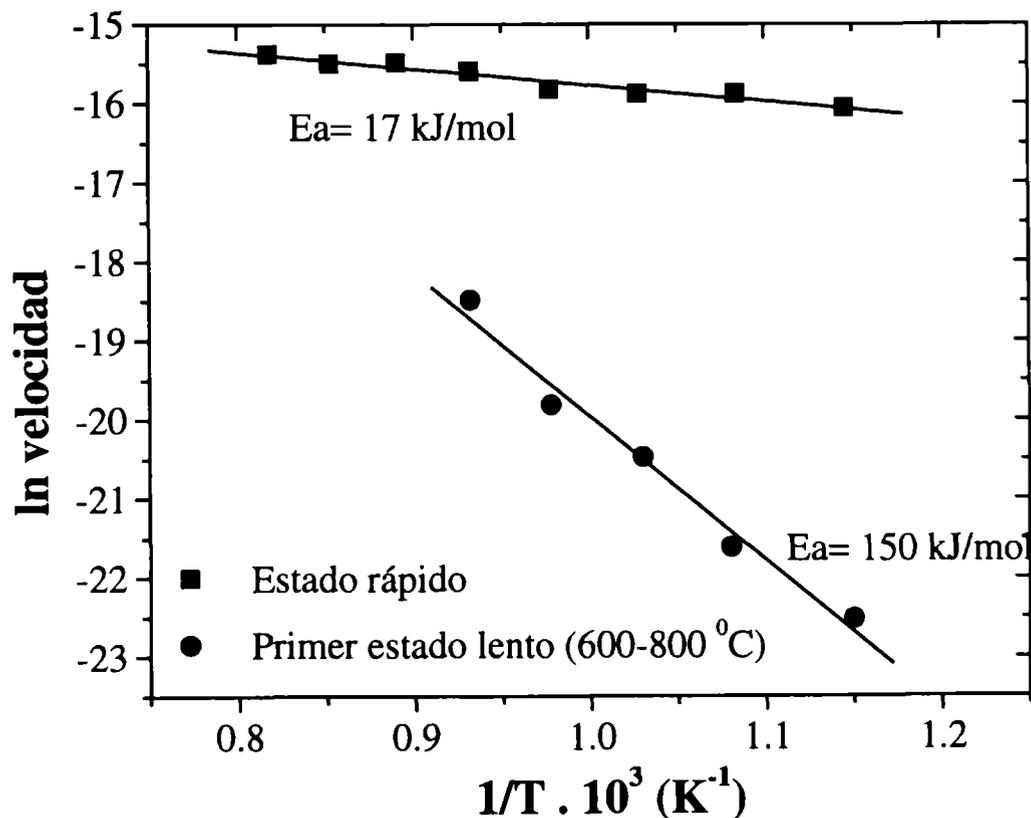


Figura 9.17: Estimación de la energía de activación para el crisol semiesférico (MC1, 7,9 l/h).

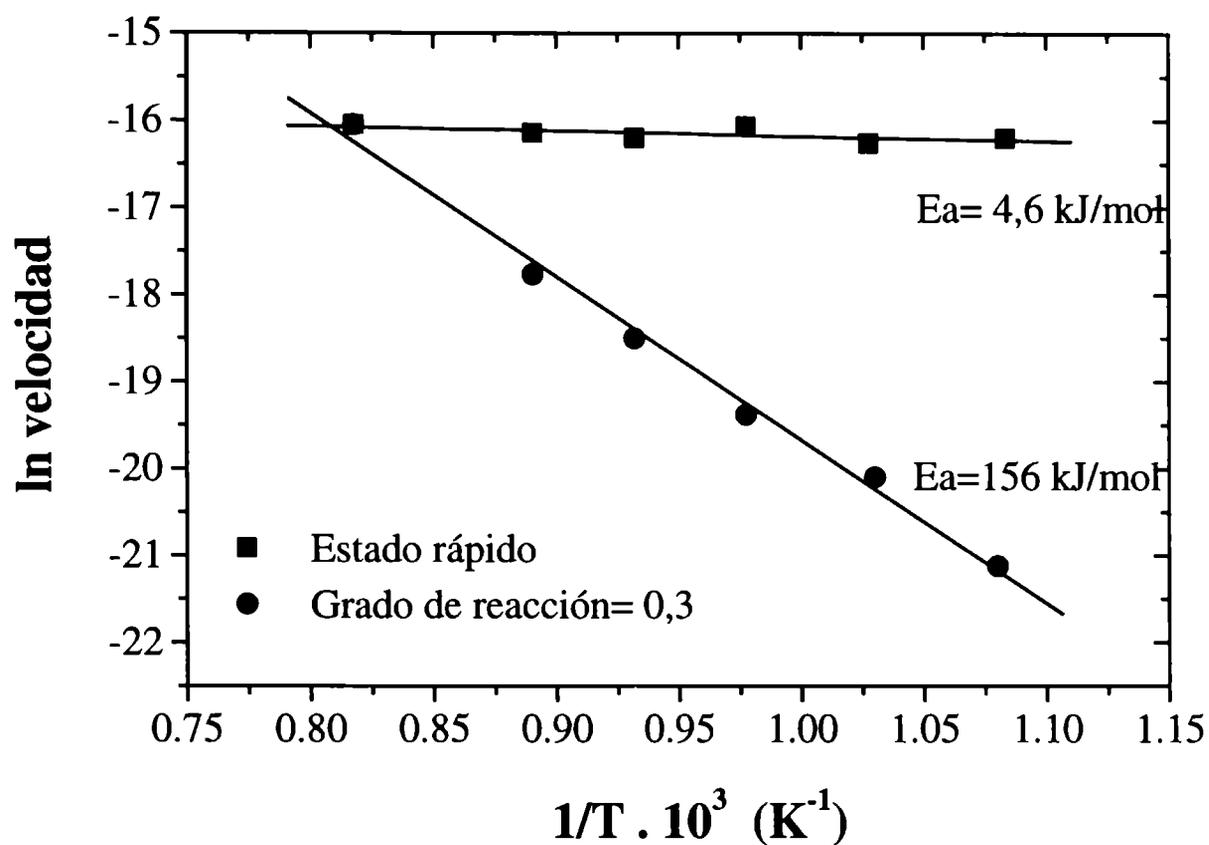


Figura 9.18: Estimación de la energía de activación para el crisol semiesférico (MC2, 2,1 l/h).

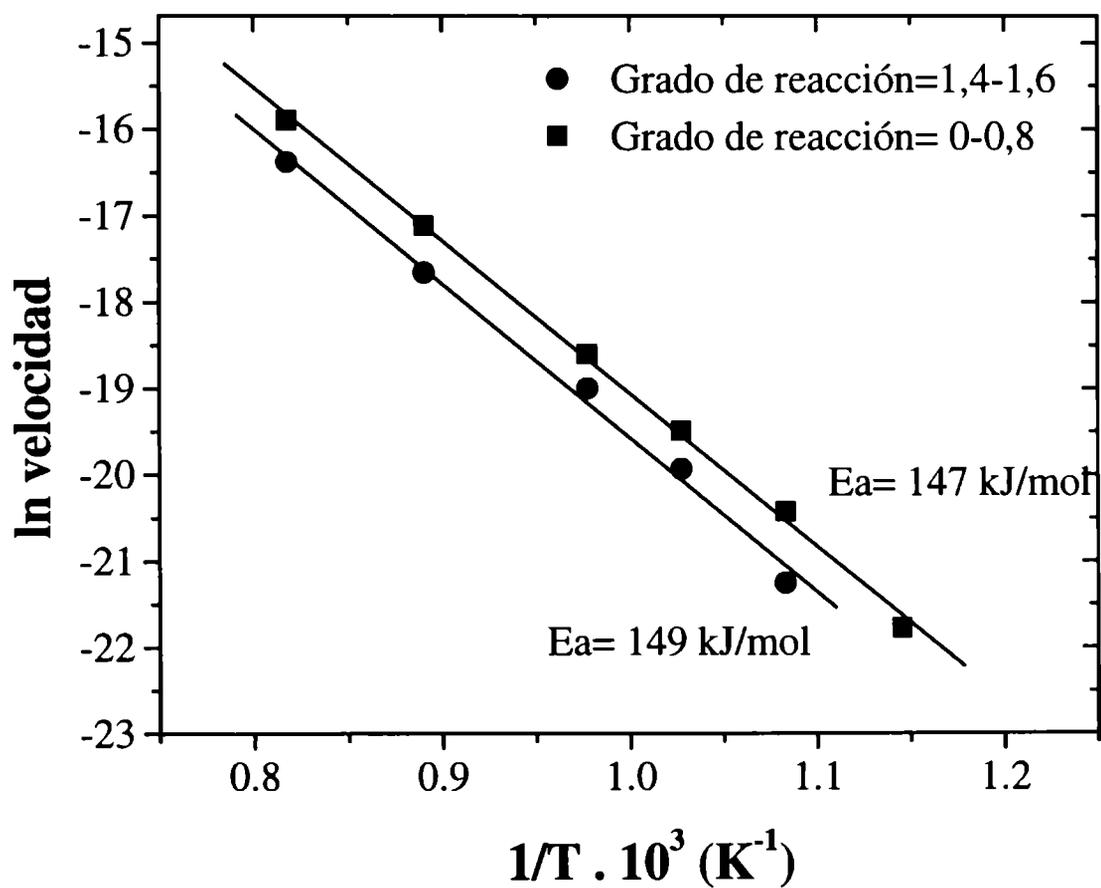


Figura 9.19: Estimación de la energía de activación para el crisol plano (MC1, 7,9 l/h).

El incremento en la velocidad de reacción con el caudal gaseoso es una evidencia del efecto de la transferencia de masa en el gas (ver Tabla 9.7 y 9.8). Este efecto se manifiesta, además, al comparar los valores de velocidad de transferencia de masa calculados a partir de la ecuación 3.14 (ver capítulo 3, §3.3.1) con las velocidades de reacción obtenidas a partir de las curvas termogravimétricas, los cuales son mostrados en las Tablas 9.7 y 9.8. Puede observarse que en todos los experimentos termogravimétricos la velocidad de reacción inicial, la cual corresponde a una pérdida lineal de masa en las Figuras 9.16, 9.17 y 9.18, es cerca de un orden de magnitud menor que la velocidad de transferencia de masa. Esto es, la velocidad de carbocloración es dependiente de la cantidad de cloro que arriba hasta la muestra sólida. Este resultado está en acuerdo con los bajos valores de E_a obtenidos durante este estado para los diferentes caudales. Similar comportamiento fue observado durante el estado rápido de la carbocloración de Fe_2O_3 , donde la E_a obtenida para un caudal de 7,9 l/h fue de 35 kJ/mol (capítulo 8, §8.2.2.2).

Tabla 9.9: Velocidad promedio (v) para la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 como función de la temperatura (crisol semiesférico, MC2, 2,1 l/h)

Temperatura (°C) N (mol . s ⁻¹)	Rango de ajuste $\Delta M/M_i$	Conversión Fe_2O_3	Conversión TiO_2	Velocidad promedio (s ⁻¹)	Velocidad promedio (mol. s ⁻¹)
650 $N=8,0 \cdot 10^{-8}$	0-0,08	0,19	-	$3,6 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-8}$
	0,07-0,1	0,24	-	$2,6 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-10}$
700	0-0,16	0,38	-	$3,4 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-8}$
	0,16-0,35	0,83	-	$7,3 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-9}$
	0,39-0,44	1,00	0,07	$1,5 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-10}$
750 $N=9,0 \cdot 10^{-8}$	0-0,18	0,37	-	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$
	0,24-0,38	0,90	-	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-9}$
	0,4-0,44	1,00	0,07	$8,5 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-10}$
800	0-0,2	0,48	-	$3,6 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-8}$
	0,2-0,37	0,88	-	$3,6 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-9}$
	0,4-0,47	1,00	0,18	$1,8 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-10}$
850 $N=9,5 \cdot 10^{-8}$	0-0,18	0,37	-	$3,8 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-8}$
	0,18-0,39	0,93	-	$7,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-8}$
	0,42-0,48	1,00	0,21	$2,8 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-10}$
950 $N=1,0 \cdot 10^{-7}$	0-0,37	0,88	-	$4,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$
	0,42-0,6	1,00	0,64	$6,5 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$
	0,60-0,61	1,00	0,68	$7,1 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-9}$

Tabla 9.10: Velocidad promedio (v) para la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como función de la temperatura
(crisol plano, MC1, 7,9 l/h)

Temperatura (°C) N (mol . s ⁻¹)	Rango de ajuste $\Delta M/M_i$	Conversión Fe_2O_3	Conversión TiO_2	Velocidad promedio (s ⁻¹)	Velocidad promedio (mol . s ⁻¹)
600	0-0,09	0,04	-	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-10}$
650 $N=2,6 \cdot 10^{-7}$	0-0,11	0,52	-	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-9}$
	0,175-0,22	1,00	0,02	$5,3 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-10}$
	0,14-0,16	0,76	-	$2,3 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-10}$
	0,2-0,22	1,00	0,02	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-10}$
700	0-0,15	0,71	-	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-9}$
	0,14-0,16	0,76	-	$8,4 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-9}$
	0,2-0,22	1,00	0,02	$3,0 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-10}$
	0,24-0,32	1,00	0,22	$8,7 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-9}$
	0,28-0,30	1,00	0,18	$8,2 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-10}$
750 $N=2,7 \cdot 10^{-7}$	0-0,18	0,86	-	$3,3 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-9}$
	0,14-0,16	0,76	-	$2,3 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-9}$
	0,2-0,22	1,00	0,02	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-9}$
	0,22-0,3	1,00	0,18	$1,8 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-10}$
	0,28-0,29	1,00	0,16	$1,5 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-10}$
850 $N=2,9 \cdot 10^{-7}$	0-0,15	0,71	-	$1,4 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-8}$
	0-0,18	0,86	-	$9,9 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-8}$
	0,14-0,16	0,76	-	$8,4 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-8}$
	0,2-0,22	1,00	0,02	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-9}$
	0,2-0,43	1,00	0,45	$3,8 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-10}$
950 $N=3,0 \cdot 10^{-7}$	0-0,15	0,71	-	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-7}$
	0,14-0,16	0,76	-	$3,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-8}$
	0-0,2	0,95	-	$3,1 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-8}$
	0,2-0,22	1,00	0,02	$7,9 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-8}$
	0,35-0,55	1,00	0,69	$9,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-9}$

Durante el primer estado lento, independientemente del % de hematita en la mezcla, la E_a aumenta respecto del valor correspondiente al estado rápido (Figuras 9.16 a 9.18). Los valores de E_a obtenidos son: 152 kJ/mol para la mezcla MC1 y 156 kJ/mol para la mezcla MC2 (caudal= 2,1 l/h); y 150 kJ/mol para la mezcla MC1 (caudal=7,9 l/h). Esto puede ser interpretado considerando que la contribución de los procesos de naturaleza química y/o mixtos (difusión del gas en el sólido poroso) es mayor en relación a los procesos de transferencia de masa en el gas. Sin embargo, la velocidad de reacción para la mezcla MC1 aumenta con el aumento del caudal, evidenciando que la transferencia de masa en el gas aún afecta la velocidad de reacción. Para esclarecer la contribución de los diferentes procesos controlantes, compararemos los valores de velocidad (moles Cl_2 /seg) obtenidos para la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con la velocidad de

transferencia molar de Cl_2 , N , a través de la película de gas que rodea al sólido. De las Tablas 9.7 y 9.8 observamos que la velocidad de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para caudales de 2,1 y 7,9 l/h a 750 °C es de $1,6 \cdot 10^{-9}$ y $2,5 \cdot 10^{-9}$ (moles Cl_2/seg), respectivamente, frente a una velocidad de transferencia de masa molar de $9,0 \cdot 10^{-8}$ y $9,5 \cdot 10^{-8}$ (moles Cl_2/seg) para los respectivos caudales. Los valores de velocidad de reacción son más de un orden de magnitud menor que el valor calculado de N . Sin embargo, dado el grado de aproximación de la ecuación utilizada para el cálculo de N (§3.3.1), el valor real es por lo menos un orden menor (ver §1.1.3). Por lo tanto, teniendo en cuenta el cambio de velocidad con el aumento del caudal, la disminución de la velocidad observada durante el estado lento respecto del estado rápido no es suficiente para eliminar el control difusional durante la carbocloración.

b) Mediciones realizadas empleando el crisol plano

Los valores de velocidad promedio mostrados en la Tabla 9.10, corresponden a mediciones realizadas empleando el crisol plano y un caudal de 7,9 l/h. Comparando los valores de velocidad del primer estado para dichas condiciones con los correspondientes al estado rápido obtenido cuando se emplea el crisol semiesférico (ver Tabla 9.8), observamos que son menores (en un orden de magnitud). Esto evidencia, como fuera sugerido previamente (§9.2.2.4), que existe una importante diferencia entre el denominado estado rápido y el primer estado asociado a los experimentos realizados en el crisol plano. Esta diferencia, posiblemente relacionada con el tiempo de residencia de los intermediarios reactivos gaseosos, se manifiesta de dos formas. Por un lado, con la ausencia del estado rápido, en acuerdo con lo observado durante la carbocloración de hematita para las muestras con contenidos de carbono menores o iguales a 30% (Figuras 8.14 y 8.15). Por otro, a través del valor de E_a asociado a bajos grados de reacción (0-0,8) el cual es de 147 kJ/mol (Figura 9.19). Este valor, comparado con 17 kJ/mol obtenido en igual intervalo de reacción para el crisol semiesférico, manifiesta un aumento de la resistencia de los procesos de naturaleza química. Sin embargo, como puede observarse a partir de la Tabla 9.10, la velocidad de reacción (en moles Cl_2/seg) es solo un orden de magnitud menor que la velocidad de transferencia molar de Cl_2 , N . En acuerdo con los criterios utilizados (ver §1.1.3), esta diferencia en los valores de velocidad no es suficiente para eliminar el efecto de la transferencia de masa en la fase gaseosa sobre la velocidad de reacción. Por lo tanto, la velocidad de reacción está afectada por la difusión del gas en la película que rodea a la muestra y el perfil de cloro se agota en las zonas internas de la muestra, sin alcanzar a contactarse con todos los puntos de la misma.

9.2.2.5 Selectividad de la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 : factores cinéticos y termodinámicos

Desde el punto de vista termodinámico, la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 es selectiva cuando la cantidad de cloro está en defecto, como fue indicado a partir del análisis termodinámico realizado previamente (§9.1). Desde el punto de vista cinético, la carbocloración de hematita puede ser selectiva si el Fe_2O_3 es cinéticamente más reactivo que el TiO_2 . Las Figuras 9.9, 9.11, 9.13 y 9.15 muestran que la velocidad de carbocloración y la eliminación selectiva de hierro, dependen fuertemente de las variables cinéticas como temperatura y caudal gaseoso ($Ar-Cl_2$), de la forma del crisol y de la cantidad relativa de los óxidos en la mezcla de partida. El marcado efecto del caudal gaseoso y de la forma del crisol sobre la velocidad de reacción indican que la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 no transcurre bajo control químico. Esto concuerda con la influencia de la transferencia de masa en el gas observada durante el estado rápido y primer estado lento de la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 .

De la Tablas 9.7 a 9.9 fue demostrado (§9.2.2.4) que la velocidad de carbocloración durante el estado rápido es dependiente de la cantidad de cloro que arriba hasta la muestra sólida. Si consideramos que la reacción transcurre en condiciones de agotamiento de cloro para un caudal de 2,1 l/h, es razonable que un incremento en la velocidad de flujo incremente la cantidad de cloro en la zona de reacción. Asumiendo que la carbocloración procede en cuasi-equilibrio, las condiciones de agotamiento de reactivo gaseoso favorecen condiciones termodinámicas en las cuales el cloro está en defecto estequiométrico. Además, la alta velocidad de reacción puede producir una gran cantidad de CO, la cual disminuye la accesibilidad de cloro a la muestra contenida dentro del crisol. Entonces, la eliminación selectiva de hierro observada durante la pérdida de masa inicial o estado rápido está en acuerdo con los cálculos termodinámicos en los cuales el cloro fue considerado en defecto, mientras que la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 deja de ser selectiva cuando una mayor cantidad de cloro arriba a la muestra.

Luego de la pérdida de masa lineal observada en los primeros segundos, la velocidad de reacción decrece en un orden de magnitud. En estas condiciones experimentales fue determinado previamente (§8.2.3.3) que el aporte de la carbocloración de Fe_2O_3 con respecto a la cloración directa de Fe_2O_3 es de $\pm 20\%$. Los valores de velocidad para este estado de reacción (Tablas 9.7 a 9.9) son del orden de aquellos correspondientes a la cloración directa de Fe_2O_3 (§3.3.2). Por lo tanto el hierro es selectivamente removido de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 (Tablas 9.2 a 9.5)

principalmente debido a la cloración directa de Fe_2O_3 (el TiO_2 es más estable frente al cloro comparado con el Fe_2O_3 , §4.1.2), y en menor proporción debido a la carbocloración de Fe_2O_3 .

El efecto de la forma del crisol mostrado en las Figuras 9.13 y 9.14 demuestra que la carbocloración es afectada por la difusión del gas reactivo dentro de los poros de la muestra. En Tabla 9.6 se mostró que la carbocloración de hematita es selectiva en el crisol plano, donde la muestra es ampliamente dispersa. Esta geometría de crisol aumenta la accesibilidad del cloro a la muestra lo que favorece la cloración directa de hematita (§8.2.3.3). La velocidad de cloración de hematita fue determinada previamente (§3.3.2) y es del orden de $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, estando la hematita contenida dentro del mismo crisol que el empleado en este estudio. Comparando este valor con los correspondientes a la velocidad de carbocloración de la mezcla empleando el crisol plano (Tabla 9.10), la selectiva eliminación de hierro puede interpretarse considerando que la cloración directa de hematita es favorecida respecto de la carbocloración (§8.2.3.3) en las condiciones experimentales de estudio.

9.2.2.7 Cambios morfológicos de los sólidos durante la carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

El conjunto de información presentado en el capítulo 8 (§8.4) permitió establecer una estrecha analogía entre los cambios morfológicos observados durante el estado rápido y el estado lento en la carbocloración de Fe_2O_3 y los correspondientes a la carbocloración de ZrO_2 [27] y de TiO_2 [28]. Teniendo en cuenta estas observaciones, analizaremos los cambios morfológicos experimentados por los sólidos durante la reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

La reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es selectiva en diferentes condiciones experimentales (§9.2.2.5), permitiendo la eliminación inicial del Fe_2O_3 . Por esta razón y debido a la alta reactividad del sistema durante el denominado “estado rápido”, la detección de partículas de Fe_2O_3 está asociada, en general, a bajos grados de reacción; mientras que las partículas de TiO_2 son detectadas hasta elevadas conversiones. A continuación analizaremos los cambios microestructurales experimentados por ambos óxidos.

Las Figuras 9.20 y 9.21 muestran la aparición, debido a la reacción, de *corrosión localizada* en la forma de huecos en diferentes partículas de óxido. La Figura 9.20 muestra una

partícula de hematita que ha reaccionado a través del estado rápido. Los granos cristalinos que componen la partícula de Fe_2O_3 presentan sinterización y están aglomerados, con tamaños de 1 a $1.5 \mu\text{m}$. La aparición de un importante hueco sugiere, como fuera analizado previamente durante el estudio de la carbocloración de Fe_2O_3 (§8.3.3), la proximidad de partículas de carbono. Sin embargo, durante la reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ no fue posible observar, aún a bajas conversiones, partículas de carbono incrustadas en el Fe_2O_3 . Esto puede deberse, en parte, a la elevada reactividad de la hematita respecto de la titania (§8.2.2.3). Por lo expuesto, la presencia de agujeros en las partículas de Fe_2O_3 puede ser interpretada en base al mecanismo de interacción Cl_2 -óxido en presencia de carbono sugerido para la etapa rápida de carbocloración de ZrO_2 , la etapa inicial de la carbocloración de TiO_2 y el estado rápido de carbocloración de Fe_2O_3 [27,28,40].

La foto de la Figura 9.21 corresponde a experimentos realizados luego de la finalización del estado rápido a 700°C . A partir de la figura puede observarse una partícula de titania con importante corrosión localizada. Las partículas de carbono están incrustadas en las del óxido, de manera totalmente análoga a lo observado durante la carbocloración de ZrO_2 y TiO_2 .

Otro cambio morfológico observado en las partículas de Fe_2O_3 y de TiO_2 , es el *crecimiento de granos* en los óxidos. En general, independientemente de las condiciones experimentales empleadas, los granos de ambos óxidos crecen no uniformemente, desde su tamaño inicial de $0,2 \mu\text{m}$ hasta valores de $0,7\text{-}2 \mu\text{m}$. Esta modificación en la morfología de los óxidos es similar a la previamente observada durante la carbocloración de Fe_2O_3 (§8.3.3) y la de TiO_2 [28]. Además, este resultado es otra evidencia del efecto favorable del cloro sobre el crecimiento de los granos de Fe_2O_3 (§5.2.2.4) y de TiO_2 [28, 41] a través del transporte de masa en la fase gaseosa.

Como consecuencia de la reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, durante el estado rápido se observaron *dos tipos de morfologías diferentes* a las encontradas durante los estudios de carbocloración de los óxidos puros. Sobre ambos tipos de partícula, se realizaron análisis con EDXS, con el propósito de identificar la naturaleza de dichas partículas. Los análisis permitieron identificar tanto Fe como Ti, en diferentes proporciones.

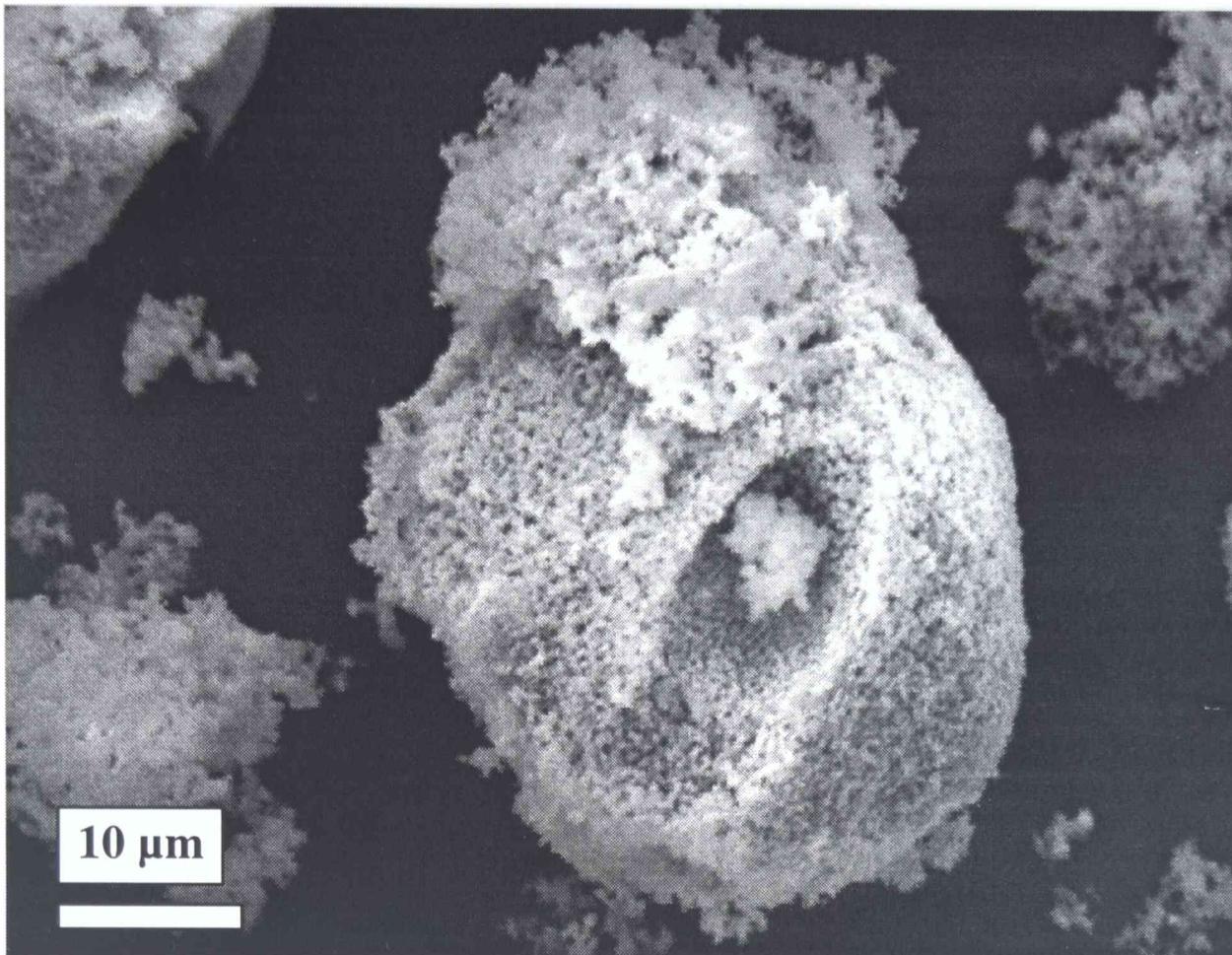


Figura 9.20: Morfología de partículas de Fe₂O₃ luego de la carbocloración a 850 °C de una muestra de 30 %C (crisol semiesférico)

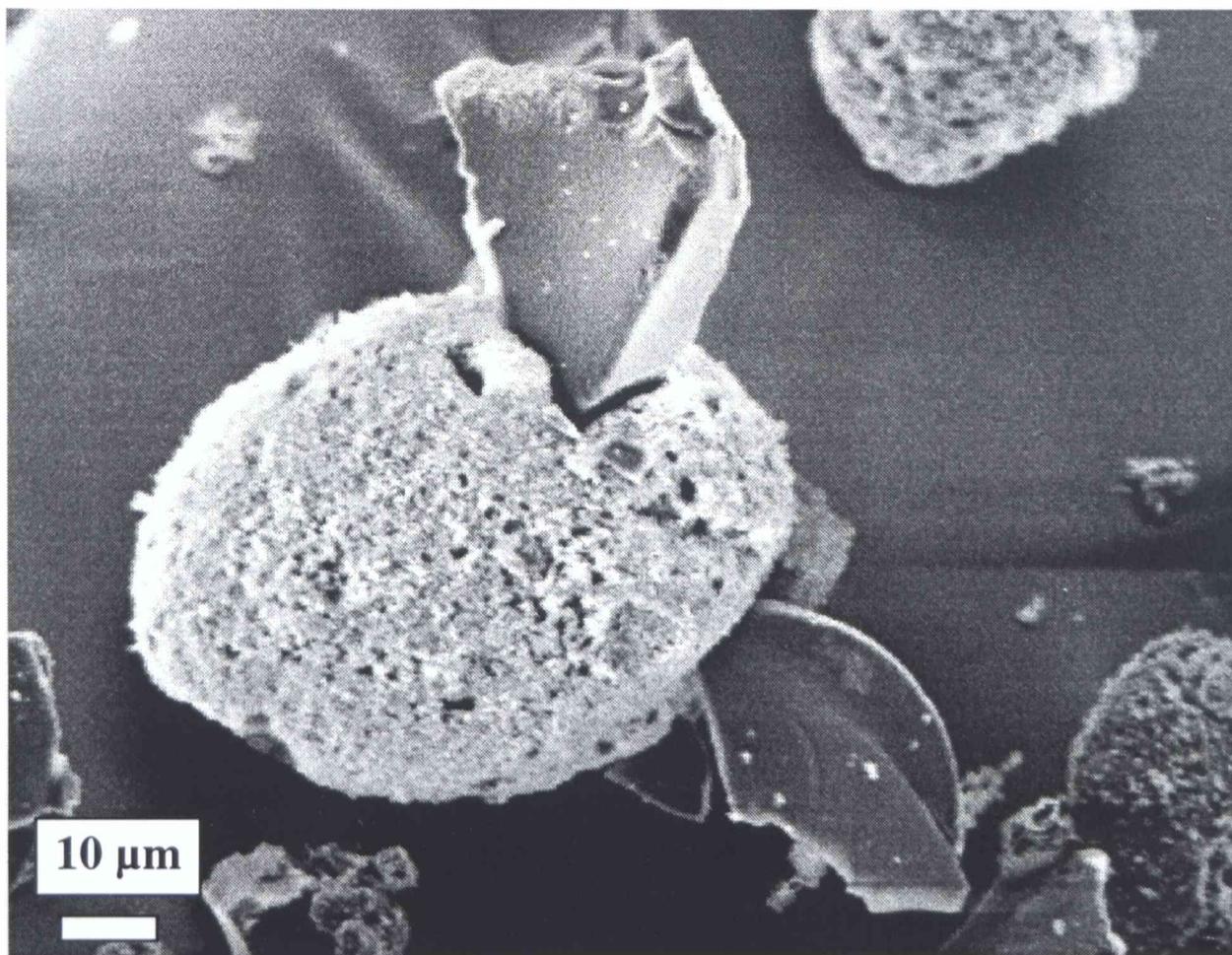


Figura 9.21: Corrosión localizada sobre una partícula de TiO₂ en la que una partícula de carbono se halla incrustada en la partícula del óxido (700 °C, 30 %C, crisol semiesférico).

La Figura 9.22 muestra uno de los tipos de partícula encontrados durante el estado rápido. La foto 9.22 corresponde a una partícula formada por granos de 1-2 μm , donde la relación Fe/Ti es cerca de 1:1,4. Un grupo de análisis realizados por EDXS sobre partículas con similar morfología a la mostrada en la Figura 9.22, arrojan diferentes contenidos de Fe y Ti. La foto 9.23 corresponde a un experimento realizado a 800 °C y muestra el segundo tipo de morfología. Esta consiste de una cáscara hueca (similar a la observada durante la síntesis de pseudobroquita, §5.2.2.3) que contiene aproximadamente 60 moles % de Ti y 40% de Fe. Diferentes análisis realizados sobre otras partículas con similar morfología arrojan otras relaciones entre Fe/Ti, no siendo posible identificar una correlación entre el contenido de Fe/Ti y titanatos. A pesar de que no pudo establecerse una correlación de las morfologías de las Figuras 9.22 y 9.23 con compuestos formados por Fe-Ti-O, la identificación sistemática de estas morfologías durante el estado rápido de la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es otra evidencia (junto con los resultados obtenidos por XRD, §9.2.2.2) de la ocurrencia de fuertes interacciones entre reactivos y productos.

En lo que sigue, analizaremos los cambios morfológicos sufridos por el carbono durante la reacción de carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Cuando la reacción progresa hasta bajos grados de reacción ($\alpha=0,15$), el principal cambio observado en el carbono es corrosión superficial en forma de huecos. Este cambio está asociado a la eliminación selectiva de la hematita durante el estado rápido. La morfología de las partículas de carbono es análoga a la mostrada en la Figura 8.24 (§8.3.3). Sin embargo, este efecto de corrosión superficial sobre el carbono se magnifica en las muestras con mayor contenido de hematita (MC2) y es observado hasta conversiones mayores. La Figura 9.24 es representativa de un experimento realizado a 850 °C. Tal como anticipamos la corrosión superficial sobre el carbono es enérgica, apareciendo huecos de gran tamaño y zonas donde el carbono se ha desintegrado.

Cuando la reacción transcurre hasta altas conversiones, aparecen surcos, en algunos casos suficientemente profundos como para partir pequeños trozos de la partícula del carbono. La Figura 9.25 muestra una partícula de carbono donde se observan agujeros y surcos, ambos cambios morfológicos asociados al estado lento [27,28,40].

En el capítulo 8 (§8.3) mencionamos que similares cambios morfológicos sobre el carbono han sido observados en otros sistemas, como O_2 -grafito [177], O_2 -C en presencia de metales u óxidos metálicos [34,178] o en presencia de Cl_2 [179], y que por lo tanto sugerían que la reacción entre O_2 y carbono tenía lugar durante la carbocloración. Los resultados encontrados aquí reafirman estas conclusiones.

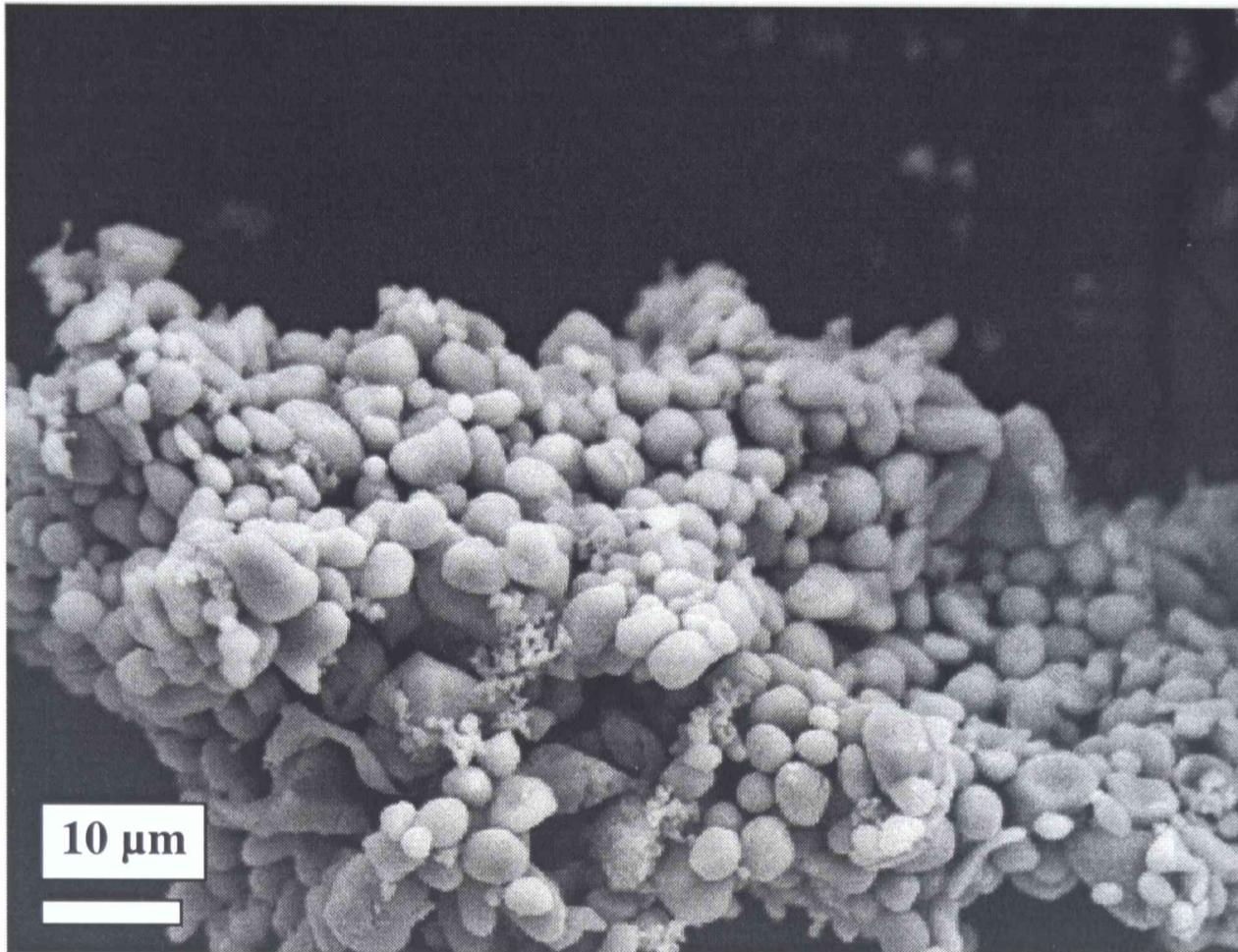


Figura 9.22: Partículas conteniendo Fe y Ti obtenidas durante el estado rápido (850 °C, 30 %C, crisol semiesférico).

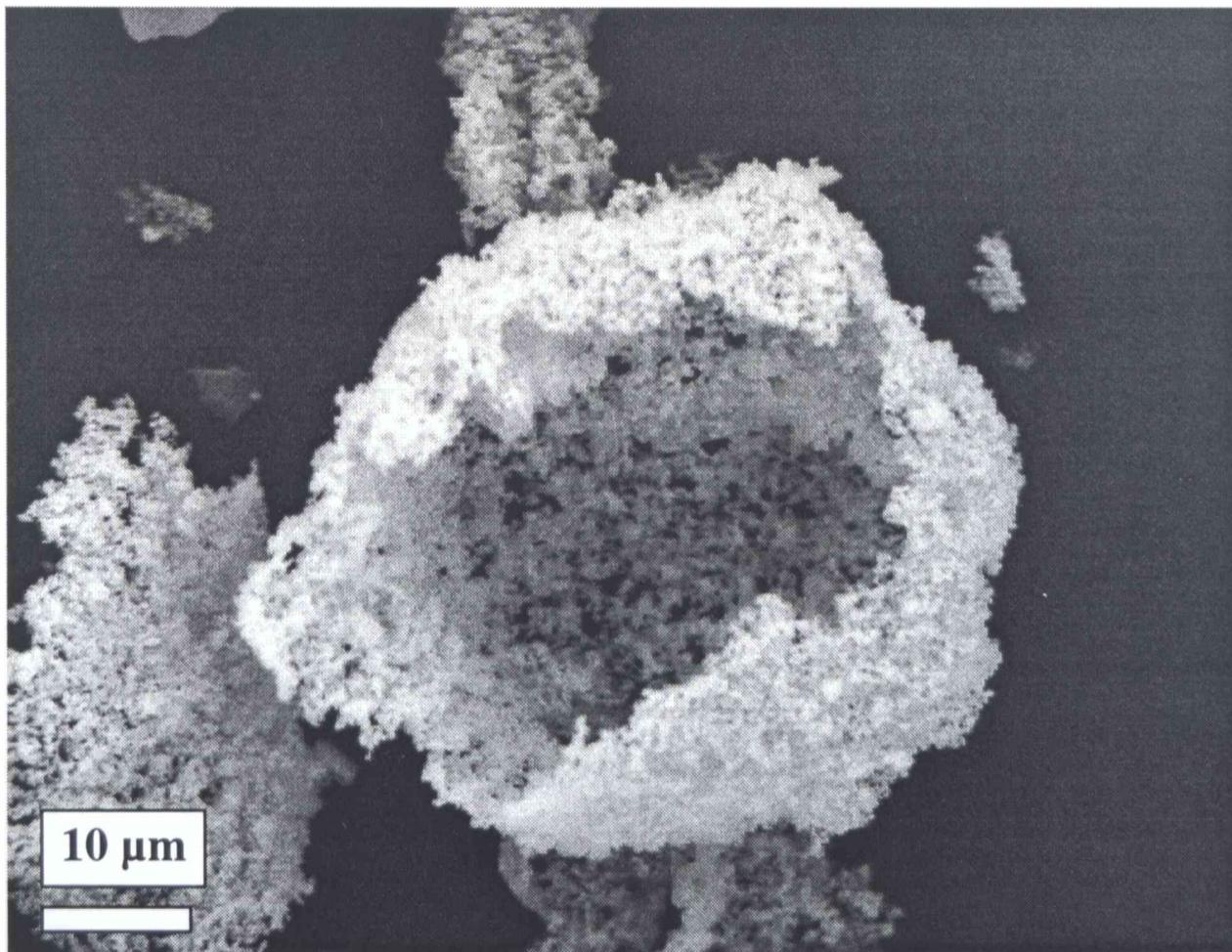


Figura 9.23: Cáscara conteniendo Fe y Ti obtenida durante el estado rápido (800 °C, 30 %C, crisol semiesférico).

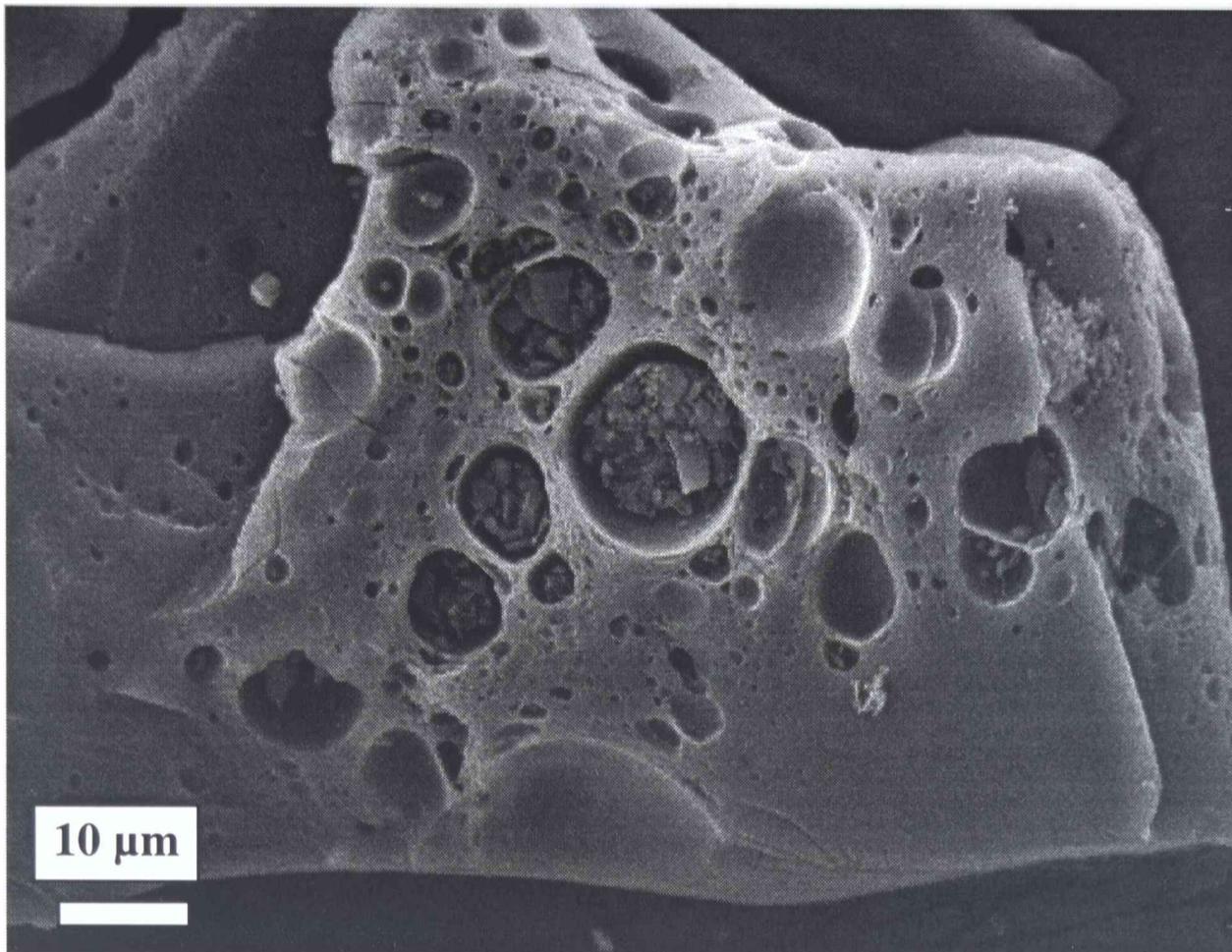


Figura 9.24: Corrosión localizada en forma de huecos sobre una partícula de carbono (850 °C, MC2, crisol semiesférico).

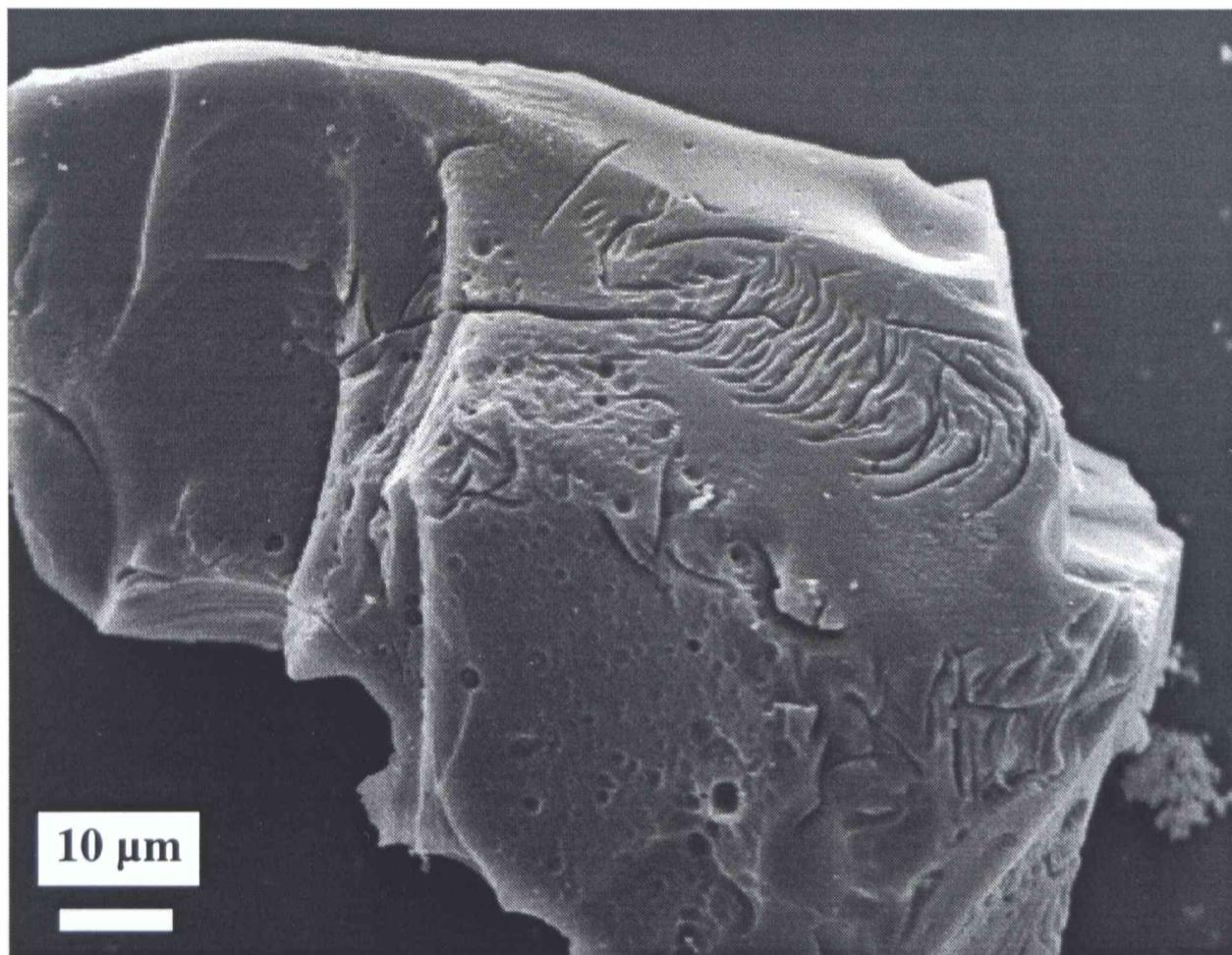


Figura 9.25: Corrosión localizada en forma de huecos y surcos sobre una partícula de carbono (950 °C, MC1, crisol plano).

9.3 CONCLUSIONES

El estudio presentado en este capítulo permite caracterizar la cinética de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y determinar el efecto del % de carbono, la forma del crisol, la temperatura y el caudal gaseoso, sobre la velocidad de reacción y la eliminación selectiva de hierro. La reacción de carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es compleja e involucra diferentes reacciones entre reactivos y productos, cuya importancia relativa depende de las condiciones experimentales empleadas.

La carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se inicia a 460 °C con una rápida pérdida de masa, la cual fue interpretada por medio de un esquema de reacción que involucra la formación de fosgeno y su posterior acción como agente clorante sobre el Fe_2O_3 y el TiO_2 . Luego la reacción se detiene en el intervalo de temperatura comprendido entre 460-550 °C. Dicha zona de pasivación fue explicada considerando que la quimisorción de cloruros de hierro sobre los sitios activos del carbono desactivan su superficie. Además fue posible demostrar que este proceso es reversible con el aumento de la temperatura.

La eliminación selectiva de hierro durante la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ocurre bajo condiciones en las cuales el cloro está en defecto estequiométrico respecto de la cantidad necesaria para convertir toda la hematita en cloruros de hierro. En forma análoga, si se desea producir cloruros de hierro y titanio, la mínima cantidad de cloro empleada debe ser la requerida por la relación estequiométrica. Entonces, si la cantidad de cloro es relativamente baja se forman los cloruros de hierro gaseosos sin eliminación de Ti; mientras que si la cantidad es suficientemente alta, se forman tanto los cloruros de Fe como los de Ti. La eliminación selectiva de hierro es también dependiente de la velocidad del caudal gaseoso, de la temperatura y de la forma del crisol, lo cual muestra que la velocidad de carbocloración es afectada por la transferencia de masa tanto en el gas como en los poros de la muestra.

La carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presenta comportamientos característicos de un sistema conformado por dos óxidos: 1) la identificación de dos estados con las características propias de la denominada “etapa rápida”, siendo cada una de ellas asociada a la eliminación selectiva de uno u otro óxido; 2) la formación de partículas que contienen Fe y Ti; y 3) la aparición de la fase anatasa a bajos grados de reacción. Estos resultados demuestran durante la carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ocurren múltiples interacciones.

CONCLUSIONES GENERALES

Para estudiar la reacción de carbocloración de la mezcla $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fue necesario considerar las interacciones parciales: C-Cl_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C-Cl}_2$, $\text{TiO}_2\text{-C-Cl}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cl}_2$. Para C-Cl_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-C-Cl}_2$ se emplearon los resultados de trabajos previos presentados en el capítulo 1 (§1.2), a los que se sumaron los correspondientes a algunas mediciones complementarias realizadas en este trabajo (§4.1.3, §9.2.1.1 y 9.2.2.1). Las restantes interacciones fueron estudiadas en base a experimentación realizada en el presente trabajo.

El estudio cinético realizado sobre la cloración de Fe_2O_3 permitió determinar dos zonas de reacción. La zona I, en el rango de temperatura de 600-750 °C, donde la reacción transcurre bajo control químico con una energía de activación de 200 kJ/mol. La Zona II, para temperaturas entre 750 y 950 °C, donde el régimen controlante del proceso es mixto (químico-difusional en el sólido) afectado por la transferencia de masa en el gas. La información obtenida permitió desarrollar un modelo de reacción que describe el comportamiento de la velocidad con la temperatura. En forma análoga, la cinética de cloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, puede dividirse en las mismas zonas de reacción.

Fue posible demostrar que la interacción $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ en presencia de TiO_2 , o $\text{TiO}_2\text{-Cl}_2$ en presencia de Fe_2O_3 , es diferente a la interacción del Cl_2 con cada óxido debido a que ocurren reacciones adicionales. Se estableció la formación "in situ" de pseudobroquita (Fe_2TiO_5) y se determinó su reactividad frente al cloro relativa a los óxidos, siendo en orden decreciente: Fe_2O_3 , Fe_2TiO_5 y TiO_2 . La fase Fe_2TiO_5 se forma tanto en atmósfera de argón (durante el tratamiento previo a la cloración) como en los experimentos en cloro. La información reunida permitió proponer un mecanismo de formación diferente asociado a cada atmósfera. Además, como resultado de las interacciones entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en atmósfera estática de cloro se detectó la formación de otro polimorfo de composición Fe_2TiO_5 cuya estructura es monoclinica. Conjuntamente, se estudió la cinética de la cloración de Fe_2TiO_5 formada en atmósfera de cloro y se determinó que la reacción transcurre bajo régimen químico en el rango de temperatura entre 650 y 950 °C, con una energía de activación de 190 kJ/mol. Fue posible desarrollar un modelo matemático que representa el comportamiento del sistema.

Se demostró que durante la interacción $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl}_2$ en presencia de TiO_2 los granos cristalinos de Fe_2O_3 crecen en atmósfera de cloro a través de la fase vapor *via* cloruros, y que dicho crecimiento es favorecido por la presencia de TiO_2 . Este proceso fue interpretado en base a dos mecanismos asociados. La presencia de Fe_2O_3 en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ acelera la

transformación de fase anatasa-rutilo en TiO_2 a la vez que disminuye la temperatura mínima a la que se observa la transición respecto del TiO_2 puro, tanto en aire como en argón. Este efecto fue explicado en base a la formación de vacancias de oxígeno.

La carbocloración de Fe_2O_3 (empleando el mismo carbono que el utilizado en las tesis previas de TiO_2 [28] y ZrO_2 [27]) mostró una total analogía con la carbocloración de TiO_2 y ZrO_2 : la reacción transcurre a través de dos estados de reacción diferentes, concidos como “etapa rápida” o inicial y “etapa lenta” o final. Esto permitió determinar que los procesos globales asociados a la carbocloración de los tres óxidos son semejantes, indicando la existencia de un mecanismo común a estas reacciones complejas. El Fe_2O_3 fue más reactivo a la carbocloración que el TiO_2 y el ZrO_2 . Esta mayor reactividad del Fe_2O_3 condujo a que la etapa rápida se desarrolle bajo control difusional en el gas, mientras que para el TiO_2 y ZrO_2 , la reacción transcurre bajo control difusional interno y mixto, respectivamente. A su vez, la etapa lenta en el Fe_2O_3 está afectada por la transferencia de masa en el gas, mientras que la etapa final para TiO_2 y la etapa lenta del ZrO_2 transcurre bajo control mixto y control químico, respectivamente.

El estudio de la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 reveló la naturaleza compleja de la reacción. Se determinó la ocurrencia de reacciones simultáneas que involucran la formación “in situ” de $\text{COCl}_2(\text{g})$, la pasivación de la superficie de carbón y la observación de dos etapas rápidas, cada una de ellas asociada a la remoción selectiva de uno de los óxidos que constituye la mezcla. A esto hay que sumarle, que dependiendo de las condiciones experimentales seleccionadas, la carbocloración de la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 puede involucrar la remoción selectiva de hierro o la eliminación simultánea de Fe y Ti.

Por otra parte, este estudio deja una importante cantidad de interrogantes, que podrían ser estudiados en futuros trabajos de investigación:

- Determinar si la etapa rápida observada en la carbocloración de Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y la mezcla Fe_2O_3 - TiO_2 , es también observable en reacciones de carbocloración empleando carbones de diferente origen.
- Determinar si la presencia de dos etapas rápidas es también observable en otras reacciones de carbocloración de mezclas de óxidos (Fe_2O_3 - ZrO_2 , Cr_2O_3 - TiO_2 , Fe_2O_3 - Al_2O_3 , etc) y si los procesos globales son análogos a la observados durante la carbocloración de Fe_2O_3 - TiO_2 .

- Estudiar si la reacción de carbocloración de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ empleando muestras de mayor masa y de diferentes porcentajes de los componentes, favorece la formación de compuestos en el sistema Fe-Ti-O.
- Diseñar experimentos que permitan estudiar de carbocloración bajo control químico, y entonces, estudiar la dependencia con la presión parcial de cloro.
- Estudiar el efecto de la aglomeración de partículas observado durante la cloración de Fe_2O_3 en relación con la velocidad de reacción, y determinar si este fenómeno de aglomeración es afectado por la cantidad de muestra.
- Determinar condiciones experimentales que faciliten la formación de otras fases Fe-Ti-O en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-TiO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$.
- Determinar si la formación de compuestos metal-titanio-oxígeno a partir de otras mezclas de óxidos como $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ o CuO-TiO_2 es también observable en otras reacciones de cloración de mezclas de óxidos, y si el mecanismo involucrado es análogo a la síntesis de pseudobroquita.
- Estudiar las condiciones experimentales que favorezcan la síntesis del compuesto Fe_2TiO_5 de estructura monoclinica.
- Determinar si otras impurezas que favorecen la transformación anatasa-rutilo, presentan un mecanismo análogo al Fe^{3+} sobre la transformación en diferentes atmósferas.

Lista de símbolos

a	Coefficiente estequiométrico.
a	Parámetro que depende de la temperatura.
A	Factor pre-exponencial de Arrhenius.
A_a	Factor pre-exponencial asociado al parámetro a .
A_c	Factor pre-exponencial asociado al parámetro c .
c	Parámetro que depende de la temperatura.
D	Coefficiente de difusión del reactivo gaseoso en la fase gaseosa.
D_{ef}	Coefficiente de difusión efectivo del reactivo gaseoso en los poros de la muestra.
d	Espaciado entre planos reticulares paralelos.
E	Energía libre de Gibbs.
E_a	Energía de activación.
$E_a(ap)$	Energía de activación aparente.
$E_a(ver)$	Energía de activación verdadera.
E_a'	Energía de activación química.
E_{aa}	Energía de activación asociada al parámetro a .
E_{ac}	Energía de activación asociada al parámetro c .
E_{ag}	Energía de activación global.
E_g'	Energía de activación difusional.
$F(P)$	Función de la presión del reactivo gaseoso.
F_p	Factor de forma del sólido.
$G(\alpha)$	Función del grado de reacción.
$(I_i)_0$	Intensidad de un máximo de difracción característico de un componente "i" puro.
I_i	Intensidad de un máximo de difracción característico de un componente "i" en una mezcla.
$K(T)$	Función de la temperatura de Arrhenius.
K_i	Constante para el componente "i" en la expresión de la intensidad de los máximos de difracción.
k	Constante de velocidad específica (longitud/tiempo).
k'	Constante de velocidad específica (1/tiempo).
k_g	Coefficiente de transferencia de masa en el gas.

L	Profundidad del poro o del lecho sólido reactivo.
l	Dimensión característica de la muestra .
$M(\text{óxido})$	Masa molar del óxido.
M_i	Masa total de la muestra (mezcla de partida).
m_0	Masa inicial del óxido.
m_t	Masa del óxido en el tiempo t .
N	Número de moles del reactivo gaseoso por unidad de tiempo t .
n	Orden de difracción en la ecuación de Bragg.
\overline{P}	Presión parcial promedio del reactivo gaseoso dentro del poro.
P_0	Presión parcial del reactivo gaseoso en el gas.
P_s	Presión parcial del reactivo gaseoso en la zona externa de la capa límite.
R	Constante de los gases ideales.
R_p	Velocidad de reacción para cada partícula (mol/tiempo).
R_0	Velocidad de reacción inicial (1/tiempo).
R_0^*	Velocidad de reacción inicial (masa/seg).
Re	Número de Reynolds.
r	Radio de la partícula.
r_p	Radio del poro.
r^*	Velocidad de reacción por unidad de volumen.
r_0^*	Velocidad de reacción inicial por unidad de volumen.
r_0	Velocidad de reacción inicial por unidad de área.
S	Area externa de la muestra.
S_{EXT}	Superficie externa del sólido.
S_{INT}	Superficie interna del sólido.
Sc	Número de Schmidt.
S_{esp}	Area específica del sólido.
Sh	Número de Sherwood.
S_t	Interfase de reacción al tiempo t .
S_0	Area de reacción inicial.
T	Temperatura.
T_t	Temperatura de transición.
t	Tiempo.
u	Velocidad.

V	Volumen.
V_0	Volumen de reacción inicial.
x_i	Fracción en peso del componente "i" en la mezcla.
ΔG^0	Cambio de energía libre en condiciones estándar.
ΔG^*	Energía libre de activación.
ΔG_f^0	Energía libre estándar de formación.
Δm	Cambio de masa del óxido.
ΔM	Cambio de masa total (de la mezcla de partida).
ΔP	Gradiente de presión parcial.
E	Porosidad.
Γ	Tortuosidad.
Ω_E	Resistencia externa (en la fase gaseosa).
Ω_G	Resistencia difusional externa.
Ω_I	Resistencia interna (reacción-difusión).
α	Grado de reacción (ecuación (1.2)).
α_i	Grado de reacción alcanzado para el estado rápido durante la carbocloración.
δ	Espesor de la capa límite.
ε	Factor de eficacia del poro.
ϕ	Módulo de Thiele.
λ	Longitud de onda de los rayos X.
μ	Coeficiente de absorción másico de rayos X de una mezcla.
μ_i	Coeficiente de absorción másico de rayos X del componente "i" puro.
$v = d\alpha/dt$	Velocidad de una reacción heterogénea en términos de grado de reacción (1/tiempo).
v_i	Velocidad de reacción para el estado rápido durante la carbocloración.
θ	Angulo de difracción de Bragg.
ρ	Densidad aparente.
ρ_i	Densidad del componente "i".
σ	Viscosidad cinemática.

Referencias

- [1] Pehlke Robert D. Unit processes of extractive metallurgy. American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, London, Amsterdam, 1973.
- [2] Lide, D. R. Jr.(Ed.). JANAF Thermochemical Tables Volume 14, suppl. 1. National Bureau of Standards, New York (1985).
- [3] Lustman B. and Kerze, F. Jr. The Metallurgy of Zirconium. McGraw-Hill, New York (1955).
- [4] Hampel C. A. Rare Metals Handbook, Chap. 24. Reinhold Publishing Corporation, New York (1957).
- [5] Kramer D. A. Titanium. U. S. Department of Interior Bureau of Mines, Annual Report, p. 1 (1990).
- [6] Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy. Volume 1. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. New York, London, Paris (1969).
- [7] Rhee K. I. and Sohn H.Y. *Metall. Trans. B.* **21** (B), 341 (1990).
- [8] Bergholm A. *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **221**, 1121 (1961).
- [9] Pasquevich D. M. and Amorebieta V. T. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 534 (1992).
- [10] Barin I. and Schuler W. *Metall. Trans. B* **11** (B), 199(1980).
- [11] Hayes F. H. , Bomberger H. B., Froes F. H, Kaufman L. and Burte H. M. *J. Metals* **36** (6), 70 (1984).
- [12] Chadwick B. K. and Rao Y. K. *Trans. Inst. Min. Metall.* **97** (C), 143 (1988).
- [13] Rhee K. I. and Sohn H.Y. *Metall. Trans. B* **21** (B), 321 (1990).
- [14] Pokol G., Gál S. and Pungor E. *Thermochim. Acta* **33**, 259 (1973).
- [15] Kim Sun Kyu, Tesis doctoral. Universidad de Utah. 1981.
- [16] Pokol G. and Várhegyi G. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry. Vol. 19, Issue 1 (1988).
- [17] Trushenski S. P., Kun L. and Philbrook W. *Metall. Trans.* **5**, 1149 (1974).
- [18] Nawada H. P. and Sreedharan O. M. *Thermochim. Acta* **255**, 329 (1995).
- [19] J. M. Smith. Chemical Engineering Kinetics, 3th Edition. Mc Graw-Hill. New York, 1981.
- [20] Szekely J., Evans, J. W. and Sohn, H. Y. Gas-Solid Reactions. Academic Press. New York, 1976.
- [21] Hills A. W. D. *Metall. Trans.* **9B**, 121 (1978).
- [22] Hakvoort G. *Thermochim. Acta* **233**, 63 (1994).
- [23] Wendlandt W. Chemical Analysis, Vol. 9. Wiley, New York, 1974.

- [24] Garn P. D. *Thermoanalytical Methods of Investigation*. Academic Press, New York, 1965.
- [25] Czanderna A. W. and Wolsky S. P. *Microweighing in Vacuum and Controlled Environments*. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [26] Basan S. and Guven O. *Thermochim. Acta* **106**, 169 (1986).
- [27] Pasquevich D. M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP, 1990.
- [28] Andrade Gamboa, J. J. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. UNLP, 1994.
- [29] Pasquevich D. M., Lovey F. and Caneiro A. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (9), 1664 (1989).
- [30] Landsberg A., Hoatson C. and Block F. E. *Metall. Trans.* **3**, 517 (1972).
- [31] Pasquevich D. M. *Thermochim. Acta* **167**, 91 (1990).
- [32] Nemeth E. J. and Stuart E. B. *Aiche J.* **16**, 999 (1970).
- [33] Amorebieta V. T. and Colussi A. J. *J. Phys. Chem.* **86**, 2760 (1982).
- [34] Walker Jr., P. L., Shelef M. and Anderson R. A. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol 4. Walker Jr. P. L., Dekker Marcel, Inc, New York, 1958.
- [35] Ramachandran P. A. and Doraiswamy L. K. *AIChe J.* **28**, 881 (1982).
- [36] Dunn W. E. *Metall. Trans. B* **10B**, 271 (1979).
- [37] Stefanyuk S. L. and Morozov I. S. *Zh. Prikl. Khim.* **38** (4), 737 (1965).
- [38] Referencia 1 en [18]
- [39] Referencias 13 y 14 en [18]
- [40] Pasquevich D. M., Andrade Gamboa J. and Caneiro A, *Thermochim. Acta* **209**, 209 (1992).
- [41] Andrade Gamboa J. J. and Pasquevich D. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (11), 2934 (1992).
- [42] Cahn, L. and Schulz, H. R. "Vacuum Microbalance Techniques". Vol. 2, Walker, R. F. (Editor). Plenum Press, New York. 1962.
- [43] Rothenberg, S. J. and Cheng, Y. S. *J. Phys. Chem.* **84**, 1644 (1980).
- [44] Caneiro A. and Chandrasekaran M. *Scripta Met.* **22**, 1797 (1987).
- [45] Caneiro. A., Bavdaz P., Fouletier J. and Abriata J. P. *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 1072 (1982).
- [46] Blazejowski, J. *Thermochim. Acta.* **68**, 233 (1983).
- [47] Ray, S. P. *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 693 (1977).
- [48] Jerez A. and Alario M. A. *Thermochim. Acta.* **58**, 333 (1982).
- [49] Fortini A. J. and Perlmutter D. D. *AIChe J.* **35**, 1245 (1989).
- [50] Pasquevich D. M. and Caneiro A. *Thermochim. Acta.* **156**, 275 (1989).
- [51] Nelli F., Trabajo Final para Lic. en Física. Instituto Balseiro (1992).
- [52] Klug H. P. and Alexander L. E. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". John Wiley & Sons. New York, 2nd. ed. 1974.

- [53] Snyder R. L. "X-ray diffraction" in "Materials Science and Technology". Ed. Cahn R. W., Haasen P. and Kramer E. J. Volumen 2A, parte 1. Lifshin E, VCH, Weinheim, 1992.
- [54] Ipohorski M. y Marrapodi M. R. "Microscopía Electrónica de Barrido". CNEA/TE 31/125, 1975.
- [55] Loretto M. H. "Introduction to Electron Microscopy". Capman and Hall Ltd. London, 1984.
- [56] Spurr R. A. and Myers H. *Anal. Chem.* **29**, 760 (1957).
- [57] Bertóti I., Pap I. S. , Székely T. and Babievskaya I. Z. *J. Therm. Anal.* **32**, 281 (1987).
- [58] Fruehan R. J. and Maronik L. *J. Metall. Trans.* **4**, 2793 (1973).
- [59] Pap I. S. , Bertóti I., Székely T., Babievskaya I. Z., and Bottyán L. *Thermochim. Acta* **92**, 587 (1985).
- [60] A. Roine: Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 93001-ORGT version 2.0. Outokumpu Research Oy Information Service, Finland, 1994.
- [61] Geiger G. H. and Poirier D. R. *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley, Massachusetts, MA, 1973.
- [62] Doraiswamy L. K. and Sharma, M. M. "Heterogeneous Reactions. Analysis, examples and reactor design". Volume I: John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [63] Rajadhyaksha R. A. and Doraiswamy L. K. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **13** (2), 209 (1976).
- [64] Ramachandran P. A. and Smith J. M. *AIChE J.* **23** (3), 353 (1977).
- [65] Ulrichson D. L. and Mahoney D. J. *Chem. Eng. Sci.* **35**, 567 (1980).
- [66] Reyes S. and Jensen K. F. *Chem. Eng. Sci.* **41** (2), 333 (1986).
- [67] Larson R. G. and Davis H. T. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 2327 (1982).
- [68] Fisher M. E. and Essam J. W. *J. Math. Phys.* **2** (4), 609 (1961).
- [69] Pratsinis S. E., Bai H. and Biswas P. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (7), 2158 (1990).
- [70] Mink G., Bertóti I., Pap I. S., Székely T., Battistoni C. and Karmazsin E. *Thermochim. Acta* **85**, 83 (1985).
- [71] Bertóti I., Pap I. S. , Székely T., Babievskaya I. Z., and Bottyán L. *Thermochim. Acta* **85**, 87 (1985).
- [72] Rumble D. III. *Oxide Minerals, MSA Reviews in Mineralogy*, Vol. 3 (Ed. D. Rumble III), 1976.
- [73] Hirota K. and Bradt R. *Analytical Sciences* **17**, 1275 (1991).
- [74] Dana E. S. and Ford D. H., in "A Textbook of Mineralogy", 4th ed., Part V (Wiley, London, 1932).

- [75] Klein C. and Hurlbut C. S. "Manual of Mineralogy"; 20 th ed. (after J. D. Dana), John Wiley and Sons, New York, NY, 1985.
- [76] Navrotsky A. *Am. Mineral.* **60**, 249 (1975).
- [77] Leaven E. M., Robbins C. R. and Mc Murdie H. F, in "Phase Diagrams for Ceramists," 3th ed.,(M. K. Reser, Ed.), The American Ceramic Society, Columbus, 1964.
- [78] Akimoto S., Nagata T. and Katsura T. *Nature* **179**, 37 (1957).
- [79] Pauling L., *Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphys, Kristallchem* **73**, 97 (1930).
- [80] Wyckoff R. W. G. *Crystal Structures*, Vol. 3, Wiley, New York, 1964.
- [81] Gupta S. K., Rajakumar V. and Grieveson P. *Metall. Trans* **22B**, 711 (1991).
- [82] Teufer G. and Temple A. K. *Nature* **5045**, 180 (1966).
- [83] Drogenik V., Golic L. et al. *J. Solid State Chem.* **40**, 47 (1981).
- [84] Krasevec V., Prodan A. et al. *J. Solid State Chem.* **40**, 52 (1981).
- [85] Hanzel D. and Sevsek F. *Mat. Res. Bull.* **19**, 35 (1984).
- [86] Drogenik M. and Hanzel D.. *Mat. Res. Bull.* **17**, 1457 (1982).
- [87] Hanzel D. et al. *Solid State Comunciations* **40**, 899 (1981).
- [88] Bowles J. F. W. *Am. Mineral.* **73**, 1377 (1988).
- [89] Karkhanavala M. D. and Momin A. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (8), 399 (1959).
- [90] Mac Chesney J. B. and Muan A. *Am. Mineral.* **44**, 926 (1959).
- [91] Webster A. H. and Bright N. F. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 110 (1961).
- [92] Taylor R. W. *Am. Mineral.* **49**, 1016 (1964).
- [93] Merrit R. R. and Turnbull A. G. *J. Solid State Chem.* **10**, 252 (1974).
- [94] Grey I. E. and Merrit R. R. *J. Solid State Chem.* **37**, 284 (1981).
- [95] Bayer G. *J. Less Common Metals* **24**, 129 (1971).
- [96] Cleveland J. J. and Bradt R. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 478 (1978).
- [97] Gangas N. H. J. et al. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, L 357 (1980).
- [98] Cruz J. M. R., Morais P. C. and Skeff Neto K. *Phys. Let. A* **116**, 45 (1986).
- [99] Atzmony U., Gurewitz E., Melamud M. and Pinto H. *Phys. Review Let.* **43** (11), 782 (1979).
- [100] Haggerty S. E. and Lindsley D. H. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* **68**, 247 (1970).
- [101] Karkhanavala M. D. and Momin C. M. *Econ. Geol.* **54**, 1095 (1959).
- [102] Bhogeswara Rao D. and Rigaud M. *High Temp. Sci.* **6**, 323 (1974).
- [103] Grey I. E. and Reid A. F. *J. Solid State Chem.* **4**, 186 (1972).
- [104] Pamplin B. R., ed. "International Series on the Science of the Solid State". Vol. 16, in "Crystal Growth", 2 de. Pergamon Press, 1980.

- [105] JCPDS, International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (1995).
- [106] DBWS-9006PC Rietveld program. A. Sakthivel and R. A Young, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, 1992.
- [107] Schmalzried H. "Chemical Kinetics of Solid" (Weinheim, VCH, New York, 1995).
- [108] Kingery W.D, Bowen H.K and Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics". John Wiley and Sons, Second Edition, 1976.
- [109] Marucco J. F., Gautron J. and Lemasson P. *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 363 (1981).
- [110] Muan A. and Osborn E. F. "Phase Equilibria among oxides in steelmaking". Addison-Wesley, MA, 1965.
- [111] Readey M. J. and Readey D. W. *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (12), 358 (1987).
- [112] Lopasso E. M., Andrade Gamboa J. J., Astigueta J. M. and Pasquevich D. M. *J. Mater. Sci.* **32**, 3299 (1997).
- [113] Program PIRUM version 930101, Per-Erik Werner and Lars Erikson, Arrhenius Lab. S106 91, Stockholm, Sweden, 1992.
- [114] Fuwa A., Kimura E. and Fukushima S. *Metall. Trans B* **9**, 643 (1978).
- [115] Harris H. M., Henderson A. W. and Campbell T. T. Fluidized Coke-Bed Chlorination of Ilmenites. Bureau of Mines Report of Investigations RI 8165, 1976.
- [116] Suyama Y. and Kato A. *J Am. Ceram. Soc.* **59** (3-4), 146 (1976).
- [117] Kobata A., Kusakabe K. and Morooka S. *AICHE J.* **37** (3), 347 (1991).
- [118] Kato A. and Suyama Y. *Chem. Lett.* 961, (1974).
- [119] Suyama Y., Ito K. and Kato A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1883 (1975).
- [120] Levenspiel, O. "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Reverté, Barcelona, 1974.
- [121] Szekely J. and Evans, J. W. *Met. Trans.* **2**, 1691 (1971).
- [122] Szekely J. and Evans, J. W. *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1901 (1971).
- [123] Sohn, H. Y. and Szekely J. *Chem. Engng Sci.* **27** (4), 763 (1972).
- [124] Sherwood, T. K., Pigford, R. L. y Wilke, C. R., "Transferencia de Masa". Editorial Géminis. Buenos Aires (1979).
- [125] Rao C. N. R. and Rao K. J. "Phase Transitions in Solids". McGraw-Hill, Inc., 1978.
- [126] Shannon R. D. and Pask J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 391 (1965)
- [127] Edelson L. H. and Glaeser A. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (4), 225 (1988).
- [128] Czanderna A. W., Ramachandra Rao C. N. and Honig J. M. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1069 (1958)
- [129] Suwa Y., Inagaki M. and Naka S. *J. Mater. Sci.* **19** (5), 1397 (1984).

- [130] Rao C. N., Yoganarasimhan S. R. and Faeth P. A. *Trans. Faraday Soc.* **57**, 504 (1961).
- [131] Wells, A. F. "Structural Inorganic Chemistry". Oxford University Press, 3th. ed. (1962).
- [132] Yoganarasimhan S. R. and Rao C. N. R. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1579 (1962).
- [133] Shannon R. D. and Pask J. A. *Am. Mineralogist.* **49**, 1707 (1964).
- [134] Krishna Rao K. V., Negender Naidu S. V. and Iyengar L. *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 124 (1970).
- [135] MacKenzie K. J. D. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74** (2), 29 (1975).
- [136] Rao C. N. R., Turner A. and Honing J. M. *J. Phys. Chem. Solids* **11** (1-2), 473 (1959).
- [137] Iida and Ozaki. *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (3), 120 (1961).
- [138] Flörke O. W. *Mitt. Ver. Deut. Emailfachleute* **6** (6), 49 (1958).
- [139] Suzuki A. and Tukuda R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 1853 (1969).
- [140] Heald E. F. and Weiss C. W. *Am. Mineral.* **57**, 10 (1972).
- [141] MacKenzie K. J. D. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74** (3), 77 (1975).
- [142] Rey L., Martino R., Gambaro L. And Thomas H. *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.* **16**, 231 (1986).
- [143] Eskelinen P. *J. Solid State Chem.* **106**, 213 (1993).
- [144] Shannon R. D. *J. Appl. Phys.* **35**, 3414 (1964).
- [145] MacKenzie K. J. D. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74** (4), (1975) 121.
- [146] Cornaz F. P., Van Hooff J. H. C., Pluijijm F. J. and Schuit C. G. A. *Discuss. Faraday Soc.* **41**, 290 (1966).
- [147] MacKenzie K. J. D. and Melling P. J. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **73** (6), 179 (1974).
- [148] Rao C. N. R. *Can. J. Chem.* **39**, 498 (1961).
- [149] Johnson W. A. and Mehl R. F. *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
- [150] Avrami M. *J. Chem. Phys* **7** , 1103 (1939).
- [151] Avrami M. *J. Chem. Phys* **8** , 212 (1940).
- [152] Avrami M. *J. Chem. Phys* **9** , 177 (1941).
- [153] Christian J. W.. "Theory of Transformation in metals and alloys". Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [154] Chvoj Z., Sesták J. and Triska A. "Kinetic Phase Diagrams Non equilibrium Phase Transitions". Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [155] Cordischi D., Burriesci N., D'Alba F. D., Petrera M., Polizzotti G. and Schiavello M. *J. Solid State Chem.* **56** (2), 182 (1985).

- [156] Bickley R. I., Lees J. S., Tilley R. J. D., Palmisano L. and Schiavello M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 377 (1992).
- [157] Shannon R. D. *Acta Crystallographica* **32**, 751 (1976).
- [158] Carter D. L. and Okaya A. *Phys. Rev.* **118**, 1485 (1960).
- [159] Amorelli A., Evans J. C. and Rowlands C. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83** (12), 3541 (1987).
- [160] Kröger E. A. "The Chemistry of Imperfect Crystals". Wiley, New York, 1964.
- [161] Richardson P. C., Rudham R., Tullett A. and Wagstaff K. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68** (12), 2203 (1972).
- [162] Kofstad P. "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides". Wiley Interscience, New York, 1972.
- [163] Arita M., Hosoya M., Kobayashi M. and Someno M. *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 443 (1979).
- [164] Levin E. M., Robbins C. R. and Mc Murdie H. F. "Phase Diagrams for Ceramists", third edition. The American Ceramic Society, Columbus, 1964.
- [165] de Biasi R. S. and Grillo M. L. N. *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1), 137 (1995).
- [166] Mrowec S. "Defects and Diffusion in solids an introduction". Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- [167] Sasaki J., Peterson N. L. and Hoshino K. *J. Phys. Chem. Solids* **46** (11), 1267 (1985).
- [168] Landsbreg A. and Block F. E. *U. S. Dept. Interior, Bureau of Mines*, R. I. 6649, 1965.
- [169] Fruehan R. J. *Metall. Trans.* **3**, 2585 (1972).
- [170] Rao Y. K. and Chadwick B. K. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C* **97**, 167 (1988).
- [171] Tobías H. and Soffer A. *Carbon* **23**, 281 (1985).
- [172] Kawasaki E., Sanscraink J. and Walsh T. J. *AICHE J.* **8** (1), 48 (1962).
- [173] Van Deventer J. S. J. and Visser P. R. *Thermochim. Acta* **111**, 89 (1987).
- [174] Rao Y. K. *Metall. Trans.* **2**, 1439 (1971).
- [175] Yum T. S. *Trans. ASM* **54**, 129 (1961).
- [176] Wynnyckyj J. R. and Rsukin W. J. *Metall. Trans. B* **19**, 73 (1988).
- [177] Rodríguez-Reinoso F. and Thrower P. A. *Carbon*, **12**, 269 (1974).
- [178] Goethel P. J., Tsamopoulos J. A. and Yang R. T. *AICChE J.* **35**, 686 (1989).
- [179] Hippo E. J., Murdie N. and Hyjazie A. *Carbon*, **27**, 689 (1989).
- [180] Marchon B., Tysoe W. T., Carraza J., Heinemann H. and Sormorjai G. A. *J. Phys. Chem.* **92**, 5744 (1988).
- [181] Hooker P. D. and Klabunde K. J. *Environ. Sci. Technol.* **28** (7), 1243 (1994).

- [182] Soleiman M. and Rao Y. K. *Metall. Trans. B* **18B**, 459 (1987).
- [183] Amorebieta V.T. and Colussi A. J.. *Int. J. Chem. Kinet.* **17** (1985) 849.
- [184] P. Pascal (Ed.). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 8, p.768. Masson et C , Paris, 1968.
- [185] Walker P. L., Jr., Ed. *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 1. Marcel Dekker, Inc. 1965.
- [186] Harker H., Marsh H. and Wynne-Jones W. F. K. "The Carbon-Carbon Dioxide Reaction". *Industrial Carbon and Graphite Conference*, London, 1957.
- [187] Krishna A. S. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **32** (4), 279 (1990).
- [188] Bartholomew C. H. *Chem. Eng.* **91** (23), 96 (1984).
- [189] Kubaschewski O., Evans E. and Alcock C. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, Oxford (1967).

Anexo

Lista de publicaciones originadas a partir del presente trabajo de Tesis:

- [1] F. C. Gennari, A. E. Bohé and D. M. Pasquevich. *Study of Carbochlorination Selectivity of Hematite in the Presence of Titania*. Proceedings in: Metallurgical Processes for the Early twenty-first Century. Ed. by H. Y. Sohn, Utah, USA. Published by TMS society. Vol. I, Basic Principles, (1994) 507-519.
- [2] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Kinetics of the Chlorination of Hematite*. Thermochemica Acta **284** (1996) 325-339.
- [3] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Crystal Growth of α -Fe₂O₃ in Chlorine atmosphere*. J. Mater. Sci. Lett. **15** [21] (1996) 325-328.
- [4] F.C. Gennari y D. M. Pasquevich. *Effect of Fe⁺³ on the Anatase-Rutile Transition in corrosive atmospheres*. Anales de la Asociación Química Argentina **84** [4] (1996) 337-341.
- [5] F. C. Gennari, A. E. Bohé and D. M. Pasquevich. *Effect of the Reaction Temperature on the Chlorination of Fe₂O₃-TiO₂-C mixture*. Thermochemica Acta **302** (1997) 53-61.
- [6] F. C. Gennari y D. M. Pasquevich. *Influencia de la atmósfera sobre la transformación anatasa-rutilo en TiO₂ en presencia de Fe₂O₃*. Materia (revista virtual) Vol. 1 [2] (1997). ([www:coppe.ufrj.br/~notimat/materia](http://www.coppe.ufrj.br/~notimat/materia)).
- [7] F. C. Gennari, A. E. Bohé and D. M. Pasquevich. *Iron removal from mixtures of iron-titanium oxides using the Carbochlorination process*. Proceedings of Materials Week 97, Indianapolis, Indiana, USA. Ed. by B. Mishra and G. Kipouros. Published by Minerals, Metals and Materials Society, (1997) 91-110.
- [8] F. C. Gennari, J. J. Andrade Gamboa and D. M. Pasquevich. *Formation of Monoclinic Fe₂TiO₅ in the Fe₂O₃(s)-TiO₂(s)-Cl₂(g) system*. J. Mater. Sci. Lett. **17** [8] (1998) 697-700.
- [9] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation in TiO₂ in the presence of Fe₂O₃*. J. Mater. Sci. **33** [6] (1998) 1571-1578.
- [10] F. C. Gennari, J. J. Andrade Gamboa and D. M. Pasquevich. *Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid state reaction*. J. Mater. Sci. **33** [6] (1998) 1563-1569.
- [11] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Enhancing effect of iron chlorides on the anatase-rutile transition in TiO₂*. J. Am. Ceram. Soc., in press (1998).
- [12] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Iron Selective Chlorination from synthetic pseudobrookite*. Enviado a Inst. Min. Metall. (1998).
- [13] F. C. Gennari and D. M. Pasquevich. *Kinetics effect of TiO₂ on the Fe₂O₃ chlorination rate: pseudobrookite formation* (en redacción). A ser enviado a Metall. Trans. B.

METALLURGICAL PROCESSES FOR THE EARLY TWENTY-FIRST CENTURY

— VOLUME I —

Basic Principles

Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond and the 1994 TMS Extraction and Process Metallurgy Meeting held in San Diego, California
September 20-23, 1994.

EDITED BY HONG YONG SOHN
University of Utah
Salt Lake City, Utah

A Publication of
TMS
Minerals • Metals • Materials

STUDY OF THE CARBOCHLORINATION SELECTIVITY OF HEMATITE IN THE

PRESENCE OF TITANIA.

Fabiana C. Gennari*, Ana E. Bohé* and Daniel M. Pasquevich.
*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
Comisión Nacional de Energía Atómica
Centro Atómico Bariloche
8400 Bariloche
Río Negro, Argentina.

Abstract

Chlorination process has been proposed to the treatment of complex and polymetallic minerals. However, very little is known about the interaction between metal chlorides formed during chlorination and the feasibility of performing selective chlorination of substances composing the mineral. This paper reports a laboratory-scale research to determine the degree to which hematite can selectively be carbochlorinated in the presence of titania. Findings show that mixture carbochlorination begins at 773 K, but rapidly reaction is stopped. Then, a region of passivity is observed when the reaction temperature increases. This region ranges from 733 to about 820 K. At higher temperatures both oxides react with chlorine to produce the respective chlorides. We conclude that Hematite is preferentially chlorinated only at temperatures ranging from 820 to 1033 K. Findings of this research are interpreted using TGA, XRD, SEM and TEM.

Kinetics of the chlorination of hematite

F.C. Gennari^{a*}, D.M. Pasquevich^b

^a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche,
8400-Río Negro, Argentina

^b Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche,
8400-Río Negro, Argentina

Received 7 August 1995; accepted 15 January 1996

Abstract

The chlorination of hematite was studied by thermogravimetry between 600 and 950°C. The role of convective mass transfer into the boundary layer surrounding the sample, gaseous diffusion into the sample pores, and the effect of the reaction temperature on the reaction rate were analyzed in order to determine the rate-controlling regime. In the 750–950°C temperature range, the reaction rate was significantly affected by diffusion of Cl₂ through the gas film surrounding the sample. In the 600–750°C range a mixed rate-controlling regime with an apparent activation energy of 200 kJ mol⁻¹ was observed. The diffusion of iron chlorides and oxygen out of the sample pores is proposed as the slowest diffusion step.

Keywords: Chlorination; Hematite; Intrinsic kinetics; Reaction rate; Thermogravimetry

List of symbols

A	solid sample area/(m ²)
D	diffusion coefficient/(m ² s ⁻¹)
E_{α}	activation energy/(kJ mol ⁻¹)
ΔG°	standard Gibbs energy/(kJ mol ⁻¹)
L	characteristic dimension of the sample/(m)
M_i	initial mass/(mg)
ΔM	mass loss/(mg)
N	molar flow of chlorine/(mol s ⁻¹)
NTP	normal temperature and pressure

* Corresponding author.

Crystal growth of α -Fe₂O₃ in chlorine atmosphere

F. C. GENNARI, D. M. PASQUEVICH

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Centro Atómico Bariloche, CNEA, S. C. de Bariloche-8400, Río Negro, Argentina

The study of the crystal growth of metallic oxides has received considerable attention in the past not only for its academic interest but also for its technological applications [1-3]. Among the various processes of crystal growth, the preparation from vapour phase of metal oxide crystals of different forms, such as spherical, cubic, rhombohedral, ellipsoidal, etc., has been extensively studied [4-6]. Although the growth rate from the vapour phase is slow in comparison with the growth in other processes such as the melt, it allows high structural quality crystals with low dislocations density owing to the high morphological stability of a vapour-solid interface. In general, in the process of growth from vapour phase another component is added in order to increase the volatility of the material to be crystallized.

In our laboratory, attention has been focused on the interactions of metallic oxides such as Fe₂O₃ and Fe₂O₃-TiO₂ mixtures with a chlorine atmosphere [7-12], since the control of microstructure in polycrystalline materials is technologically important in determining a wide range of properties that are strong functions of the average grain size, porosity and range of grain sizes. It is known that the effect of chlorine atmospheres on ceramic materials is to avoid sintering and densification [8-10]. This occurs because vapour transport through metallic chlorides enhances crystal growth in those materials [8-10].

In this letter, the growth of α -Fe₂O₃ single crystals formed in Fe₂O₃(s)-Cl₂(g) and Fe₂O₃(s)-TiO₂(s)-Cl₂(g) systems is reported and a growth mechanism is proposed.

The starting materials were α -Fe₂O₃ (Spex Industries, Inc., USA) and anatase TiO₂ (Mallinckrodt Chemical Work) powders. The specific areas were 3.0 m²/g, and 9.4 m²/g, respectively, as measured by nitrogen adsorption at 77 K (M 2205, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA). Chlorine (Indupa, Argentina) 99.8% purity was used. The TiO₂ powder was composed of particles ranging from less than 1 μ m to about 60 μ m [10] (estimated by scanning electron microscopy) (SEM, Philips Electronic Instruments). The α -Fe₂O₃ powder had a particle size distribution from about 200 to less than 10 μ m, which in turn were agglomerates composed of very small grains with a mean size of about 0.2 μ m as shown in Fig. 1a. We will discuss the grain growth of the α -Fe₂O₃ powder in terms of the evolution of these grains.

To analyse the effect of chlorine on crystal growth, heating of Fe₂O₃ in air was performed as

a reference experiment. Sample 1 (pure α -Fe₂O₃) was placed within an open quartz crucible and heated in air at 950 °C for 4 h and then quenched. Fig. 1b shows that an increase in grain size (0.35 to 0.8 μ m) has occurred. We also observe a neck growth stage without densification with respect to the starting powder (Fig. 1a).

For the experiments in Cl₂ atmosphere, samples were heated at 950 °C in two types of sealed quartz capsules. The first one was spherical with 1 cm diameter. The second one had two cylindrical coaxial compartments with diameters of 0.7 cm and 1.7 cm, respectively (we will call this one a divided capsule).

Samples 2 and 3 consisting, respectively, of pure α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ mixed with TiO₂ (ratio 2:1 wt%), were placed in the spherical capsules.

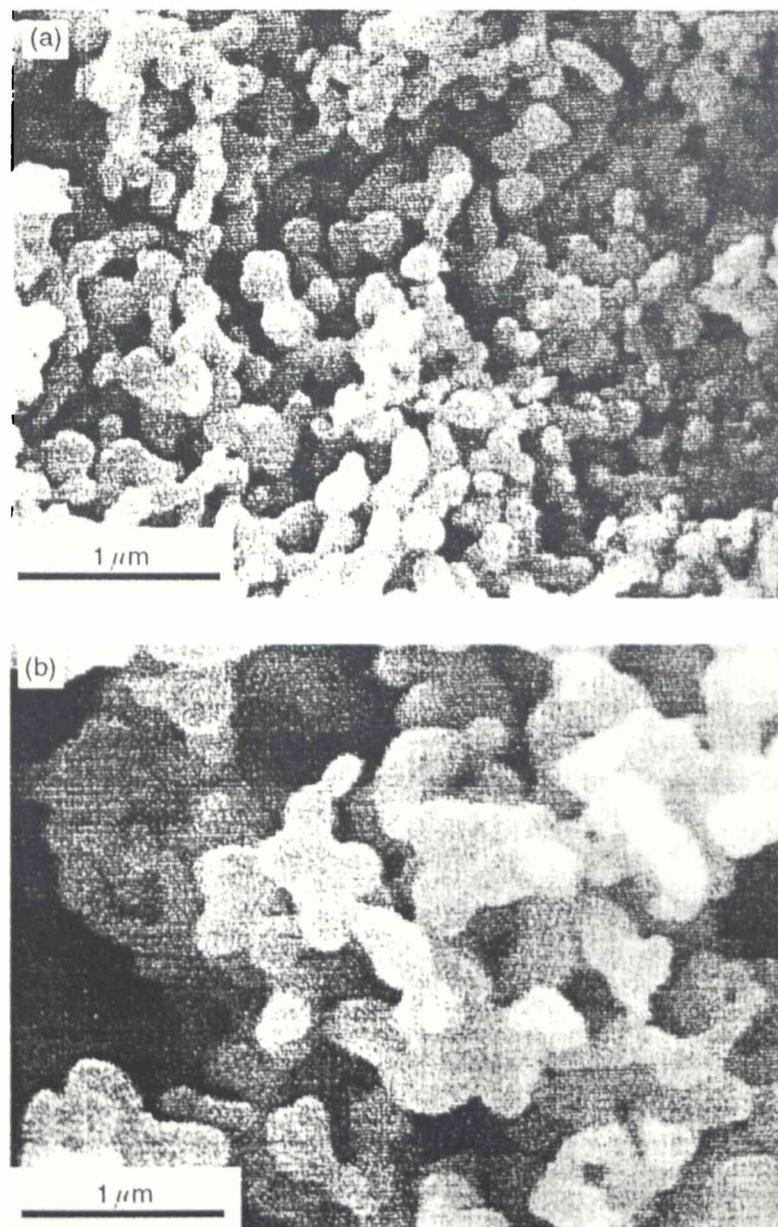


Figure 1 Morphology of (a) particle of Fe₂O₃ starting powder, and (b) Fe₂O₃ starting powder heated in air at 950 °C for 4 h.

EFFECT OF Fe³⁺ ON THE ANATASE-RUTILE TRANSITION IN CORROSIVE ATMOSPHERES

F. C. GENNARI* and D. M. PASQUEVICH

*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Comisión Nacional de Energía Atómica
Centro Atómico Bariloche-(8400) Río Negro - Argentina

ABSTRACT

The anatase-rutile phase transition in TiO₂ was investigated by means of X-ray diffraction. The transformation was studied in the presence of hematite (Fe₂O₃) in air and chlorine atmospheres. It was determined that Fe³⁺ diffuses in the lattice of anatase and reduces the transition temperature in the two atmospheres. The phase transition was more rapid in the presence of chlorine gas due to the formation of Fe₂Cl₆ (g).

RESUMEN

La transición de fase anatasa-rutilo en TiO₂ fue investigada por medio de difracción de rayos X. La transformación fue estudiada en presencia de Fe₂O₃ (s) en atmósfera de aire y Cl₂ (g). Fue determinado que el Fe³⁺ difunde en la red de anatasa y reduce la temperatura de transición en las dos atmósferas. La transición fue más rápida en presencia de Cl₂ (g) y Fe₂O₃(s) debido a la formación de Fe₂Cl₆ (g).

INTRODUCTION

Titanium dioxide has three polymorphs: rutile (tetragonal *P4₂/mnm*), anatase (tetragonal *I4/amd*) and brookite (orthorhombic, *Pcab*). Rutile is the only stable phase, whereas anatase and brookite are metastable and transform to rutile on heating.

In particular, the anatase-rutile transformation is strongly dependent on impurities [1-3] and reaction atmospheres [1-4]. Studies concerning the effect of the atmosphere have reported that vacuum [1,4,5], hydrogen [1,4,5], static air [1,5], flowing air [5], oxygen [5], argon [5], nitrogen [5] and chlorine [6] affect the rate of the phase transition in different grade. Most of the authors have proposed that the role of the atmospheres is the formation of oxygen vacancies in anatase lattice which favors the phase transition [4,7].

The effect of Fe³⁺ on the phase transition has not been studied extensively [1,3,7]. Mackenzie [3,7] has observed that the calcination of anatase in the presence of Fe₂O₃ favors the transformation. In the present study the anatase-rutile transition in TiO₂ mixed with Fe₂O₃ under air and chlorine atmospheres is investigated in order to improve the understanding of the enhancement effect of iron on the transition.

EXPERIMENTAL

Materials: Samples were prepared by mixing anatase TiO₂ (Mallinckrodt Chemical Works) and Fe₂O₃ (Spex Industries, Inc., USA) powders in a 7/3 ratio. Chlorine (Indupa, Argentina) 99.8 % purity was also used.

Effect of the reaction temperature on the chlorination of a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$ mixture

F.C. Gennari^{b,*}, A.E. Bohe^b, D.M. Pasquevich^a

^a *Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, 8400 - Río Negro, Argentina*

^b *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, 8400 - Río Negro, Argentina*

Received 11 June 1996; received in revised form 18 February 1997; accepted 5 March 1997

Abstract

The intrinsic kinetics of the chlorination of an hematite–titania–carbon mixture was studied by means of scanning electron microscopy and isothermal and non-isothermal thermogravimetry between 580 and 1123 K. It was observed that various reactions take place simultaneously and that a carbon surface deactivation occurs between 733 and 820 K. The latter was attributed to chemisorption of iron chlorides on the carbon surface. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: Chlorination; Hematite; Heterogeneous kinetics; Mechanism; Titania

1. Introduction

The chlorination of raw metallic oxides to produce the corresponding chlorides is applied in the extractive metallurgy of refractory metals [1–3]. Refractory oxides chlorination is thermodynamically favorable provided that it occurs in the presence of a reducing agent. When carbon is used, chlorination reaction is called carbochlorination. The process is applied for large scale production of Zr, Ti and Be from raw oxides.

The thermochemistry of carbochlorination of oxide mixtures is fairly well understood and thermodynamic data are available. However, the selectivity and the intrinsic kinetics of these reactions have not been extensively studied [4–7]. Selectivity is based upon the different chloride-forming affinity of oxides composing complex minerals. We recently have reported a study on the selectivity of the carbochlorination of a

$\text{TiO}_2\text{-FeO}_3$ mixture [6]. Hematite was selectively converted into the respective chloride between 820 and 1033 K and both oxides were chlorinated simultaneously at higher temperatures [6].

The study of the carbochlorination of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system presents both an academic and technological interest. The first is based upon the different chloride-forming affinity of each oxides and in the lack of kinetic information available in the literature. The second one takes into account the fact that the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system is found in minerals. For instance ilmenite, oxidized and leached during weathering contains up to 70% of TiO_2 and 30% of hematite [8]. Hence, a selective carbochlorination of the hematite at low temperatures and a subsequent TiO_2 carbochlorination at higher temperatures might be a suitable procedure for titanium extraction. Consequently, we present in this paper a study of the intrinsic kinetics of the carbochlorination of a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixture. The occurrence of simultaneous reactions and the carbochlorination of each oxide are discussed in detail.

*Corresponding author. Tel.: 54 944 45293; fax: 54 944 45299; e-mail: gennari@cab.cnea.edu.ar

**INFLUENCIA DE LA ATMOSFERA
SOBRE LA TRANSFORMACIÓN
ANATASA-RUTILO EN TiO₂ EN
PRESENCIA DE Fe₂O₃**

F. C. Gennari y D. M. Pasquevich

Centro Atómico Bariloche
8400- Bariloche. Argentina

ABSTRACT

La transformación anatasa-rutilo en presencia de hematita fue investigada por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se estudió el efecto sobre la transformación en diferentes atmósferas: aire, argón y cloro. Se encontró que en aire el Fe³⁺ reduce la temperatura de transición y aumenta la velocidad de transformación respecto de la anatasa pura. Por otro lado, la transformación en presencia de hematita es aún más rápida en atmósfera de argón respecto de aire. El cloro gaseoso tiene un efecto independiente. La transformación es más rápida en esta atmósfera debido a la formación de cloruros de hierro. El efecto acelerador del Fe³⁺ y las atmósferas sobre la transformación es interpretado en función de la formación de vacancias de oxígeno (aire y argón) y transporte gaseoso (cloro).

INTRODUCCION

El óxido de titanio, TiO₂, presenta tres formas polimórficas a la presión atmosférica: rutilo, brooquita y anatasa. Rutilo es la única fase estable, mientras que anatasa y brooquita son metaestables y transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento [1]. Todas estas fases se encuentran en la naturaleza formando monocristales, mientras que los procesos industriales empleados en la producción de TiO₂ [2,3] dan como producto anatasa, rutilo o una mezcla de ambas fases. Como muchas aplicaciones requieren preferentemente una fase, la transformación anatasa-rutilo es de gran interés para diversas industrias (pinturas, cerámicos, electrónica).

Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de restricciones cinéticas. Por esta razón fue reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 y 1000 °C [4] dependiendo tanto de la microestructura de los polvos de anatasa como del contenido de impurezas [3-5], desviaciones de la estequiometría, área superficial [4], tamaño de partícula [4], etc. El efecto de las impurezas y de las atmósferas de reacción sobre la transición de fase fue explicada en base al tipo de defectos que ellos generan en TiO₂ [3-5].

TITANIUM

IRON REMOVAL FROM MIXTURES OF IRON-TITANIUM OXIDES USING THE

Extraction and Processing

CARBOCHLORINATION PROCESS

F. C. Gennari*, A. E. Bohé* and D. M. Pasquevich

Centro Atómico Bariloche, CNEA, S. C. de Bariloche- 8400 Río Negro. Argentina
*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Proceedings of the Symposium sponsored by the Reactive Metals Committee
of the Light Metals Division of The Minerals, Metals & Materials Society,
held at the 1997 Materials Week in Indianapolis, Indiana,
September 14-18, 1997.

Sponsored by

The Reactive Metals Committee
Light Metals Division
TMS

Edited by

Brajendra Mishra
Colorado School of Mines
Golden, Colorado

Georges J. Kipouros
Dalhousie University [DALTECH]
Halifax, Nova Scotia, Canada

A Publication of

TMS
Minerals • Metals • Materials

Abstract

Chlorination in the presence of carbon -carbochlorination- is considered one of the most attractive methods to separate metals, as chlorides, from low-grade polymetallic minerals. In this work the carbochlorination of iron-titanium oxides mixtures was studied at 750 and 850 °C using thermogravimetry, X-ray diffraction and neutron activation analysis. The effect of kinetic variables, such as reaction temperature, chlorine flow rate and mass transfer into the solid bed on the iron removal was investigated. It was found that iron quantitative separation occurs at low temperature and flow rate. Different reaction stages which were strongly dependent on experimental conditions were observed.

Formation of monoclinic Fe_2TiO_5 in the $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})-\text{TiO}_2(\text{s})-\text{Cl}_2(\text{g})$ system

F. C. GENNARI

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Río Negro, Argentina

J. J. ANDRADE GAMBOA, D. M. PASQUEVICH

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Centro Atómico Barilosche, Río Negro, Argentina

In the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system, different compounds of general formula $\text{Fe}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, with $n = 3, 4$ and 5 are possible. Pseudobrookite (Fe_2TiO_5) ($n = 3$), which is thermodynamically stable above 600°C [1], is the only phase reported to be formed by heating $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ mixtures in air for 72 h at 1350°C [1, 2]. Pseudobrookite has an orthorhombic structure and it was first described by Pauling [3] from X-ray diffraction (XRD) patterns of a natural single crystal. No other compounds with the general formula $\text{Fe}_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$ form by reaction between Fe_2O_3 and TiO_2 . For instance, the $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ compound ($n = 4$) has been reported as a metastable intermediate product formed after heating ilmenite (FeTiO_3)–pseudorutile ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) mixtures in oxygen at temperatures between 700 and 1000°C [4]. The compound $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ decomposes to Fe_2O_3 and TiO_2 below 800°C , and to pseudobrookite and TiO_2 above 800°C [4]. Pseudorutile ($n = 5$) crystallizes in a disordered structure of hexagonal symmetry [5, 6] and exists in nature as an intermediate alteration product of ilmenite in which all the iron has been oxidized to the trivalent state [5].

In the course of further investigations [7–11], the formation of a new polymorph of Fe_2TiO_5 has been reported. It was synthesized by the reaction of Fe_2O_3 with TiO_2 in the presence of alkaline-earth oxides using the high-temperature solution (HTS) method [7–10]. Its structure was monoclinic, as determined by XRD analysis and Mössbauer spectroscopy [7, 9]. In the HTS method described in [7] $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MO}$ mixtures ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$ or Sr) were mixed with an appropriate amount of flux ($\text{PbO}-2\text{V}_2\text{O}_5$), melted at 1350°C followed by rapid cooling at a rate between 7 and $10^\circ\text{C min}^{-1}$. At slow cooling rates, too few or no crystals of monoclinic Fe_2TiO_5 were observed. In [7–9] it was suggested that either the presence of impurities or the high cooling rate may be stabilizing factors of the monoclinic phase even though the influence of alkaline-earth oxides was not understood [7]. However, the monoclinic phase Fe_2TiO_5 was thermodynamically metastable [7, 11] and transformed irreversibly to pseudobrookite, the orthorhombic polymorph, as observed at about 1000°C [7, 9]. Recently [12] we have reported the formation of pseudobrookite from heating of $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ mixtures in a chlorine atmosphere at 850 and 950°C .

In the present work the additional formation of monoclinic Fe_2TiO_5 from reaction between Fe_2O_3

and TiO_2 in the presence of chlorine gas is reported. Samples were characterized by powder XRD, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS).

The starting materials, characterized elsewhere [13, 14], were Fe_2O_3 haematite (Spex Industries, Inc., USA) and TiO_2 (Mallinckrodt Chemical Work) powders with Brunauer–Emmett–Teller areas of $3.0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [13] and $9.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [14], respectively. The Fe_2O_3 powder had a distribution of particles from about 200 to less than $10\ \mu\text{m}$, which in turn were agglomerates composed of very small grains with a mean size of about $0.2\ \mu\text{m}$ [13]. Titanium dioxide powder, which initially contained 95% anatase–5% rutile [14], was formed by particles ranging from less than $1\ \mu\text{m}$ to about $60\ \mu\text{m}$, composed of small grains which had a mean size of $0.2\ \mu\text{m}$ [14]. The procedure was as follows: the powder mixtures were mechanically prepared at the molar ratio 1:1. This mixture was placed in a quartz spherical capsule and outgassed in vacuum (1.3×10^{-5} MPa) for 1 h at room temperature. Chlorine gas (99.8% purity; Indupa, Argentina) was injected into the capsule, which was then sealed to obtain a chlorine pressure of 0.1 MPa at the working temperature. A sample, henceforth called sample 1, was heated for 24 h at 750°C . In order to compare the effect of chlorine on the oxide mixture reactivity with the same thermal treatment in air, the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ mixture (sample 2) was heated in air in an open quartz crucible for 24 h at 750°C . After sample 1 had been heated in chlorine, it was divided into two portions, identified as samples 3 and 4, which were heated in the open air for 6 h at 750°C and 950°C , respectively.

After thermal treatments all the samples were quenched in air, and XRD analysis (Philips Electronic Instruments PW 1710) using $\text{Cu K}\alpha$ Ni-filtered radiation was performed to identify the crystalline phases. Then the samples were observed by SEM (Philips Electronic Instruments SEM 515) to characterize their morphologies.

XRD analysis on sample 2 indicated that after treatment in air no new crystalline phases were formed. In addition, from the SEM observations it was also possible to conclude that microstructural changes did not take place. On the other hand, when the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ mixture was heated in chlorine (sample 1), significant microstructural changes were observed in some particles. Also, several particles

Kinetics of the anatase–rutile transformation in TiO_2 in the presence of Fe_2O_3

F. C. GENNARI*, D. M. PASQUEVICH

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, (8400) s.c. de Bariloche, Río Negro, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
E-mail: gennari@cab.cnea.edu.ar

The anatase–rutile phase transition in TiO_2 in the presence of Fe_2O_3 was investigated in air and argon atmospheres by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Isothermal curves of rutile transformed from anatase as a function of time were obtained between 825 and 950 °C. The data were well fitted by various rate laws. In the presence of Fe^{3+} , the anatase–rutile transition temperature is lower and the transformation rate in air is higher than the corresponding one in pure TiO_2 . The transformation in the presence of Fe^{3+} in an argon atmosphere is more rapid than in air. The enhancement effect of Fe^{3+} on the anatase–rutile transformation in both atmospheres is understood on the basis of the formation of oxygen vacancies. © 1998 Chapman & Hall

1. Introduction

It is well known that an isolated crystalline phase is thermodynamically stable only when its free energy is a minimum at a given temperature and pressure [1–3]. On the other hand, when the free energy is a local minimum the phase is thermodynamically metastable. A metastable phase, separated by energy barriers from the stable state, will move to the free energy minimum when it overcomes the kinetic restrictions. Such a behaviour is often observed in metallic oxides having various polymorphs. Titanium dioxide is an example. It has three polymorphs: rutile (tetragonal, $P4_2/mnm$), anatase (tetragonal, $I4/amd$) and brookite (orthorhombic, $Pcab$). Rutile is the only stable phase, whereas anatase and brookite are metastable and irreversibly transform to rutile on heating [4]. The anatase–rutile transformation does not have a transition temperature because there is no phase equilibria involved. For this reason, the anatase–rutile transition does not take place at a defined temperature and was observed at temperatures between 400 and 1000 °C [4], depending upon the characteristics of the anatase powders, such as impurity content [5–8], deviations of stoichiometry, surface area [8], particle size [8], and so forth.

In particular, the anatase–rutile transformation is strongly dependent on the impurity content in TiO_2 [5–13] and the reaction atmosphere [5, 14–16]. Impurities having the most pronounced inhibiting action are chloride, sulphate and fluoride ions [7, 8], whereas impurities that accelerate the transformation include alkaline [5, 6, 13] and transition metal ions [5, 6, 9–13]. It has been proposed [5] that ions

increasing the oxygen vacancy concentration in the TiO_2 lattice will accelerate the transformation, whereas ions with a valence higher than 4, which correspondingly reduce the oxygen vacancy concentration, will retard it [5]. For example, the addition of WO_3 [9] inhibits the transformation and the addition of Li_2O [10], K_2O [10], Na_2O [10], Fe_2O_3 [6, 9, 12, 13], CuO [5, 6, 13] and MnO_2 [6, 9, 13] enhances it.

The effect of different reaction atmospheres on the anatase–rutile transformation has been reported [5, 14–16]. It has been shown that vacuum [5, 14, 15], hydrogen [5, 14, 15], static air [15, 16], flowing air [15], oxygen [15], argon [15], nitrogen [15] and chlorine [16] affect the transformation rate to different degrees. Iida and Ozaki [9] have reported that the transformation rate was greater in a hydrogen atmosphere than in a vacuum, whereas an increase in the oxygen partial pressure decreased the rate of transformation. Shannon and Pask [5, 14] have also demonstrated that the transformation was accelerated in a hydrogen atmosphere, whereas in vacuum the transformation was slower than in air [5, 14]. The authors have proposed that the formation of oxygen vacancies, which favour the transition, is predominant in hydrogen, whereas Ti^{3+} interstitial, which inhibits the transformation [5, 14], would be formed in a vacuum. Various authors have proposed that chemically reducing atmospheres enhance the transition because the formation of oxygen vacancies in the anatase lattice favours bond rupture and the diffusion necessary for the crystallographic rearrangement [5, 13, 14]. These lattice defects act as colour centres, changing the

*Author to whom all correspondence should be addressed.

Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction

F. C. GENNARI*, J. J. ANDRADE GAMBOA, D. M. PASQUEVICH
 Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, (8400) S.C. de Bariloche,
 Río Negro, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
 E-mail: gennari@cab.cnea.edu.ar

Pseudobrookite (Fe_2TiO_5) was prepared from Fe_2O_3 – TiO_2 mixtures at 850 and 950 °C in air, argon and chlorine atmospheres. In the latter case, an experimental arrangement in which Fe_2O_3 and TiO_2 were placed in separated compartments under the same chlorine atmosphere was also used. Pseudobrookite was identified by X-ray powder diffraction and microstructurally characterized by scanning electron microscopy. The very different pseudobrookite morphologies in each atmosphere allow us to propose that the formation mechanism involves Ti^{4+} diffusion in the Fe_2O_3 surface in air and argon atmospheres and vapour transport through $\text{FeCl}_3(\text{g})$ and $\text{TiCl}_4(\text{g})$ in the chlorine atmosphere.

© 1998 Chapman & Hall

1. Introduction

Pseudobrookite (PSB) crystallizes in the orthorhombic system (space group *Bbmm*), with cell dimensions $a = 0.9767$ nm, $b = 0.9947$ nm, $c = 0.3717$ nm [1]. Its structure, first described by Pauling [2], has metal ions in two crystallographic sites; one of them is a distorted octahedron (8f site) [3] and the other a rather symmetric octahedron (4c site) [3] of oxygens. The PSB is reddish brown to black and its habit is usually tabular and elongated, sometimes long prismatic or needle-like and striated.

The investigations in relation to PSB can be divided into three groups. In one group, study was stimulated by an interest in mineralogy [4, 5]. The second group of investigations was directed toward a systematic understanding of phase equilibrium in the system Fe–Ti–O, with emphasis on extractive metallurgy [5–12]. The third group focused on the PSB microstructure and associated properties, for example thermal expansion anisotropy and anisotropy spin glass behaviour [13–17].

Concerning mineralogy, the pseudobrookite-type minerals are relatively rare in igneous rocks [5, 18], most of those minerals deriving from oxidation–exsolution processes of magnesium-bearing haematite–ilmenite and ulvospinel–magnetite phases. The limited terrestrial occurrence of PSB can be explained by its thermodynamic instability at low oxygen fugacity, low temperature and high pressure. PSB is stable over 585 °C [18] at 1 bar, but this limit temperature increases rapidly with pressure. Thus PSB occurs in rocks of appropriate composition in an oxidizing environment at low pressure and high temperature. The alteration of ilmenite in nature is, in some aspects, analogous to high-temperature oxidation. For this

reason, PSB also appears in the reaction products of the high-temperature ilmenite-beneficiation process. Karkhanavala and Momin [19] investigated the oxidation of natural ilmenite in air and concluded that the product of oxidation at 850 °C was a mixture of haematite, PSB and rutile. Bhogeswara Rao and Rigaud [20] investigated the oxidation of synthetic ilmenite in air, and the oxidation products identified above 900 °C were PSB and rutile. Grey and Reid [21] have produced PSB plus rutile by heating mixtures of Fe_2O_3 and TiO_2 in the molar ratio 1:2 above 800 °C. These authors have shown that the rate of formation of PSB below 800 °C is very slow. Haggerty and Lindsley [18] have shown, from hydrothermal studies, that PSB formation from ilmenite below 800 °C is very slow, which is in agreement with the observation of Gupta *et al.* [22].

In relation to the phase equilibrium in the system Fe–Ti–O, thermodynamic data are useful in understanding the formation of iron titanate ores and in controlling oxidation–reduction processes currently in use for the treatment of these ores. The Fe–Ti–O system has been studied [6–9], but a complete set of thermodynamic data is not yet available. The phase relations in air for the system iron–titanium oxide in air at temperatures close to the liquidus were determined by Mac Chesney and Muan [7]. Isothermal sections through the phase diagram of the system FeO– Fe_2O_3 – TiO_2 at 1200 °C [8] and 1300 °C [9] has been reported, and the occurrence of the ternary solid solutions magnetite–ulvospinel (Fe_3O_4 – Fe_2TiO_4), haematite–ilmenite (Fe_2O_3 – FeTiO_3) and ferric–ferrous pseudobrookite (Fe_2TiO_5 – FeTi_2O_5) has been described. 3 mol % Fe_2O_3 may be dissolved in TiO_2 at 1200 °C in air [8], before PSB appears. No

* Author to whom all correspondence should be addressed.

**ENHANCING EFFECT OF IRON CHLORIDES
ON THE ANATASE-RUTILE TRANSITION IN TiO₂**

Fabiana C. Gennari* and Daniel M. Pasquevich

Comisión Nacional de Energía Atómica

Centro Atómico Bariloche

(8400) Río Negro. Argentina

*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

ABSTRACT

The effect of Fe₂O₃(s) and gaseous iron chlorides on the anatase-rutile phase transition was investigated between 750 and 950 °C by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. In both cases iron diffusion in anatase lattice decreased the transition temperature and increased the anatase-rutile transformation rate in comparison with that in TiO₂ fired in air. The iron enhancement effect on the anatase-rutile transition is understood on the basis of oxygen vacancy formation which favors rutile nucleation. Solid-state iron diffusion between the contact points of TiO₂ and Fe₂O₃ particles and vapor mass transport through gaseous chlorides were the primary mechanism of iron mass transport to the TiO₂ surface in the presence of both Fe₂O₃ and gaseous iron chlorides, respectively. The transformation rate at a given reaction temperature increases in the following order: TiO₂ pure in air, TiO₂ in the presence of Fe₂O₃ in air, TiO₂ in the presence of Fe₂O₃ in chlorine and TiO₂ in the presence of gaseous iron chlorides.

1. INTRODUCTION

Three polymorphs of titanium dioxide (TiO₂) occur in nature: rutile (tetragonal, *P4₂/mnm*), anatase (tetragonal, *I4₁/amd*), and brookite (orthorhombic, *Pcab*). Rutile is the only stable phase, whereas anatase and brookite are metastable at all temperatures, transforming to rutile on heating¹. Rutile and anatase have octahedrally coordinated tetragonal structures. The rutile structure consists in a distorted hexagonal close packing of oxygen atoms. Each cation layer is half filled, the metal

Iron selective chlorination from synthetic pseudobrookite

F. C. Gennari* and D. M. Pasquevich

Comisión Nacional de Energía Atómica
Centro Atómico Bariloche
8400- Bariloche
Río Negro. Argentina

*Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

SYNOPSIS

The chlorination of synthetic pseudobrookite was studied by thermogravimetry (TG) in the temperature range 650-950 °C using non-isothermal and isothermal measurements. The effect of the reaction temperature on the chlorination rate was correlated with the morphological evolution and elemental composition of reacting solids using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) and X-ray diffraction analysis (XRD). It was determined that the pseudobrookite chlorination involves a topochemical process where the iron is selectively chlorinated forming $\text{FeCl}_3(\text{g})$ and yielding TiO_2 as solid residue. Simultaneously, $\text{TiCl}_4(\text{g})$ is formed and returned to the reaction bed as TiO_2 by means of pseudomorphic reaction. A scheme of the sequence of reactions is proposed.

1. INTRODUCTION

Rutile (TiO_2) is the main raw material commercially used to produce titanium dioxide pigments and titanium metal by chlorination process. In this method, titanium high-grade material reacts with chlorine in the presence of a reducing agent, to form the corresponding metal chloride. The $\text{TiCl}_4(\text{g})$ formed is purified and either oxidised to TiO_2 or reduced to titanium metal with Mg or Na¹⁻⁴. Due to the increasing demand of Ti metal and TiO_2 pigments, the natural reserves of rutile will become gradually exhausted. This possibility has led to extensive research into methods of producing synthetic rutile from different low-grade titanium mineral. Examples are ilmenite (FeTiO_3) -which occurs in various stages of alteration-, leucosene ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-nTiO}_2$), titaniferous magnetite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_3$) and lower amounts of pseudobrookite (Fe_2TiO_5). In order to extract titanium metal from these minerals, numerous upgrading methods involving selective chlorination^{1,4-9}, reduction^{1,4,9-12} or leaching^{1,13,14} have been proposed. In particular, the selective chlorination involves the selective remotion of Fe from ilmenite or other Fe-Ti-O low-grade minerals.

Different studies focused on the selective remotion of Fe from low grade minerals, some of them using $\text{CO}(\text{g})$ or carbon as reducing agent^{5-8,12,13}. Most of the available data concern the efficiency of chlorination as a method for separating Fe from raw materials. However, the results of such studies are conflicting, owing to the complex chemical nature of the ores. Despite of these investigations, the intrinsic mechanism of direct chlorination reactions has not been studied. Then, the study of pseudobrookite chlorination is useful for understanding the elementary steps involved in more complex processes.

