

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE
LA DESHIDRATACION TOPOTACTICA DEL
ACIDO AMINO-UNDECANOICO DIHIDRATADO
EN ESTADO SOLIDO

MARIO ANTONIO BIANCHET

DIRECTORES: DR. MIGUEL BLES A Y DRA. GRACIELA ESTER RIGOTTI.

ASESOR CIENTIFICO: DR. BLAS E. RIVERO.

*A mi Madre, sin cuyo esfuerzo
no hubiera llegado hasta aquí.*

*A Margarita, mi esposa y compañera
por todo su amor, comprensión y apoyo.*

AGRADECIMIENTOS:

A la dedicación de mis directores Profesor Doctor Miguel A. Blesa y Doctora Graciela Ester Rigotti.

A las contribuciones de mi asesor científico Dr. Blas Rivero.

A la colaboración de Javier Heztel García y al Dr. Alfredo Barbero.

Al estímulo recibido por los integrantes del Laboratorio de Rayos X de este Departamento, especialmente a la Dra. Graciela Punte.

Al Doctor Edgardo Macchi.

A los integrantes del jurado de esta Tesis: Dres. Roberto Mercader, Hernán Bonadeo, Enrique Baran y Oscar Piro por sus importantes y oportunas sugerencias.

A Agustín Rodríguez por sus rutinas de gráficas.

A mis compañeros de ayudantía por su paciencia, Nector Bolognini, Ricardo Duchowitz, Edgardo Cabanillas, Ricardo Cassali y Norma Canosa.

A mis compañeros: Susana Kalko, Rubén C. Buceta, Oscar A. Sampayo, Carlos Riveros, Luis Terminiello, Pablo Pernas, Osvaldo A. Rosso, "Tato" Moscato y Ana Tejo

*Un parrafo aparte merecen mis
amigos, compañeros de boliche, quienes ademas de soportarme
han hecho posible que llegue a este feliz instante*

A 'SU' Susana Kalko

a 'BUCE' Ruben Buceta

a 'FREDY' Oscar Sampayo

INDICE GENERAL.

0	Introducción	I
I	Capítulo I REACTIVIDAD EN ESTADO SOLIDO	10
I.1-	Introducción	
I.1.1	Descripción general de las transformaciones en estado sólido.	10
I.1.2	Transformaciones de sólidos con liberación de gases	13
I.2	Leyes Cinéticas y Mecanismos.	14
I.2.1	Generalidades.	14
I.2.2	Modelo de Polanyi-Wigner.	18
I.2.3	Nucleación	19
I.2.4	Crecimiento de núcleos.	25
I.2.5	Ecuación de Avrami-Erofe'ev.	29
I.3	Transformaciones Topotácticas	31
I.4	Hidratos Cristalinos.	33
I.4.1	Generalidades	33
I.4.2	Efecto Smith-Topley.	35
I.5	Breve Reseña de los Métodos Experimentales de Estudio de las Transformaciones en Estado Sólido.	40
	Referencias del capítulo I	44
	Capítulo II	
	OBSERVACION EXPERIMENTAL DE LA DESHIDRATACION DEL 11-AUA.2H ₂ O.	48
II.0	Introducción	48
II.1	Parte Experimental	49

II.1.1 Materiales	49
II.1.2 Relaciones de estructura entre las fases	50
II.1.3 Estudios difractométricos	53
II.1.4 Microscopía	54
II.1.5 Granulometría	56
II.1.6 Mediciones Cinéticas isothermas por gravimetría	56
II.2 Resultados	59
II.2.1 Observaciones microscópicas	59
II.2.2 Experimentos de difracción	62
II.2.3 Termogravimetría	66
II.2.3.1 Mediciones anisotérmicas	66
II.2.3.2 Observaciones isotérmicas	70
II.3 Conclusiones	83
II.3.1. Nucleación superficial	84
II.3.2 Crecimiento normal y lateral de los núcleos	86
Referencias del Capítulo II	92
Capítulo III MODELADO	
III.1 Introducción	95
III.2 Planteo del Modelo	95
III.3 Resolución	105
III.4 Dependencia del modelo con la distribución de Tamaños en muestras polidispersas	117
III.4.1 Descripción general del tratamiento de la polidispersión	118
III.4.2 Efecto de la polidispersión en la	

reactividad de la muestra	120
III.4.3 Efecto de la finitud Cristalina	123
III.5 Ajuste de los datos experimentales con el modelo desarrollado	129
III.6 Discusión de los resultados	134
III.6.1 Validez de las aproximaciones	134
III.6.2 Crecimiento normal y superficial	136
Referencias del Capítulo III	142
Capítulo IV Conclusiones	145
IV.1 Observaciones experimentales.	145
IV.2 Modelado	146
IV.2.1 Resultados del modelado	147
 Apéndice I Descripción de los programas utilizados.	 149

INTRODUCCION

Uno de los campos más complejos dentro de la Física de Materia condensada, es el estudio de las transformaciones de fase, ya que la caracterización de la evolución temporal de un sólido dista de ser trivial. En principio, la descripción de dicha evolución temporal requiere el conocimiento a todo tiempo t de la composición y estructura de todas las fases sólidas presentes, así como de la morfología de los cristales que componen a cada una de dichas fases y de las interfaces correspondientes.

A pesar de ello, el estudio de estas transformaciones ha sido por largo tiempo un área tradicional de la Física del Sólido, y los esfuerzos teóricos precedieron en muchos aspectos a la posibilidad de corroboración experimental.

Lógicamente, los sistemas más factibles de un análisis teórico son los que sufren transformaciones de fase tipo

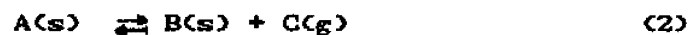


sin intercambio de materia con el medio homogéneo circundante. Tales sistemas han sido motivo de innumerables estudios y análisis; por su importancia práctica los casos de más interés incluyen las transformaciones de un polimorfo en otro, en metales y sistemas inorgánicos sencillos como óxidos metálicos binarios. Un ejemplo reciente de sistemas relacionados pero notablemente más complejos, lo constituyen

los óxidos cuaternarios cerámicos de alta T_c (temperatura de transición al estado superconductor). Los óxidos de alta T_c conocidos presentan complejos diagramas de fase, y la transición de alguna(s) fase(s) en otra(s) parece ser responsable de la inestabilidad intrínseca de estos superconductores. En este caso, las dificultades son más bien experimentales, del tipo de las mencionadas anteriormente.

Las transformaciones de fase de polimorfos, sin intercambio de materia, han sido tratadas mediante diversos enfoques, basados en general en la descripción mecánico-estadística de las fases involucradas. Tales descripciones han sido empleadas en el estudio de transformaciones martensíticas¹, y el desarrollo del concepto de espinodal^{2,3}, y en modelos de nucleación y crecimiento. Este tipo de sistemas no será analizado en el presente trabajo.

Otro grupo de transformaciones de fase de importancia práctica son las que involucran intercambio de materia con el medio circundante (gaseoso o líquido):



Ejemplos de sistemas de interés práctico son la corrosión de metales, la descomposición térmica de compuestos inorgánicos y las deshidrataciones de hidratos cristalinos e incluso las transformaciones de fase en óxidos de alta T_c , ya que en

éstos la fijación y liberación de oxígeno resulta crucial, para su comportamiento como superconductor.

En este último tipo de transformaciones, es importante la participación de una etapa de ruptura de uniones químicas en el curso de la evolución del sistema. Polanyi y Wigner sentaron las bases del análisis de este fenómeno.⁴

Sin embargo, dicha etapa no es el único factor para definir la evolución temporal del sólido. A diferencia de los gases, en los sólidos no existen unidades discretas cuya energía de interacción con unidades vecinas sea pequeña. Cualquier perturbación en un punto del sólido puede transmitirse a otras regiones del mismo.

Precisamente, la descripción de la evolución temporal de A(s) a B(s) comienza habitualmente con el tratamiento realizado por Avrami⁵ y en paralelo por Erofe'ev⁶, donde se identificó una etapa de nucleación y otra de crecimiento, de los núcleos formados en la primera etapa, y se tiene en cuenta el solapamiento de núcleos en crecimiento y la ingestión de sitios potenciales por los núcleos en crecimiento. La nucleación y el crecimiento quedan así claramente diferenciados. Cada uno de dichos fenómenos es complejo y ha sido motivo de numerosos estudios tanto experimentales como teóricos.^{7,8,9}

En la actualidad, los métodos experimentales de estudio de la estructura de la materia condensada han alcanzado un grado de sofisticación apreciable: es así que a las herramientas ya tradicionales de difracción de rayos x, se

suma la potencia de las distintas variantes de la microscopia electrónica (TEM, SEM y muy especialmente HRTEM) que permiten ver los núcleos en crecimiento y los dominios de las distintas fases. También hacen una contribución muy importante las espectroscopías de superficie, que permiten caracterizar composición y estructura de fases en sistemas mucho más complejos.

La detallada información experimental así surgida ha puesto claramente de manifiesto la insuficiencia de los métodos clásicos de seguimiento macroscópico de la transformación de fase. Dichos métodos, ya sean iso- o anisotérmicos, siguen la variación de una propiedad del sistema que define el grado de conversión. La propiedad más extensamente usada ha sido el peso, para los sistemas que intercambian masa con el medio circundante. El empleo de una sola herramienta experimental resulta inadecuado, y los datos cinéticos convencionales deben complementarse con estudios difractométricos y microscópicos para la comprensión de los detalles a menor escala de las transformaciones de fase.

El poder alcanzar estos dominios desde el punto de vista experimental, ha permitido centrar la atención en la importancia de las relaciones estructurales entre las fases, y el concepto de topotaxis ha tomado especial importancia. Al mismo tiempo, se ha vuelto importante perfeccionar la descripción matemática de la evolución del sistema, para dar cuenta adecuadamente, de la evolución no sólo temporal sino

también espacial del sólido.

El presente trabajo incluye el estudio experimental de una transformación de fase de interés práctico y al mismo tiempo susceptible de tratamiento teórico: la deshidratación de un compuesto orgánico, el ácido α,ω -aminoundecanoico ($11\text{AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuya estructura molecular se esquematiza en la figura 1.

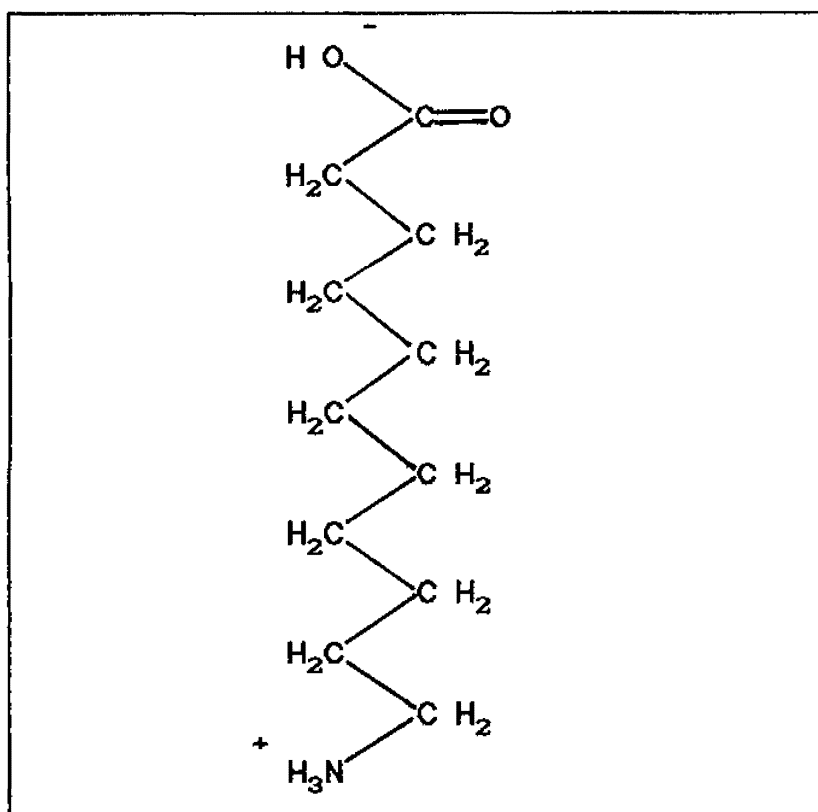


Figura 1 Estructura molecular del $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$11\text{AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es el monómero a partir del cual, por polimerización en estado sólido, se obtiene el polímero

altamente orientado conocido como Nylon-11. El monómero a su vez debe deshidratarse previamente, y las propiedades del material polimérico dependerán de las características de las transformaciones en fase sólida involucradas.

En el Capítulo I se discutirán primeramente los métodos experimentales que permiten en la actualidad una comprensión de los mecanismos de transformación; luego se hará una reseña de los conceptos que rigen las relaciones estructurales entre las fases progenitor y producto, describiéndose brevemente los conceptos de nucleación y crecimiento. Finalmente, se discutirá el caso particular de la aplicación de dichos métodos y conceptos a la deshidratación de sólidos cristalinos.

En el Capítulo II se presentará el estudio experimental del sistema elegido, así como la descripción empírica de los resultados.

En el Capítulo III se analizará la descripción matemática de la transformación estudiada. Para ello se partirá del modelo de Avrami-Erofe'ev, se desarrollará un modelo modificado, y se resolverán las ecuaciones resultantes. Finalmente se compararán los resultados experimentales con los predichos por el modelo resultante, y se explorará la generalización del modelo a otros sistemas.

El Capítulo IV es un resumen de los resultados más importantes.

Este trabajo se completa con un Apéndice, en el que se discute la necesidad de la utilización de métodos

estadísticos robustos en el ajuste de datos cinéticos experimentales y la utilización de métodos no lineales para el ajuste empírico con la ecuación de Avrami-Erofe'ev, incluyendo una breve descripción de los programas de cálculo computacional implementados.

REFERENCIAS de la introducción

- ¹ L. Kauffmann y M. Cohen, Prog. Metal. Phys. 7 (1958) 165.
- ² "Phase Transitions in solids, An approach to the study of the Chemistry and Physics of Solids", C. N. R. Rao y K. J. Rao. McGraw-Hill (1978).
- ³ J.W.Cahn, Trans. Metal. Soc. AIME 242, (1968), 166.
- ⁴ M.polanyi y E. Wigner, Z. Phys. Chem. Abt. A, 139 (1928) 439.
- ⁵ Melvin Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103, 8 (1939) 212, 9 (1940) 177.
- ⁶ B. V. Erofe'ev, C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS., 52 (1946) 511.
- ⁷ A. R. Allnatt y P. W. M. Jacobs, Can. J. of Chemistry, 46 (1967) 111.
- ⁸ J. T. Cartensen, J. Pharm. Sciences, 63 N^o 1 (1974) 1.

9 "Physical Chemistry, An advanced Tratise", Vol
VII/Reaction in Condensed Phases; H. Eyring (editor),
Academic Press New York (1975).

CAPITULO I

CAPITULO I REACTIVIDAD EN FASE SOLIDA

En este capítulo se presenta una reseña de los lineamientos de la teoría formal y de las técnicas experimentales, que se aplicarán en posteriores capítulos en nuestro análisis del proceso de deshidratación del $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I.1 introducción

I.1.1 Descripción general de las transformaciones en estado sólido.

Las características esenciales que distinguen a las transformaciones en estado sólido de las transformaciones en fases homogéneas fluidas son las siguientes:

a) La reactividad y propiedades químicas de un sólido están fuertemente afectadas por la inmovilidad de sus constituyentes (iones o moléculas) en la red, de las fases reactantes o producto. Como consecuencia de ello, las transformaciones más probables son aquellas que minimizan los desplazamientos atómicos en el curso del proceso, originándose así relaciones estructurales muy características entre las fases. Este fenómeno es el conocido como topotaxis, y será discutido con más detalle posteriormente.

Otra consecuencia importante se refiere a las reacciones con liberación de gases. En estos casos, con formación de fases fluidas, el movimiento de las partículas formadas requiere tener en cuenta la difusión, y los productos de la reacción pueden formar una barrera que frena la continuación de la reacción.

b) En todos los sólidos existen diversos defectos, en los cuales se observan distorsiones de diferentes tipos. En regiones donde haya una distorsión de la red cristalina, las fuerzas de estabilización de la estructura se encontrarán disminuidas, con el consecuente incremento de la probabilidad de reacción. Esto se contrasta con el comportamiento homogéneo de la reactividad en sistemas gaseosos o líquidos: las transformaciones en estado sólido se originan generalmente en ciertos puntos discretos de la fase original. Queda claro también por que la historia previa de la muestra sólida puede alterar notablemente su reactividad.

Esta etapa inicial de la reacción recibe el nombre de nucleación. La nucleación resulta en la formación de aglomerados submicroscópicos de la fase producto "núcleos". Estos podrán estar distribuidas en la superficie del sólido, caso común en descomposiciones térmicas y otras reacciones químicas en las que algún producto o reactante deba intercambiarse con el medio, ó embebidas en el interior del sólido. En general la superficie del sólido es un lugar propicio para el comienzo de la transformación, debido a la

perturbación que representa esta superficie a la periodicidad del potencial cristalino. Estos puntos del sólido en donde es más favorable el comienzo de la reacción, son denominados sitios potenciales de nucleación o núcleos germinales. Generalmente, están asociados a distintos tipos de defectos locales en la red cristalina como defectos puntuales (Schottky, Frenkel, sitios desocupados de red, etc.), impurezas, desviaciones de la estequiometría (exceso de un constituyente estructural), e imperfecciones electrónicas (fonones, excitones, etc.), ó a defectos extendidos como dislocaciones, o defectos superficiales: bordes, esquinas, etc.

El agregado de producto, formado en un sitio potencial, recibe el nombre de núcleo.

c) La reacción continuará con el crecimiento y formación de nuevos núcleos en el sólido original. El crecimiento de estos núcleos se relaciona con la continuación de la reacción en la zona de separación de la fase original con la fase producto, debida a la menor energía de activación del proceso en esa interfaz. En efecto, en dicha zona se encuentran dos tipos de sólidos, en general de estructuras muy distintas, y ello provoca en la interfaz una zona de tensión que aumenta fuertemente la probabilidad de transformación. A medida que la reacción progresa, el núcleo aumentará su volumen y el área de su interfaz, lo que da cuenta del período aceleratorio frecuentemente observado.

Eventualmente, este crecimiento generará colisiones entre

los distintos núcleos, provocando una disminución del área de la interfaz y subsecuentemente de la velocidad de transformación. Esta etapa desaceleratoria continúa hasta la total conversión del sólido reactante.

Es importante advertir que este avance progresivo de una zona transformada hace que la probabilidad de transformación en cada punto del sólido esté fuertemente condicionada por el estado de su entorno, hasta distancias importantes. No hay unidades discretas que se transformen en forma totalmente independiente, como ocurre en fases fluidas.

Resumiendo: Las transformaciones en estado sólido se ven fuertemente afectadas por la inmovilidad de los constituyentes del sólido. Comienzan en lugares específicos del sólido, generalmente asociados a algún tipo de defecto, progresando a través de la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de los ya formados, debido a la menor energía de activación que existe en la superficie de separación entre el agregado de producto que forma el núcleo y la fase original.

I.1.2 Transformaciones de sólidos con liberación de gases.

Toda reacción química heterogénea en fase sólida, que implique más de un reactante o más de un producto de reacción consta en general de dos pasos: i) Transporte de los participantes de la reacción desde ó hacia la zona en donde ésta se realiza -difusión- y ii) la ruptura o

redistribución de uno o más enlaces químicos, que generalmente ocurren en la interfaz de separación de las fases producto-reactante (interfaz de reacción). El paso más lento de los anteriores, será el paso determinante de la velocidad global del proceso. Podremos entonces distinguir entre reacciones controladas por difusión de aquellas controladas por reacción química. Además es lógicamente posible un comportamiento intermedio cuando ambas velocidades son comparables.

Puede ocurrir incluso que la evolución temporal de ambos tipos de fenómeno (difusión y reacción interfacial) sea diferente, por lo que el régimen cinético puede cambiar durante el curso de la transformación. La descripción del avance de la reacción requiere poder describir cuali y cuantitativamente los cambios en la interfaz de reacción y estos cambios son muchas veces muy complejos.

Por ejemplo, cuando la deformación producida alcanza un valor crítico, se generan quebraduras^o que se propagarán hacia el interior del reactante, aumentando la superficie admisible de nucleación.

I.2.-Leyes Cinéticas y Mecanismos.

I.2.1 Generalidades.

El análisis de la curva de progreso de reacción $(\alpha/t)^{\ddagger}$, provee importante información sobre el mecanismo de la

reacción. La fig I.1, muestra una típica gráfica de α vs. tiempo reducido $(\tau_r)^{10}$. Como se ve en la figura, la gráfica puede dividirse en varias zonas.

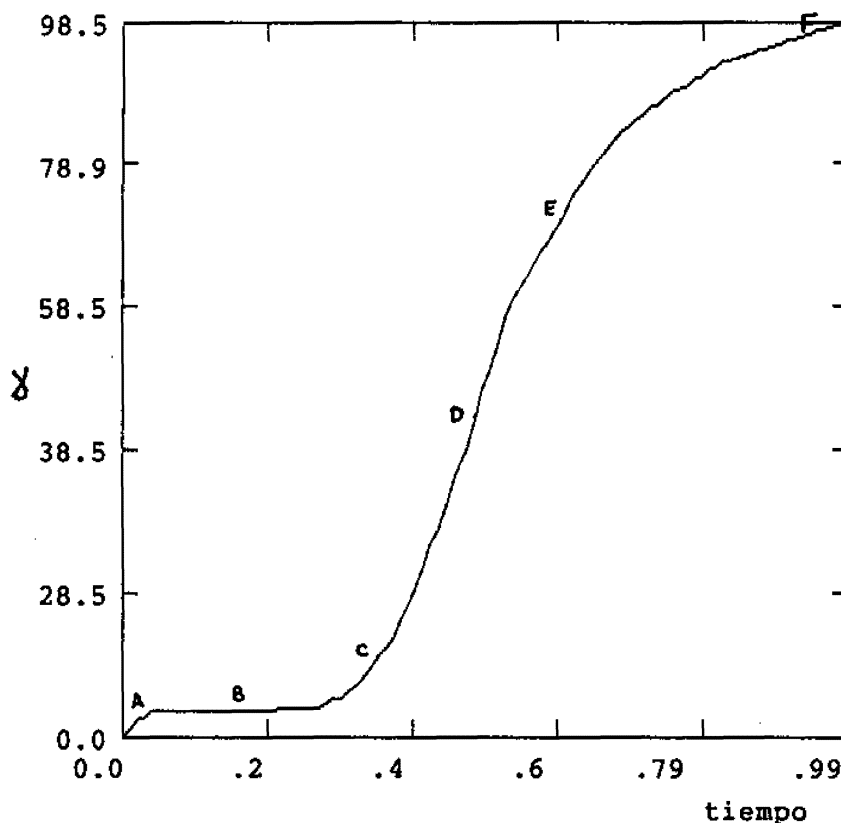


Fig. I.1 Curva típica alfa vs. tiempo en unidades arbitrarias

‡ α es una medida del progreso de una reacción o transformación; por ejemplo en el caso de estar involucrada la evolución de un producto fluido hacia el ambiente se puede definir $\alpha = (p_0 - p) / \Delta p$, donde p , p_0 , Δp son respectivamente: peso en un dado momento, peso inicial, y diferencia de peso al final de la reacción.

$$\tau_r = t_{\text{real}} / t_{0.5}$$

$t_{0.5}$ es el tiempo que se tarda en alcanzar el valor de $\alpha = 0.5$, correspondiente a la mitad de la reacción.

La representación del progreso de reacción vs. tiempo reducido, es una costumbre útil y muy extendida en este tipo de estudio cinético.

La primera parte (A), corresponde a una reacción inicial, generalmente relacionada con una descomposición de impurezas o material superficial inestable. La zona B, denominada período de inducción, abarca el tiempo necesario para que las partículas de producto alcancen un tamaño estable (núcleos) y comiencen a crecer. C es una zona donde la reacción comienza a acelerarse, asociada con el número creciente de núcleos y el crecimiento de éstos, como se discutirá más adelante, hasta que se llega al punto D en la gráfica (velocidad de reacción máxima). Posteriormente se llega a la zona desaceleratoria E, en donde la superposición de los núcleos, disminuye el área de interfaz de reacción. Desaceleración que continúa, hasta la consumición total del reactante, en F.

En las reacciones interfaciales, la magnitud intensiva característica de un sistema dado es la velocidad por unidad de área interfacial, $r(X,t)$, que es función de los parámetros termodinámicos y estructurales X y del tiempo. Experimentalmente, se determinan habitualmente la velocidad total de reacción $R_t(X,t)$; la relación entre ambas magnitudes es:

$$R_t(X,t) = r(X,t) S(t) \quad (1.1)$$

donde $S(t)$ es el área interfacial instantánea. Entonces, por un apropiado tratamiento previo de la superficie, la velocidad de reacción y la textura del producto pueden ser

modificadas de una manera controlable, alterando adecuadamente $S(t_0)$. Dado que S puede ser una compleja función de t (recordar, por ejemplo lo que se dijo sobre quebraduras) la separación de R en efectos de r y de S es muchas veces no trivial. El primer intento de modelar la dependencia con los parámetros termodinámicos de la velocidad específica de reacción interfacial r , es debido a Polanyi y Wigner, y será discutida posteriormente en el apartado I.2.2.

La dependencia de la reacción con el tratamiento de la superficie, es consecuencia del hecho ya discutido, que la iniciación del proceso tiene lugar en sitios definidos sobre ésta. La interfaz de reacción puede ser considerada como la interfaz entre cristalitas del reactante y partículas (núcleos) de producto formados desde su superficie a partir de los centros potenciales de nucleación, mientras las especies reactantes o productos móviles se mueven desde o hacia allí a través de la fase gaseosa o por migración superficial. El mecanismo total de reacción así como la textura y propiedades del producto resultante, son consecuencia directa de la interrelación entre las velocidades de desarrollo de la interfaz, de nucleación y de crecimiento del núcleo.

Las expresiones cinéticas que vinculan la fracción transformada α con el tiempo para tales procesos se pueden deducir de la consideración de la variación sistemática de la geometría que se origina durante el avance de la

interfaz. Cada una de las ecuaciones cinéticas que se aplican a dicho sistema, representan cuantitativamente las consecuencias cinéticas de una apropiada combinación de una ley de generación de núcleos y una ley para su crecimiento.

I.1.2.EL modelo de Polanyi-Wigner

La ecuación (I.2) constituye el primer intento por extender la ecuación de Arrhenius (aplicable a reacciones en medios homogéneos) a las reacciones de descomposición en sólidos. Dicha ecuación relaciona el cambio macroscópico observable de la interfaz, con fenómenos a nivel molecular, como son la ruptura o redistribución de una ligadura.

$$r(E,T) = dx/dt = (2\nu E/RT) r_0 \exp(-E/RT) \quad (I.2)$$

La velocidad lineal de avance de la interfaz dx/dt , está según este modelo definida por dos magnitudes fundamentales: una energía E que representa al cambio de energía del paso elemental que controla la reacción (por ejemplo, la ruptura de una unión química), y una frecuencia ν , que es la frecuencia característica de la vibración conducente a la disociación (por ejemplo, un modo de estiramiento de la unión $M-X$ que se debe disociar). La energía de activación E se debe interpretar como una barrera que debe vencerse, y el término exponencial surge naturalmente de la distribución de energías en el modo vibracional relevante. El símbolo r_0 es

la fracción de avance de la reacción por unidad elemental de reacción.

La ecuación (2) tiene validez muy limitada toda vez que implica control cinético por una etapa elemental, sin efectos cooperativos como los que usualmente operan en los sólidos en los fenómenos de nucleación. En realidad, la misma existencia de una energía de activación E similar a la de Arrhenius es discutible en sólidos. De cualquier manera, para el crecimiento de núcleos, controlados por la ruptura de una unión química, la ecuación (2) constituye una descripción sencilla del fenómeno macroscópico en términos de magnitudes moleculares.

1.2.3. Nucleación

El proceso de nucleación involucra la conversión en sitios determinados de la matriz del reactante en una partícula (submicroscópica) estable de producto. Generalmente se acepta que este núcleo germinal necesita alcanzar un cierto tamaño crítico para tornarse termodinámicamente estable. Una vez alcanzado ese tamaño se acepta habitualmente que el crecimiento posterior tiene lugar con una velocidad constante por unidad de área.

El estudio experimental del fenómeno de nucleación necesita de la observación en etapas muy tempranas de la reacción. La observación de un núcleo potencial queda fuera del alcance de la observación microscópica, aunque es

posible su observación en etapas posteriores con microscopia electrónica de barrido (MEB). Por lo anteriormente expresado el estudio del fenómeno de nucleación es en gran medida de tipo especulativo.

Ya se dijo que la nucleación, al menos en las descomposiciones térmicas con liberación de uno de los productos al medio, es un fenómeno superficial asociado a la existencia de defectos superficiales. Jacobs & Tompkins¹¹ analizan el proceso de nucleación en reacciones del tipo:



Inicialmente es razonable esperar que las moléculas del producto (B), no puedan ser consideradas como una fase distinta o separada de la fase reactante (A). Estas partículas submicroscópicas de producto en un principio tenderán a conservar la estructura de la fase original. Se puede esperar que sus estructuras se parezcan bastante y conserven su posición relativa a la fase A. Pequeños agregados de moléculas de B embebidas en la matriz de A, pueden retener el volumen molecular y el tipo de red original. A medida que estos agregados crecen, pero antes de alcanzar su tamaño crítico, la situación antes descripta pasa a ser energéticamente muy desfavorable, haciendo favorable la reacción inversa, reactante \rightarrow producto. Las partículas de B embebidas en la matriz de A pueden retener el volumen molecular y el tipo de red de A, pero las grandes

partículas de B deben en general poseer un volumen molecular diferente al de la fase que la rodea. Consecuentemente deberá ocurrir una deformación local de la red; esta condición se conoce generalmente como "strain" (tensión). La energía asociada con esta deformación suele ser designada como energía de "strain". A medida que se acumulan nuevas moléculas de producto, aumenta la energía de deformación produciéndose finalmente una transformación en la estructura del sólido B a la fase estable. El cambio de energía de Gibbs de la transición debe tener en cuenta esta energía de deformación cuantitativamente a través de la siguiente expresión:

$$\Delta G = G_B + \gamma \sigma(r) \quad (I.5)$$

donde ΔG es el cambio en la energía de Gibbs asociado a la formación de un núcleo compuesto de m moléculas, ΔG_B es el cambio macroscópico de energía libre de Gibbs por molécula, $\sigma(r)$ es un factor de forma que para el caso de núcleos esféricos es $4\pi r^2$, y γ es la energía de formación de la interfaz por unidad de superficie.

Considerando una interfaz esférica, la expresión anterior puede ser escrita de la forma:

$$\Delta G = am^{2/3} - bm \quad (I.6)$$

donde $b = \Delta G_B$ y $a = \gamma \langle (4\pi)^{1/2} 3v_m \rangle^{2/3}$, donde v_m es el

volumen molecular.

Dado que ΔG_g es negativo para transiciones de fase espontáneas y γ es una contribución positiva, ΔG tiene un máximo para un número crítico de moléculas $m_c = (2a/3b)^3$. Mientras $m < m_c$, el crecimiento de la partícula de producto la hace cada vez más inestable y consideraciones termodinámicas predicen que el producto debe tender a revertirse al reactante a menos que fluctuaciones locales de energía sean suficientes para provocar la secuencia de acontecimientos necesarios para alcanzar el número crítico de moléculas. El posterior crecimiento de las partículas de producto con un número de moléculas m mayor que m_c va acompañado por una disminución de la energía de Gibbs, ya que las partículas se van haciendo más estables. Los núcleos, con un volumen menor al crítico ($m < m_c$), son llamados en la literatura núcleos germinales, mientras que aquéllos con volumen superior alcanzan la categoría de núcleos en crecimiento o activos.-

En estas condiciones pueden ocurrir tres situaciones distintas:

a.-Que la energía de activación para la formación de un nuevo núcleo sea mayor que la energía de activación para el crecimiento del núcleo ya formado. Por lo tanto el crecimiento de los núcleos existentes predominaría con respecto a la formación de los nuevos, correspondiendo en este caso a la formación de núcleos compactos en la matriz del reactante.

b.-Que la energía de activación de formación sea comparable con la de crecimiento. En este caso, se formará un número grande de pequeños núcleos; esto producirá una disminución en el período aceleratorio de la reacción.

c.-Que la energía de activación de formación sea pequeña, produciendo una rápida nucleación en la superficie del reactante, con un posterior avance de la interfaz así formada.

Sobre la suposición de que una fluctuación local de energía en el cristal en sitios preferenciales permite sobrepasar la barrera para la producción de una partícula estable de producto, fueron desarrolladas distintas leyes cinéticas de nucleación, que debido a su dependencia con el tiempo pueden ser clasificadas en tres casos:

i) Nucleación instantánea.

Este sería el caso de una transformación simultánea de todos los N_0 sitios potenciales.

ii) Nucleación de un solo paso.

que puede dar origen a: a) una ley exponencial ó b) una ley lineal.

iii) Nucleación multi-paso.

que en el caso límite origina una ley de potencias.

En principio no debe descartarse la posibilidad de varios tipos concurrentes de nucleación, sobre todo debido a la existencia de varios tipos de centros potenciales o diferentes caras cristalinas, con distinta reactividad.

La nucleación en un solo paso requiere en su concepción

más sencilla la suposición, poco realista, que la conversión de una sola molécula -o átomo- de reactante, basta para proveer las condiciones necesarias para la conversión de un sitio potencial en núcleo activo. Matemáticamente, la probabilidad de ocurrencia de dicho proceso unimolecular, esta gobernada por la ley, de Polanyi y Wigner, ecuación (2), que conduce a la siguiente expresión para la probabilidad de nucleación:

$$k_n = \nu \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \nu S^\ddagger \exp(-E^\ddagger/RT) \quad (1.7)$$

donde ν es una frecuencia propia de la reacción, asociada a la frecuencia característica del modo de vibración del átomo o molécula del reactante que conduce a la transformación a través de una coordenada de reacción adecuada; S^\ddagger , E^\ddagger , ΔG^\ddagger , son respectivamente la entropía, energía y energía de Gibbs de activación. Ya se mencionó que el uso del modelo de Polanyi-Wigner para la nucleación no es muy adecuado. De cualquier manera, independientemente del modelo físico subyacente si la nucleación es de un solo paso, la velocidad viene dada por una expresión equivalente a la de una reacción química unimolecular en medios homogéneos:

$$dN'/dt = k_n (N_0 - N'(t)) \quad (1.8)$$

En (8) $N'(t)$ es el número de núcleos al tiempo t , y N_0 el número original de sitios potenciales. De la anterior

ecuación se obtiene una importante expresión para la velocidad de formación de núcleos dN'/dt :

$$dN'(t)/dt = k_n N_o \exp(-k_n t) \quad (I.9)$$

denominada "*Ley exponencial de nucleación*". Esta expresión puede obtenerse con la suposición de una nucleación aleatoria de N_o sitios potenciales preexistentes, con una probabilidad constante de conversión k_n por sitio y por unidad de tiempo. Originando una distribución de Poisson para la probabilidad de conversión a núcleo de un sitio potencial.¹²

I.2.4.- Crecimiento de núcleos.

El crecimiento del núcleo es caracterizado por la velocidad de avance de la interfaz reactante-producto; generalmente esta velocidad se supone constante. Esta suposición tiene su sustento en las observaciones microscópicas de la deshidratación de hidratos cristalinos¹³, en la descomposición de $BaNO_3$ ¹⁴ y de diversas transformaciones en fase sólida. Con esta suposición, se obtiene la expresión (10) para el radio de un núcleo formado al tiempo t_r :

$$r = k_r (t - t_r) \quad (I.10)$$

Sin embargo, en muchos sistemas se observa un período

inicial de crecimiento más lento que el finalmente alcanzado. Este efecto se contempla en el modelado de la reacción suponiendo una velocidad k_i ($< k_f$) para la velocidad de crecimiento inicial (k_i), siendo k_f la velocidad final de crecimiento.

La suposición de una velocidad constante de crecimiento puede ser considerada como una deseable simplificación de comportamientos más complicados. La posibilidad de velocidades de crecimiento dependientes de la dirección cristalina, obviamente no pueden ser descartados.

Una ecuación cinética de la forma $f(\alpha) = kt$ se obtiene de la combinación de una expresión para el volumen al tiempo t de un núcleo formado al tiempo t_j , $V(t-t_j)$, con una expresión como la (9) para la velocidad de formación de éstos. Esta combinación permite obtener el volumen total reactado a través de la suma de la contribución de los núcleos formados a un tiempo t_j :

$$V(t) = \int_0^t V(t-t_j) \left(\frac{dN^*}{dt} \right)_{t=t_j} dt_j \quad (I.11)$$

donde $V(t-t_j)$ se expresa en función de una ley de crecimiento para el núcleo general ($F(t)$) de la siguiente forma:

$$V(t-t_j) = \sigma [r(t-t_j)]^\lambda \quad (I.12)$$

siendo σ un factor de forma para el núcleo, λ el número de dimensiones en que crece, y $r(t-t_j)$ se puede expresar como:

$$r(t-t_j) = \int_{t_j}^t F(t) dt \quad (I.13)$$

La función de crecimiento del núcleo $F(t)$ generalmente es constante; como ya fué indicado puede diferir en los estadios iniciales del crecimiento.

En la siguiente tabla se dan algunas de las expresiones cinéticas comunes en la literatura que pueden obtenerse de la apropiada combinación de una ley cinética para la nucleación con una para el crecimiento integrando la expresión (I.11) (al menos en principio integrable).

Tabla I.1 Ecuaciones cinéticas comunes

Ecuaciones del tipo aceleratorio.

$$\alpha^{1/n} = kt \text{ (ley de potencias)}$$

$$\ln \alpha = kt \text{ (ley exponencial)}$$

Ecuaciones del tipo sigmoidal.

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^n \text{ (ecuación de Avrami-Erofe'ev) } \left. \begin{matrix} n=1 \\ n=2 \\ n=3 \end{matrix} \right\} (*)$$

$$\ln [\alpha/(1-\alpha)] = kt \text{ (ecuación de Prout-Tompkins)}$$

Ecuaciones del tipo desaceleratorias

mecanismos difusionales:

$$\alpha^2 = kt \text{ (difusión unidimensional)}$$

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt \text{ (bidimensional)}$$

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt \text{ (tri-dimensional)}$$

$$[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3} = kt \text{ (Ginstlings-Brounshtein)}$$

basadas en la geometría de la interfaz

$$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt \text{ (contracción de áreas)}$$

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt \text{ (contracción de volumen)}$$

La ecuación (*) conocida como ecuación de Avrami-Erofe'ev, es de uso general en el estudio de transformaciones y reacciones en estado sólido, merece un comentario aparte.

II.2.5 Ecuación de Avrami-Erofe'ev

La ecuación (14) es una de las expresiones más utilizadas para la descripción de la cinética isotérmica de procesos de transformación en estado sólido.

$$\alpha(t) = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (I.14)$$

La misma fue obtenida por Avrami¹⁵, dentro del marco de un modelo de nucleación, crecimiento y solapamiento de núcleos, para describir las transformaciones de fase. La ecuación (14) es el límite a tiempos cortos con respecto al tiempo característico de nucleación, de la expresión general para un crecimiento tridimensional ecuación (15):

$$\ln(1-\alpha) = - \left[\sigma N_0 k_2^3 / (V_0 k_1) \right] \left\{ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - (k_1 t)^2 / 2! + (k_1 t)^3 / 3! \right\} \quad (I.15)$$

donde σ es un factor de forma del núcleo y V_0 su volumen, k_2 la velocidad de crecimiento y k_1 la probabilidad o velocidad de nucleación. La principal suposición inherente en el trabajo de Avrami es la de nucleación al azar, la que le permite relacionar el volumen real reactado V , a un volumen ficticio llamado volumen extendido V_{ox} que no tienen en cuenta la superposición de núcleos, ni la desaparición de núcleos cuyo sitio potencial ha sido ingestado por otro en

crecimiento, llamados núcleos fantasmas. La relación obtenida por el:

$$V(t)/V_0 = 1 - \exp(-V_{ex}/V_0) \quad (I.16)$$

Como $V_{ex}(t)$ es fácilmente calculable (16) permite evaluar aquéllas expresiones obtenidas por la combinación de una ley de crecimiento con una de nucleación. Expresiones como la (13) obtenida por Avrami fueron también desarrolladas por Johnson y Mehl¹⁶, y en formas alternativas por Manpel¹⁷ en su estudio del problema de ingestión y solapamiento de núcleos con crecimiento superficial. Erofe'ev¹⁸, por una vía alternativa obtiene la expresión:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\int_c^t p \, dt\right) \quad (I.17)$$

donde p es la probabilidad media que una dada molécula reaccione. En transformaciones en estado sólido es frecuente tener velocidades de nucleación dependientes de distintas potencias del tiempo ($p \propto t^\beta$, $\beta = 1, \dots, n$), lo que llevaría a ecuaciones como la (12).

El parámetro n en la formulación de Avrami tiene un espectro de valores discretos: $n=1$ en el caso de un crecimiento unidimensional, $n=2$ bidimensional, etc..

Suponiendo una velocidad de nucleación constante k_1 , el parámetro n será fijado por la suma de dos contribuciones como: $n = \lambda + \beta$, en donde λ será la dimensionalidad del

crecimiento nuclear y β estará dado por la potencia temporal de la ley de nucleación.

1.3 Transformaciones Topotácticas.

Una clase importante de transformaciones en estado sólido, son las llamadas topotácticas. El término topotáctico está definido estrictamente de una manera fenomenológica, basada en la observación experimental de relaciones estructurales entre las fases intervinientes en la transformación. Puede clasificarse a las reacciones topotácticas dentro de ciertos grupos sin hacer ninguna suposición sobre el mecanismo a nivel atómico.¹⁹

Es común observar determinadas relaciones entre las orientaciones cristalográficas entre las fases producto y reactante. Frecuentemente, dichas relaciones de orientación están determinadas por otras entre las estructuras cristalinas de las fases original y producto, aunque la existencia de estas últimas relaciones no es necesariamente un prerequisite. Aún existiendo este tipo de relación cristalográfica, para poder decidir acerca del carácter topotáctico de la reacción, se requiere un cuidadoso análisis y combinación de diversas técnicas experimentales.

Desde un punto de vista fenomenológico, un proceso es llamado topotáctico si el sólido producto del proceso se forma en una, o algunas, orientaciones cristalográficamente

equivalentes relativas a la fase original como consecuencia de una reacción química o una transformación, y si esta relación se encuentra a través de todo el volumen del cristal original. Es importante recalcar que esta definición es estrictamente fenomenológica, basada en la observación de la mutua orientación entre las dos fases. No involucra ninguna suposición o interpretación concerniente, por ejemplo, al mecanismo de reacción a nivel atómico. La interpretación de la topotaxis es posible después de un concienzudo estudio adicional, involucrando técnicas de microscopía óptica o electrónica, determinación completa de la estructura cristalina de las fases involucradas y por supuesto un exacto análisis térmico cuantitativo.

Una clasificación de los fenómenos topotácticos los divide en dos grandes grupos: aquéllos en los que podemos encontrar unidades estructurales en común, o aquéllos en los cuales sólo aparecen similitudes de dimensión en ciertos planos cristalinos. Dentro del primer grupo podemos clasificar los tipos de procesos topotácticos en tres clases, teniendo en cuenta la dimensionalidad espacial de estas unidades:

- a).- tridimensionales (arreglos de átomos o iones o redes rígidas)
- b).- bidimensionales (capas o placas)
- c).- unidimensionales (cadenas de átomos)

En general, estas unidades permanecen en las orientaciones cristalográficas originales, y frecuentemente se concluye

que las mismas no sufren alteración aunque ocasionalmente son débilmente modificadas durante la formación primaria de núcleos de producto en la matriz del reactante. Hay escasos ejemplos de procesos que ocurren con un mecanismo de reconstrucción completa, en los que estas unidades estructurales son desarmadas, reconstruyéndose en nuevas orientaciones específicas bien definidas. Este tipo de reacciones posiblemente puedan considerarse en el otro grupo de la clasificación.

Como habíamos dicho, dentro del segundo grupo de procesos topotácticos, las fases original y producto solo exhiben similitudes de dimensión en ciertos planos de red. Esto favorece la nucleación *epitáctica* del producto en orientaciones específicas. Como es claro, este último grupo tiene todas las características de los procesos topotácticos.²⁰

I.4.- Hidratos Cristalinos.

I.4.1.-Generalidades.

Aunque las deshidrataciones de hidratos cristalinos no son inherentemente diferentes a otras transformaciones de fase, la gran cantidad de hidratos, las relaciones estructurales entre las fases sólidas involucradas, y la relativa facilidad con que ocurren las transiciones, hace de estos procesos un grupo de reacciones muy adecuadas para el

estudio experimental sistemático de reacciones en estado sólido. A ello debe sumarse el alto interés práctico de muchos sistemas inorgánicos y orgánicos. Las deshidrataciones de hidratos orgánicos, como el del presente trabajo, no fueron intensamente estudiadas como las deshidrataciones de hidratos inorgánicos.

La deshidratación de hidratos cristalinos es un proceso endotérmico reversible. Una de las consecuencias de esta reversibilidad es la influencia que tiene la fase producto sobre el escape del agua de la zona de reacción, puesto que este residuo formado tiende a disminuir, en mayor o en menor grado la velocidad de difusión del agua de la interfaz de reacción; este efecto es conocido como impedancia²¹, y es una de las supuestas causas del efecto Smith-Topley que posteriormente trataremos. Debido a la reversibilidad, la adsorción del agua que evoluciona desde la zona de reacción por material deshidratado adyacente puede influenciar significativamente la velocidad global de reacción medida.

Para una formulación del mecanismo de reacción es necesario una buena caracterización de las fases intermedias que intervienen en el proceso. Esto puede dificultarse en gran medida debido a que en muchos casos la fase anhidra puede ser amorfa o pseudomorfa con la fase hidratada; además de la posibilidad de un posterior proceso de recristalización de la fase anhidra.

Es importante destacar que la eliminación de agua en un número importante de compuestos se produce a través de la

formación intermedia de uno o más hidratos inferiores. La deshidratación en pasos y la recristalización retardada pueden relacionarse entre sí y variar con las condiciones de reacción reinantes, particularmente con la presión de vapor del medio.

Un ejemplo clásico de lo anterior, es el caso del sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Este compuesto a bajas temperaturas y en alto vacío se deshidrata formando sulfato de cobre anhidro (CuSO_4) amorfo, pero en presencia de una pequeña cantidad de vapor de agua un hidrato intermedio, trihidrato, puede ser observado²².

Todas estas variables en una deshidratación hacen necesaria la conjunción de diversos métodos experimentales para su estudio.

I.4.2.-Efecto Smith-Topley. (S-T)

En la curva de velocidad de deshidratación (da/dt) isotérmica vs. la presión vapor de algunos sólidos cristalinos, se observa una estructura de máximos y mínimos

locales en la región de bajas presiones de vapor (fig 1.2).

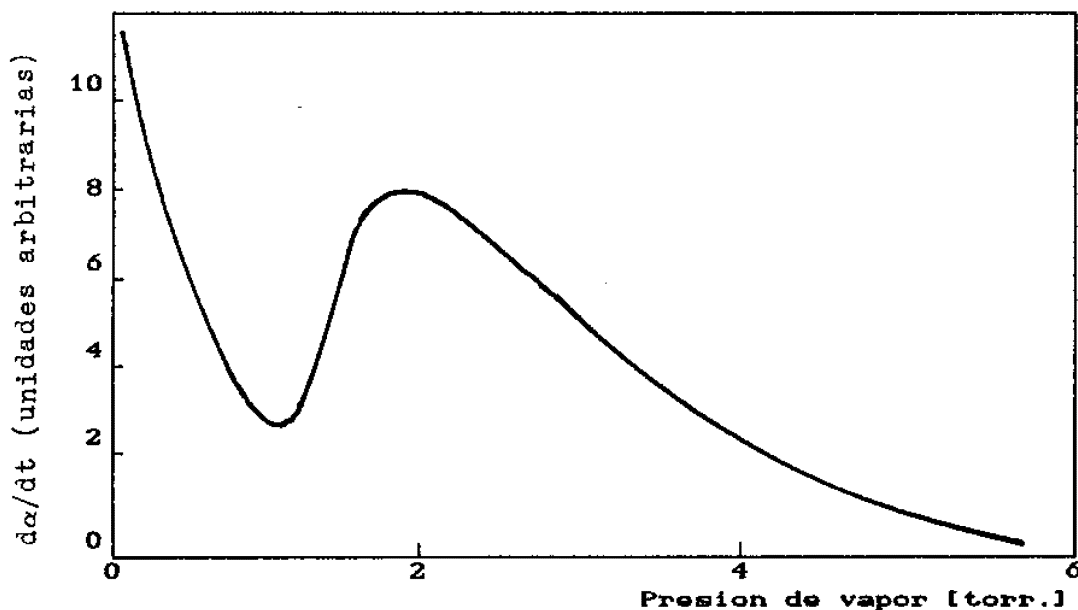


Fig. 1.2 Representación esquemática de la variación de la velocidad de deshidratación, en ciertos hidratos cristalinos en los cuales se observa el efecto S-T.

Este comportamiento es denominado efecto Smith-Topley²³ (S-T), por que fue originalmente reportado por esos autores en el estudio de la deshidratación del $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Este fenómeno es observado en deshidrataciones de hidratos cristalinos, posiblemente relacionado con la reversibilidad de tales reacciones en sólidos. Una lista representativa de los compuestos en donde este comportamiento puede observarse, se encuentra en el trabajo de Bertrand y otros²⁴.

Un modelo de mecanismo sencillo del efecto S-T no fué aceptado como de validez general hasta el momento. Sin embargo, existen varios intentos de explicar este fenómeno

como producto de diferentes causas; posteriormente se enumerarán las principales características de estos modelos. La dificultad en explicar el efecto S-T, se puede deber a la concurrencia de varias de estas causas en la producción de este efecto, o la posibilidad de algún comportamiento intermedio entre éstas.

i) Efecto de la adsorción de agua.

Smith-Topley, en su primera descripción del comportamiento por ellos observado, consideran el efecto de la adsorción de agua en la interfaz de reacción sobre la velocidad de transformación. El efecto del agua adsorbida sobre el escape del agua de la interfaz, es de esperar que esté relacionado con el grado de cubrimiento de la superficie por moléculas de agua, puesto que las fuerzas de ligadura superficial serán perturbadas por las moléculas de agua adsorbidas en sitios próximos. En resumen, las barreras de potencial que deberán sortear las moléculas de agua para escapar del sólido serán fuertemente influenciadas por la configuración de las moléculas adsorbidas sobre la superficie, en la zona de la interfaz de reacción. El grado y la forma de recubrimiento estará determinado por la condición local próxima al equilibrio entre las distintas especies en que podemos clasificar al agua en esa región, de interfaz, adsorbida y vapor. Un tratamiento cuantitativo del efecto producido por la adsorción, no es posible sin el difícil conocimiento cuantitativo de distintos factores: población, espaciado y disposición de las distintas especies

en la interfaz de reacción.

ii) Recristalización del producto. (Impedancia).²⁵

Otra posible causa del efecto S-T, fue originalmente identificada por Volmer y Seydel²⁶, como producido por los cambios en la estructura de la capa de producto, a través de la cual el agua producida por la reacción en la interfaz debe difundir.

En condiciones de alto vacío el escape de agua se realiza sin ningún impedimento a través de una capa de sólido, frecuentemente amorfo o pseudomorfo. A bajas presiones de vapor, comienza a adsorberse en la superficie de los muy delgados canales (del orden molecular) que atraviesan la capa de producto, dificultando el movimiento de las moléculas de agua. Esto daría cuenta del mínimo observado en la velocidad de reacción. A mayores presiones de vapor, hay suficiente cantidad de agua como para promover una recristalización del producto, a través de un proceso de nucleación y crecimiento. Esta recristalización del producto generará la formación de canales más grandes, quebraduras o poros, a través de los cuales el agua podrá escapar con mayor facilidad.

iii) Efecto de la transferencia de gases y calor en la zona de interfaz.

En este modelo del comportamiento S-T, desarrollado por Bertrand²⁷, se atribuye este efecto al desarrollo de inhomogeneidades locales en la zona de interfaz, debidas al apartamiento de las condiciones de reacción en dicha zona.

La disminución en la velocidad de reacción es atribuida a ese apartamiento local en el nivel de las fronteras entre los granos microscópicos dentro del microdominio de la interfaz de reacción. Es bien conocido que, la deshidratación de cristales de gran tamaño produce un efecto de autoenfriamiento. Pero no se conoce mucho sobre el efecto local de la transferencia de gas y calor durante la reacción, particularmente en la proximidad de la zona de contacto producto-reactante.

Bertrand y coautores muestran en su estudio de varias deshidrataciones de sales cristalinas ($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{Ba}_4\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), en un amplio rango de P_v y temperaturas, que el efecto S-T ocurre en cada una de ellas en un bien definido intervalo de temperaturas. En la discusión de estos resultados²⁸, los autores consideran que este efecto no es una característica solamente de un restringido grupo de hidratos. Puesto que observan su ocurrencia en deshidrataciones de muy distinta naturaleza, distinto tipo de producto: amorfo, cristalino, de menor grado de deshidratación; y de distintos tipos de control: químico en la interfaz, o difusional. También observa que el grado de efecto S-T en estos sistemas no es muy diferente; lo que indicaría que el factor controlante de este comportamiento es relativamente insensible a la naturaleza y propiedades químicas del compuesto reactante. De estas observaciones los anteriores autores concluyen que el comportamiento S-T está determinado por la difusión de

calor y vapor, en el nivel del microdominio de la interfaz de reacción, aunque estos apartamientos altamente localizados de las condiciones de reacción, no son efectivamente investigados experimentalmente.

iv) Diferentes formas de crecimiento nuclear.

En distintos trabajos, se han observado diferentes formas de crecimiento nuclear dependiente de las condiciones de reacción, observándose diferentes velocidades de avance de la interfaz para los distintos tipos de núcleos. En este tipo de modelado, el efecto S-T se ascribe a la existencia de distintos caminos para la reacción, cuyas velocidades tienen distintas dependencias con la P_v .

En resumen, las distintas explicaciones del efecto S-T sugieren que los cambios en la interfaz de reacción debidos a los siguientes factores pueden ejercer un apreciable control sobre la velocidad de reacción: (i) participación de una etapa de adsorción intermedia, (ii) reorganización de la fase producto, (iii) desequilibrio local, (iv) caminos alternativos de reacción.

1.5 Breve reseña de los métodos experimentales de estudio de las transformaciones en estado sólido.

Una parte importante del estudio de las transformaciones en estado sólido implica el análisis y caracterización de

los mecanismos cinéticos que la controlan. Existen una serie de técnicas experimentales que se utilizan para la caracterización del proceso de transformación; la lista de éstas es bastante extensa. Las técnicas más frecuentemente usadas son las siguientes:

a) Medidas de pérdida de masa:

El desarrollo de modernas microbalanzas permite observar el cambio de masa durante una transformación en la cual hay una evolución de una fase gaseosa durante el progreso de la transformación²⁹, en condiciones muy controladas que permiten minimizar la influencia de los fenómenos de transporte de materia y calor en la masa reactante.

En las mediciones cuantitativas de la cinética de transformaciones en estado sólido, llevadas a cabo termogravimétricamente, conviene distinguir dos tipos de experimentos claramente diferenciables. Uno de los métodos más tradicionalmente usado, conocido como método isotérmico, es el de seguir el progreso del proceso, manteniendo la muestra a una temperatura constante.

La condición de isotérmico es una idealización no alcanzada en la práctica, ya que es necesario un tiempo finito para que la muestra a estudiar alcance la temperatura a la cual se estudiará el proceso. Esta dificultad puede ser relativizada a través de un buen arreglo experimental.

Los métodos isotérmicos producen la información más fácilmente interpretable, ya que la temperatura ejerce una profunda influencia sobre toda la gama de fenómenos

cinéticos y dicha influencia es estudiada por separado, realizando mediciones sucesivas a diferentes temperaturas.

Los inconvenientes del método están asociados con la dificultad de alcanzar la temperatura de medición en un lapso suficientemente breve como para que la reacción no avance apreciablemente. Además, la obtención de resultados a distintas temperaturas puede implicar un trabajo largo y tedioso.

El método isotérmico puede sofisticarse, como en el método de salto de temperatura. Aquí la muestra se somete a un proceso en el que la temperatura del sistema es bruscamente cambiada, pasando de un valor T_1 a otro T_2 . Se pueden así obtener datos experimentales en condiciones isotérmicas a T_1 , T_2 ,..., etc. sucesivamente y en un solo experimento.

El otro método, conceptualmente muy diferente, es el de someter a la muestra a un cambio de temperatura controlado. El cambio se programa a menudo con una rampa constante de temperatura. En estos experimentos anisotérmicos, la velocidad de transformación química está modulada por la velocidad de cambio de temperatura. En los casos más sencillos, es posible un análisis de los resultados que conduce a valores de energías de activación con menor esfuerzo que en el caso anterior.

Los métodos anisotérmicos tienen escasa utilidad para estudios mecanísticos detallados.

b) Métodos de difracción:

La difracción de rayos x, electrones y neutrones se usa para caracterizar las estructuras de las fases intervinientes en el proceso, además de proveer un medio de identificar de los productos sólidos intermedios y finales. Sumado a este análisis cualitativo, estas técnicas, en sistemas particulares, pueden usarse de forma cuantitativa para determinar la cantidad de una fase presente en alguna etapa del proceso^{30,31}.

En la actualidad, ningún estudio de mecanismos de transformación de fase en sólidos puede considerarse completo si no incluye un análisis detallado de las estructuras de las fases reactantes y productos, ya que dicho análisis es el único que puede permitir conocer los desplazamientos atómicos involucrados en la transición (ver parágrafo 1.3).

c) Observación microscópica:

Las técnicas de observación microscópica como la electrónica de barrido (MEB), óptica común y de luz polarizada, permiten la descripción cualitativa del progreso de la transformación. En sistemas particulares, también permiten una descripción cuantitativa.

La utilización de la microscopía electrónica de barrido, presenta la ventaja de la observación de la transformación en su etapa más temprana. El alto vacío y el bombardeo de electrones, limita seriamente la utilidad de la técnica en el caso de muestras inestables, como lo son la mayoría de los hidratos. Esto puede ser minimizado por el uso de un

"dedo frío". Una técnica complementaria útil para evitar los problemas antes descritos es la de replicación³². Para ello debe obtenerse una réplica plástica de la superficie, tratando una partícula parcialmente transformada con una solución que contiene un plastificante adecuado y removiendo posteriormente la partícula (por ejemplo por disolución). Este procedimiento presenta el defecto de ser destructivo de la muestra, evitando la observación posterior del progreso de la reacción.

Referencias del capítulo I

- 9 A.K. Galwey y G.G.T. Guarini, J. Chem. Comm. (1978) 273.
- 10 M.J. Ridge y G.A. King, J. Am. Cer. Soc, 55 (1972) 112.
- 11 P.W.M. Jacobs y F.C. Tompkins, en "Chemistry of the Solids State"; W.E. Garner (editor), Butterworth, Londres, 1955, Capítulo 7.
- 12 P. Barret, "Cinétique Hétérogène ", Gauthier-Villar, Paris (1973).
- 13 W.E. Garner y T.J. Jennings, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 209 (1951).
- 14 A. Wischin, Proc. R. Soc. London, Ser. A ,172 (1939) 314.
- 15 M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, (1939); 8, 212, (1940); 9, (1941), 177.

- 16 W.A. Johnson y R.F. Mehl, Trans. AIME, 135, (1939), 416.
- 17 K.L. Manpel, Z. Phys. Chem. A187, (1940), 43, 235.
- 18 B.V. Erofe'ev, G. R. Dokl. Acad. Sci. URSS, 52 (1946), 511.
- 19 H.R. Oswald y J.R. Günter "Structural Relations in Solid State Reactions" en Reactivity of Solids, Proceedings of 10th International Symposium on Reactivity of Solids, Dijon, 27-31 de agosto 1984, P. Barret y Louis-Claude Dufour (editores); Elsevier, Amsterdam (1985).pag. 101.
- 20 J.M. Robertson y A.R. Ubbelohde, Proc. Royal Soc. A167, 36 (1938), 36.
- 21 W.E. Garner (editor), "Chemistry of Solids State", Butterworth, Londres 1955, pag 232.
- 22 J. Colvin y J. Hume Trans. Faraday Soc 34 (1938) pag. 969.
- 23 B. Topley y M.L. Smith, J. Chem. Soc., (1935) 321
- 24 G. Bertrand, M. Lallemand y G. Watelle-Marion, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 1303.
- 25 Referencia 21.
- 26 M. Volmer y G. Seydel, Z. Phys. Chem 179 (1937), 153.
- 27 G. Bertrand, M. Lallemand y G. Watelle-Mariom, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 1224.

- 28 G. Bertrand, M. Lallement, A. Mokhlisse y G. Wattle-Marion, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 819, y Referencia 27.
- 29 C.J. Keatch and D. Dollimore, "An Introduction to Thermogravimetry", Heyden, Londres, 2da. Edición, 1975 pag 66
- 30 A.J.E. Welch, en W.E. Garner (Editor), Chemistry of Solid State, Butterworth, Londres, 1955 Capitulo 12.
- 31 M. Blesa, M. Mijalchik, G.E. Rigotti y Villegas, React. Solids, en prensa.
- 32 A.K. Galwey et al., Nature, (1980).

CAPITULO II

II.- OBSERVACION EXPERIMENTAL DE LA DESHIDRATACION DEL ACIDO 11-AMINOUNDECANOICO.(11-AUD)³³

II.0 Introducción

Las reacciones de compuestos orgánicos en estado sólido son frecuentemente controladas por procesos de naturaleza topoquímica. El papel principal en el gobierno de este tipo de reacciones lo juega el empaquetamiento molecular y la interacción entre sitios de reacción. Dado que las posiciones de muchos átomos sufren sólo desplazamientos escasos en el curso de estas reacciones, los procesos topoquímicos constituyen un camino muy útil para controlar las características físicas de los productos formados. Tal es, por ejemplo, el caso de la formación de polímeros en fase sólida, en donde estas características son esenciales en la determinación de las propiedades estructurales de estos materiales³⁴.

La polimerización en estado sólido del 11-AUD, para formar el nylon 11, genera un producto altamente orientado³⁵. El dihidrato de 11-AUD se usa como materia prima para la producción del polímero. Por lo tanto, la deshidratación de este compuesto es un paso previo a su polimerización en estado sólido. Así, las características cinéticas y topológicas de la deshidratación determinarán fuertemente el

grado de orientación del polimero resultante.

Ya hemos dicho que las reacciones que involucran una pérdida o adición de moléculas de agua en el sólido son fuertemente influenciadas por las interacciones hidrofóbicas que dificultan el movimiento de las moléculas de agua. Por eso es de esperar fuertes efectos anisotrópicos en el movimiento del agua a través del cristal. En estos casos la estructura cristalina y, eventualmente, la morfología de los cristales determinará direcciones preferenciales para el movimiento de las moléculas de agua.

En el presente capítulo se estudia la cinética de deshidratación del compuesto en condiciones isotérmicas, para diversos valores de la temperatura de reacción, y en condiciones controladas de presión de vapor de agua. Estos estudios se hicieron sobre muestras cristalinas polidispersas y en monocristales, usando técnicas de difracción de rayos x, microscopía óptica y termogravimetría.

II 1 Parte Experimental.

II.1.1 Materiales.

Se empleó 11-AUD.2H₂O de origen comercial, purificado por recristalización a partir de mezclas de etanol-agua y n-butanol-agua. El 11-AUD cristaliza en monocristales con

forma de placas rectangulares muy delgadas, cuya cara basal corresponde a la dirección cristalina (001)³⁶. Las muestras policristalinas fueron en general irradiadas con rayos x de un tubo de cobre operando a una tensión de 50kv y 30 mA de corriente durante 2 hs, para evitar complicaciones debidas al uso de muestras cuya estructura de defectos fuera diferente. La irradiación controlada en principio provee una concentración fija de sitios potenciales de nucleación. De cualquier manera, en el transcurso del estudio se hizo evidente que la reversibilidad de la deshidratación daba lugar a una rápida reconstrucción de las superficies de todas las muestras, adoptando estructuras de equilibrio independientes del pretratamiento. Monocristales de tamaño adecuado fueron obtenidos por cristalización a partir de soluciones sobresaturadas del monómero en mezclas de etanol-agua, que fueron enfriadas lentamente (0.5^oC/día).

II.1.2.-Relaciones estructurales entre las fases.

Los datos cristalográficos de la fase dihidratada (fase I) son los siguientes:

Tabla II.1 Parámetros cristalinos fase I (11-AUD.2H₂O)

Grupo espacial monoclinico Cc

constantes de celda a = 15.96 ± 0.03Å

b = 4.72 ± 0.01Å

c = 35.47 ± 0.09Å

 $\beta = 82.1^\circ \pm 0.03^\circ$ volumen de la celda V = 2647 Å³

unidades asimétricas Z = 4

 $\delta_x = 1.172 \pm 0.004$ $\delta_m = 1.140 \text{ mg/mm}^3$

Existen ocho cadenas por celda unidad y dos cadenas inequivalentes por unidad asimétrica (Z = 4). Los datos cristalográficos de la fase anhidra, obtenida por deshidratación en estado sólido de la fase hidratada, están listados en la tabla II.2.

Tabla II.2 Parámetros cristalinos fase II (11-AUD)Grupo espacial ortorrómbico P 2₁ 2₁ 2₁

constantes de celda: a = 7.526 ± 0.003Å

b = 4.623 ± 0.003Å

c = 33.242 ± 0.001Å

volumen de la celda V = 1128 Å³ ±

unidades asimétricas Z = 4

 $\delta_x = 1.116 \pm 0.001$ $\delta_m = 1.140 \text{ m g/mm}^3$

Originalmente³⁷ fue propuesto el grupo espacial $C2/c$ (centrosimétrico) para la fase deshidratada, pero la carencia de centro de simetría, tanto en la fase anhidra ($P2_12_12_1$) como en el polímero, sugiere como más probable el grupo espacial C_c (no centrosimétrico). Se tiene un conocimiento parcial de la ubicación de las cadenas del monómero dentro de la celda unidad. Las cadenas de hidrocarburos están orientadas a lo largo de la dirección (001) -eje c-. No se conoce la orientación relativa al eje b (eje único), de las cadenas, ni la ubicación de las moléculas de agua, que deben probablemente ubicarse entre los grupos iónicos $-COO^-$ (carboxilato) y $-NH_3^+$ (amonio sustituido), formando puentes de hidrógeno que estabilicen la estructura en capas de este compuesto.

Un exámen de los datos cristalográficos y la comparación de las fotos Weissenberg y de oscilación de monocristales de las dos fases³⁸, revela la coincidencia de los planos recíprocos a^*b^* , esto implica coincidencia de los ejes b directos de ambas fases. El pasaje del sistema monoclinico (fase I) al ortorrómbico (fase II) implica que el ángulo monoclinico β debe sufrir un cambio de 7.9° . Lo expresado anteriormente indica una estrecha relación entre las celdas de estas fases, dada por la equivalencia de los siguientes planos cristalinos:

$$\langle 400 \rangle_I \equiv \langle 200 \rangle_{II} \text{ y } \langle 010 \rangle_I \equiv \langle 010 \rangle_{II}$$

Así, a pesar de la diferencia observada entre los valores del parámetro a (que se reduce a la mitad durante la transformación de fase), y de las diferentes simetrías de los respectivos grupos espaciales, los cambios proceden con muy pequeños movimientos de las cadenas. La transformación faseI-faseII requiere sólo translaciones relativamente pequeñas a lo largo del eje c , relacionadas con la pérdida de una molécula de agua localizada entre cadenas sucesivas, y libraciones torsionales alrededor del mismo eje.

Relaciones similares entre distintos planos cristalinos también se observan para el polímero, observándose las siguientes equivalencias entre los planos cristalográficos,

$$\langle 200 \rangle_{II} \equiv \langle 100 \rangle_{pol} \text{ y } \langle 010 \rangle_{II} \equiv \langle 010 \rangle_{pol}$$

La polimerización ocurre con la pérdida de una nueva molécula de agua constituyente (no de cristalización).

II.1.3.-Estudios difractométricos.

Los estudios de difracción de rayos x en monocristales (DRX) fueron hechos usando un generador de rayos x Philips PW 1140/00 con radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1.54171 \text{ \AA}$), con filtro de Niquel (Ni).

II.1.4 Microscopia óptica y electrónica.

En las observaciones por microscopia óptica se utilizó un microscopio de luz polarizada Leitz DIALUX-Pol (magnificación x 20).

Observaciones de la morfología del polvo, con microscopia electrónica de barrido (M.E.B), muestran que el polvo está constituido por finas plaquetas de forma rectangular (foto II 1).

Se intentaron técnicas de replicación de la superficie de cristales únicos parcialmente reactivados. Para ello se eligieron tiempos de reacción correspondientes a fracciones de deshidratación inferiores al uno por ciento, y monocristales pequeños (50 mm² de área aproximadamente). El cristal parcialmente reactivado fue sumergido en una solución de "Formavar"[®] en etanol (intentando plastificar una de sus caras) dejándose posteriormente secar dicha solución. El cristal fue posteriormente disuelto en agua, y la réplica así obtenida fue observada en el microscopio electrónico de barrido. Los resultados mostraron la imposibilidad de observar los núcleos en esos estadios tempranos de crecimiento, probablemente porque la reacción de deshidratación (y posible rehidratación) proseguía en la solución orgánica durante la replicación y así daba origen a superficies con estructuras indefinidas, sin características observables posteriormente en la réplica al microscopio.

fot II.1



10 μ

II.1.5 Granulometría

La caracterización granulométrica del material polidisperso fue realizada con una técnica de micromallas; los resultados obtenidos se detallan en la tabla II.3.

Tabla II.3 Caracterización granulométrica.

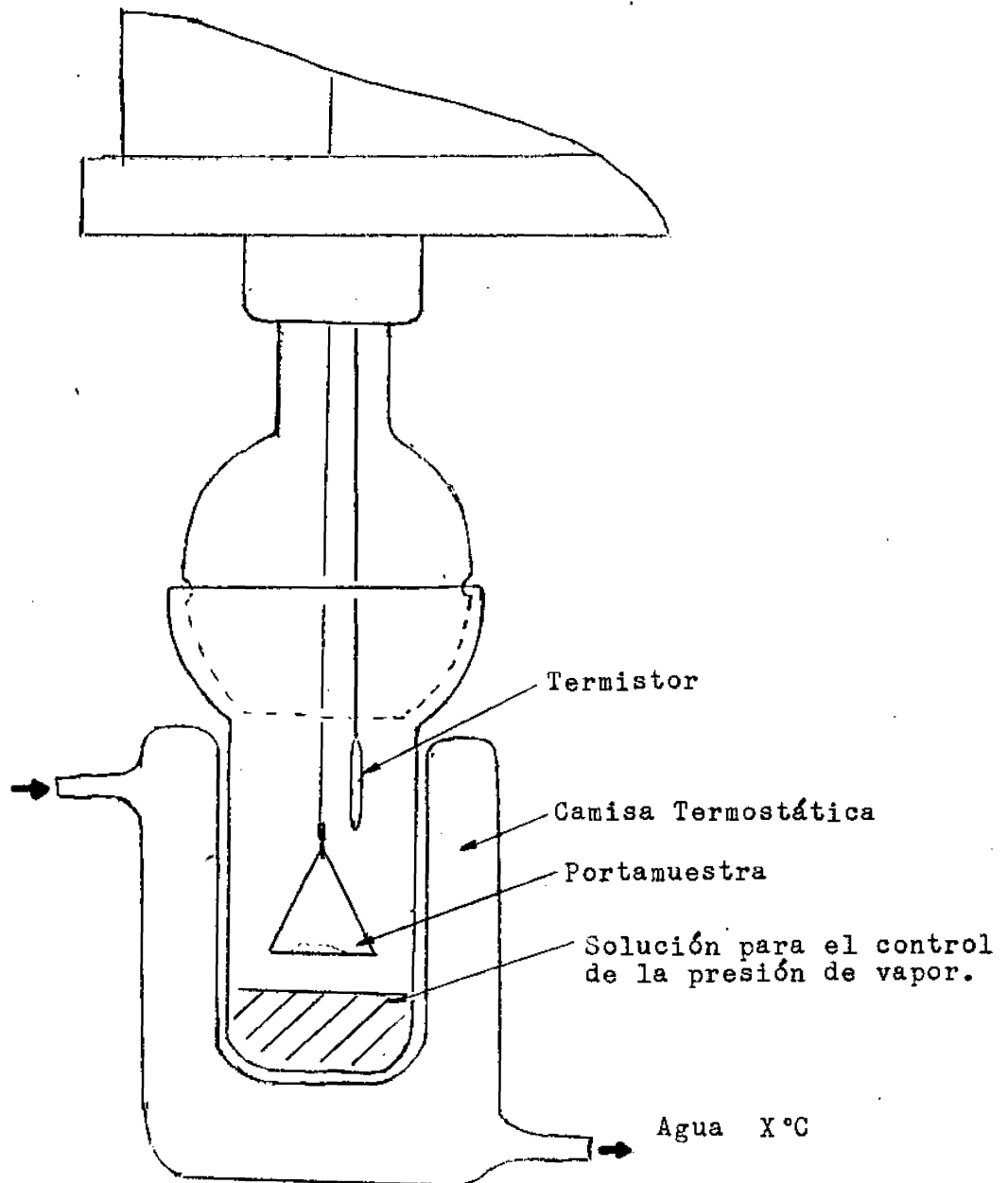
tamaño de la malla (en μm)	% en peso	tamaño de la malla (en μm)	% en peso
<20	3.63	80	6.72
20	10.62	88	4.91
40	12.34	105	20.04
60	9.60	125	22.27
75	2.38	177	7.47

II.1.6 -Mediciones cinéticas isotérmicas por gravimetría

Para seguir la cinética de la reacción isotérmica en monocristales y polvo polidisperso, se utilizó una microbalanza electrónica marca CAHN 1000, de sensibilidad 1 μg .

El control de temperatura se logró mediante una camisa termostaticada, que rodeaba al vaso que cubre el platillo portamuestra, tal como se ve en la figura II.1.

Fig. II.1 Diagrama del arreglo experimental
de la termobalanza.



El control de la presión de vapor se logró incluyendo en el vaso de reacción una solución de ácido sulfúrico en agua ³⁹.

La Tabla II.4 siguiente muestra las presiones de vapor de agua de distintas mezclas de ácido sulfurico en agua.

Tabla II.4. Presión de vapor de soluciones de H_2SO_4 en agua a distintas temperaturas:

H_2SO_4 % en peso	presiones de vapor de agua a distintas tempera- turas		
	20°C	27°C	35°C
43.97	8.43	12.86	20.28
45.46	7.87	11.99	18.77
51.90	5.47	8.34	13.16
54.06	4.71	7.18	11.33
56.97	4.05	6.18	9.74
58.71	3.24	4.93	7.78
61.08	2.6	3.96	6.25
62.52	2.25	3.44	5.42
63.89	1.96	2.99	5.03
65.08	1.71	2.61	4.11
66.23	1.6	2.44	3.85
67.32	1.31	2.00	3.15
68.33	1.14	1.75	2.75
68.82	1.00	1.53	2.41
70.18	0.88	1.34	2.11
71.83	0.69	1.05	1.65
72.95	0.61	0.93	1.46

II.2 Resultados.

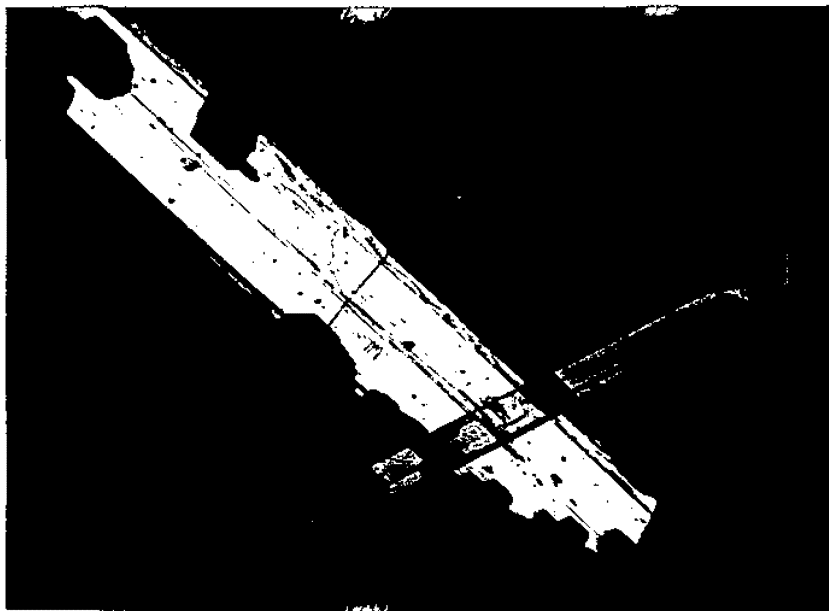
Durante la caracterización de la reacción fueron utilizadas tres técnicas distintas: Observación microscópica, difracción de rayos x, y seguimiento gravimétrico de la reacción en monocristales y polvos.

II.2.1.-Observaciones microscópicas.

Las observaciones visuales de la reacción en monocristales de $11\text{-AUD.2H}_2\text{O}$ muestran que en un primer estadio de la reacción, los cristales traslúcidos del monómero hidratado se tornan totalmente opacos, indicando la formación de una capa incoherente, aunque altamente orientada de producto.

Las fotografías (II.2.a, b y c), muestran cristales de $11\text{-AUD.2H}_2\text{O}$ parcialmente deshidratados. En ellas puede verse que la reacción comienza principalmente en las caras correspondientes a los planos cristalinos (010) y (100) (borde perimetral de la plateleta), evolucionando posteriormente hacia el interior del sólido. El proceso en las caras basales [planos (001)], contribuye en forma despreciable a la reacción total. Los dominios oscuros corresponden al producto anhidro, formado por cristalitos que presentan una pequeña desorientación con respecto a la fase original.

(fot II.2 a y b fotografías de monocristales parcialmente reactivados)



Las observaciones anteriores permiten concluir que la reacción se realiza a través de una etapa de nucleación de las caras perimetrales, con un posterior crecimiento de los núcleos así formados hacia el interior del sólido en el plano ab. Es fácil de compatibilizar este resultado con los estudios estructurales del 11-AUD.2H₂O; las moléculas de agua difunden a lo largo de los planos que las contienen. Dichos planos se encuentran intercalados entre planos de cadenas de monómeros, alineadas a lo largo del eje directo g tal como muestra la figura II.1.

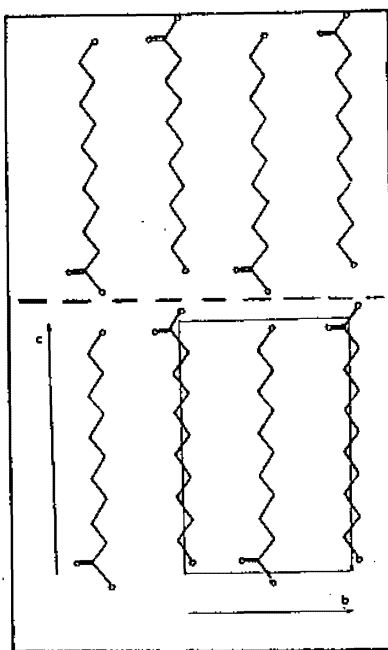


Fig II.1, Representación esquemática del apilamiento de moléculas NC_4O en el cristal. El plano de moléculas de agua esta representado por la línea de trazos.

El movimiento de las moléculas en la dirección del eje c se encuentra severamente impedido por las cadenas orgánicas, y consecuentemente los planos cristalinos (001) no contribuyen a la deshidratación del cristal.

II.2.2. Experimentos de difracción de rayos x.

La deshidratación de monocristales, de $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (encapsulados en capilares de vidrio Lindemann) fue seguida registrando sucesivas fotografías Weissenberg. Entre fotos sucesivas, los capilares fueron abiertos y el cristal expuesto a una atmósfera con una presión de vapor algo menor que la de equilibrio. El diagrama de difracción puntiforme del monocristal de $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver Foto II.3a) es reemplazado gradualmente por una estructura de segmentos (Foto II.3b) estrechamente relacionados con los puntos originales. Este comportamiento corresponde a una reacción topotáctica, en la cual la orientación del producto de la reacción está determinada por las relaciones estructurales con la fase original y donde se minimiza el desplazamiento de las cadenas en el curso de la reacción.

Cuando se deshidrata un monocristal grande durante un tiempo largo, se alcanza un estado estacionario, en el cual ambas fases del monómero se encuentran presentes. Esto indica que en este caso la difusión del agua a través de la

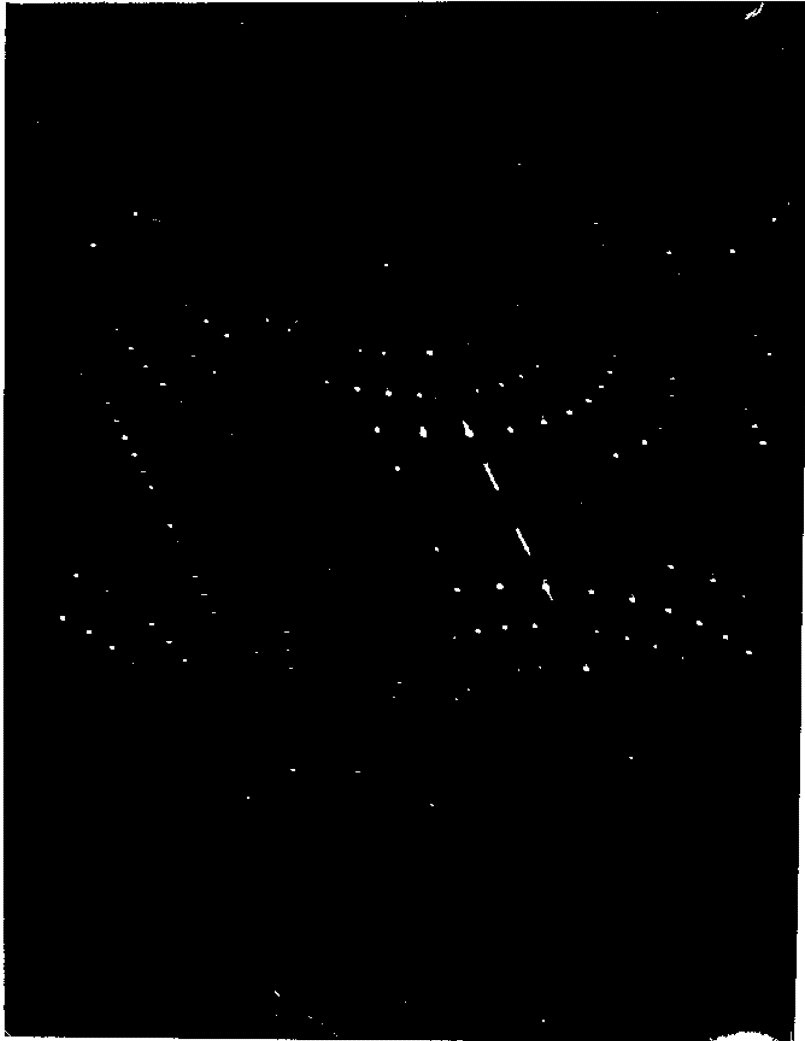


Foto II.3a (foto Weisseberg) correspondiente a la fase hidratada.



Foto II.3b (foto Weissemberg) correspondiente a la fase anhidra. Esta foto debe ser interpretada como la imagen especular de la real

capa de 11-AUD anhidro se vuelve muy lenta, estableciéndose un gradiente de presiones de vapor de agua con valores muy próximos a los de equilibrio en la interfaz hidrato/anhidrato. Esta dificultad en la difusión implica que la incoherencia de los cristalitas de anhidrato no da lugar a la existencia de canales que permitan la difusión fácil del agua. Debido a la reversibilidad de la reacción, y al carácter topotáctico del proceso, es altamente probable que en la difusión a través de distancias grandes se puedan reconstruir zonas de dihidrato y que estas transformaciones reversibles, produzcan un efecto de recocido ("annealing") de la fase anhidra, y los canales de escape de agua se cierren. Esta descripción es avalada por la estructura observada de los segmentos de difracción de la fase anhidra. Los mismos presentan una estructura hueca que indicaría una rehidratación de los dominios internos del cristalito anhidro.

Estas características señalan que el comportamiento cinético de monocristales grandes debe ser necesariamente muy complejo, por lo menos a altos grados de conversión. Por lo tanto, la descripción cinética que se presentará más adelante no será aplicable a monocristales grandes y tiempos prolongados.

II.2.3 Termogravimetría.

La pérdida de agua en hidratos puede caracterizarse cuantitativamente con técnicas termogravimétricas. En este caso se siguió el curso de la reacción de deshidratación e hidratación del monómero isotérmicamente y en condiciones de presión de vapor de agua (P_v), controladas. Como complemento, se realizaron mediciones anisotérmicas con una rampa de calentamiento constante. Estas últimas mediciones se usaron simplemente para caracterizar el sistema; los resultados, de la deshidratación a temperaturas próximas en condiciones experimentales usadas (ver figura II.2). Como las temperaturas de transición e incluso la forma de las curvas son sensibles a los parámetros experimentales (masa de sólido, rampa de calentamiento, naturaleza y fluidodinámica de la atmósfera), los valores de energía de activación deducibles de la figura (II.3) deben ser tomados sólo como indicativos.

II.2.3.1 Mediciones anisotérmicas.

Es lógico suponer, en el caso de reacciones anisotérmicas, una dependencia general del grado de transformación α con la temperatura a través de una función $k(T)$ y de sí misma, a través de una función $f(\alpha)$. De esta forma la velocidad de transformación $d\alpha/dt$ queda expresada

de la forma:

$$d\alpha/dt = k(T) f'(\alpha). \quad (II.1)$$

Suponiendo para $k(t)$ una dependencia de la temperatura como la propuesta por Polanyi y Wigner (ecuación I.2), se obtiene en el caso de una velocidad constante \underline{b} de cambio de temperatura la siguiente relación⁴⁰:

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} [f'(\alpha)]^{-1} d\alpha = A/b \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT. \quad (II.2)$$

En nuestro caso, el mejor ajuste de los datos termogravimétricos anisotérmicos se obtiene utilizando la expresión cinética correspondiente al avance de la interfaz de reacción en una dimensión

$$1-(1-\alpha)^2 = k t, \quad (II.3)$$

La utilidad de la ecuación (3) como aproximación a la cinética de la transformación anisotérmica se justifica en razón de la poca sensibilidad del ajuste de los parámetros termodinámicos (A y E) de la ecuación cinética utilizada.⁴¹

Además es de esperar un rápido cubrimiento de las superficies activas por productos de reacción en las condiciones iniciales del proceso (temperatura $\approx 40^\circ\text{C}$). De esta forma, es muy factible que la transformación continúe con el avance de la interfaz formada hacia el interior del sólido, descartándose la posibilidad de que este proceso sea

controlado por un mecanismo de nucleación y crecimiento u otros.

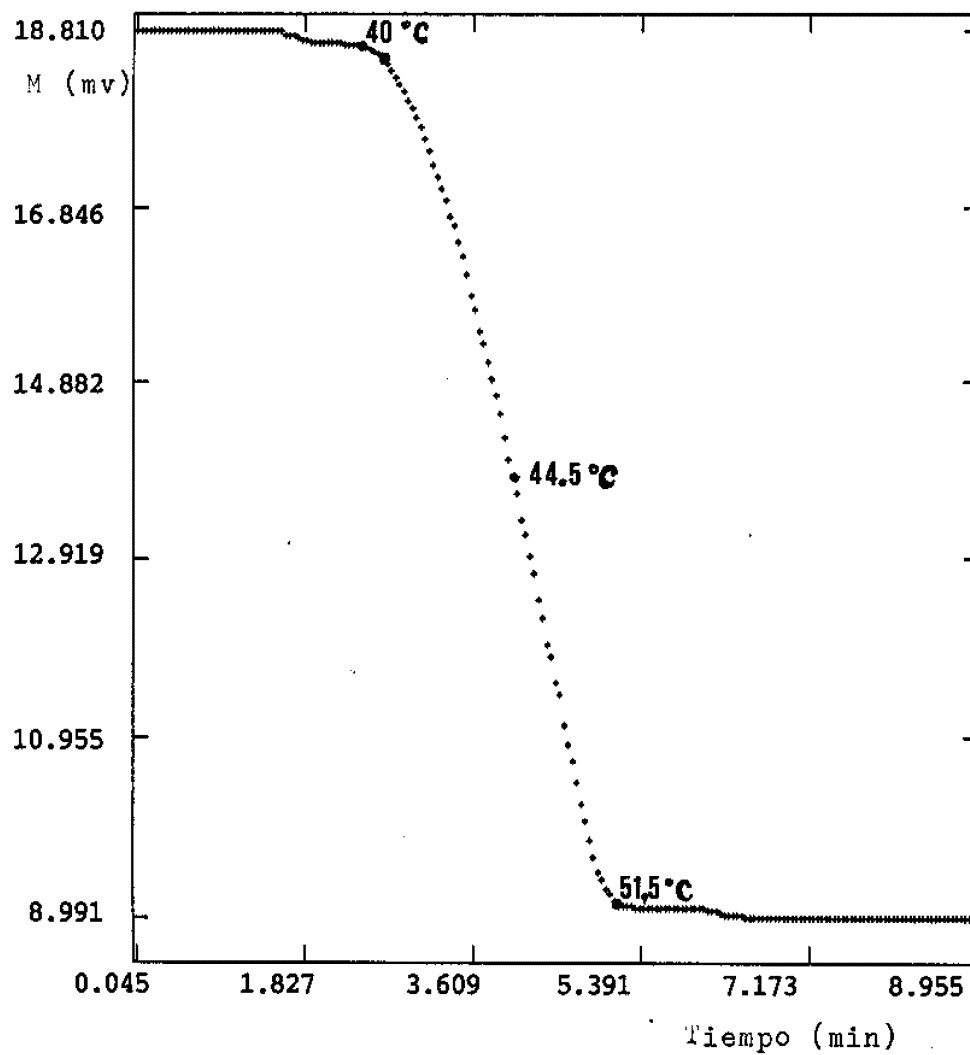


Figura II.2. Termograma del $11\text{AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Masa = 3.81 mg.; velocidad de calentamiento: $4^\circ\text{C}/\text{min}$. La escala corresponde a la lectura en milivolt del registro de la termobalanza.

Con este método se obtuvieron energías de activación de 77 Kjoule/mol y un factor de frecuencia del orden de 10^{10} .

La figura II.3 muestra el ajuste obtenido por la ecuación (II.2):

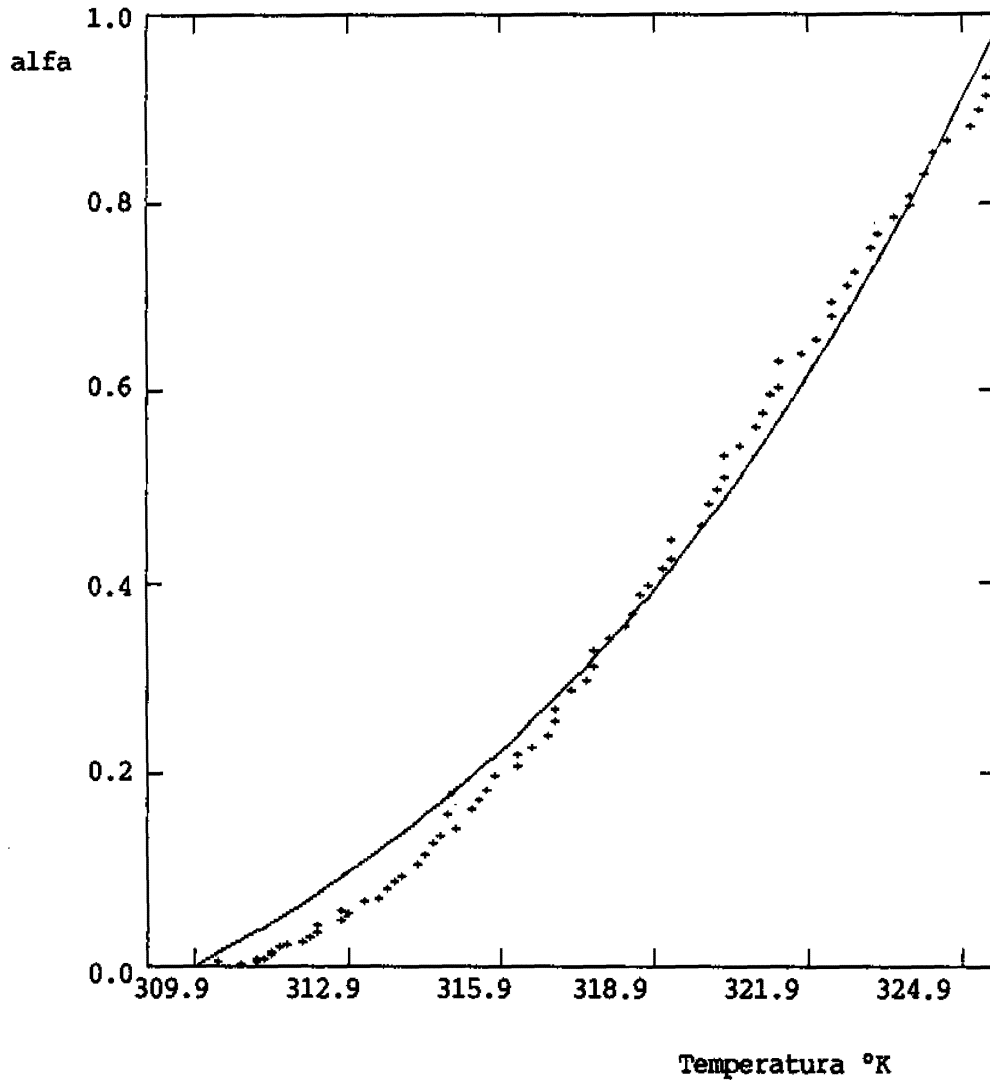


Fig II.3 Termogravimetría del 11AUD.dihidratado
Ajuste del grado de conversión con la forma integrada de la ecuación de Arrhenius.
Velocidad de calentamiento 4°K/min
masa inicial: 18.8 mg.
Parámetros ajustados Energía: 77 KJ/mol
A:2.E+10 1/seg.

II.2.3.2 Observaciones en condiciones isotérmicas.

Fueron realizadas a tres temperaturas diferentes; 20, 27 y 35°C. El intervalo de presiones de vapor de agua, dentro del cual se registró la cinética de la reacción, estuvo limitado por dificultades experimentales. A 27°C pudo barrerse todo el intervalo de estabilidad del anhidrato, o sea 0-13 torr,[†] también se logró registrar la hidratación del anhidrato a presiones mayores.

A temperaturas altas, la presión de vapor en el equilibrio, (P_v^{eq}), aumenta de tal forma que en principio podría medirse la velocidad de reacción aún a valores más elevados de P_v . Sin embargo, estas mediciones fueron imposibles de realizar debido a la condensación de agua en las partes de la microbalanza que no están termostatizadas. Por el mismo motivo no pudo determinarse el valor de la P_v^{eq} a la temperatura de 35°C.-

A la temperatura de 20°C y P_v mayor que 3 torr., la reacción se hace muy lenta, notándose los efectos de inestabilidad eléctrica de la microbalanza; por ello, tampoco se midió la P_v^{eq} a esta temperatura.-

[†]

El torr es una unidad no-SI de presión equivalente 131 Pa.

a.-Observaciones en muestras polidispersas.

Las figuras II.4 y II.5 muestran algunas curvas experimentales típicas.

Dependiendo de las condiciones experimentales, las curvas son del tipo sigmoidales, fig II.4, o deaceleratorias, fig II.5.

Los dos factores principales que influyen sobre la velocidad de reacción ($d\alpha/dt$) son la presión de vapor de agua (P_v) y la temperatura de reacción. Incrementando P_v , disminuye la velocidad de reacción y cambia la forma sigmoidal de la curva de progreso a 27°C . A temperaturas mayores se observa un comportamiento similar. A 27°C la reacción se detiene para una P_v de 13.6 torr.⁴² (presión de vapor de equilibrio P_v^{eq}). La fig II.6 muestra el cambio en la forma sigmoidal de las curvas de progreso α vs τ para varios valores de la P_v .

Para un estudio preliminar de los mecanismos cinéticos es frecuente el uso de un ajuste de la curva de progreso por medio de la ecuación de Avrami-Erofe'ev:

$$-\ln[1-\alpha(t)] = (k_A t)^n \quad (\text{II.4})$$

Cuando se emplea este procedimiento, el mecanismo de reacción viene esencialmente determinado por el valor de n ,

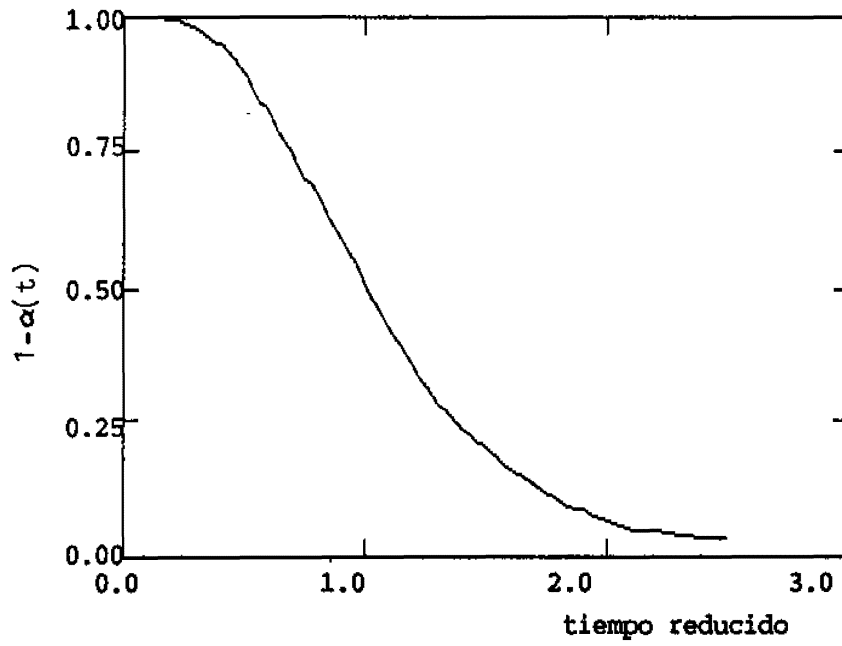


fig II.4 curva de progreso de la reacción vs. tiempo reducido, Pv 6.7 torr. 27°C

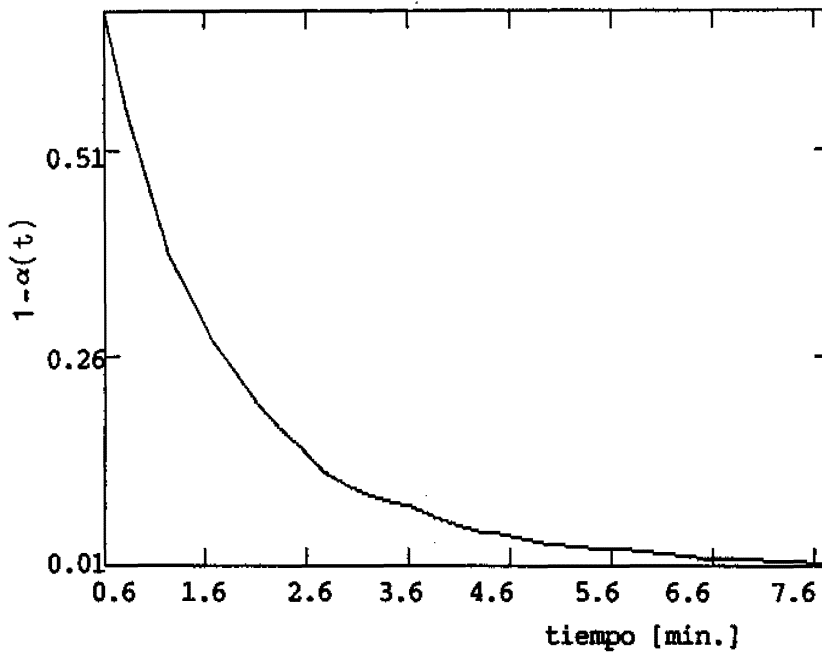


fig II.5 curva de progreso de la reacción vs. tiempo, vacío 35°C

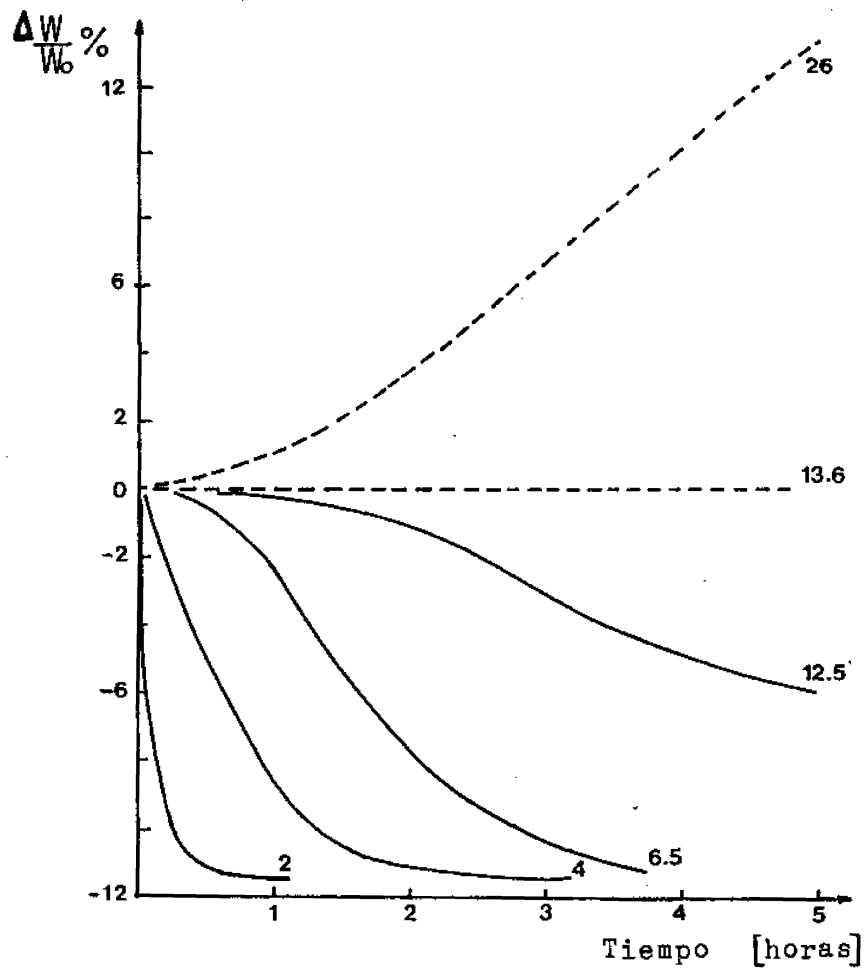


Fig. II.6 Distintas curvas experimentales superpuestas a la temperatura de 27°C para distintas condiciones de presión de vapor (indicada en cada curva en [Torr]). La curva de trazos corresponde a procesos de hidratación. La recta horizontal corresponde a la presión de vapor de equilibrio.

mientras k_A define fundamentalmente el valor de la velocidad absoluta. En el Capítulo III veremos las modificaciones que se deberán introducir en el modelo de Avrami (Cap.I) para poder describir la reacción aquí estudiada. En este capítulo discutiremos la bondad de la ecuación de Avrami-Erofe'ev para reproducir los resultados gravimétricos obtenidos.

Esta ecuación ajusta muy bien las curvas experimentales. Las Tablas II.6, 7 y 8 dan valores de k_A y n ajustados para distintas condiciones experimentales; también se dan los valores de sus errores Δk_A y Δn estimados a partir del procedimiento de ajuste. Los correspondientes gráficos en función de la presión de vapor P_v se muestran en las figuras II.7,8,9 y 10. Para obtener los valores de k_A y n se ha usado un método de ajuste no lineal robusto que será descrito en el Apéndice I. La figura II.11 muestra la bondad del ajuste realizado.

Tablas II.6 Valores de los parámetros n y k_A a la temp. de 27 °C.

P_v	n	Δn	k_A	Δk_A
0.2	1.15	0.006	0.0856	$0.40 \cdot 10^{-3}$
1.0	1.14	0.083	0.0452	$0.27 \cdot 10^{-3}$
1.4	1.17	0.082	0.0587	$0.38 \cdot 10^{-3}$
1.8	1.24	0.094	0.0460	$0.32 \cdot 10^{-3}$
2.0	1.01	0.114	0.0440	$0.20 \cdot 10^{-3}$
4.0	1.26	0.076	0.0190	$0.08 \cdot 10^{-3}$
4.6	1.56	0.019	0.0203	$0.18 \cdot 10^{-3}$
5.1	1.31	0.191	0.0210	$0.24 \cdot 10^{-3}$
6.2	1.64	0.015	0.036	$0.26 \cdot 10^{-3}$
6.7	1.88	0.420	0.0120	$0.23 \cdot 10^{-3}$
7.2	2.07	0.276	0.0107	$0.12 \cdot 10^{-3}$
7.7	1.63	0.201	0.0208	$0.11 \cdot 10^{-3}$
8.4	1.51	0.181	0.0033	$0.21 \cdot 10^{-3}$
12.5	1.72	0.243	0.0027	$0.03 \cdot 10^{-3}$
12.8	1.27	0.092	0.0006	$0.00 \cdot 10^{-3}$

Tabla II.7 Valores de los parámetros n y K_A a la temp. de 35 °C.

P_v	n	Δn	k_A	Δk_A
vacio	0.81	0.077	0.3067	$0.38 \cdot 10^{-3}$
0.2	1.13	0.023	0.13	$2.58 \cdot 10^{-3}$
1.0	1.46	0.011	0.0629	$0.44 \cdot 10^{-3}$
1.6	1.41	0.007	0.0659	$0.30 \cdot 10^{-3}$
2.4	1.33	0.021	0.0728	$0.98 \cdot 10^{-3}$
4.4	1.55	0.021	0.0559	$0.61 \cdot 10^{-3}$
5.4	1.59	0.0098	0.0715	$0.57 \cdot 10^{-3}$
6.0	1.51	0.039	0.0596	$0.12 \cdot 10^{-3}$
7.0	1.58	0.012	0.0424	$0.44 \cdot 10^{-3}$
9.0	2.12	0.071	0.0316	$0.89 \cdot 10^{-3}$
10.5	2.15	0.061	0.0274	$0.60 \cdot 10^{-3}$
13.2	1.94	0.029	0.0157	$0.22 \cdot 10^{-3}$

Tabla II.8 valores de los parámetros n y K_A a la temp. de 20 °C.

P_v	n	Δn	k_A	Δk_A
1.0	1.39	0.4	0.0175	$5.55 \cdot 10^{-3}$
2.0	1.39	0.25	0.0109	$6.44 \cdot 10^{-3}$
3.0	1.6	0.058	0.0048	$0.93 \cdot 10^{-4}$

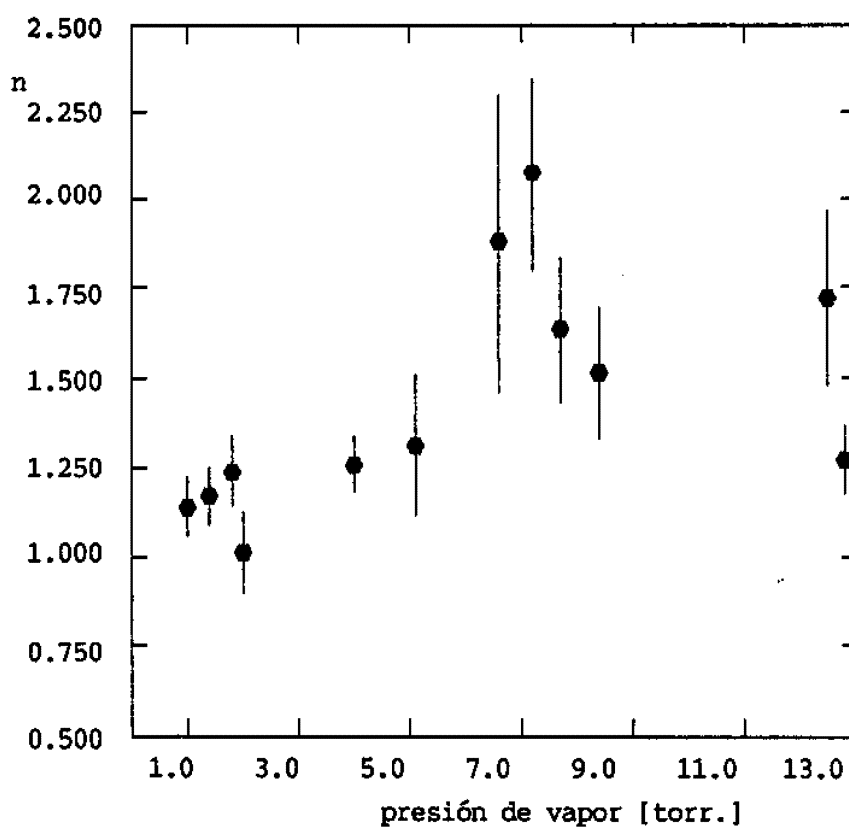


Fig. II.7 n de la ecuación (II.4) en función da la P_v a una temperatura de 27°C.

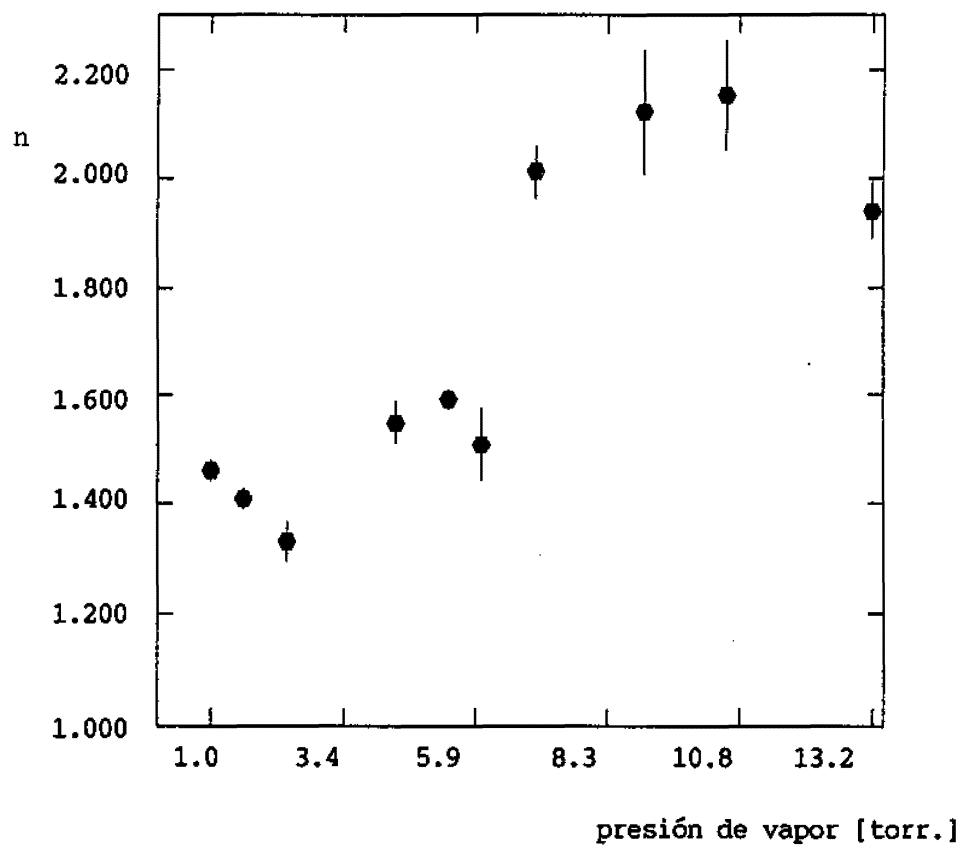


Fig. II.8 n de Avrami a una temperatura de 35°C.

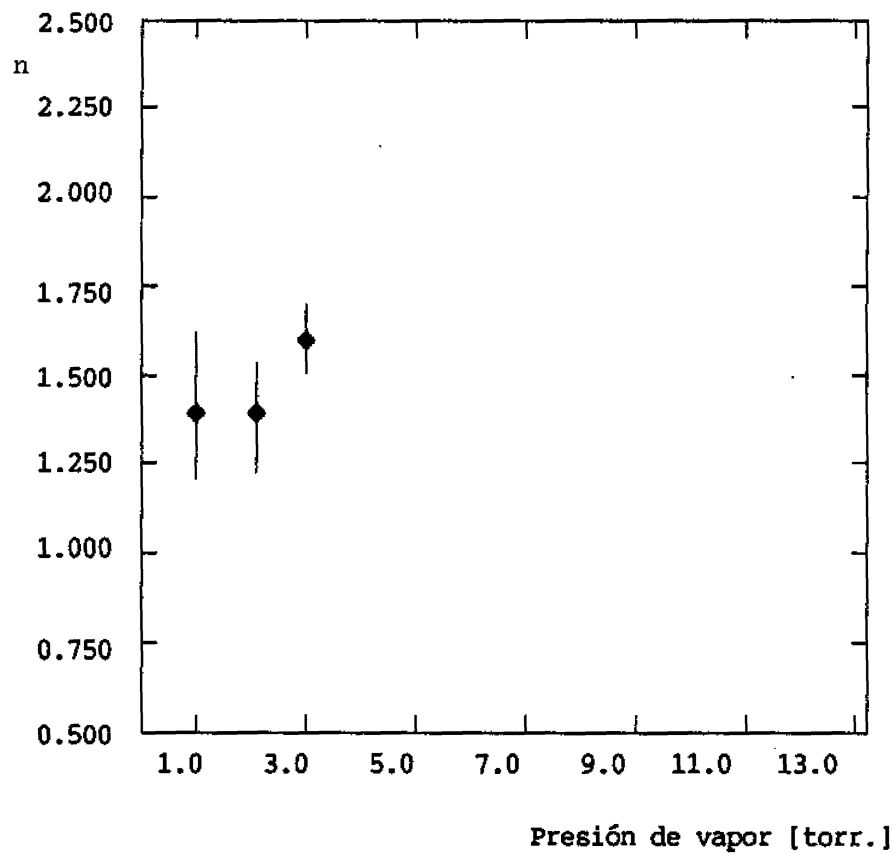


Fig. II.9 n de la ecuación (II.4) en función de la P_v a una temperatura de 20°C.

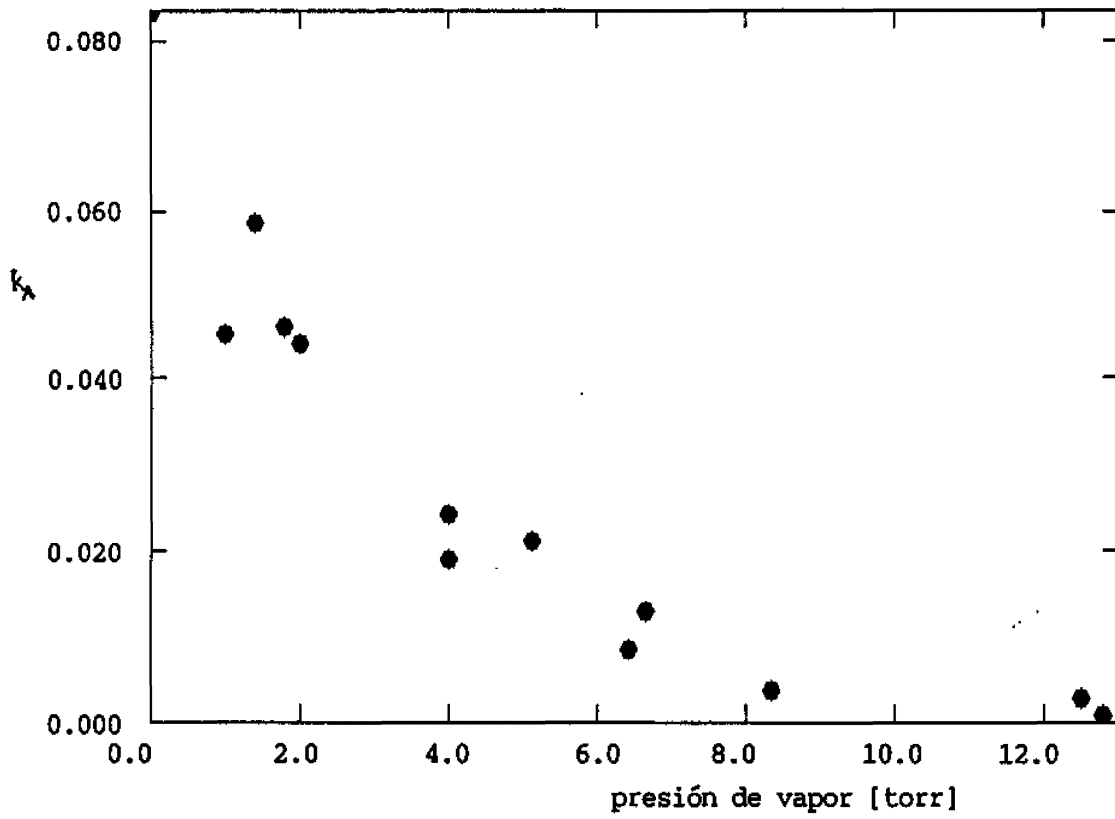


Fig. II.10a k_A de la ecuación (II.4) vs. la P_v ,
a una temperatura de 27°C.

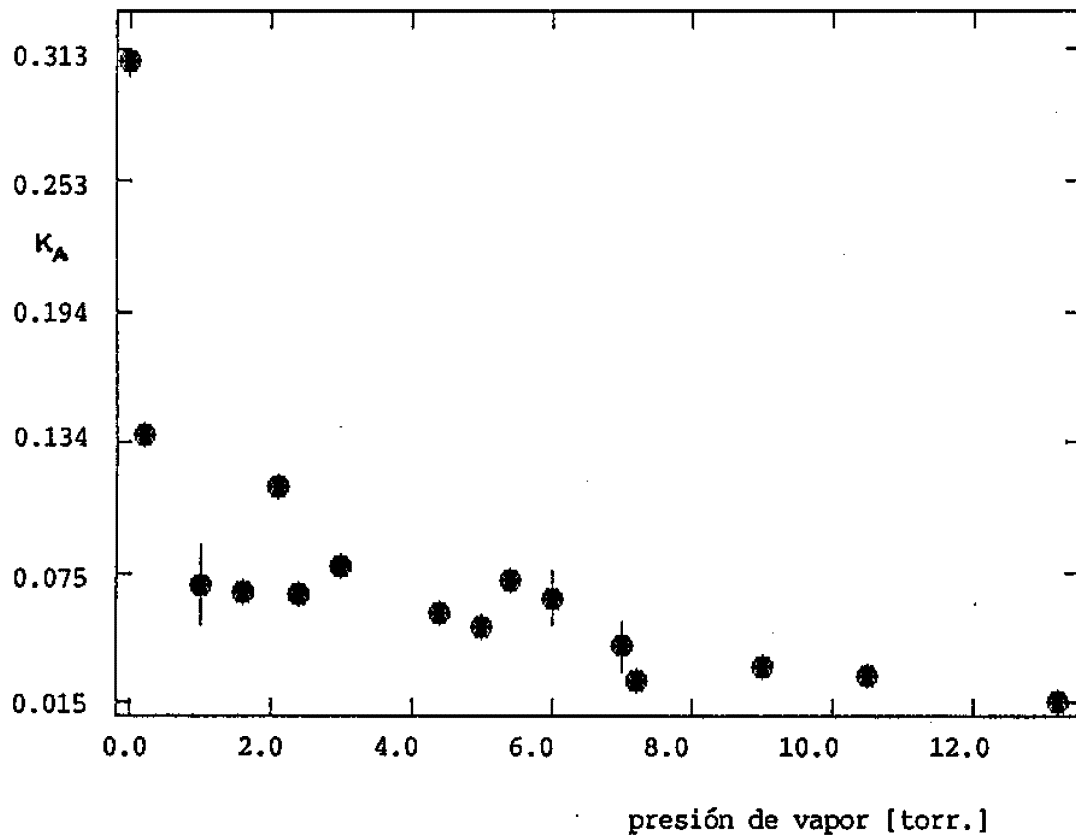


fig II.10.b K_A de la ecuación (II.4) vs. P_v ,
a una temperatura de 35°C.

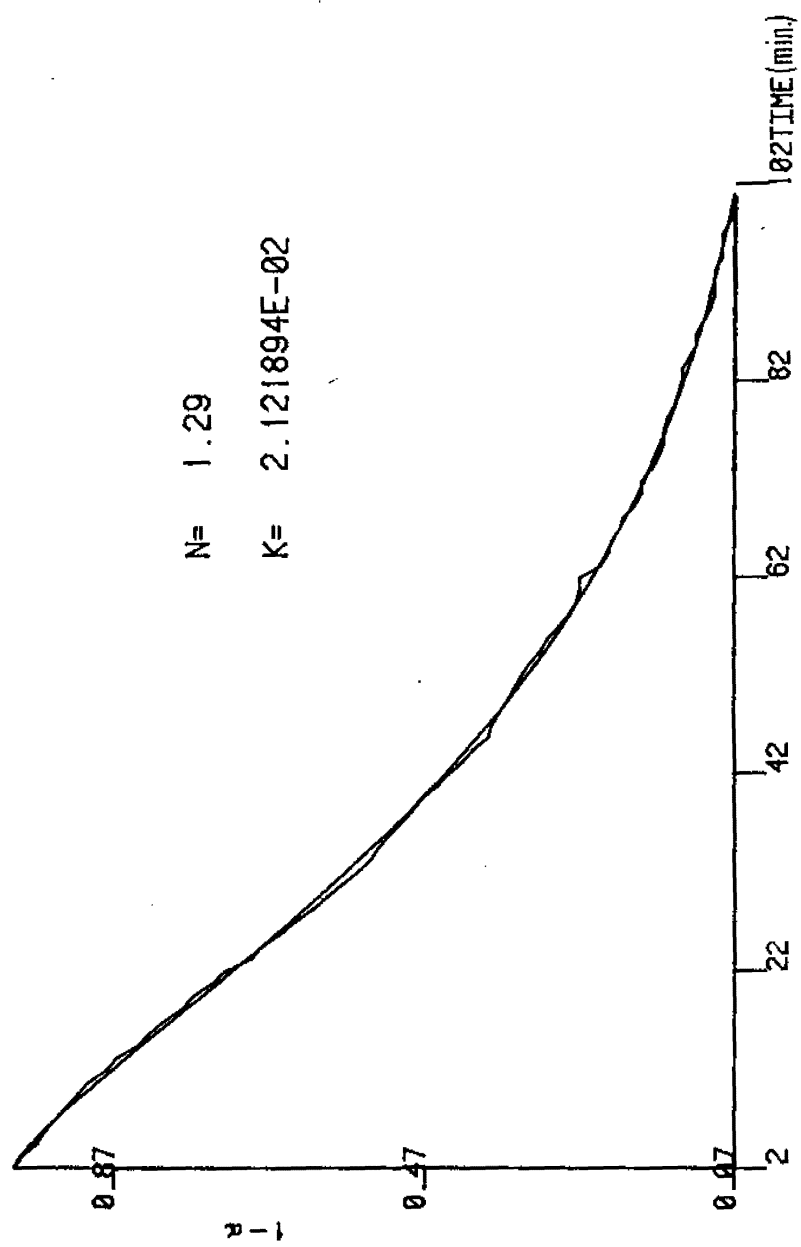
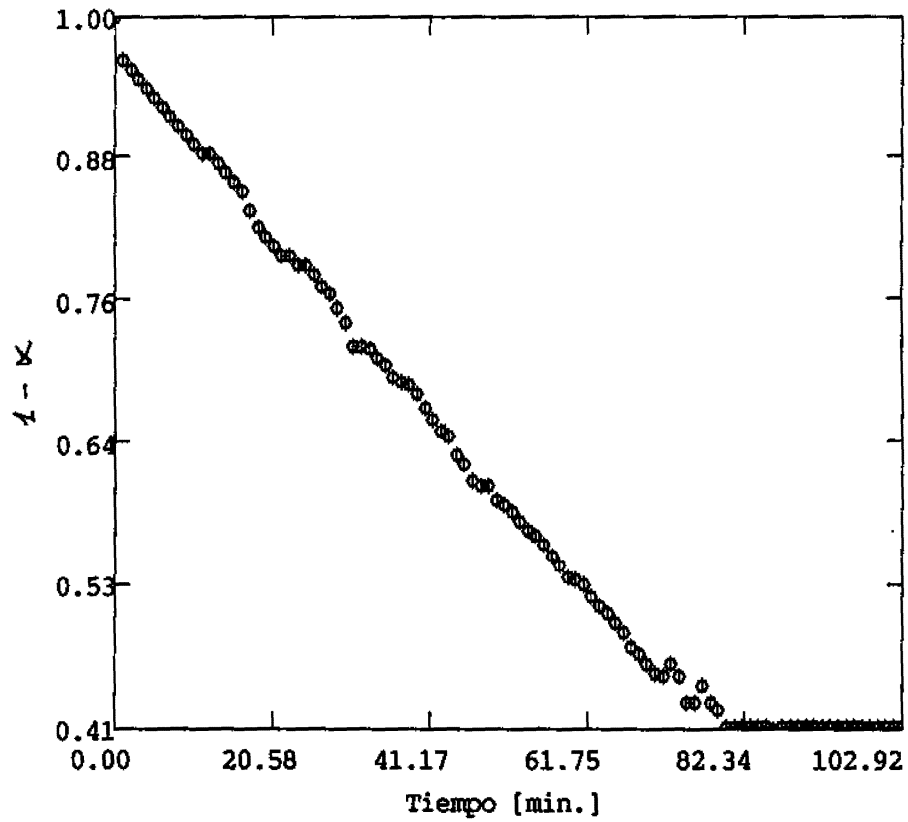


Fig II Fig. II.11 Comparación del ajuste (línea suave) con los datos experimentales (línea quebrada)

fig II.12 curva de monocristal

fig.II.12 (1-alfa)/tiempo para un monocristal P_v 1.57 torr 35°C

En la figura II.7 puede verse que el exponente n es próximo a 1 para bajos valores de la presión de vapor y aumenta a valores próximos a dos en la zona intermedia, reduciéndose nuevamente a mayores presiones de vapor, hasta alcanzar valores próximos a 1.2.

La energía de activación (E) y el factor de frecuencia A fueron obtenidos a través de un ajuste con la ecuación de Arrhenius:

$$k_A(T) = A \exp(-E/RT) \quad (\text{II.5})$$

de los valores anteriormente tabulados en condiciones de actividad de vapor de agua constante.

$(a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.09)$	$E^\ddagger = 71 \text{ KJ/mol}$	$A = 1.42 \cdot 10^9 \text{ seg}^{-1}$
$(a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.18)$	$E^\ddagger = 84 \text{ KJ/mol}$	$A = 1.34 \cdot 10^{11} \text{ seg}^{-1}$

b).-Observaciones gravimétricas en monocristales de $11\text{AuD}_2\text{H}_2\text{O}$

La curva de pérdida de peso para monocristales de gran tamaño (50 mm^2 de superficie) presenta un comportamiento lineal, hasta un grado de conversión entre un 40 y un 50% (ver Fig II.12). A partir de esa conversión el proceso virtualmente se detiene, o se hace mucho más lento, indicando un cambio en el factor de control de la reacción, que es ahora condicionado por el proceso de difusión del

agua a través de una capa de espesor considerable de producto.-

II.3.- Conclusiones.

Con referencia al proceso de deshidratación del $11\text{AuD}_2\text{H}_2\text{O}$ podemos concluir:

a.- La reacción avanza desde las caras (100) y (010) del cristal hacia su interior. La nucleación en estas superficies ocurre rápidamente en todas las condiciones experimentales consideradas en este trabajo.

b.- Para monocristales suficientemente grandes, el progreso de la reacción es descrito por el avance de una interfaz de reacción plana. Eventualmente, la difusión de agua a través de la capa de producto en condiciones de un alto grado de conversión se torna importante y puede llegar a inhibir la continuación de la reacción, o hacerla muy lenta.

c.- Bajo las condiciones experimentales obtenidas en este estudio, el crecimiento del núcleo, puede proceder lateralmente o normalmente a la interfase de reacción, originando los dominios reactados mostrados en las fotografías II.2 a,b,c.

d.- Para cristales pequeños (como los contenidos en una muestra molida) la descripción empírica a través de la ecuación (II.3), nos muestra que la velocidad de reacción y los valores de k_A decrecen monótonamente con el incremento de la presión de vapor; no se observa, por lo tanto, el efecto Smith-Topley⁴³. El parámetro η pasa por un máximo a

valores intermedios de P_v . El decrecimiento monótono de la velocidad se explica por el aumento de la velocidad de reacción inversa de rehidratación. Los cambios en \underline{n} implican modificaciones en la anisotropía del crecimiento de los núcleos, tal como se discutirá posteriormente.

Estas observaciones indican que cualquier modelo que pretenda describir el proceso de deshidratación debe incluir los estadios siguientes:

- i) Nucleación de las superficies expuestas, correspondientes a los planos cristalinos (100) y (010).
- ii) Crecimiento de los núcleos, involucrando dos velocidades distintas de crecimiento, una lateral (k_l) y otra normal (k_n), coalescencia de estos núcleos e ingestión de sitios potenciales.
- iii) Reacción inversa de rehidratación, especialmente en cristales grandes a altos tiempos de reacción, y en reacciones llevados a cabo a altas presiones de vapor.

A continuación discutiremos los aspectos i) ii), ya que dichos aspectos se usarán para la formulación de un modelo matemático en el Capítulo III. Los aspectos inherentes a la reversibilidad del proceso serán discutidos sólo cualitativamente.

II.3.1.- Nucleación superficial.

La nucleación debe ser generalmente considerada rápida en

la superficie perimetral, excepto quizás, cuando P_v se acerca al valor de equilibrio. En otras palabras, el pasaje de los núcleos germinales a activos al alcanzar el tamaño crítico, es esencialmente gobernado por la presión de vapor de agua del medio de reacción. Como la nucleación está restringida a la superficie y la conversión es una fracción de volumen, el grado de conversión alcanzado cuando todos los núcleos germinales se han transformado en activos o han desaparecido por ingestión, depende fuertemente de la presión de vapor y del tamaño de los cristales. Por ejemplo, debe notarse que un rápido crecimiento lateral conducirá a la ingestión de todos los núcleos no desarrollados cuando el grado de avance es aún pequeño; de allí en más el avance corresponde simplemente al crecimiento de los núcleos. A la inversa, en cristales pequeños, y así de alta relación área/volumen, inmersos en atmósferas de baja humedad, se alcanzará un grado conversión apreciablemente mayor durante el periodo de nucleación. En realidad, durante el periodo de nucleación se pueden imaginar dos situaciones límites opuestas en lo que se refiere a la relación de grado de nucleación a grado de conversión:

a.- Hay una transformación completa por crecimiento rápido en profundidad inmediatamente después que se ha formado un núcleo activo (cristales muy pequeños, bajas presiones de vapor). Esta situación, que correspondería a una ley cinética de primer orden, aceptando que la probabilidad de

nuclearse es constante para todos los cristalitas, no se observa experimentalmente.

b.-La superficie del cristal se cubre totalmente con la fase anhidra en un estadio temprano de reacción y ésta continúa más lentamente hacia dentro del cristal. Este tipo de proceso ocurre en los monocristales grandes que exhiben una gráfica lineal de α vs. t (fig.II. 12). Los términos "rápida" y "lenta" son, por supuesto relativos, jugando P_v un importante papel. Como ya se dijo, una observación experimental de un rápido cubrimiento superficial puede implicar o bien una nucleación rápida o bien un crecimiento lateral rápido del núcleo formado.

II.3.2. Crecimiento normal y lateral de los núcleos:

La expresión general para el volumen reactado por núcleo, suponiendo velocidades diferentes de crecimiento en las dos direcciones que se proponen es:

$$V(t) = \sigma k_g k_l t^{\lambda+1}, \quad (II.5)$$

donde σ es un factor de forma del crecimiento nuclear ($2/3\pi$ para núcleos hemisféricos, por ejemplo) y λ define la dimensionalidad de este crecimiento; k_g y k_l son las constantes de avance en profundidad y lateral de la reacción, respectivamente. Sus dimensiones son $(\text{u.long.}/t)^\lambda$

y $(u \cdot \text{long.} / t)$, respectivamente.

La falta de conocimiento de la posición relativa de los planos que forman las cadenas de monómeros, impide una evaluación 'a priori' de la posibilidad de tener distintas velocidades de crecimiento normales y laterales. En principio un apilamiento paralelo de las cadenas debe dar muy distintas velocidades, mientras que se puede esperar velocidades parecidas para un apilamiento perpendicular de los planos de monómeros.

La linealidad de los gráficos α/t para monocristales grandes puede implicar valores muy distintos de las velocidades de difusión del agua en las direcciones b y c, si la forma de los cristales hace que ambas dimensiones sean similares. En efecto, el gráfico lineal implica en tal caso movimiento en una dimensión; el avance de la interfaz en dos direcciones conduce a la ley cinética:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k t, \quad (\text{II.6})$$

mientras que, para una dirección la ley es:

$$1 - (1 - \alpha) = k t. \quad (\text{II.7})$$

Sin embargo, si las dimensiones de las caras $\langle 010 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ son apreciablemente diferentes, el comportamiento cinético puede ser lineal sin que halla una apreciable

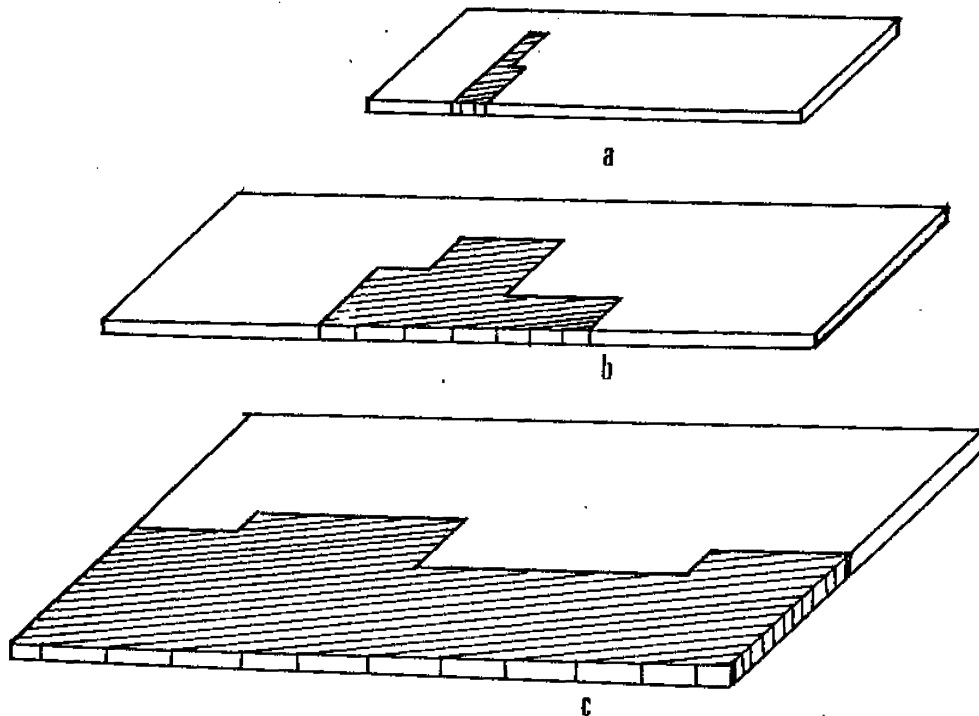
diferencia en las velocidades en ambas direcciones. Además, el ajuste de datos experimentales es realmente poco sensible a la variación del exponente en α de 1 a $2/3$.

La interpretación de los resultados se vuelve compleja debido a la reversibilidad de la reacción. Para pequeños cristales (muestra polidispersa), la evidencia experimental del comportamiento cinético descrito por los cambios en \underline{n} con la P_v (ver figura fig II.6,7,8), indica que la reversibilidad de la reacción influencia el crecimiento normal y lateral de maneras diferentes. El papel que juegan conjuntamente, el crecimiento normal y lateral determinan los valores de \underline{n} de mejor ajuste empírico a través de la ecuación (II.3).

Ya se mencionó que \underline{n} tiende a 1 (uno) a muy bajas presiones de vapor, y ello refleja la posibilidad de una nucleación superficial rápida, pero con un crecimiento posterior esencialmente en profundidad (k_g alto). Habría pues un número grande de núcleos que crecen unidimensionalmente hacia dentro. En el intervalo de bajas P_v , \underline{n} aumenta con el aumento de P_v ; este hecho sugiere que hay un aumento de la razón entre k_g y k_l . A P_v intermedias los valores de \underline{n} se acercan a 2 (dos), correspondiente a un crecimiento bidimensional (por ej. el de Manpel⁴⁴). Para altas presiones de vapor de agua, la tendencia se revierte y nuevamente \underline{n} cae (hasta ≈ 1.2). La presión de vapor de agua inhibe las velocidades de nucleación y ambas velocidades de

crecimiento k_g y k_l . Es sin embargo razonable esperar que k_l sea la magnitud menos sensible, y se alcanza entonces una situación en la cual se forman pocos núcleos que crecen lateralmente en la superficie y la cubren totalmente cuando la penetración en volumen es aún escasa. De allí en más, el régimen cinético es inminentemente unidimensional, gobernado por el valor de k_g , y la interfaz de reacción se desplaza esencialmente hacia dentro del sólido.

Las figuras siguientes esquematizan la morfología de los crecimientos nucleares correspondientes a el modelo propuesto para el curso de la reacción estudiada.



figuras II.13 a,b,c dist. tipos crec nuclear †

† Las diferencias de tamaño en el dibujo no representan diferencias.

La presente descripción, corresponde a varios casos particulares que pueden formularse genéricamente dentro de la descripción empírica dada por la ecuación de Avrami-Erofe'ev (II.4). Estos casos no sólo involucran modelos de nucleación, crecimiento y superposición de núcleos, como en la formulación original de Avrami, sino distintos valores de n permiten ajustar otros comportamientos cinéticos⁴⁵, como el caso de avance de una interfaz o aún el control difusional.

La necesaria evolución de una fase gaseosa en la deshidratación, restringe la etapa de nucleación a la superficie del sólido y en particular en nuestro caso a las superficies laterales del hábito cristalino (ver fotografías II.2). La forma del crecimiento nuclear estará regida por la relación entre los parámetros k_l y k_g . Los diferentes casos discutidos están relacionados a situaciones frecuentemente observadas en cinéticas electroquímicas de formación de fases y disolución⁴⁶, con distintas formas de crecimiento nuclear como son: el de centros triangulares de crecimiento⁴⁷, crecimiento de casquetes semiesféricos⁴⁸; nucleación instantánea seguida de un crecimiento constante, nucleación y crecimiento bajo control difusional uni o bidimensional⁴⁹. En todas estas descripciones se definen tres parámetros los cuales son, k_n (velocidad o probabilidad de nucleación), k_g y k_l ; que pueden ser sensibles a las condiciones experimentales de maneras diferentes y cuya

relación puede por lo tanto incluso cambiar durante un experimento, (por ejemplo debido al cambio de control químico a control difusional en la constante k_G).

Los valores experimentales de k_A y n (tablas II.6,7 y 8) pueden en principio ser relacionados con los valores de las constantes k_n , k_G , k_L . Hasta aquí la descripción cualitativa fue esencialmente empírica, pero las evidencias complementarias demostraron la necesidad del desarrollo de un modelo que tenga en cuenta la anisotropía de la deshidratación. Este modelo, que se desarrolla en el capítulo siguiente, permitirá el cálculo de los parámetros involucrados a partir de las observaciones experimentales.

Referencias del Capítulo II.

- ³³ ¹ M.A.Bianchet, E.M.Macchi, G.Rigotti y M.Blesa, *Reactivity of Solids* **4** (1988) 349-362.
- ³⁴ H.Morawetz, *Reactivity of Solids*, Proc. International Symposium 8th., 1976 (1977).
- ³⁵ E.M. Macchi y A.A. Giorgi, *Makromol. Chem. R.C.* **1** (1981) 131.
- ³⁶ G. Rigotti, E. B. Rivero, E. M. Macchi y A. A. Giorgi, *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981) 466.
- ³⁷ G. Rigotti, E.B.Rivero, E.M.Macchi y A.A.Giorgi, *J.Appl.Crystallogr.* **14** (1981) 466.
- ³⁸ G. Rigotti y E. Macchi en preparación.
- ³⁹ B. R. Staples, *J. Chem. Ref. Data* **10** (1981) 779.
- ⁴⁰ G. H. Bamford y G. F. H. Tipper (editores), "Comprehensive Chemical Kinetics"; Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier Scientific Publishing Company,(1980) vol 22 pagina 100.
- ⁴¹ H. Tanaka, "Reactivity of Solids"-Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, parte B, pag. 643, Dijon, 27-31 de agosto de 1984. (Elsevier, Amsterdam, 1985).

- 42 El torr.(torricelli) es una unidad no-SI de presión, equivalente a 131 Pa.
- 43 Referencia 20, capítulo I Efecto Smith-Topley.
- 44 Referencia 14, Manpel.
- 45 J. D. Hancock y J. H. Sharp, J. Am. Cer. Soc., vol 55 N° 2 (1972) 74.
- 46 V.D. Vázquez Moll Tesis Doctoral de la Universidad Nacional de La Plata 1984.
- 47 E. Bosco y S.K. Randarajam J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 213.
- 48 referencia anterior.
- 49 E.Bosco y S.K. Randarajam J. Electroanal Chem. 134 (1982) 225.

CAPITULO III

CAPITULO III

III. MODELO DE FORMACION CRECIMIENTO, INGESTION Y SUPERPOSICION DE NUCLEOS FORMADOS EN LA SUPERFICIE PERIMETRAL.

III.1 Introducción.

Para la interpretación, de las observaciones descriptas en el capítulo anterior se hizo necesario el modelado de la cinética observada en muestras polidispersas. Basándonos en las observaciones de los núcleos en crecimiento en monocristales fot. II.1 y II.2 de capítulo anterior.

El modelo aquí desarrollado, se aplicará a un sistema policristalino, compuesto por pequeños cristales con forma de delgadas placas rectangulares con una distribución de tamaños y forma no demasiado extendida. Esta restricción simplificativa, puede ser posteriormente removida considerando la contribución a la cinética total de cada subconjunto determinado de tamaños de la distribución. Volveremos sobre este punto en el apartado III.4.

III.2 Planteo del modelo.

Este modelo se basa en suposiciones básicas del trabajo de Avrami⁵⁰, y en consideraciones particulares que resultan de las observaciones de el sistema en estudio ya descriptas

en el capítulo anterior.

a) La nucleación se produce en la superficie perimetral de la placa. Esta hipótesis tiene su sustento en consideraciones sobre la estructura cristalina del sistema que se intenta describir, y de la ubicación dentro de esta, de los intervinientes móviles de la reacción.

b) Los sitios potenciales pasan a la etapa de crecimiento, con velocidad k_n por núcleo. La densidad superficial de sitios potenciales (δ_0), es uniforme e independiente de la forma y tamaño del cristalito. Originalmente se tienen N_0 sitios potenciales uniformemente distribuidos en la superficie lateral de las placas. Estos podrán pasar a la etapa activa con una probabilidad espacialmente uniforme e independiente del tiempo k_n .

c) Los núcleos crecen lateralmente con una velocidad constante, k_l y normalmente a la superficie con k_g (hacia el interior del sólido). cuyas unidades son respectivamente $[\text{u.long}]/\text{min}^\lambda$, $[\text{u.long}]/\text{min}^{-1}$. La forma geométrica de estos núcleos será fijada por los parámetros σ y λ , a través de la expresión para el volumen de un núcleo $V^i(t)$:

$$V^i(t) = \sigma k_l k_g^\lambda t^{\lambda+1} \quad (\text{III.1a})$$

En el caso de un crecimiento isotrópico, $k_l \simeq k_g$, $\lambda = 2$, $\sigma = 2/3\pi$. En este caso, el núcleo crecerá con forma semiesférica.

En el caso de un control difusional del crecimiento, el crecimiento normal a la superficie perimetral estará gobernado, por ejemplo, por una ley parabólica, difusión a través de una capa constante de producto. En este caso la ley de crecimiento nuclear estará dada por:

$$V(t) = \sigma k_l D_g t^{\lambda+1/2} \quad (III.1b)$$

donde D_g es la constante de difusión.

Bajo estas hipótesis, llamaremos $N(t)$ al número de sitios potenciales al tiempo t , $N'(t)$ al número de núcleos en crecimiento y $N''(t)$ al número de sitios potenciales ingestados (núcleos fantasmas), por los núcleos en crecimiento. La variación del número de sitios potenciales $N(t)$, estará dada por:

$$\delta N(t) = -\delta N'(t) - \delta N''(t) \quad (III.2)$$

donde,

$$\delta N'(t) = k_n N(t) dt \quad (III.3)$$

$$\delta N''(t) = \frac{N(t) d[A(t)/A_0]}{[1 - A(t)/A_c]} \quad (III.4)$$

En (4) $A(t)$ es el área perimetral transformada, y A_0 el área inicial disponible. El denominador $(1-A(t)/A_0)$, tiene en cuenta que cuando mayor es el área transformada, mayor es el número de sitios que desaparecen por ingestión con el avance de esta. Reemplazando las expresiones (3) y (4) en (2) se llega, para la variación total del número de sitios potenciales $\delta N(t)$:

$$\delta N(t) = -k_n N(t) dt - \frac{N(t) dA(t)/A_0}{[1-A(t)/A_0]} \quad \text{(III.5)}$$

Término que puede fácilmente integrarse obteniéndose así la expresión (6) para $N(t)$, el número de sitios potenciales a cualquier tiempo t :

$$N(t) = N_0 \exp(-k_n t) [1-A(t)/A_0] \quad \text{(III.6)}$$

Reemplazando (6) en (3) e integrando se determina la expresión (7) para el número núcleos en crecimiento existentes a un dado tiempo t :

$$N'(t) = k_n N_0 \int_0^t \exp(-k_n t') [1-A(t')/A_0] dt' \quad \text{(III.7)}$$

El área $A(t)$, que aparece en (7), es la realmente ocupada por los núcleos sobre la superficie perimetral. Tomar en cuenta la superposición de núcleos para el cálculo de $A(t)$, es una ardua tarea⁵¹. Suponiendo, que el proceso de

nucleación es espacialmente aleatorio sobre la superficie perimetral, una estimación estadística del valor esperado de el área perimetral se expresa como:

$$\langle A(t) \rangle / A_0 \leq 1 - \exp(-\langle A_{ex}(t) \rangle / A_0) \quad (III.8)$$

El signo igual es solo esperable en el caso de un crecimiento isotrópico del núcleo⁵², y si no es así la expresión anterior da un límite superior para la estimación del área reactivada.

La igualdad en la anterior expresión, ecuación (8), se conoce en la teoría formal de la topocinética como teorema de Kolmogorov-Avrami:

$$A(t) / A_0 = 1 - \exp(-A_{ex}(t) / A_0) \quad (III.9a)$$

o en su forma equivalente:

$$1 - A(t) / A_0 = \exp(-A_{ex}(t) / A_0) \quad (III.9b)$$

El término $A_{ex}(t)$, es el área que ocuparían los núcleos transformados sobre la superficie perimetral del cristal al tiempo t , independientemente de la superposición de las áreas de núcleos distintos. Esto equivale a considerar crecimientos independiente, e ignorar la posibilidad de ingestión de sitios potenciales por otros núcleos en

crecimiento. Reemplazando (9) en la expresión para el número de núcleos activos (7), se llega a

$$N'(t) = k_n N_o \int_c^t \exp (-k_n t' - A_{ex}(t')/A_o) dt' \quad \text{(III.10)}$$

Cuyas derivada, determinará la velocidad de formación de núcleos:

$$dN'(t)/dt = k_n N_o \exp (-k_n t - A_{ex}(t)/A_o) \quad \text{(III.11)}$$

Para un núcleo formado al tiempo t_1 previo al tiempo t , el área transformada $A^1(t-t_1)$, es la siguiente:

$$A^1(t-t_1) = \sigma k_l (t-t_1)^\lambda \quad \text{(III.12)}$$

La expresión para el área $A_{ex}(t)$, se obtendrá integrando en el tiempo, la contribución al tiempo t de todos los núcleos formados al tiempo t_1 previo. Esta contribución está dada por el producto del número de núcleos formados en dt_1 alrededor de t_1 , $\frac{dN'(t)}{dt} \Big|_{t_1}$, con la expresión para el área extendida de cada núcleo, ecuación (12), obteniéndose la expresión (13):

$$\delta A_{ex}(t) = \sigma k_l (t-t_1)^\lambda \frac{dN'(t)}{dt} \Big|_{t_1} dt_1 \quad \text{(III.13)}$$

reemplazando en (13) la expresión (11) resulta:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{ex}}(t)/A_0 = \alpha(t) &= \\
 &= \left(\sigma N_0 / A_0 \right) k_l k_n \int_0^t (t-t')^\lambda \exp(-k_n t' - \alpha(t')) dt' \quad \text{(III.14)}
 \end{aligned}$$

donde se define $\alpha(t)$, como la razón del área extendida al área real disponible. Podemos ahora hallar el volumen "extendido" $V_{\text{ex}}(t)$ de manera similar a la anterior, considerando un crecimiento nodifusional:

$$V_{\text{ex}}(t) = \sigma N_0 k_g k_l k_n \int_0^t (t-x)^{\lambda+1} \exp(-k_n x - \alpha(x)) dx \quad \text{(III.15a)}$$

para un control difusional:

$$V_{\text{ex}}(t) = \sigma N_0 k_g k_l k_n \int_0^t (t-x)^{\lambda+1/2} \exp(-k_n x - \alpha(x)) dx \quad \text{(III.15b)}$$

El grado de transformación o grado de progreso de la reacción $\alpha(t)$, cuya relación con el volumen real reactado $V(t)$ y el volumen disponible para reacción V_0 está determinado por (16):

$$\alpha(t) = V(t)/V_0 \quad \text{(III.16)}$$

La relación de α con el volumen "extendido" de los núcleos viene dada por las expresiones (17) ó (18):

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-V_{ox}(t)/V_o) \quad \text{(III.17)}$$

$$\ln(1 - \alpha(t)) = -V_{ox}(t)/V_o \quad \text{(III.18)}$$

Con las sustituciones, δ_o para N_o/A_o (densidad de sitios potenciales sobre la superficie perimetral) y V_o por,

$$V_o = A_b h = A_b A_o / (\text{perimetro})$$

que en el caso de placas rectangulares:

$$V_o = A_o A_b / (2(a+b)) = A_o ab / (2(a+b)) \quad \text{(III.19a)}$$

donde A_b es el área basal, igual al producto de a por b, las dimensiones laterales en una placa rectangular; en el caso de placas circulares o cuadradas la expresión para el V_o se reduce a:

$$V_o = A_o a/2 \quad \text{(III.19b)}$$

Reemplazando la relación (15) y (19a) en (18) se obtiene la ecuación (20):

$$\ln(1 - \alpha(t)) = \quad \text{(III.20)}$$

$$= - \sigma k_a k_l k_n \delta_o (2(a+b)/ab) \int_c^t (t-x)^{\lambda+\beta} \exp(-k_n x - \mathcal{A}(x)) dx$$

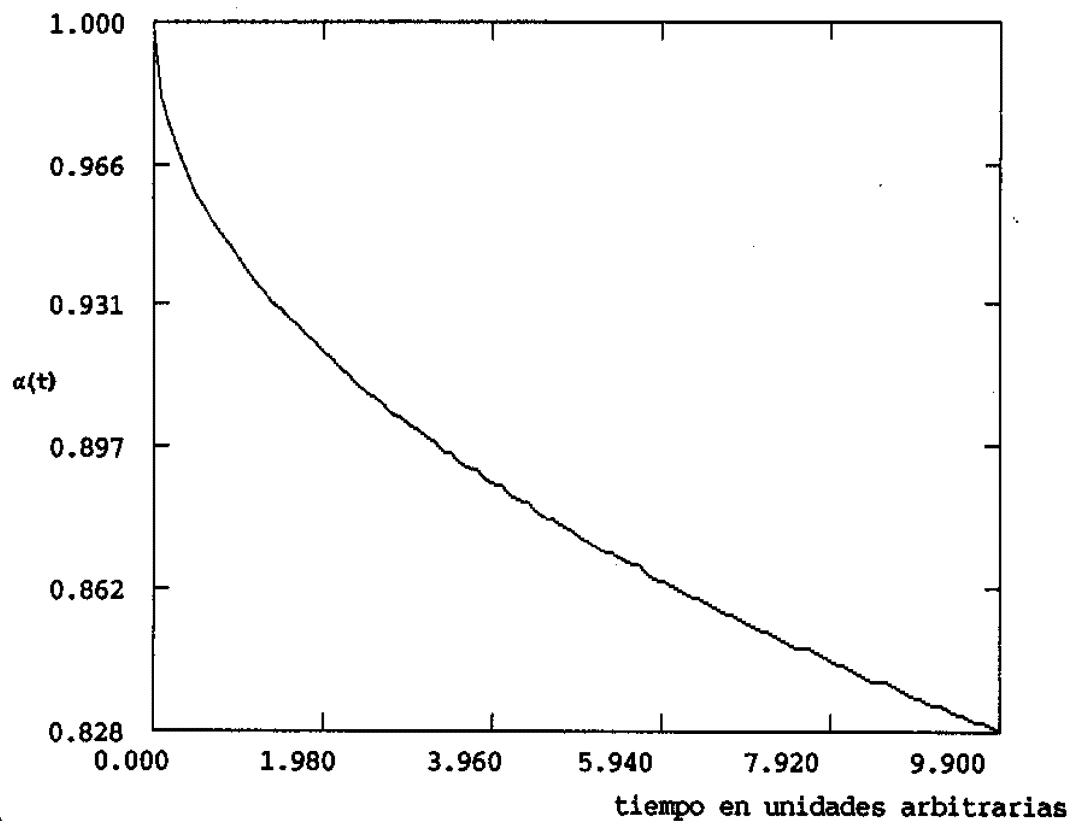


Fig.III.0 Gráfica de la solución numérica de (III.27b)
 $Kg=0.03$, $w=1.85$ y $kn=0.2$

donde β representa los tipos factibles de control del crecimiento en profundidad ($\beta = 1$ normal, $\beta = 1/2$ difusional).

La forma de la ecuación para $\ln(1-\alpha(t))$, admite ser reescrita como producto de dos factores, de la siguiente forma:

$$\ln(1-\alpha(t)) = -K(a,b,k_n,k_l,k_a,\delta_o) F(k_l,k_n,t) \quad \text{(III.21)}$$

donde K será:

$$K(a,b,k_n,k_l,k_a,\delta_o) = \sigma (2(a+b)/(ab)) k_n k_l k_a \delta_o \quad \text{(III.22)}$$

y F estará dado por:

$$F(k_n,k_l,\lambda,t) = \int_0^t (t-x)^{\lambda+\beta} \exp(-k_n x - \mathcal{A}(x)) dx \quad \text{(III.23)}$$

Las ecuaciones (14) y (20) forman un sistema de ecuaciones integrales, resolubles sin ninguna hipótesis simplificativa en forma numérica.

III.3 Resolución:

Aplicando la transformada de Laplace la ecuación integral (14), se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathcal{L}\{A(t)\} = (\sigma \delta_0) k_l k_n \mathcal{L} \left\{ \int_c^t (t-t_1)^\lambda \exp(-k_n t - A(t')) dt' \right\} \quad \text{(III.24)}$$

La transformada del segundo miembro puede ser tratada como la convolución de dos funciones, quedando:

$$\mathcal{L}\{A(t)\} = C \frac{\lambda!}{s^{\lambda+1}} \mathcal{L}\{\exp(-k_n t - A(t))\} \quad \text{(III.25)}$$

donde además se reemplazó por C a los factores de la integral, $\sigma \delta_0 k_l k_n$. Transformando la ecuación (20) para el caso normal ($\beta = 1$) de la misma manera se llega,

$$\mathcal{L}\{\ln(1-\alpha(t))\} = -K \frac{(\lambda+1)!}{s^{\lambda+2}} \mathcal{L}\{\exp(-k_n t - A(t))\} \quad \text{(III.26a)}$$

$$\mathcal{L}\{\ln(1-\alpha(t))\} = -K \frac{(2\lambda-1)!! \sqrt{\pi}}{2^{\lambda+1} s^{\lambda+3/2}} \mathcal{L}\{\exp(-k_n t - A(t))\} \quad \text{(III.26b)}$$

despejando el término con la transformada del exponencial en (25), reemplazándolo en (26a) o (26b) y antitransformando el resultado de este reemplazo, se obtiene la sencilla relación (27) entre el área extendida y el grado de conversión,

$$\ln(1 - \alpha(t)) = -2K/C (\lambda+1) \int_0^t \mathcal{A}(t') dt' \quad \text{(III.27a)}$$

$$\ln(1 - \alpha(t)) = -K/C \frac{(2\lambda-1)!!}{2^\lambda \lambda!} \int_0^t \mathcal{A}(t') t'^{\lambda-1/2} dt' \quad \text{(III.27b)}$$

donde $\mathcal{A}(t)$ es en ambas expresiones:

$$\mathcal{A}(t) = C \int_0^t (t-t')^\lambda \exp(-k_n t' - \mathcal{A}(t')) dt' \quad \text{(III.28)}$$

considerando pequeños valores \mathcal{A} , el exponencial de $\mathcal{A}(t)$ en la expresión (28) puede desarrollarse en serie de potencias de $\mathcal{A}(t)$; conservando los términos hasta el primer orden obtenemos:

$$\mathcal{A}(t) = C \int_0^t (t-t')^\lambda \exp(-k_n t') dt' - C \int_0^t (t-t')^\lambda \exp(-k_n t') \mathcal{A}(t') dt' \quad \text{(III.29)}$$

que derivándose sucesivamente puede obtenerse la ecuación diferencial para $\mathcal{A}(t)$ siguiente:

$$d^{\lambda+1} \mathcal{A}(t) / dt^{\lambda+1} = C \lambda! \exp(-k_n t) [1 - \mathcal{A}(t)] \quad \text{(III.30)}$$

para λ mayor o igual a 1.

Como y se ha dicho, el parámetro λ fija la dimensión temporal del crecimiento sobre la superficie perimetral del núcleo allí formado. Un valor de λ igual a 0 correspondería en esta descripción a la nucleación total e instantánea de toda la superficie perimetral, generando la clásica cinética

de contracción de volumen, como caso límite ($k_n \rightarrow \infty$, nucleación instantánea) de la expresión (20). Las figuras siguientes ilustrarán los distintos tipos de dependencias temporales, del crecimiento superficial.

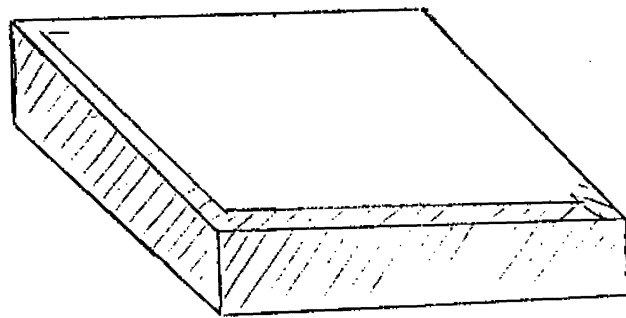
Las figuras (III.1a,b y c) esquematizan la forma de un núcleo sobre la superficie perimetral de la placa. La figura (III.1a) representa el caso posible, en el cual el crecimiento en la dirección de la arista c (perpendicular al plano basal), es instantáneo o casi instantáneo, cubriéndose de esta manera rápidamente la superficie perimetral en la dirección perpendicular al plano basal. Esto puede esperarse, en caso que la dimensión lateral c sea despreciable en comparación a las otras dimensiones de la placa. Este tipo de crecimiento superficial correspondería a un valor de $\lambda = 1$. Cuando el cubrimiento de la superficie perpendicular al plano basal no es suficientemente rápido, la forma del núcleo sobre la superficie, corresponde a la que se muestra en la figura (III.1b) el valor de λ correspondiente es igual a 2. Estudiaremos en principio el caso el caso en el crecimiento del núcleo es esquematizado en la fig (III.1c). De esta manera la ecuación (13) queda de la forma[‡]:

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathcal{A}(t) = C \exp(-k_n t) - C \exp(-k_n t) \mathcal{A}(t), \quad (III.31)$$

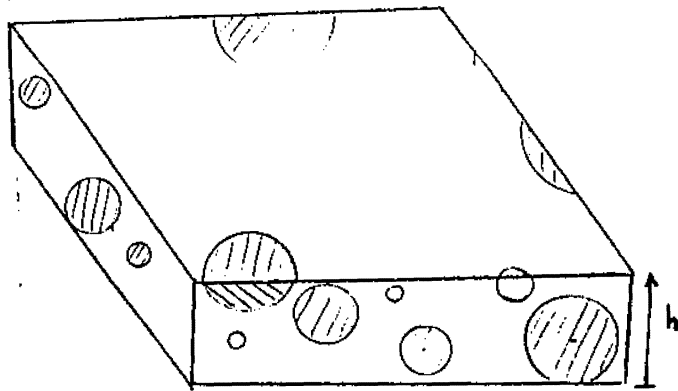
[‡] En el caso de un crecimiento nuclear como el esquematizado en (III.1b), se debe reemplazar el factor de forma nuclear por la expresión correcta $\sigma' h$, esto modifica la definición de C por:

$$C = \sigma' h \delta_0 k_l k_n$$

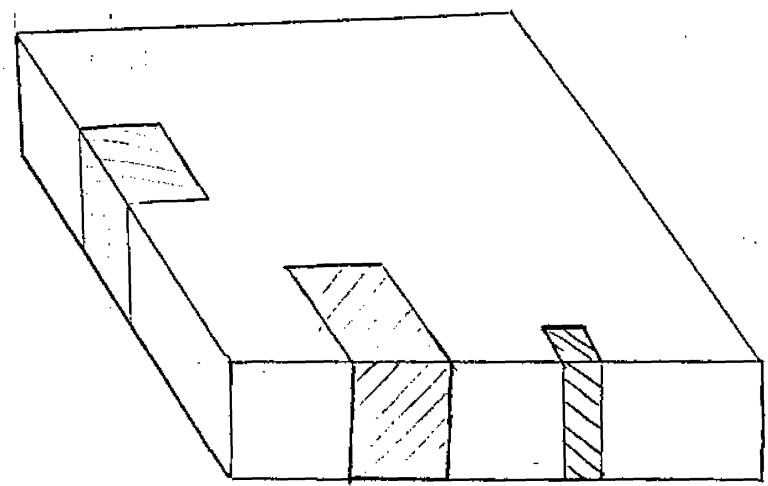
fig III.1a,b,c



(a) $\lambda = 0$



(b) $\lambda = 2$



(c) $\lambda = 1$

haciendo las sustituciones $\mu(t) = \exp(-k_n t/2)$ y $X(\mu) = 1 - \mathcal{A}(t)$, la ecuación (25) tiene la siguiente forma:

$$\ddot{X}(\mu) + \mu^{-1} \dot{X}(\mu) + 4k_n^{-2} C X(\mu) = 0 \quad (\text{III.32})$$

cuya resolución nos lleva a funciones de Bessel de orden cero J_0 y Y_0 en función de $2\omega\mu(t)$ donde $\omega^2 = C/k_n$, la solución de la ecuación (32) será una combinación lineal de éstas,

$$X(2\omega\mu) = B_1 J_0(2\omega\mu) + B_2 Y_0(2\omega\mu) \quad (\text{III.33})$$

Las condiciones en el origen para \mathcal{A} y su derivada, fijan los correspondientes valores de $X(2\omega)$ y $\dot{X}(2\omega)$ ($\mu(0) = 1$), que permiten obtener las constantes de integración,

$$B_1 = -\pi\omega Y_1(2\omega) \text{ y } B_2 = \pi\omega J_1(2\omega), \quad (\text{III.34})$$

definiéndose la constante ω como:

$$\omega = [(\text{ch } \delta_0) k_l / k_n]^{1/2} = C^{1/2} / k_n \quad (\text{III.35})$$

Esta última expresión puede ser interpretada como la raíz cuadrada del área perimetral extendida de los núcleos al tiempo $1/k_n$ (tiempo de decaimiento de la población de sitios potenciales).

La expresión (33) con el reemplazo de las constantes de integración obtenidas resultará de la forma siguiente:

$$X(2\omega \mu(t)) = \pi\omega [-Y_1(2\omega)J_0(2\omega \mu) + J_1(2\omega)Y_0(2\omega \mu)] \quad \text{(III.36)}$$

o la expresión para \mathcal{A} en función de μ siguiente:

$$\mathcal{A}(\mu) = 1 - X(\mu) = 1 - \pi\omega [-Y_1(2\omega)J_0(2\omega \mu) + J_1(2\omega)Y_0(2\omega \mu)] \quad \text{(III.37)}$$

La expresión (37) nos permite evaluar la relación (27a), con la sustitución $dt' = -2/k_n \mu^{-1} d\mu$, obteniéndose:

$$\ln(1 - \alpha(t)) = -2K/C \int_1^{\mu(t)} (-2)/k_n \mu^{-1} \mathcal{A}(\mu) d\mu = \quad \text{(III.38)}$$

para simplificar las expresiones de aquí en más definiremos la constante $K_0 = K/C = 4k_n(a+b)/(ab)$.

La integral del segundo término de (38), ecuación (39), con la sustitución de la expresión para $\mathcal{A}(\mu)$, ecuación (37), es del tipo $\int \xi_0(s)/s ds$ ⁵³, donde $\xi_0(s)$ es una función de Bessel de orden 0.

$$\int_{\mu_0}^{\mu(t)} \mathcal{A}(\mu)/\mu d\mu = -k_n t/2 - \pi\omega \left[-Y_1(2\omega) \left\{ \int_1^{\infty} J_0(2\omega \mu)/\mu d\mu - \int_{\mu(t)}^{\infty} J_0(2\omega \mu')/\mu' d\mu' \right\} + J_1(2\omega) \left\{ \int_1^{\infty} Y_0(2\omega \mu)/\mu d\mu - \int_{\mu(t)}^{\infty} Y_0(2\omega \mu')/\mu' d\mu' \right\} \right] \quad \text{(III.39)}$$

Las integrales en la expresión (39) pueden ser evaluadas, reemplazando $2\omega\mu(t)$ por μ' , resultando las expresiones siguientes:

$$\int_{2\omega\mu}^{\infty} J_0(\mu')/\mu' d\mu' = -\gamma - \ln(\omega \mu(t)) - \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k (\omega \mu(t))^{2k} / (2k(k!)^2)$$

$$\begin{aligned} \int_{2\omega\mu}^{\infty} Y_0(\mu')/\mu' d\mu' = & \\ & = -1/\pi (\ln(\omega \mu(t)))^2 - 2\gamma/\pi \ln(\omega \mu(t)) + 1/\pi (\pi^2/6 - \gamma^2) + \\ & + 2/\pi \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k (\omega \mu(t))^{2k} \{ \psi(k+1) + 1/2k - \ln(\omega \mu(t)) \} / 2k(k!)^2 \end{aligned}$$

estos términos pueden ser agrupados de la siguiente forma:

$$R_j(t) = -k_n t + \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k \omega^{2k} (1 - e^{-k k_n t}) / (2k(k!)^2) \tag{III.40}$$

$$\begin{aligned} R_y(t) = & \\ = 2/\pi \{ & -[\gamma + \ln(\omega) + \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k \omega^{2k} e^{-k k_n t} / (2k(k!)^2) k_n t / 2 + k_n^2 t^2 / 8 + \\ & + \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k \omega^{2k} (1 - e^{-k k_n t}) \{ \psi(k+1) + 1/2k - \ln(\omega) \} / (2k(k!)^2) \} \end{aligned} \tag{III.41}$$

donde $\psi(k+1) = -\gamma + \sum_{a=1}^k s^{-1}$ y gamma es la constante de Euler. Reemplazando la expresión obtenida por la evaluación de la integrales en (39), se reduce a:

$$\ln(1-\alpha(t)) = -K_a t - 2K_a \pi \omega / k_n \left\{ -Y_1(2\omega)R_J(t) + J_1(2\omega)R_Y(t) \right\} \quad \text{(III.42)}$$

Las figuras (III.2,3,4) de la siguiente páginas muestran la forma de la cinética representada por la ecuación anterior, para distintas combinaciones de sus parámetros.

Dos tipos de comportamientos cinéticos se desprenden de la ecuación (42). Dependiendo que el producto $k_n t$ sea mucho mayor que 1 o por el contrario mucho menor, la forma (42) tiene dos casos límites:

a) $k_n t \gg 1$

Agrupando términos en igual potencia del producto $k_n t$, y despreciando frente a la unidad el $\exp(-k_n t)$, las series que definen $R_J(t)$ y $R_Y(t)$ (40 y 41) pueden ser reducidas, definiendo a $\eta(2\omega)$ y $\xi(2\omega)$, funciones del parámetro ω , como:

$$\eta(2\omega) = \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k \omega^{2k} / (2k(k!)^2) \quad \text{(III.43)}$$

$$\xi(2\omega) = \sum_{k=1}^{\infty} (-)^k \omega^{2k} [\psi(k+1) + 1/2k - \ln(\omega)] / (2k(k!)^2) \quad \text{(III.44)}$$

figuras III.2,3,4

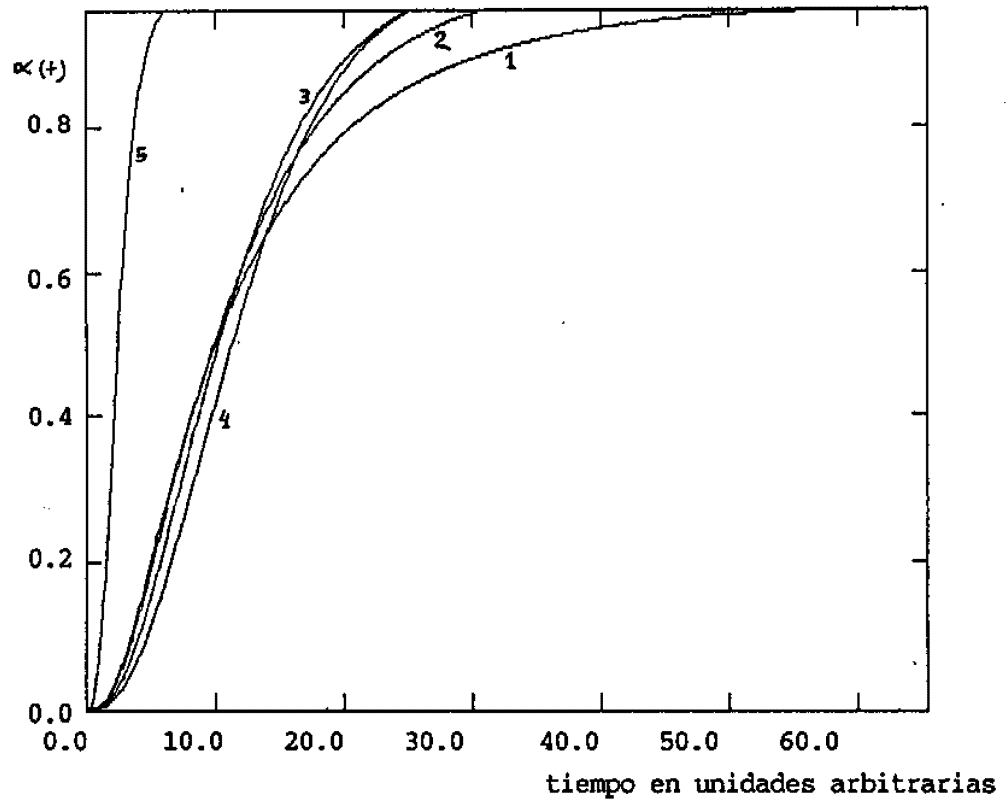


Fig. III.2 Curvas de alfa vs. tiempo
obtenidas con la ecuación (42) con
parámetros $K_0:0.03, kn:0.5$ y distintos
valores de w : $w(1)=2.0, w(2)=1.85,$
 $w(3)=1.55, w(4)=1.25$ y $w(5)=2.5$.

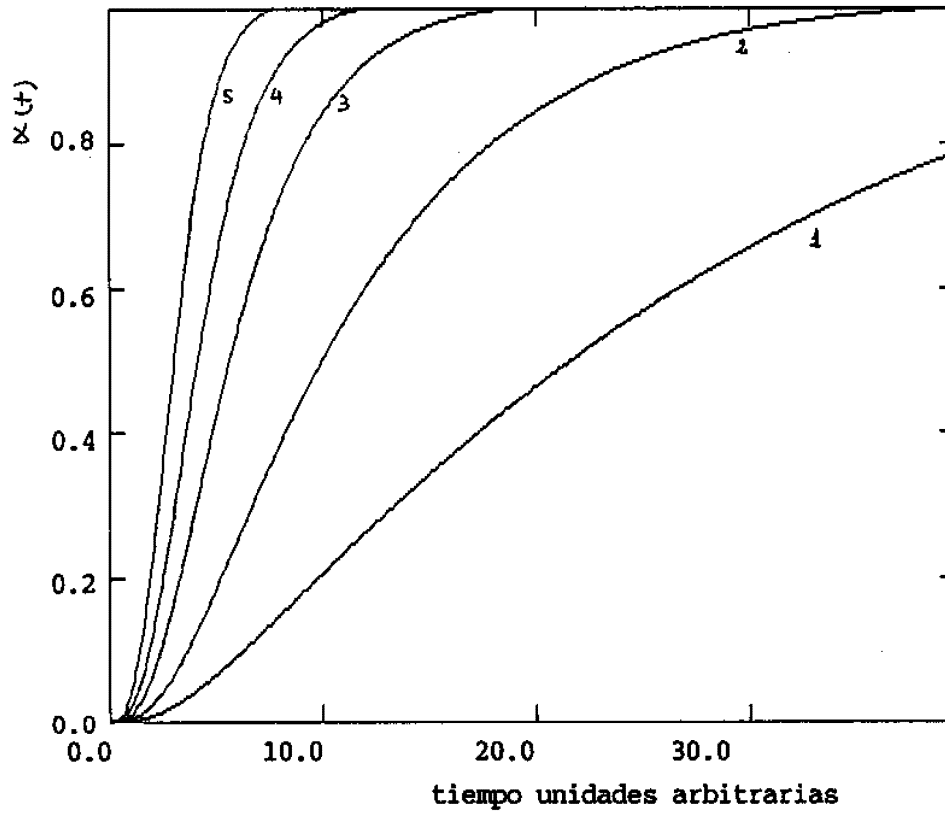


fig. III.3 alfa vs. tiempo
 obtenida con la ecuación 42 con
 distintos valores de los parámetros
 $kn=0.5$, $w=1.85$,
 $K_d(1)=0.01$, $K_d(2)=0.03$, $K_d(3)=0.08$,
 $K_d(4)=1.5$, $K_d(5)=0.3$

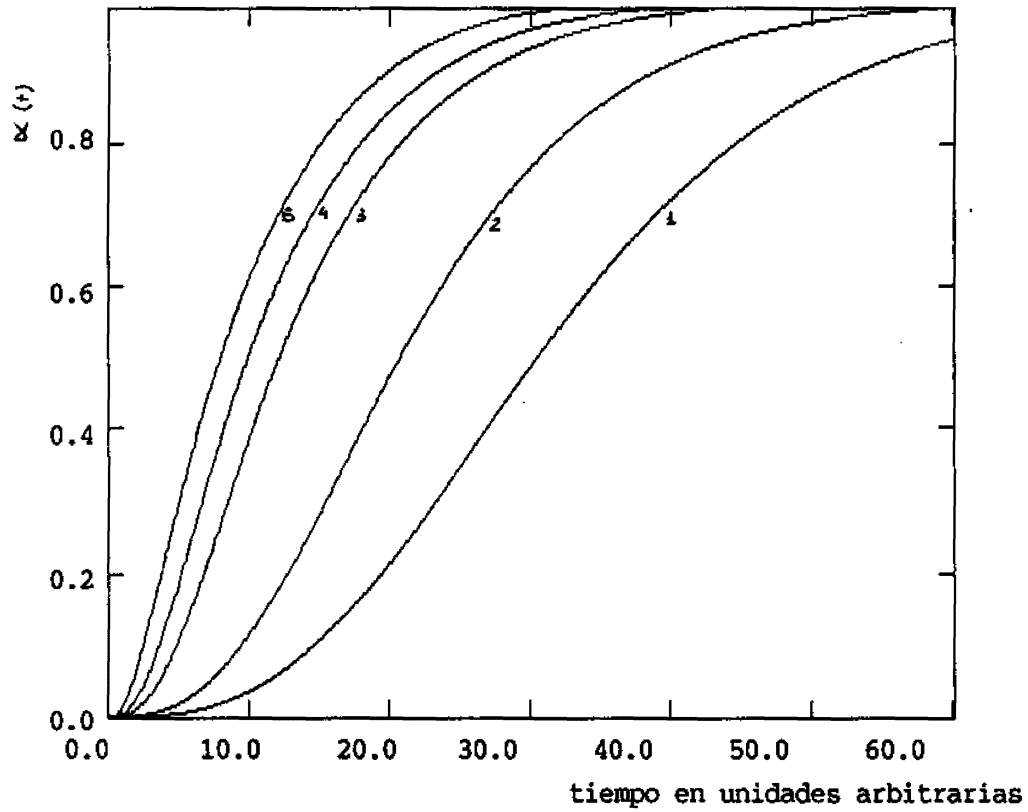


fig. III.4 alfa vs. tiempo
obtenida con la ecuación 42 con
distintos valores del parámetro kn
 $K_0=0.03$, $w=1.85$,
 $kn(1)=0.05$, $kn(2)=0.1$, $kn(3)=0.3$,
 $kn(4)=0.5$, $kn(5)=1$.

obteniéndose las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} R_x(t) &= -k_n t/2 - \eta(2\omega) \\ R_y(t) &= 1/\pi \left\{ -(\gamma + \ln(\omega))k_n t + k_n^2 t^2/4 + 2\xi(2\omega) \right\} \end{aligned} \quad \text{(III.45)}$$

Con las relaciones (45), la ecuación (42) se reduce:

$$\ln(1-\alpha(t)) = -X_G(\tau - T_G) - K_G \omega J_1(2\omega) \tau^2 / (2k_n) \quad \text{(III.46)}$$

donde se reemplazo $k_n t$ por τ , y las nuevas constantes:

$$T_G = \frac{2 \left[\omega \pi Y_1(2\omega) \eta(2\omega) + 2\omega J_1(2\omega) \xi(2\omega) \right]}{[1 + \pi \omega Y_1(2\omega) - 2\omega J_1(2\omega) (\gamma + \ln(\omega))]} \quad \text{(III.47)}$$

y

$$X_G = K_G [1 + \pi \omega Y_1(2\omega) - 2\omega J_1(2\omega) (\gamma + \ln(\omega))] / k_n \quad \text{(III.48)}$$

El comportamiento de la expresión (45) con los parámetros del modelo (K_G , ω y k_n) en principio es muy complejo. Este estará principalmente gobernado por el valor del parámetro ω . El cual está, intrínsecamente relacionado con la rapidez del cubrimiento de la superficie perimetral.

La figura III.5, muestra la dependencia de los factores de τ en la ecuación (46) con el parámetro ω .

fig III.5

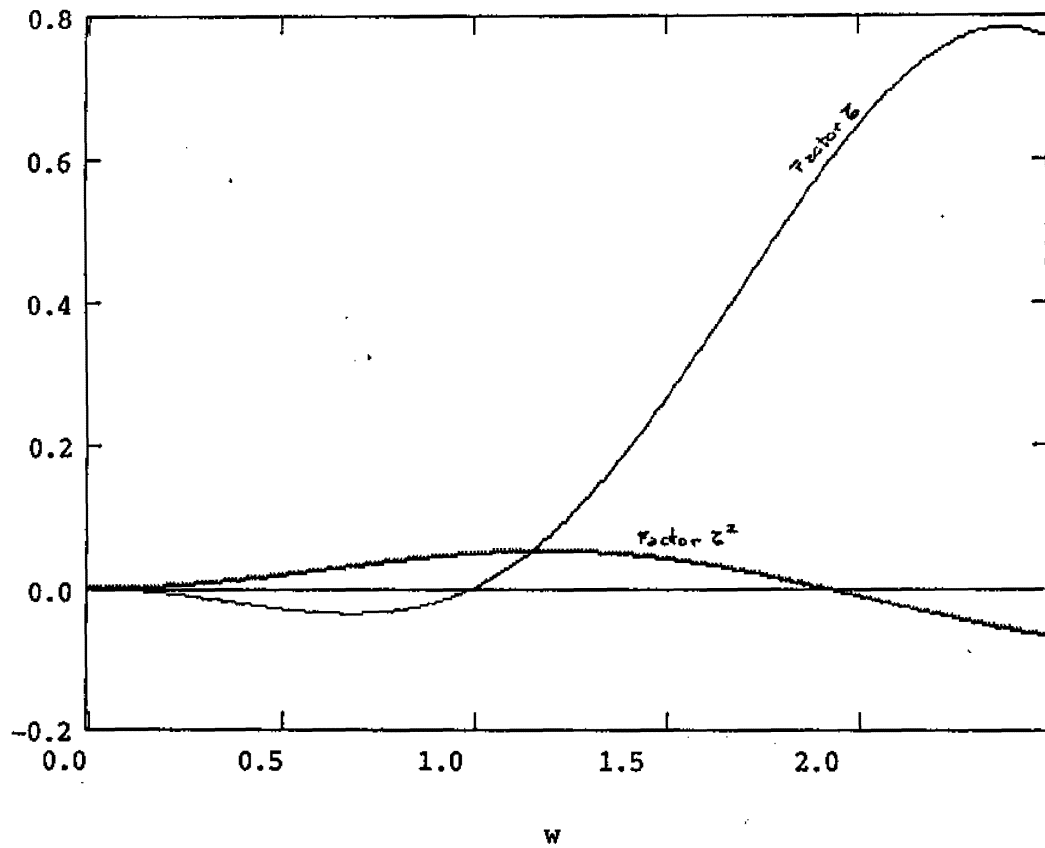


Fig. III.5 Factores de la ecuación (III.46).
 Línea gruesa, factor de z^2 ; línea delgada,
 factor de z .

Es interesante observar en la figura anterior, que para bajos valores de ω ambos factores son del mismo orden, predominando ($\tau \gg 1$) el factor de τ^2 . Debido a que la ecuación (46), tiene una forma similar a la ecuación de Avrami-Erofe'ev, es de esperar que en las condiciones antes expuestas el valor del parámetro n ajustado por medio de la ecuación (I.3) en una reacción descrita por nuestro modelo, se aproxime a 2. Recordemos que pequeños valores de ω , corresponden a un lento cubrimiento de la superficie perimetral. Los núcleos formados crecen bidimensionalmente.

A medida que ω aumenta, dentro de la aproximación de nuestro modelo (ω pequeña, por lo tanto ω también), el peso del factor lineal en el tiempo aumenta simultáneamente con la disminución del otro factor. Esto implica, un ajuste con la ecuación (I.3) con valores de n menores que 2. Esto corresponde a un rápido recubrimiento de la superficie perimetral, avanzando la reacción predominantemente en profundidad; como ya se ha dicho es de esperar en este caso un comportamiento lineal en el tiempo del $\ln(1-\alpha(t))$.

b) $k_n t \ll 1$.

Para tiempos cortos o mientras se cumpla la relación $k_n t \ll 1$, el desarrollo del exponencial despreciando términos de orden superior a 2 en $k_n t$ se reduce la expresión (42) a la forma:

$$\ln(1-\alpha(t)) = -K_g \pi \omega J_1(2\omega) (J_0(2\omega) - 1) k_n^2 t^2 / 2 \quad (\text{III.49})$$

Este caso límite, describe el comportamiento cinético en el caso de una baja velocidad de nucleación ($k_n \approx 0$). Es interesante observar, que el factor que multiplica al tiempo en la expresión (III.49) presenta un máximo para valores de $\omega \approx 1.95$. Este comportamiento está relacionado con la interferencia entre el crecimiento de los núcleos ya formados y la formación de nuevos núcleos en un sitio potencial, debido a la ingestión de estos sitios por los primeros.

III.4 Dependencia del modelo con la distribución de tamaños en muestras polidispersas.

Hemos dicho en el apartado 1 de este capítulo, que la restricción utilizada en el modelado de la transformación limitándola a un tamaño y forma de partícula determinados, puede ser removida con mayor o menor grado de dificultad dependiendo de la complejidad del modelo utilizado.

III.4.1 Descripción general del tratamiento de cinéticas de muestras polidispersas.

Si describimos con $F(\tilde{r})$ la distribución, en donde \tilde{r} es un parámetro que caracteriza el tamaño y forma de los cristales que la forman; la fracción de reacción observada α_T a un dado tiempo t , se expresa como:

$$\alpha_T(t) = \int_0^{R_1} F(r) dr + \int_{R_1}^{R_2} F(r) \alpha_p(r,t) dr \quad (\text{III.50})$$

R_1 caracteriza el tamaño máximo de partícula que haya reaccionado totalmente a un dado tiempo, y obviamente depende del tiempo de observación, R_2 es la lógica cota superior de la distribución. La ecuación (50), divide la fracción total de reacción en contribuciones de los cristales totalmente reactivados y la de aquellos que lo están parcialmente. La función $\alpha_p(\tilde{r},t)$ representa el grado de avance parcial de la reacción para un dado tamaño y forma. Desde este punto de vista, el estudio de una cinética en una muestra polidispersa se reduce a la obtención de una expresión parcial que la describa en función del tamaño. Inherente a la ecuación (50), está la asunción de una reacción simultánea de todos los constituyentes caracterizados por \tilde{r} ; supuesto que no es de validez general⁵⁴. Una expresión más correcta como la (51), no puede

fácilmente dividirse en dos términos de la (50) a menos que se cumpla $\alpha_p(\tilde{r}, t) = 1$ para toda partícula tal que $k t \geq R'$ (siendo k la velocidad de penetración en u. long s^{-1}).

$$\alpha_T(t) = \int_0^{R'} F(r) \alpha_p(r, t) dr \quad (\text{III.51})$$

Las expresiones anteriores no consideran la consecuencia de una dada distribución de tamaños sobre la cinética descrita por las ecuaciones obtenidas. En principio dichas ecuaciones describirán la cinética de un conjunto de monocristales de un tamaño y forma específico. Al intentar describir la cinética de transformación en una muestra polidispersa, es necesario incluir el efecto de dicha dispersión de tamaños en la dinámica de transformación observada. En general se puede clasificar la dependencia de la cinética con la distribución de tamaño y forma, en dos categorías:

a) Dependencia de la reactividad con el tamaño del cristal.

Sobre la base de la suposición de velocidad de penetración (en u. long s^{-1}) constante (o lo que es equivalente, velocidad de total de transformación en moles s^{-1} proporcional al área interfacial disponible), la velocidad de reacción expresada como da/dt será fuertemente dependiente del tamaño y forma de la partícula reactante.

Esta dependencia, afectará el total de la cinética observada. Debe notarse que las funciones de distribución de la masa (dependiente de \tilde{r}^3) y del área (dependiente de \tilde{r}^2) no son equivalentes. De cualquier manera este problema puede tenerse en cuenta adecuadamente si se conoce el área superficial específica de la muestra (medida por ejemplo por el método BET), y en tanto y en cuanto no desaparezcan partículas.

b) Tamaño finito de la partícula reactante

Los núcleos de producto formados, podrán crecer durante un tiempo determinado por el tamaño de la partícula antes de alcanzar los límites del cristal reactante. Esto implica un grado mayor de complicación en la sencilla ley de crecimiento propuesta (ecuación (1)). Esto se hará notar luego de un cierto periodo relacionado con el tiempo necesario para que los núcleos formados al comienzo de la reacción alcancen los límites de la partícula reactantes más pequeñas. Este efecto será pues más notable a tiempos largos (valores de kt comparables con la dimensión típica de la distribución).

III.4.2 Efecto de la polidispersión en la reactividad de la muestra.

En la expresión (21) que describía nuestro modelo,

reconocimos dos factores $K(a,b,k_n,k_l,k_g,\delta_o)$ dado por la expresión (22) y $F(k_n,k_l,\lambda,t)$ ecuación (23). Si no se toman en cuenta los efectos de finitud del sólido el factor F es una función del tiempo y de los parámetros k_n , k_g , k_l , etc., independientes del tamaño y forma del sólido. F es en estadios tempranos de la reacción, independiente del tamaño y forma del cristalito. Por lo tanto, es en K donde desde un principio se manifestarán los efectos de la distribución de tamaños en la cinética de reacción de una muestra policristalina.

En nuestro modelo las únicas superficies reactivas son las caras laterales. En una muestra compuesta por pequeños monocristales en forma de placas (rectangulares, cuadradas o en forma de delgados discos) el área "perimetral" será directamente proporcional a las dimensiones laterales de las placas; en el caso de placas cuadradas o en forma de discos esta dependencia es la siguiente:

$$\text{área perimetral} = A_o = \sigma_h \tilde{a} \quad (\text{III.52})$$

donde \tilde{a} será una dimensión lateral característica, y σ_h un factor de forma dependiente de la altura de la placa. Para el caso de discos \tilde{a} es el radio y $\sigma_h = 2\pi h$. Volviendo sobre la expresión para K , su dependencia con el parámetro \tilde{a} (en el caso de una forma de crecimiento nuclear como la propuesta) será:

$$K(a,b,k_n,k_l,k_g,\delta_o) = \sigma h (2 \bar{a}^{-1}) k_n k_l k_g \delta_o \quad \text{(III.53)}$$

resultando $K(\bar{a},k_n,k_l,k_g,\delta_o)$ proporcional a la razón (h/\bar{a}) .

Aplicando la expresión (51) a nuestro modelo se obtiene la expresión (54):

$$\ln (1-\alpha(t)) = - \left[\int K(\bar{a},k_n,k_l,k_g,\delta_o) F(\bar{a}) d\bar{a} \right] F(k_l,k_n,t) \quad \text{(III.54)}$$

donde $F(\bar{a})$ representa la distribución de tamaños y $\bar{a} \equiv (h,\bar{a})$. El término entre corchetes de la expresión anterior se reduce a:

$$\langle K(a,b,k_n,k_l,k_g,\delta_o) \rangle = 2 \sigma \langle (h)/\langle \bar{a} \rangle \rangle k_n k_l k_g \delta_o \quad \text{(III.55)}$$

representando con $\langle \rangle$ el valor medio en la distribución $F(\bar{a})$.

La siguiente figura 6 muestra dos curvas de α vs. t para las mismas condiciones ambientales (temperatura 35°C , P_v 1 torr.) pero distintas distribuciones de tamaños. En la curva representada por pequeños cuadrados, se utilizó una muestra preparada moliendo la utilizada normalmente, observándose un aumento sustancial en la velocidad de reacción. Esto se explica, considerando un aumento en la razón (h/\bar{a}) .

La cristalización en forma de delgadas placas implica que las interacciones en la dirección perpendicular al plano

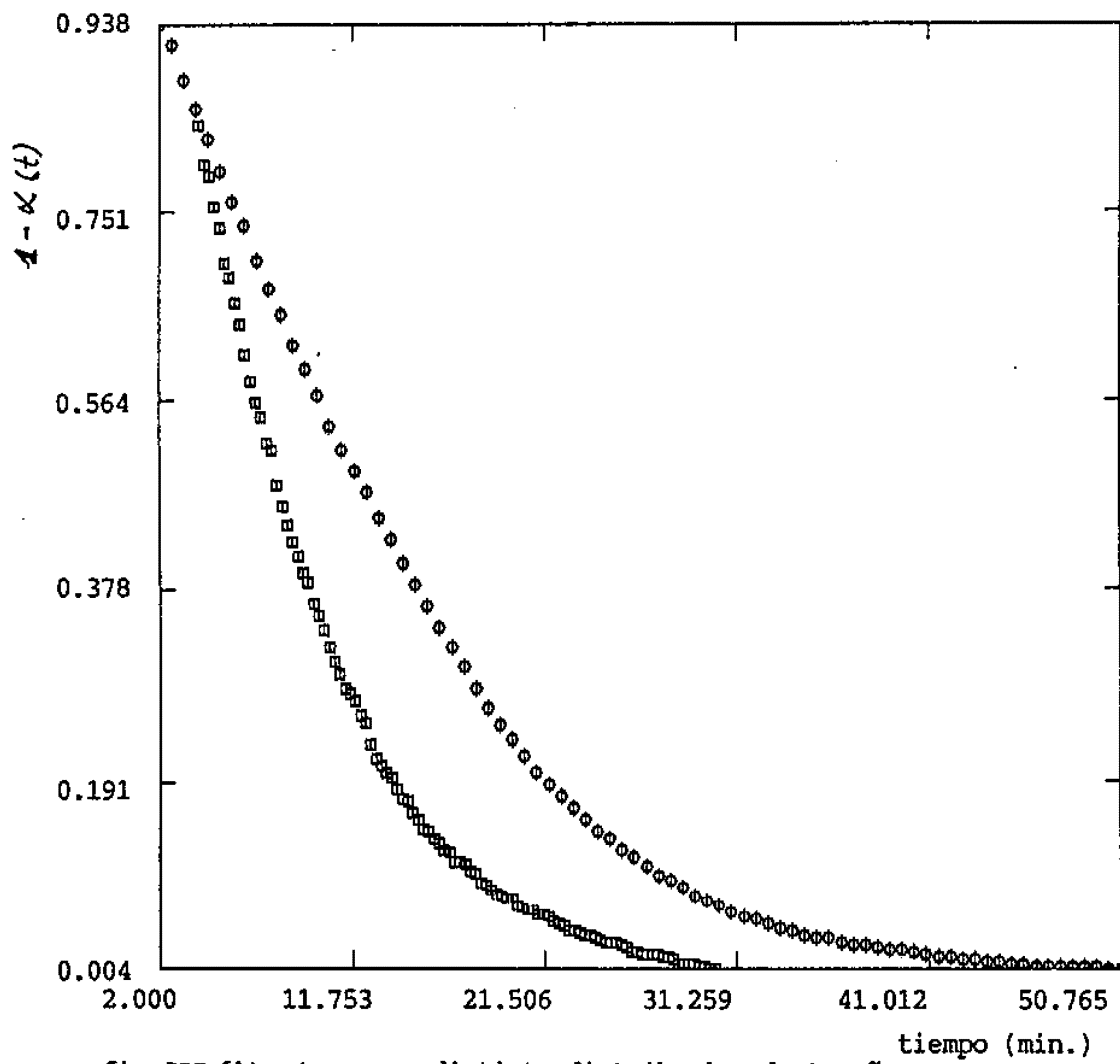


fig. III.6 Muestras con distinta distribución de tamaños
 mol/nomol cuad/circ. 1 torr. 35 °C

basal son débiles, por lo que las placas pueden clivarse fácilmente, disminuyendo el valor de h . A pesar de ello, la molienda afecta más a los valores de \tilde{a} haciendo posible un aumento en la razón (h/\tilde{a}) como el observado. En efecto, en sólidos que cristalizan en forma de placas es de esperar que el proceso de molido afecte de manera muy distinta los parámetros h y \tilde{a} ; es mucho más difícil disminuir el grosor de las ya muy delgadas placas que forman la muestra.

Debe advertirse que en nuestro caso no es el área total específica la que define la dependencia temporal de α , como ocurriría en un proceso isotrópico, sino la relación de la forma $\langle h \rangle / \langle \tilde{a} \rangle$, que hace más reactivas a las placas más gruesas (en h) y menos extendidas (en \tilde{a}). Por ello interesa el efecto de la molienda sobre dicha razón y no sobre el área total disponible. Tampoco es de aplicación otro caso conceptualmente sencillo, que correspondería a velocidades de reacción independientes de $\langle h \rangle$, y sólo función de $\langle \tilde{a} \rangle$. En realidad, nuestro sistema constituye un caso límite de esta situación, cuando $\langle h \rangle \ll \langle \tilde{a} \rangle$, y todo núcleo en crecimiento cubre rápidamente la altura disponible (ver figura III.1). En definitiva la dependencia con $\langle h \rangle$ es también una consecuencia de la finitud de los cristales en dicha dirección.

III.4.3 Efecto de la finitud cristalina.

Ya se discutió la importancia que tiene en nuestro modelo

la finitud de h . En cambio, no se tienen en cuenta los posibles efectos de finitud de los cristales en \tilde{a} . Las expresiones para las áreas y volúmenes de los núcleos en función del tiempo, son sustancialmente diferentes para tiempos característicos relacionados con las dimensiones finitas de las placas. Las dimensiones laterales a y b (representados por \tilde{a}) y el grosor de la placa h , jugarán papeles importantes en la caracterización de las etapas del crecimiento de los núcleos.

Evidentemente los núcleos podrán crecer en la superficie perimetral durante un tiempo bien definido t_l , antes que la interfaz llegue a los límites del cristal. Un análisis análogo puede hacerse para el crecimiento normal a la superficie perimetral, siendo t_g el tiempo que caracteriza esta situación. Estos tiempos estarán relacionados con las velocidades de crecimiento k_l y k_g . Para un crecimiento del tipo lateral caracterizado por el parámetro $\lambda = 1$, tendríamos para estos tiempos característicos, las siguientes expresiones:

$$t_l = \tilde{a} / k_l \quad \text{y} \quad t_g = \tilde{a} / k_g \quad \text{(III.56)}$$

El parámetro \tilde{a} caracteriza las dimensiones laterales de los cristalitos; por ejemplo, la media geométrica entre las dimensiones laterales de las placas.

En ausencia de efectos de finitud, el volumen de un núcleo al tiempo $\tau = t - t_l$ de su formación estaba dado por la

expresión (III.1),

$$V^1(\tau) = \sigma_h k_l k_g \tau^{\lambda+1} \quad \text{para } \tau > t_l \text{ y } \tau > t_g \quad \text{(III.1)}$$

Cuando se desea introducir el efecto de finitud, deben distinguirse varios casos: para $t_l < \tau < t_g$

$$V^1(\tau) = \sigma_h a k_g \tau^\lambda \quad \text{(III.57)}$$

para $t_g < \tau < t_l$:

$$V^1(\tau) = \sigma_h a k_l \tau^{\lambda-1} \quad \text{(III.58)}$$

por último, para τ mayores que t_l y t_g :

$$V^1(\tau) = \sigma_h a^2 \quad \text{(III.59)}$$

Estos distintos estadios de la reacción pueden tenerse en cuenta en una única expresión para $V^1(\tau)$, utilizando las funciones de Heaviside $H(\tau-t_l)$ y $H(\tau-t_g)$,[‡] como se detalla a continuación:

[‡] La función de Heaviside H o función escalón, es definida por:

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

su derivada con respecto a la variable es la función $\delta(x)$, función delta de Dirac.

$$V^{\lambda}(\tau) = \sigma_h k_l k_a \tau^{\lambda+1} H(t_l - \tau) H(t_a - \tau) + \sigma_h \tilde{a} k_l \tau^{\lambda} H(\tau - t_a) H(k_l - \tau) + \sigma_h \tilde{a} k_a \tau H(\tau - t_l) H(t_a - \tau) + \sigma_h \tilde{a}^2 H(\tau - t_l) H(\tau - t_a) \quad \text{(III.60)}$$

$$A^{\lambda}(\tau) = \sigma_h k_l \tau^{\lambda} H(t_l - \tau) + \sigma_h \tilde{a} H(\tau - t_l) \quad \text{(III.61)}$$

La expresión (61) reemplaza a la expresión (12) utilizada para evaluar (14), para tiempos $t > t_l$ la ecuación (14) se transforma en:

$$\mathcal{A}(t) = \sigma_h \delta_o k_n k_l \int_c^t (t - t_1)^{\lambda} H(t_l - (t - t_1)) \exp(-k_n t_1 - A(t_1)) dt_1 + \sigma_h \delta_o k_n \tilde{a}^{\lambda} \int_0^t H((t - t_1) - t_l) \exp(-k_n t_1 - A(t_1)) dt_1 \quad \text{(III.62)}$$

Para $\lambda = 1$ y derivando de (62) la ecuación diferencial asociada se llega a la expresión (63):

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathcal{A}(t) = \sigma_h \delta_o k_n k_l \exp(-k_n t) \left\{ -\exp(-k_n t_l - \mathcal{A}(t - t_l)) + \exp(-\mathcal{A}(t)) \right\} \quad \text{para } t > t_l \quad \text{(III.63)}$$

para tiempos menores que el tiempo característico t_l :

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathcal{A}(t) = \sigma_h \delta_o k_n k_l \exp[-k_n t - \mathcal{A}(t)] \quad \text{(III.64)}$$

que resulta ser la expresión de la cual se deriva (31) en nuestro anterior análisis del modelo.

La curvatura, de la función $\mathcal{A}(t)$ representada en la siguiente figura, puede derivarse de las ecuaciones anteriormente obtenidas.

Para tiempos menores que t_l la derivada segunda de $\mathcal{A}(t)$ es siempre positiva, por lo tanto la función y sus derivadas crecen, esto está relacionado con el período aceleratorio observado en la reacción, debido al aumento de la interfaz. Cuando $t = t^*$, donde t^* es el tiempo que satisface la relación:

$$\mathcal{A}(t^* - t_l) = \mathcal{A}(t^*) + k_n t_l \quad (\text{III.65})$$

la curva tiene un punto de inflexión. A partir de allí la derivada de $\mathcal{A}(t)$ se torna negativa y consecuentemente la reacción entra en un período desaceleratorio. La curva tendrá un comportamiento asintótico a la recta horizontal determinada por el valor $\mathcal{A}(\infty) = N_0$.

En la figura anterior la curva de trazos representa la solución de la ecuación (31). El apartamiento de la solución de (63-64) de la solución de (31), dependerá fuertemente del valor de δ_0 (densidad de sitios potenciales) y de la velocidad de la razón entre la dimensión lateral característica \tilde{a} y la velocidad de crecimiento lateral k_l .

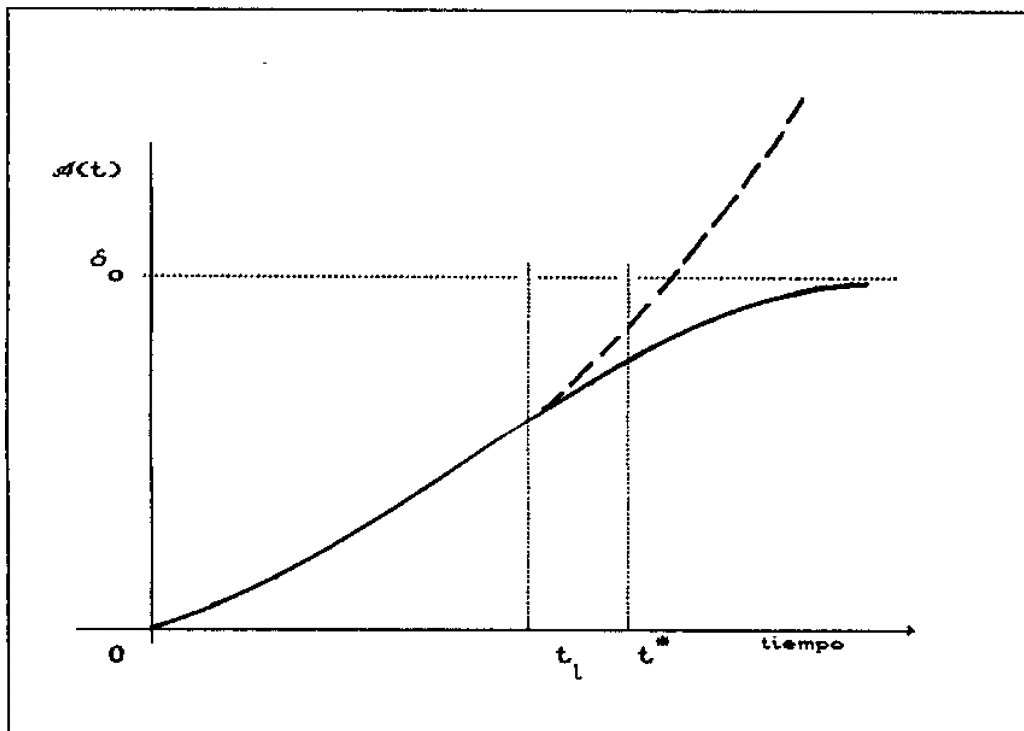


Fig III.7 Representación esquemática del área extendida en función del tiempo, la línea de trazos representa el comportamiento de esta área en el caso de no tenerse en cuenta efectos de finitud. La línea llena es la esperada como solución de las ecuaciones (60-61).

III.5 AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES CON EL MODELO DESARROLLADO

El modelo desarrollado, se utilizó para el ajuste de los datos experimentales obtenidos de la deshidratación del ácido aminoundecanoico, que como se ha dicho anteriormente fue seguido en condiciones de vapor de agua y temperatura controlados.

Se ajustaron los parámetros K_g , ω , k_n , con un programa de ajuste no lineal desarrollado para este fin, que utiliza un método de "steepest-descent". Con este método se han obtenidos ajustes altamente satisfactorios de los datos experimentales. Las figuras (III.8 a,b,c) muestran algunos de los ajustes obtenidos para distintas condiciones experimentales.

El ajuste de las observaciones con la ecuación (42) en todo el rango de presiones de vapor y temperaturas, fue muy bueno, como puede verse en las figuras (III.8 a,b,c).

Las Tablas III.1, III.2 y III.3 dan los valores de los parámetros K_g , ω , k_n ajustados con la ecuación (42), utilizándose un programa de ajuste de modelos no lineales, implementado en el Dpto. de Física en Fortran-77(vax).

figuras III.8a

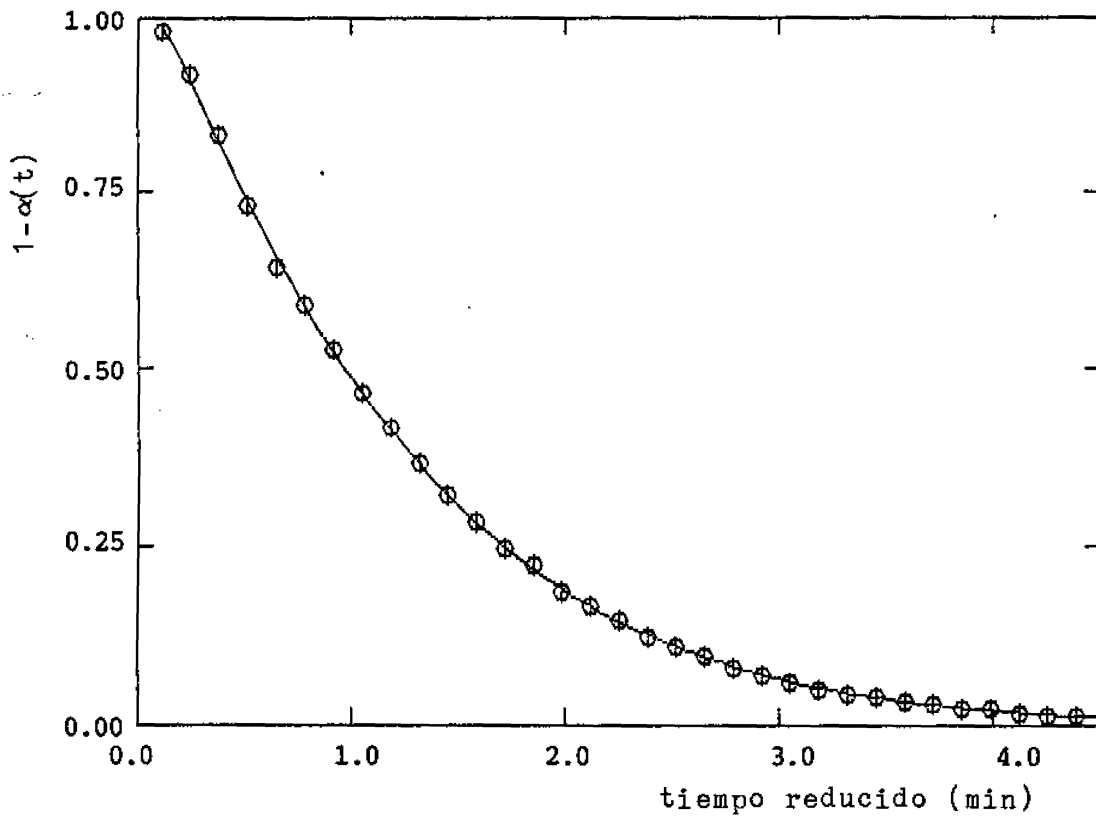


Fig. III.8a Ajuste con la ecuación 42. $P_v=0.2$ torr;
 $T=27$ °C; masa inicial=11.72 mg; $K_g=2.331$
 $\times 10^{-2}$; $w=1.88$ y $kn=1.2793$.

figura III.8b

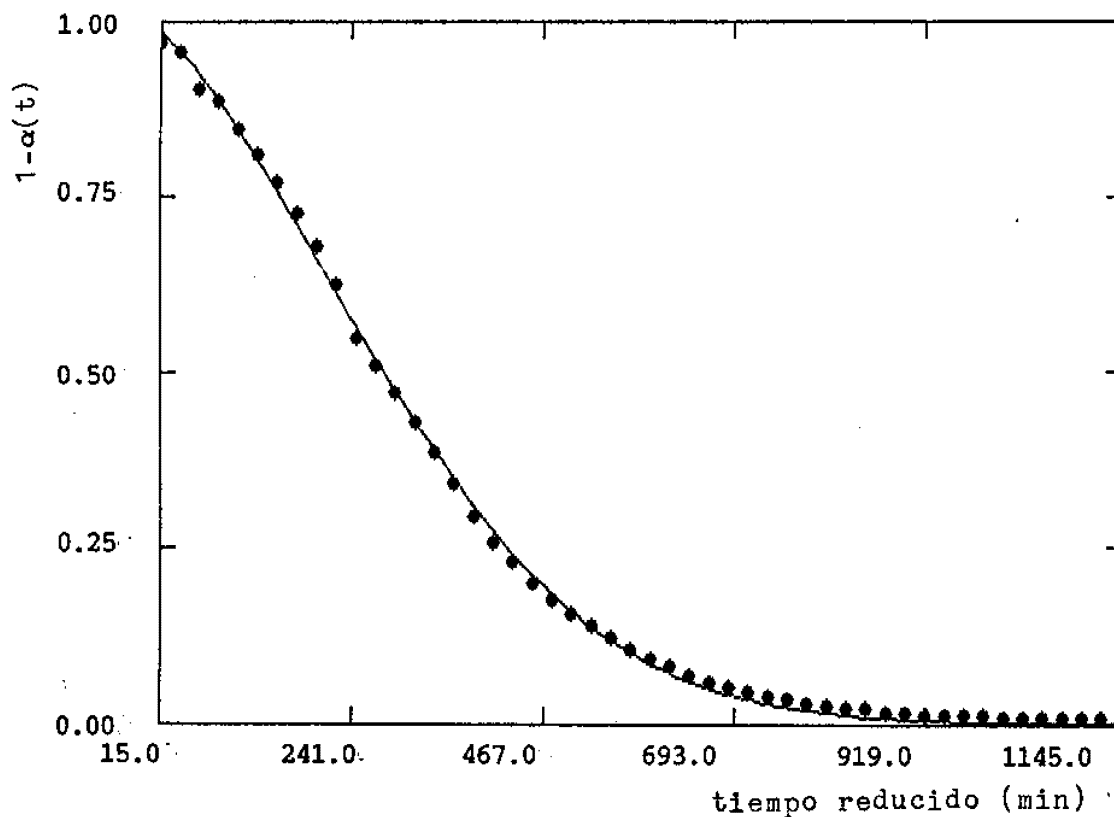


Fig. III.8b Ajuste con la ecuación 42. $P_v=12.5$ torr;
 $T=27$ °C; masa inicial=28.5 mg; $K_g=3.14 \times 10^{-4}$; $w=1.85$ y $kn=3.621 \times 10^{-1}$.

figura III.8c

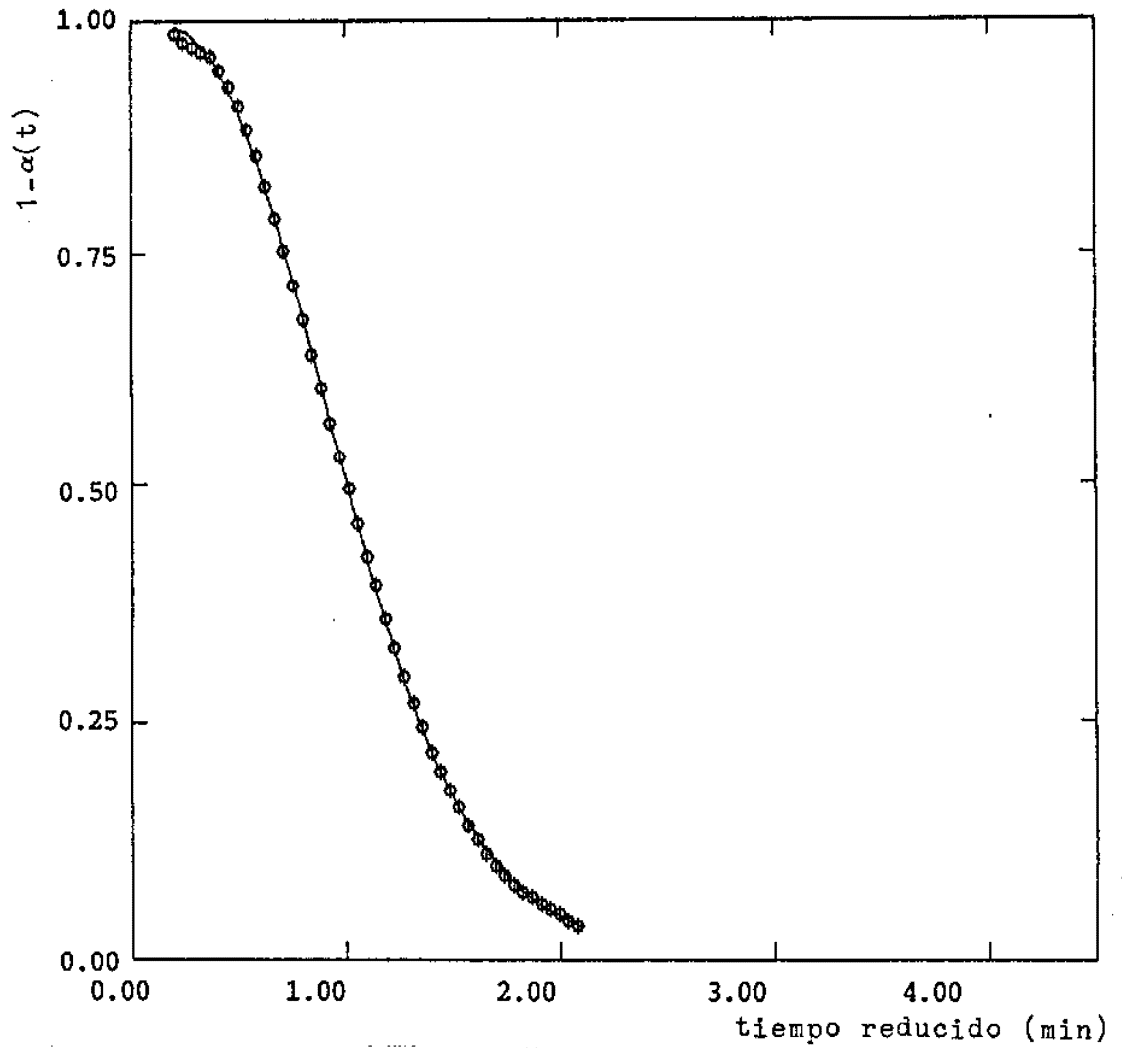


Fig. III.8c Ajuste con la ecuación 42. $P_v=9$ torr; $T=35$ °C; masa inicial=14 mg; $K_g=4.59 \times 10^{-2}$; $w=6.7$ y $kn=9 \times 10^{-3}$.

TABLA III.1 Valores obtenidos de K_g , ω y k_n de la ecuac. (42) en el ajuste de datos experimentales obtenidos a la temperatura de 27°C y distintas presiones de vapor.

presion de vapor (torr)	K_g (1/min.)	ω	k_n (1/min.)
0.2	2.331 10^{-2}	1.88	1.2793
1.0	1.017 10^{-2}	1.83	1.1804
1.15	1.256 10^{-2}	1.89	0.3982
1.4	2.066 10^{-2}	1.91	0.2172
1.8	1.511 10^{-2}	1.83	0.2475
2.1	1.710 10^{-2}	1.91	0.2666
2.4	1.336 10^{-2}	1.91	0.2583
4.0	0.786 10^{-2}	1.83	0.0913
4.6	0.734 10^{-2}	1.76	0.1195
5.1	0.636 10^{-2}	1.83	0.1789
6.2	0.638 10^{-2}	1.60	0.0455
6.7	1.164 10^{-2}	2.88	0.01287
7.2	1.375 10^{-2}	2.34	0.01014
7.7	0.767 10^{-2}	2.26	0.01460
8.4	0.208 10^{-2}	1.95	0.01610
12.5	0.234 10^{-2}	2.65	0.00267

Tabla III.2 K_g , ω , k_n a la temperatura de 35°C.

presion de vapor (torr)	K_g (1/min.)	ω	k_n (min ⁻¹)
vacio	8.065 10^{-2}	1.93	3.812
0.2	3.77 10^{-2}	1.90	5.47
1.00	1.66 10^{-2}	1.75	1.028
1.6	1.676 10^{-2}	1.775	0.787
2.1	3.960 10^{-2}	1.975	0.519
2.41	2.595 10^{-2}	1.82	0.235
3.0	2.937 10^{-2}	1.80	0.270
4.4	1.237 10^{-2}	1.72	0.861
5.0	1.304 10^{-2}	1.615	0.461
5.4	2.368 10^{-2}	1.835	0.393
6.0	2.450 10^{-2}	1.78	0.305
7.2	3.335 10^{-2}	3.21	0.028
9.0	4.590 10^{-2}	6.7	0.009
10.5	3.815 10^{-2}	7.0	0.015
13.2	1.152 10^{-2}	1.2	0.054

TABLA III.3 K_g , ω y k_n de la ecuac. (42) a la temperatura de 20°C.

presión de vapor [torrrr]	K_g [l/min.]	ω	k_n [min ⁻¹]
1.0	$6.054 \cdot 10^{-2}$	1.90	1.97
2.0	$1.03 \cdot 10^{-2}$	1.75	$1.51 \cdot 10^{-1}$
3.0	$2.36 \cdot 10^{-3}$	1.84	$1.52 \cdot 10^{-2}$

III.6 Discusión de los resultados

El modelo desarrollado, presentado en este capítulo, permite el ajuste de las observaciones cinéticas en todo el rango de condiciones de reacción estudiado.

Los parámetros cinéticos obtenidos están directamente relacionados al crecimiento anisotrópico del núcleo propuesto y analizados desde un punto de vista empírico en el capítulo anterior. El acuerdo obtenido entre lo mostrado por estos parámetros y el análisis de las observaciones experimentales, es muy satisfactorio. Demostrando la bondad de el modelo propuesto.

III.6.1 Discusión de la validez de las aproximaciones usadas.

En este punto es interesante discutir la validez de las aproximaciones utilizadas para la obtención del modelo.

En principio el modelo desarrollado es aplicable cuando el área extendida $A(t)$ es pequeña (ver III.2 resolución).

Una cota superior para esta área extendida, puede ser obtenida basándonos en la suposición de el caso más desfavorable, que sería por ejemplo, que todos los sitios potenciales (su número es $A_0 \delta_0$) se activaran simultáneamente al comienzo de la reacción. El área perimetral total esperada en este caso a un tiempo t sería:

$$\mathcal{A}_{\max}(t) = A_{\max}(t)/A_0 = \delta_0 \sigma h k_l t \quad (\text{III.66})$$

Para $t = 1/k_n$, tiempo de vida media de un sitio potencial (excluyendo toda posible ingestión), el \mathcal{A}_{\max} estará dada por:

$$\mathcal{A}_{\max} = \sigma h \delta_0 k_l / k_n = \omega^2 \quad (\text{III.67})$$

Como se ve en (67), ω^2 nos dará una idea del rango de tiempos de transformación en la que será válida nuestra aproximación. Los valores de ω ajustados (tablas III.1,2,3) oscilan alrededor de algunas unidades, y $1/k_n$ es del orden de varias decenas y hasta centenas de minutos. Todo esto indica que la aproximación utilizada será válida, durante una fracción muy importante del tiempo total de reacción.

En lo concerniente a la finitud de la muestra el parámetro K_g está directamente relacionado al tiempo característico t_g (ecuación III-56) por:

$$K_g = 4k_g / a = 4 / t_g \quad (\text{III.68})$$

De los valores para la constante K_g ajustados por la ecuación (43), se obtienen estimaciones para este tiempo característico del orden del tiempo total de reacción. Lo que implica, que la ecuación utilizada para el volumen de un núcleo (ecuación 1), en lo que respecta al crecimiento normal, es válida durante toda la reacción.

III.6.2 Crecimiento normal y superficial.

En el capítulo anterior se discutió el comportamiento cinético observado de la deshidratación del 11-AUD.2H₂O, desde el marco dado por la ecuación de Avrami-Erofe'ev. En este se analizó el efecto de la relación entre crecimiento normal y perimetral del núcleo formado en la superficie. Discutiremos ahora la influencia de la presión de vapor de agua y de la temperatura sobre los valores de las constantes de nuestro modelo, ω , K_g y k_l . Los resultados se muestran sintetizados en las figuras III.9a, 9b (ω y K_g a 27°C) y 9c, 9d (ω y K_g a 35°C), de las siguientes páginas. La observación hecha sobre el comportamiento del parámetro n de la ecuación (I.3), queda ampliamente corroborada por los valores ajustados de las constantes que caracterizan el crecimiento nuclear, k_g ($\propto K_g$) y k_l . Como puede verse en las tablas III.4 y 5 y en la figura III.10a, la razón K_g/k_l aumenta sustancialmente en la región de presiones de vapor intermedia (6-8 torr.). Implicando un lógico aumento en la

dimensión temporal del crecimiento de los núcleos, correspondiendo al aumento en el n del ajuste empírico como puede verse en la tabla III.6.

A bajas presiones de vapor esta razón disminuye apreciablemente denotando el predominio del crecimiento superficial del núcleo. La cinética entonces, gradualmente será gobernada por el avance de la transformación en la dirección normal a la superficie perimetral.

Es interesante observar que el aumento de la razón K_g/k_l (ver tablas III.4, III.5 y figuras III.9b, 9d) se debe a un aumento sustancial en la velocidad normal k_g , observándose también incrementos en los otros dos parámetros (ver tablas III.1, 2 y figuras III.9a y 9c). Posiblemente este comportamiento se deba a un efecto catalítico del vapor de agua sobre la fase anhidra, generando un aumento en el tamaño de los dominios de producto y como consecuencia el establecimiento de mayores canales o poros. Esto facilitará el escape de agua de la zona de reacción, dando cuenta del aumento de K_g que está estrechamente relacionado. Además la lógica deformación en la superficie, asociada con este cambio en la morfología del producto, incrementa las velocidades de nucleación k_n y de crecimiento superficial k_l .

En el estudio preliminar (capítulo II), el parámetro K_A presentaba un decrecimiento monótono con el aumento de la presión de vapor (ver fig II.10a y b). Esto contrasta con la estructura de mínimos y máximos locales observada en la

velocidad que controla el crecimiento normal del núcleo k_g , en el modelo propuesto. Esto se explica: considerando que el parámetro K_A de la ecuación de Avrami-Erofe'ev, representa algo mucho más complicado que una velocidad avance de la reacción, y en general será una función de estas.

Por otra parte, un efecto como el S-T está estrechamente relacionado (ver I.4.2) con el avance de la interfaz hidrato-anhidrato. El parámetro K_g en nuestro modelo es una medida directa de este avance.

El comportamiento de K_g a bajas presiones de vapor, hace también sospechar la presencia del efecto Smith-Topley en ese rango de presiones. Pero esto no puede ser debidamente probado a causa, de la dificultad de controlar exactamente la presión de vapor a muy bajos valores de esta, en el entorno de la muestra reactante. Dificultad que no se tiene a más altos valores de la presión.

Como es de esperar, este tipo de comportamiento no se observa en k_l el cual decrece monótonamente (ver fig III.11a y b), en la zona de bajas presiones, a medida que aumenta la presión de vapor. La razón k_l/k_n ($\propto \omega^2$) se mantiene aproximadamente constante, en la antedicha zona de presiones. La constancia de ω muestra que las velocidades de nucleación y crecimiento superficial, tienen igual dependencia de la presión de vapor. La poca variación de ω con la temperatura ($\omega(27^\circ\text{C}) \approx \omega(35^\circ\text{C})$) implica una diferencia pequeña entre las energías de activación del proceso de nucleación y crecimiento superficial.

Tabla III.4 Razones entre los parámetros ajustados por la ecuación (III.42) a la temperatura de 27° C.

presión de vapor (torr)	K_g/k_n	$\sigma h \delta_o k_l/k_n$	$K_g/(\sigma h \delta_o k_l)$
0.2	1.82 10^{-2}	1.37	1.33 10^{-2}
1.0	0.82 10^{-2}	1.35	0.63 10^{-2}
1.15	3.15 10^{-2}	1.37	2.32 10^{-2}
1.4	9.51 10^{-2}	1.38	6.88 10^{-2}
1.8	6.10 10^{-2}	1.35	4.6 10^{-2}
2.1	5.17 10^{-2}	1.38	4.6 10^{-2}
2.4	5.17 10^{-2}	1.38	3.7 10^{-2}
4.0	8.6 10^{-2}	1.35	6.4 10^{-2}
4.6	6.14 10^{-2}	1.32	4.6 10^{-2}
5.1	3.55 10^{-2}	1.35	3.0 10^{-2}
6.2	1.44 10^{-1}	1.265	1.1 10^{-1}
6.7	9.04 10^{-1}	1.69	5.3 10^{-1}
7.2	1.356 10^{-1}	1.52	6.25 10^{-1}
7.7	5.25 10^{-1}	1.50	3.5 10^{-1}
8.4	1.29 10^{-1}	1.39	9.45 10^{-2}
12.5	8.76 10^{-1}	2.65	5.86 10^{-1}

Tabla III.5 Razones entre los parámetros ajustados por la ecuación (III.42) a la temperatura de 35° C.

presión de vapor (torr)	K_g/k_n	$\sigma h \delta_o k_l/k_n$	$k_g/k_l^* \dagger$
0.0	2.11 10^{-2}	1.39	1.02 10^{-2}
0.2	6.89 10^{-2}	1.38	5.00 10^{-2}
1.0	3.10 10^{-2}	1.35	2.29 10^{-2}
1.6	2.12 10^{-2}	1.33	1.59 10^{-2}
2.1	7.63 10^{-2}	1.40	5.43 10^{-2}
2.4	1.16 10^{-1}	1.345	3.51 10^{-2}
3.0	1.09 10^{-1}	1.34	8.11 10^{-2}
4.4	1.42 10^{-1}	1.31	1.10 10^{-1}
5.0	2.82 10^{-2}	1.27	2.22 10^{-2}
5.4	6.02 10^{-2}	1.35	4.43 10^{-2}
6.0	8.04 10^{-2}	1.33	6.03 10^{-2}
7.2	2.234 10^{-2}	1.28	1.75 10^{-2}
9.0	5.14	2.58	1.98
10.5	2.61	2.64	0.98
13.2	2.12 10^{-1}	1.08	1.96 10^{-1}

† por razones de simplicidad definimos: $k_l^* = \sigma h \delta_o k_l$

Tabla III.6 Tabla comparativa entre los valores de los parámetros K_A y n de la ecuación I.3 y los ajustados por la ecuación III.43.- a la temperatura de 27°C.

presión de vapor (torr)	K_A	n	$K_G \times 10^2$	ω	$k_l^{*\dagger}$	k_n
0.2	0.0856	1.15	2.33	1.88	1.75	1.279
1.0	0.0452	1.14	1.25	1.83	1.59	1.17
1.4	0.0585	1.17	2.06	1.91	0.30	0.217
1.8	0.0460	1.24	1.51	1.89	0.34	0.247
2.1	0.0440	1.01	1.33	1.91	0.370	0.267
4.0	0.0190	1.26	0.79	1.82	0.123	0.091
4.6	0.0203	1.56	0.73	1.76	0.16	0.120
5.1	0.0210	1.31	0.63	1.83	0.242	0.179
6.2	0.0360	1.64	0.63	1.60	0.057	0.045
6.7	0.0125	1.88	1.164	2.88	0.022	0.013
7.2	0.0107	2.07	1.376	2.34	0.022	0.010
7.7	0.0208	1.63	0.767	2.26	0.022	0.015
8.4	0.0033	1.51	0.2089	1.95	0.022	0.016
12.5	0.0027	1.72	0.234	2.65	0.004	0.003
12.8	0.0006	1.27				

Las energías de activación calculadas para el parámetro k_G , en la región de baja actividad de vapor de agua ($a_{H_2O} = 0.06$), presentan un buen acuerdo con las calculadas en función de K_A en el capítulo anterior. Lo que condice con que el paso controlante de la reacción a bajas presiones de vapor es el avance de la interfaz hacia el interior del sólido, como fue predicho en el capítulo anterior.

$(a_{H_2O} = 0.06) \quad E^\ddagger(k_G) = 72 \text{ KJ/mol} \quad A = 8.7 \cdot 10^8 \text{ seg}^{-1}$
$(a_{H_2O} = 0.18) \quad E^\ddagger(k_G) = 132 \text{ KJ/mol} \quad A = 1.7 \cdot 10^{10} \text{ seg}^{-1}$

Hay una esperable coincidencia entre la energía de activación calculada en el apartado II.2.3.1, confirmando la

suposición del mecanismo (ecuación II.3) como el de un avance de interfaz, para el ajuste de la observación anisotérmica.

Referencias del Capítulo III.

- 50 trabajo de Avrami Ref.5 de la introducción.
- 51 A. Smith and Fletcher, Can. J. Chem. 57, 1304 (1979)
- 52 S. Fletcher, Electrochimica Acta 28,7 917 (1983)
- 53 "Handbook of Mathematical Function" Milton Abramowitz and Irene A. Stegun editores, Dover Publications, Inc. New York (1972).
- 54 R. W. Hutchinson, S. Kleinberg y F. P. Stein, J. Phys. Chem., 77, (1973), 870.

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 de los perfiles α/t , con grado variable en el caracter sigmoideo.

7.- Las curvas α/t para monocristales grandes son lineales. Esto debe ser considerado como el caso limite 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 $11\text{-AUD.2H}_2\text{O}$, 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 rápido en la dirección 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 numérica. 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.

Apendice.DESARROLLO DE UN PROGRAMA DE AJUSTE NO LINEAL DE LA ECUACION DE AVRAMI POR METODOS ROBUSTOS.Introduccion.

El proposito de cualquier estudio cinético es obtener información concerniente al mecanismo de reacción, a través de la comparación de una serie de medidas de la cinética del proceso, (entiéndase la curva de progreso de la reacción), con modelos teóricos derivados de la aplicación las leyes topocinéticas (ver Capítulo I).

Un método muy extendido, para un análisis preliminar de la ley cinética seguida por el proceso es el de un ajuste de los datos experimentales a través de la ecuación de Avrami-Erofe'ev ⁵⁵:

$$(1-\alpha(t)) = \exp(-k_n t)^n \quad [A.1]$$

En la literatura sobre el tema se pueden encontrar tabulados valores de los parámetros n de la ecuación [A.1], para un amplio rango de leyes cinéticas; ejemplo: n entre 0.53-0.58, para aquellas cinéticas controladas por difusión, 1.08 o 1.04 para geometrías de contracción de área y volumen

respectivamente, etc.

La disponibilidad de computadoras electrónicas rápidas facilitó la utilización de técnicas matemáticas en la interpretación de los resultados experimentales. La técnica estadística comunmente usada es la de ajuste por cuadrados mínimos (CM). Implícita en esta se encuentra la suposición de una distribución independiente y normal de errores en las observaciones. El ajuste por CM puede ser usado aun en situaciones en donde la varianza de los errores no es constante; sin embargo, los valores experimentales deben ser pesados convenientemente, de manera que las observaciones así modificadas tengan varianza uniforme. Cuando la suposición de normalidad es violada, Comparado con este problema, la suposición de normalidad implícita en el método no ha recibido mayor atención. Cuando la suposición de normalidad es violada, la performance de un estimador por CM. es pobre. Para estos casos es conveniente la utilización de métodos robustos (MR) de ajuste.-

Un estimador se dice "robusto" cuando es relativamente insensible a apartamientos moderados de las suposiciones básicas del método de CM., pero aun manteniendo un comportamiento razonablemente eficiente cuando dichas suposiciones son ciertas.-

Además de brindar protección contra las distribuciones no normales de errores, los MR son resistentes a la presencia de datos erróneos. Como se discute en la referencia,⁵⁶

descartar los datos erróneos no provee la suficiente protección contra las distribuciones no normales de errores, no justificándose la utilización automática de CM en los ajustes de datos experimentales.-

Además de estas consideraciones, suele utilizarse, en la regresión de la ecuación [A.1], un método de ajuste por CM, que requiere llevar previamente a la misma a la forma lineal [A.2] a través de una doble logaritmación.

$$\ln(-\ln(1-\alpha(t))) = \ln k + n \ln t \quad [A.2]$$

De la aplicación de elementos de la teoría de las probabilidades surge que siendo $Y(\alpha) = \ln(-\ln(1-\alpha))$ función de la variable aleatoria α , supuestamente distribuida normalmente, la distribución de $Y(\alpha)$ es no gaussiana.-

La linealización de la ecuación [A.1], impide la utilización de ajustes lineales por CM y vuelve conveniente el ajuste no lineal de [A.1].

Teoría:

Se define como modelos lineales, aquellos en los cuales hay una relación lineal entre las funciones aleatorias $Y(X)$ y los parámetros del modelo, aunque no necesariamente con las variables independientes X . El siguiente es un claro ejemplo de una forma no linealizable:

$$Y(X) = a + b X + c \exp(X) \dots$$

siendo un ejemplo de modelo lineal:

$$Y(X) = a \exp(- b X)$$

En el caso de modelos lineales de la forma:

$$\bar{Y}(X) = \bar{a} X + \bar{\varepsilon}, \quad [A.3]$$

donde $\bar{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ es un vector n-dimensional de observaciones, $\bar{a} = (a_1, a_2, \dots, a_p)$, un vector p-dimensional de parámetros desconocidos, X una matriz de n x p de constantes conocidas y $\bar{\varepsilon}$ un vector n-dimensional de errores en las observaciones. En una notación matricial, la estimación por CM de los parámetros \bar{a} resultante del ajuste es:

$$\bar{a} = (X'X)^{-1} X'\bar{Y}, \quad [A.3]$$

la prima denota transposición. La matriz de covarianza estará dada por:

$$C = \sigma^2 (X'X)^{-1}, \quad [A.4]$$

conteniendo C la varianza (terminos diagonales) y la covarianza (terminos no diagonales) de los parámetros estimados mediante [A.3].-

En el desarrollo de este programa, se utilizó una técnica desarrollada por Beaton y Tukey⁵⁷ que consta, a grandes rasgos, en una aplicación iterada de CM pesados; los pesos en cada iteración son determinados por los mismos datos.-

En cada iteración el vector de parametros \bar{a} es estimado mediante:

$$\bar{a} = (X'W X)^{-1} X' W Y, \quad [A.5]$$

donde W es una matriz diagonal con los pesos calculados con la función de pesos de Tukey w_i . La función peso w_i se calcula en cada iteración mediante la siguiente expresión:

$$w_i = \begin{cases} (1 - (1 - (r_i/K S)))^2 & \text{para } |r_i| < KS \\ 0 & \text{para } |r_i| > KS \end{cases} \quad [A.5]$$

En [A.5] r_i son los residuos de la regresión, K es una constante de sintonia y S es un factor de escala. Se utiliza como S comunmente, la media del valor absoluto de los residuos (r_i). La expresión [A.5] muestra que la constante de sintonia K controla cuán duramente serán tratadas las

observaciones que se aparten sensiblemente del valor estimado por el ajuste. Un valor pequeño de K dá a observaciones con gran apartamiento del valor estimado por el ajuste de dichas observaciones un menor peso, haciendo a la regresión más insensible a dichas observaciones. Por ejemplo, para $K = 6$, siendo $S = 0.67\sigma$, la regresión ignora aquellas observaciones que se aparten más de cuatro veces del valor estimado.

Después de cada iteración, se computan nuevos pesos y se usa la ecuación [A.4] para una nueva estimación, continuando el proceso hasta que el cambio en los parámetros satisface un criterio de convergencia prefijado.-

La matriz de covarianza se computa de la forma usual; solo que ahora σ estará dado por:

$$S_{bk}^2 = \frac{n^2/(n-p) \sum_i [r_i \omega_i]^2}{\left\{ \sum_i \omega_i^{1/2} \left[1 - 5(r_i/kS)^2 \right] \right\}^2} \quad \text{[A.6]}$$

El Tratamiento descrito puede generalizarse para modelos no lineales. Un ejemplo de tales modelos es la relación:

$$\bar{Y} = F(X, \bar{\alpha}) \quad \text{[A.7]}$$

la misma puede ser linealizada realizando una expansión en serie del taylor de los parámetros $\bar{\alpha}$ y considerando solo

el término lineal.⁵⁸ -

Descripción del programa

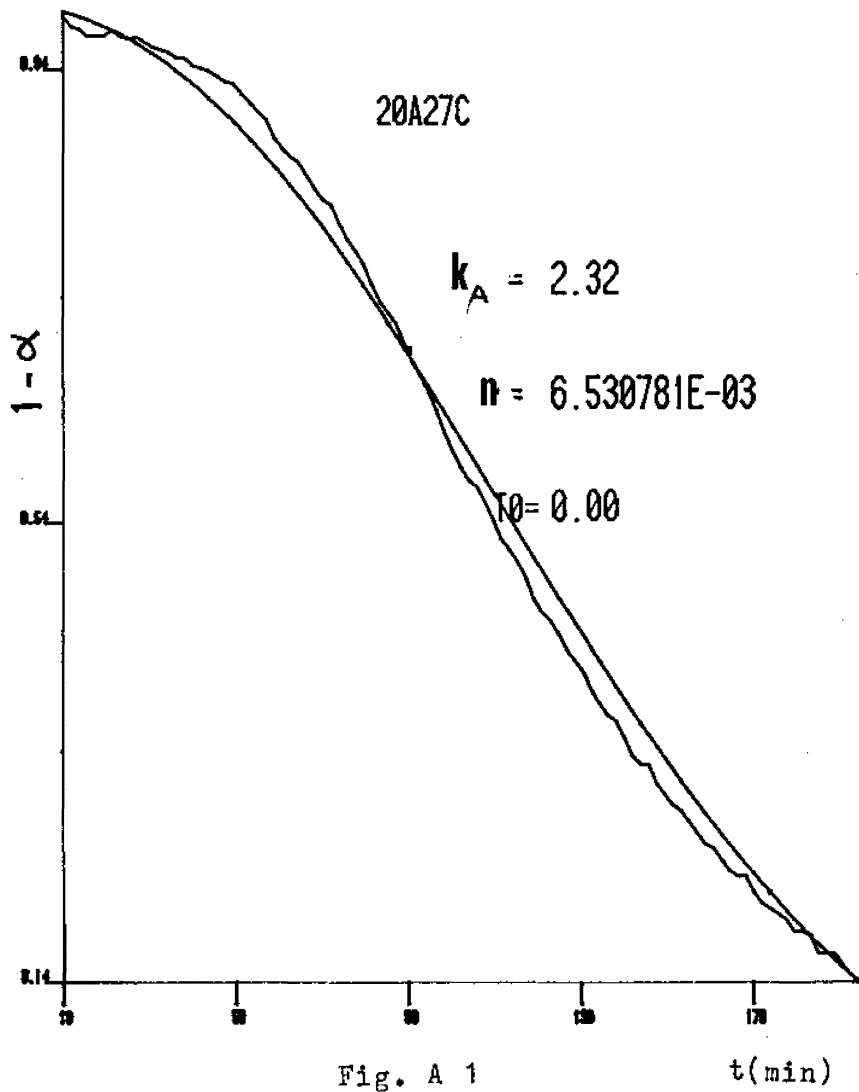
El programa implementado usa como forma de ajuste, la minimización de una función $F(\underline{x})$, donde \underline{x} representa al vector de parámetros n , k_n y t_0 dados por la siguiente expresión:

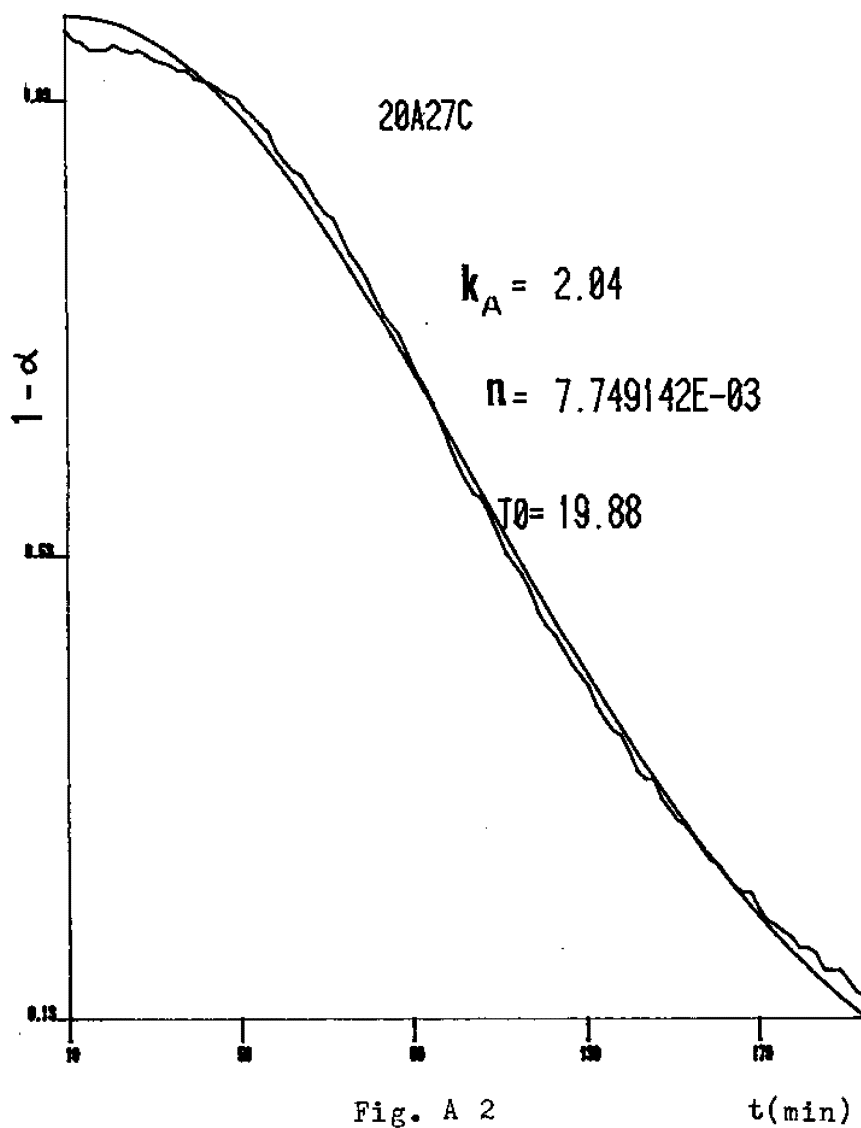
$$F(\underline{x}) = \sum_i (y_i - f(\underline{x}, t))^2 \quad [A.8]$$

En nuestro caso, $f(\underline{x}, t)$ es la ecuación [A.1]. El proceso de minimización de la función [A.8] se realiza utilizando un método modificado de Marquadt. En este método es necesaria una primera estimación de los parámetros; esto se consigue a través de un primer ajuste lineal de [A.2]. Se obtiene una primera estimación de t_0 , por prueba y error, buscando el t_0 de mejor ajuste.

Este programa se implemento en FORTRAN-VAX en las facilidades de computo del Dpto de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP.

Las figuras siguientes muestran las mejoras del ajuste obtenido por el método anteriormente descripto. La figura A.1 muestra un ajuste de los datos experimentales con un modelo linealizado (ec. A.2), la siguiente figura (A.2) muestra los mismos datos con el ajuste robusto implementado. La comparación de ambas permite observar la importante mejora que brinda el método descripto.



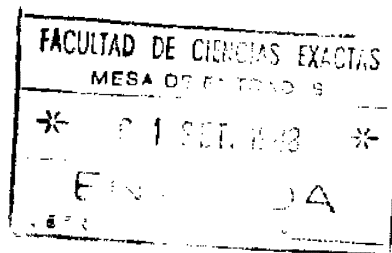


55 Referencia 5 en la introducción

56 Comparison of Conventional and Robust Regression in Analysis Of Chemical Data. G.R. Philips & E.M. Eyring; Anal. Chem. 55 (1983) 1134-1138.

57 A.E. Beaton y J.W Tukey, Technometric 16 (1974) 147.

58 "Statistical and Computational Methods in Data Analysis", S. Brandt; North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1970).



Mario A. Bianchet
Mario A. Bianchet