

CAPITULO IV

CAPITULO IV.IV.1 Conclusiones.

IV.1 Observaciones experimentales.

1.- La deshidratación del $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es un proceso topotáctico.

Los diagramas de difracción de Rayos X demuestran que cada monocristal se transforma en agregados policristalinos altamente orientados.

2.- Las observaciones microscópicas demuestran que la pérdida de agua ocurre en direcciones determinadas por la estructura cristalina según planos entre cadenas de monómeros.

3.- La reacción es reversible y la rehidratación ocurre también topotácticamente.

4.- La velocidad de deshidratación (representada por k_A) decrece monotonamente con la presión de vapor de agua. Esto descarta (en este grado de análisis), dentro del rango de presiones de vapor y temperatura elegidos, la posible existencia de catálisis por agua adsorbida u otras causas que deberían dar origen al efecto Smith-Topley.

5.- La deshidratación avanza desde la superficie lateral de las plateletas en forma anisotrópica. Esto es corroborado por las observaciones microscópicas de monocristales con luz

polarizada (fots. II.1 y II.2). Las experiencias cinéticas con muestras de distinta distribución de tamaños, están de acuerdo con esta conclusión (ver apartado III.4.1).

6.- Se observa un máximo en el parámetro \underline{n} de la ecuación (II.1) a valores intermedios de la presión de vapor de agua. Esta variación de \underline{n} describe un cambio en la forma de los perfiles α/t , con grado variable en el carácter sigmoideo.

7.- Las curvas α/t para monocristales grandes son lineales. Esto debe ser considerado como el caso límite del comportamiento de cristales más pequeños. Se observa un efecto del tipo de recocimiento ("annealing") asociado con la reversibilidad de la reacción.

IV.2 Modelado

La deshidratación topotáctica anisotrópica del $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pudo modelarse en base a los siguientes postulados:

- 1.- La reacción ocurre por un proceso de nucleación, crecimiento y solapamiento de núcleos e ingestión de núcleos potenciales (Avrami).
- 2.- Se observa que la nucleación está restringida a la superficie perimetral de los monocristales.
- 3.- El crecimiento del núcleo formado puede ser descrito por dos velocidades de crecimiento k_l y k_g , lateral y normal, respectivamente. Se supone un crecimiento lateral

muy rapido en la direccion de la arista c de la placa.

4.- El volumen reactado puede estimarse por la aplicación del Teorema de Kolmogorov-Avrami. La forma de crecimiento nuclear es suficientemente bien comportada como para no ser sobreestimada por dicho teorema.

IV.2.1 Resultados del modelado:

1.- Del análisis de las ecuaciones que gobiernan un mecanismo como el propuesto, se encuentran las relaciones integrales entre el grado de conversión y el área extendida, en el sentido de Avrami, siguientes:

a) en el caso de control por crecimiento,

$$\ln(1 - \alpha(t)) = - K/C (\lambda+1) \int_c^t A(t') dt' \quad (IV.1)$$

b) en el caso de control por difusión,

$$\ln(1-\alpha(t)) = - K/C \frac{(2\lambda-1)!!}{2^\lambda \lambda!} \int_c^t A(t') t'^{-1/2} dt'. \quad (IV.2)$$

2.-Estas relaciones pueden evaluarse generalmente en forma numerica. En el modelo propuesto pueden realizarse aproximaciones que conducen a resultados satisfactorios. Con estas aproximaciones se obtiene la ecuación:

$$\ln(1-\alpha(t)) = -K_g t - 2K_g \pi \omega / k_n \left\{ -Y_1(2\omega)R_J(t) + J_1(2\omega)R_Y(t) \right\} \quad (IV.3)$$

3.- La ecuación (IV.3) describe muy bien el comportamiento de la deshidratación observada en todo el intervalo de condiciones de reacción considerado.

4.- El comportamiento de los valores de los parámetros K_g , ω y k_n revelan la existencia del efecto S-T. Este comportamiento quedaba oculto en el análisis empírico previo de la velocidad absoluta de transformación, relacionada con el parámetro K_A debido a la complejidad de la relación entre esa velocidad absoluta y las velocidades que controlan el crecimiento nuclear (k_g , k_l) y la probabilidad de nucleación k_n .

5.- Las magnitudes termodinámicas (E^\ddagger , $A(S^\ddagger)$), derivadas de la dependencia de la velocidad de crecimiento normal, se encuentran en buen acuerdo con las obtenidas por métodos anisotérmicos, por cierto menos precisos.

6.- No fue necesario incluir en el estudio cinético efecto de la distribución de tamaños debido a la baja incidencia que tiene en las condiciones de reacción consideradas en este estudio. Los tiempos de reacción son del orden o menores, que los tiempos característicos (t_g y t_l) indicativos del inicio de la incidencia en la cinética, de la distribución de tamaños.