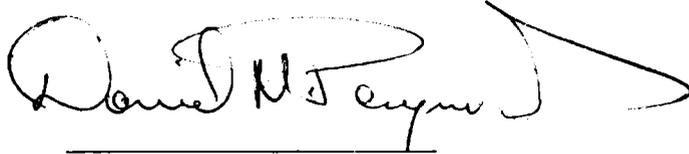


**ESTUDIO DE LA REACCION DE CLORACION DE LA
CIRCONIA EN PRESENCIA DE CARBONO. DESARROLLO
DE UN SISTEMA TERMOGRAVIMETRICO ESPECIALMENTE
ADECUADO PARA EL ESTUDIO CINETICO DE
REACCIONES DE CLORACION DE OXIDOS.**

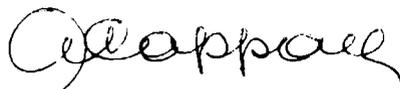
Tesis realizada en el Centro Atómico Bariloche
e INVAP SE y presentada ante la Facultad de
Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de
La Plata.



Dr. T. Buch
Director de Tesis



Lcdo. D. M. Pasquevich
Doctorando



Asesor Científico

: Dr. A. Capparelli.

San Carlos de Bariloche

Setiembre 1990

Nº 854

autor

73193

73633

A mis padres.

CARATULA

LIC. PASQUEVICH



Julio
1990

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que, de una manera u otra, contribuyeron a la realización de este Trabajo de Tesis.

A quienes han contribuido al desarrollo científico de este trabajo, a los que compartieron y colaboraron en las actividades diarias y a quienes me han brindado su amistad y aliento a lo largo de estos años.

En esta etapa de mi formación científica he recibido la experiencia y la colaboración de distintos investigadores. Quiero agradecer a :

Dr. A. Caneiro, porque sin él no hubiera sido posible el diseño del Sistema Termogravimétrico y porque su generoso interés no finalizó con el desarrollo del sistema experimental. Verdaderamente entusiasmado con los resultados alcanzados participó ampliamente en la discusión de los mismos, dedicando gran parte de su tiempo y brindando su experiencia en la realización de nuevos experimentos.

Dr. T. Buch, por las útiles discusiones y por el apoyo y confianza brindados.

Dr. A. Capparelli, porque siempre estuvo atento a mis inquietudes y porque, a pesar de la distancia, mantuvo un constante interés en el trabajo, brindando útiles consejos.

Dr. F. Lovey, porque gracias a él fue posible realizar el estudio de transformación de fase de la circonia y por la colaboración prestada.

Dr. V. T. Amorebieta, porque con él fue posible realizar el estudio por espectrometría de masa de haz modulado, por las útiles discusiones y por su constante interés.

Dr. J. P. Abriata por sus valiosos consejos, y por la confianza e interés mostrados.

Dr. A. Fernández Guillermet, Dr. J. L. Spino, Dr. Castellano, Dr. Thomas, porque estos profesionales me brindaron, en distintos momentos, sus conocimientos y consejos que me permitieron lograr importantes avances en la comprensión del sistema bajo estudio.

A mis compañeros de trabajo, Lcdo J. Andrade, Lcdo D. Serafini y Lcda P. Satti porque colaboraron sugiriendo experimentos, discutiendo resultados y brindandome su sincera amistad.

A J. Andrade quiero agradecerle también la dedicación y el tiempo brindado a la compaginación de este trabajo.

Quiero agradecer también al personal técnico del CAB e INVAP SE y en particular al grupo de técnicos de la División Metalurgia.

El apoyo brindado por este personal fue sumamente

importante en la realización de este Trabajo de Tesis. Especialmente quiero agradecer a "Cacho" Cottaro por su inestimable ayuda en la fabricación y montaje del sistema experimental y por los dibujos y fotografías que forman parte de esta tesis. También quiero agradecer aquí a Mirta Rangone por los dibujos y Alejandro Meerapfel por las fotografías de TEM, y al resto del personal científico y técnico del Departamento de Investigación Aplicada y de la División Metales, al personal encargado de las secciones : biblioteca; publicaciones; compras; etc., que colaboraron en este trabajo.

Mi agradecimiento se extiende también a los responsables de los organismos, sin cuya autorización y apoyo no hubiera sido posible este trabajo.

Agradezco a :

Dr. Conrado Varotto, Gerente General y Técnico de la empresa INVAP SE.

La empresa INVAP S.E propuso el tema de tesis; puso a disposición personal e instalaciones para la compra y fabricación de elementos utilizados en el armado del equipo experimental; y brindó ayuda económica para viajes y estadías en distintas ciudades del País.

Dr Bisogni -director del Centro Atómico Bariloche hasta 1986- y al Dr. López Dávalos -Director actual-.

El Centro Atómico Bariloche prestó sus instalaciones, su infraestructura de apoyo a la investigación científica y sus equipos para la realización de este trabajo. Me brindó también un ambiente académico adecuado que me permitió mantener útiles discusiones con distintos profesores e investigadores.

Dr. A. Colussi, Responsable del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

En el Departamento de Química realicé las mediciones por espectrometría de masa de haz modulado.

Quiero agradecer también a mi familia por su constante apoyo y confianza. Especialmente quiero agradecer a Claudia, mi querida esposa, que además de brindarme su paciencia y amor, supo entender mis habituales trasnochadas en el laboratorio.

PREFACIO

El circonio es un metal irremplazable en la industria nuclear a causa de su baja sección eficaz de captura neutrónica y a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas. Se lo utiliza en la fabricación de la aleación conocida con el nombre de Zircaloy; la cual consiste principalmente de Zr (más del 98 %) con pequeñas cantidades de Fe (0,12 %), Sn (1,5 %) y Cr (0,1 %) y en ciertos casos Ni (0,05 %). La aleación se utiliza para la fabricación de las "vainas" que contienen el combustible de los reactores : el óxido de uranio.

La Comisión Nacional de Energía Atómica desarrolló, en el contexto del Plan Nuclear, la tecnología necesaria para la producción industrial de circonio. La empresa INVAP SE participó también activamente en distintas etapas del proceso. Este comprende desde la concentración del mineral hasta la fabricación de los electrodos utilizados en la fundición de las mezclas de Zr puro con los otros metales. La separación del metal a partir del mineral se realiza a través de la formación del tetracloruro de circonio; el cual se obtiene por reacción del cloro con el óxido o con el silicato, en presencia de carbono. A partir del $ZrCl_4$ y por reducción con Mg y posterior eliminación del $MgCl_2$ (proceso Kroll) se obtiene el circonio metálico.

La fabricación de la "esponja de circonio" (circonio metálico tal como se obtiene por aplicación del proceso Kroll) comenzó a realizarse en 1980 en el Centro Atómico Bariloche con la intervención de profesionales y técnicos de CNEA e INVAP SE.

En 1984 la empresa INVAP SE me propuso realizar un trabajo de investigación académica bajo la dirección del Dr. T. Buch, en el área de las reacciones de cloración de óxidos metálicos; y en particular en la cloración del óxido de circonio. La empresa comprometió su apoyo financiero para la realización del trabajo. El Dr. Buch había participado en el desarrollo de la planta piloto utilizada en la producción de esponja de circonio; siendo el autor de una patente que introducía importantes modificaciones en el tratamiento inicial del sólido a clorar.

La Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata accedió a que este trabajo pudiera ser presentado como Tesis Doctoral; el Dr A. Capparelli fue nombrado asesor científico de este trabajo. El CONICET otorgó las Becas de Iniciación, Perfeccionamiento y Formación Superior. El Centro Atómico Bariloche facilitó sus instalaciones e infraestructura.

El diseño y construcción del sistema experimental formaba parte del trabajo que debía desarrollar. El Dr T. Buch propuso en aquel momento al Dr A. Caneiro, quien contaba con amplia experiencia en el desarrollo de sistemas experimentales, la posibilidad de desarrollar bajo su dirección un sistema termogravimétrico de alta sensibilidad; adecuado para el estudio de reacciones de cloración. El Dr Caneiro era responsable en ese momento del Laboratorio de Termodinámica de la División Metalurgia del Departamento de Investigación Aplicada del Centro Atómico Bariloche. En esa función había sido responsable de la construcción de un sistema experimental original, basado en una

electrobalanza y en un sistema electroquímico de control y medición de presiones parciales de oxígeno; útil para el estudio de propiedades termodinámicas de óxidos.

A mediados de 1985 comencé a trabajar bajo la dirección del Dr. Caneiro y hacia fines de 1986 se realizaron las primeras cloraciones. Durante ese período fue construido el sistema experimental; adecuado para el estudio cinético de reacciones de cloración de óxidos; basado en una electrobalanza Cahn 2000 acoplada a una línea de gases y a un sistema de adquisición de datos. El diseño, montaje, calibración y primeras mediciones las realicé bajo la atenta y desinteresada dirección del Dr. Caneiro.

La infraestructura experimental del Centro Atómico me permitió acceder al empleo de otras técnicas de estudio, tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

También realicé mediciones, utilizando la espectrometría de masas de haz modulado, en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Estas actividades contaron con la aprobación del Dr. A. Colussi y fueron realizadas junto al Dr. V. Amorebieta.

INTRODUCCION

El objetivo de este Trabajo de Tesis fué desarrollar un Sistema Termogravimétrico, adecuado para el estudio de reacciones de cloración, y aplicarlo al estudio de la cinética de la reacción de Cl_2 con C y ZrO_2 ; reacción que conduce a la formación de ZrCl_4 ; producto de interés en la industria nuclear.

Este Trabajo de Tesis fué desarrollado en el Centro Atómico Bariloche, con el apoyo financiero de la empresa INVAP SE.

El diseño, construcción y calibración del Sistema Termogravimétrico, construido sobre la base de una electrobalanza Cahn 2000, fue una parte muy importante de la Tesis.

En la construcción del Sistema Termogravimétrico se realizó : el diseño; el montaje propiamente dicho; la calibración, con vistas a aplicarlo al estudio cinético de la reacción a estudiar y el acoplamiento con un sistema de adquisición de datos. En este aspecto, las calibraciones y su aplicación a estudios de cinética química significaron una contribución original a las técnicas termogravimétricas.

Sobre este Sistema Experimental y sobre las calibraciones necesarias para realizar estudios cinéticos fue realizada una publicación (Thermochim. Acta 156 (1989) 275).

La firma Cahn Instruments, Inc, que asigna premios

internacionales a aquellos autores que realicen contribuciones a las técnicas termogravimétricas utilizando sus electrobalanzas, ha remitido recientemente esta publicación a un comité especializado (Cahn Award Committee) para su consideración.

La cloración de óxidos metálicos en presencia de carbono se conoce con el nombre de reacciones de carbocloración y se aplica fundamentalmente a la obtención industrial de los cloruros de titanio y circonio.

Una característica del sistema de reacción propuesto para este estudio, es la escasa información bibliográfica sobre el mismo, o sobre sistemas similares. Esta escasa información previa hizo necesario la realización del estudio de los sistemas de interacción parciales : $\text{Cl}_2\text{-C}$ y $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2$.

La interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ se estudió por termogravimetría. Se realizó también mediciones complementarias por espectrometría de masa de haz modulado. Por otra parte, el sistema $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2$ fue estudiado, fundamentalmente, por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión.

Una vez realizados los estudios mencionados se estuvo en condiciones de iniciar el estudio de la reacción de carbocloración, que involucra a ambas interacciones parciales, además de la reacción química misma.

Los resultados obtenidos en estos estudios permitieron proponer un mecanismo para la metaestabilidad de la fase tetragonal de la circonia y un mecanismo para la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$; pusieron en evidencia que la carbocloración de circonia ocurre por dos mecanismos de reacción diferentes y permitieron proponer un mecanismo de reacción para cada una de las etapas de reacción.

Como parte de este Trabajo de Tesis se realizó :

Publicaciones :

- Structural and Microstructural Changes in Zirconia in Dilute Chlorine Atmosphere.
D. M. Pasquevich, F. Lovey y A. Caneiro.
J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1664.

- A Thermogravimetric Analyser for Corrosive Atmospheres and its Application to the Chlorination of ZrO_2 -C Mixtures.
D. M. Pasquevich and A. Caneiro.
Thermochim. Acta, 156 (1989) 275

- Mass Effects on the Surface Reaction of Chlorine with Carbon.
D. M. Pasquevich
Thermochim. Acta, aceptado para su publicación.

- Mass Spectrometric Study of Volatile Products During the Carbochlorination of Zirconia.
D. M. Pasquevich and V. T. Amorebieta
A ser enviado al J. Less Common Metals.

- Role of carbon in carbochlorination of refractory oxides
D. M. Pasquevich, J. Andrade and A. Caneiro.
A ser enviado al J. Mater. Sci.

Patente Industrial :

- Procedimiento para aumentar la velocidad de conversión de óxido de circonio en cloruro de circonio y disposición para llevarlo a cabo.

N^o de Acta : 317.543

D. M. Pasquevich

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1	REACCIONES DE CLORACION.	1.
1.1.1	Importancia industrial.	1.
1.1.2	Reacciones de Carbocloración. Generalidades.	2.
1.1.3.	Carbocloración de circonia.	3.
1.1.4.	Compuestos del circonio.	6.
1.2	TECNICAS DE ESTUDIO EN REACCIONES SOLIDO-GAS.	8.
1.2.1	Preparación de la muestra.	8.
1.2.2	Técnicas de medición.	9.
1.2.3	Caracterización de la estructura del sólido.	9.

CAPITULO II

DESARROLLO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1	INTRODUCCION	10.
2.1.1	Termogravimetría en atmósfera controlada.	10.
2.1.2	Características de la electrobalanza utilizada.	13.
2.2	TERMOGRAVIMETRIA	14.
2.2.1	Factores y fuentes de error que afectan las mediciones termogravimétricas.	14.
2.2.2	Fuentes de error en termogravimetría.	15.
2.2.3	Factores que afectan las curvas	

	termogravimétricas.	21.
2.3	SISTEMA EXPERIMENTAL.	23.
2.3.1	Descripción del sistema termogravimétrico.	23.
2.3.2	Control de atmósfera.	28.
2.3.3	Sistema de adquisición de datos.	33.
2.4	CORRECCIONES	33.
2.4.1	Introducción.	34.
2.4.2	Corrección por efecto de Arquímedes.	36.
2.4.3.	Correcciones por empuje de Arquímedes y efectos de flujo.	38.
2.4.4	Propagación de errores.	43.
2.5	CONCLUSIONES	44.

CAPITULO III

INTERACCION CLORO-OXIDO DE CIRCONIO

3.1	INTRODUCCION.	48.
3.2	ANTECEDENTES SOBRE LA TRANSFORMACION DE FASE.	50.
3.2.1	Existencia de la fase tetragonal a baja temperatura.	50.
3.2.2	Hipótesis sobre la metaestabilidad de la fase tetragonal.	52.
3.3	MEDICIONES Y CARACTERIZACIONES DE LA TRANSFORMACION DE FASE TETRAGONAL-MONOCLINICA EN ATMOSFERA DE CLORO.	54.

3.3.1	Técnicas de estudio utilizadas.	54.
3.3.2	Características del óxido de circonio utilizado.	56.
3.3.3	Transformación de fase en distintas atmósferas.	60.
3.3.4	Efecto de disgregación.	66.
3.3.5	Rol del cloro en la transición de fase.	68.
3.4	TRANSICION DE FASE DURANTE LA REACCION QUIMICA	72.
3.5	CONCLUSIONES	

CAPITULO IV

ESPECTROMETRIA DE MASA

4.1	INTRODUCCION	79.
4.1.1	Objetivo.	79.
4.1.2	Elección de la Técnica.	81.
4.2	ESPECTROMETRIA DE MASA DE HAZ MODULADO	81.
4.2.1	Características.	82.
4.2.2	Haz Molecular	82.
4.2.3	Modulación	83.
4.2.4	Espectrometría de Fase	84.
4.3	DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS.	88.
4.3.1	Fundamento.	88.
4.3.2	Diseño Experimental-Carbocloración de Circonia.	89.
4.3.3	Diseño Experimental-Interacción Cl ₂ -C.	91.

4.3.4	Reactivos.	91.
4.4	MEDICIONES - CARBOCLORACION DE CIRCONIA.	92.
4.4.1	Procedimiento.	92.
4.4.2	Formación de HCl.	92.
4.4.3	Determinación de los Productos de Reacción.	93.
4.4.4	Agregado de CO al sistema de reacción.	98.
4.5	MEDICIONES - INTERACCION CLORO-CARBONO.	99.
4.5.1	Procedimiento.	99.
4.5.2	Interacción Cl ₂ -C.	100.
4.6	DISCUSION	101.
4.6.1	Introducción	101.
4.6.2	Rol del CO durante la carbocloración.	101.
4.6.3	Reacción de Boudouard	103.
4.6.4	Mecanismo por Fosgeno.	105.
4.6.5	Intermediarios Probables. Radicales Cloro.	106.
4.6.6	Origen del CO y CO ₂ . Reacción C-O ₂	108.
4.6.7	Evolución Temporal.	110.
4.6.8	Origen del HCl.	111.
4.7	CONCLUSIONES	112.

CAPITULO V

INTERACCION CLORO-CARBONO

5.1	INTRODUCCION	114.
-----	--------------	------

5.1.1	Interacción cloro-carbono.	114.
5.1.2	Grado de limpieza de la superficie del carbono	115.
5.2	EXPERIMENTAL	116.
5.2.1	Preparación del carbono.	116.
5.2.2	Características del carbono.	116.
5.2.3	Procedimiento Experimental.	117.
5.3	MEDICIONES	118.
5.3.1	Efecto de la masa.	118.
5.3.2	Efecto de la temperatura y de la presión parcial de cloro.	121.
5.4	DISCUSION	124.
5.4.1	Transferencia de masa entre el gas y la muestra.	124.
5.4.2	Análisis de los resultados.	127.
5.4.3	Isotermas.	128.
5.4.4	Análisis cinético.	132.
5.4.5	Mecanismo de reacción.	137.
5.5	CONCLUSIONES	151.

CAPITULO VI

CARBOCLORACION DE LA CIRCONIA

6.1	INTRODUCCION.	153.
-----	---------------	------

6.2	REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE LAS REACCIONES SOLIDO-GAS.	153.
6.2.1	Ecuación General.	153.
6.2.2	Modelos de Reacción.	154.
6.3	FUNDAMENTO DE LOS EXPERIMENTOS. MEDICIONES PRELIMINARES.	157.
6.3.1	Procedimiento Experimental.	157.
6.3.2	Estequiometria de la carbocloración.	159.
6.3.3	Porcentaje del Carbono.	160.
6.3.4	Preparación de muestras. Dificultades asociadas.	161.
6.3.5	Efecto del porcentaje de C sobre la velocidad de reacción.	163.
6.3.6	Determinación del intervalo de temperaturas de reacción.	166.
6.3.7	Transferencia de Masa.	168.
6.4	MEDICION DE LA VELOCIDAD DE REACCION.	170.
6.4.1	Efecto de la temperatura y de la presión parcial.	170.
6.4.2	Modelo de la evolución del sólido.	176.
6.4.3	Conclusiones del modelo aplicado.	179.
6.5	CONCLUSIONES	180.

SEGUNDA PARTE

(Estudio de la Etapa Rápida)

6.6	INTRODUCCION	182.
6.6.1	Mediciones de las cambios de masa durante los	

	primeros 5 minutos de reacción.	184.
6.6.2	Efecto del caudal de gas y del grado de mezcla sobre la velocidad de reacción.	189.
6.6.3	Efecto de la cantidad de muestra sobre la velocidad de reacción.	191.
6.6.4	Efecto de la presión parcial de Cl ₂ .	196.
6.6.5	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.	198.
6.7	INTERACCION CLORO-CARBONO Y SU EFECTO SOBRE LA ETAPA RAPIDA.	205.
6.7.1	Balance de masa.	205.
6.7.2	Correcciones por la ganancia de masa del carbono.	208.
6.7.3	Correcciones a temperatura constante.	210.
6.7.4	Correcciones a diferentes temperaturas.	211.
6.7.5	Etapa rápida controlada por la difusión en poros.	215.
6.8	CONCLUSIONES	219.

CAPITULO VII

7.1	INTRODUCCION	221.
7.2	INTERMEDIARIOS DE REACCION.	221.
7.2.1	Efecto de la cantidad de muestra.	221.
7.2.2	Atomos de cloro.	222.
7.2.3	Cloruro de Hidrógeno.	225.
7.3	EXPERIMENTOS DE CARACTERIZACION DE LA ETAPA RAPIDA.	227.

7.3.1	Caracterización general.	227.
7.3.2	Rol de los productos.	233.
7.3.3	Carbocloración de muestras preparadas con carbono que ha sido previamente clorado.	236.
7.4	OBSERVACIONES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	239.
7.4.1	Cambios estructurales durante la etapa rápida.	246.
7.4.2	Cambios estructurales durante la etapa lenta.	249.
7.5	DISCUSION DEL MECANISMO DE REACCION DE LA ETAPA RAPIDA.	249.
7.5.1	Atomos de Cloro.	249.
7.5.2	Intermediario de reacción : HCl	249.
7.6	CONSIDERACIONES SOBRE LA ETAPA LENTA	264.
7.7	CONCLUSIONES	265.
	RESUMEN FINAL	267.
	CONCLUSIONES	270.
	BIBLIOGRAFIA	272.

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.1 REACCIONES DE CLORACION

1.1.1 Importancia industrial.

Las reacciones de cloración de óxidos metálicos son importantes en la producción comercial de distintos metales. Oxidos minerales como circonia (ZrO_2) y titania (TiO_2) pueden ser convertidos a metal en un proceso que transcurre en tres etapas. En la primer etapa, a temperaturas entre $750^{\circ}C$ y $950^{\circ}C$, el óxido reacciona con Cl_2 , en presencia de carbono, para formar el respectivo cloruro metálico. En la segunda etapa se obtiene el metal por reducción del cloruro utilizando magnesio; según el proceso Kroll [1]. En la última etapa la esponja metálica se purifica por una destilación en vacío a alta temperatura.

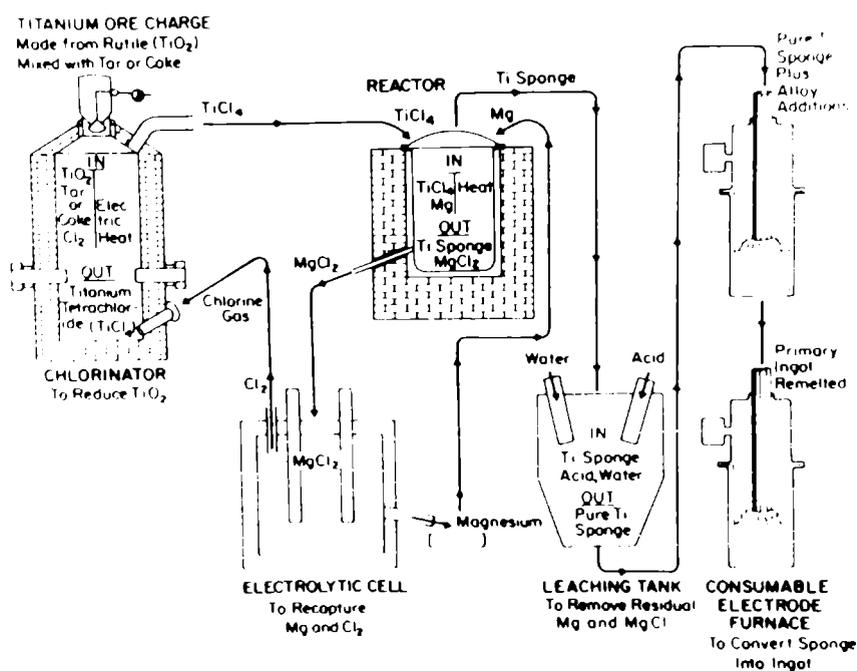


Fig. 1.1 Esquema del proceso industrial utilizado en la producción de esponja de titanio [2]

En la fig. 1.1 se ha diagramado el proceso industrial utilizado en la producción de titanio metálico a partir de rutilo [2].

En la etapa de cloración se aprovecha la volatilidad de los cloruros metálicos para separarlos del mineral. El amplio rango de los puntos de ebullición permite separar luego el cloruro metálico de las impurezas metálicas también cloradas.

Se han investigado distintos agentes clorantes. Sustancias como fosgeno (Cl_2CO) [3,4], cloruro de etileno (C_2Cl_4) [5], tetracloruro de carbono (CCl_4) [4,6-8] y mezclas Cl_2 -CO [9-13] son efectivas en la formación del cloruro metálico. No obstante ninguno de estos reactivos es utilizado en los procesos industriales. Por una cuestión de costos se utiliza C como reductor y Cl_2 como agente clorante. La reacción se conoce con el nombre de "reacción de carbocloración".

1.1.2 Reacciones de Carbocloración. Generalidades

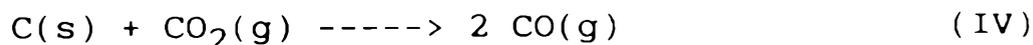
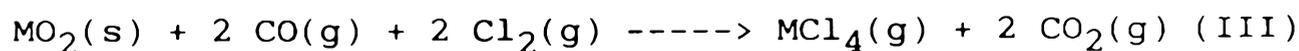
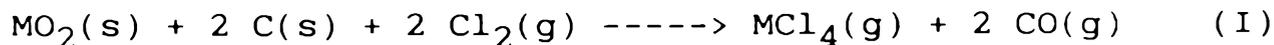
En la literatura se encuentran muy pocos estudios sobre las reacciones de cloración de óxidos metálicos en presencia de C. Estas son reacciones sumamente complejas en las que intervienen dos sólidos y un gas. Hasta la fecha no se dispone de un modelo de reacción. Se conoce por otra parte que la carbocloración no procede a través de un estado intermedio de reducción del óxido por el C; al menos a temperaturas inferiores a 1000°C [14,15]. La mayoría de los autores coinciden en que la reacción debe transcurrir por intermediarios gaseosos; se han

sugerido especies tales como fosgeno [15,16], radicales libres [16] y oxiclорuros [17]. Sin embargo, no se ha publicado evidencias experimentales sobre la naturaleza química del intermediario.

Bergholm [18] y posteriormente Barin y Schuler [16] demostraron claramente que el contacto entre los reactivos sólidos no es necesario para alcanzar la cloración del TiO_2 en presencia de C.

Se ha publicado también que durante la producción de los cloruros metálicos, en las reacciones de carbocloración, se origina CO y CO_2 [14,15,18].

Las reacciones principales que pueden ocurrir durante las carbocloraciones son :



donde M representa Ti o Zr. Todas éstas reacciones son termodinámicamente favorables y pueden ocurrir simultáneamente. No obstante, varios autores [9,19] representan el proceso según la reacción (I), que es la más favorable a alta temperatura (ver 1.1.3).

1.1.3. Carbocloración de circonia.

La reacción



tiene un valor de energía libre de [20]:

$$\Delta G^\circ (\text{Kcal/mol}) = 53,716 - 17,113 \cdot 10^{-3} T$$

El valor positivo del cambio de energía libre muestra que la cloración directa del ZrO_2 no es favorable a temperaturas inferiores a 1000°C . El agregado de C modifica el balance energético; cambiando el sentido espontáneo de la reacción y favoreciendo la formación de ZrCl_4 . El fuerte descenso de energía libre que acompaña a la formación de CO (reacción (I)) o la formación de CO_2 (reacción (II)) hace posible la obtención del cloruro.

Si se reemplaza $M = \text{Zr}$ en las reacciones (I) a (IV) se pueden calcular los correspondientes cambios de energía libre a partir de datos publicados [20].

$$\text{Reacción I} \quad 0,392 - 59,505 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Kcal/mol}$$

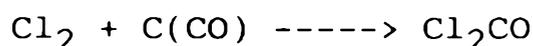
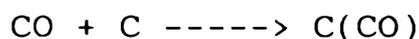
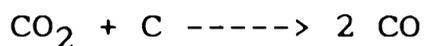
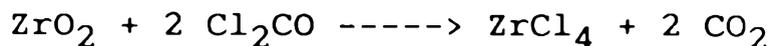
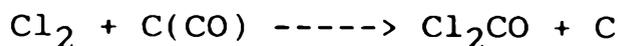
$$\text{Reacción II} \quad -40,630 - 17,455 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Kcal/mol}$$

$$\text{Reacción III} \quad -81,653 + 24,595 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Kcal/mol}$$

$$\text{Reacción IV} \quad 40,937 - 41,943 \cdot 10^{-3} T \quad \text{Kcal/mol}$$

Muy pocos trabajos sobre la carbocloración de circonia han sido publicados. En uno de ellos, Stefanyuk y Morozov [15] propusieron un mecanismo por fosgeno. Los autores señalaron que el estado inicial de la reacción podía transcurrir con la formación de Cl_2CO , por combinación de Cl_2 con CO adsorbido en la superficie del C. El ZrCl_4 se originaría luego por combinación

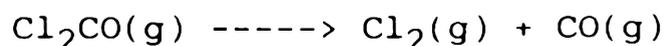
del Cl_2CO con el óxido. El esquema de reacciones propuesto es el siguiente :



donde $\text{C}(\text{CO})$ representa CO adsorbido sobre C. Los autores propusieron que la regeneración de CO podía transcurrir por reacción entre el CO_2 y el C. Luego el CO podía volver a reaccionar con Cl_2 , en la superficie del C, para originar nuevamente Cl_2CO .

Hasta la fecha no se ha publicado mayores pruebas de que la reacción pueda transcurrir por este mecanismo. Tampoco se ha confirmado la formación de fosgeno durante las carbocloraciones.

Varios investigadores han cuestionado un mecanismo en el que intervenga fosgeno, presentando como principal objeción la inestabilidad térmica del fosgeno a altas temperaturas [21]. La descomposición térmica ocurre según la reacción :



A temperaturas mayores que 650°C la descomposición es completa [22].

En el cap IV presentamos resultados que muestran que el

esquema de reacciones propuesto por Stefanuyk y Morozov no es posible para la carbocloración de circonia.

En estudios más recientes Landsberg y colaboradores [9] realizaron mediciones gravimétricas de la pérdida de masa que ocurre durante la cloración de ZrO_2 y C, entre $850^\circ C$ - $1050^\circ C$. Midieron una energía de activación de 30,5 Kcal/mol. Los experimentos fueron conducidos utilizando ZrO_2 compactado, rodeado por C. La cantidad de ZrO_2 reaccionante se determinó separando en forma mecánica el C del ZrO_2 residual y pesando luego el óxido remanente. Los autores no formularon hipótesis sobre el mecanismo de reacción.

1.1.4. Compuestos del circonio.

Para facilitar la discusión de los resultados que serán presentados a lo largo de este trabajo, se resume en esta sección la estabilidad térmica, estado de agregación, formación y reacciones de distintos compuestos de circonio.

En la gran mayoría de sus compuestos el Zr presenta el estado de oxidación 4.

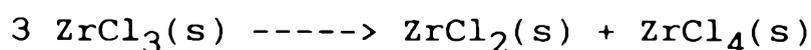
Oxidos : El único óxido conocido es el ZrO_2 . Presenta tres estructuras cristalinas. La forma estable a temperaturas inferiores a $1000^\circ C$ es la fase monoclinica. Por encima de esa temperatura transforma a la fase tetragonal. A temperaturas superiores a $2370^\circ C$ la forma estable es la fase cúbica que funde a $2700^\circ C$.

Cloruros : El $ZrCl_4$ es el único cloruro de importancia tecnológica y es el más estable. Es sólido a temperatura ambiente; sublima a temperaturas superiores a los $400^\circ C$ (a 1atm).

Es fácilmente hidrolizable a oxiclорuros.

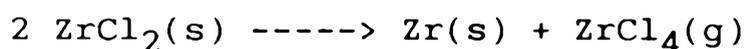
Se conocen cloruros en estado de oxidación inferiores pero sus propiedades físicas y químicas han sido muy poco estudiadas. En general, no se obtienen fácilmente, son inestables y se desproporcionan en Zr metálico y $ZrCl_4$.

El $ZrCl_3$ es sólido a temperatura ambiente. Por encima de $330^\circ C$ [23,24] se transforma en



La dismutación es completa a $540^\circ C$ [25].

El $ZrCl_2(s)$ es inestable por encima de $600^\circ C$ [23-25]



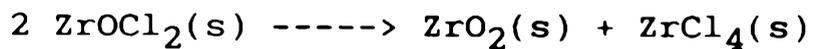
La aislación de $ZrCl$ fue reportada por Struss and Corbett [24] en 1970, luego de mantener a $625^\circ C$ durante varios días una mezcla de $ZrCl_4$ y Zr. Los autores consideraron que el $ZrCl$ mostraba una sorprendente estabilidad. Observaron que la descomposición



ocurría a una velocidad medible en alto vacío y a una temperatura de $610^\circ C$. Estimaron que el $ZrCl(s)$ podía ser estable hasta aproximadamente $800^\circ C$; pero en una reciente publicación se ha indicado que el $ZrCl$ puede ser obtenido a temperaturas entre 800 y $1000^\circ C$ [26].

Oxicloruros : El único oxiclорuro: $ZrOCl_2$ se forma por reacción del $ZrCl_4$ con vapor de agua y se descompone a temperaturas

superiores a los 110 °C [23] según



Otros autores mencionan una temperatura de descomposición de 250 °C [27].

Carburos : La reacción entre el ZrO_2 y el C comienza a ser apreciable a 1400 °C [27].

1.2 TECNICAS DE ESTUDIO EN REACCIONES SOLIDO-GAS.

1.2.1 Preparación de la muestra.

La reacción química entre un gas y una superficie sólida frecuentemente depende de las impurezas presentes, de las especies adsorbidas sobre la superficie sólida y aún de la historia mecánica de la superficie [28].

En general, la muestra sólida puede consistir en pastillas ("pellets") de polvos prensados o sinterizados; o en polvos finos compactados o dispersos en algún soporte.

1.2.2 Técnicas de medición.

Se acostumbra medir las velocidades de reacción colocando la muestra sólida en una zona de alta temperatura, donde reacciona con un gas circulante. Las técnicas que pueden ser utilizadas para seguir el progreso de la reacción pueden ser clasificadas en 2 grupos según se proceda a la medición de algún cambio en : i) las propiedades del sólido; ii) las propiedades del gas luego de reaccionar con el sólido.

Las técnicas más importantes en el primer grupo son : la medición continua de la masa de la muestra, la examinación visual

del sólido sin reaccionar (observación de cambios geométricos en sinterizados, etc) y el análisis químico del residuo sólido. En el segundo grupo se incluyen el análisis químico de los productos gaseosos, la medición por espectrometría infrarroja, la utilización de celdas de conductividad térmica, la espectrometría de masas y la cromatografía.

De las técnicas mencionadas, el método termogravimétrico es el más exacto [29]. Permite además realizar la medición continua de la velocidad de reacción, es adecuado para reacciones en las cuales no se forma otro producto sólido y no es perturbado por la formación de varios productos gaseosos [29].

1.2.3 Caracterización de la estructura del sólido.

La velocidad de reacción entre un sólido y un gas depende fuertemente de las características del sólido [29]. Propiedades tales como el tamaño y porosidad de las partículas, distribución de tamaño, espacios interpartículas, factor de tortuosidad, morfología, etc, afectan fuertemente la reacción y se modifican durante la misma. Es necesario por lo tanto contribuir al estudio de este tipo de reacciones utilizando técnicas de caracterización de sólidos. Si bien pueden utilizarse varias técnicas [29], la microscopía óptica y la microscopía electrónica, según el tamaño de las partículas, son las más recomendadas [29]. Otras técnicas muy utilizadas son difracción de Rayos X, estudios de adsorción, porosimetría de mercurio, etc.

CAPITULO II

DESARROLLO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUCCION

2.1.1 Termogravimetría en atmósfera controlada.

Se define como análisis termogravimétrico a la medición continua de la masa de un sólido cuando es sometido a un programa de calentamiento en una determinada atmósfera gaseosa.

Existe en el comercio una amplia variedad de modelos de termobalanzas. El avance logrado en la electrónica ha permitido construir termobalanzas que pueden determinar cambios de masa en el rango de los microgramos. La aplicación de estos instrumentos de análisis al estudio de distintos fenómenos fisicoquímicos se ha tratado específicamente en distintos textos [30-32]. Así se ha publicado estudios de adsorción física [33], adsorción química [34], tensión superficial [35,36], susceptibilidad magnética [37], distribución de tamaño de partícula [38], determinaciones de densidad [39,40], determinaciones de propiedades termodinámicas en óxidos no-estequiométricos [41], reacciones de descomposición térmica [42,43], mediciones de presión de vapor [44] y estudios de reacciones sólido-gas [45-47].

La mayoría de los estudios mencionados se realiza en vacío o en atmósferas no corrosivas. Cuando el estudio termogravimétrico se realiza en condiciones en las cuales se controla la composición y presión de los gases se denomina a la técnica "Termogravimetría en Atmósfera Controlada". Los gases más reactivos utilizados en esta clase de análisis térmico son el O_2 (o aire) y el H_2 . En la literatura, es escasa la aplicación de

técnicas termogravimétricas al estudio de fenómenos sólido-gas en los cuales intervienen gases corrosivos como NH_3 , Cl_2 , HCl , H_2S , etc. El motivo es claro : las partes sensibles del cabezal de las termobalanzas comerciales no son resistentes al ataque químico.

En un reciente artículo [48] se realiza una revisión del diseño de termobalanzas utilizadas en estudios termodinámicos y cinéticos que involucran gases corrosivos. En la fig. 2.1 se muestran esquemas de los aparatos habitualmente utilizados.

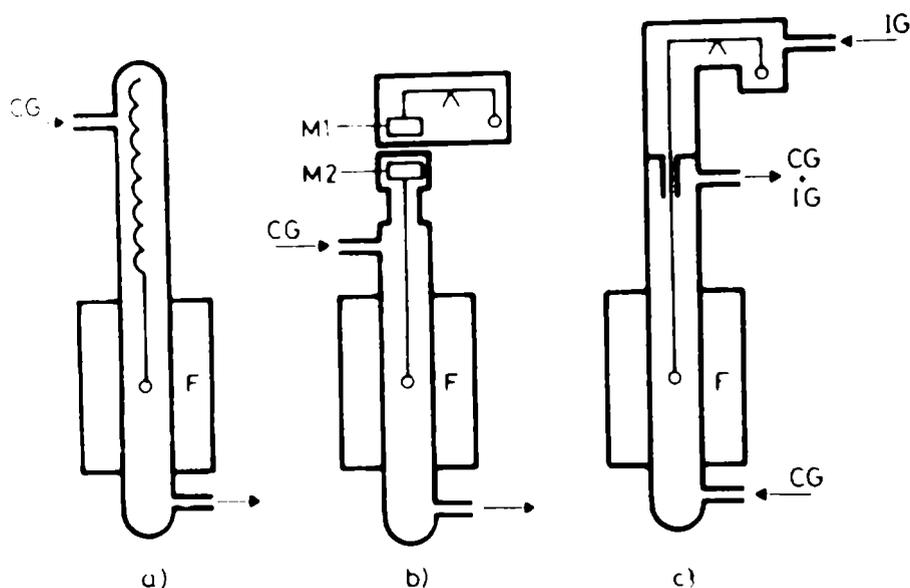


Fig. 2.1 Dispositivos experimentales utilizados en estudios termogravimétricos que transcurren en atmósferas corrosivas (F : horno; CG : gas corrosivo ; IG gas inerte) [48].

En (a), el esquema más simple, se utiliza una balanza de resorte; la lectura se realiza utilizando un catetómetro. En (b) se muestra una balanza de suspensión magnética Sartorius; en este diseño la cámara de medición está aislada del cabezal, realizándose la lectura a través de los imanes M1 y M2. En el tercer ejemplo, (c), un gas inerte fluye por el cabezal de forma

que una leve sobrepresión protege al mismo del ataque químico del gas corrosivo.

Con el objetivo de estudiar reacciones químicas de interés tecnológico (de las cuales la carbocloración de circonia es un ejemplo) como parte de este Trabajo de Tesis hemos desarrollado un sistema termogravimétrico adecuado para ser utilizado con gases corrosivos.

El sistema termogravimétrico está basado en una electrobalanza Cahn 2000 (cuyo cabezal es protegido utilizando un diseño similar al (c) de la fig. anterior); una línea de gases (adecuada para Cl_2) y un sistema de adquisición de datos.

La aplicación del método termogravimétrico al estudio de reacciones químicas requiere el conocimiento de las posibles fuentes de error usuales en estas mediciones. Algunas de estas pueden ser minimizadas por un buen diseño, mientras que las restantes deben ser conocidas a fin de hacer las correcciones correspondientes.

En este capítulo se describe el diseño del sistema termogravimétrico, el origen de las fuentes de error y el procedimiento aplicado para las correcciones necesarias.

A continuación (sección 2.2) se hace una breve reseña de las características de la electrobalanza utilizada (a partir de la cual se construyó el sistema termogravimétrico) y se indican los factores y fuentes de error que afectan a las mediciones termogravimétricas. Recién en el punto 2.3 (y en todo lo que sigue) se indica el trabajo realizado en esta Tesis.

2.1.2 Características de la electrobalanza utilizada.

Las especificaciones principales de la electrobalanza utilizada (Cahn 2000) son las siguientes (ver NOTA 2.I):

Tara eléctrica	0,1 g
Tara mecánica	1 g
Resolución	0,1 μ g
Exactitud	+ 0,1 % del intervalo de medición.
Intervalos de medición	100 mg; 10 mg; 1 mg; 0,1 mg; 0,01 mg.

En la práctica, las determinaciones de masa a alta temperatura y en flujo gaseoso reducen la resolución del sistema termogravimétrico a 10 μ g. Un detallado análisis de los errores que afectan las mediciones será discutido a lo largo del capítulo.

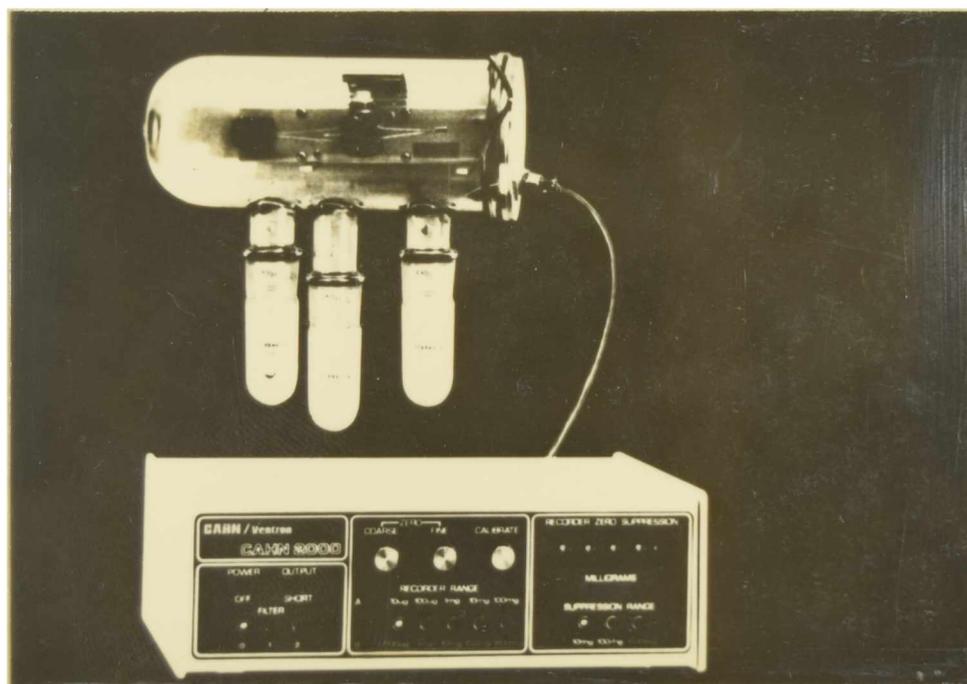


Fig. 2.2 Foto de la electrobalanza Cahn 2000. En la parte superior la unidad de peso; en la parte inferior la unidad de control.

La electrobalanza Cahn 2000 consiste de dos unidades, como se muestra en la fig. 2.2 (ver NOTA 2.II). La unidad de control permite realizar todas las operaciones de la balanza; la

unidad de peso (el cabezal) es la parte sensible que realiza la medición y es la que debe protegerse del ataque químico de los gases corrosivos.

El principio de funcionamiento de las electrobalanzas Cahn se basa en el método de la detección del cero. El cambio en el peso de la muestra es compensado por una fuerza de origen electromagnético.

La muestra cuya masa se desea determinar cuelga de uno de los lados de la cruz de la balanza; el contrapeso cuelga del otro lado. Las fuerzas que actúan a ambos lados de la cruz generan un momento ("torque") alrededor del eje de rotación. Sobre este eje de rotación se halla ubicado un pequeño bobinado por el cual circula una corriente eléctrica. A su vez, todo este sistema se halla sometido a la acción de un campo magnético permanente. La corriente eléctrica que circula por el bobinado produce también un momento de fuerzas que se opone al ocasionado por la diferencia de pesos, de forma que restablece la cruz a su posición horizontal, la cual es detectada por una célula fotoeléctrica. En esta situación se dice que la cruz está balanceada. La intensidad de corriente que es necesaria para alcanzar esta situación es una medida directa del momento de fuerzas que provocan los pesos colocados a ambos lados de la cruz.

2.2 TERMOGRAVIMETRIA

2.2.1 Factores y fuentes de error que afectan las mediciones termogravimétricas.

Determinar el cambio de masa de un sólido, en

condiciones en las cuales la temperatura, la composición de los gases de la atmósfera circundante a la muestra, el caudal gaseoso, la presión, etc pueden variar a lo largo de la medición, es una tarea que demanda un cuidadoso examen de las distintas fuentes de error. La determinación de pequeños cambios de masa en el intervalo de los microgramos pierde exactitud por efectos tales como empuje de Arquímedes, efectos de flujo, efectos radiométricos, etc. Estos factores se traducen como "cambios aparentes de masa"; llamados así porque no corresponden a verdaderos cambios de masa de la muestra.

Las curvas termogravimétricas dependen también de distintos factores que pueden ocasionar interpretaciones erróneas, tales como la geometría del tubo de cuarzo (dentro del cual está suspendida la muestra) y del crisol, la velocidad de calentamiento, etc. Estos efectos determinan que resultados obtenidos con distintos sistemas termogravimétricos no sean siempre comparables entre sí.

A continuación mencionamos las fuentes de error y los factores que modifican las curvas termogravimétricas (las correcciones que deben ser aplicadas en nuestras mediciones a causa de estos efectos, y el análisis de los errores experimentales, se detallan en la sección 2.4).

2.2.2 Fuentes de error en termogravimetría.

Las principales fuentes de error que se pueden producir durante las mediciones de masa en vacío o en atmósferas controladas son las siguientes (ver NOTA 2.III) :

- * Empuje de Arquímedes.
- * Efecto de flujo gaseoso.
- * Convección en la atmósfera circundante a la balanza.
- * Fuerzas aerodinámicas debidas a la convección.
- * Efectos radiométricos.
- * Efectos electrostáticos.
- * Corrimientos de cero en la microbalanza, ocasionados por variaciones de temperatura.

Estas fuentes de error se pueden clasificar en dos grandes grupos :

a) Las que introducen "ruido" en las mediciones, fluctuaciones, derivas, etc; entre las cuales se pueden citar los efectos electrostáticos y corrimientos de cero.

b) Las que ocasionan cambios aparentes de masa, que pueden introducir errores sistemáticos, dependiendo de las condiciones experimentales. Entre estas se puede mencionar el empuje de Arquímedes y los efectos de flujo gaseoso.

Estas últimas fuentes de error se originan en cambios de las condiciones experimentales que alteran el empuje de Arquímedes, modifican el flujo gaseoso, etc; y que se manifiestan en la balanza como si la muestra hubiera modificado su masa; de allí que reciban el nombre de "cambios aparentes de masa".

A continuación discutiremos las distintas fuentes de error y el procedimiento habitual para corregirlas o al menos minimizarlas.

Empuje de Arquímedes

El error más común que se comete en termogravimetría surge del el empuje de Arquímedes. Este actúa sobre la muestra, el crisol y el hilo de suspensión. Las variaciones de presión, los cambios en la temperatura y o en la composición de los gases

que circundan la muestra modifican el empuje de Arquímedes. La balanza expresa estas variaciones como cambios de masa. El crisol y la muestra aparentan ser más pesados o más livianos según el empuje disminuya o aumente. Estas variaciones aparentes de masa pueden exceder ampliamente los cambios de masa (reales) que experimenta el sólido, ocasionando importantes errores en las mediciones.

Por otra parte, este efecto no siempre es perjudicial y puede ser utilizado en la medición de densidades (tanto de sólidos como de gases) o presión [49-51].

El empuje que el gas ejerce sobre el cuerpo suspendido de la balanza puede ser calculado si el gas obedece la ecuación de estado

$$P V = n R T$$

la masa m del gas desplazado está expresada por

$$m = F / g = P M \Delta V / R T \quad 2.1$$

donde F es la fuerza de Arquímedes, g la aceleración de la gravedad, m la masa del gas desplazado (en g), P la presión (en torr), M es el peso molecular gramo del gas, ΔV es el volumen desplazado (en cm^3), T es la temperatura en kelvin y R es la constante de los gases ($62364 \text{ torr. cm}^3 / \text{mol.K}$). Esta ecuación muestra que la presión, la temperatura, el volumen desplazado (geometría del crisol, densidad de la muestra, etc) y la naturaleza del gas modifican el empuje para un dado cuerpo sólido.

El volumen desplazado no corresponde solamente a la

muestra; es función también del crisol, del hilo de suspensión (material y longitud) y del gradiente de temperatura al cual se halla el brazo de la balanza (tubo de medición). El cálculo del efecto de Arquímedes debe considerar entonces cada una de las partes señaladas a la temperatura a la cual se encuentra.

Para evitar esta complicación en el cálculo, la mayoría de los autores no corrige las mediciones de masa utilizando la ecuación 1.1. Aplican soluciones alternativas más prácticas. Una de ellas es utilizar un diseño simétrico (ver 2.4.1) y la otra es determinar el empuje en forma experimental y luego corregir las mediciones (ver 2.4.2).

Efecto de flujo gaseoso

Este efecto [45] se origina cuando un gas circula a través de uno de los brazos de la balanza. Las moléculas del gas tienen una componente promedio de velocidad diferente de cero en la dirección de circulación. Esta corriente ejerce, a través de los choques con el crisol y la muestra, una fuerza que depende de la naturaleza química, temperatura y velocidad del gas y del gradiente de temperatura y geometría del sistema. El flujo gaseoso tiende a arrastrar las partes suspendidas de la balanza. La suma de estos dos efectos produce un cambio aparente de masa cuyo signo depende del sentido del flujo gaseoso en la balanza. En nuestro caso el gas circula de arriba hacia abajo; por lo tanto el efecto es producir una ganancia aparente de masa.

Este efecto puede ser compensado por un diseño simétrico (ver 2.4.1) o puede ser corregido a partir de calibraciones previas (ver 2.4.3).

Convección en la atmósfera circundante a la balanza.

Al existir una diferencia de temperaturas entre la zona donde se halla el horno y el cabezal de la balanza, se originan corrientes de convección [32,52] en la atmósfera que rodea al equipo; estas pueden perturbar la atmósfera que rodea a la balanza y afectar sus lecturas. El efecto puede ser minimizado por un diseño adecuado manteniendo la parte superior del sistema termogravimétrico (cabezal de la balanza) a temperatura constante y separado por pantallas que eviten la libre convección de los gases [53].

Fuerzas aerodinámicas debidas a convección.

Este efecto tiene también su origen en la existencia de corrientes de convección [54] en la atmósfera del brazo de la balanza. Estas corrientes pueden afectar al portamuestra y su efecto en la señal de la balanza se traduce como un "ruido". La magnitud de este efecto depende de la presión, del área transversal del portamuestra, de la temperatura de la muestra y fundamentalmente del diámetro del tubo que contiene al portamuestra y al alambre de suspensión. El efecto es independiente de la masa de la muestra y puede ser reducido considerablemente si se utilizan tubos de medición de pequeño diámetro [54] o de diseño adecuado [55,56].

Efectos radiométricos.

Cuando existe un gradiente de temperatura a lo largo del brazo de la balanza se originan fuerzas radiométricas (ocasionadas en el flujo termomolecular de gases) a presiones que

varian generalmente en el rango de 10^{-8} a 10^{-3} atm [32,55,57]. Las moléculas del gas que chocan con las superficies del hilo, el crisol o la muestra provienen de regiones que están a distintas temperaturas; de forma tal que en distintos momentos se produce una fuerza resultante en la dirección en la cual decrece la temperatura. Este efecto se manifiesta en las mediciones como una pérdida en la resolución del sistema experimental. La magnitud de la fuerza depende de variables tales como la presión, naturaleza química del gas, temperatura, gradiente de temperatura, y geometría del sistema. A altas presiones (1 atm) el efecto tiene poca importancia; el camino libre medio de las moléculas es muy corto y el choque entre las moléculas favorece una homogeneización en las temperaturas de las mismas.

Efectos electrostáticos.

Por distintas causas pueden originarse cargas electrostáticas durante las mediciones. Estas se pueden producir en el tubo de laboratorio, en el portamuestra y en la muestra [56]. Es habitual que al llenar el crisol con la muestra [58] y al utilizar hornos eléctricos no-antiinductivos [56] se generen cargas electrostáticas que adhieren al portamuestra a las paredes del brazo de la balanza. Es por ello aconsejable utilizar portamuestras e hilos de suspensión metálicos y "colocar a tierra" el tubo de laboratorio y el hilo de suspensión para minimizar estos inconvenientes [56].

Corrimientos de cero.

Las electrobalanzas de alta sensibilidad, como la que utilizamos en el desarrollo de nuestro sistema experimental,

muestran un importante corrimiento de cero con la temperatura; que es considerablemente mayor que su sensibilidad. Por ejemplo la Cahn 2000 tiene un corrimiento por temperatura de $1,2 \mu\text{g}/^\circ\text{C}$ y una sensibilidad de $0,1 \mu\text{g}$. Por tal motivo es necesario termostatar la sala de medición. En mediciones que requieren mucho tiempo es aconsejable utilizar cabezales termostatizados por medio de agua en circulación [56].

2.2.3 Factores que afectan las curvas termogravimétricas.

Estos factores se pueden subdividir en dos grupos. Los que están asociados a los instrumentos y al diseño del sistema termogravimétrico, y los que corresponden a las características de las muestras.

i) Factores instrumentales.

- * Velocidad de calentamiento.
- * Geometría del crisol.

ii) Características de la muestra.

- * Cantidad de muestra.
- * Tamaño de las partículas.
- * Empaquetamiento de las partículas.

Velocidad de calentamiento.

Numerosos autores han discutido el efecto que tiene sobre las curvas termogravimétricas la velocidad de calentamiento [59-62]. Con diferentes velocidades de calentamiento se producen importantes variaciones en las temperaturas de descomposición de sólidos o en la temperatura a la cual distintos hidratos pierden agua. En general, para cualquier intervalo de temperatura, el grado de descomposición de una muestra es más grande para una velocidad de calentamiento lenta que para una rápida [32].

Geometría del crisol.

La geometría del crisol afecta las curvas termogravimétricas de algunas reacciones de descomposición [32,63-65]. Por ejemplo al calentar oxalato de calcio hidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en un crisol plano, de pequeña profundidad, se encuentra que la pérdida de H_2O es más rápida que en un crisol en el cual la profundidad es mayor. [64]. Pero la forma del crisol no afecta la descomposición del oxalato de calcio anhidro. Las diferencias se atribuyen a que en el primer caso la pérdida de H_2O es reversible mientras que en el segundo la descomposición del oxalato no lo es [32].

Empaquetamiento de las partículas.

En el estudio de reacciones reversibles o de reacciones en las cuales un componente de la atmósfera reacciona con la muestra o con un producto de reacción gaseoso o sólido, pueden existir considerables variaciones de presión a través de la muestra [66]. Estos gradientes pueden afectar la forma y la magnitud de los efectos térmicos que acompañan a las reacciones [32], alterar las temperaturas de descomposición [67] y conducir a reacciones entre el producto gaseoso y la muestra original [62,68].

Cantidad de muestra.

En ciertos casos puede ocurrir que la masa de la muestra ocasione efectos indeseados. Si se emplean técnicas no isotérmicas, en reacciones fuertemente exotérmicas o endotérmicas la inercia térmica puede hacer que la variación de la temperatura se aparte de la linealidad en el tiempo. Puede ocurrir también

que la difusión de los gases a través de los espacios interpartículas controle la velocidad de reacción o que surjan grandes gradientes de temperatura [62,69]. Es por eso aconsejable utilizar las muestras más pequeñas compatibles con la resolución del sistema termogravimétrico [70,71].

Tamaño de las partículas.

El efecto del tamaño de las partículas sobre las curvas termogravimétricas ha sido poco estudiado. No obstante se conoce que cuanto más fino es el polvo más probable es un control de la velocidad de reacción por difusión en los espacios interpartículas. Se ha señalado también que la disminución en el tamaño de partícula de polvos de distintas sales ocasiona un descenso en la temperatura de descomposición [32,62,72].

2.3 SISTEMA EXPERIMENTAL.

En esta sección describiremos el sistema termogravimétrico que ha sido diseñado como parte de este Trabajo de Tesis (ver NOTA 2.IV).

Se discuten también los errores asociados a nuestro sistema experimental y se da ejemplos de las correcciones que se deben realizar.

2.3.1 Descripción del sistema termogravimétrico.

En la fig. 2.3-a se muestra el sistema termogravimétrico que ha sido diseñado. En él se puede ver la electrobalanza Cahn y su ubicación respecto de las demás partes del sistema experimental. En la foto no aparece el sistema de adquisición de

datos por razones de ubicación del mismo.

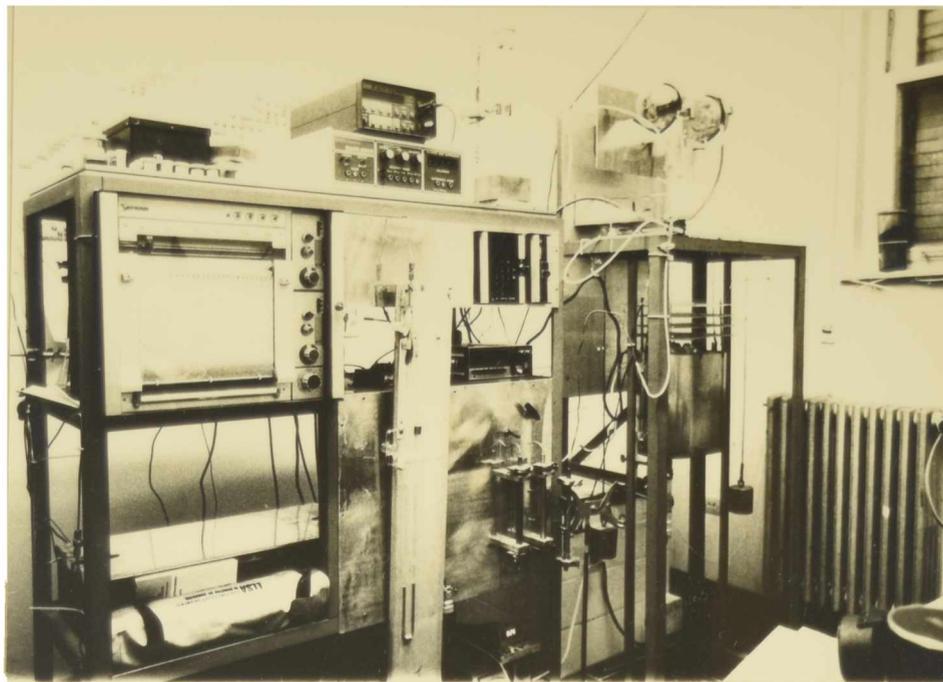


Fig. 2.3-a Foto del sistema termogravimétrico.

En la fig. 2.3-b se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado. Este consiste sustancialmente en dos partes independientes entre sí: a, el sistema termogravimétrico; b, la línea de gases.

Sistema termogravimétrico : La electrobalanza Cahn 2000 y el tubo de medición (brazo de la balanza) están montados sobre un bloque de cemento, de aproximadamente 400 kilos, para minimizar la transmisión de vibraciones mecánicas al cabezal (ver fig. 2.3-a). El horno del sistema termogravimétrico está montado sobre un sistema de rieles que le permiten un desplazamiento vertical. Esta disposición del horno facilita las tareas asociadas a la colocación de las muestras y permite la ubicación del horno en posiciones variables en relación al tubo de laboratorio. El

elemento calefactor del horno, que consiste en alambre Kanthal bobinado sobre un tubo de alúmina, puede operar hasta 1100°C. El control del elemento calefactor se realiza a través de un regulador electrónico de temperatura con control proporcional, por derivada y por integración (Research Inc., modelo 639 B), regulando la temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$. Este regulador puede ser acoplado alternativamente a un programador de temperatura (Research Inc., modelo 73211) o a la salida analógica de la interfase utilizada en la adquisición de datos (ver 2.3.3) permitiendo de este modo realizar distintos programas de calentamiento.

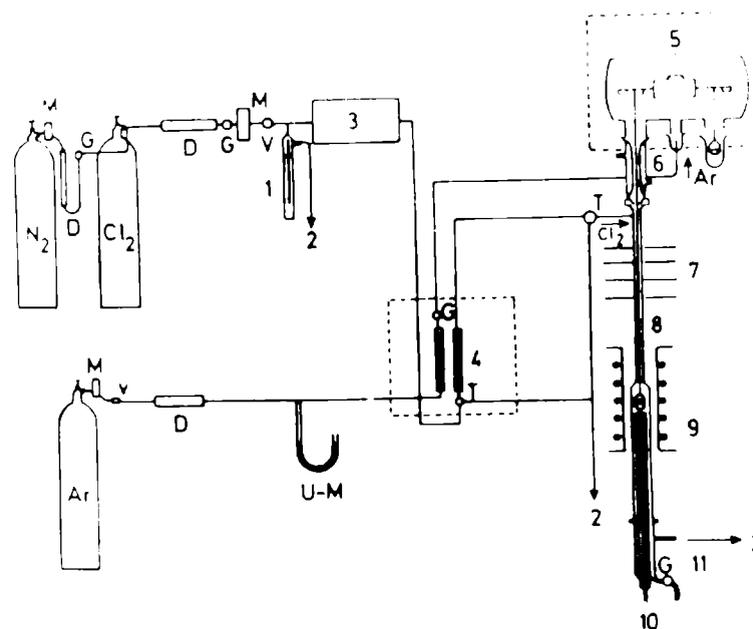


Fig. 2.3-b Diagrama esquemático del sistema termogravimétrico. M: manómetro; V : válvula de aguja; D : desecante; U-M : manómetro en U; G : válvula globo; T : llave de tres vías; 1 : trampa con SO₄H₂ (utilizada para evitar sobrepresión); 2 : salida de los gases; 3 : trampa con desecante (SO₄H₂); 4 : flotámetros; 5 : electrobalanza; 6: camisa refrigerante (para condensar vapores y evitar el ingreso de los mismos al cabezal de la balanza); 7 ; láminas de aluminio (que protegen al cabezal de la radiación del horno); 8 : tubo de medición; 9: horno; 10 : tubo que contiene la termocupla; 11 : colector para eventuales productos líquidos.

Protección del cabezal: El cabezal de la balanza está protegido de la acción corrosiva del Cl_2 , manteniendo en todo momento una corriente de argón a través del mismo. El esquema del dispositivo de protección se muestra también en la fig. 2.3-b. La campana que contiene la unidad de peso posee tres brazos (fig. 2.2 y fig. 2.3-a). En el brazo de la derecha se encuentra la tara mecánica; en el brazo medio (previsto originalmente por la firma Cahn para realizar vacío - ver fig. 2.2) ingresa una corriente de Ar (ver fig 2.3-a); en el tercer brazo (tubo de medición) el Ar sale del cabezal a través de un estrechamiento (10 cm de longitud y 5 mm de diámetro interno) e ingresa al tubo de medición. Este estrechamiento tiene por fin mantener una leve sobrepresión en la atmósfera que rodea a la unidad de peso. El Cl_2 ingresa al tubo de medición por un conducto lateral, a unos 5 cm de la posición en donde ingresa el Ar. A partir de aquí la mezcla Ar- Cl_2 circula de arriba hacia abajo a lo largo del tubo de laboratorio, poniéndose en contacto con la muestra en la zona de alta temperatura. En la fig 2.3-b las flechas indican la dirección en la cual circulan los gases.

Ubicación de la muestra : La muestra se ubica en un crisol de cuarzo (C), el cual está suspendido de un hilo del mismo material (S) del cabezal de la balanza. El hilo y el crisol están centrados en el tubo de laboratorio. Una termocupla (T) de Pt-Pt(Rh10%), envainada en cuarzo, se aloja 5 mm por debajo de la muestra (ver fig 2.4).

Brazo de medición : Este tubo de cuarzo transporta los gases

hasta la muestra (ver fig. 2.4).

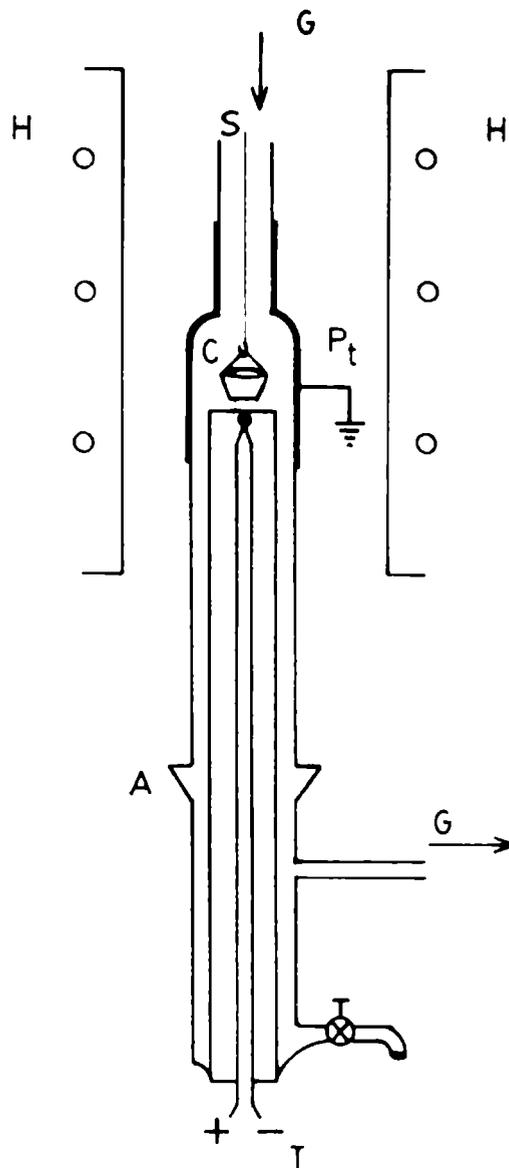


Fig. 2.4 Brazo de Medición.

Los gases que componen la mezcla gaseosa, al circular por un zona de alta temperatura, tienden a separarse [56] y la mezcla pierde su homogeneidad [56]. Por tal motivo se disminuye la sección del tubo en las zonas de alta temperatura, con excepción de la zona en la cual se coloca el crisol. En esta

zona, sobre una longitud de 10 cm, el tubo se pinta en su parte exterior con pintura de platino. La conexión eléctrica a tierra permite eliminar cargas electrostáticas. En la parte inferior del tubo se encuentra la salida de los gases a una campana de extracción.

2.3.2 Control de atmósfera.

En la fig 2.3-b se ha esquematizado la disposición de la línea de gases en relación al sistema termogravimétrico. En esencia consta de las fuentes de gas Ar, N₂ y Cl₂, válvulas de aguja (V), que permiten la regulación de los caudales; trampas químicas para el secado de los gases (D); trampas conectadas a la atmósfera (1 y manómetro en U), que evitan sobrepresión en el sistema y flotámetros (4), que permiten la regulación de los flujos de gas (ver NOTA 2.V).

Calibración de los flotámetros : En el control de los caudales gaseosos se utilizaron tubos comerciales "Brooks". Estos son tubos cónicos en los cuales una pequeña esfera queda en suspensión cuando circula gas. La posición en la cual está suspendida es función del caudal gaseoso que circula.

La calibración de estos tubos (para Ar y Cl₂) fue realizada también como parte de este Trabajo de Tesis. En la fig. 2.5 se muestran las curvas de calibración obtenidas. En las abscisas se representan las marcas grabadas sobre el vidrio de los tubos (en unidades arbitrarias); en las ordenadas, los volúmenes de gas que circulan cuando la posición de la esfera coincide con esa marca. La calibración para Ar se realizó contrastando el flotámetro con un regulador de flujo másico,

Matheson (calibrado en fábrica para Ar) La calibración para Cl_2 se realizó utilizando el aparato mostrado en la fig. 2.6 [73].

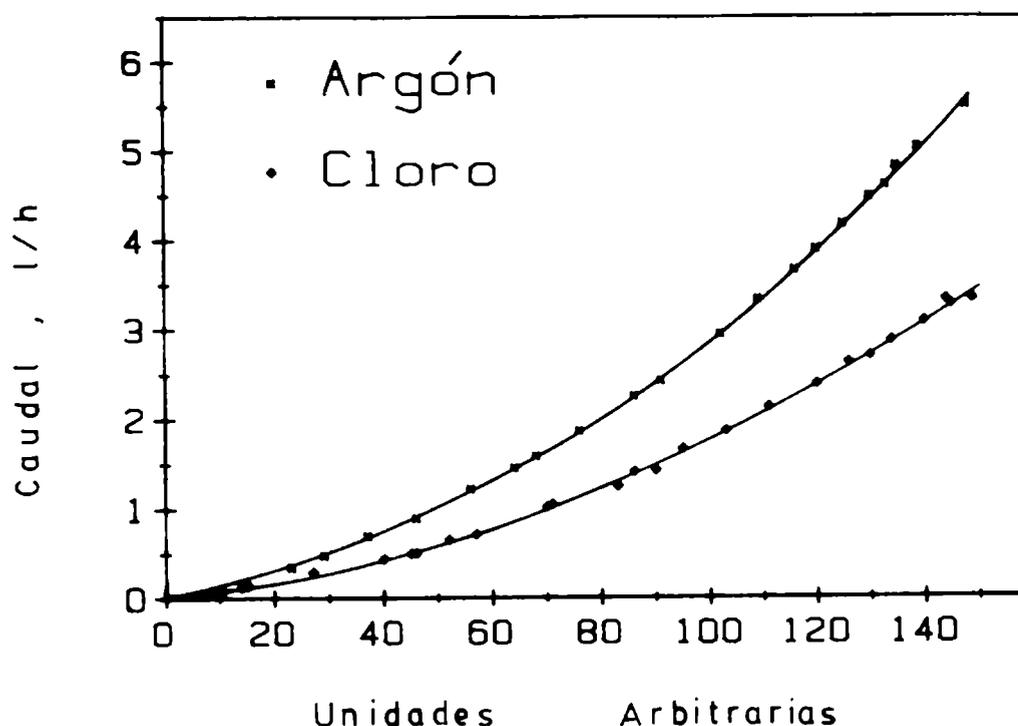


Fig. 2.5 Curvas de calibración de los flotámetros.

El procedimiento general consiste en colocar el flotámetro que se desea calibrar en serie con la ampolla (A) (fig 2.6), que contiene un líquido con el cual el gas no reacciona ni se solubiliza, y fijar un determinado caudal del gas. Una vez que se ha purgado totalmente el volumen de la ampolla libre de líquido se cierra el robinete R_2 . Inmediatamente se abre R_3 y se recoge en un recipiente tarado (C) el líquido desplazado durante un cierto intervalo de tiempo. Controlando que el menisco de la rama exterior (abierta a la atmósfera) y el menisco interno se mantengan en todo momento a la misma altura se consigue que el desplazamiento de líquido transcurra a presión constante.

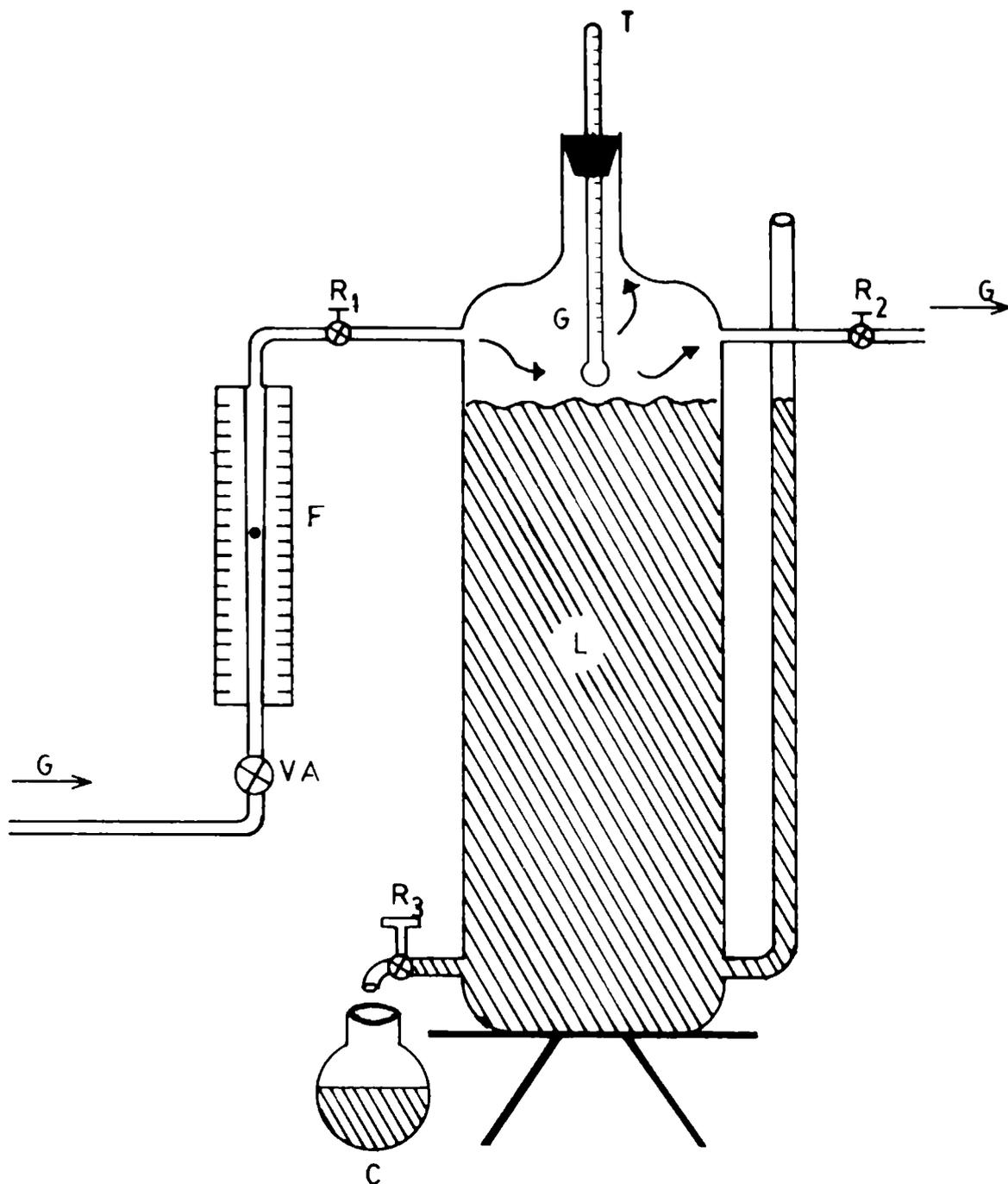


Fig. 2.6 Dispositivo experimental utilizado en la calibración del flotámetro para Cl_2 . T : termómetro; G : gas; L : líquido; F : flotámetro; C: colector; R : robinete; VA : válvula de aguja.

Conociendo el intervalo de tiempo durante el cual transcurre el desplazamiento del líquido, la masa del líquido desplazado, su densidad y la temperatura y presión atmosférica se

puede calcular el volumen de gas que ha circulado en ese tiempo.

Los valores se estandarizaron luego a condiciones normales de temperatura y presión .

En la calibración para Cl₂ se empleó ácido sulfúrico.

Ejemplo de cálculo.

Se quiere determinar el caudal (F, en l/h) de Cl₂ que circula en CNTP, cuando la esfera está suspendida en la posición 130 del flotámetro. Se han obtenido los siguientes datos :

m (masa del líquido desplazado)	90,3 gr
t (tiempo de medición)	57,16 seg
T (temperatura de medición)	287,15 K
d (densidad del ác. sulfúrico)	1,8406 gr/cm ³
P (presión atmosférica)	695 torr

$$F = [P \times m \times 3600 / 1000 \times T \times d \times t] \times (T/P)_{\text{CNTP}}$$

donde (T/P)_{CNTP} indica condiciones normales de temperatura y presión; esto es 273,15 K y 760 torr. Reemplazando los valores en la fórmula anterior se obtiene un caudal de 2,69 litros/hora.

Control de la presión parcial de Cl₂ : La presión parcial de Cl₂ fue controlada a través de las mezclas Ar-Cl₂. A partir de las curvas de calibración mostradas en la fig 2.5, y conociendo la presión total (P_T), se puede calcular la presión de cualquier mezcla, una vez que alcanza el estado estacionario. Los gases se mezclan en el brazo de medición (fig. 2.4). La presión parcial de Cl₂ (P(Cl₂)) viene dada por :

$$P(\text{Cl}_2) = \{F(\text{Cl}_2)/(F(\text{Cl}_2)+F(\text{Ar}))\} * P_T \quad \pm dp$$

en donde F(Cl₂) es el flujo de Cl₂, F(Ar) el flujo de Ar y dp es el error en la presión parcial de cloro. Este error se calcula a

partir del error en la regulación de los flujos gaseosos.

Las curvas de calibración (fig. 2.5) pueden ser ajustadas con parábolas de segundo grado, con un coeficiente de correlación de $r = 0,999$. Una estima del error se obtiene escribiendo la parábola $Y = AX + BX^2$ como $Y/X = A + BX$. En estas ecuaciones Y representa el caudal (l/h) y X la posición de la esfera del flotómetro. La representación lineal tiene para ambas curvas un coeficiente de correlación $r = 0,99$. Las ecuaciones que resultan son:

para Cl_2

$$Y = 7,12 \cdot 10^{-3} X + 1,05 \cdot 10^{-4} X^2$$

utilizando el parámetro "t" de Student (para 23 grados de libertad), $t_{0,95} = 2.064$ se obtiene :

$$\begin{aligned} \text{error en A (l/h)} &= \pm 2,72 \cdot 10^{-4} \\ \text{error en B (l/h)} &= \pm 2,87 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

para Ar

$$Y = 1,02 \cdot 10^{-2} X + 1,86 \cdot 10^{-4} X^2$$

$$\begin{aligned} \text{error en A (l/h)} &= \pm 5,10 \cdot 10^{-4} \\ \text{error en B (l/h)} &= \pm 5,24 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

El error que se comete en la regulación de la presión parcial viene dado por :

$$dp = (F(Ar) \times P_T \times df(Cl_2) + F(Cl_2) \times P_T \times df(Ar)) / (F(Ar) + F(Cl_2))^2$$

ejemplos :

- i) si $F(Cl_2) = 3,24$ l/h y $F(Ar) = 0,67$ l/h
resulta $P(Cl_2) = 572 \pm 10$ torr. El error relativo es 3 %.
- ii) si $F(Cl_2) = 0,62$ l/h y $F(Ar) = 0,67$ l/h
resulta $P(Cl_2) = 332 \pm 18$ torr. El error relativo es 11 %.
- iii) si $F(Cl_2) = 0,62$ l/h y $F(Ar) = 5,39$ l/h
resulta $P(Cl_2) = 70 \pm 4$ torr. El error relativo es 11 %.

2.3.3 Sistema de adquisición de datos.

La electrobalanza Cahn tiene una salida analógica que es directamente proporcional a la masa de la muestra. Esta señal es habitualmente tomada por un aparato registrador.

Como parte de este Trabajo de Tesis se acopló a la electrobalanza un sistema de adquisición de datos. Para ello se utilizó una interfase Data Translation DT 2805 y una computadora PC XT IBM compatible. La interfase puede ser programada para realizar conversiones analógica/digital; digital/analógica y transferencias con entrada digital y salida digital. Posee 12 bits con 15 canales de entrada que permiten la realización simultánea de distintas operaciones de lectura y control de aparatos.

Para realizar la adquisición de los datos y archivar los mismos en diskettes fue necesario escribir (en BASIC) los programas adecuados (ver NOTA 2.VI).

Los programas de adquisición fueron diseñados de forma de permitir la lectura simultánea de la temperatura y de la señal analógica de la balanza.

2.4 CORRECCIONES

En 2.2 se indicaron las fuentes de error que afectan las mediciones termogravimétricas.

En esta sección se muestra la importancia relativa de los distintos errores que se pueden cometer con el equipo que hemos desarrollado. Parte de este Trabajo de Tesis fue determinar como afectan a nuestras mediciones estas fuentes de error. Es

importante señalar que en la literatura se ha publicado mucho sobre estas fuentes, pero no se ha prestado atención a los errores que se cometen al aplicar las técnicas termogravimétricas a mediciones cinéticas, en las que es necesario cambiar la presión parcial de los gases y la temperatura durante las mediciones, con los consecuentes cambios aparentes de masa (ver NOTA 2.VII).

2.4.1 Introducción.

Los errores (aleatorios y sistemáticos) que se cometen en las mediciones dependen fuertemente de las condiciones experimentales.

El sistema termogravimétrico desarrollado permite medir los cambios de masa, en las condiciones más desfavorables, con un error aleatorio (ruido de la medición) de $\pm 5 \mu\text{g}$. Estas condiciones son 1100°C y un flujo gaseoso de 9 l/h. Por otra parte, a temperatura ambiente y en atmósfera estática el error aleatorio (ruido de la medición) es mucho menor: $\pm 0,5 \mu\text{g}$.

El corrimiento de cero de la balanza por cambios en la temperatura del cuarto de medición en $\pm 1^\circ\text{C}$ ocasiona un error de $\pm 1,2 \mu\text{g}$ (ver 2.2.2)

Las dos fuentes de errores sistemáticos más importantes que afectan las mediciones son el empuje de Arquímedes y a los efectos de flujo. Ambas fuentes ocasionan los cambios aparentes de masa a los cuales hemos hecho referencia en 2.2.2. Se utiliza habitualmente dos procedimientos para corregir o minimizar los errores mencionados. Uno de ellos es el uso de balanzas con diseños simétricos; el otro es la calibración del sistema

termogravimétrico.

Varios autores [56,74] han mostrado que el diseño de termobalanzas simétricas evita, o al menos minimiza, los errores introducidos en las mediciones por el empuje de Arquímedes y por efectos de flujo. En estos diseños se utilizan dos tubos de medición de idéntica geometría. En uno de ellos se colocaba muestra y en el otro una referencia inerte (que no experimenta cambios de masa en las condiciones de temperatura y presión usadas) de igual volumen. Estos diseños son eficaces, y en el mercado pueden adquirirse micro-termobalanzas simétricas, como la que provee recientemente la firma Netzsch (Micro-Thermobalance TG 439) [74].

Por otra parte, el diseño simétrico no es aconsejable para termobalanzas que operan con gases corrosivos. En estos casos existe el riesgo de que a través del cabezal se produzca una circulación del gas reactivo, desde un brazo de la balanza al otro.

Es por lo tanto más seguro un diseño asimétrico.

Por esta razón la mayoría de los más exactos sistemas termogravimétricos para atmósferas corrosivas, descritos en la literatura, son asimétricos [75-77]. Este diseño conduce a la necesidad de realizar curvas de calibración para cada conjunto de condiciones experimentales.

En el estudio cinético de reacciones químicas sólido-gas es necesario realizar mediciones en diferentes condiciones de temperatura, presión parcial del gas reaccionante y caudal de la mezcla gaseosa. Cada una de estas variables altera en distintas

formas el empuje de Arquímedes y los efectos de flujo, de manera que es necesario determinar correcciones para cada una de las condiciones de medición.

El importante número de mediciones realizadas en distintas condiciones experimentales hace poco práctico discutir cada una de las curvas de calibración. Por ello se señala, en la sección siguiente, únicamente aquellas que permiten obtener una idea de la magnitud de los cambios aparentes de masa en función de la temperatura, el flujo y los cambios de composición de la mezcla gaseosa. Además, cada curva de calibración posee también un error aleatorio que depende fuertemente de las condiciones experimentales. Por lo tanto, en cada una de ellas, se especifican las cotas de error.

A continuación discutimos el procedimiento utilizado en la determinación de las curvas de calibración .

2.4.2 Corrección por efecto de Arquímedes.

Para determinar la masa de la muestra a cualquier temperatura es necesario conocer el empuje de Arquímedes [69]. En la fig. 2.7 mostramos que al calentar un crisol vacío en una atmósfera de Ar se observa un aumento aparente de masa, que se origina en la disminución del empuje de Arquímedes al aumentar la temperatura (2.2.1). A 950°C la ganancia aparente de masa es de aproximadamente + 170 µg: un valor tres ordenes de magnitud más grande que la resolución de la electrobalanza (2.1.2). Representa además un 10 % de la masa de las muestras más pequeñas utilizadas en nuestro estudio (caps. V y VI).

La masa de la muestra contribuye también al empuje de

Arquímedes, pero en una medida mucho menor.

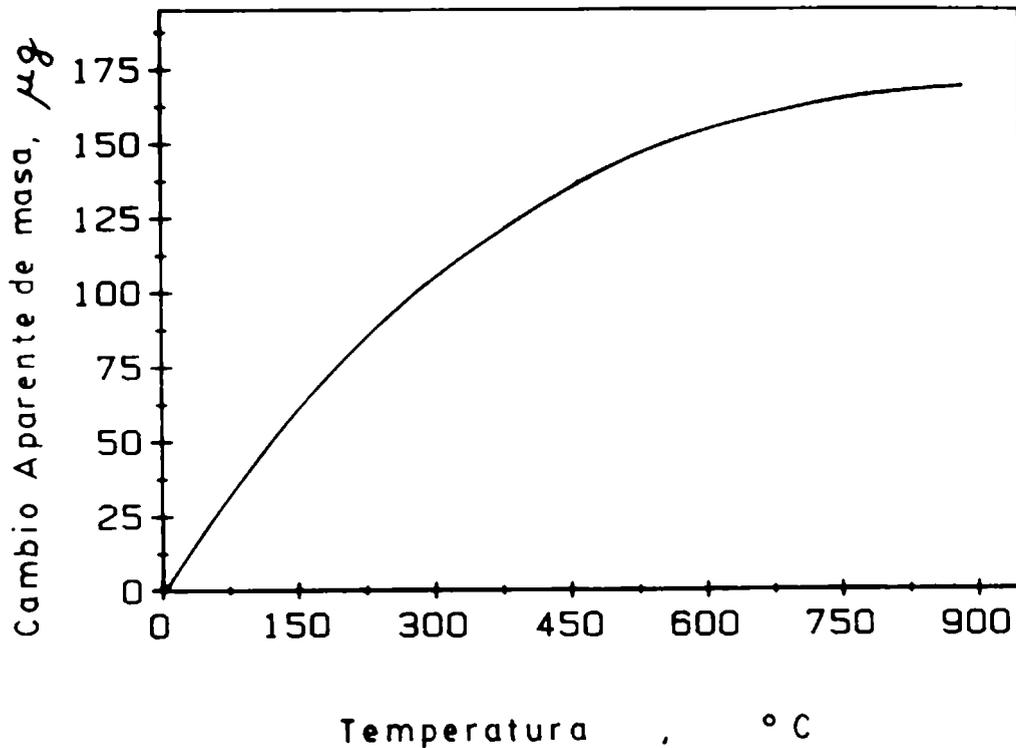


Fig. 2.7 Cambio aparente de masa al calentar un crisol vacío en una atmósfera estática de Ar.

En este estudio se utilizaron muestras pequeñas, del orden de 1 a 25 mg (ver cap. V y VI). A 950°C y en atmósfera de Ar el empuje de Arquímedes sobre una muestra de 25 mg de circonia es $2 \mu\text{g}$, y sobre una muestra de 3 mg es aproximadamente $0,2 \mu\text{g}$.

A partir de la curva de calibración (fig. 2.7) puede determinarse la masa de la muestra, a una dada temperatura, restando al valor medido el cambio aparente de masa observado en las mismas condiciones de temperatura, presión y geometría del tubo de laboratorio, crisol, gradiente de temperatura, etc.

Considerando los errores aleatorios ($\pm 1 \mu\text{g}$ en atmósfera estática), que el corrimiento de cero puede ser de $\pm 1,2 \mu\text{g}$, y

que el error introducido por la incerteza en la temperatura de la muestra ($\pm 1^\circ\text{C}$) es despreciable (de la fig. 2.7 se infiere que el error ocasionado por la temperatura es de aproximadamente $0,1 \mu\text{g}/^\circ\text{C}$); la masa de la muestra se puede determinar con un error menor a $\pm 5 \mu\text{g}$ a 950°C .

2.4.3. Correcciones por empuje de Arquímedes y efectos de flujo

Todas las mediciones termogravimétricas se realizan midiendo en forma continua los cambios de masa cuando el sólido reacciona con la mezcla $\text{Ar}-\text{Cl}_2$ que circula por el tubo de medición. El efecto de flujo, al igual que el empuje de Arquímedes, están presentes entonces en todas las condiciones de medición. Las calibraciones que es necesario realizar son diferentes según se utilicen técnicas no-isotérmicas o técnicas isotérmicas.

Técnicas no-isotérmicas : Es frecuente determinar los cambios de masa que experimenta un sólido a medida que se incrementa la temperatura, según un determinado programa de calentamiento [78-82]. En estos casos es necesario determinar las correcciones necesarias a cada temperatura. Correcciones típicas se muestran en la fig. 2.8; en ella se ha representado los cambios de masa aparente para tres flujos diferentes. Estas determinaciones se hicieron utilizando un crisol vacío y con un programa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Como el flujo de Ar circula desde arriba hacia abajo a lo largo del tubo de laboratorio el efecto del flujo sobre el crisol vacío se manifiesta como una ganancia aparente de masa. El error puede ser acotado en $\pm 10 \mu\text{g}$.

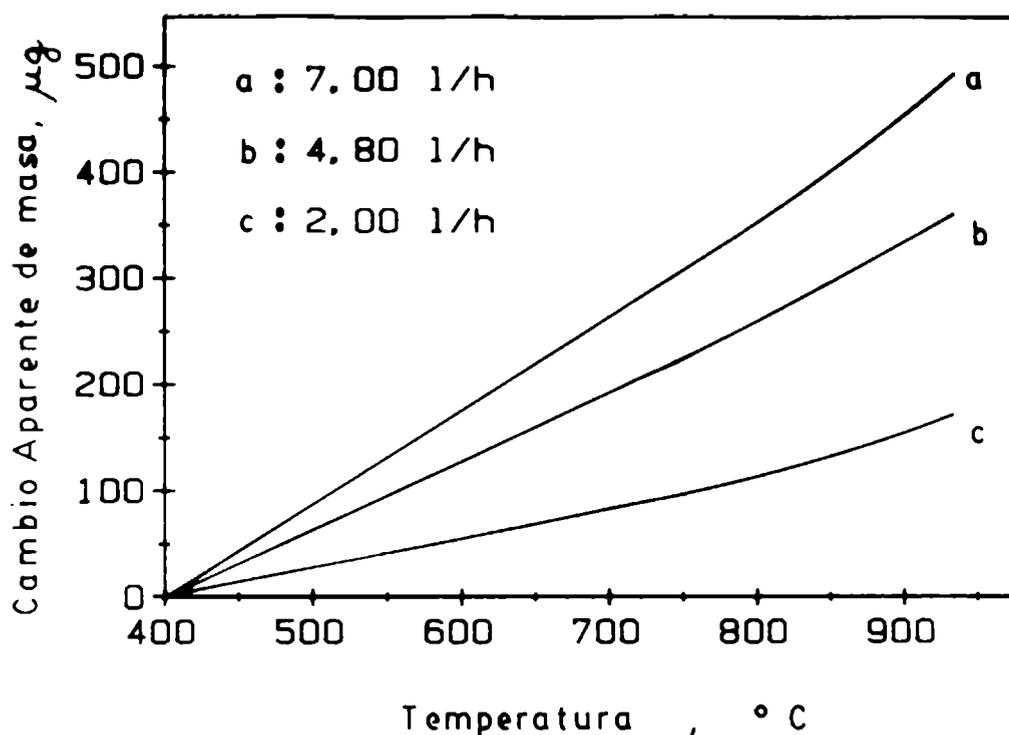


Fig. 2.8 Cambio aparente de masa al calentar un crisol vacío en distintos flujos de Ar-Cl₂ (P Cl₂ = 250 torr).

Técnicas isotérmicas : En la fig. 2.9 se puede ver el efecto del flujo de Ar sobre un crisol vacío, a tres temperaturas. A medida que se incrementa la temperatura la ganancia de masa aparente es mayor, como consecuencia de la mayor energía cinética de las moléculas. Como en el estudio cinético es necesario realizar mezclas Ar-Cl₂ de distintas presiones parciales es también importante mostrar los cambios de masa aparente que ocurren cuando se utilizan mezclas Ar-Cl₂. En la fig. 2.10 se muestra estos efectos. Estas curvas de calibración son la resultante de dos efectos : el empuje de Arquímedes y los efectos de flujo; ambos varían con la composición de la mezcla. El error es de $\pm 5 \mu\text{g}$.

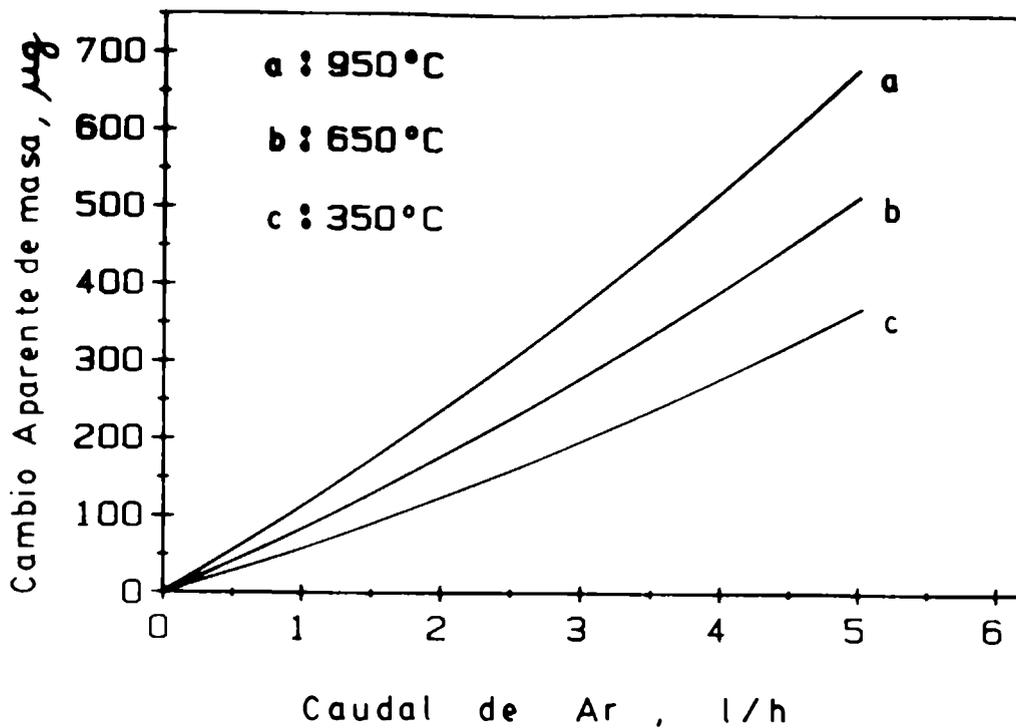


Fig. 2.9 Cambio aparente de masa a tres temperaturas, por efecto del flujo de Ar sobre un crisol vacío

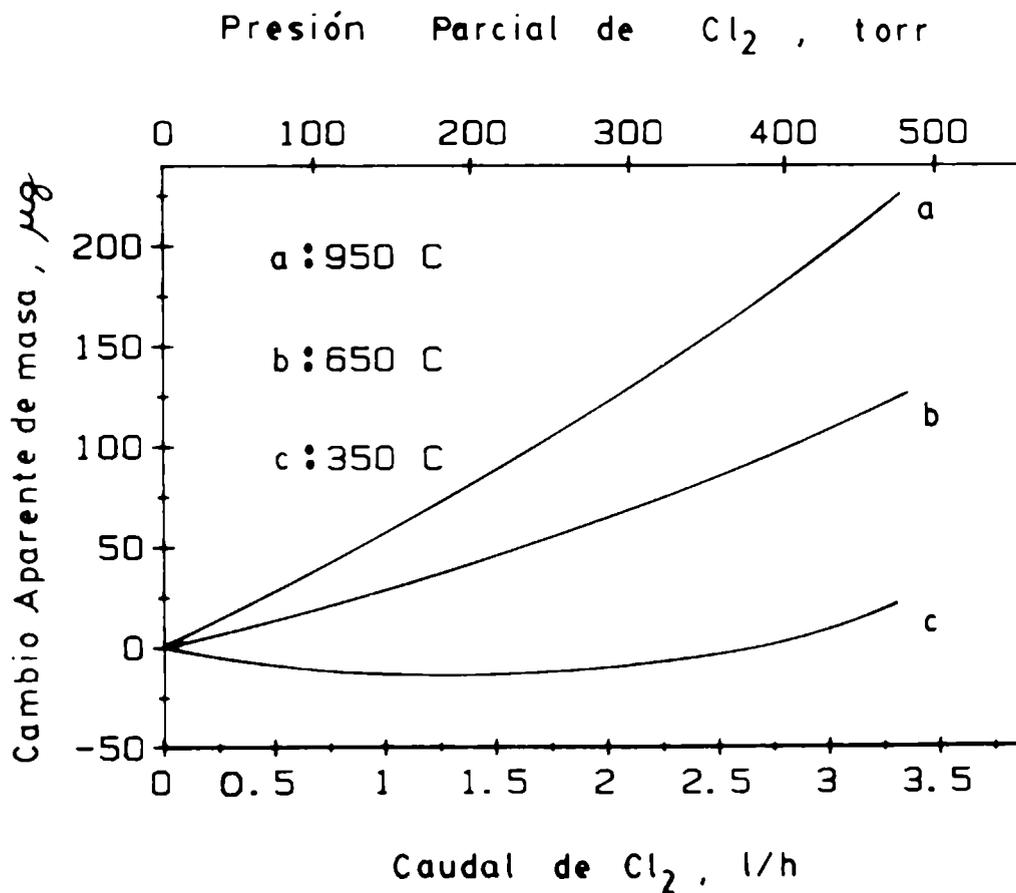


Fig. 2.10 Cambio aparente de masa a tres temperaturas, por efecto del agregado de distintos flujos de Cl₂ a un flujo de Ar (1,32 l/h) que circula sobre un crisol vacío.

Las curvas de calibración previamente mencionadas (figs 2.9 y 2.10) se han determinado en condiciones en el que el flujo gaseoso alcanza un estado estacionario. A continuación veremos los cambios de masa aparente que se originan al realizar la mezclas Ar-Cl₂.

Mediciones a tiempos cortos : El procedimiento de medición será explicado en detalle en el cap. VI (ver NOTA 2.VIII). La técnica consiste en mantener la muestra a temperatura constante en una corriente de Ar. Luego, en un dado instante (después que se elimina de la muestra los gases adsorbidos) se introduce Cl₂ en el reactor. Se produce inmediatamente un cambio en la composición y en el flujo del gas que circula por el tubo de medición, generando cambios de masa aparente que enmascaran los cambios de masa reales.

En la fig. 2.11 se muestra el efecto que originan distintos flujos de Cl₂ al ingresar al reactor, en el momento en el cual circula Ar (1,32 l/h) sobre un crisol vacío. El origen de coordenadas coincide con el instante en que se produce la mezcla.

En la fig. 2.12 se muestra similares resultados para distintas temperaturas y una misma relación de flujos de Ar a Cl₂ (490 torr). El error estimado es de $\pm 5 \mu\text{g}$.

De la observación de las figuras, es evidente que la masa aparente depende fuertemente del flujo de Cl₂ y de la temperatura.

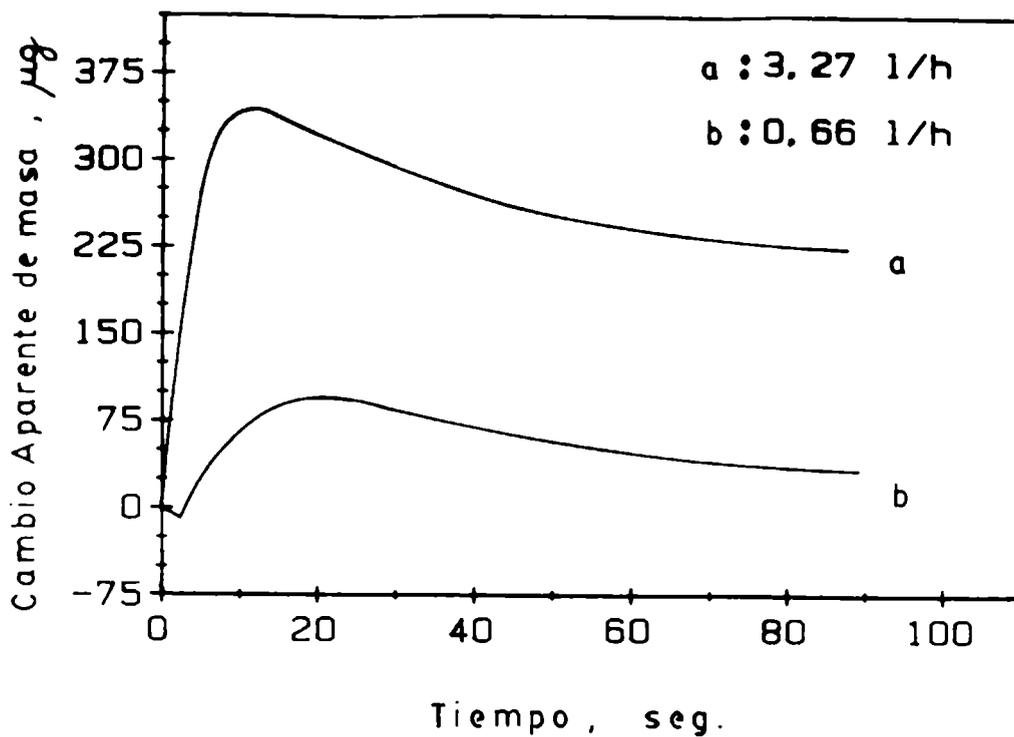


Fig. 2.11 Cambio aparente de masa al inyectar distintos flujos de Cl_2 al reactor, cuando circula un flujo de Ar de 1,32 l/h sobre un crisol vacío.

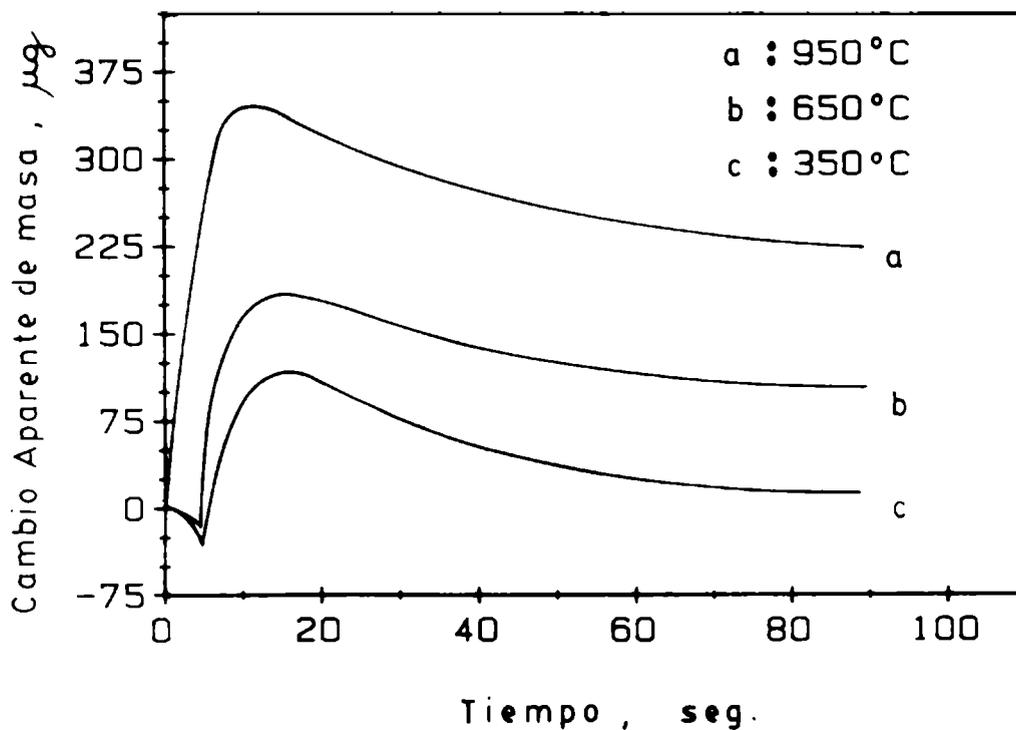


Fig. 2.12 Cambio aparente de masa a diferentes temperaturas, por efecto de la inyección de Cl_2 al reactor, cuando circula un flujo de Ar (1,32 l/h) sobre un crisol vacío.

En general el estado estacionario se alcanza al cabo de unos 100 seg. En condiciones de reacción, durante período tiempo, en forma simultánea con las perturbaciones generadas por las mezclas de los gases, la muestra comienza a reaccionar con el gas (ver cap. VI). Es por ello importante determinar correctamente los cambios de masa aparente durante los instantes iniciales y conocer así la magnitud de los mismos.

2.4.4 Propagación de errores.

Los errores discutidos, se propagan a la medición de dos cantidades que serán medidas en el cap. V y en el cap. VI. Estas cantidades son respectivamente : α , grado de reacción y q , ganancia de masa por unidad de masa de carbono.

Error en α ($E(\alpha)$) :

$\alpha = \Delta M/M_i$, donde ΔM es el cambio de masa en un determinado intervalo de tiempo y M_i es la masa inicial de la muestra. El error en M_i ($E(M_i)$) es de $\pm 5 \mu\text{g}$ (ver 2.4.2) y el error en ΔM ($E(\Delta M)$) es dos veces el error en la medición de la masa, medida a flujo y temperatura constante (como ya mencionamos, a 1100°C y 9 l/h el error en la medición es de $\pm 5 \mu\text{g}$). Por lo tanto el error en ΔM , a 950°C y $4,5 \text{ h/l}$ (condiciones habituales de medición -ver caps. V y VI-) es menor a $\pm 0,010 \mu\text{g}$.

$$E(\alpha) = |(E(\Delta M) \cdot M_i - \Delta M \cdot E(M_i)) / M_i^2|$$

para $M_i = 3 \text{ mg}$ se obtiene

si $\alpha = 0,1$ resulta $E(\alpha) = \pm 0,004$

si $\alpha = 0,5$ resulta $E(\alpha) = \pm 0,003$

si $\alpha = 0,8$ resulta $E(\alpha) = \pm 0,003$

para $M_i = 10$ mg y un $\alpha = 0,1$ es $E(\alpha) < \pm 0,001$

En forma similar se puede calcular el error en q ($E(q)$).

$$q = \Delta M / M_i$$

Para un valor de $q = 0,01$ el $E(q) = \pm 0,001$; para un valor de

$q = 0,05$ es $E(q) < \pm 0,001$.

2.5 CONCLUSIONES

El equipo desarrollado, como parte de este trabajo, es una potente herramienta para el estudio de reacciones sólido-gas que transcurren en atmósferas corrosivas. Permite el estudio de muestras del orden de los 50 mg con un error en la medición que, en las condiciones más desfavorables, puede ser acotado en el orden de los 10 μ g. El sistema de adquisición de datos permite medir también procesos que transcurren en el orden del segundo (el período de la electrobalanza es de 0,1 seg): tiempos de medición que suelen ser inalcanzables para la mayoría de los sistemas termogravimétricos descritos en la literatura.

Las mediciones termogravimétricas están afectadas por un importante número de errores que introducen cambios aparentes de masa, que no tan solo enmascaran los cambios de masa reales sino pueden conducir a erróneas interpretaciones. La necesidad de determinar curvas de calibración para las distintas condiciones

experimentales es entonces un requisito indispensable para la exactitud de las mediciones y para la correcta interpretación de los datos.

NOTAS AL CAPITULO II

NOTA 2.I Se debe distinguir entre la electrobalanza Cahn 2000 y el sistema termogravimétrico construido a partir de ella.

La electrobalanza Cahn 2000 es la balanza comercial que se muestra en la fig. 2.2, que puede adquirirse en el mercado y cuyas especificaciones se da en 2.1.2

El sistema termogravimétrico es el equipo experimental que fue diseñado y construido como parte de este Trabajo de Tesis.

La electrobalanza Cahn 2000 no puede ser utilizada con gases en flujo ni con atmósferas corrosivas. Sin accesorios no puede tampoco medir cambios de masa a temperaturas mayores que la temperatura ambiente. Tampoco los accesorios que provee la firma Cahn pueden utilizarse para la construcción de un sistema termogravimétrico como el que se ha desarrollado. En este aspecto nos referimos tanto al horno, a los brazos de la balanza, al material de los hilos del cual se suspende el crisol, etc.

El sistema termogravimétrico que fué diseñado permite realizar estudios cinéticos de reacciones químicas sólido-gas que transcurren en atmósferas corrosivas. Este equipo consta además de un sistema de adquisición de datos. Los accesorios adecuados para desarrollar este sistema termogravimétrico fueron construidos en CNEA (materiales de vidrio : hilo de cuarzo, crisoles, brazo de medición, construcción del horno, tareas de herrería, soldaduras, bridas, etc) e INVAP (mecanizados de piezas, bridas, soportes para flotámetros, niquelado de piezas, etc).

NOTA 2.II En la fig. 2.3-a puede verse la ubicación de la electrobalanza Cahn 2000 en relación al sistema termogravimétrico.

NOTA 2.III En 2.2 se hace referencia a las fuentes de error, publicadas en la bibliografía, que fueron consideradas al realizar el diseño del sistema termogravimétrico que se describe en 2.3.

NOTA 2.IV La elección y compra de los materiales adecuados fué también parte de este Trabajo de Tesis (entre estos materiales no se debe contar la electrobalanza, que ya pertenecía al Laboratorio de Termodinámica, ni los elementos utilizados en la construcción del horno, etc.). Se eligieron las válvulas de aguja, válvulas globo, lectores de temperatura, termocuplas, flotámetros, manómetro en monel , etc.

NOTA 2.V La construcción de la línea para Cl_2 fué también parte de este Trabajo de Tesis. Esta parte del trabajo requirió adecuar los materiales al uso de Cl_2 . Para ello hubo que realizar diferentes tareas como: desarmar las válvulas Worcester (que vienen engrasadas) limpiarles la grasa y cambiarlas por una grasa inerte al Cl_2 (se utilizó el compuesto 111 de Molycote), ensayar diferentes pegamentos para unir las distintas partes de vidrio, teflon y acero de la línea, etc.

NOTA 2.VI En esta etapa hubo que calibrar la interfase para adecuarla a nuestras necesidades, resolver problemas de ruido originados en la adquisición y escribir los programas adecuados para la adquisición de datos. Estos programas se escribieron modificando programas comerciales provistos por la firma Data Translation.

NOTA 2.VII Las correcciones a las que se hace referencia en esta sección son un aporte a las técnicas termogravimétricas y han sido motivo de una publicación. Aun cuando los efectos que ocasionan los cambios aparentes de masa son bien conocidos, es escasa, en la bibliografía la aplicación de técnicas termogravimétricas a mediciones cinéticas de reacciones sólido-gas con sistemas experimentales como el que hemos desarrollado.

NOTA 2.VIII En las técnicas termogravimétricas los tiempos de medición más breves están en el orden del minuto. Por tal motivo es raro encontrar en la bibliografía mención a sistemas termogravimétricos que midan cambios de masa en el orden de los segundos (el intervalo de medición más pequeño, que es posible de realizar con nuestro sistema, es de 0,1 seg; que es compatible con el período de la balanza).

CAPITULO III

INTERACCION CLORO-OXIDO DE CIRCONIO

3.1 INTRODUCCION.

Se sabe que el Cl_2 no reacciona con ZrO_2 a temperaturas inferiores a 1000°C (ver 1.1.3). La interacción $\text{ZrO}_2\text{-Cl}_2$ puede ocurrir únicamente en la superficie del óxido, pero en la literatura no se ha descrito estudios sobre el fenómeno. En este capítulo demostramos que la interacción superficial favorece la transformación de fase del ZrO_2 , de tetragonal a monoclinica; esta transformación ocurre, por otra parte, en forma simultánea con la reacción química.

En este capítulo se discutirá : el estudio de la interacción $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2$; el rol que desempeña el Cl_2 en la transformación de fase tetragonal a monoclinica del ZrO_2 ; y el efecto que la transformación puede tener sobre la velocidad de reacción.

Considerando que en cinética química no es habitual estudiar el efecto que una transformación de fase en estado sólido puede ocasionar sobre la velocidad de una reacción química sólido-gas, es conveniente señalar los resultados preliminares que llevaron a realizar este estudio.

En la preparación de muestras se utilizó un polvo fino de ZrO_2 comercial (ZrO_2 en polvo, Koch-Light). Para su caracterización se utilizó distintas técnicas (3.3.2). Se estableció el área específica, tamaño de partícula, tamaño de grano y estructura cristalina (ver NOTA 3.1). La difracción de rayos X permitió determinar que el polvo provisto por Koch-Light

es heterogéneo. En él están presentes dos formas cristalinas del óxido : las fases monoclinica y tetragonal; esta última es metaestable a temperaturas inferiores a 1000°C (ver 3.2.1).

Distintas muestras (mezclas ZrO_2-C) parcialmente cloradas, fueron estudiadas por rayos X. Los diagramas de difracción pusieron en evidencia que la fase tetragonal se transforma durante la carbocloración. El polvo de ZrO_2 , que inicialmente contiene 54 % de fase monoclinica (3.3.2) y el resto de fase tetragonal, se convierte rápidamente en un polvo 100 % monoclinico. Por ejemplo : a 950°C la difracción de rayos X de muestras ZrO_2-C (20 %) con distintos grados de reacción (α) arrojó los siguientes resultados :

TABLA 3.1

Experimento n	α	tiempo	P(Cl_2)	%fase (m)
3.1	0	30'	0 torr	80
3.2	20	10'	370 torr	89
3.3	40	20'	370 torr	100

En la tabla 3.1 se ha indicado también el tiempo que las muestras permanecen a 950 °C y la P(Cl_2) de cada experimento. Los porcentajes de cada fase se han determinado con un error de $\pm 1\%$.

Las mediciones muestran que durante la reacción química se alcanza el 100 % de fase monoclinica más rápidamente que durante el calentamiento en atmósfera de Ar (exp. 3.1). Experiencias realizadas a otras temperaturas mostraron resultados similares (ver 3.4).

Para determinar si la transformación de fase estaba asociada únicamente a la reacción química, o a otro efecto, se realizó experiencias en las cuales se calentó el óxido (sin agregado de C) en atmósfera de Cl_2 . Se observó que en esas

condiciones la transformación global era aún más rápida que en Ar (ver 3.3.3). De esos resultados se pudo inferir que la presencia de Cl_2 favorecía la transformación, independientemente de la reacción química.

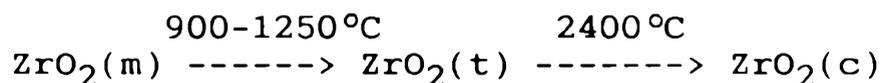
El estudio que se describe en este capítulo se realizó con vistas a comprender el rol del Cl_2 en la transformación de fase, la naturaleza de la interacción $\text{ZrO}_2\text{-Cl}_2$ y el efecto que éstas tienen sobre la reacción de carbocloración.

A continuación se presenta una breve revisión de los estudios publicados sobre la transformación de fase y la metaestabilidad de la circonia tetragonal.

3.2 ANTECEDENTES SOBRE LA TRANSFORMACION DE FASE.

3.2.1 Existencia de la fase tetragonal a baja temperatura.

La circonia presenta tres estructuras cristalinas bien establecidas [83].



A temperaturas inferiores a aproximadamente 1000°C la fase termodinámicamente estable es la monoclinica. Es bien conocido que la fase tetragonal no se puede obtener por templado (quenching). Todos los intentos en este sentido han sido inútiles. La razón de esto es que la transición monoclinica a tetragonal es una transformación de fase martensítica reversible [83-86]. Es entonces llamativo que la fase tetragonal pueda ser hallada a temperatura ambiente. Su existencia a temperaturas muy por debajo de su temperatura de transición se conoce desde hace

tiempo; como así también los procedimientos para obtenerla. Estos son :

- * Descomposición térmica de sales e hidróxidos de circonio [87-92].
- ** Molienda de la fase monoclinica [93].
- *** Reacciones en fase gaseosa [94,95].

La fase tetragonal así obtenida permanece estable hasta aproximadamente 400 - 500°C. A temperaturas mayores y por debajo de las temperaturas de transición comienza a transformarse lenta e irreversiblemente en la fase monoclinica.

La existencia de esta peculiar forma de metaestabilidad actualmente no está todavía bien comprendida. El fenómeno ha despertado gran interés tanto en la investigación académica como en la investigación aplicada. La circonia es un material que interesa a los ceramistas por su alto punto de fusión (2680°C) [96], baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión. En los últimos años el interés en este material se ha incrementado notablemente a partir del descubrimiento de que una dispersión de partículas tetragonales, en una matriz cerámica, aumenta notablemente la resistencia a la fractura [97-103]. El fenómeno puede ser explicado considerando que las tensiones que podrían provocar su ruptura, pueden ser disipadas induciendo la transformación martensítica de las partículas tetragonales a su fase estable (fase monoclinica).

En este punto, es conveniente recordar las características de una transformación de fase martensítica.

Una transformación martensítica se diferencia de una

transición difusional clásica, en que va acompañada de notables cambios de forma en una dirección preferencial; no presenta cambios de composición entre la fase original y la fase producto; no se modifican las posiciones relativas de los átomos en la red cristalina y, por último, se halla dominada en su morfología y en su cinética por las tensiones asociadas a los desplazamientos de planos que ocurren durante la transformación. Al no estar involucrados movimientos atómicos, no es necesario el calentamiento para que ocurra la transformación de fase. El balance energético de la transformación martensítica debe tener en cuenta, además del cambio de energía libre de Gibbs asociado a cada fase, términos energéticos que den cuenta de las tensiones involucradas, de la deformación elástica que invariablemente acompaña a la reacción, y de la energía interfacial entre ambas fases [104,105].

Muchas de las transiciones martensíticas ocurren a temperaturas muy bajas, aún cerca del cero absoluto. La transformación sigue siendo rápida a esa temperatura. La energía de activación es prácticamente cero.

Las características citadas definen una transición martensítica. Resulta por ello asombroso, como hace referencia Heuer A. H. [97], que la fase tetragonal pueda existir aún a temperaturas tan bajas como 6 K.

3.2.2 Hipótesis sobre la metaestabilidad de la fase tetragonal

Existe un importante número de publicaciones que tratan sobre este tema. No obstante el fenómeno no es aún comprendido. R. C. Garvie [106-107], y posteriormente otros [90,93-95,108-111]

han intentado explicar la estabilización de la fase tetragonal en términos de un "efecto de tamaño" de las partículas. Se basan en que la energía superficial de la partícula tetragonal es menor que la correspondiente a la fase monoclinica. Establecen un tamaño crítico, por encima del cual no deben existir partículas tetragonales. Consideran que la transformación se rige por:

$$G_t - G_m + S_t \cdot \gamma_t - S_m \cdot \gamma_m < 0$$

donde los subíndices "t" y "m" se refieren a tetragonal y monoclinico respectivamente, y con "G", "S" y " γ " se denota la energía libre de Gibbs, la superficie y la energía superficial.

El tamaño crítico que determina Garvie es de 300 Å, a una temperatura de 300 K. Considera que este tamaño es válido únicamente si la partícula está libre de tensiones.

Mitsubishi y colaboradores [88] señalan que son únicamente las tensiones y los bordes de grano los que estabilizan las fases. Sin embargo, otros autores han obtenido polvos de circonia tetragonal y monoclinica libres de tensiones, a partir de tratamientos hidrotérmicos [89,112], brindando resultados que se oponen tanto a las consideraciones de Garvie como a las de Mitsubishi. En estos tratamientos hidrotérmicos se obtiene partículas de fase monoclinica del orden de los 160 Å, un tamaño menor que el establecido por Garvie como tamaño límite para encontrar partículas monoclinicas. Los autores señalan que esos resultados sugieren que difícilmente el tamaño o las tensiones sean los factores primarios en la estabilización.

Consideran que el fenómeno ocurre por la semejanza estructural entre la fase tetragonal y el precursor amorfo. Estas últimas apreciaciones se fundamentan en los resultados de Livage [87], que muestran que las distancias interatómicas en el óxido amorfo son similares a las que existen en la fase tetragonal.

Distintos autores [90,113,114] han observado la eliminación de defectos e impurezas como etapa previa a la transición tetragonal a monoclinica; y por ello sugieren que las mismas estabilizan la fase tetragonal. Pero K.S. Mazdidasni y colaboradores [115], utilizando alóxidos como precursores del óxido, han conseguido obtener circonia tetragonal de alta pureza.

Otros resultados (asociados posiblemente con el mismo fenómeno) señalan la obtención de circonia cúbica a temperatura ambiente. A partir de alóxidos [115], films evaporados [94] y geles de circonio (bajo tratamientos hidrotérmicos) [112] se han obtenido, respectivamente, tamaños de partícula de 50 Å, 60 Å y 100-120 Å.

Esta breve reseña denota el estado actual de los conocimientos sobre la transición de fase y muestra por otra parte la gran variedad de métodos y condiciones de preparación de circonia tetragonal.

3.3 MEDICIONES Y CARACTERIZACIONES DE LA TRANSFORMACION DE FASE TETRAGONAL-MONOCLINICA EN ATMOSFERA DE CLORO.

3.3.1 Técnicas de estudio utilizadas.

El estudio que se describe en este capítulo se realizó

utilizando la difracción de rayos X (XRD) [116] y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [117]. Ambas técnicas son suficientemente conocidas y no serán descriptas. No obstante se hace una breve mención sobre los modos de medición : difracción de electrones; "campo claro" y "campo oscuro", utilizados en la microscopía de transmisión .

Difracción de electrones : El haz de electrones que incide sobre la muestra es difractado por ella. Un sistema de lentes electrónicas permite reconstruir el diagrama de difracción originado por la interacción entre los electrones y la muestra. Este diagrama contiene información sobre la estructura cristalina y sobre regiones de la muestra que presentan defectos, dislocaciones, etc.

Campo claro : Cuando se coloca un diafragma en la lente objetivo, el haz difractado, que genera la imagen mencionada anteriormente, no la puede alcanzar. Únicamente el haz directo, y el que es apenas dispersado a muy bajo ángulo, alcanzan la lente y forman la imagen. Esta imagen es llamada "campo claro" porque es formada por el contraste originado entre el haz que no se ha dispersado y la zona en la cual ha habido difracción. El "campo claro" permite distinguir la forma de la muestra y los contornos.

Campo oscuro : Por esta técnica se pueden obtener imágenes generadas por uno cualquiera de los haces difractados, ya sea desplazando la abertura para recibir este haz o iluminándolo de

forma que el haz difractado pase por el eje del objetivo. Esta imagen revela las zonas de la muestra que contribuyen al haz difractado; permitiendo asociar el diagrama de difracción con la región en la cual se ha producido.

3.3.2 Características del óxido de circonio utilizado.

El ZrO_2 utilizado en este estudio (polvo comercial Koch-Light) fue sometido a las caracterizaciones, que se señalan a continuación.

Determinación del área específica :

Se utilizó un analizador de área superficial (Micromeritics Instrument Corporation modelo 2205) con el cual se determinó por adsorción de N_2 a 77 K un área BET de $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (ver NOTA (3.I))

Determinación por rayos X:

Esta técnica se utilizó para determinar la composición de las fases cristalinas del ZrO_2 a través de los diagramas de difracción, por aplicación de la técnica de polvos (Philips Electronic Instrument, Inc., PW 1310/01). El porcentaje de fase monoclinica se calculó a partir de la expresión

$$\text{Fase } m(\%) = \{I_m(111)+I_m(\bar{1}11)\} \times 100/\{I_m(111)+I_m(\bar{1}11)+I_t(101)\} \quad 3.1$$

donde "I" representa la intensidad integrada de las líneas de difracción y los subíndices "m" y "t" se refieren a las fases monoclinica y tetragonal respectivamente [118]. Únicamente las líneas (111) y ($\bar{1}11$) de la fase monoclinica y la líneas (101) de la fase tetragonal se utilizan para determinar la composición de

las fases [118].

La aplicación de la fórmula a la difracción del polvo de ZrO_2 indicó un 54 % de fase monoclinica (ver NOTA 3.II).

A partir del ancho de los picos a media altura se calculó el tamaño medio de las cristalitas (granos) de las líneas 111 y $\bar{1}11$, de la fase monoclinica y la 101 de la fase tetragonal. Se utilizó la fórmula de Scherrer [116]

$$D = K \lambda / B \cos (\vartheta) \quad 3.2$$

en donde D es el tamaño medio del grano; K es una constante relacionada a la forma de la cristalita; B es el ancho a media altura; λ la longitud de onda de la radiación incidente y ϑ el ángulo al cual ocurre la difracción.

Para determinar el valor de B es necesario corregir el ancho de línea experimental utilizando el ancho instrumental. Este valor es de 0,14 grados.

Aplicando la corrección de Warren [116]; realizando la corrección por el doblete de la radiación $K\alpha$ del Cu [116] y tomando un valor de 0,9 para K [116] se calculan los siguientes tamaños medio (ver NOTA 3.III).

$$D (111)_m = 600 \text{ \AA}$$

$$D (\bar{1}11)_m = 200 \text{ \AA}$$

$$D (101)_t = 200 \text{ \AA}$$

Determinación por microscopía electrónica de barrido :

En la determinación de la forma y tamaño de las partículas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Philips SEM 515). Las partículas son todas menores que 40 μm

(fig. 3.1). Presentan un aspecto uniforme y en su superficie tienen pequeñas irregularidades.

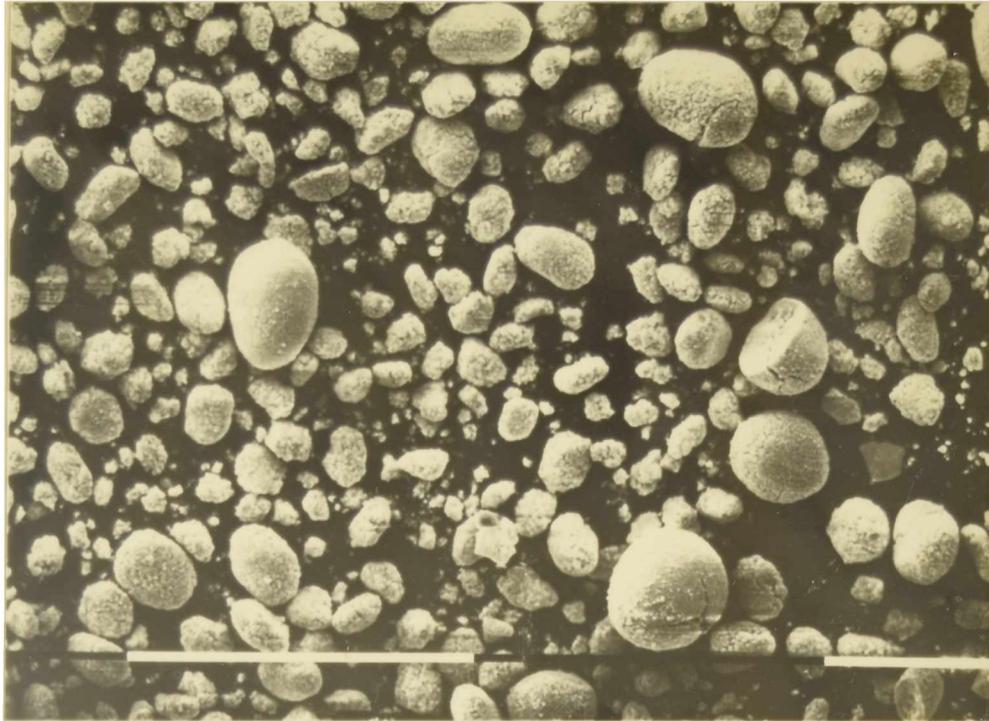


Fig. 3.1 Partículas de ZrO_2 (escala : línea blanca = 10 μm).

Determinación por microscopía electrónica de transmisión:

a) Forma y tamaño : Para estas mediciones las muestras fueron preparadas dispersando el polvo en agua y dejando luego secar una gota de la dispersión en un portaobjetos especial para microscopía de transmisión (Philips Electronics Instruments, Inc., EM 300).

b) Distribución de fases : Para determinar la distribución de los dominios de las fases tetragonal y monoclinica se utilizaron los modos de difracción de electrones y campo oscuro.

La aplicación de estas técnicas requiere conocer los diagramas de difracción puros de ambas fases. Por esta razón fue

necesario preparar muestras de polvos finos de óxido de circonio que fueran de una sola fase.

La preparación de polvos tetragonales y monoclinicos puros se realizó sintetizando el ZrO_2 en el laboratorio por hidrólisis de $ZrCl_4$, precipitación amoniaca del hidróxido de circonio a pH 10, lavado hasta eliminación de cloruros, secado durante 48 horas a $120^\circ C$, molienda y tratamiento térmico adecuado: para la fase monoclinica calentamiento en aire por encima de $500^\circ C$; para la fase tetragonal calentamiento 10 min en aire a $400^\circ C$.

Estas muestras fueron utilizadas como patrones para obtener los diagramas de difracción puros de cada fase.

A partir de los diagramas de difracción puros se pudo determinar (por la técnica de campo oscuro) en el polvo de ZrO_2 Koch-Light la distribución de las cristalitas de la fase tetragonal (fig. 3.2) y de la fase monoclinica (fig. 3.3).



Fig. 3.2 Campo oscuro. Dominios tetragonales y su diagrama de difracción (escala : 1 mm = 260 Å).



Fig. 3.3 Campo oscuro. Dominios monoclinicos y su diagrama de difracción (escala : 1 mm = 800 Å).

Los dominios de cada una de estas fases coexisten en cada partícula; en otras palabras no se observan partículas que sean monofásicas. En general la fase tetragonal está presente en pequeños dominios del orden de los 15 nm (200 nm por rayos X); mientras que la fase monoclinica presenta dominios más grandes , de 100 a 200 nm (600 Å por rayos X).

La técnica permite ver los dominios únicamente en los bordes de las partículas, que son suficientemente delgados para permitir ser atravesados por el haz de electrones.

3.3.3 Transformación de fase en distintas atmósferas.

Para estudiar el rol de la atmósfera en la transformación de fase se hicieron calentamientos de muestras del ZrO_2 en atmósferas de Ar y mezclas Ar- Cl_2 .

Caracterización por rayos X :

En la fig. 3.4 se muestra el efecto del tratamiento térmico en ambas atmósferas.

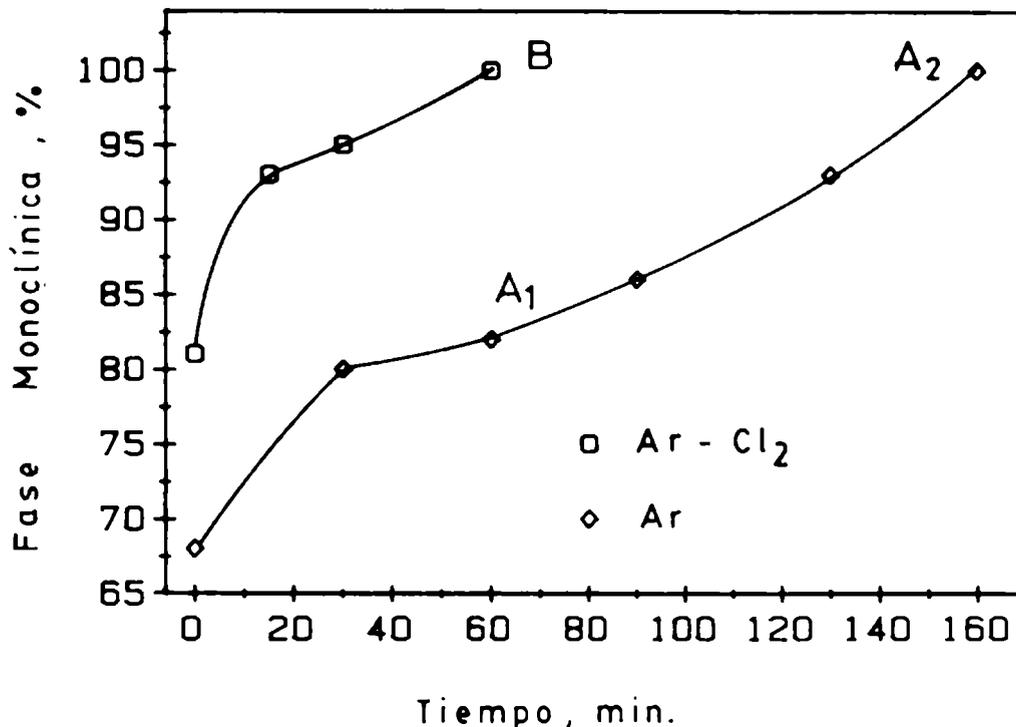


Fig. 3.4 Efecto de la atmósfera sobre la transformación de fase tetragonal a monoclinica a 950°C.

Los porcentajes de fase monoclinica se calcularon utilizando la expresión 3.1. Para cada tratamiento fue calculado también el tamaño de grano. En las muestras calentadas en Ar no se observó un crecimiento importante de los granos. En cambio, en presencia de Cl₂ el crecimiento de cristalitas fue algo mayor. Los tamaños determinados para las muestras totalmente monoclinicas, denotadas por "B" y A₂ en la fig. 3.4, son los siguientes:

Para muestra "A₂

$$D(111) = 600 \text{ \AA}$$
$$D(\bar{1}11) = 300 \text{ \AA}$$

Para muestra "B"

$$D (111) = 800 \text{ \AA}$$

$$D (\bar{1}11) = 500 \text{ \AA}$$

Caracterización por microscopía de transmisión :

Las muestras designadas "A₁" y "A₂" (tratadas en Ar) y B"" (tratada en Cl₂) en la fig. 3.4 fueron caracterizadas por TEM. Los resultados fueron los siguientes :

Muestras tratadas en Ar : Después del calentamiento por 1 hora (muestra "A₁") la proporción de fase monoclinica es de aproximadamente 80 %. Las observaciones por TEM muestran cambios en los bordes de las partículas; las cristalitas han aumentado su tamaño y se las puede observar semidesprendidas de las partículas grandes (ver fig. 3.5).

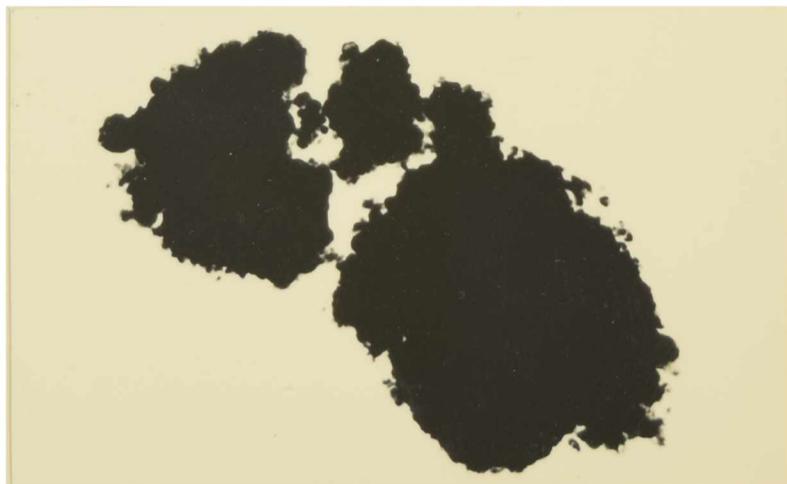


Fig. 3.5 Campo claro. Disgregación de los bordes de las partículas (escala : 3 mm = 1000 Å).

La mayoría de estas cristalitas parcialmente

desprendidas tienen estructura monoclnica (fig. 3.6).

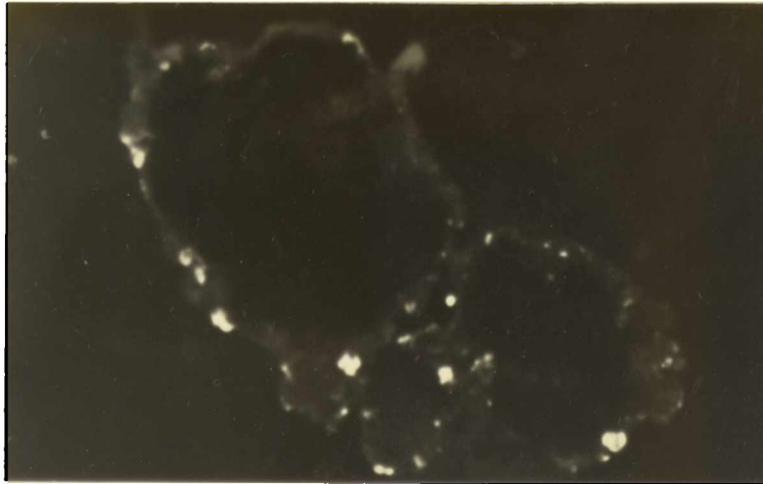


Fig. 3.6 Campo oscuro. Cristalitas monoclnicas (escala :
3 mm = 1000 Å)

Estas observaciones evidencian un efecto de disgregación en los bordes. Las cristalitas completamente aisladas de las grandes particulas del polvo inicial poseen estructura monoclnica (fig. 3.7).



Fig. 3.7 Campo claro. Cristalitas monoclnicas aisladas,
disgregadas de particulas mayores (escala : 3 mm =
1000 Å).

El tamaño de las más pequeñas es de aproximadamente 150 Å.

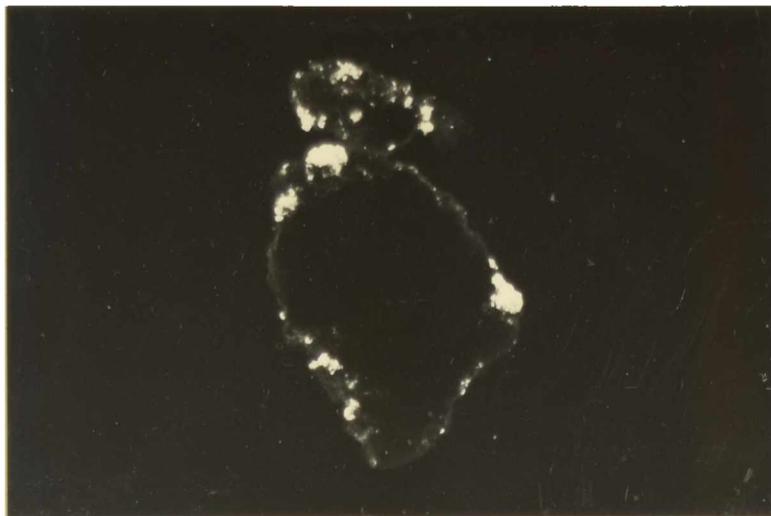


Fig. 3.8 Campo oscuro. Cristalitas tetragonales (escala : 4 mm = 1000 Å).

En la fig. 3.8 se puede ver que los dominios tetragonales son en promedio más grandes que los dominios en el polvo sin tratamiento térmico (fig. 3.2).

Las observaciones realizadas sobre la muestra "A₂" (100 % monoclinica) muestran que el efecto de disgregación es más acentuado. Es mayor la cantidad de cristalitas aisladas.

Muestras tratadas en cloro : En la muestra "B", tratada con Cl₂, se pueden observar dos diferencias fundamentales (respecto de las muestras anteriores).

i) Las cristalitas son todas monoclinicas, en promedio, son 5 a 10 veces más grandes.

ii) El efecto de disgregación es mucho mayor, y se observa un gran número de cristalitas aisladas.

Ambas características se observan claramente en la fig. 3.9.

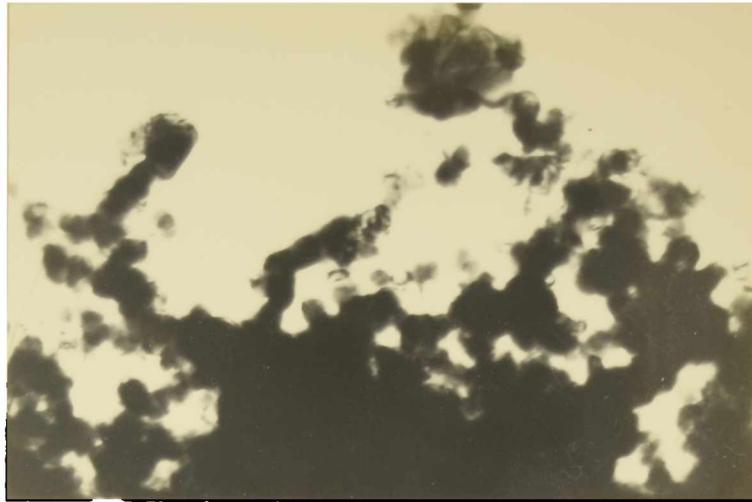


Fig. 3.9-a

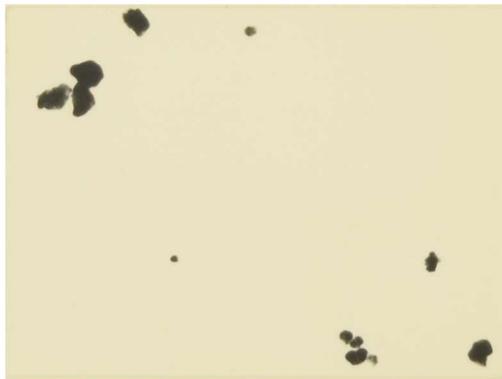


Fig. 3.9-b

Fig. 3.9 Microestructura después del calentamiento en Ar-Cl₂. (a), borde de una partícula mostrando el efecto de disgregación (escala : 3 mm = 1600 Å); (b), cristalitas monoclinicas aisladas, con forma poliédrica (escala 3 mm = 1000 Å).

Es importante notar la forma poliédrica de estas pequeñas partículas.

3.3.4 Efecto de disgregación.

Hemos indicado que, en las partículas originales del ZrO_2 , coexisten ambas fases. Como ha sido señalado por Mitsuhashi y otros [88], la transición de fase de estos dominios es más difícil que en el caso de partículas de un solo dominio, sin bordes de grano. La razón es que los bordes de grano pueden actuar como barreras contra la propagación de la transformación de fase, debido a la naturaleza martensítica de la transición t-m. Sesabe que las transformaciones martensíticas son a térmicas [101,119]. Los cambios de forma y volumen asociados a la transformación generan grandes tensiones, las cuales frecuentemente no pueden ser relajadas por difusión atómica a las temperaturas a la cual ocurre el cambio de fase. Este incremento en las tensiones se opone a un mayor progreso de la transformación y es necesario entonces un cambio en la temperatura para continuar con la transformación.

La transición t-m involucra un aumento del volumen del orden del 3 %. Este cambio, además del cambio de forma del grano que se transforma, origina tensiones y deformaciones en los granos próximos. Estas tensiones pueden llegar a provocar rupturas en la partícula. La existencia de estas tensiones permite explicar que la transformación de una partícula policristalina no sea tan rápida como se espera que lo sea una transformación martensítica no impedida por tensiones mecánicas. Recientemente se ha encontrado que el NH_4I se fractura durante la transformación martensítica alfa a beta [120]. En ese trabajo se indica también que la etapa limitante en la velocidad de la

transformación de fase de distintos compuestos es la relajación de tensiones.

En materiales cerámicos policristalinos que no pertenecen al sistema cúbico [121] también pueden surgir tensiones internas. Estos sólidos exhiben una fuerte dependencia de la tensión de ruptura con el tamaño de grano, que se cree está asociada a la existencia de tensiones internas que surgen por la anisotropía de la expansión térmica y que conducen a la aparición espontánea de microfisuras [122,123].

Los resultados de nuestros experimentos son consistentes con las consideraciones previas. Las observaciones por TEM indican la aparición de un gran número de cristalitas aisladas, tanto en atmósfera de Ar, como en Ar-Cl₂. Estas cristalitas no estaban presentes en el polvo original; se producen durante el tratamiento térmico por desprendimiento de las partículas más grandes. Este fenómeno de disgregación es probablemente una consecuencia de las tensiones internas que surgen en el material durante la transformación de los granos de fase tetragonal. En tal sentido, en una reciente revisión sobre las propiedades mecánicas de sólidos, Chupakhin y colaboradores [120] señalaron que durante las transformaciones en el estado sólido las tensiones mecánicas que surgen como consecuencia de los cambios de volúmenes conducen frecuentemente a la deformación y a la fractura del material.

La circonia es un material frágil, sin plasticidad, con un alto punto de fusión y una temperatura de Tammann de 1400 °C; indicando que la difusión atómica es muy lenta a temperaturas inferiores a 1000 °C. Las mediciones por XRD son consistentes con

estas últimas apreciaciones; el tamaño de grano prácticamente no ha aumentado por el tratamiento térmico en atmósfera de Ar (ver 3.3.4). Estas características del óxido sugieren que el mecanismo más adecuado para relajar las tensiones internas que surgen durante la transformación es la fragmentación de las partículas, y que, en la medida que ésta ocurra, el resto de los dominios tetragonales continuará transformándose. El hecho de que las partículas aisladas (fig. 3.7) pertenezcan únicamente a la fase monoclinica es una evidencia de que las tensiones juegan un rol predominante en la estabilización de la fase tetragonal.

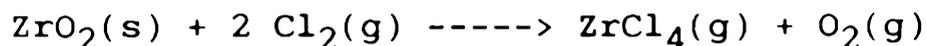
La presente discusión nos conduce a esperar que cualquier mecanismo que favorezca la relajación de tensiones favorecerá inmediatamente la transición t-m. Mostraremos a continuación que el Cl_2 acelera la transformación de fase porque favorece la ruptura del material.

3.3.5 Rol del cloro en la transición de fase.

Crecimiento de las cristalitas : El aumento en el tamaño de grano (calculado por XRD) y el crecimiento de las cristalitas (ver fig. 3.9) muestran claramente que el calentamiento en atmósfera de Cl_2 promueve el transporte de masa en el ZrO_2 . Estos resultados coinciden con otras investigaciones en las cuales se informa que la transformación t-m va acompañada por el crecimiento de las cristalitas de ambas fases [93,110,111,114]. Las observaciones por TEM (muestra "B") muestran que las cristalitas han crecido de 5 a 10 veces más que en la muestra "A₁", para un idéntico tiempo de calentamiento.

Una comparación de las fig. 3.9-a con 3.9-b muestra cierta similitud entre los tamaños de las cristalitas aisladas de aquellas semienlazadas aún a las partículas mayores. Esta similitud sugiere que el tamaño final de las cristalitas aisladas se ha alcanzado cuando ellas aún permanecían sin separarse. El crecimiento de las cristalitas en Cl₂ puede ser ocasionado por difusión superficial, como consecuencia de la adsorción de Cl₂; o por un mecanismo en el que intervenga el ZrCl₄ en la fase vapor. El mecanismo de transporte de masa en la superficie es consistente con el hecho que a bajas temperaturas la difusión superficial en la circonia es importante [124], y coincide, por otra parte con los resultados obtenidos por otros autores, en los cuales se indica que la adsorción de vapor de agua favorece la difusión superficial en el óxido [110].

El segundo mecanismo (transporte a través de la fase gaseosa) también puede ser efectivo a pesar de que la formación del ZrCl₄ no es termodinámicamente favorable y aun cuando no se observan cambios de masa en las experiencias termogravimétricas. La pequeña cantidad de muestra y el bajo caudal de Ar pueden hacer que la pérdida de muestra por remoción del ZrCl₄ no sea apreciable. A 940°C, para la reacción :



considerando que la presión parcial de Cl₂ es de 0,4 atm y que la presión parcial de O₂ en el Ar puede ser de 10⁻³ atm se obtiene una presión parcial del ZrCl₄ = 1,84.10⁻⁴ atm (ver 1.1.3). Este valor es suficiente para causar un transporte de masa a través de la fase gaseosa en los espacios interpartículas [125],

favoreciendo el crecimiento de las cristalitas.

Disgregación: El mayor número de cristalitas aisladas en presencia de Cl_2 y la disgregación de los bordes de las partículas (fig. 3.9) indican que la ruptura es más intensa que en presencia de Ar. Este efecto se puede explicar a partir del hecho, bien conocido, de que la adsorción sobre bordes de grano o interfases facilita la ruptura de materiales que se hallan bajo tensión [126-128]; produciendo en algunos casos separación intergranular [129].

Una característica de materiales que se disgregan por efecto de la corrosión por borde de grano es la forma poliédrica de las cristalitas aisladas, similar a la forma que presentan los granos en el material [130] (ver fig. 3.9-b).

A partir de Orowan [131], que señaló que la adsorción de gases sobre una fisura disminuye la tensión de ruptura y del trabajo de Petch [132], que relaciona la tensión de ruptura con la isoterma de adsorción, se han realizado distintos trabajos de investigación que tratan sobre el tema [126-128,133,134]. El fenómeno puede ser explicado en base a la ecuación de Griffith, que relaciona la tensión de ruptura (σ) de un material con la energía superficial (γ). La ecuación :

$$\sigma^2 = (2 \cdot \gamma \cdot \lambda) / (\pi \cdot c) \quad 3.3$$

indica que la tensión de ruptura (tensión mínima para que se propague una fisura) depende de la energía superficial del material (γ), del módulo de Young (λ) y de la profundidad de la fisura (c). Se infiere de la ecuación que un descenso en la

energía superficial disminuye σ .

El descenso de la energía superficial por la adsorción de un gas está descrito por la ecuación de Gibbs:

$$d\gamma = - \Gamma \cdot d\mu \quad 3.4$$

donde $d\gamma$ es el cambio en energía superficial producido por un cambio en el potencial químico ($d\mu$) de la fase adsorbida y Γ es el número de moléculas adsorbidas por unidad de área. A su vez, si la adsorción ocurre a una temperatura T a partir del gas a una presión P , puede escribirse

$$d\mu = k T \ln(P) \quad 3.5$$

La combinación de estas ecuaciones indican que cuanto mayor sea la adsorción tanto mayor será el descenso en la energía superficial y por lo tanto el descenso en la tensión de ruptura.

Recientemente se ha propuesto dos modelos para la interacción de gases con sólidos, que conduce a la propagación de fisuras. El primero involucra la reacción química directa (quimisorción) entre la molécula del gas y los átomos del sólido en la zona de tensión [136]. El segundo se refiere a una atracción electrostática entre el gas y el sólido [54]. El primer modelo ha sido aplicado a sólidos covalentes como Al_2O_3 , mientras que el segundo se ha aplicado a materiales como MgF_2 .

El efecto del Cl_2 sobre la transición de fase puede quedar entonces explicado por una fuerte quimisorción con los bordes de grano, que, puede conducir a la formación de ZrCl_4 .

Esta interacción favorece la ruptura a través de los bordes de grano, liberando partículas muy pequeñas, que son monoclinicas. El descenso en la tensión posibilita que el resto de los dominios de fase tetragonal se transforme, ocasionando un nuevo incremento de la tensión interna; la cual provoca una mayor fragmentación del material.

3.4 TRANSICION DE FASE DURANTE LA REACCION QUIMICA

Desde el punto de vista de la velocidad de la reacción de carbocloración interesa discutir el efecto que sobre la misma pueden tener la existencia de i) Dos fases cristalinas; ii) La transición de fase; iii) El efecto de disgregación de las partículas.

i) La existencia de dos fases cristalinas puede tener influencia únicamente si la reacción química de formación del $ZrCl_4$ transcurre preferencialmente con una de ellas. Para discutir esta posibilidad es importante conocer la diferencia de energía libre entre ambas fases, en el intervalo de temperaturas en las cuales se estudia la reacción química; esto es, desde $750^{\circ}C$ hasta $950^{\circ}C$.

Whitney [137] calculó que la energía libre de la transición tetragonal a monoclinica es :

A $1223\text{ K } (950^{\circ}C)$, $\Delta G^{\circ} = -0,262\text{ Kcal/mol}$.

A $923\text{ K } (750^{\circ}C)$, $\Delta G^{\circ} = -0,638\text{ Kcal/mol}$.

Desde un punto de vista termodinámico resulta más favorable la formación de $ZrCl_4$ a partir de la fase tetragonal.

Sin embargo, la diferencia de energía libre entre ambas fases cristalinas es relativamente poco significativa, comparada con la energía libre de la reacción (ver 1.1.3). Estos valores, aun cuando no dicen nada respecto de la cinética, sugieren que la fuerza impulsora para la reacción no será muy diferente para ambas fases.

Puede suponerse también que si la velocidad de reacción es independiente de la naturaleza cristalina del óxido, entonces el incremento en la fase monoclinica con el tiempo de reacción tampoco la afectará.

ii) La transformación de fase, tampoco parece tener mayor influencia sobre la velocidad de reacción. Esta afirmación se realiza en base a la naturaleza de la transformación. Hemos señalado (ver 3.3.4) que cada dominio de la fase tetragonal se transforma martensíticamente. Por lo tanto, conociendo que las transformaciones martensíticas transcurren a velocidades próximas a la velocidad del sonido [104], puede considerarse que la velocidad de transformación debe ser prácticamente instantánea en comparación con la velocidad de reacción, de forma tal que la reacción química ocurre ya sea con la fase tetragonal o con la fase monoclinica, sin ser afectada por el deslizamiento de los planos cristalográficos.

iii) La disgregación de las partículas es el tercer punto a discutir. Este efecto se verificó en presencia de Cl_2 , pero no durante la carbocloración. En la Tabla 3.2 se indica los resultados encontrados al clorar distintas mezclas ZrO_2 -C. Se ha

representado el porcentaje de fase monoclinica con el grado de reaccion , cuando la carbocloración procede a una temperatura de 850 °C.

TABLA 3.2

Experimento n	α	tiempo	P(Cl ₂)	% fase (m)
3.4	0	30 '	0 torr	59
3.5	9	10 '	265 torr	79
3.6	29	20 '	660 torr	80
3.7	43	30 '	600 torr	82
3.8	58	30 '	660 torr	88

Las muestras correspondiente a exp. 3.5 y a exp. 3.7 fueron caracterizadas por TEM. En ambas muestras se observó un comportamiento similar. Un gran número de pequeñas partículas aisladas, de fase monoclinica, en un avanzado estado de desprendimiento de partículas mayores. En las figs. 3.10-a y 3.10-b puede observarse la forma redondeada y el pequeño tamaño (aproximadamente 50 Å) que poseen estas partículas. La presencia de estos conjuntos importantes de partículas pequeñas indica que durante la reacción química la disgregación es más acentuada que cuando se calienta el óxido en Cl₂.

El mecanismo por el cual procede la fragmentación de las partículas durante la reacción química es probablemente análogo al discutido en 3.3.5. El menor tamaño de estas cristalitas respecto de las mostradas en fig. 3.9 se puede deber al menor tiempo de calentamiento y a la más baja temperatura de reacción.

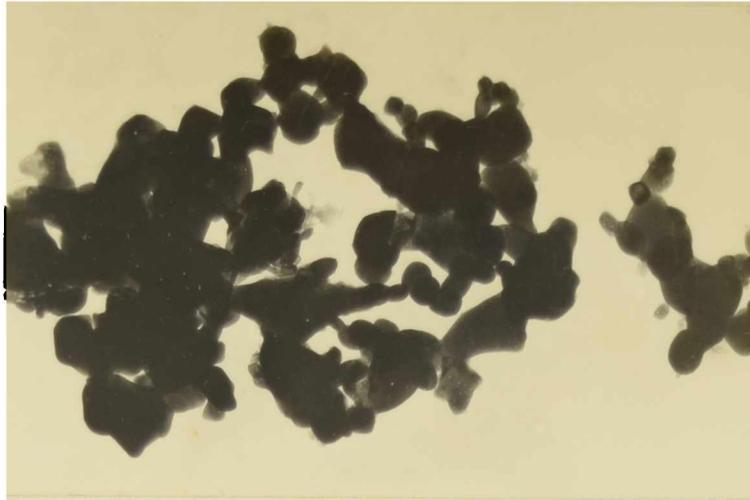


Fig. 3.10-a

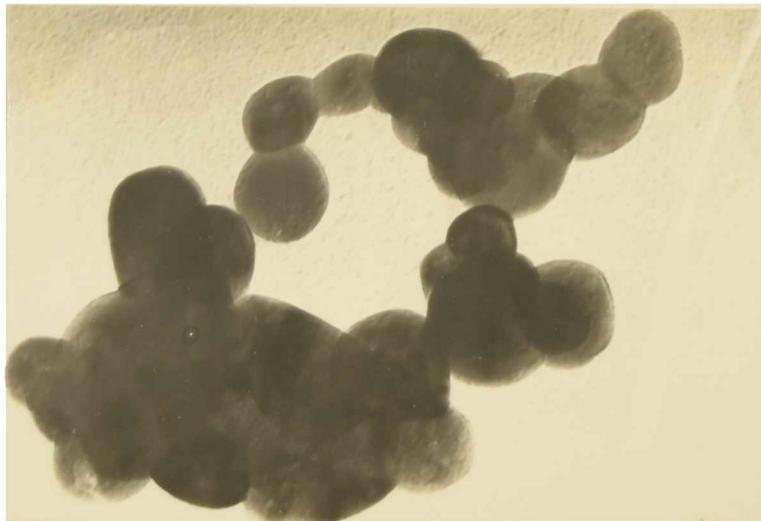


Fig. 3.10-b

Fig. 3.10 Microestructura durante la carbocloración. (a), partícula en un avanzado estado de disgregación (escala : 1 mm = 200 Å); (b), cristalitas monoclinicas aisladas (escala : 1 mm = 45 Å).

Los resultados encontrados son sumamente importantes. La

fragmentación de las partículas del óxido en pequeñas cristalitas aisladas genera un importante aumento en la interfase sólido-gas. El área geométrica se multiplica a medida que transcurre el tiempo. Si la velocidad de reacción es proporcional al área se debe esperar que incremente en una manera similar al efecto de disgregación. Pero veremos en el cap. VI que éste no es el caso.

3.5 CONCLUSIONES

Los resultados de este capítulo indican que tanto en la presencia de Ar o de Ar-Cl₂ la transición de fase es acompañada por la disgregación de las partículas del óxido. En presencia de Cl₂ estos efectos son más importantes y se aceleran.

El incremento en la ruptura del material es causado por la interacción del Cl₂ con los límites de grano, a través de la cual se favorece termodinámicamente la ruptura. La transición de fase es cinéticamente controlada por la generación y relajación de las tensiones internas; de tal modo que la disminución de la interfase de los dominios (por el crecimiento de los mismos) y la ruptura de las partículas controlan la transformación.

Los efectos mencionados transcurren también durante la carbocloración y son en ese caso aún más pronunciados. El fenómeno de disgregación parece ser, en un primer análisis, el más importante desde un punto de vista del efecto que puede ocasionar sobre la velocidad de reacción. La disgregación incrementa el área de la interfase sólido-gas de forma tal que si la velocidad de reacción es proporcional al área, se deberá

observar un incremento en la velocidad de reacción a medida que progresa el efecto de ruptura. Estos resultados serán considerados en el análisis de las mediciones cinéticas que se describen en los capítulos VI y VII.

Notas al Capítulo III

NOTA 3.I La medición del tamaño de partícula y de tamaño de grano y el estudio de la estructura cristalina fueron una parte del trabajo desarrollado. En estas mediciones se utilizó la técnica de difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). El estudio por microscopía fue realizado junto al Dr. L. Lovey, especialista en esta técnica.

La medición del área específica no formó parte de este trabajo. Las mediciones las realizó personal de CNEA.

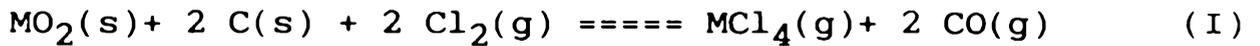
NOTA 3.II Este cálculo se realiza integrando la línea de intensidad del diagrama de difracción de rayos X obtenido aplicando el "método de polvos" al ZrO_2 . Estas mediciones se realizaron como parte del Trabajo de Tesis, pero no se adjunta en este trabajo la información básica (esto es: los diagramas de difracción), por razones de espacio.

CAPITULO IV
ESPECTROMETRIA DE MASA

4.1 INTRODUCCION

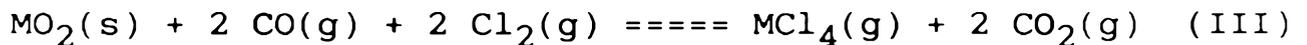
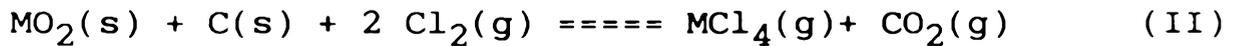
4.1.1 Objetivo.

La cloración de óxidos metálicos en presencia de carbono puede representarse, a altas temperaturas, por la ecuación [19] :



donde M representa Zr or Ti.

Es conocido que las sustancias que intervienen en (I) (ver sección 1.1.2) pueden también participar en otras reacciones que son termodinámicamente favorables a altas temperaturas :



Es poco claro el rol que estas reacciones ((II) a (IV)) pueden desempeñar durante las carbocloraciones. La reacción (I) es la que tiene asociado el mayor descenso en energía libre (ver 1.1.3). Landsberg y otros [9] consideraron que la estequiometría de la carbocloración de circonia puede ser aproximada por (I). Los autores utilizaron cálculos termodinámicos que muestran que en el equilibrio, a temperaturas mayores que 800°C y en presencia de C, la proporción de CO₂ a CO es menor que 0,1. En forma similar se determinó que la relación CO₂ a CO durante la carbocloración de TiO₂ es de aproximadamente 1 a 27, a 830°C y

que aumenta marcadamente con el incremento en la temperatura [138].

La mayoría de estas investigaciones han sido realizadas estudiando la estructura del sólido y su evolución a lo largo de la reacción. Muy poco se ha hecho en el estudio de los productos gaseosos. Se ha aceptado habitualmente que la reacción debe transcurrir principalmente con formación de CO, y que al aumentar la temperatura la relación CO_2/CO debe disminuir [138]. No se ha verificado si las reacciones principales que tienen lugar durante el proceso, son las que predice el análisis termodinámico.

Efectos tales como : pasivación superficial; envenenamiento de la superficie por productos de reacción; fenómenos de adsorción; etc, pueden provocar que reacciones termodinamicamente favorables sean excesivamente lentas, como para que su ocurrencia no sea relevante. Algunos investigadores ya han señalado que la presencia de Cl_2 puede inhibir la reacción (IV) como para que no sea importante durante las reacciones de cloración [139-141].

Estas consideraciones muestran que un estudio de los productos gaseosos originados en diferentes condiciones de reacción es importante; no tan sólo para verificar si la reacción transcurre a alta temperatura según (I) sino también para obtener información sobre la importancia relativa de las distintas reacciones ((II) a (IV)) como así también indicios sobre la identidad del intermediario gaseoso.

En este capítulo se describen la técnica utilizada (espectrometría de masas de haz modulado), los experimentos realizados y los resultados alcanzados.

4.1.2 Elección de la Técnica.

Una técnica experimental adecuada para la determinación de productos gaseosos y de posibles intermediarios de reacción, es aquella que reúne principalmente las siguientes condiciones [142]:

- 1- La toma de muestra no debe interferir con el sistema bajo estudio, de forma de no alterar su identidad.
- 2- La muestra de gas debe ser retirada de la zona de reacción lo más rápidamente posible.
- 3- Las colisiones de las moléculas del gas con las paredes del instrumento, al igual que los choques entre ellas, deben ser minimizadas a fin de evitar la recombinación de los intermediarios.

Fite [142] ha señalado que la técnica de estudio que más se aproxima a estas características y que permite la determinación de radicales libres y especies excitadas producidas durante una reacción química es la espectrometría óptica. El autor se refiere con este término tanto a las espectrometrías de emisión (cuando especies excitadas irradian su energía en exceso) como a las espectrometrías de absorción. Cuando estas espectrometrías no pueden ser aplicadas por distintos motivos recomienda la espectrometría de masa de haz modulado.

4.2 ESPECTROMETRIA DE MASA DE HAZ MODULADO

4.2.1 Características.

Esta técnica difiere de la EM convencional en que la

muestra se inyecta en condiciones de flujo molecular, que es interrumpido periódicamente por un disco dentado rotatorio (chopper). La modulación permite distinguir el espectro debido a la muestra (señal alterna) del originado por los gases residuales (señal continua). La medición se realiza colocando en sintonía la fase del haz modulado y filtrando las señales continuas. El resultado es un espectro de masas al cual no contribuyen los gases residuales.

Las diferencias fundamentales con la EM clásica se pueden resumir así:

- * Separación del espectro ocasionado por la muestra del originado por los gases residuales del espectrómetro.
- * Preservación de la identidad de las moléculas del gas que se analiza.
- * Posibilidad de aceptar muestras que no pueden ser aceptadas por un espectrómetro convencional (por ej. radicales libres).

4.2.2 Haz Molecular

Con el objeto de preservar la identidad del gas que se desea analizar, respecto de su contenido en radicales y especies excitadas, es necesario minimizar las colisiones de las moléculas con las paredes y entre sí. Esto se consigue operando con un flujo gaseoso molecular. Este tipo de flujo se puede obtener por medio de un flujo efusivo de la fuente a alta presión (el reactor químico) a una cámara de vacío. En la fig 4.1 se puede ver un esquema del dispositivo utilizado en la obtención de un

haz molecular colimado.

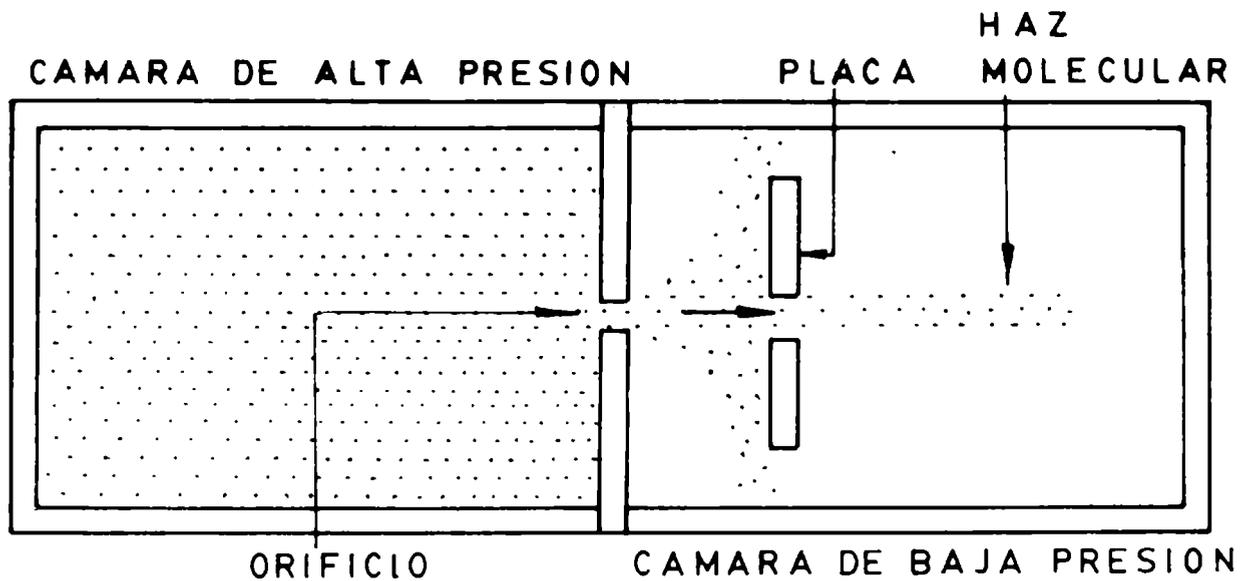


Fig. 4.1 Esquema de la obtención de un haz molecular.

La cámara de alta presión en la cual transcurre la reacción química se comunica con la cámara de baja presión del espectrómetro a través de un pequeño orificio. El gas se expande en esta segunda cámara y bajo apropiadas condiciones de vacío alcanza un estado en el cual las moléculas no experimentan colisiones entre sí. Si se coloca un diafragma, con una pequeña abertura en el paso del flujo molecular se obtiene un haz molecular colimado.

4.2.3 Modulación

A continuación de la placa se coloca un disco dentado

rotatorio ("chopper") que interrumpe periódicamente el haz, generando un haz molecular modulado. Las moléculas penetran luego en la cámara de ionización del espectrómetro y son ionizadas por un haz de electrones. Estos iones producen señales alternas en el sistema detector que difieren de las señales continuas (originadas por los gases residuales). Utilizando un amplificador que opera en la frecuencia de las señales alternas y filtra las señales continuas se obtiene el espectro debido exclusivamente a la muestra.

4.2.4 Espectrometría de Fase

El estudio de las fases de las señales alternas mencionadas permite obtener información valiosa para la determinación de intermediarios de reacción.

La fase de la señal de un ión relativa a la fase del chopper dependerá del tiempo de vuelo de los iones (t_i) a través del filtro de masa y del tiempo (t_n) que tardan las partículas en recorrer la distancia L entre el chopper y la cámara de ionización (ver fig. 4.2). Considerando que especies gaseosas neutras de diferentes masas tendrán diferentes velocidades y por lo tanto, diferentes tiempos de vuelo (t_n) al recorrer la distancia L , se observará que la fase de una señal de, por ejemplo, un ión formado por ionización simple de un átomo será distinta a la fase del mismo ión atómico formado por ionización disociativa de una molécula más pesada que contiene ese átomo. En consecuencia el estudio de las fases nos permite obtener información directa sobre el precursor del ión analizado.

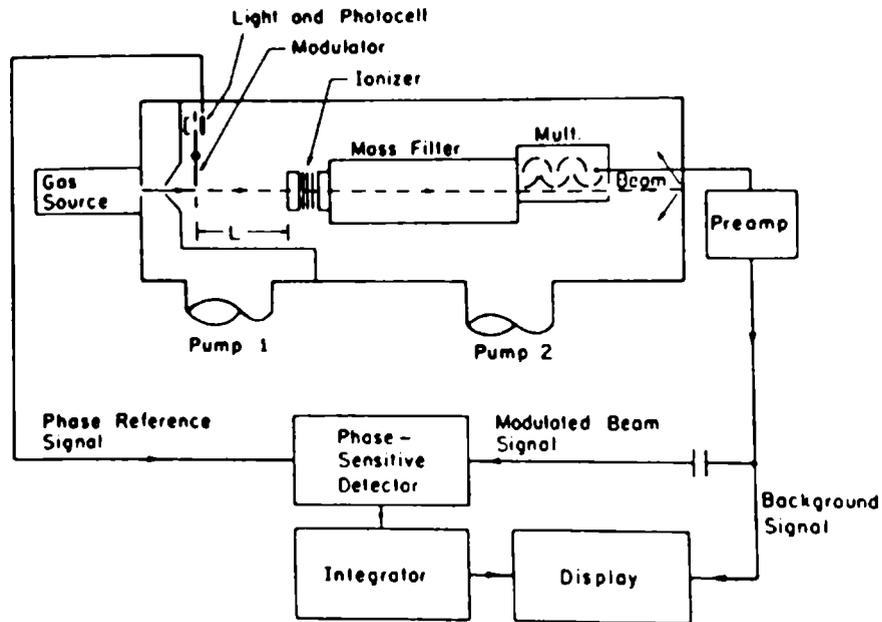


Fig. 4.2 Esquema del espectrómetro de masas EMBA II [142].

Si se denomina t_i al tiempo que le demanda a un ión de masa m_i recorrer el analizador, t_n al tiempo de vuelo que transcurre para que la especie neutra recorra la distancia L entre el modulador y el ionizador y f a la frecuencia de modulación se puede escribir que la diferencia de fase relativa a la fase del modulador es :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_i + \Delta\phi_n = 2\pi f (t_i + t_n) \quad 4.1$$

el tiempo de vuelo del ión t_i es L_i/v_i , en donde L_i es la longitud del analizador de iones y v_i es la velocidad del ión, dada por $(2E_i/m_i)^{1/2}$, siendo E_i la energía que adquiere el ión al ser acelerado al pasar a través del analizador de iones. Entonces

$$\Delta\phi_i = 2 \pi f L_i (m_i/2E_i)^{1/2} \quad 4.2$$

El tiempo de vuelo de la especie neutra, t_n es dado en su más simple aproximación por el producto de L y la inversa de la velocidad media de la molécula, dada por $1/\bar{v} = (\pi.m/8.k.T)^{1/2}$. Con esta aproximación se obtiene :

$$\Delta\phi_n = 2 \pi f L (\pi m / 8 k T)^{1/2} \quad 4.3$$

El reemplazo de 4.2 y 4.3 en 4.1 permite obtener :

$$\Delta\phi = 2 \pi f [L_i (m_i/2E_i)^{1/2} + L (\pi m / 8 K T)^{1/2}] \quad 4.4$$

La expresión anterior permite calcular la diferencia de fase de un ión m_i (originado a partir de una especie neutra m_n) respecto de la señal de referencia. Es importante destacar que la expresión 4.4 también indica que la representación de $\Delta\phi$ vs $(m_i)^{1/2}$ debe ser lineal para todos los iones originados a partir de una misma molécula neutra. Este resultado tiene una importante aplicación en la determinación del origen del ión que origina una señal. En los ejemplos que se dan a continuación este punto quedará aclarado.

Ejemplo 1

La fig. 4.3 muestra los corrimientos de fase de iones de masas 28, 14 y 7 generados al calentar N_2 en un reactor químico. Se puede ver que a todas las temperaturas las fases están sobre una línea recta. Esto señala que todos los iones provienen de la misma especie neutra, y que por lo tanto ingresan del reactor, al espectrómetro de masa únicamente moléculas de N_2 . Al aumentar

la temperatura el corrimiento de fase disminuye, ya que las moléculas poseen mayor energía cinética y pueden recorrer más rápidamente la distancia L .

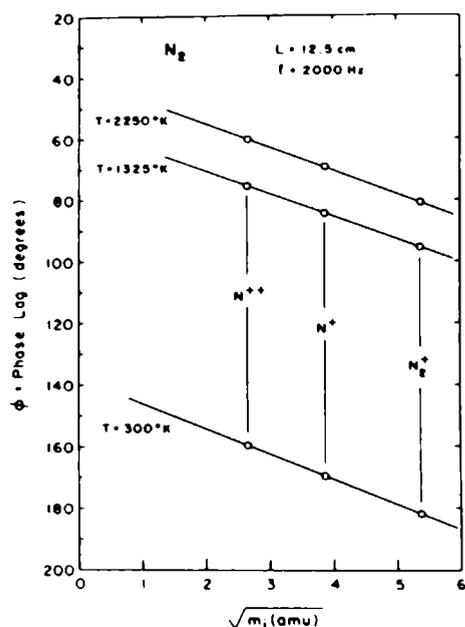


Fig. 4.3 Corrimiento de fase, a distintas temperaturas, de las señales generadas por los iones que se producen al calentar nitrógeno [142].

Ejemplo 2

En la fig. 4.4 se muestra los resultados obtenidos al calentar O_2 . A bajas temperaturas vemos que la situación se repite. Todos los iones se encuentran sobre una línea recta. Por otra parte, a mayor temperatura la diferencia de fase de la señal O^+ es menor que la que se debería esperar de la fragmentación del O_2 únicamente. Por lo tanto, a 2050 K y temperaturas mayores las señales en m/e 16 y 8 no se originan por los iones que provienen de la disociación de la molécula de O_2 en el espectrómetro. Este resultado indica que el haz molecular que ingresa al

espectrómetro consiste de una mezcla O y O₂; evidenciando que la disociación térmica de las moléculas de O₂ a esas temperaturas es apreciable.

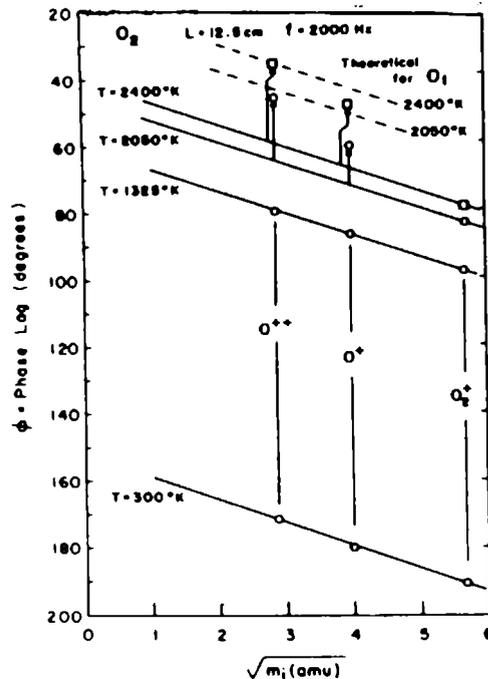


Fig. 4.4 Corrimiento de fase, a distintas temperaturas, de las señales generadas por los iones que se producen al calentar oxígeno [142].

4.3 DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS.

4.3.1 Fundamento.

La espectrometría de masa de haz modulado ha sido aplicada a la detección de intermediarios en distintas reacciones químicas heterogéneas [143,144]. El procedimiento consiste en acoplar en forma directa el reactor químico al EM; de tal forma que todos los productos de reacción gaseosos puedan pasar a la cámara de vacío en la cual se obtiene el haz molecular.

Este tipo de diseño experimental no se puede realizar en el estudio de la reacción de cloración de $\text{ZrO}_2\text{-C}$ porque el ZrCl_4 ,

que es gaseoso a las temperaturas de reacción, sublima a sólido por debajo de 400°C. Es obvio que el ingreso de este compuesto a la cámara de vacío ocasionaría una severa contaminación del equipo. En consecuencia, en nuestro estudio, fué necesario colocar una trampa entre el reactor y el EM. De esta forma se evita el ingreso del $ZrCl_4$ a la cámara de vacío pero también se pierde la posibilidad de detectar radicales libres o intermediarios muy reactivos que se originen durante la reacción. El diseño nos permite únicamente determinar los productos gaseosos no condensables a temperatura ambiente. No obstante es posible intentar determinar radicales libres estudiando la interacción Cl_2-C . Se ha sugerido en la literatura que en la superficie del C (en las carbocloraciones) se originan radicales libres, durante la interacción con Cl_2 . Por lo tanto la reacción Cl_2-C se estudió utilizando un diseño experimental similar al anterior, pero con el reactor químico conectado al EM; de forma que todos los productos de reacción ingresan directamente a la cámara de vacío.

4.3.2 Diseño Experimental-Carbocloración de Circonia.

La fig. 4.5 muestra el dispositivo experimental utilizado.

El reactor (R), construido en cuarzo, contiene la muestra dispersa en lana de sílice. El horno (H) permite realizar calentamientos hasta aproximadamente 1173 K. Utilizando capilares delgados (A) (diámetro inferior a 0,2 mm; longitud 20 cm) se consiguen flujos estables desde la fuente a alta

presión (760 mm de Hg) a la zona de reacción a baja presión (aproximadamente 10^{-2} a 10^{-3} torr). Las válvulas de paso (V) permiten un adecuado manejo de los gases. Las válvulas V_1 y V_2 se utilizan para aislar los balones que contienen los gases puros del reactor químico. Las válvulas V_3 y V_4 permiten el acceso directo al EM o al reactor. Estando V_3 cerrada y V_4 abierta el gas accede directamente al EM, permitiendo obtener un espectro de masas de referencia. Si V_3 está abierta y V_4 cerrada el gas penetra en el reactor.

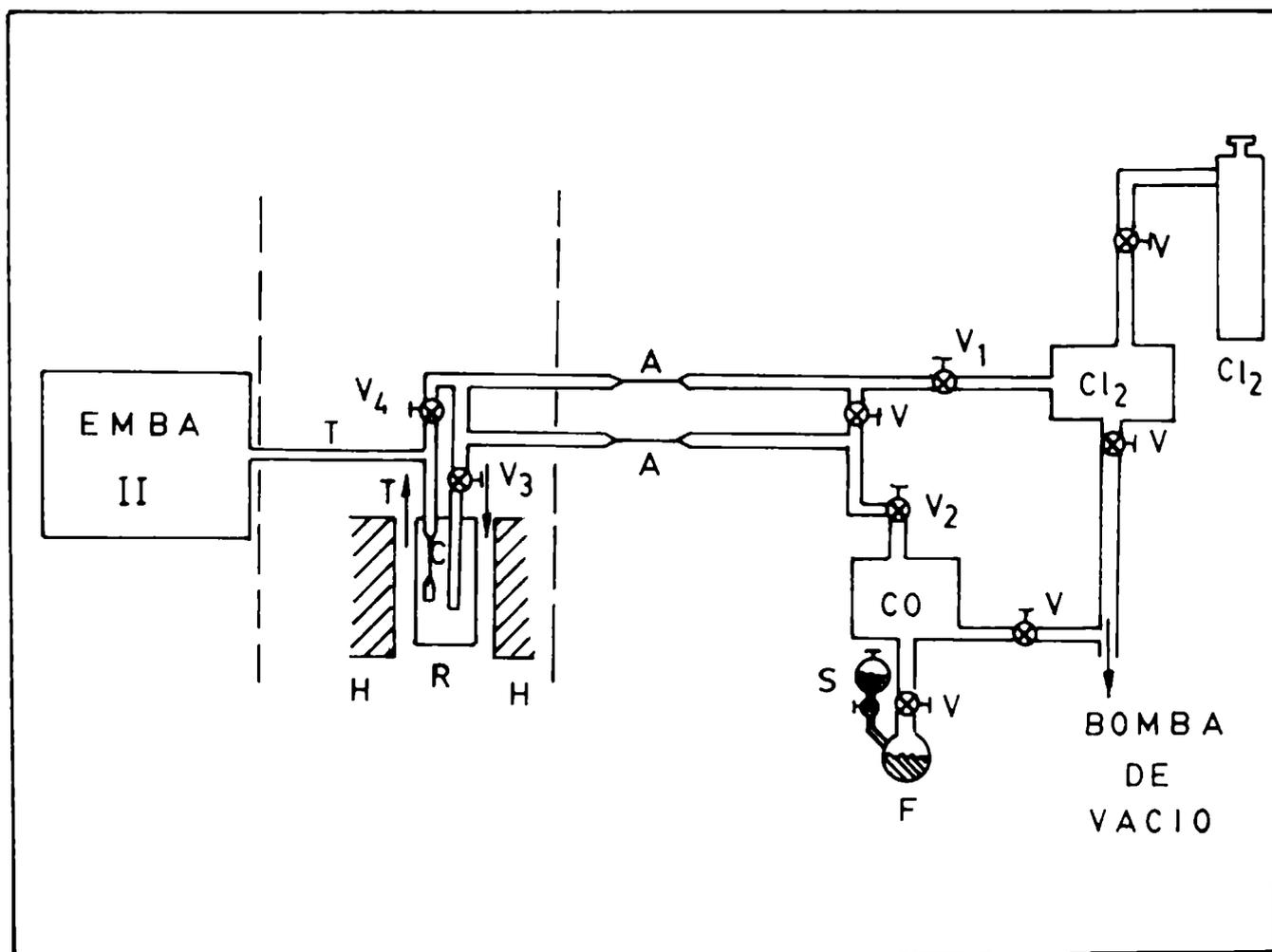


Fig. 4.5 Esquema del dispositivo experimental.

Los gases producidos durante la reacción química abandonan el reactor a través del capilar (C), recorren el tubo de vidrio (T) y penetran al EM. El largo recorrido desde el reactor al EM (aprox. 40 cm) permite que el $ZrCl_4$, que abandona la zona de reacción como gas, sublime a sólido sobre las paredes del conducto. El diseño permite atrapar el haluro e impide su ingreso al instrumento evitando la contaminación del mismo. El espectro de masas que se obtiene permite determinar los gases producidos durante la reacción química. El esquema del espectrómetro de masas utilizado (modelo EMBA II, Extranuclear Laboratories) se ha mostrado en la fig. 4.2.

4.3.3 Diseño Experimental-Interacción Cl_2 -C.

El diseño experimental utilizado en este estudio es similar al anterior. A fin de poder determinar la existencia de radicales libres es necesario disminuir la distancia entre el reactor y el EM. Por tal motivo se reemplaza el reactor anterior por un reactor tubular (3 mm diámetro interno y 10 cm de longitud) acoplado en forma directa a la cámara de baja presión del EM a través de un pequeño orificio de 0.5 mm. En la fig. 4.5 se indica por la línea de puntos el lugar donde se colocó el nuevo reactor; el EM se ubicó a continuación. Con este tipo de diseño se consigue que todos los reactivos y productos ingresen al instrumento.

4.3.4 Reactivos.

Se utilizó gas cloro (Matheson) y CO obtenido en el

laboratorio por deshidratación de ácido fórmico (Merck P.A.; balón F, fig 4.5) con ácido sulfúrico (Merck P.A.; ampolla S, fig. 4.5). La pureza de ambos gases fue controlada mediante sus espectros de masa. Las características del ZrO_2 y el C utilizados se señalan, respectivamente en el cap. III (3.3.2) y en el cap. V (5.5.2).

4.4 MEDICIONES - CARBOCLORACION DE CIRCONIA.

4.4.1 Procedimiento.

La muestra de ZrO_2 -C (1,5 g, 20,5 % p/p de C) se dispersó en lana de sílice. La dispersión del polvo y la alta cantidad de muestra en relación al pequeño flujo de Cl_2 (del orden de 10^{-8} a 10^{-9} moles /seg) favorecen una reacción uniforme de todas las partículas. De esta manera, manteniendo un flujo de Cl_2 estable, se consigue estudiar la reacción en estado estacionario.

La muestra fue desgasada en el reactor a una temperatura de $900^\circ C$ por un período adecuado (aproximadamente 2 horas) hasta no detectar óxidos de carbono y agua. Durante la operación de desgasado, como en las mediciones en presencia de cloro, no se detectó especies hidrocarbonadas. Los espectros de líneas de los gases generados durante la reacción fueron tomados a distintas temperaturas.

4.4.2 Formación de HCl.

Luego de desgasar la muestra, se hizo circular Cl_2 por el reactor, manteniendo la temperatura a $850^\circ C$. Inmediatamente se tomaron los espectros de masa de los productos de reacción. Los resultados indicaron que en el reactor se originaban

fundamentalmente dos productos. La señal más intensa se encontró en m/e 36; la segunda, con una intensidad bastante inferior a la anterior, en m/e 28. Estas líneas se asignaron a la formación de HCl y CO respectivamente.

Por otra parte las líneas en m/e 35 y m/e 70 mostraban una intensidad muy baja señalando que prácticamente todo el Cl₂ se consumía en el reactor. A medida que transcurría el tiempo, manteniendo constante el flujo de Cl₂, se observó que la formación de HCl disminuía y aumentaba la formación de CO y la cantidad de cloro que abandonaba el reactor sin reaccionar. Las condiciones experimentales se mantuvieron hasta alcanzar un notable descenso en la intensidad del HCl⁺ y un estado estacionario en las intensidades de las líneas originadas por CO⁺ y Cl⁺. A continuación se detuvo el flujo de Cl₂ y se procedió a desgasar la muestra en vacío hasta no detectar gases desorbidos.

4.4.3 Determinación de los Productos de Reacción.

El tratamiento anterior disminuye notablemente la formación de HCl, pero no lo elimina por completo. No obstante asegura que en las restantes mediciones el Cl₂ se consume principalmente en la formación del ZrCl₄.

En la fig. 4.6 se muestra el espectro de líneas de los productos de reacción obtenidos a 850°C, durante los primeros instantes de reacción.

Las intensidades están normalizadas a la intensidad de la línea en m/e 28 (CO⁺). Se observa que la reacción transcurre con fuerte formación de CO y CO₂, éste último en menor

concentración. No se observan líneas entre 44-70 ni tampoco a valores mayores que 74. La formación de HCl aún es apreciable.

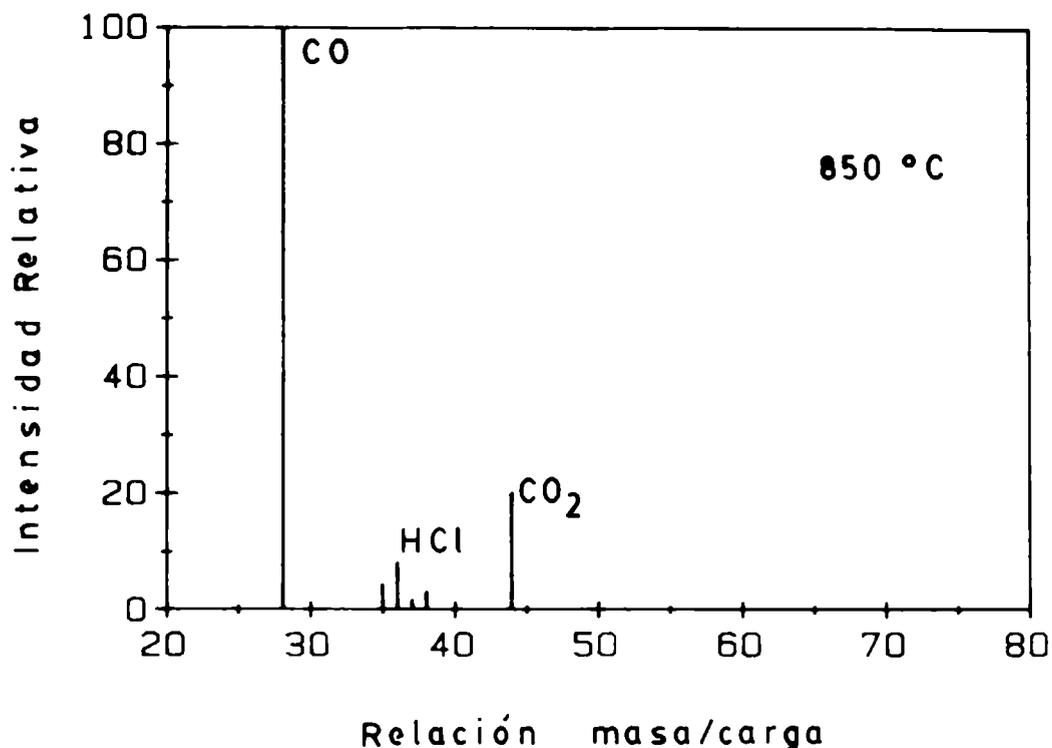


Fig. 4.6 Espectro de líneas.

En la fig. 4.7 se ha ampliado el espectro entre m/e 20 y m/e 40 para distinguir con mayor claridad las especies formadas. Es importante señalar la línea en m/e 32 que corresponde a oxígeno. Las líneas en m/e 35 y m/e 37 son originadas por los isótopos de Cl. El efecto isotópico también se manifiesta en m/e 36 y 38 (HCl) y en 70,72 y 74 (Cl₂). A 650 °C los resultados son similares.

La fig. 4.8 muestra el espectro de líneas obtenido a esa temperatura. Se observa el mismo número de líneas principales con una modificación en las intensidades relativas.

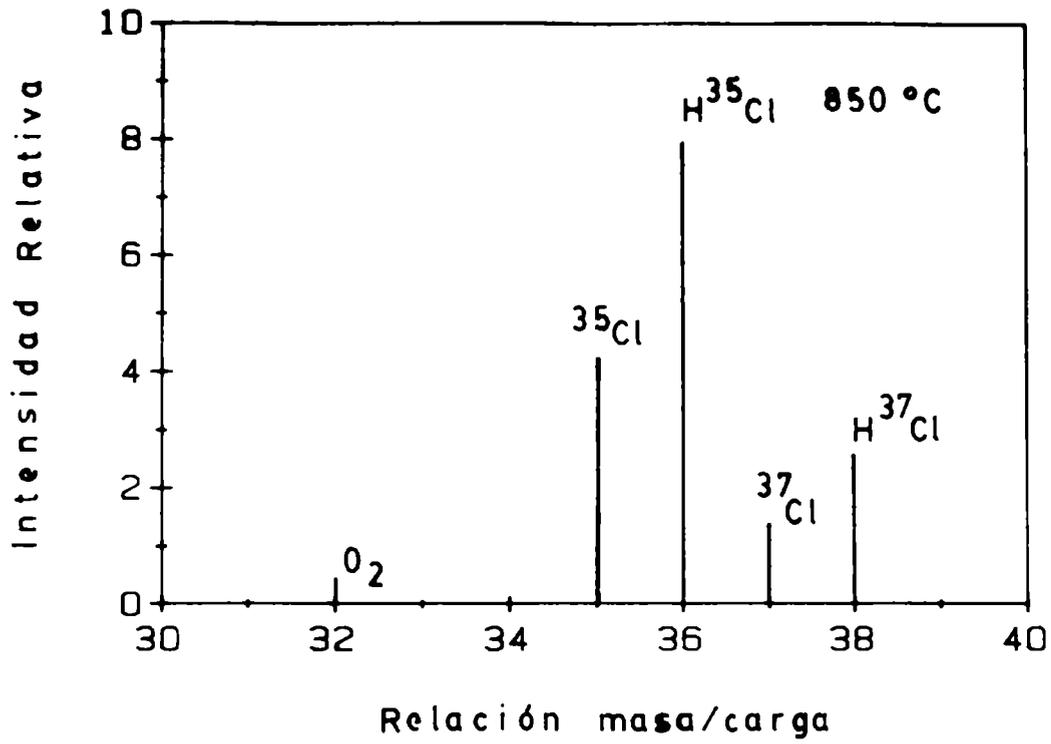


Fig. 4.7 Espectro de líneas.

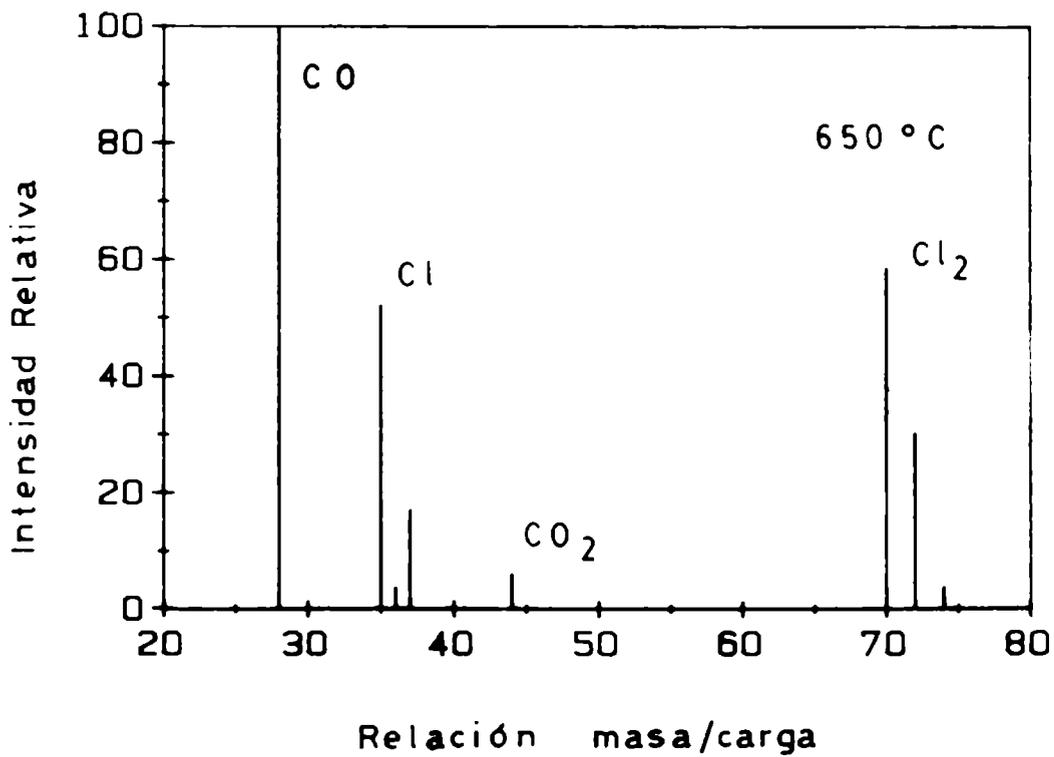


Fig. 4.8 Espectro de líneas.

A 650 °C la formación relativa de CO₂ es menor. Las intensidades relativas de Cl₂⁺ y Cl⁺ han aumentado, mostrando que la velocidad de reacción es ahora menor. Esto también se manifiesta por las relaciones :

$$\text{para CO}^+ : I[650^\circ\text{C}] / I [850^\circ\text{C}] = 0,80$$

$$\text{para CO}_2^+ : I [650^\circ\text{C}] / I [850^\circ\text{C}] = 0,28$$

que muestran que las intensidades absolutas del CO⁺ y CO₂⁺ descienden al disminuir la temperatura de la reacción. La magnitud del descenso no es igual para ambos gases. En la tabla 4.1 se indica, a distintas temperaturas, los valores de la relación :

$$R = I (\text{CO}_2^+) / I (\text{CO}^+)$$

Nótese que la relación aumenta con el incremento en la temperatura. Esto significa que el sistema no está en equilibrio termodinámico y que la cantidad de CO presente no está determinada por la reacción de Boudouard (reacción (IV)). Este punto será discutido en mayor detalle en 4.5.3.

TABLA 4.1

Relación I(CO₂⁺)/I(CO⁺)

T	R
650 °C	0,06
715 °C	0,15
850 °C	0,20

Evolución Temporal : Las intensidades utilizadas para calcular

las relaciones mencionadas corresponden a los valores alcanzados por el CO y el CO_2 en el estado estacionario.

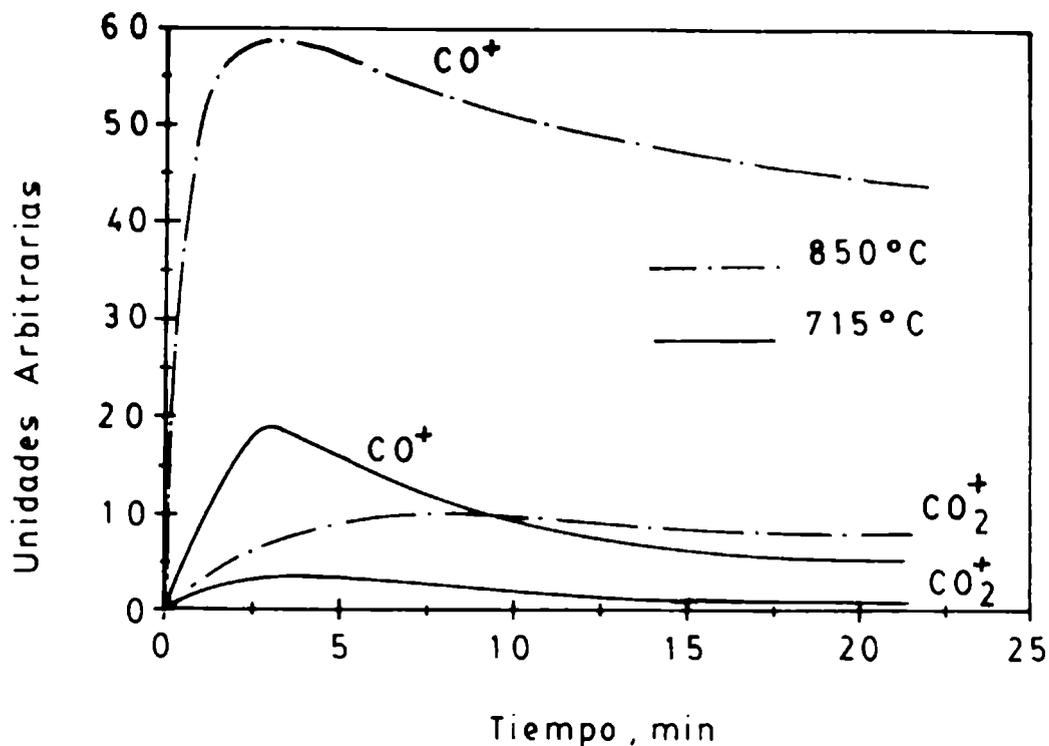


Fig. 4.9 Evolución de las intensidades de las señales en m/e 28 y 44, a dos temperaturas.

En las figs 4.9 y 4.10 se observa que el estado estacionario no se alcanza rápidamente. La fig. 4.9 muestra el comportamiento simultáneo de las intensidades de las líneas correspondientes a CO^+ y CO_2^+ a las temperaturas de 850°C y 715°C.

Para la línea del Cl^+ se observó un comportamiento similar a 715°C, que se muestra en la fig. 4.10 conjuntamente con otras dos curvas. La curva que corresponde al CO^+ se determinó en forma simultánea a la del Cl^+ . La otra curva, denominada "curva de llenado" del reactor, se obtuvo por seguimiento del ión Cl^+ ,

en condiciones en las que no ocurre reacción química. Esta última curva permite estimar el tiempo que los gases tardan en alcanzar el estado estacionario, desde el instante que se introducen al reactor hasta que llegan al detector del espectrómetro. Se puede ver que este tiempo (3 min) es apreciablemente menor al que transcurre durante la reacción química.

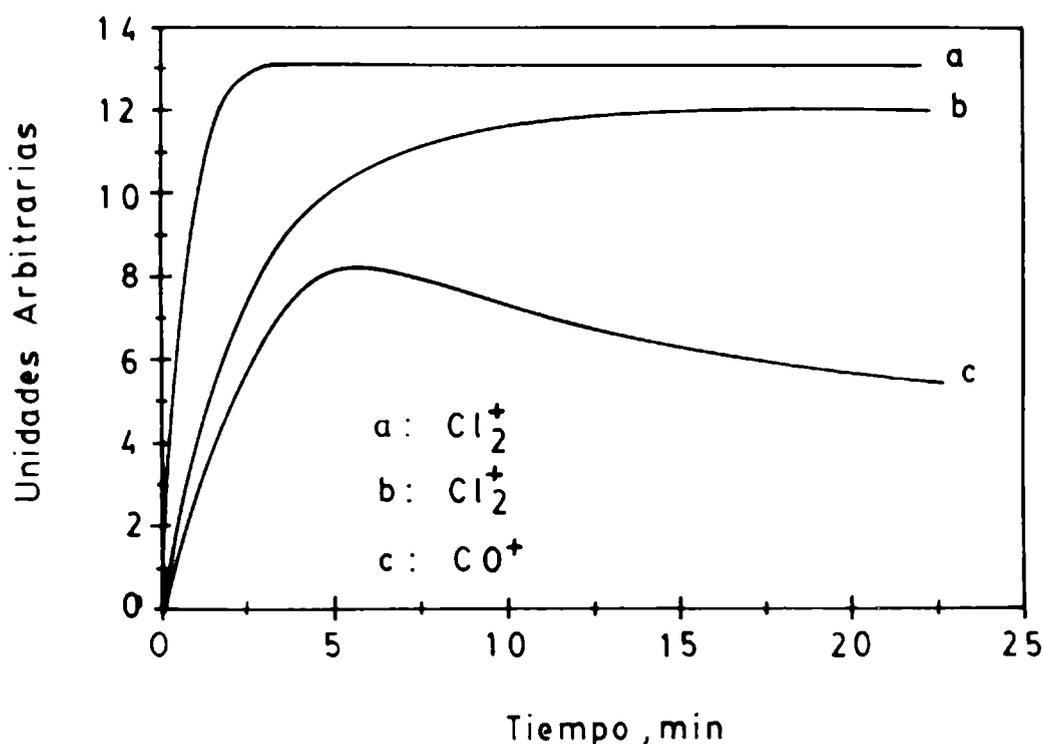


Fig. 4.10 Evolución de las intensidades de las señales en m/e 35 y 28.

4.4.4 Agregado de CO al sistema de reacción.

Se investigó el rol del CO durante la carbocloración, agregando exceso de este gas al reactor durante el transcurso de la reacción y observando su efecto sobre las intensidades de las líneas CO₂⁺ y Cl⁺. El agregado de aproximadamente 10 veces la concentración de CO en el reactor se llevó a cabo, a la

temperatura de 850°C, mientras la reacción transcurría en estado estacionario. No se observaron en estas circunstancias modificaciones apreciables en las intensidades de las líneas originadas por CO_2^+ y por Cl^+ .

En otro experimento, a la misma temperatura, se agregó CO a la mezcla $\text{ZrO}_2\text{-C}$, en ausencia de Cl_2 . Este segundo experimento se hizo con el objetivo de determinar si el CO podía reducir superficialmente al ZrO_2 en una medida apreciable, de manera de ocasionar vacancias de oxígeno superficiales, las cuales podrían actuar luego, durante la carbocloración, como sitios activos para el Cl_2 . En este caso se registró las líneas originadas por CO^+ y CO_2^+ . Se observó que la línea del CO_2^+ no se modificaba por el agregado de CO (ver NOTA 4.I), señalando que la reducción superficial no ocurría en forma apreciable. Por otra parte, el seguimiento realizado sobre la intensidad de la línea del CO^+ indicó una rápida e importante adsorción.

4.5 MEDICIONES - INTERACCION CLORO-CARBONO.

4.5.1 Procedimiento.

En el estudio de la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ se utilizó aproximadamente 400 mg de C. Previo al pasaje de Cl_2 se desgasó la muestra en condiciones análogas a la mezcla $\text{ZrO}_2\text{-C}$. Los gases desprendidos fueron H_2 , CO y CO_2 . No se observó líneas que indicaran el desprendimiento de hidrocarburos o sustancias derivadas de éstos (ver NOTA 4.I). La medición fue fundamentalmente la espectrometría de fase. El interés de medición se concentró en registrar las amplitudes y las

diferencias de fase para las señales en posición m/e 35 y m/e 70 con el objeto de discriminar el origen de la línea 35 y obtener de esa manera una evidencia experimental sobre la formación de radicales Cl durante la reacción química.

4.5.2 Interacción Cl₂-C.

Para eliminar la mayor parte del HCl se procedió como en 4.4.2. Luego se registró los espectros de masa a distintas temperaturas, hasta 900°C. Las únicas líneas observadas fueron las originadas por el cloro. Estas son aquellas en posiciones m/e 35,37,70,72 y 74 (ver NOTA 4.I). La fase de cada una de estas líneas se determinó también a distintas temperaturas.

En la fig 4.11 se muestra los resultados hallados. A 293 K se encontró que las diferencias de fase de las líneas, representadas como función de $(m/e)^{1/2}$, están sobre una línea recta. Esto indica (ec. 4.4) que los iones que las han generado provienen todos de la misma especie neutra (ver 4.2.4); es decir, provienen del Cl₂. Lo mismo ocurre a 650 K y a 1000 K; se obtienen líneas paralelas a la recta a 293 K.

A 1208 K se observa un comportamiento diferente. Las diferencias de fase de las líneas en m/e 35 y 37 se apartan considerablemente de la línea sobre la cual caen las diferencias de fase de m/e 70, 72, 74. Este resultado indica que los iones ³⁵Cl⁺ y ³⁷Cl⁺ no provienen de la disociación del Cl₂ en el espectrómetro. Por lo tanto ingresan al espectrómetro, **átomos de Cl**, provenientes del reactor.

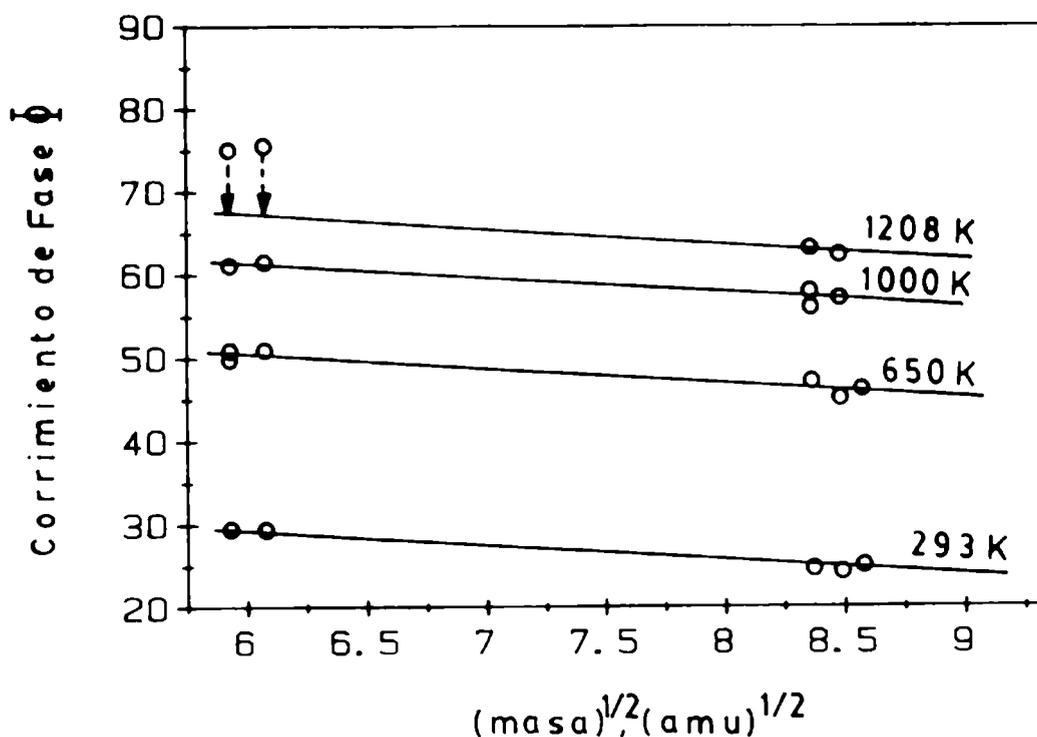


Fig. 4.11 Corrimiento de fase, en función de la temperatura, para las señales generadas por los iones formados a partir del cloro.

4.6 DISCUSION

4.6.1 Introducción

Los resultados obtenidos permiten discutir el rol que pueden desempeñar las reacciones (II) a (IV) mencionadas anteriormente, como también señalar las posibles reacciones que conducen a la formación de CO y CO₂, y el rol que pueden desempeñar los radicales cloro en el mecanismo de reacción.

4.6.2 Rol del CO durante la carbocloración.

Se sabe que las mezclas CO-Cl₂ reaccionan con óxidos metálicos a las mismas temperaturas a las que ocurren las

reacciones de carbocloración. Varios investigadores han estudiado este género de reacciones [140,141,145]; pero aún se desconoce su mecanismo.

Las carbocloraciones transcurren con evolución de CO. No es claro el rol que el CO desempeña en el progreso de la cloración del óxido. Dunn [139] ha indicado que el CO originado durante las reacciones de carbocloración puede contribuir a la cloración en los poros del óxido según la reacción (III).

Landsberg y colaboradores [9] informaron que la cloración de ZrO_2 por mezclas CO- Cl_2 ocurre a temperaturas más bajas que en presencia de C. Sin embargo, sus resultados no coinciden con resultados de otros investigadores que midieron que la cloración de óxidos en presencia de C es varios ordenes de magnitud más rápida que la que se obtiene en presencia de CO [145].

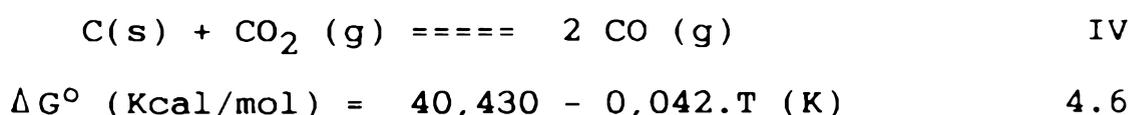
Nuestros resultados (ver 4.4.4) concuerdan muy bien con estas últimas consideraciones. Hemos visto que el agregado de exceso de CO durante el transcurso de la carbocloración de circonia no incrementa las cantidades de CO_2 observadas en los gases efluentes en contraposición a los resultados que se esperarían a partir de la reacción (III). Se conoce además, que la cloración en presencia de CO evoluciona desarrollando porosidad interna [9], mientras que en presencia de C la reacción transcurre en la superficie externa del óxido, sin aumento en la superficie interna [9].

De los resultados obtenidos y en base a los antecedentes mencionados concluimos que la reacción (III) no es relevante durante la carbocloración.

4.6.3 Reacción de Boudouard

En el esquema propuesto en 4.1.1. se indicó que varios autores han considerado que la reacción de Boudouard (IV) es importante en las carbocloraciones. Demostraremos aquí que ello no es así.

La reacción (IV) y el correspondiente cambio de energía libre, calculado de datos publicados [20], es :



En la fig. 4.12 se ha representado la fracción de CO en equilibrio con C y CO₂, en función de la temperatura.

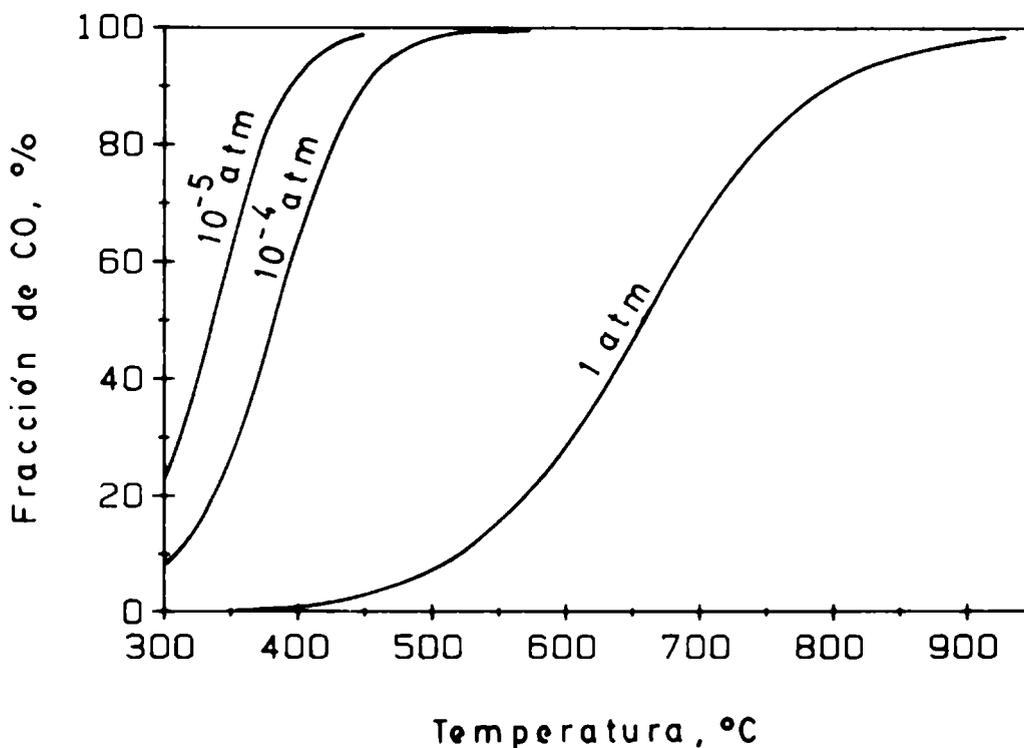


Fig. 4.12 Fracción de CO en equilibrio con CO₂ y C a distintas temperaturas, en función de la presión total.

A 1 atm de presión y a una temperatura superior a los 1000°C la fase gaseosa está formada casi en su totalidad por CO, mientras que a una temperatura inferior a los 400°C las concentraciones de CO son despreciables. Un descenso en la presión total desplaza el equilibrio hacia la derecha, favoreciendo la formación de CO. A 10^{-5} atm, la temperatura por encima de la cual la fase gaseosa está formada únicamente por CO, es de solo 450°C.

En nuestras experiencias (Tabla 4.1), realizadas a 10^{-5} atm, se determinó que se produce CO₂ a temperaturas mayores que 450°C. Aún cuando los datos están dados en intensidades, y estas no representan directamente presiones parciales, se los puede considerar como una medida semicuantitativa de las mismas.

En tal contexto interesa señalar los órdenes de magnitud de las relaciones mostradas en Tabla 4.1 y compararlas con los datos termodinámicos de la fig. 4.12. Las concentraciones de CO₂ originadas durante la reacción son, a simple vista, varios órdenes de magnitud mayores a las que correspondería al equilibrio termodinámico de la reacción (IV). La relación $I(\text{CO}_2^+)/I(\text{CO}^+)$ muestra también un comportamiento con la temperatura que es diferente al que sugiere la fig. 4.12. Es notorio que la formación de CO₂ respecto de CO se favorece con el aumento en la temperatura de la reacción; en forma totalmente opuesta a lo que se esperaría si la reacción IV fuera importante.

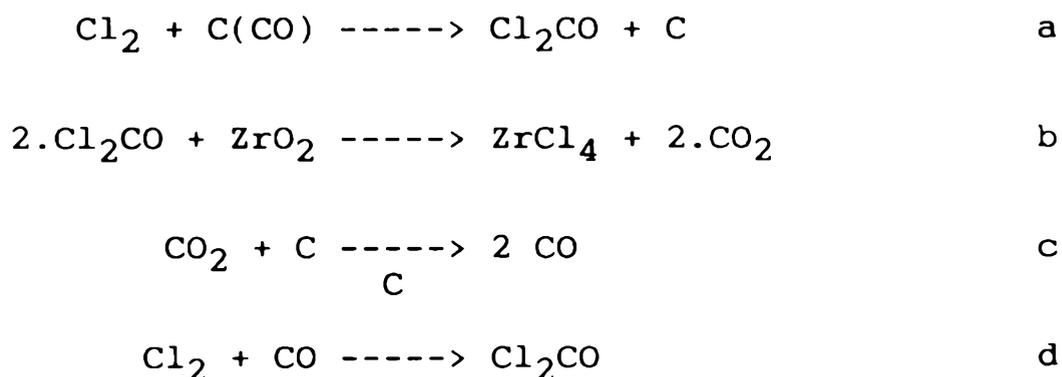
Estos resultados indican que la reacción de Boudouard aún cuando es termodinámicamente favorable, no es importante durante las carbocloraciones. Probablemente esto sea consecuencia

del conocido efecto inhibidor que halógenos y haluros metálicos ocasionan sobre las reacciones de gasificación de C [146-149].

4.6.4 Mecanismo por Fosgeno.

Se ha propuesto [15] que las carbocloraciones pueden transcurrir a través de la formación de fosgeno (ver 1.1.3). La observación de los espectros de masa y un detenido análisis de los productos de reacción conducen a rechazar tal posibilidad. En las figuras 4.6 y 4.8 se advierte claramente la ausencia de líneas que puedan ser asignadas al fosgeno. En particular se destaca la ausencia de la línea más intensa en m/e 63 que correspondería al fragmento $[ClCO]^+$. Similares resultados se obtuvieron también en el estudio de la interacción Cl_2-C .

Un resultado adicional que sugiere que un mecanismo por fosgeno no es probable surge del análisis del mecanismo propuesto por Stefanyuk [15] (ver 1.1.3) :



Según este esquema el coproducto del $ZrCl_4$ es CO_2 . El fosgeno se consume en la reacción con el óxido. Para que la reacción prosiga es necesario que el CO_2 reaccione con C para generar CO de acuerdo a la reacción c. El mecanismo propuesto indica que se debe esperar una alta formación de CO_2 , o bien una eficiente

conversión a CO por reacción con el C.

Hemos mostrado en este capítulo que ni el CO_2 es el producto mayoritario ni la reacción de Boudouard es eficiente durante la carbocloración. **Estos resultados muestran que el mecanismo propuesto por Stefanyuk no es aplicable a la carbocloración de circonia.**

4.6.5 Intermediarios Probables. Radicales Cloro.

En 4.5.2 describimos los experimentos y los resultados obtenidos al realizar el estudio por espectrometría de fase. En la fig. 4.11 es notorio que los corrimientos de fase del Cl^+ , a alta temperatura, se apartan del comportamiento lineal, señalando que los átomos de Cl detectados provienen de dos fuentes distintas. Una de ellas (a temperaturas bajas) es la disociación de las moléculas de Cl_2 dentro del espectrómetro. La otra (a alta temperatura) se debe a los radicales Cl que ingresan como tales al espectrómetro, y que son producidos por la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$.

Estos resultados no están basados únicamente en las mediciones presentadas en este trabajo. Amorebieta y Colussi [144] realizaron un intenso estudio de la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$; utilizando un C producido por pirólisis de CCl_4 . Los autores realizaron las mediciones mostradas en las fig. 4.13.

El Cl_2 no se descompone apreciablemente sobre silica hasta temperaturas de aproximadamente 1280 K. Sobre films de C la descomposición en átomos de Cl comienza a 950 K (677°C) [144].

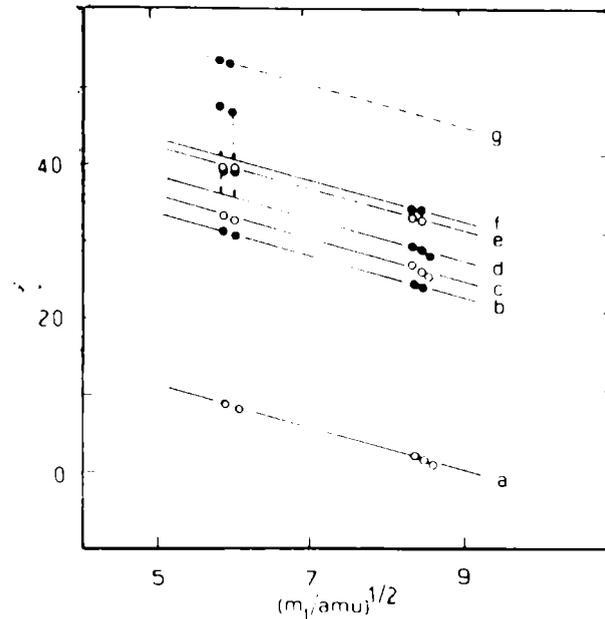


Fig. 4.13 Corrimiento de fase, en función de la temperatura, para las señales generadas por los iones formados a partir del cloro. Resultados publicado por Amorebieta y Colussi [144].

En nuestros experimentos los átomos de Cl se detectaron a aproximadamente 900°C. Estas temperaturas de detección deben ser estimadas considerando que la detección de átomos de Cl es una tarea que demanda sumo cuidado en la pasivación de las paredes de vidrio que conducen los gases del reactor al espectrómetro, para evitar la recombinación de los átomos de Cl sobre las paredes.

En el estudio realizado por Amorebieta y Colussi [144] se utilizó vidrios pasivados mientras que en nuestras experiencias no fue posible hacer el tratamiento adecuado a la silica utilizada. Es por lo tanto importante destacar que el resultado importante es la **detección de los átomos de Cl a temperaturas**

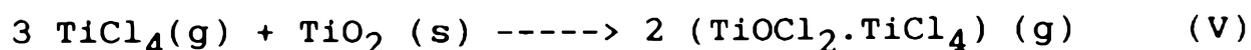
relativamente bajas. La temperatura a la cual comienzan a producirse los radicales es seguramente mucho menor que 900 C.

4.6.6 Origen del CO y CO₂. Reacción C-O₂

En 1.1.2 indicamos que el CO y CO₂ no se originan por combinación en los puntos de contacto entre las partículas de C y el óxido. La formación está entonces asociada al transporte de alguna especie gaseosa que contenga carbono u oxígeno. Los intermediarios propuestos pueden originarse en la superficie del C o en la superficie del óxido.

Intermediarios originados en la superficie del carbono: Se ha propuesto especies tales como radicales Cl [145] radicales C-Cl [150], radicales C-O-Cl [15,145] y fosgeno [15,150]. No se ha publicado evidencias experimentales que sustenten tales hipótesis. Las mediciones por espectrometría de fase no dan indicios de radicales del tipo C-Cl o C-O-Cl. La formación de fosgeno parece muy poco probable tanto por su inestabilidad térmica (1.1.3) como por los resultados presentados en 4.6.4.

Intermediarios originados en la superficie del óxido : Dunn [139] en el estudio de la carbocloración de titania propuso como intermediario un oxiclорuro de titanio, formado por reacción entre el TiCl₄ y el TiO₂.



Según este autor, el oxiclорuro originado en la superficie del óxido, difunde a través de la fase gaseosa hasta alcanzar la

superficie del C, donde cede el oxígeno al C y recibe cloro de acuerdo a :

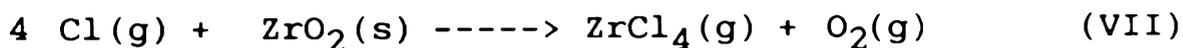


Dunn no presentó evidencias experimentales de la existencia de ese intermediario y el mecanismo propuesto no ha recibido mayor atención en la literatura.

Además, la hipótesis de Dunn no es aplicable a la carbocloración de ZrO_2 porque los oxiclорuros de circonio se descomponen a temperaturas menores que 250°C (ver 1.1.4)

De los resultados presentados surge que el intermediario gaseoso más probable es el radical cloro.

Los átomos de Cl son suficientemente reactivos para provocar el desplazamiento de O_2 de la red cristalina del ZrO_2 . La reacción :



tiene un cambio de energía libre :

$$\Delta G^\circ (\text{Kcal/mol}) = -64,782 + 39,054 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

El cambio de energía libre es negativo a las temperaturas de reacción. La rápida eliminación de O_2 por reacción con C desplaza el equilibrio hacia la derecha favoreciendo aún más la formación del ZrCl_4 .

En la fig. 4.7 mostramos que durante las carbocloraciones se detectaron vestigios de O_2 ; lo cual representa un importante apoyo a un mecanismo por radicales

cloro. El ZrO_2 es un óxido extremadamente estable que no pierde O_2 espontáneamente; la red cristalina tampoco presenta vacancias de oxígeno. No obstante, el O_2 puede provenir únicamente del óxido; y otros posibles intermediarios, además de los átomos de cloro, tales como fosgeno, radicales del género ClC o $ClCO$ y oxiclорuros no liberarían O_2 sino probablemente CO o CO_2 según el caso.

El cuidadoso análisis de los productos gaseosos CO y CO_2 muestra también que su origen probablemente se deba a la reacción $C-O_2$. Varios resultados característicos de estas reacciones son aplicables a los que hemos obtenido en el estudio de la carbocloración de circonia.

Se sabe que la combustión de C en O_2 genera principalmente CO [151,152]. Se ha determinado también que la relación CO/CO_2 se incrementa aún más en presencia de Cl_2 [153,154]. La relación CO_2/CO fue también estudiada por distintos investigadores. Se ha determinado que la misma no siempre disminuye con el aumento en la temperatura; puede también permanecer constante [155] o aumentar [152].

Estos resultados permiten entonces concluir que la formación de CO y CO_2 transcurre probablemente por reacción entre el O_2 y el C .

4.6.7 Evolución Temporal.

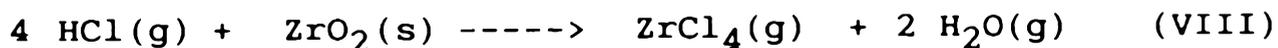
Las experiencias fueron planeadas de forma de estudiar la reacción en estado estacionario (ver 4.4.1). No obstante, este es alcanzado un tiempo mucho mayor al que corresponde al tiempo de llenado (4.4.3). En la fig. 4.10 se observa que la

intensidad de la línea de CO^+ pasa por un máximo y luego desciende lentamente hasta alcanzar el estado estacionario. Simultáneamente se produce un lento aumento en la intensidad de Cl^+ . El descenso en la concentración de CO (producto de reacción) en forma simultánea con el aumento en la concentración del Cl_2 (reactivo) parece indicar que la velocidad de reacción inicial desciende hasta alcanzar el estado estacionario. Si esto es así, la velocidad de reacción puede disminuir por algún efecto de pasivación de la superficie del C o del óxido. En el Cap VI presentaremos un conjunto de experimentos que se realizaron para determinar si existe un efecto de envenenamiento por alguno de los productos formados durante la reacción.

4.6.8 Origen del HCl .

La formación de HCl ocurre por reacción entre el Cl_2 y los hidrógenos que posee el C en su superficie [156]. La presencia de hidrógeno es habitual en todos los tipos de carbones [157-159]. En consecuencia la formación de HCl es inevitable y estará presente en cualquier proceso de carbocloración. En principio se puede considerar que la formación de HCl es una reacción espúrea que ocasiona una pérdida de Cl_2 .

La reacción :



es termodinámicamente desfavorable a todas las temperaturas de reacción consideradas en este estudio, como puede apreciarse a partir del cálculo [20] del cambio de energía libre :

$$\Delta G^{\circ}(\text{Kcal/mol}) = 25,570 + 15,382.10^{-3} \cdot T$$

En ninguno de todos los trabajos de investigación sobre reacciones de carbocloración fué considerada la formación de HCl. No obstante veremos en los proximos capítulos que su formación y el efecto que ocasiona en los procesos de carbocloración no pueden ignorarse. Por ahora los resultados presentados no permiten realizar una mayor discusión de este punto. En los capítulos V y VII será descrito en detalle el mecanismo de la formación del HCl y su interacción con el C y el ZrO_2 .

4.7 CONCLUSIONES

Los resultados alcanzados conducen a considerar que la reacción puede transcurrir por radicales Cl. La detección de los átomos de Cl; la formación de CO y CO_2 y su comportamiento con la temperatura y la detección de O_2 dan fundamento a estas conclusiones. Se determinó que la reacción de Boudouard no es relevante y que el CO no incrementa la velocidad de cloración del ZrO_2 y que por lo tanto la estequiometría de la carbocloración está definida por las reacciones (I) y (II).

Fue detectada también la rápida formación de HCl en los instantes iniciales; en los que se establece el contacto del Cl_2 con los reactivos sólidos.

NOTAS AL CAP. IV

NOTA 4.I La magnitud del trabajo desarrollado conduce (por razones de espacio) a no presentar gráficos de todos los resultados encontrados; y en general, no se presentan gráficos que no agregen mayor información. En este caso el gráfico correspondiente debería ser una señal del CO^+ en estado estacionario que no se modifica por el agregado de CO .

CAPITULO V
INTERACCION CLORO-CARBONO

5.1 INTRODUCCION

5.1.1 Interacción cloro-carbono.

Varios autores han indicado que las reacciones de carbocloración transcurren por intermediarios gaseosos originados por la interacción entre el Cl_2 y el C. No obstante, se ha realizado muy pocos estudios sobre este tema. Se ha publicado que durante las carbocloraciones el C no reacciona con Cl_2 para formar compuestos del tipo C_xCl_y [9]. Por otra parte se sabe que la reacción superficial Cl_2 -C es compleja y puede involucrar varios mecanismos. Recientemente Tobias y Soffer [160] han señalado que a altas temperaturas la interacción puede involucrar adsorción física, quimisorción, reacción de Cl_2 con átomos de hidrógeno superficiales y difusión en microporos. Los resultados discutidos en el capítulo anterior y el trabajo realizado por Amorebieta y Colussi [144] muestran también que el C puede provocar la disociación de las moléculas de Cl_2 en átomos que son liberados en la fase gaseosa.

En este capítulo discutimos la interacción Cl_2 -C en base a las mediciones termogravimétricas realizadas entre 690 y 950 °C (intervalo de temperaturas estudiado). Hemos encontrado que en presencia de Cl_2 , el C experimenta una fuerte ganancia de masa; que puede llegar a ser, en ciertas condiciones, del orden del 13 %p/p. El estudio se realiza en las mismas condiciones de temperatura, presión parcial de Cl_2 y presión total utilizadas en

el análisis de la cinética de la carbocloración de circonia (cap.VI).

5.1.2 Grado de limpieza de la superficie del carbono.

Es importante mencionar aquí que el "grado de limpieza" de la superficie del carbono, las temperaturas de medición, y la presión total no son los habitualmente utilizados en los estudios de adsorción sólido-gas. Los fenómenos de superficie se estudian habitualmente utilizando superficies "limpias", en las cuales se ha reducido a un mínimo la presencia de impurezas [161-163]. Preparaciones "in situ", "sputtering,..etc , bajas presiones y temperaturas permiten estudiar la interacción gas-superficie y obtener información sobre el mecanismo de la adsorción [161-163].

En las condiciones experimentales de nuestro estudio la superficie del C está inevitablemente contaminada por la presencia de gases adsorbidos de la atmósfera. Pero se sabe que luego de calentamientos de 2 horas en Ar, a 950°C, se elimina la mayor parte del oxígeno quimisorbido [160]. Por otra parte, los átomos de hidrógeno no se eliminan por este tratamiento. Por lo tanto el estudio se realiza entonces sobre una superficie de C que no ha recibido tratamientos de limpieza especiales y que entonces se puede considerar idéntica a la superficie que presenta el C en las condiciones iniciales de las carbocloraciones, cuando aún los productos de reacción no interaccionan con la misma. Se puede decir que el estudio se realiza sobre una superficie "real" (según conceptos de Morrison [163]).

Por estas razones, los resultados que serán

presentados en este capítulo podrán ser aplicados en forma directa, sin mayores suposiciones, a la interpretación de las mediciones termogravimétricas obtenidas en los instantes iniciales de las carbocloraciones, que serán discutidas en el cap. VI.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparación del carbono.

El carbono fue obtenido por carbonización de sacarosa (Mallinckrodt Chemical Works). El proceso consistió en el calentamiento de la sacarosa en atmósfera de Ar, a 950°C, por un período de 72 horas. El producto fue luego molido, obteniendo un polvo de área específica (área BET) de 17,5 m²/g (ver NOTA 5.V). Se preparó una cantidad suficiente de C, de forma tal que todas las muestras estudiadas posteriormente (tanto en la adsorción de C como en la preparación de mezclas ZrO₂-C) fueron preparadas a partir de este "batch".

5.2.2 Características del carbono.

Los carbones obtenidos por carbonización de sacarosa no son grafitizables [164], y presentan estructura de microporos [164]. Sircar [165], ha medido la distribución de microporos en esta clase de carbones y ha determinado un radio promedio de 6,9 Å.

En la fig. 5.1 se puede ver la distribución de tamaño y forma de las partículas de C. Varias de ellas presentan formas aciculares, con bordes y aristas agudas. Las partículas tienen

una amplia distribución de tamaños, desde partículas submicrónicas hasta uno 200 μm .



Fig. 5.1 Partículas de carbono. escala : la línea blanca representa 100 μm .

Las mediciones por espectrometría de masa (ver 4.5.1) indican que las partículas de C no poseen residuos orgánicos volátiles en las condiciones de reacción.

5.2.3 Procedimiento Experimental.

Se estudió la reacción superficial de Cl_2 con C utilizando el sistema termogravimétrico (cap. II). Las muestras de C se calentaron en corriente de Ar (99,99% AGA), durante 2 horas a 950°C, con lo que se eliminó el H_2O y el O_2 quimisorbidos [160]. A continuación se estableció en el horno la temperatura adecuada para el experimento, y se introdujo Cl_2 (99 %, INDUPA) registrando simultáneamente los cambios de masa. A partir de

estas mediciones se obtuvo la evolución temporal de la cantidad q , que definimos como : ganancia de masa, (en mg) por unidad de masa de C, (en mg;) y su valor máximo, denotado por q_m .

Los datos fueron posteriormente corregidos, utilizando curvas de calibración previamente determinadas según el procedimiento indicado en el cap. II. Por lo tanto las curvas termogravimétricas tienen un error inherente a la propia medición y un error que se propaga por la corrección (ver 2.4.4).

El estudio se realizó entre 600 y 950 °C, utilizando mezclas Ar-Cl₂ de diferentes presiones parciales y muestras de C de distintas masas.

5.3 MEDICIONES

5.3.1 Efecto de la masa.

La velocidad de adsorción de un gas sobre las partículas de un sólido, generalmente está controlada por la difusión de las moléculas en los espacios interpartículas e intrapartícula [166]. Cuanto mayor es la masa, menor es la velocidad de adsorción. Por otra parte, la cantidad máxima adsorbida en el equilibrio es independiente de la masa; y es función únicamente de la temperatura y de la composición de la fase gaseosa.

El efecto de la masa sobre la reacción Cl₂-C se puede ver en la fig. 5.2.

Los resultados obtenidos durante los primeros 150 seg, a 950°C y para una $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr, muestran que la velocidad de la reacción depende de la cantidad de muestra. Pero también muestran que la ganancia máxima de masa relativa (q_m) aumenta al aumentar la masa de la muestra.

A tiempos más largos, manteniendo constante las condiciones experimentales, se observa una lenta pero continua pérdida de masa.

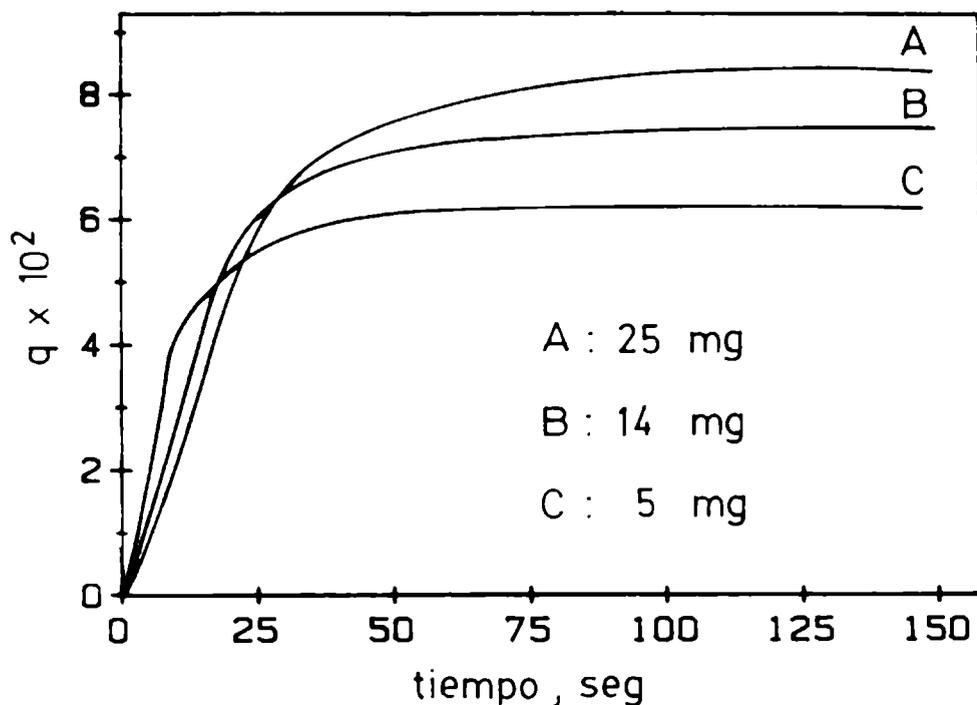


Fig. 5.2 Representación de q vs t , para diferentes masas de carbono (A : 25 mg, exp. 5.1; B : 14 mg, exp. 5.2; C: 5 mg, exp. 5.3).

La fig. 5.3 muestra " q " vs " t " para un tiempo mucho mayor. Se nota que q pasa por un máximo muy achatado, permanece en él por algunos segundos y luego comienza a decrecer.

Al cortar abruptamente el flujo de Cl_2 en el reactor (ver flecha fig. 5.3) la muestra no recupera su masa inicial.

En la fig. 5.4 se muestra el efecto de la masa a una temperatura menor ($770^\circ C$) y a la misma $P(Cl_2)$. El comportamiento es similar.

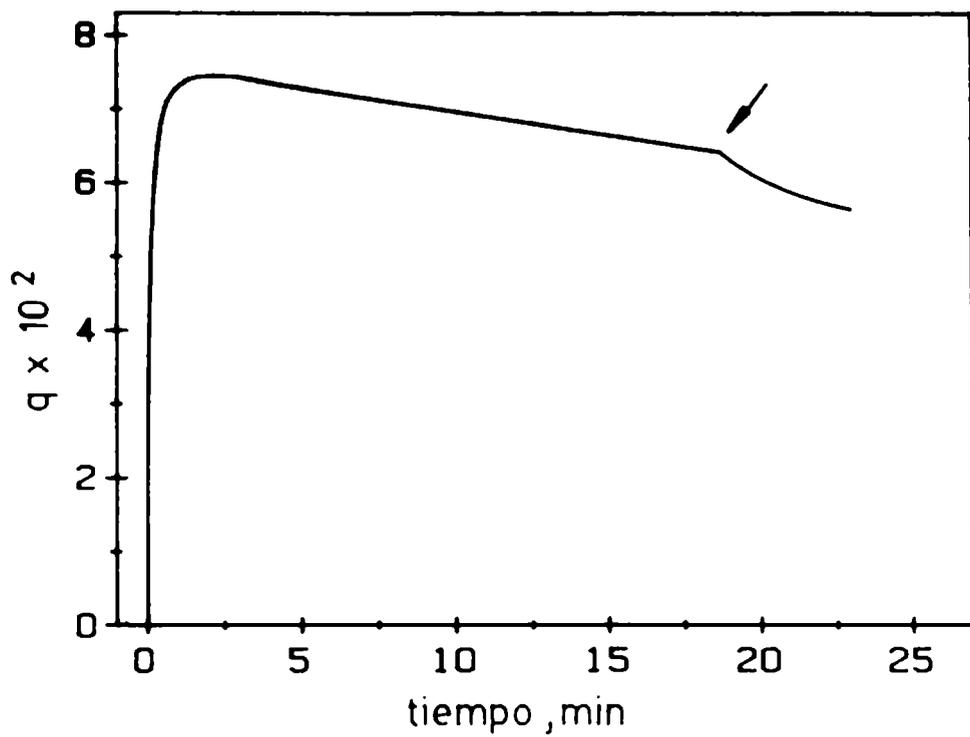


Fig. 5.3 Representación de q vs t (exp. 5.2) para tiempo mucho mayor.

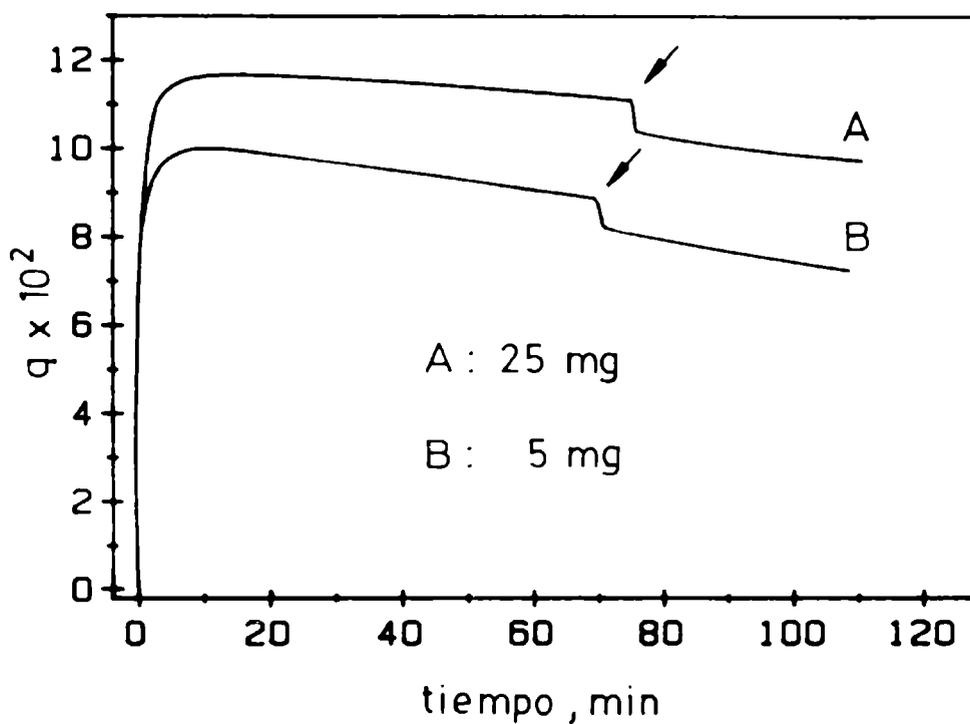


Fig. 5.4 Representación de q vs t para diferentes masas de carbono (A : 25 mg, exp. 5.4; B : 5 mg, exp. 5.5).

Las diferencias observadas son : la velocidad de reacción, el máximo q_m y el posterior descenso ocurren todos en lapsos de tiempo mayores; el valor de q_m es también mayor y el efecto relativo de la cantidad de muestra es menor. En la fig. 5.4 se ha indicado también el instante en que se corta el flujo de Cl_2 (ver flechas en la fig. 5.4).

Por ejemplo; a $950^\circ C$, para 5 mg es $q_m = 6,26 \cdot 10^{-2}$ y para 25 mg es $q_m = 8,28 \cdot 10^{-2}$; entonces, al pasar de 5 mg a 25 mg la cantidad q_m aumenta un 32 %. En cambio, a $770^\circ C$, para 5 mg es $q_m = 10,25 \cdot 10^{-2}$ y para 25 mg, $q_m = 12,03 \cdot 10^{-2}$; entonces el incremento es del 17 %.

5.3.2 Efecto de la temperatura y de la presión parcial de cloro.

A $680^\circ C$ y para presiones mayores que aproximadamente 100 torr, la ganancia máxima de masa es prácticamente independiente de la presión parcial. Al disminuir la presión parcial la velocidad de reacción es menor, pero el valor de q_m es el mismo (ver fig 5.5); con excepción de presiones parciales bajas (curva a 20 torr) en las que el valor de q_m es menor (ver TABLA 5.1)

A una temperatura superior, $950^\circ C$, la velocidad de reacción es mucho mayor (ver fig. 5.6). La ganancia máxima de masa se alcanza rápidamente, en el orden de los 150 seg, pero q_m es menor. Al igual que a $680^\circ C$ se observa que para $P(Cl_2)$ mayores que 100 torr el valor de q_m es independiente de la presión parcial.

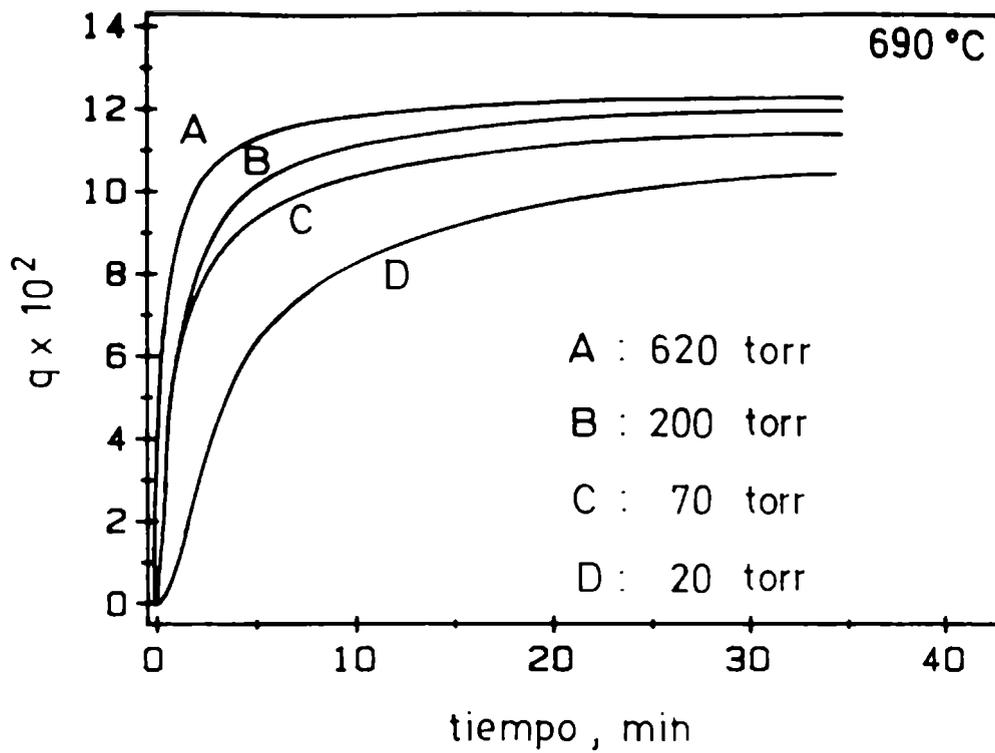


Fig. 5.5 Representación de q vs t para diferentes $P(\text{Cl}_2)$ (A : exp. 5.6; B : exp. 5.10; C : exp. 5.11; D : exp. 5.12).

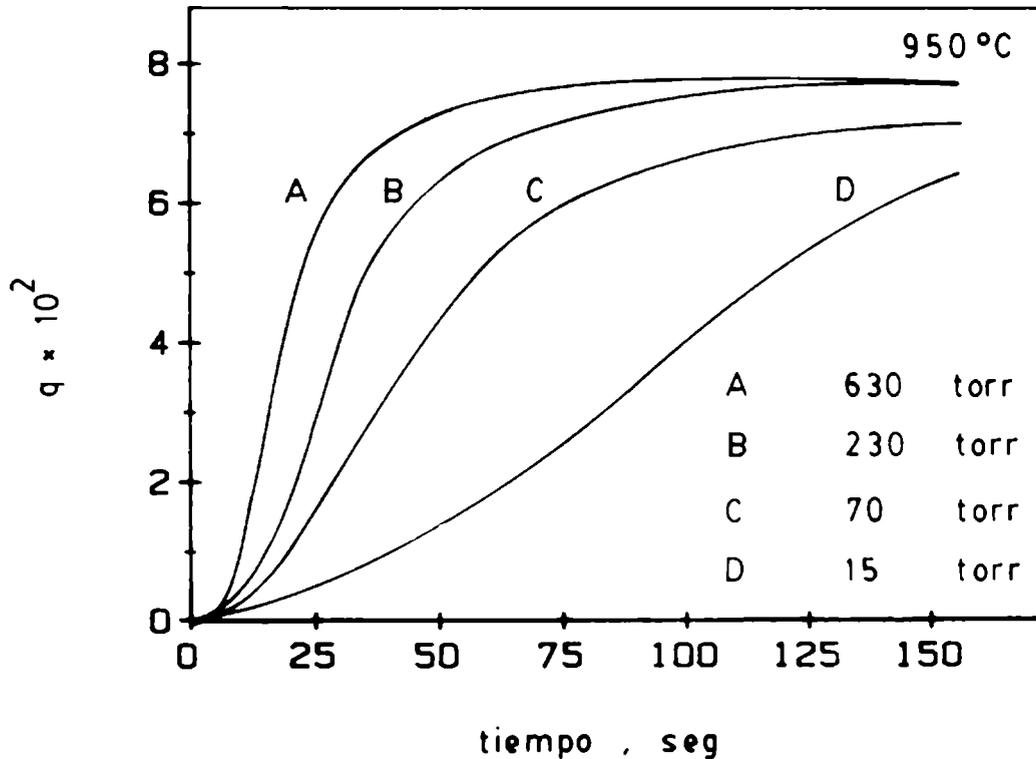


Fig. 5.6 Representación de q vs t para diferentes $P(\text{Cl}_2)$ (A : exp. 5.27; B : exp. 5.30; C : exp. 5.32; D : exp. 5.33).

En la fig. 5.7 se representa la velocidad de reacción a distintas temperaturas.

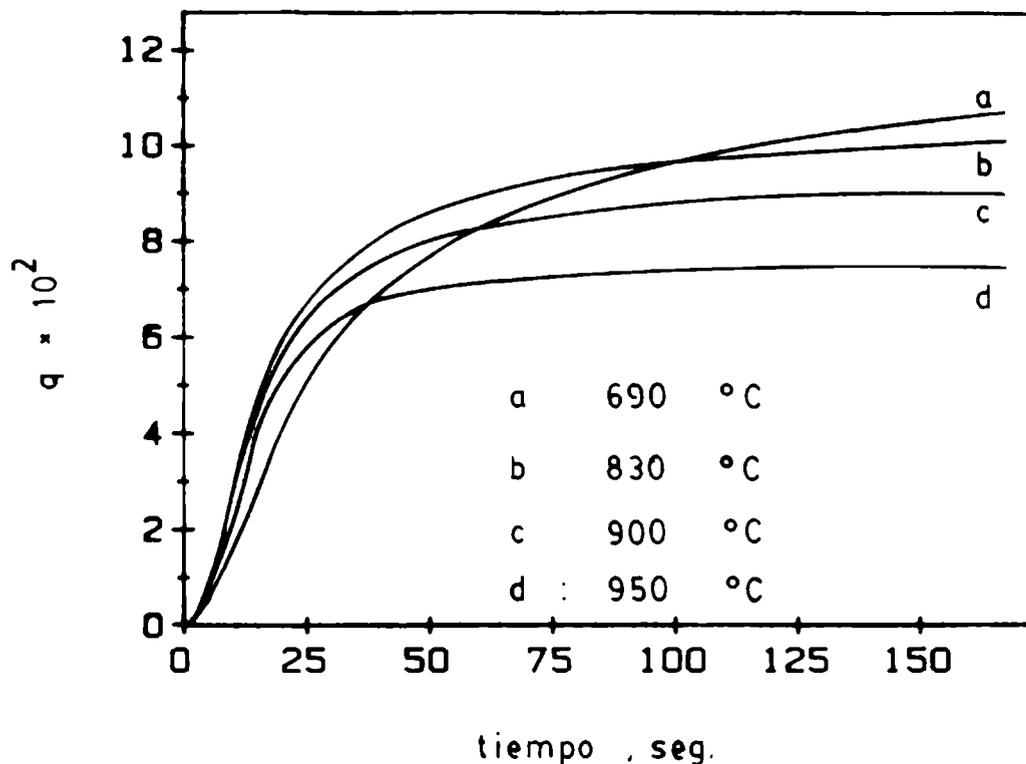


Fig. 5.7 Representación de q vs t a diferentes temperaturas y $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr (a : exp. 5.7; b : exp. 5.34; c : exp. 5.35; d : exp. 5.2).

En la fig. 5.8 se muestra q_m a distintas temperaturas, como una función de la presión parcial de cloro.

En la Tabla 5.1 se han tabulado los valores de q_m obtenidos bajo diferentes condiciones de $P(\text{Cl}_2)$ y T (para muestras de 12 a 15 mg).

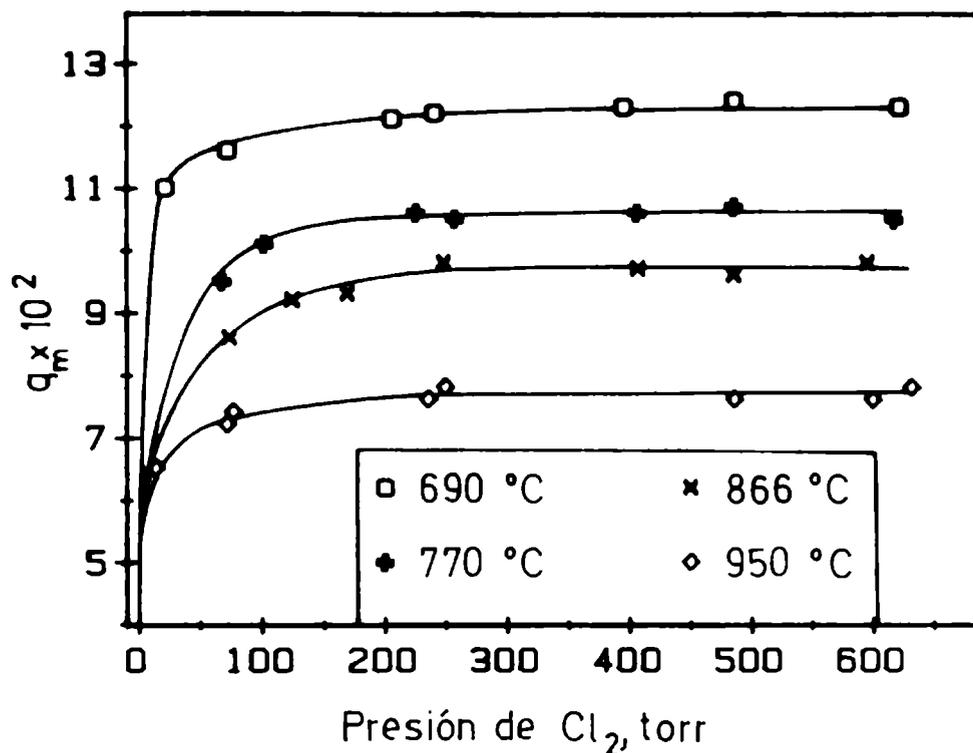


Fig. 5.8 Representación de q_m vs t , como una función de la temperatura.

5.4 DISCUSION

5.4.1 Transferencia de masa entre el gas y la muestra.

En lo que sigue mostraremos que la reacción no está controlada por la difusión de Cl_2 hacia la superficie del C.

El número de moles por unidad de tiempo y de área que alcanzan la muestra viene dado por

$$N/A = h (C_S - C_0)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de masa (el cual es definido por esta ecuación) y C_S y C_0 son respectivamente las concentraciones del Cl_2 en la superficie de la muestra y en el seno de la mezcla gaseosa. El coeficiente h se puede calcular a partir de la expresión [29] :

$$h = N_{Sh} \times D / L$$

donde el número de Sherwood (N_{Sh}) se puede calcular a su vez utilizando la expresión de Ranz y Marshall [29] :

$$N_{Sh} = 2,0 + 0,6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3}$$

D : coeficiente de difusión de Cl_2 en Ar.

L : diámetro de la muestra sólida.

N_{Re} : número de Reynolds; $N_{Re} = U L / \eta_c$, siendo U la velocidad lineal del gas en el reactor y η_c la viscosidad cinemática.

N_{Sc} : número de Schmidt; $N_{Sc} = \eta_c / D$.

La transferencia de masa entre el gas que fluye y la muestra depende de distintas variables, como son la temperatura, la concentración del gas y el caudal.

El cálculo se realiza a 950°C; temperatura más alta a la cual se realizaron las mediciones.

Sabiendo que $L = 1$ cm; $U = 2,86$ cm/seg (para un flujo de 4,6 l/h); y calculando la viscosidad (para una presión parcial de Cl_2 de 500 torr) y el coeficiente de difusión según las expresiones :

La viscosidad de una mezcla gaseosa viene dado por [167] :

$$\eta = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\chi_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n \chi_j \phi_{ij}} \right]$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left[\frac{\eta_i}{\eta_j} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{M_j}{M_i} \right]^{-\frac{1}{4}} \right]^2$$

donde n es el número de especies químicas en la mezcla; x_i y x_j son las fracciones molares de las especies "i" y "j"; η_i y η_j son las viscosidades de las especies puras "i" y "j"; y M_i y M_j los respectivos pesos moleculares.

La viscosidad de un gas puro viene dado por [167] :

$$\eta = 2,67 \cdot 10^{-5} (M T)^{1/2} / d_M^2 W$$

donde d_M es el diámetro característico de la molécula y W es la integral de colisión mencionada en la Teoría de Chapman - Enskog; ésta es una función de un parámetro adimensional de temperatura. Hirschfelder y colaboradores [168] publicaron una lista de estos parámetros y de las respectivas integrales de colisión.

Para la mezcla Cl_2 -Ar se tiene $T = 1223 \text{ K}$, $x(\text{Cl}_2) = 0,72$, $x(\text{Ar}) = 0,28$, $M(\text{Cl}_2) = 71$, $M(\text{Ar}) = 40$, $S(\text{Cl}_2) = 4,115 \text{ \AA}$, $S(\text{Ar}) = 3,418 \text{ \AA}$, $W(\text{Cl}_2) = 1,029$, $W(\text{Ar}) = 0,8262$.

El valor obtenido es $4,83 \cdot 10^{-4}$ poise.

El coeficiente de difusión binario puede ser obtenido de la correlación publicada por Fuller y colaboradores [167,169] :

$$D(\text{Cl}_2\text{-Ar}) = 0,001 \cdot T^{1,75} \cdot [1/M(\text{Cl}_2) + 1/M(\text{Ar})] / P \cdot (V(\text{Cl}_2)^{1/3} + V(\text{Ar})^{1/3})$$

donde P es la presión total y $V(\text{Cl}_2)$ y $V(\text{Ar})$ son los volúmenes de difusión, que son respectivamente $37,7 \text{ cm}^3$ y $16,1 \text{ cm}^3$ [167].

El valor de D calculado es $1,59 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Con estos valores y calculando la densidad de la mezcla gaseosa, a partir de la ecuación de estado de los gases ideales, se puede calcular el coeficiente h . El valor obtenido es $4,64 \text{ cm}/\text{seg}$. Por lo tanto, si se supone que la concentración de Cl_2 en la superficie del C es prácticamente cero se obtiene que $N = 3,05 \cdot 10^{-5}$ moles/seg. Este valor es significativamente mayor

que el valor que se desprende de las mediciones mostradas en la fig. 5.2, que es aproximadamente $6 \cdot 10^{-7}$ moles /seg. Esta comparación muestra que la difusión de los gases a la muestra no es la etapa controlante. A temperaturas inferiores al ser más lenta la velocidad de reacción es aún menos probable el control difusional.

5.4.2 Análisis de los resultados.

Los resultados muestran que la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ es compleja. El efecto de la cantidad de muestra, llamado aquí "efecto de la masa", es un resultado sobre el cual no se encuentran antecedentes en la literatura. El incremento de q_m con el aumento de la masa de C señala, por sí solo, que el mecanismo no puede ser considerado como un fenómeno de adsorción. Un resultado adicional surge de un análisis del área específica : si se considera que la molécula de N_2 tiene un área efectiva de $16,2 \text{ \AA}^2$ [162] se puede estimar que 10 mg de C tienen $1,09 \cdot 10^{18}$ sitios activos. Por otra parte, si cada uno de estos sitios fuera ocupado por una molécula de Cl_2 se debería obtener una adsorción de 128 \mu g ; que representa aproximadamente un valor de $q_m = 1,3 \cdot 10^{-2}$. Los resultados tabulados en la TABLA 5.1 muestran que en todas las condiciones experimentales el valor de q_m es muy superior.

A pesar de las consideraciones previas, puede observarse que los resultados muestran algunas características propias de los fenómenos de quimisorción [161-163]; como son el descenso en la velocidad de reacción y el aumento en q_m al

disminuir la temperatura y el comportamiento de q_m con la presión parcial de Cl_2 ; q_m depende de $P(Cl_2)$ para bajas presiones parciales y es prácticamente independiente a presiones parciales más elevadas. Este último comportamiento es propio de fenómenos de quimisorción fuertemente irreversibles [170].

5.4.3 Isotermas.

La analogía entre los fenómenos de quimisorción y los resultados discutidos sugieren que los datos pueden ser tratados en una primera aproximación como si los valores de q_m fueran valores de equilibrio y buscar si responden a alguna isoterma de adsorción conocida. El objetivo de este ajuste es obtener una correlación de los valores de q_m en función de las variables T y P como una suerte de parametrización.

Una isoterma de adsorción describe la dependencia de la cantidad adsorbida en función de la presión parcial de equilibrio, a temperatura constante. La forma en que el grado de cubrimiento ϑ depende de la presión de equilibrio da lugar a distintas isotermas de quimisorción [171] :

Isoterma de Langmuir :

$$\vartheta = bP / [1 + bP] \quad 5.1$$

o para quimisorción disociativa :

$$\vartheta = (bP)^{1/2} / [1 + (bP)^{1/2}] \quad 5.2$$

donde P es la presión de equilibrio y $b = k_a/k_d$ (k_a y k_d son respectivamente las constantes específicas de velocidad de adsorción y de desorción).

Isoterma de Freundlich :

$$\vartheta = a P^{1/m} \quad 5.3$$

donde "a" y "m" son constantes.

Isoterma de Temkin :

$$\vartheta = R T \ln(A P) / Q a \quad 5.4$$

donde Q es calor de adsorción, "R" y "T" tienen sus significados habituales y "A" y "a" son constantes.

En las ecuaciones mencionadas aparece el grado de cubrimiento ϑ , que puede ser escrito como

$$\vartheta = n / n_m$$

siendo "n" el número de moles adsorbidos y "n_m" el número de moles adsorbidos en una monocapa. También podemos escribir ϑ como :

$$\vartheta = q / q_L$$

y al alcanzar el equilibrio es :

$$\vartheta_e = q_e / q_L$$

donde "q_e" y "q_L" representan respectivamente el valor de q alcanzado en el equilibrio y el que corresponde a un cubrimiento en monocapa. En este estudio reemplazaremos q_e por q_m y definiremos a q_L como un valor límite desconocido, que dependerá, en principio, de la presión y de la temperatura. Evidentemente

" q_L " no está asociado al cubrimiento de una monocapa, según al área BET, por las razones dadas en 5.4.2. No obstante esta relación nos permite trabajar con un valor de \mathfrak{J} menor o igual a la unidad.

La forma de las isotermas mostradas en la fig. 5.8 son claramente típicas de las isotermas tipo Langmuir, y en especial de las que corresponden a una fuerte quimisorción. Para verificar este comportamiento se pueden reescribir las ecuaciones 5.1 y 5.2 según :

$$P/q_m = 1/ b \cdot q_L + p/q_L \quad 5.5$$

$$P^{1/2}/q_m = 1/(b^{1/2} \cdot q_L) + P^{1/2}/q_L \quad 5.6$$

donde se ha utilizado la relación $\mathfrak{J} = q_m/q_L$.

Los resultados se representan respectivamente en las figs. 5.9 y 5.10. En la TABLA 5.2 se indican los valores de correlación y las pendientes y ordenadas de las rectas. Este ajuste es muy bueno en ambos casos, especialmente por las características señaladas en 5.4.2, que muestran que la interacción Cl_2 -C no es un fenómeno de adsorción.

Este resultado puede parecer entonces una incongruencia, pero un análisis un poco más detenido de los resultados mostrados en las figs. 5.9 y 5.10 señala que el comportamiento no es estrictamente Langmuir, porque la pendiente depende de la temperatura [162]. Justamente, como se había mencionado previamente, q_L depende de la temperatura.

Se puede decir entonces que los datos ajustan una **isoterma pseudo-Langmuir**.

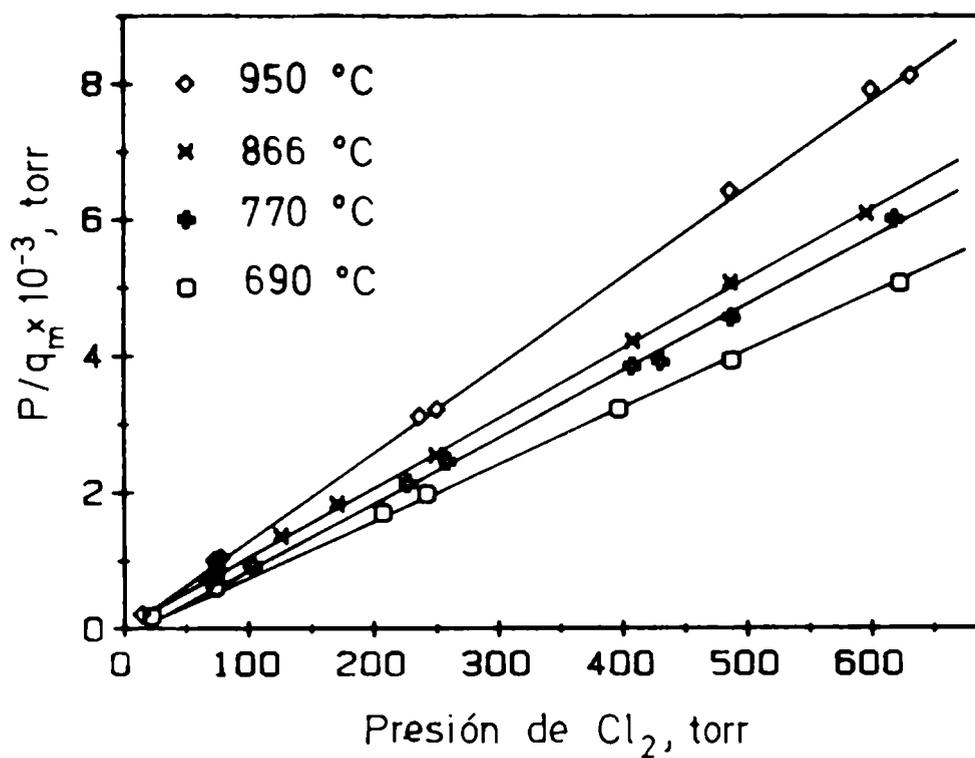


Fig. 5.9 Representación de $P(Cl_2)/q_m$ vs $P(Cl_2)$, como una función de la temperatura.

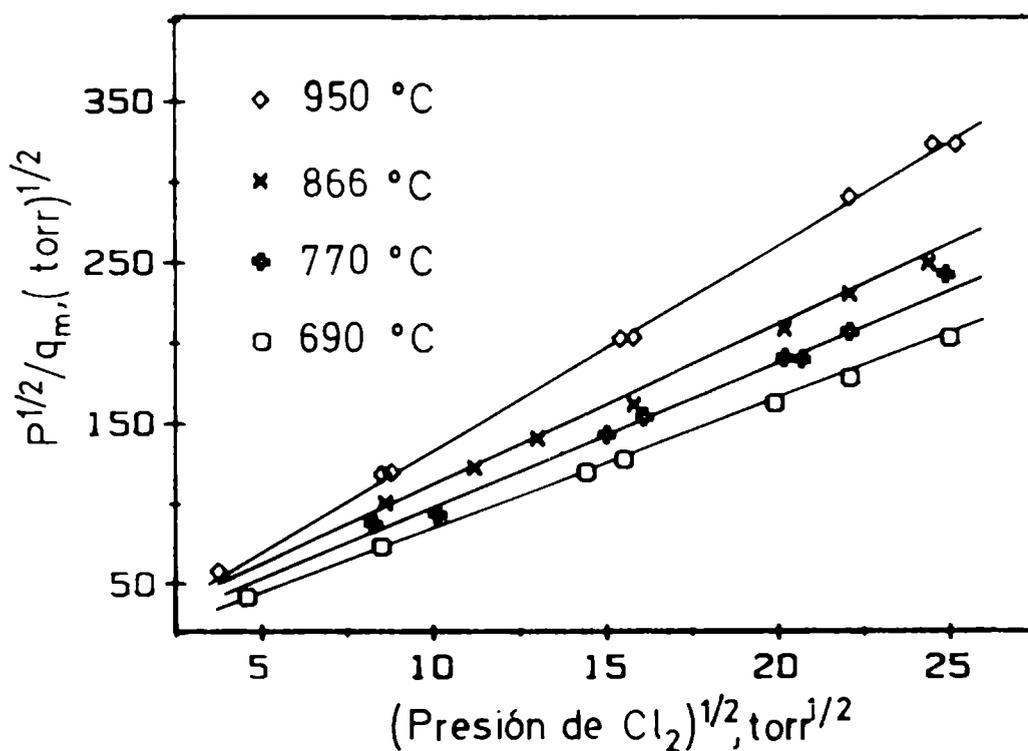


Fig. 5.10 Representación de $P(Cl_2)^{1/2}/q_m$ vs $P(Cl_2)^{1/2}$, como una función de la temperatura.

Es, por otra parte, interesante recordar que dos de las hipótesis de Langmuir son : adsorción localizada y no interacción entre las moléculas adsorbidas. En el tratamiento del mecanismo de interacción puede ser útil tener presente estas consideraciones.

El buen ajuste de los datos, tanto para la quimisorción disociativa como para la quimisorción molecular, no permite en un principio discernir cual de los dos mecanismos es el correcto.

5.4.4 Análisis cinético.

En el estudio de la cinética de fenómenos de quimisorción se ha propuesto distintas ecuaciones, empíricas o teóricas, que en su mayoría son de validez limitada; es decir, se aplican habitualmente a una parte de la curva experimental [171].

En una reciente revisión bibliográfica [171], sobre la cinética de adsorción, se indican las siguientes expresiones en su forma integrada :

1- Ecuación de Bangham

$$q = k t^n \quad 5.7$$

donde k y n son constantes; $n < 1$.

2- Ecuación de Elovich (forma logarítmica)

$$q = A + (1/b)\ln(t+t_0) \quad 5.8$$

donde A, b y t_0 son constantes.

3- Ecuación de Langmuir

$$q/q_m = 1 - k \exp(-at) \quad 5.9$$

donde k y a son constantes; q_m es también una constante pero tiene distintos significados físicos según se asuma que corresponde al cubrimiento de una monocapa o al valor que se alcanza a t infinito. En este último caso q_m depende de la temperatura y de la presión.

4- Ecuación para difusión

$$q/q_m = 1 - \sum [a_n \exp(-b_n t D / r^2)] \quad 5.10$$

donde r es la longitud del camino de difusión y D el coeficiente de difusión; a_n y b_n son coeficientes a determinar.

La fig. 5.2 muestra que la velocidad de reacción depende de la masa. Por lo tanto se probó ajustar los datos experimentales con la ecuación parabólica $q/q_m = k.(D.t/r^2)^{1/2}$, que se deriva de la ec. 5.10 a tiempos cortos [171] y es utilizada frecuentemente como un criterio para reacciones superficiales limitadas por difusión [171]. Se encontró que la representación $\ln(q)$ vs $\ln(t)$, a tiempos cortos, tiene una pendiente próxima a 2. Este valor difiere del valor 0,5 que se debería esperar en control difusional.

Aharoni [171] ha indicado que la cinética de un número importante de interacciones superficiales sólido-gas puede ser caracterizada por una curva sigmoide, que se obtiene representando $(dq/dt)^{-1}$ vs t . Para valores de $t < t_p$ (donde t_p es el punto de inflexión de la curva sigmoide) la velocidad de la

adsorción está bien descripta derivando q respecto de t a partir de la ec. 5.7; para valores próximos a t_p es aplicable la ec. 5.8; para valores mucho mayores que t_p se aplica la ec. 5.9. En general la mayoría de los estudios cinéticos publicados pueden ser clasificados dentro tres tipos de isothermas cinéticas [171]:

Tipo "A" : Isotherma que obedece la ec. 5.7 a pequeños t , y la ec.5.8 a grandes t ; o unicamente alguna de las dos.

Tipo "B" : Obedece sucesivamente las ecs. 5.7, 5.8 y 5.9.

Tipo "C" : Obedece principalmente la ec. 5.9.

Al aumentar la temperatura, una isoterma de tipo "A" puede cambiar en tipo "B" y finalmente en tipo "C" [171].

Una forma práctica de determinar el tipo de isoterma es representar los datos experimentales " q " versus " $\ln(t)$ " [171].

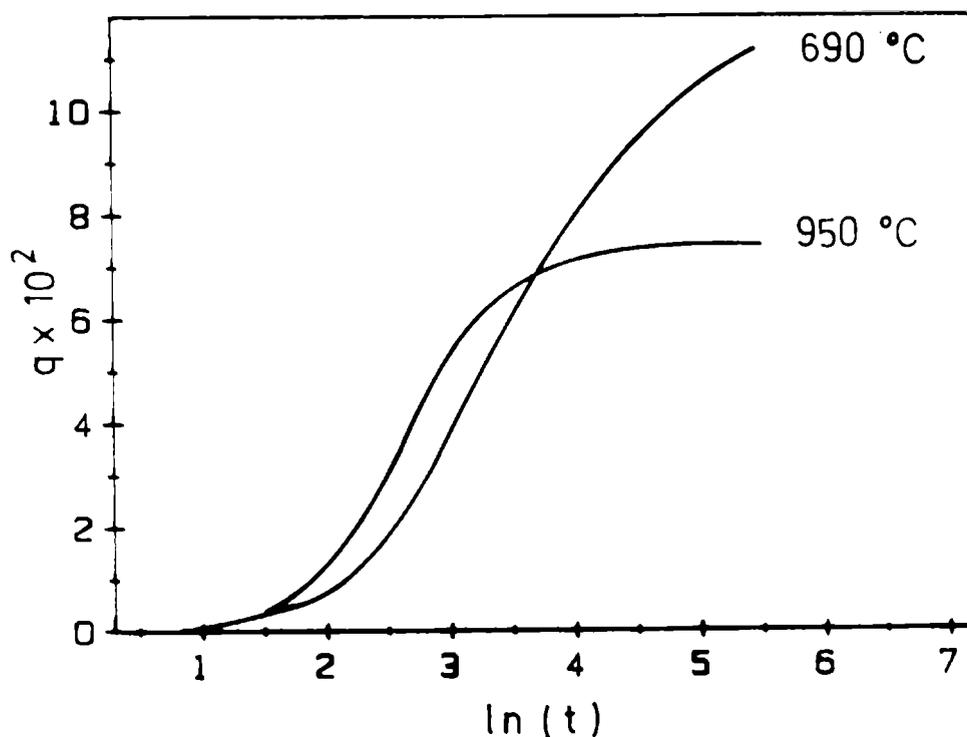


Fig. 5.11 Representación de q vs $\ln(t)$, para exp. 5.2 y exp. 5.7).

En la fig. 5.11 se muestra la forma de la curva que resulta de representar los resultados a distintas temperaturas y a una $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr. La forma sigmoide es típica de una isoterma cinética tipo "B". A temperaturas menores y a otras presiones parciales la cinética sigue el mismo comportamiento. Por lo tanto es posible, en principio, ajustar los datos experimentales utilizando sucesivamente las tres ecuaciones mencionadas (5.7, 5.8 y 5.9).

Este resultado no es satisfactorio.

La aplicación sucesiva de tres ecuaciones empíricas para ajustar los datos, evidentemente no contribuye a entender el mecanismo de reacción.

El cálculo de la energía de activación puede dar indicios sobre la naturaleza de la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$. Para ello suponemos que la ecuación de velocidad puede escribirse (en una primera aproximación) como el producto de tres funciones a variables separables :

$$dq/dt = K(T).F(P).G(q) \quad 5.11$$

donde $K(T) = A.\exp(-E_a/RT)$; $F(P)$, función de la presión y $G(q)$, función de la cantidad q .

La representación de $\ln [dq/dt]$ (a "p" y "q" constantes) en función de $1/T$ permite calcular la E_a como una función de q . Los resultados para distintos valores de q (distintos cubrimientos) se muestran en la fig. 5.13.

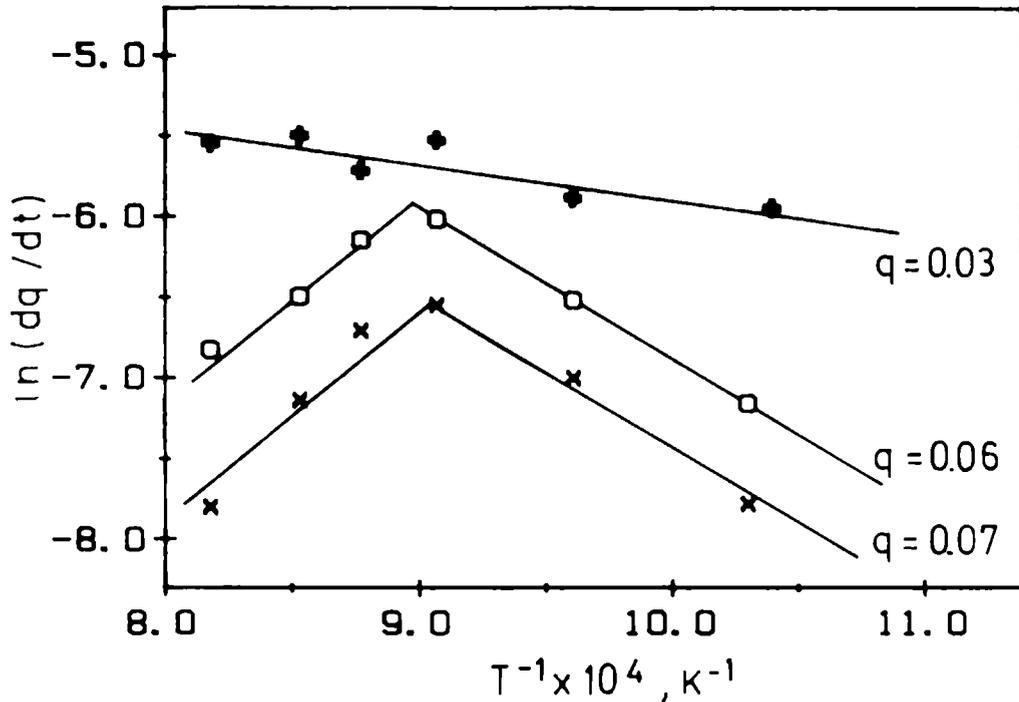


Fig. 5.12 Representación de $\ln(dq/dt)$ vs $1/T$ en función de q .

Para valores menores que 0,03 la E_a es aproximadamente 3,5 Kcal/mol. A partir de $q = 0,04$ comienza a observarse un incremento en la dispersión de los datos. Los puntos a alta temperatura se desvían de la linealidad. Se puede ver que estos puntos (a partir de aproximadamente 800°C) se pueden ajustar por una recta con pendiente positiva (E_a negativa). De este comportamiento se infiere entonces que a altas temperaturas y para valores de q mayores que 0,03 a 0,04 comienza a ser relevante un mecanismo de reacción distinto.

Un valor de E_a negativo indica que el proceso es probablemente combinación de diferentes etapas de reacción y que por lo tanto no es válida una aproximación a la ecuación de

velocidad según la ec. 5.11.

Por otra parte, el valor de E_a para cubrimientos bajos contiene cierta información sobre las características de la interacción Cl_2 -C. Se sabe que en condiciones en las cuales no ocurre fisisorción, una E_a baja (como la observada), de 3,5 Kcal/mol, indica que la quimisorción puede estar controlada por difusión de los gases; o bien que el calor de adsorción es del orden de la E_a y que por lo tanto la E_a aparente es menor a la verdadera en un valor que viene dado por el calor de adsorción [172].

La discusión realizada en esta sección ha mostrado que los resultados experimentales no se ajustan a los modelos descritos en la literatura. El valor de la E_a y su comportamiento, en función de q , son significativos en señalar el carácter complejo de la interacción.

La ec. parabólica, que se aplica a fenómenos controlados por difusión, no se ajusta a los datos, a pesar de que las mediciones (fig 5.2) muestran claramente que la masa afecta la velocidad de reacción. En la siguiente sección estas aparentes incongruencias se explican con la propuesta de un mecanismo de reacción en base a la formación y adsorción posterior del HCl.

5.4.5 Mecanismo de reacción.

Para proponer un mecanismo de reacción es conveniente recordar los resultados presentados hasta aquí.

1. La ganancia máxima de masa depende fuertemente de la cantidad de muestra; a mayor masa del C es mayor la ganancia de masa relativa.
2. La ganancia de masa es mucho mayor que la que se debería

esperar del área específica.

3. El fenómeno es fuertemente irreversible.

4. El comportamiento en función de la presión de Cl_2 es pseudo-Langmuir.

5. Los resultados experimentales muestran que la velocidad de reacción está controlada por difusión.

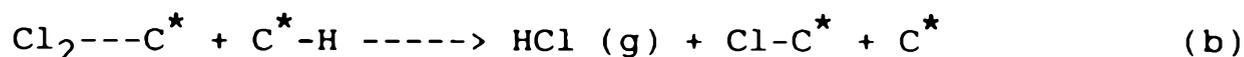
Una revisión de la literatura muestra que no existen antecedentes sobre el comportamiento indicado en el punto 1. En cambio, se ha descrito sistemas en los que la ganancia de masa es mayor que la esperada del área BET [164]. En estos casos el mecanismo puede ser asociado a absorción, a difusión activada en microporos o a efectos de tamiz molecular [164].

En la interpretación de nuestros resultados, el primer efecto no debe ser considerado porque se sabe que el Cl_2 no se absorbe ni da compuestos de intercalación con el C [23]. En cambio, el segundo mecanismo puede ser importante por la bien conocida naturaleza microporosa del C de sacarosa (ver 5.2.2). Este último punto será discutido más adelante.

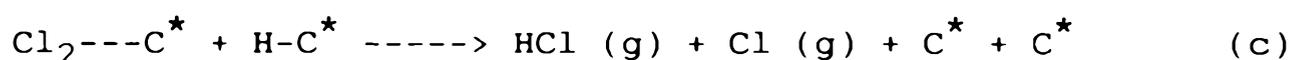
Una de las características de la interacción Cl_2 -C es la formación de HCl por reacción del Cl_2 con los hidrógenos quimienlazados en la superficie del C [156,160,173]. La presencia de estos H es inevitable; aún grafito de alta pureza posee hidrógeno en su superficie [148]. Largos periodos de calentamiento en vacío y a temperaturas de 2000°C no consiguen remover completamente el H quimienlazado [174,175]. Es evidente que la presencia de H en el C se debe tener presente al discutir el mecanismo de reacción, como así también la formación del HCl.

En el cap IV observamos que el HCl se forma rápidamente,

en los primeros instantes de reacción. El mecanismo de la reacción puede ser descrito por las reacciones [160] :



Puri [157] ha indicado que la reacción de Cl_2 con H quimienlazado puede transcurrir también con formación de radicales Cl



donde C^* denota un átomo de C superficial.

La formación de HCl según la reacción (b), a través del reemplazo de Cl por H, conduce simultáneamente a un incremento de masa en el C. Evidentemente esta ganancia de masa es independiente del área BET y depende únicamente de la existencia de átomos de H que reaccionen según (b). La relación atómica H/C ha sido medida en C obtenido a partir de sacarosa [176]. La relación depende fuertemente del tratamiento térmico. Después de calentamientos en vacío a 900°C la relación es $\text{H/C} = 0.09$; a 1500°C , la relación se reduce a $\text{H/C} = 0.01$.

No se ha publicado resultados que permitan determinar cual de las reacciones mencionadas ocurre en mayor grado. No obstante, a partir de cálculos termodinámicos podemos estimar cual de las tres reacciones será la más favorable (ver apéndice al final de capítulo). Utilizando valores de entalpías de enlace, calculando funciones de partición y suponiendo que el "bulk" no interacciona con el C^* superficial se obtienen los valores

indicados en la TABLA 5.3

La reacción (a) es la más favorable a temperaturas altas, a causa del aumento en la entropía. La reacción (c) no es tan desfavorable respecto de (b) y puede tener lugar; especialmente a temperaturas altas.

Estos cálculos muestran que la formación de HCl puede transcurrir en los primeros instantes de reacción. Si esto ocurre por la reacción (a), la formación de HCl no se puede registrar termogravimétricamente.

El HCl, una vez formado, debe difundir en los espacios interpartículas para abandonar la muestra. En este tiempo el HCl tiene oportunidad de adsorberse. En efecto, se sabe que la adsorción de intermediarios gaseosos, formados por reacciones superficiales sólido-gas, puede ser significativa [177].

Se ha publicado que el HCl se adsorbe a alta temperatura, rápidamente, en forma irreversible sobre C [173,178], y que el fuerte carácter polar de la molécula ($\mu_p=1$ Debye) favorece su rápida adsorción en los microporos del C [178,179] (poros no determinados en el análisis BET). Estos resultados indican que la adsorción de HCl es muy probable, pero su magnitud, en un principio, no es conocida. El grado de adsorción dependerá, fundamentalmente, de la presión parcial del HCl y del tiempo de residencia del gas en la muestra.

Efecto de la masa :

En 2.2.2 se ha señalado el efecto que el empaquetamiento de partículas puede causar sobre las reacciones sólido-gas. En este sentido Rao [180] ha indicado que intermediarios gaseosos,

que se originan en poros o entre las partículas, pueden alcanzar altas presiones, muy superiores a 1 atm. Otros investigadores han observado que el tiempo de residencia de intermediarios gaseosos de reacciones tales como descomposición térmica de CaCO_3 [181], reducciones de óxidos metálicos por C [182] y cloraciones de óxidos metálicos [183], puede depender fuertemente de la cantidad de muestra. Los resultados muestran que cuanto mayor es la cantidad de masa, más difícil es la difusión de los productos gaseosos hacia el exterior de la muestra, y por lo tanto mayor es el tiempo de residencia.

El "efecto de la masa" (fig 5.2) puede ser explicado en base a la formación y adsorción del HCl; que dependerá en última instancia del tiempo de residencia y por lo tanto de la cantidad de muestra.

Las moléculas de HCl que se originan rápidamente en los primeros instantes de reacción pueden adsorberse instantáneamente en la superficie del C; penetrar y quedar adsorbidas en los microporos; o difundir hacia el exterior de la muestra y ser removidas del sistema por la mezcla Cl_2 -Ar.

Al aumentar la masa de la muestra se retarda la difusión de las moléculas hacia la atmósfera circundante al crisol y se favorece su adsorción. Posteriormente, a medida que la presión parcial de HCl disminuye comienza probablemente la desorción de una parte del HCl adsorbido y por lo tanto se debe esperar un descenso de masa.

Los resultados experimentales concuerdan con estas consideraciones . La desorción de HCl explica la pérdida de masa observada (fig. 5.3 y 5.4).

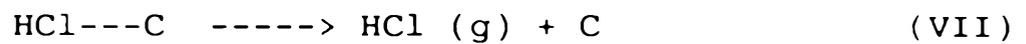
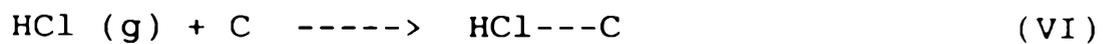
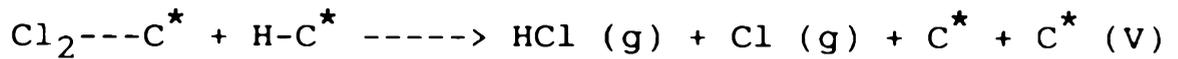
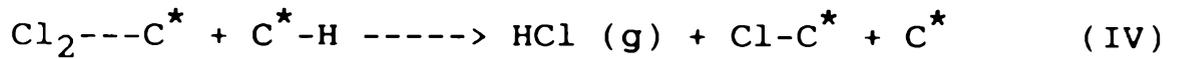
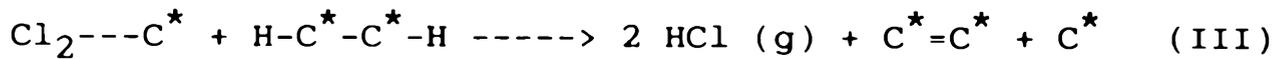
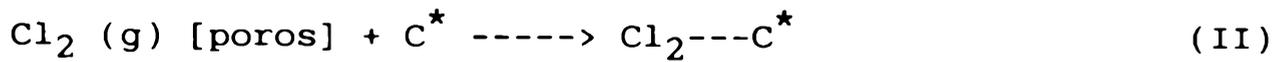
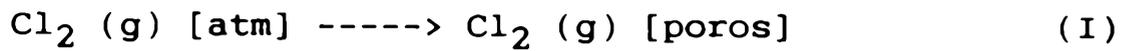
Evidentemente la desorción de HCl es muy lenta porque está fuertemente quimisorbido [179].

A temperaturas inferiores (fig. 5.4) hemos observado que el "efecto de la masa" es relativamente menor. Este resultado es también coherente con el mecanismo propuesto, porque, al disminuir la temperatura, la velocidad de formación de HCl es menor y por lo tanto la acumulación y, por ende, la presión parcial que alcanza el HCl en los poros de la muestra es inferior. De la misma manera la desorción del HCl adsorbido debe ser también más lenta.

Mecanismo de reacción :

La adsorción de HCl no es el único mecanismo por el cual el C puede incrementar su masa.

Según hemos visto, la formación de HCl por sustitución de los átomos de H conduce también a un incremento en la masa. Además, la quimisorción de Cl_2 , que se sabe transcurre a altas temperaturas [173], puede también contribuir a la ganancia de masa observada. En este sentido, el rápido descenso en "q" observado al anular el flujo de Cl_2 (fig. 5.3) es posiblemente una evidencia de este último fenómeno. Estas consideraciones se pueden describir por las ecuaciones (I) a (VIII).



Las ec. (I) y (VIII) representan etapas de difusión, de Cl_2 y HCl respectivamente. La ec. (II) indica la formación de una especie adsorbida. Las ec. (III) a (V) señalan que la formación de HCl transcurre probablemente por reacción del Cl_2 adsorbido con los H quimienlazados. La ec. (VI) representa la adsorción de HCl , sin distinguir si transcurre en la superficie de las partículas o en los microporos de las mismas.

En una primera aproximación, despreciando la contribución de (II), la cantidad "q" resulta ser fundamentalmente la suma de las cantidades q_1 y q_2 , donde q_1 representa la adsorción de HCl y q_2 la sustitución de H por Cl según la ec. (IV).

$$q = q_1 + q_2$$

Se puede suponer que en los instantes iniciales $q = q_1$ (ver TABLA 5.3, que indica que la reacción a es la más favorable).

La ecuación de velocidad dq/dt viene dada por la ec. 5.12 :

$$dq_1/dt = dq/dt = k_{VII} \cdot P(\text{HCl}) \cdot (q_{1,1} - q) \quad 5.12$$

La presión de HCl es desconocida. Pero se puede considerar que en los primeros instantes evoluciona según :

$$dP(\text{HCl})/dt = 2 \cdot k_{III} \cdot [\text{Cl}_2\text{--C}^*] \cdot S(\text{H}_2) - k_{VI} \cdot P(\text{HCl}) \cdot (q_{1,1} - q)$$

donde $S(\text{H}_2)$ es la concentración de sitios que tienen al menos dos H vecinos, $S(\text{H})$ la concentración de sitios que contienen un átomo de H, y $q_{1,1}$ la ganancia de masa límite que se alcanza al cabo de un largo tiempo.

Al plantear la expresión anterior - válida para los instantes iniciales - se ha supuesto que : el HCl se forma fundamentalmente por (III), con lo que se despreja la contribución de (IV) y (V); la fracción de HCl que se adsorbe respecto de la cantidad formada es muy baja; el HCl adsorbido no se desorbe; y la cantidad de HCl que difunde hacia el exterior de la muestra en esos instantes es despreciable.

Si además se aplica la hipótesis de estado estacionario para el intermediario $\text{Cl}_2\text{--C}^*$ y se supone que su formación está controlada por la difusión de las moléculas de Cl_2 que alcanzan la superficie del C, se obtiene la ec. 5.13 :

$$P(\text{HCl}) = a/b \cdot (1 - \exp(-b \cdot t)) \quad 5.13$$

con : $a = 2 \cdot k_{II} \cdot D(\text{Cl}_2) \cdot P(\text{Cl}_2) / (R \cdot T \cdot L)$ y $b = k_{VI} \cdot q_{1,1}$

donde $D(\text{Cl}_2)$ representa el coeficiente de difusión del Cl_2 y L la

profundidad del lecho de partículas. Se ha supuesto también que el Cl_2 se consume a medida que alcanza las partículas de C.

Si $b \ll 0$ se puede considerar que $P(\text{HCl}) = a \cdot t$

Reemplazando $P(\text{HCl})$ por esta última ecuación en la ec. 5.12 se obtiene una nueva ec. diferencial, cuya solución es :

$$q = q_{1,1} \cdot (1 - \exp(-A t^2)) \quad 5.14$$

donde $A = a \cdot K_{IV}$; y $q_{1,1}$ es el valor límite al cual tiende la adsorción de HCl.

A tiempos largos ($t > 50$ seg) la ganancia de masa transcurre principalmente por la reacción (IV). Se puede suponer que al cabo de este tiempo la presión parcial de HCl en la muestra debe haber descendido en forma apreciable y que por lo tanto la desorción comienza a ser importante. Entonces :

$$dq/dt = dq_2/dt + dq_{1d}/dt$$

donde q_{1d} representa la desorción del HCl. La ecuación de velocidad dq/dt se puede escribir así :

ecuación 5.15

$$dq/dt = k_{IV} \cdot [\text{Cl}_2\text{---C}^*] (q_{2,1} - q) - q_{1,1} \exp(-k_{VII} \cdot t)$$

Si se considera que ahora la especie $\text{Cl}_2\text{---C}^*$ está en equilibrio (siendo $K_{eII} = [\text{Cl}_2\text{---C}^*] / (1 - [\text{Cl}_2\text{---C}^*]) \cdot P(\text{Cl}_2)$) se obtiene :

ecuación 5.16

$$q = q_{2,l} - \frac{k_{VII} q_{1,l} \exp(-k_{VII} t)}{-k_{VII} + \frac{k_{eII} P}{1 + k_{eII} P} k_{VII}} - \left[q_{2,l} + \frac{q_{1,l} k_{VII}}{-k_{VII} + \frac{k_{eII} P}{1 + k_{eII} P} k_{VII}} \right] \exp\left[-\frac{k_{eII} P}{1 + k_{eII} P} k_{IV} t \right]$$

Esta ecuación describe la evolución de q a tiempos largos. La ec. 5.14 describe la evolución de q a tiempos cortos. La suma de ambas expresiones permite aproximar la evolución de q desde t = 0 hasta que alcanza el q_m.

Para verificar si la suma de ec. 5.14 y ec. 5.16 describe bien los resultados experimentales es necesario realizar una estimación de los términos que aparecen en los exponenciales y de los factores q_{1,l} y q_{2,l}.

El coeficiente del primer exponencial puede ser calculado considerando que en los instantes iniciales (t → 0) es válida la ecuación :

$$q = q_{1,l} \cdot 2 \cdot A \cdot t^2 = A' \cdot t^2$$

La gráfica q vs t² debe ser lineal a tiempos próximos a cero.

A tiempos extremadamente largos, cuando predomina el descenso demasa, los únicos procesos que ocurren son la etapa (VII) y (VIII). La lenta pérdida de masa que se observa en la fig. 5.4 indica que la desorción del HCl es probablemente la

etapa controlante. Por lo tanto :

$$q = q_{1,1} \cdot \exp(-k_{VII} \cdot t) \quad (\text{a tiempos muy largos})$$

En su forma logarítmica, la representación de $\ln(q)$ vs t permite obtener una recta de cuya pendiente se calcula k_{VII} .

Como las isotermas cinéticas son del tipo "B" (fig. 5.11), ajustan la ecuación de Langmuir (ec. 5.9) en un determinado intervalo de tiempo. Se infiere que en este intervalo tendrá validez también el tercer término de la ec. 5.16 que da cuenta principalmente de la formación de HCl según (IV). La representación gráfica de $\ln(q)$ vs t permite obtener de la pendiente de la región lineal el valor de :

$$(k_{eII} \cdot P(\text{Cl}_2)) \cdot (1 + K_{eII} \cdot P(\text{Cl}_2))^{-1} \cdot k_{IV}$$

A modo de ejemplo calculamos los valores de estos coeficientes utilizando los datos experimentales del exp. 5.2.

A tiempos cortos. Representación de q vs t^2 . Se obtiene :

$$A' = 2 \cdot q_{1,1} \cdot A = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-2}$$

El significado físico de $q_{1,1}$ viene dado por la adsorción de HCl. Esta adsorción desciende al disminuir la masa. Es por lo tanto posible estimar el valor de $q_{1,1}$ determinando el descenso de q_m cuando se utilizan pequeñas masas de C. Experiencias realizadas para 1 mg de muestra indicaron que q_m desciende a 0,042. Se infiere entonces que como primera aproximación se puede tomar $q_{1,1} = 0,04$ (por diferencia con $q_m = 0,082$, para 25 mg).

Resulta entonces

$$A = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-2}$$

A tiempos medios. Representación de $\ln(q)$ vs t . Se obtiene :

$$(k_{eII} \cdot P(\text{Cl}_2)) \cdot (1 + K_{eII} \cdot P(\text{Cl}_2))^{-1} \cdot k_{IV} = 0,062 \text{ seg}^{-1}$$

A tiempos largos. Representación de $\ln(q)$ vs t . se obtiene :

$$k_{VII} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

En la fig. 5.13 se ha reproducido exp. 5.2 durante los primeros segundos de reacción y en el mismo gráfico la curva obtenida utilizando la ecuación deducida, en la que se ha introducido los valores de los coeficientes hallados de la manera señalada. El ajuste es muy bueno, especialmente si se considera la sencillez del tratamiento matemático que se ha seguido.

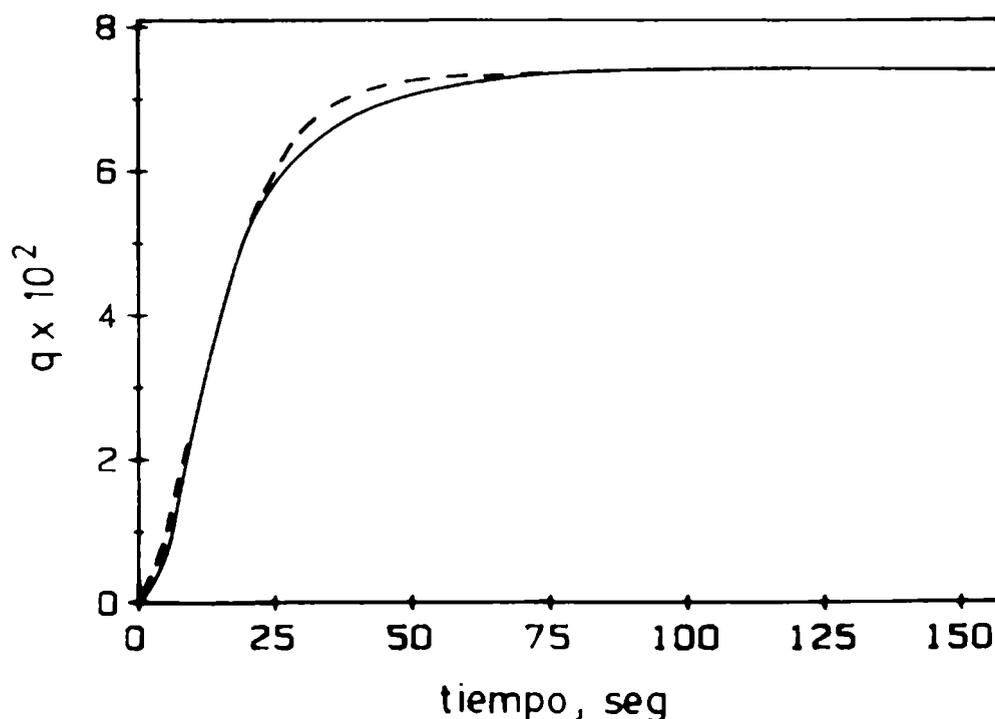


Fig. 5.13 Representación de q vs t . Línea llena : exp. 5.2; línea de puntos : curva teórica.

Para determinar si otros mecanismos conducen a la misma ecuación se probó otras hipótesis, dando mayor importancia a una etapa que a otra; pero se encontró que las ecuaciones derivadas no reproducen los datos experimentales, o bien conducen a ecuaciones diferenciales de difícil resolución en las que el tratamiento matemático y la aproximación a través de series numéricas conduce a perder los aspectos fisicoquímicos del problema.

La consistencia del mecanismo propuesto se probó también analizando el coeficiente "A" de la ec. 5.17.

En la expresión de "A" aparece un parámetro L a través del cual se tiene en cuenta que el incremento en la profundidad del lecho, disminuye la velocidad de reacción.

En cierta forma L es directamente proporcional a la masa de la muestra. Por lo tanto si se representa $\ln(A')$ vs $\ln(M)$ (M: masa de la muestra) se debe obtener una dependencia lineal, con pendiente : -1.

Se realizó experimentos con diferentes masas (ver TABLA 5.4), a la misma presión de Cl_2 y temperatura. El gráfico $\ln(A')$ vs $\ln(M)$ se representa en la fig. 5.14.

El comportamiento concuerda con las predicciones y la correlación es muy buena.

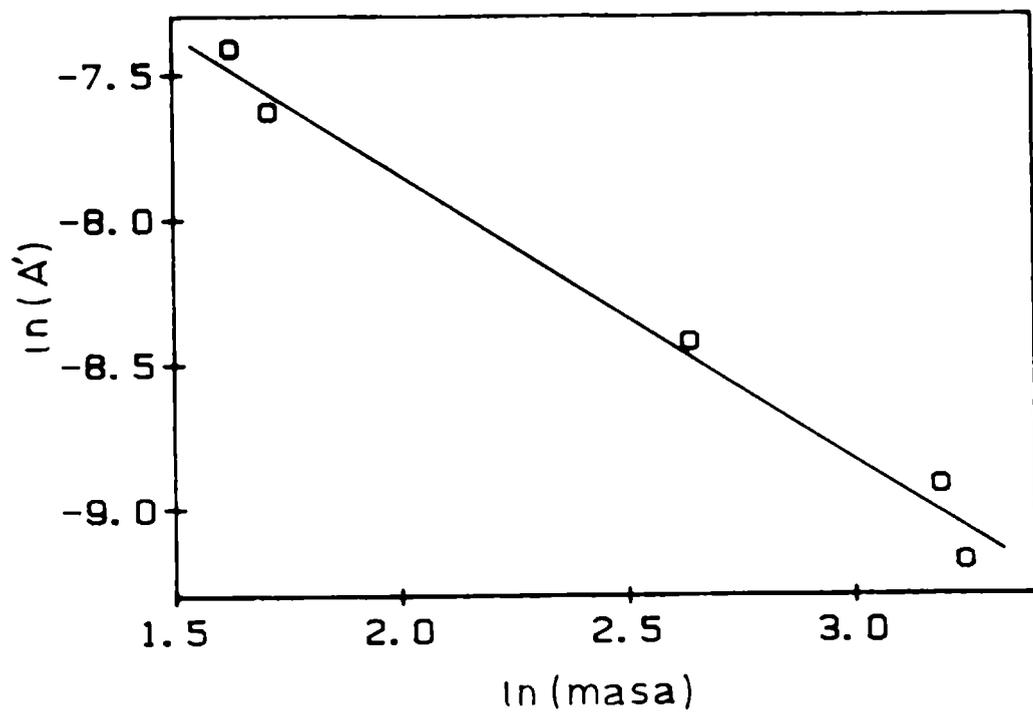


Fig. 5.14 Representación de $\ln(A')$ vs $\ln(\text{masa})$.

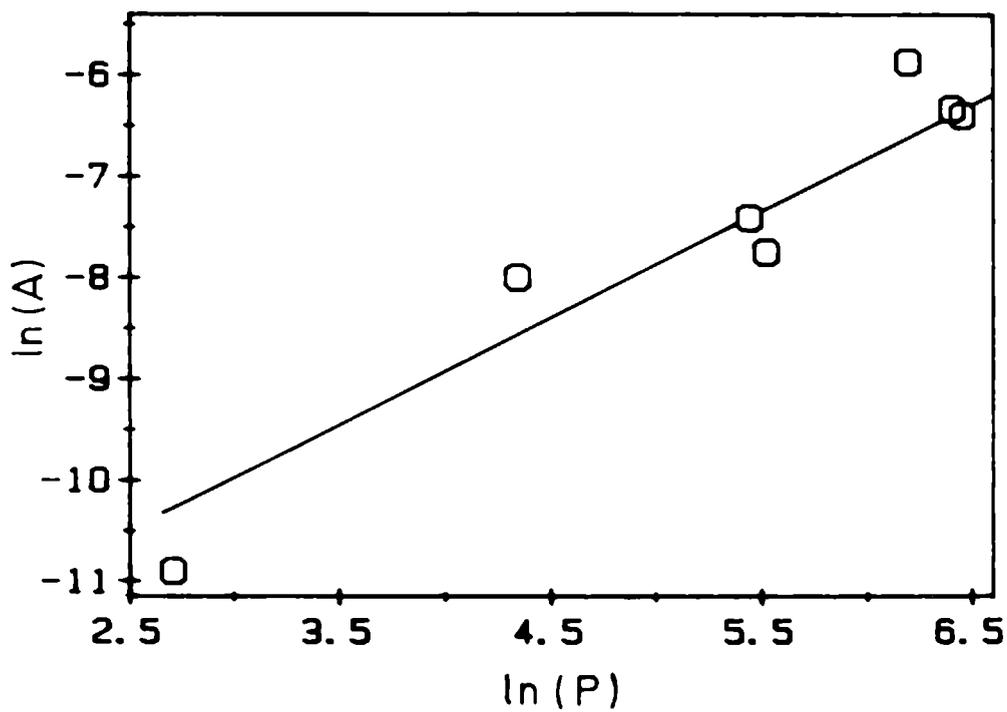


Fig. 5.15 Representación de $\ln(A)$ vs $\ln(P(\text{Cl}_2))$.

De la misma manera la representación de $\ln (A)$ vs $\ln (P)$ (ver fig. 5.15 - TABLA 5.5) permite obtener el orden de reacción respecto de la $P(\text{Cl}_2)$.

La pendiente es de 1,1. Este valor indica que la velocidad de reacción del Cl_2 con C es de orden 1, como se ha supuesto en el mecanismo descrito.

Estos resultados dan mayor sustento al mecanismo propuesto y a las aproximaciones realizadas.

5.5 CONCLUSIONES

El mecanismo de reacción propuesto para la interacción Cl_2 -C transcurre con formación de HCl y posterior adsorción de este gas sobre la superficie del C y en los microporos de las partículas. El mecanismo permite explicar bien "el efecto de la masa"; la aparente inconsistencia entre el pésimo ajuste de los datos a la ec. 5.10 y los resultados experimentales que muestran que el aumento en la masa de C reduce la velocidad de reacción; la ganancia de masa muy superior al área BET y el descenso de masa a tiempos largos. Por otra parte, la ecuación de velocidad reproduce satisfactoriamente los resultados utilizando un mínimo de parámetros ajustables. El mecanismo es más consistente a partir del comportamiento del parámetro "A" con la masa y con la presión parcial de Cl_2 .

Estos resultados serán utilizados en la interpretación del mecanismo de reacción de la carbocloración de circonia y en la corrección, a través del balance de masa adecuado, de las mediciones termogravimétricas correspondientes.

TABLA 5.1

P(Cl ₂) (torr)	q _m · 10 ²	exp. n°	
			T = 690°C
620	12,3	5.6	
490	12,4	5.7	
390	12,3	5.8	
240	12,2	5.9	
200	12,1	5.10	
70	11,6	5.11	
20	11,0	5.12	
			T = 770°C
620	10,3	5.13	
490	10,7	5.14	
410	10,5	5.15	
260	10,5	5.16	
230	10,6	5.17	
100	10,1	5.18	
70	9,5	5.19	
			T = 830°C
490	10,0	5.34	
			T = 866°C
600	9,8	5.20	
490	9,6	5.21	
405	9,7	5.22	
250	9,8	5.23	
170	9,3	5.24	
125	9,2	5.25	
75	8,6	5.26	
			T = 900°C
490	8,7	5.35	
			T = 950°C
630	7,6	5.27	
600	7,5	5.28	
490	7,4	5.2	
250	7,8	5.29	
230	7,6	5.30	
77	7,4	5.31	
70	7,2	5.32	
15	6,5	5.33	

TABLA 5.2

$$P/q_m = (b \cdot q_L)^{-1} + P/q_L$$

$q_L \pm E$	E	r	T (°C)
12,9	0,3	0,9998	950
10,1	0,2	0,9999	866
9,5	0,5	0,998	770
8,1	0,08	0,9999	690

$$P^{1/2}/q_m = b^{-1/2} \cdot q_L^{-1} + P^{1/2}/q_L$$

$q_L \pm E$	E	r	T (°C)
12,6	0,4	0,999	950
9,6	0,5	0,998	866
9,2	0,9	0,996	770
7,8	0,11	0,9999	690

(E : error en q_L ; r : coeficiente de correlación)

TABLA 5.3

reacción ΔH° (Kcal/mol) ΔS° (Kcal/mol.K) ΔG° (Kcal/mol)

T = 800 K

a	+ 14,4	+ 224,4	- 165,1
b	- 24,1	- 7,2	+ 34,4
c	+ 42,1	+ 34,4	+ 15,2

T = 1000 K

a	+ 14,4	+ 225,2	- 210,8
b	- 24,1	- 7,3	- 16,8
c	+ 42,1	+ 35,0	+ 7,7

T = 1223 K

a	+ 14,4	+ 226,0	- 262,0
b	- 24,1	- 7,1	- 15,4
c	+ 42,1	+ 35,8	- 1,1

TABLA 5.4

masa (mg)	A' (seg ⁻²).10 ⁴	exp. n°
5,1	6,04	5.36
5,6	4,85	5.3
14,0	2,25	5.2
24,2	1,34	5.1
25,5	1,03	5.37

TABLA 5.5

P(Cl ₂) (torr)	A (seg ⁻²)	masa (mg)
630	1,66.10 ⁻³	14,8
600	1,79.10 ⁻³	10,1
490	2,81.10 ⁻³	14,0
250	4,31.10 ⁻⁴	14,1
230	6,05.10 ⁻⁴	10,4
77	3,37.10 ⁻⁴	14,8
15	1,88.10 ⁻⁵	13,3

NOTAS AL CAPITULO V

NOTA 5.I La medición del área específica fue realizada por personal del Centro Atómico.

APENDICE AL CAPITULO V

El cambio de energía libre para las reacciones (a), (b) y (c) se calculó a partir de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Los ΔH fueron estimados a partir de las entalpías de enlace y los ΔS fueron calculados con las expresiones derivadas del tratamiento estadístico [1], para el que la entropía de cada entidad química es la suma de diversas contribuciones.

Para Cl_2 y HCl se tiene contribución traslacional, rotacional y vibracional; para Cl se tiene únicamente entropía traslacional y para los enlaces $\text{H}-\text{C}^*$ y $\text{Cl}-\text{C}^*$ únicamente entropía vibracional.

El cálculo de la entropía vibracional se realizó utilizando datos de espectroscopía infrarrojo [2].

- 1] S. Glasstone, Termodinámica para Químicos, Aguilar, 1978.
- 2] D. J. Pasto y C. R. Johnson, Determinación de Estructuras orgánicas, Reverté, 1977.

CAPITULO VI

CARBOCLORACION DE LA CIRCONIA

6.1 INTRODUCCION.

El contenido de este capítulo se puede dividir en dos partes. En la Primera Parte se presenta los resultados obtenidos al estudiar la cloración de mezclas ZrO_2-C (20 % p/p) La mayoría de las mediciones se realizaron, dejando progresar la reacción hasta que el grado de reacción fuera mayor que 0,8. Se utilizaron cantidades pequeñas de muestra (del orden de 1 a 3 mg).

El objetivo principal de estos experimentos fué determinar la función $G(\alpha)$ que describe la evolución del sólido.

En la Segunda Parte se midió los cambios de masa que ocurren entre el Cl_2 y mezclas ZrO_2-C (70 % p/p), durante los primeros segundos de reacción. Se utilizaron muestras de mayor masa (10 a 33 mg).

El objetivo de estos experimentos fue obtener información sobre el mecanismo de reacción.

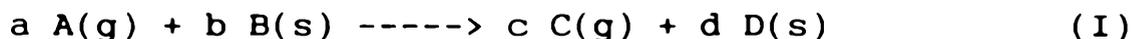
6.2 REVISION BIBLIOGRAFICA SOBRE LAS REACCIONES SOLIDO-GAS.

6.2.1 Ecuación General.

Ramachandran y Doraiswamy [19] han indicado que la carbocloración de circonia puede ser clasificada dentro de un grupo de reacciones sólido-gas que transcurren por mecanismos de reacción complejos, para las cuales no se ha publicado modelos ni tratamientos matemáticos que puedan ser aplicados.

La mayoría de las reacciones sólido-gas que han sido

estudiadas pueden clasificarse por la ecuación química general :



donde las letras minúsculas indican los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas las especies químicas en sus respectivos estados de agregación. En esta ecuación se puede agrupar prácticamente todas las reacciones sólido-gas no catalíticas. Por ejemplo, cuando $d=0$ la ecuación química representa las reacciones de gasificación; cuando $a=0$ la ec. (I) representa las reacciones de descomposición; etc. Por otra parte, aun cuando estas reacciones son, en un primer análisis relativamente más sencillas que las reacciones de carbocloración porque involucran un solo reactivo sólido, se sabe muy poco sobre el mecanismo de reacción de la mayoría de las mismas.

No obstante se ha publicado algunos modelos generales a partir de los cuales se puede predecir en cierta forma la velocidad de reacción. En estos modelos las ecuaciones de velocidad se derivan conociendo como evoluciona la geometría, forma, poros, etc, de las partículas del sólido.

Antes de mencionar los modelos publicados en la bibliografía, es conveniente tener presente que estos han sido deducidos para reacciones que se clasifican por la ec. general (I). Por lo tanto, su aplicación a la carbocloración de circonia no es obvia, porque ésta es una reacción en la cual intervienen dos reactivos sólidos.

6.2.2 Modelos de Reacción.

Una revisión de la literatura muestra que en el análisis térmico es muy común escribir la velocidad de una reacción química en función del grado de reacción alfa (α). En este caso la ecuación genérica (en primera aproximación, y en la hipótesis de la separabilidad de variables) se puede escribir :

$$d\alpha/dt = K(T).F(P).G(\alpha) \quad 6.1$$

con

$$K(T) = A'. T^m. \exp(-E_a/RT) \quad 6.2$$

donde m es una constante y A' y E_a tienen los significados usuales. En 6.1, $F(P)$ es una función de la presión parcial del gas reactivo y $G(\alpha)$ es una función de " α ". La función $F(P)$ contiene información sobre el mecanismo de reacción; así, por ejemplo, el orden de la reacción respecto de P indica si el gas se disocia, o si se adsorbe según una determinada isoterma, etc. Por otra parte, la función $G(\alpha)$ contiene información sobre como evoluciona la estructura del sólido a medida que la reacción transcurre; en ésta se consideran cambios tales como el área específica, porosidad, transformaciones de fase, etc.

A partir de la ec. 6.1 se puede escribir

$$g(\alpha) = \int d\alpha / G(\alpha) = \int H(T,P) dt$$

donde $H(T,P) = K(T).F(P)$. La mayoría de las funciones $G(\alpha)$ y $g(\alpha)$ que corresponden a distintos modelos, se aplican a reacciones de descomposición, deshidratación y reacciones sólido-sólido.

Varios autores han utilizado la función $G(\alpha) = (1-\alpha)^n$, donde n es llamado a veces el orden de reacción, aun cuando no

tiene el significado del orden de las reacciones homogéneas. El uso de esta ecuación para ajustar datos experimentales es puramente empírico.

Otra forma de agrupar las reacciones sólido-gas se deriva de las características del sólido. En una revisión sobre los modelos de las reacciones sólido-gas [19] se describen tres tipos de modelos generales :

- i) El sólido es no poroso; la reacción transcurre únicamente en la interfase geométrica.
- ii) El sólido es poroso y la reacción transcurre en la superficie externa y en los poros de las partículas.
- iii) El sólido es un pastilla ("pellet") compuesta por subunidades que pueden ser partículas o granos.

Esta breve reseña bibliográfica es muy útil para mostrar que es muy poco lo que se sabe sobre el mecanismo de las reacciones sólido-gas no catalíticas. Es evidente que la atención de los investigadores se ha inclinado, en su mayor parte, al estudio de la evolución del sólido, como una primera aproximación en la búsqueda del conocimiento. Por lo tanto la mayoría de las publicaciones que versan sobre el tema tratan únicamente sobre el efecto de la evolución del sólido (porosidad, sinterización, transformaciones de fase, área específica, etc) sobre la velocidad de reacción.

Se sabe, por otra parte, que el mecanismo de las reacciones sólido-gas es muy complejo e involucra varias etapas :

1. Difusión de las moléculas reaccionantes a la superficie del sólido.
2. Adsorción de los reactivos en la superficie.

3. Reacción con la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos en el seno de la fase gaseosa.

Estas etapas se pueden agrupar en aquellas que conducen a que la velocidad de reacción esté controlada por una etapa de difusión (control difusional) o en aquellas que conducen a que la velocidad esté controlada por una etapa química (control químico). Se ha encontrado también que en ciertos casos la velocidad de reacción puede estar bajo un control mixto [29,184,185].

Muchas veces la interpretación de los resultados no se puede hacer considerando únicamente las etapas mencionadas. Se ha encontrado que fenómenos tales como la difusión en poros o en los espacios interpartículas, la adsorción de productos de reacción en sitios activos en los que se produce la reacción, la existencia de inestabilidades (ver NOTA 6.I), etc, ocurren durante el transcurso de estas reacciones.

6.3 FUNDAMENTO DE LOS EXPERIMENTOS. MEDICIONES PRELIMINARES.

6.3.1 Procedimiento Experimental.

Las muestras se colocaron en un crisol de cuarzo y se calentaron en Ar. Luego de permanecer dos horas a la temperatura de reacción las muestras reaccionaron con Cl_2 , el cual se introdujo en el reactor de la forma mencionada en el cap II. Simultáneamente se midió los cambios de masa que ocurren a partir de ese instante.

En la fig. 6.1 se puede ver los resultados obtenidos a

diferentes temperaturas.

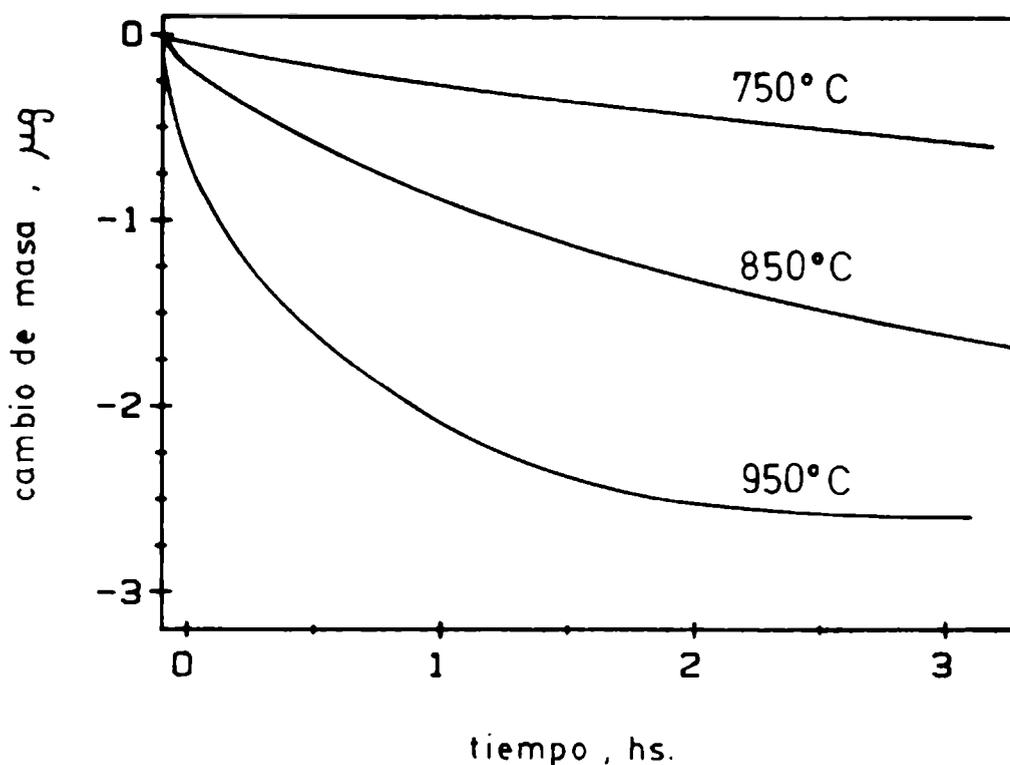


Fig. 6.1 Cambio de masa durante la cloración de ZrO_2-C , 20,5 % p/p de C, como una función de la temperatura.

En las ordenadas se ha representado la pérdida de masa de la muestra ($ZrO_2 + C$) en función del tiempo (estos datos fueron corregidos restando los cambios aparentes de masa, como se indica en el cap. II).

Entre un experimento y otro fue necesario purgar con Ar el reactor durante un período de 4 horas para eliminar el Cl_2 que queda adsorbido en el reactor de cuarzo. De otra manera no se obtienen resultados reproducibles porque al calentar nuevas muestras el Cl_2 que desorbe del cuarzo va reaccionando rápidamente con la muestra aún húmeda.

En algunos experimentos, luego de detener la cloración, se purgó la línea de Cl_2 y se la utilizó para conducir O_2 hasta

la muestra de forma que el C residual fuera eliminado por reacción con este gas. De esta manera fue posible realizar balances de masa a partir de los cuales se pudo calcular el porcentaje inicial de C en la muestra utilizada.

Los datos obtenidos (por ej. los datos de la fig 6.1) se utilizaron en la evaluación de alfa, el grado de reacción, que viene dado por :

$$\alpha = 0,837.\{ M_i - M(t) \} / m_0 \quad 6.4$$

donde M representa la masa total; "i" y "t" indican los valores en el instante inicial y a un tiempo t; m_0 indica la masa inicial del ZrO_2 y 0,837 es un factor que permite calcular la cantidad de ZrO_2 que ha reaccionado suponiendo que la reacción ocurre únicamente por formación de CO (ver 6.3.2).

De esta manera se obtuvo las curvas α vs t que permitieron probar el ajuste de distintos modelos de reacción.

Todas las mediciones fueron isotérmicas.

6.3.2 Estequiometría de la carbocloración.

Como el sólido es una mezcla mecánica de polvos de ZrO_2 -C, es evidente que la pérdida de masa que se mide durante la reacción corresponde tanto al ZrO_2 como al C.

Para plantear la ecuación de velocidad es necesario conocer como cambia la masa del ZrO_2 o del C a partir del cambio de masa total. Esto se resuelve fácilmente si se asigna a la reacción una estequiometría definida.

Los resultados presentados en el cap. IV nos llevan a

considerar que la reacción que conduce a la formación de CO es una buena aproximación a la estequiometría de la carbocloración. Por lo tanto recordamos que esa ecuación química es :



A partir de esta ecuación se calcula fácilmente que por cada 147 mg de mezcla total reaccionan 123 mg de ZrO_2 . Por lo tanto para una cantidad de, por ejemplo : x mg, la cantidad de ZrO_2 que ha reaccionado es de 0,837. x mg. El factor 0,837 es el que hemos utilizado en la ec. 6.4

6.3.3 Porcentaje del Carbono.

La estequiometría de la reacción (II) indica que para que un mol de ZrO_2 reaccione completamente, se necesitan dos moles de C, o en otras palabras, desde un punto de vista práctico, la mezcla ZrO_2 -C debe tener un 16,3 % p/p de C.

Se sabe que muchas reacciones sólido-gas no se completan. Efectos de pasivación, sinterización, lenta difusión de reactivos, etc ,conducen a que las reacciones sean extremadamente lentas para altos grados de reacción. Para evitar este inconveniente y considerando que en la mezcla de polvos puede existir un importante número de aglomerados y que por lo tanto el contacto entre las partículas del C y del óxido puede no ser suficiente, se realizaron mezclas con un 20,5 % de C. Esta concentración representa un exceso del 32,2 % sobre la estequiometría dada por (II), y permite suponer que el ZrO_2 reaccionará completamente.

6.3.4 Preparación de muestras. Dificultades asociadas.

Las muestras fueron preparadas mezclando mecánicamente los polvos de ZrO_2 y C. Aun cuando esta etapa de preparación no presenta dificultades, es muy importante señalar que la preparación de "buenas mezclas" no es una tarea trivial.

La mezcla de dos o más polvos es un proceso complejo que presenta un importante número de variables. Se puede considerar que una mezcla ideal (en la cual todas las partículas de cada material son distribuidas uniformemente entre todas las partículas del otro material) es imposible de alcanzar, aún si los polvos se mezclaran en las mejores condiciones y durante un tiempo infinito [186].

Hausner H.H. y Beddow J.K. [186] han señalado las variables que afectan el proceso de mezclado. Estas se pueden resumir en las asociadas a las características geométricas del mezclador (volumen, superficie de las paredes, etc), las condiciones de mezclado (temperatura, medio, tiempo, etc) y las características de los polvos a mezclar.

La mezcla de dos polvos es tanto más difícil cuanto mayor es la diferencia en las características de las partículas de las sustancias involucradas [186]. Entre estas características debemos tener en cuenta la estructura, densidad, forma, tamaño, área específica, condiciones de fricción, etc... En el caso de la mezcla ZrO_2 -C la situación no podría ser peor. A las naturales diferencias en densidad, fricción y características superficiales se le debe agregar las notables diferencias en tamaño y forma.

Las marcadas diferencias entre las características

físicas de ambos polvos permite suponer que la mezcla a nivel partículas ha de ser mala, y que puede quedar un importante número de aglomerados de partículas idénticas. Se puede decir entonces que se espera un "grado de mezcla" bajo, entendiendo por "grado de mezcla" una medida de la uniformidad de la mezcla.

Se ha mencionado aquí los problemas asociados a la preparación de mezclas de polvos porque las diferentes características de las partículas de ZrO_2 y C augura que la mezcla no será uniforme y que se debe esperar la existencia de aglomerados.

En la próxima sección veremos que muestras aparentemente idénticas (extraídas del mismo "batch"), tienen diferente reactividad frente al Cl_2 .

Preparación de muestras :

Para preparar las mezclas ZrO_2 -C fue diseñado un mezclador cónico (clasificado en la literatura como Tipo "Y" [186]). El mezclador (construido en vidrio) se acopló al eje de un motor de bajas revoluciones de forma que al rotar, se mezclaran los polvos. Con este dispositivo se realizó la preparación de mezclas de diferentes porcentaje de C. Se mantuvo siempre la precaución de realizar las mezclas en las mismas condiciones experimentales (tiempo, cantidad de muestra, número de revoluciones del mezclador, etc,)

Se prepararon mezclas de diferentes porcentajes de C : 5,1 % p/p, 20,5 % p/p y 69,1 % p/p.

Observación : A partir de aquí siempre que se mencione el porcentaje de una mezcla, salvo que se especifique lo contrario,

se refiere al porcentaje de C en % p/p)

Para estimar la dispersión del porcentaje de C en las muestras obtenidas de un determinado "batch" se realizó mediciones del porcentaje de C en cada una de ellas. Se utilizó para ello el sistema termogravimétrico.

Se determinó la cantidad de C calentando las muestras a 800°C en corriente de O₂ y midiendo la pérdida de masa. Con este dato y la masa inicial se determinó el porcentaje de C. En la TABLA 6.I se indican los resultados obtenidos para muestras extraídas de dos "batch" (preparados para dos porcentajes de C). Aun cuando la dispersión no es muy grande, veremos a continuación que ésta afecta los resultados obtenidos.

6.3.5 Efecto del porcentaje de C sobre la velocidad de reacción.

Se sabe que en la carbocloración de TiO₂ el contacto íntimo entre las partículas de C y del óxido aumenta la velocidad de reacción [2]. Se ha publicado también que el porcentaje de C modifica la velocidad de reacción del óxido [2]. Dunn [2] ha observado que la velocidad de la carbocloración de TiO₂ se favorece hasta un porcentaje de C del orden de un 20 a un 25 % p/p, y que posteriores aumentos disminuyen la velocidad de reacción (veremos, en la Segunda Parte, que nuestros resultados difieren con los de este autor, y que muestras con un 69,1 % p/p de C son mucho más reactivas que las de 20,5 %. Esta discrepancia es posiblemente originada por diferencias en las características de las partículas - ver el mecanismo de reacción propuesto en

7.5).

Estas características sugieren que si nuestras muestras (ver TABLA 6.I) no son reproducibles es probable que los resultados obtenidos en distintos experimentos no sean exactamente iguales. Por esta razón se realizó experimentos de cloración de 8 muestras extraídas del mismo "batch".

Todas las cloraciones se realizaron en las mismas condiciones de temperatura y presión parcial (950°C y 490 torr).

En la fig. 6.2 se ha graficado 4 de las curvas α vs t obtenidas.

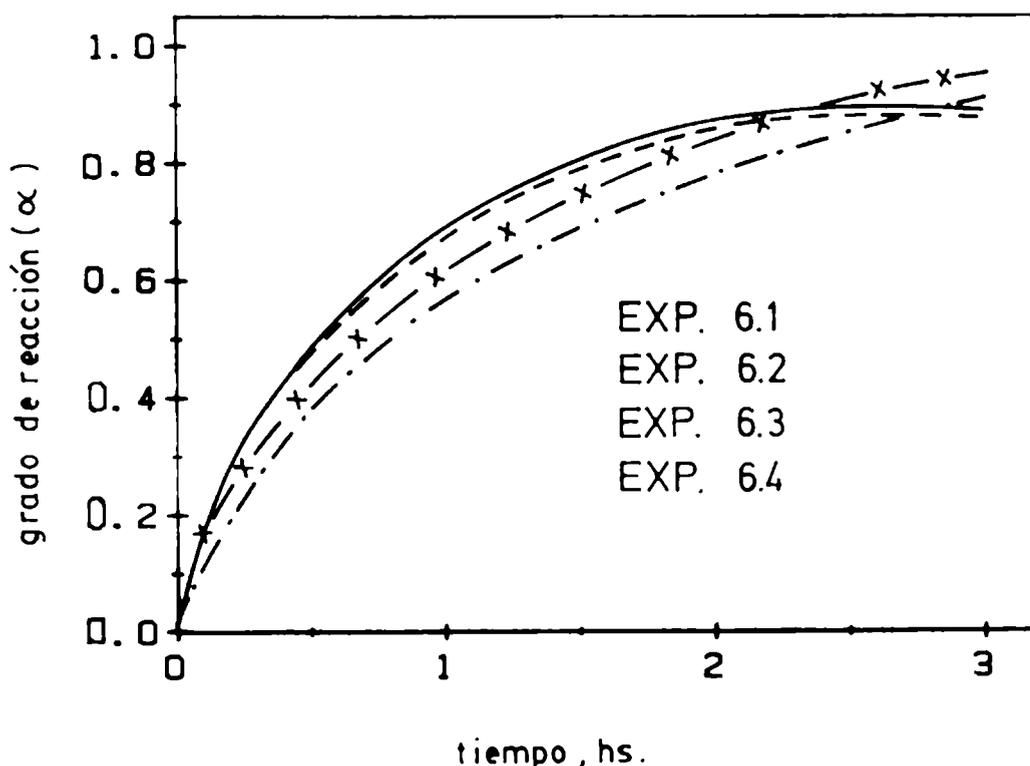


Fig. 6.2 Grado de reacción en función del tiempo para 4 muestras cloradas a 950°C y $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr.

Se observa que la velocidad de reacción es significativamente diferente para los exp. 6.1 y 6.2 cuando se los compara con

exp. 6.3 y exp. 6.4 (teniendo en cuenta los errores experimentales - ver 2.4.4). Las diferencias son relativamente más importantes para valores de α entre aproximadamente 0,2 y 0,7. Los otros restantes 4 experimentos no se grafican aquí pero dan origen a curvas comprendidas entre las anteriores.

Evidentemente las características de las muestras, que conducen a estas diferencias en la velocidad de reacción, son las que se han mencionado afectan también la velocidad de la carbocloración del TiO_2 . Estas son : el grado de mezcla y la concentración de C.

Para verificar si el porcentaje de C es realmente diferente en las muestras utilizadas en los exp. 1-4 se procedió de la siguiente manera :

Luego de realizar las cloraciones de las muestras se reemplazó el Cl_2 por O_2 . Este último gas a 950°C "quema" completamente el C y permite entonces evaluar la cantidad de ZrO_2 residual (sin reaccionar) por diferencia entre el crisol con el óxido y el crisol vacío. Con este dato y con la cantidad de óxido consumida durante la cloración (calculada a partir de la pérdida de masa medida durante la cloración y considerando que la reacción transcurre por la estequiometría dada por (II)) se pudo evaluar el porcentaje de ZrO_2 inicial de cada mezcla. En la TABLA 6.2 (en esta TABLA m_0 representa la masa de ZrO_2 consumida durante la reacción) se indican las características de los experimentos y los valores del porcentaje de C que resultan.

Se puede ver la correlación entre el porcentaje de C y la velocidad de reacción. Las muestras 6.1 y 6.2, con mayor porcentaje de C reaccionan más rápidamente que las muestras 6.3 y

6.4, con menor porcentaje.

Estos resultados, además de confirmar que las diferencias en la velocidad de reacción se deben, al menos en parte, a las diferencias en la concentración de C entre las muestras (el grado de mezcla es la otra variable que modifica la reactividad de cada muestra; por eso probablemente difieren las curvas 6.3 de 6.4 a pesar que tienen similares porcentajes de C), también sugiere que un aumento en la concentración de C favorece la velocidad de la carbocloración de circonia. Estos resultados se verán confirmados también en la Segunda Parte de este capítulo en donde mostraremos que las muestras que contienen 69,1 % de C son mucho más reactivas.

La otra variable que suponemos afecta la reactividad de la muestra es el grado de mezcla. No es posible determinar el efecto de esta variable en cada una de las muestras utilizadas. No obstante se puede esperar que si los polvos no están bien mezclados la reacción se perjudique y sea más lenta.

En 6.6.2 se presentan los resultados de un experimento en el cual no se realizó la mezcla ZrO_2-C . Allí veremos que la reacción es sumamente lenta comparada con la velocidad de reacción de una muestra preparada por el procedimiento que se ha descrito.

6.3.6 Determinación del intervalo de temperaturas de reacción.

Se ha indicado en la literatura que la carbocloración de circonia transcurre apreciablemente por encima de $800^\circ C$ [9].

Esta temperatura debe ser considerada tan solo como un

valor de referencia para nuestras muestras. Esto es así porque en las reacciones sólido-gas las características del sólido (tamaño de partícula, porosidad, impurezas superficiales, etc.) modifican en forma apreciable su reactividad.

Para determinar la temperatura a la que la velocidad de reacción comienza a ser medible por nuestro sistema experimental se calentó una muestra en una corriente de Ar-Cl₂ (490 torr). Los cambios de masa que ocurren durante este calentamiento, se pueden ver en la fig. 6.3.

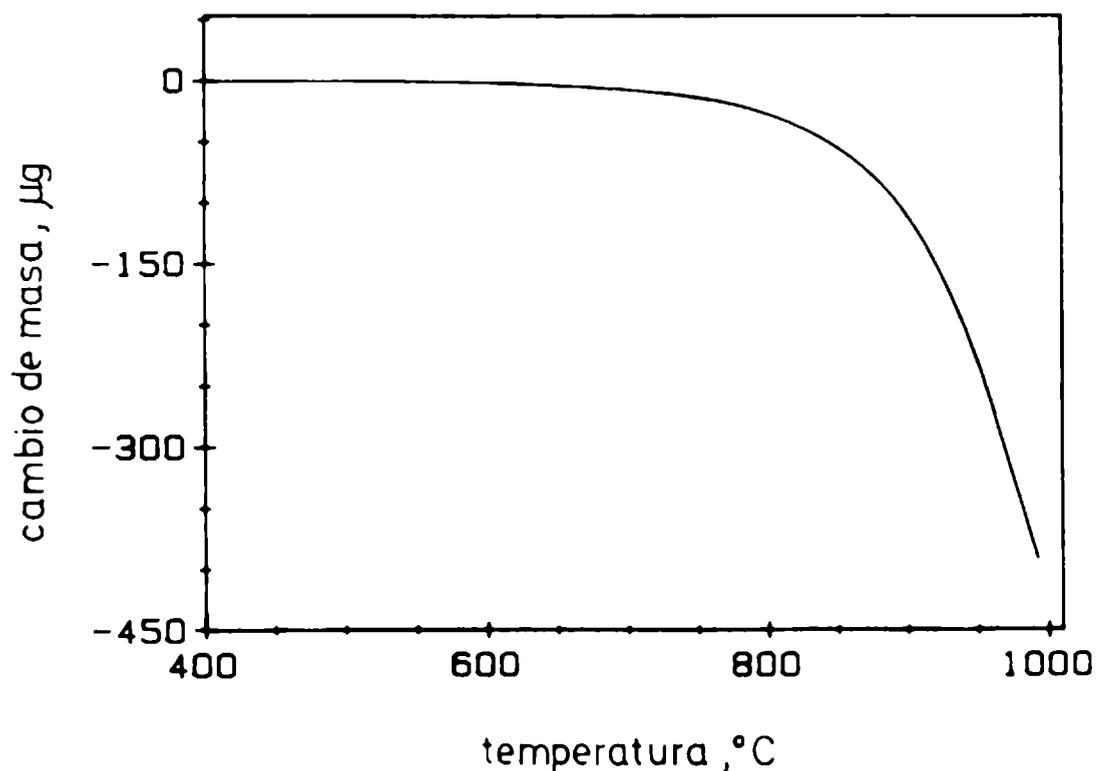


Fig. 6.3 Efecto del calentamiento de una muestra ZrO₂-C, 20,5 % (exp.6.5) en un flujo de Cl₂ = 490 torr (velocidad de calentamiento = 10°C/min).

Esta figura se obtiene luego de corregir las mediciones con curvas de calibración previamente determinadas en idénticas condiciones experimentales (ver cap II.) [68]. Se puede apreciar

que la velocidad de reacción es medible a partir de 700°C. A temperaturas más bajas, y para este porcentaje de C, la reacción es muy lenta.

Se decidió entonces estudiar la cinética en el intervalo 750 - 950°C.

6.3.7 Transferencia de Masa.

Se realizó experimentos de cloración con distintos caudales de Cl₂ para determinar si a 950°C y 250 torr la velocidad de reacción está bajo control difusional en la fase gaseosa. Los resultados se han graficado en la fig. 6.4.

Las características de los experimentos realizados se han tabulado en la TABLA 6.3. El estudio se realizó hasta $\alpha = 0,2$ porque la dispersión aumenta para valores de α más grandes (ver fig. 6.2).

Se ha representado también en la fig. 6.4 los resultados obtenidos en experimentos en los que se utilizó muestras de diferentes masas. En este caso el objetivo fue determinar si la difusión en la muestra podía controlar la velocidad de reacción (ver TABLA 6.3).

Los resultados se representan en el mismo gráfico para que se pueda ver con claridad que el caudal de Cl₂ y la cantidad de muestra no afectan en forma importante la velocidad de reacción.

Los cambios de masa representados están afectados por los errores de medición (ver 2.4.4) y por la falta de reproducibilidad en las características de las muestras. Por ejemplo; el exp. 6.9, realizado con un caudal casi 6 veces

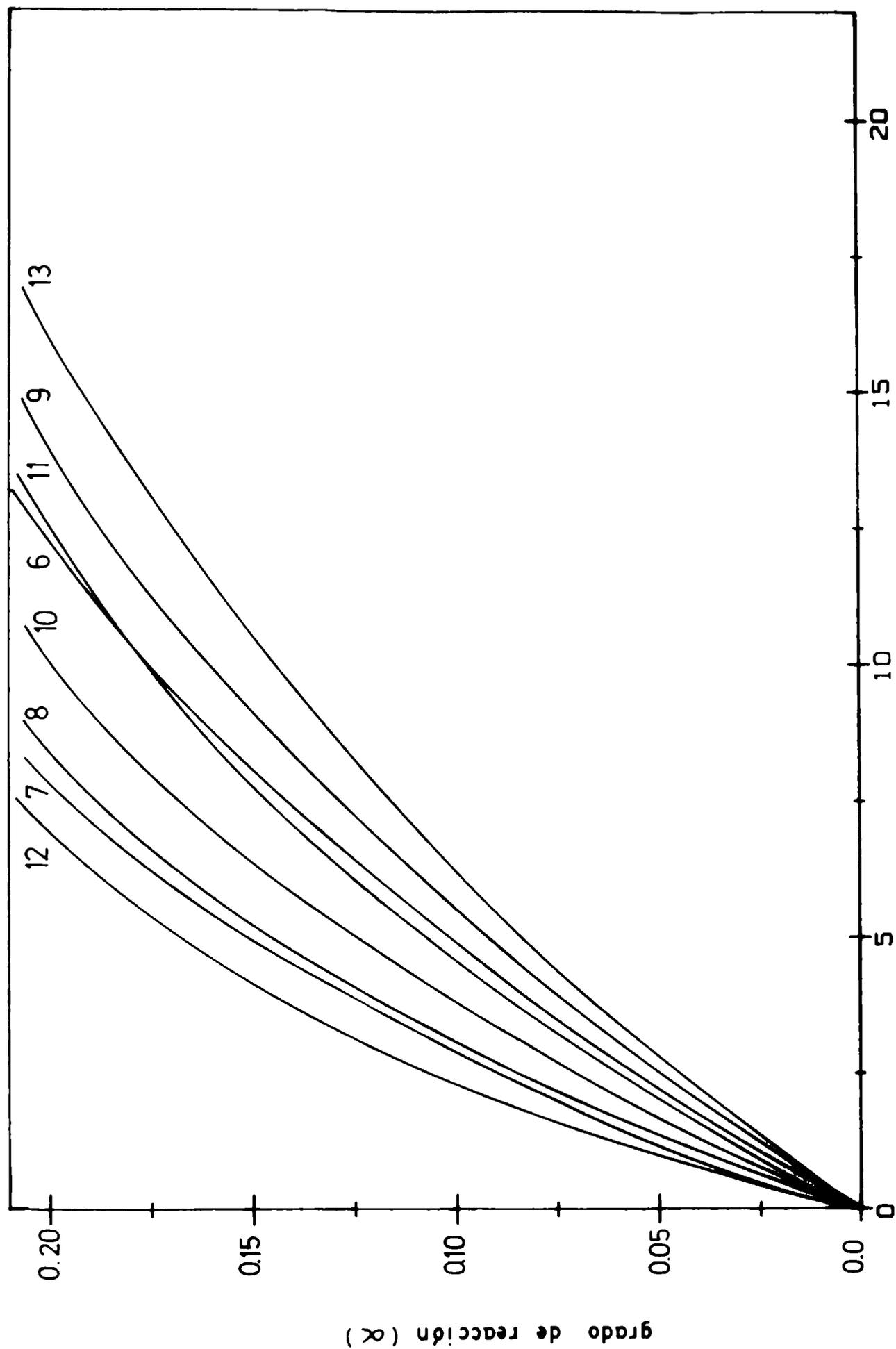


Fig. 6.4 Efecto del Caudal y de la cantidad de muestra sobre el grado de reacción de diferentes muestras cloradas a 950 C y 250 torr.

superior al del exp. 6.6, reacciona algo más lentamente. También el exp. 6.11 muestra que los cambios de masa son más lentos que los exp. 6.10 y 6.12, en los que se utilizó mayor cantidad de muestra.

Por otra parte se puede considerar que estos resultados muestran que la difusión de Cl_2 en la fase gaseosa y en los poros de la muestra no son factores muy importantes en el control de la velocidad de reacción. De todas maneras, para disminuir la posibilidad de un control difusional, la mayoría de los experimentos que se describen en el resto de la Primera Parte de este capítulo se han realizado utilizando caudales relativamente altos (de 1.5 a 3 l/h) y muestras pequeñas, de 2 a 3 mg.

Más adelante veremos que el valor de E_a determinado para esta reacción sugiere que la reacción está bajo control químico en todo el intervalo de temperatura.

6.4 MEDICION DE LA VELOCIDAD DE REACCION.

6.4.1 Efecto de la temperatura y de la presión parcial.

Los resultados que hemos presentado hasta aquí indican también que la medición del efecto de la presión parcial de Cl_2 sobre la velocidad de reacción está perturbado por la falta de reproducibilidad de las muestras. Esto se puede ver comparando la fig. 6.2 (hasta $\alpha = 0,2$) con la fig. 6.4. Se puede ver que algunas de las curvas α vs t obtenidas con $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr tienden a confundirse con algunas de las mediciones realizadas con $P(\text{Cl}_2) = 250$ torr. Se observa no obstante que en promedio la velocidad de reacción tiende a disminuir cuando la $P(\text{Cl}_2)$ es menor.

Como con nuestros flotímetros no es posible realizar mezclas Ar-Cl₂ con muy diferentes presiones parciales se decidió entonces no estudiar el efecto de la P(Cl₂) sobre la velocidad de reacción.

En cambio, se encontró que la temperatura tiene un importante efecto sobre la velocidad. Se observó que la velocidad decrece marcadamente al descender la temperatura. A 950°C la conversión del óxido es prácticamente total en algo más de 3 horas, mientras que a 750°C, al cabo de unas 12 horas, la conversión no alcanza el 50 %. En la fig.6.5 se han representado los resultados obtenidos a diferentes temperaturas (exp. 6.1, exp 6.14 a exp. 6.21). Estas mediciones permiten calcular la E_a de la reacción. A continuación discutimos este punto.

Cálculo de la Energía de Activación

A partir de la ecuación 6.1, aun sin conocer la forma explícita de las funciones F(p) y G(α), es posible determinar la energía de activación. Para ello se puede utilizar el método de Flynn [187].

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= K(t).F(p).G(\alpha) \\ P(\alpha) &= \int d\alpha/G(\alpha) = \int K(T).F(p). dt \\ P(\alpha) &= K(T).F(p). t \end{aligned} \tag{6.3}$$

Como el intervalo de temperatura no es muy grande se puede reemplazar la expresión dada para K(T) (ec. 6.2) por la expresión de Arrhenius [188,189]. Reemplazando K(T) y tomando logaritmos, en la ec. 6.3, se obtiene

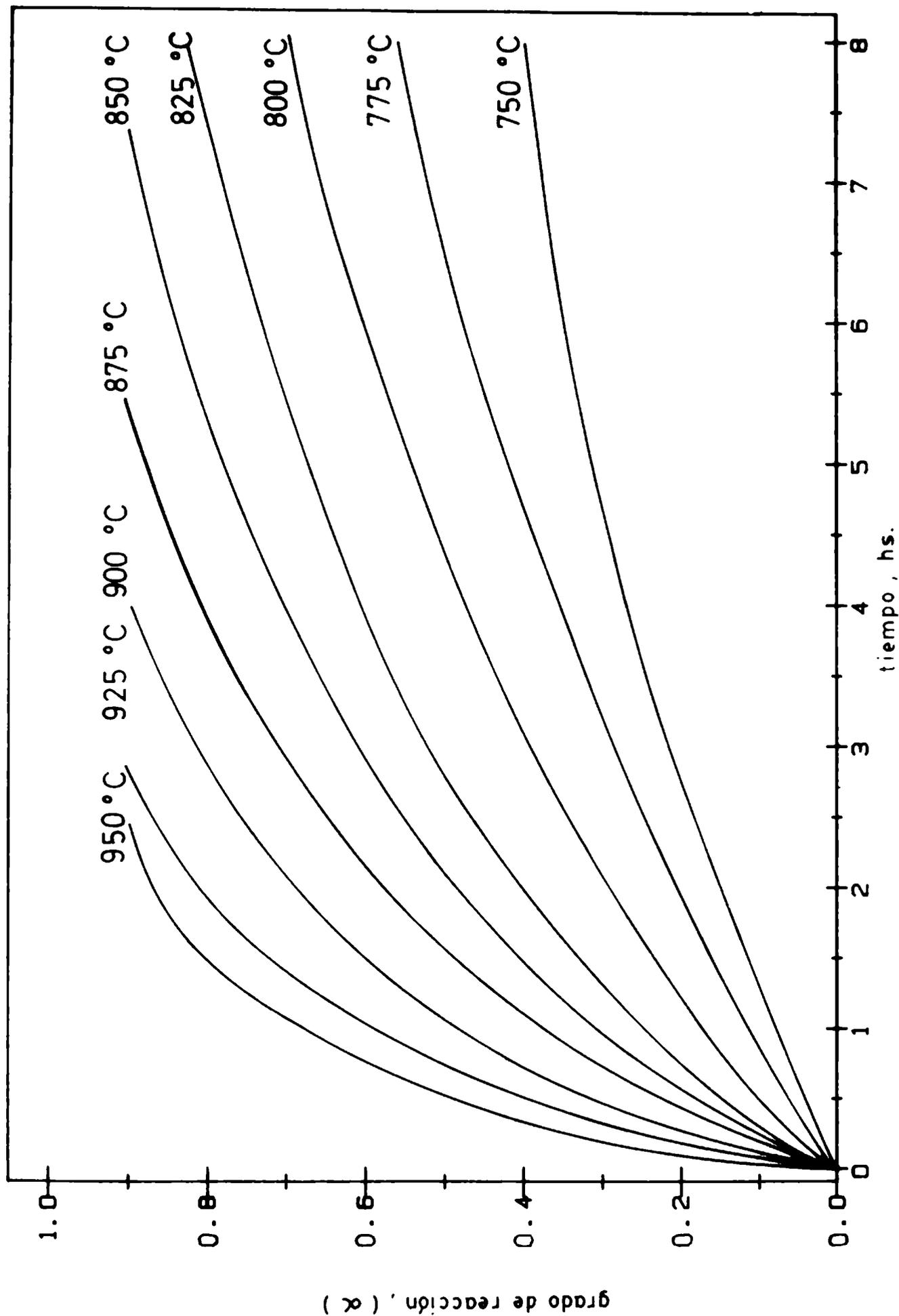


Fig. 6.5 Efecto de la temperatura sobre el grado de reacción de muestras cloradas con $P(Cl_2) = 490$ torr.

$$\ln (t) = \ln \{ P(\alpha)/(F(p).A) \} + E_a/RT$$

6.4

El primer término de la derecha de la igualdad anterior es función del grado de reacción y de la presión parcial de Cl_2 . Por lo tanto si se mantiene constante la presión parcial de Cl_2 y se determina para un determinado valor de α el tiempo de reacción (para alcanzar dicho valor) en función de la temperatura, la ec. permite calcular la E_a . representando $\ln (t)$ vs $1/T$.

El uso de la ec. 6.4 es también muy útil para determinar si la etapa que controla la velocidad de reacción cambia con el grado de reacción o bien si se produce un cambio en el mecanismo. Si esto ocurre se obtienen rectas con diferentes pendientes según el valor de α para el cual se produce el cambio.

Si la representación de 6.4 no es lineal en todo el intervalo de temperatura estudiado (para un valor de constante) puede ser también un indicio de un cambio en la etapa que controla la velocidad de reacción o en el mecanismo de reacción.

En la fig. 6.6 se han representado los resultados obtenidos para distintos grados de reacción (ver NOTA 6.II).

Se ha trazado rectas paralelas a la recta que corresponde a $\alpha = 0.8$.

Al realizar esto (en lugar de trazar las rectas que ajusten mejor los puntos para cada valor de α) se supone que el mecanismo de reacción no cambia con el grado de reacción y se elige el valor de $\alpha = 0,8$ porque los puntos presentan mejor correlación.

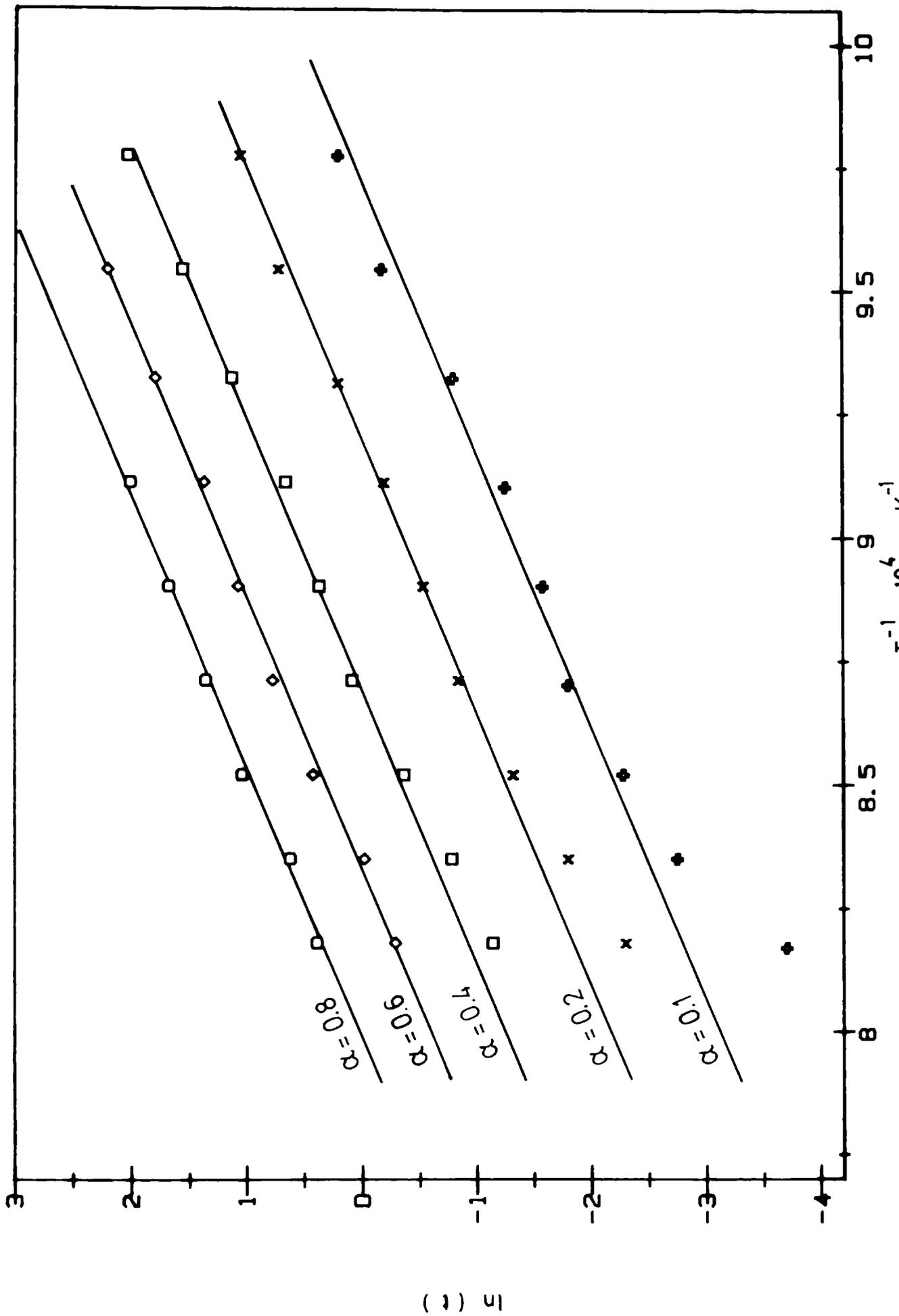


Fig. 6.6 Representación de $\ln(t)$ vs $1/T$ como una función del grado de reacción.

Se puede ver que para $\alpha = 0,1$, los puntos a 900°C , 925°C y 950°C se apartan progresivamente más de la recta. Esta desviación está también presente, pero mucho más atenuada, en la recta para $\alpha = 0,2$.

En la Segunda Parte de este capítulo se dará la explicación de este apartamiento que se relaciona con un cambio en el mecanismo de reacción. Se puede adelantar que la carbocloración transcurre en dos etapas. La primera, transcurre rápidamente en los instantes iniciales de reacción (en las mediciones que hemos mostrado hasta aquí la presencia de la misma no es evidente) y fundamentalmente a temperaturas altas (ver Segunda Parte).

La desviación de los puntos para $\alpha = 0,1$ es consecuencia de que para un grado de reacción bajo, el peso relativo de esta etapa es muy importante a temperatura altas. Por lo tanto estos puntos tienen tendencia a seguir otro comportamiento. Al aumentar el grado de reacción la contribución relativa de la primer etapa de reacción es menor y por lo tanto los puntos a alta temperatura tienden a ajustarse a la recta trazada. Para valores de $\alpha = 0,8$ la contribución es mínima y por lo tanto el valor de la E_a calculado es el que corresponde básicamente a la segunda etapa.

Volveremos a discutir este punto en la Segunda Parte. Por ahora es importante observar que la reacción transcurre prácticamente (con la excepción mencionada) por un mecanismo de reacción que no cambia con el grado de reacción ni con la temperatura.

El valor de E_a que se determina de estas rectas es de 35.6 Kcal/mol .

Las conclusiones obtenidas a partir de la fig. 6.6 se pueden resumir en los tres puntos siguientes :

1. La magnitud de la E_a es característica de una reacción que transcurre bajo control químico. El valor es similar al valor publicado por Landsberg y otros [9] de 30,5 Kcal/mol (ver 1.1.3).
2. Como la E_a permanece constante durante la carbocloración se concluye que la etapa que controla la velocidad de reacción es siempre la misma . Este resultado es sumamente importante porque se sabe que aquellas reacciones que conducen a la gasificación completa de un sólido transcurren con modificaciones importantes en la estructura del mismo [190].
3. Al permanecer constante la E_a y si se puede considerar que la reacción está bajo control químico se concluye que el mecanismo de reacción es el mismo en todo el intervalo de temperatura estudiado (salvo para valores de α próximos al inicio de la reacción).

En la Segunda Parte y en el cap. VII se presentan resultados que muestran que el mecanismo que domina durante la etapa inicial es importante únicamente en condiciones de reacción diferentes a las que hemos presentado aquí.

6.4.2 Modelo de la evolución del sólido.

El estudio realizado hasta aquí aún no nos permite plantear un modelo de reacción. No obstante, se puede intentar buscar un modelo que describa la evolución geométrica del sólido.

Como ya mencionamos en 6.2.2, los modelos que han sido publicados se aplican únicamente a reacciones en las que participa un solo sólido. La mayoría de las funciones $G(\alpha)$ o $g(\alpha)$ publicadas son aplicables a reacciones de descomposición, reacciones sólido-sólido, etc. Únicamente se puede utilizar de los modelos publicados aquellos que describen la evolución del sólido a partir de la forma del mismo.

En una reacción sólido-gas la forma macroscópica del sólido determina muchas veces la velocidad de reacción [2,29,191]. Por ej., si el sólido está en forma de un disco delgado, la velocidad de reacción puede ser constante en el intervalo de reacción estudiado. Si por otra parte la forma es esférica, el área de la interfase decrece continuamente y por lo tanto la velocidad de reacción puede también hacerlo en una manera similar.

Los modelos que consideran únicamente la evolución de la forma macroscópica del sólido son conocidos como modelos geométricos y se pueden clasificar en el grupo i) mencionado en la sección 6.2.2. Los otros modelos indicados en esa misma sección no son aplicables a nuestro sistema porque este estudio se ha realizado con partículas que son no-porosas y con muestras en polvo.

Las partículas de circonia (ver fig. 3.1) tienen formas esféricas u ovales y no son porosas. Estas características permiten suponer, en una primera aproximación, que la reacción puede evolucionar en una interfase definida por la geometría de las partículas.

La ecuación de velocidad se puede escribir como :

$$dN/dt = S \cdot k_r \cdot F(P) \quad 6.5$$

donde dN/dt es la velocidad de reacción (en moles de ZrO_2 por unidad de tiempo); $S = 4 \pi r^2$ es la superficie de las partículas (que supondremos esféricas), y k_r y $F(P)$ tienen sus significados habituales. Escribiendo la ec. 6.5 en función de la masa del óxido se obtiene [191]:

$$d\alpha/dt = 0,8 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot k_r \cdot F(p) / m_0^{1/3} \cdot d_s^{2/3} \quad 6.6$$

donde m_0 es la masa inicial y d_s la densidad del óxido. La forma integrada es :

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = k_r \cdot F(p) \cdot t + 0,8 / m_0^{1/3} \cdot d_s^{2/3} \quad 6.7$$

Si la velocidad de reacción disminuye en la misma forma que indica la expresión 6.6, entonces la representación de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs t debe ser una recta. Los valores de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ para distintos experimentos son graficados en la fig. 6.7.

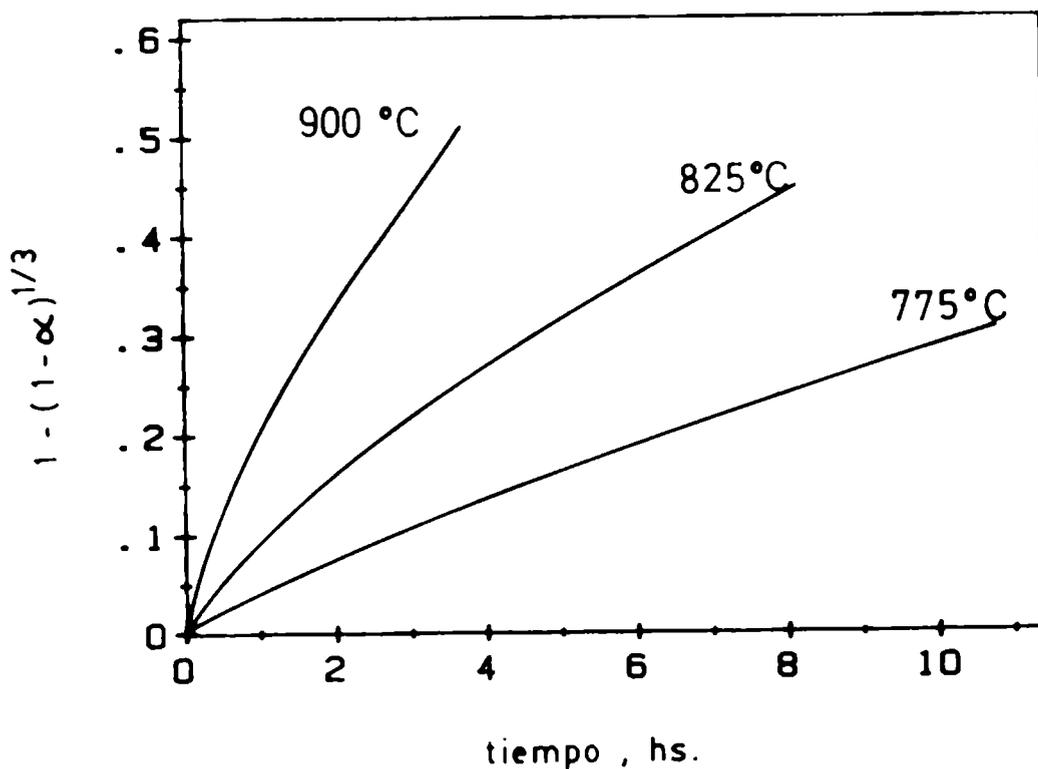


Fig. 6.7 Representación de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs t , como una función de la temperatura.

Se puede ver que los datos ajustan mejor a temperaturas más bajas. Para temperaturas altas el ajuste es bueno para valores de α mayores que 0,3. El ajuste parece ser mejor a

temperaturas más bajas porque la velocidad de reacción es menor.

Esta afirmación surge por observación de los resultados que muestra la fig. 6.8. En ella se representan los valores según la ec. 6.7 para las mediciones exp. 6.1 y exp. 6.3 realizadas a 950 °C.

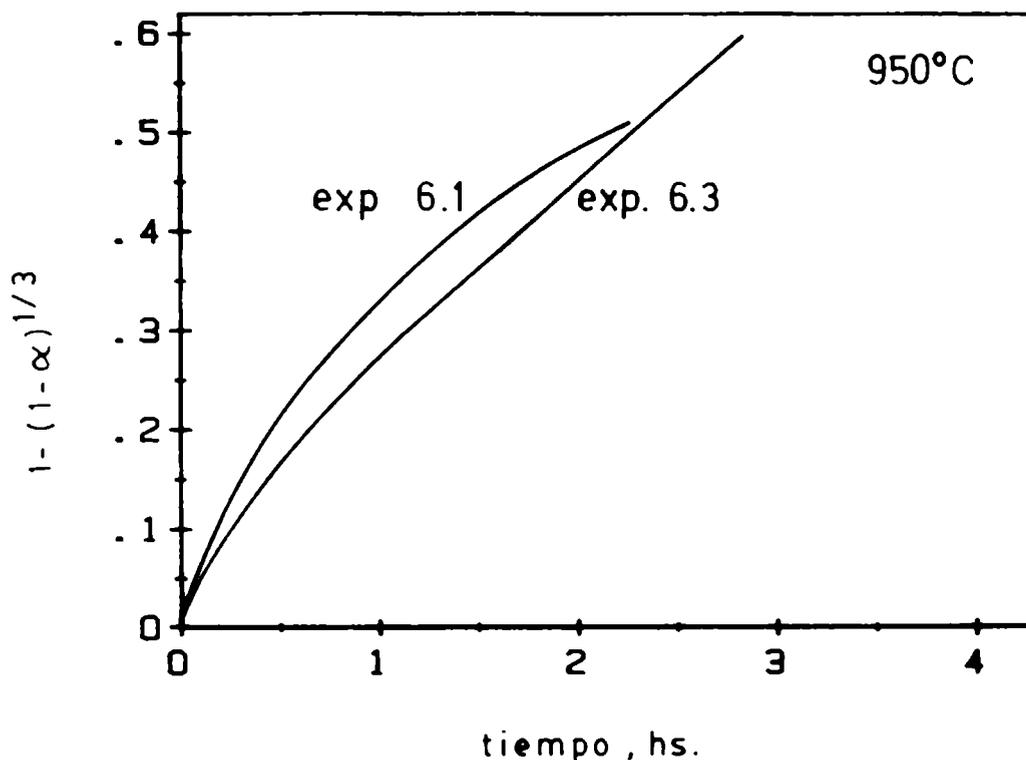


Fig. 6.8 Representación de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs t para dos experimentos realizados a la misma temperatura y $P(\text{Cl}_2)$ (950°C y 490 torr).

Los resultados del exp.6.3, que ocurre a una velocidad menor (y tiene menor porcentaje de C), se ajustan mucho mejor al modelo.

6.4.3 Conclusiones del modelo aplicado.

Más allá de la sencillez del modelo se pueden derivar importantes conclusiones sobre el ajuste de los datos

experimentales a la ec. 6.7.

Llama la atención el que una reacción química compleja como ésta pueda ser bastante bien descripta por un modelo de esferas compactas que reaccionan uniformemente en un medio fluido homogéneo [191].

En el cap. VII intentaremos dar una posible interpretación de estos resultados. Por otra parte, se puede mencionar aquí que probablemente el óxido evoluciona disminuyendo su superficie en una manera uniforme, sin un ataque químico localizado, que pueda cambiar o alterar su forma drásticamente, o bien estos cambios no alteran el mecanismo por el que procede la reacción.

Se puede también mencionar que este resultado concuerda con el valor de E_a constante en función del grado de reacción.

6.5 CONCLUSIONES

Se ha presentado hasta aquí los resultados obtenidos al estudiar la cloración de mezclas ZrO_2-C 20 %. Se ha mostrado que la velocidad de reacción depende más de las características de las muestras (porcentaje de C y grado de mezcla) que de la presión parcial de Cl_2 . En este contexto se ha demostrado que el aumento en la concentración de C favorece la velocidad de reacción.

Los resultados conducen también a que en las condiciones experimentales no se pueda estudiar la reacción en función de la presión parcial de Cl_2 . Por lo tanto no es posible obtener información sobre la función $F(P)$ y con ello esclarecer el

mecanismo de reacción. No obstante, estudiando únicamente la velocidad de reacción en función de la temperatura se ha alcanzado resultados que sugieren que la reacción transcurre bajo control químico y que el mecanismo de reacción no cambia con el grado de reacción ni con la temperatura, con excepción de los momentos iniciales a temperatura altas.

Los datos corroboran razonablemente bien un modelo muy sencillo, a pesar de la complejidad del sistema. Se debe considerar que no se ha tenido en cuenta la presencia de las partículas de C. Tampoco se ha discutido en el mismo el efecto de la concentración de C ni el grado de mezcla, cuya importancia relativa ya ha sido mencionada. Estas características del sistema están probablemente contempladas en la función $F(p)$ y en la constante de velocidad específica k_r .

SEGUNDA PARTE

(Estudio de la Etapa Rápida)

6.6 INTRODUCCION

En el cap. V se discutió la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$, el mecanismo de formación del HCl y su interacción con el C . Ese estudio se realizó a partir de la medición de los fuertes cambios de masa que ocurren durante los instantes iniciales (primeros 50 seg.).

La mayor parte de los autores considera que la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ genera intermediarios gaseosos suficientemente reactivos para reaccionar con el ZrO_2 (ver 1.1.2). Pero prácticamente no se ha publicado pruebas o resultados de mediciones que permitan confrontar estas hipótesis con los experimentos. Por tal motivo se decidió estudiar la carbocloración durante los primeros segundos de reacción, período en el que también se produce la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ y la adsorción de HCl sobre el C .

Mientras la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ involucra una ganancia neta de masa, la reacción de carbocloración va acompañada por pérdida de masa. Es evidente entonces que a partir de las mediciones termogravimétricas debe ser posible determinar en que instante se inicia la formación de ZrCl_4 en relación a la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$.

Si la reacción entre Cl_2 y C fuera independiente y ocurriera más rápidamente que la formación de ZrCl_4 , se podría esperar una fuerte ganancia de masa en los instantes iniciales y posteriormente la pérdida de masa correspondiente a la formación del haluro.

Para poner en evidencia la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ en relación a la carbocloración es necesario incrementar el porcentaje de C en la mezcla y también la cantidad de muestra.

La ganancia de masa que se puede esperar a 950°C y 490 torr, para una muestra de 3 mg de $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (20,5 % p/p), es del orden de 45 μg (calculado suponiendo que la ganancia de masa del C es de 7,4 % p/p). Esta ganancia de masa es demasiado pequeña para poder realizar mediciones que no dejen lugar a dudas sobre los cambios de masa producidos en los instantes iniciales.

Para aumentar la importancia relativa de la posible ganancia de masa se decidió utilizar mezclas $\text{ZrO}_2\text{-C}$ de mayor concentración de C. Para ello se preparó mezclas 70 % p/p en C. Con estas mezclas se puede esperar que la ganancia de masa sea del orden de 500 μg cuando se estudia la reacción de Cl_2 (490 torr) a 950°C con una muestra de 10 mg (69,1 %).

Para poder medir los cambios de masa que transcurren a partir del instante en que ingresa el Cl_2 al reactor es necesario realizar mediciones mucho más rápidas que lo habitual en técnicas termogravimétricas, cuyos tiempos característicos son del orden de los minutos a horas. Como que el período de la electrobalanza Cahn 2000 es de 0.1 seg (ver cap.V), el menor intervalo de tiempo medible fue estimado en este valor (ver NOTA 6.III).

Los resultados encontrados al estudiar la cloración de estas nuevas muestras son totalmente originales. No se ha encontrado en la literatura referencias sobre la existencia de una etapa de reacción como la que se menciona a continuación.

Por lo tanto el resto de este capítulo está dedicado al estudio y caracterización de la etapa inicial de reacción (que

llamaremos "etapa rápida") y en el cap. VII se discute un posible mecanismo que da cuenta de la naturaleza de esta etapa y del rol que desempeña el C.

6.6.1 Mediciones de los cambios de masa durante los primeros 5 minutos de reacción.

La fig. 6.9-a muestra los cambios de masa (ΔM) que ocurren durante los primeros 5 minutos de cloración de una mezcla ZrO_2-C (69,1 % p/p).

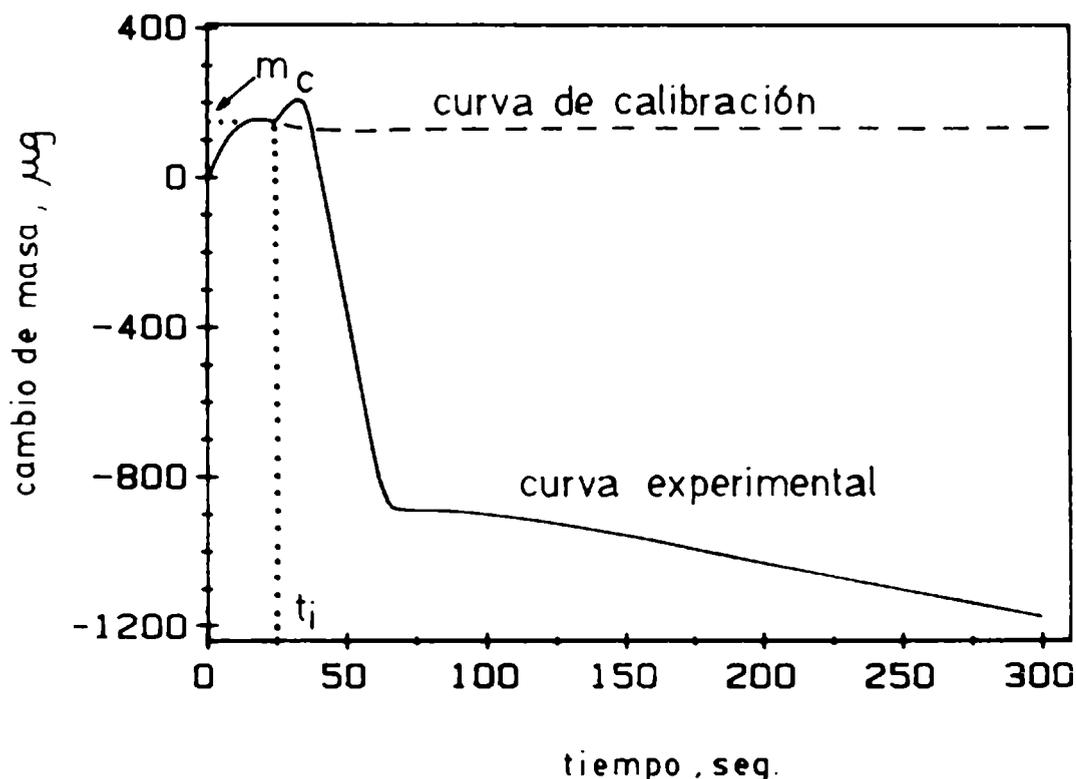


Fig. 6.9-a Cambios de masa durante los primeros 5 min de cloración de una muestra ZrO_2-C , 69,1 % - exp. 6.22 (curva continua); curva de calibración (curva a trazos).

En esta figura se muestran los datos tal cual se obtienen, para indicar la existencia de los cambios aparentes de

masa y discutir el procedimiento utilizado en la corrección. El tiempo $t = 0$ corresponde al instante en que se abre la válvula de Cl_2 .

Se ha representado en la misma figura, por una línea de trazos, la curva de calibración del crisol vacío (ver procedimiento en el cap. II). Hasta al instante denotado por t_i ambas curvas coinciden. Esto indica que hasta ese instante los cambios de masa son aparentes. El valor " m_c ", que corresponde a ese instante, es utilizado en la corrección de la curva experimental. El procedimiento es restar a los cambios de masa medidos el valor m_c a partir del instante t_i y considerar que la interacción del Cl_2 con la muestra comienza en este instante. De esta manera se obtiene la curva corregida que se muestra en la fig. 6.9-b.

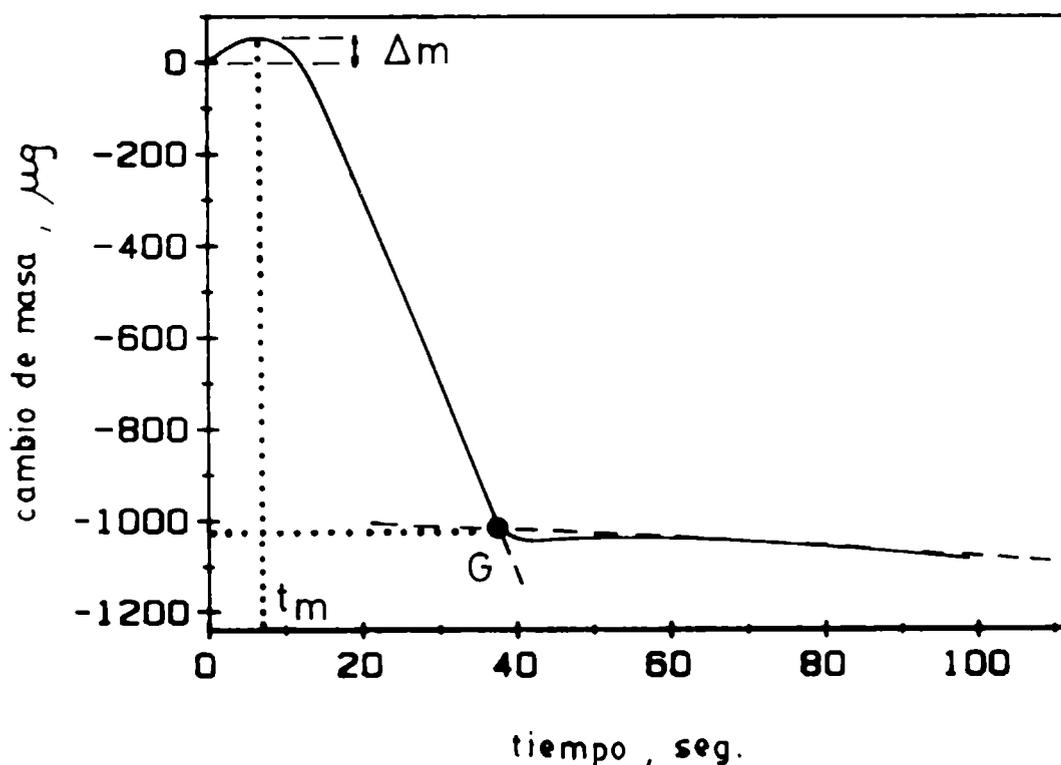


Fig. 6.9-b Cambios de masa durante los primeros 5 min de reacción del exp. 6.22. Curva corregida.

Desde un punto de vista práctico no es posible, ni necesario presentar todas las curvas de calibración utilizadas en este estudio. Por lo tanto se aclara que todas las mediciones que serán presentadas, de aquí en más, han sido previamente corregidas del modo descrito.

Características de las curvas : Se puede mencionar tres características de la curva corregida.

- i) Una ganancia inicial de masa.
 - ii) Una etapa inicial de reacción en la cual la velocidad de pérdida de masa es constante (denominada etapa rápida).
 - iii) Una segunda etapa de reacción en la cual la velocidad de reacción desciende con el grado de reacción (denominada etapa lenta).
- i) Ganancia Inicial de Masa : es mucho menor a la esperada según la discusión en 6.6.

La cantidad de muestra utilizada en este experimento (exp. 6.22) es de 10,012 mg. Por las mediciones mostradas en el cap. V se sabe, que a 950 °C y 315 torr, 7 mg de C (cantidad presente en la mezcla) debería experimentar una ganancia de masa de aproximadamente 500 µg; en cambio, en la fig. 6.9-b se observa que la ganancia de masa es de únicamente 56 µg.

La ganancia de masa es debida al C presente en la mezcla. Esta afirmación se basa en que el ZrO_2 no gana masa en las mismas condiciones de temperatura y $P(Cl_2)$ [192], mientras que hemos visto que el C sí lo hace.

Esta ganancia de masa (que será observada en todas las mediciones posteriores) puede ser caracterizada por su magnitud

relativa : $\Delta m/m_c$ y por el tiempo en el cual se alcanza la ganancia máxima de masa : t_m ; donde Δm y t_m se indican en la figura, y m_c representa la masa del carbono.

ii) Etapa Rápida : Esta es la característica más importante de la curva. La velocidad de reacción (dN/dt), que es proporcional a $(\Delta M/\Delta t)$ (ver ec. 6.9), es constante e independiente del grado de reacción durante el tiempo que dura esta etapa.

Se puede estimar el grado de reacción que se alcanza en la etapa rápida a partir de la pérdida de masa que corresponde al punto "G" de la figura. El punto "G" es determinado por la intersección de las pendientes trazadas en las partes lineales de ambas etapas de reacción. Se ha elegido este procedimiento para realizar el cálculo porque en algunas mediciones, el cambio de la etapa rápida a la lenta, no ocurre tan nítidamente como en este experimento y es por lo tanto necesario establecer un criterio para elegir el grado de reacción al cual ocurre el cambio.

La cantidad de ZrO_2 que ha reaccionado en la etapa rápida se puede calcular a partir de la pérdida de 1,028 mg (ordenada del punto "G" de la fig. 6.9-b). Esta pérdida de masa corresponde a la mezcla ZrO_2 -C. Multiplicando este valor por 0,837 (ver 6.3.2) se obtiene que ha reaccionado 0,860 mg de circonia, que corresponde a un grado de reacción de 0,29 (como veremos más adelante este valor es tan solo una aproximación y en realidad el grado de reacción es aún mayor).

Este grado de reacción se alcanza en solamente 38 seg.

Es muy interesante comparar este tiempo de reacción con

los resultados presentados en 6.3.5 (ver fig. 6.2) obtenidos en experimentos realizados a la misma temperatura y similar presión parcial de Cl_2 . Se puede estimar de la fig. 6.2 que para alcanzar un grado de reacción de 0,3 transcurren entre 11 y 20 min, según el experimento.

Surge, como conclusión de esta comparación, que, o bien la reacción transcurre por otro mecanismo, o bien la etapa determinante de la reacción no es la misma que la que se ha observado en los experimentos realizados en la Primera Parte.

En la Primera Parte se determinó que la reacción transcurre bajo control químico. Pero aquí no se puede afirmar lo mismo. Se sabe que las reacciones sólido-gas que transcurren con una velocidad de reacción independiente del área del sólido están controladas por la difusión del gas hacia la superficie o por reacciones que transcurren en la superficie del sólido [193].

iii) Etapa Lenta : En esta etapa la velocidad de reacción no permanece constante, sino disminuye continuamente con el grado de reacción. Esto se puede ver bien en la fig. 6.9-c, en donde se ha representado los cambios de masa que ocurren en tiempos más largos.

En las mediciones que serán presentadas en el resto de este capítulo se estudia únicamente la etapa rápida. Por lo tanto al referirnos a velocidad de reacción, energía de activación, etc, hacemos siempre referencia a la que corresponde a la etapa rápida.

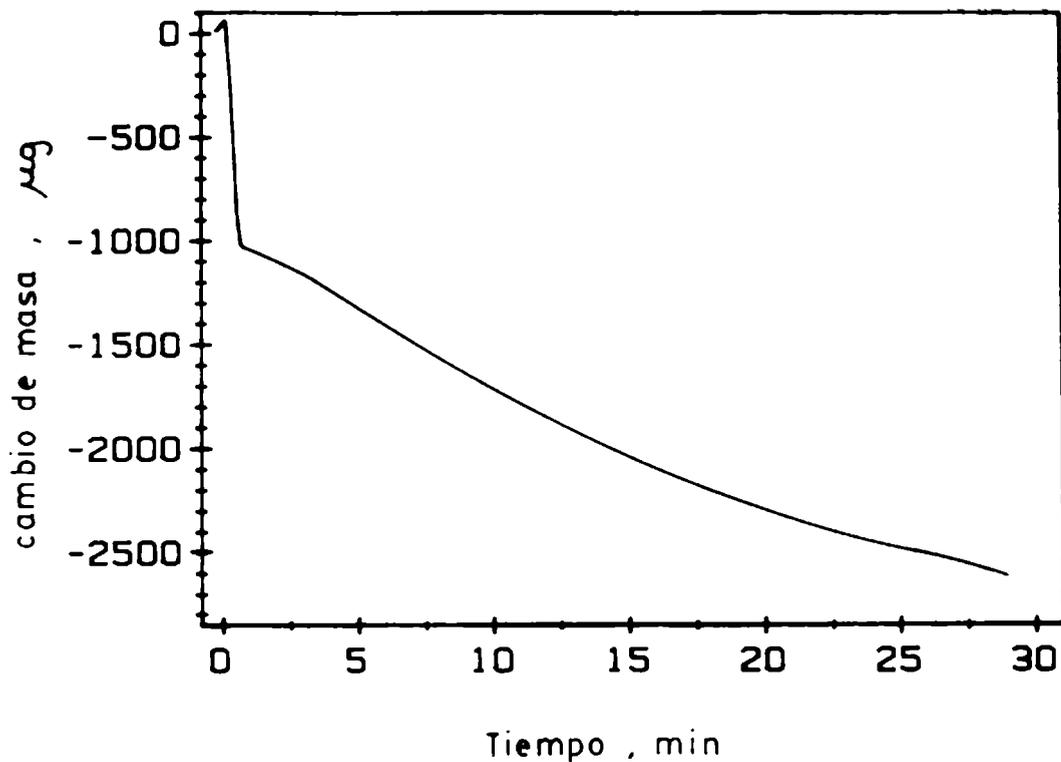


Fig. 6.9-c Cambios de masa que ocurren durante el exp. 6.22, para un tiempo de reacción mayor.

6.6.2 Efecto del caudal de gas y del grado de mezcla sobre la velocidad de reacción.

Para determinar si la etapa rápida está controlada por la difusión del Cl_2 hacia la muestra se realizaron experiencias en las que se estudió el efecto del caudal de Cl_2 sobre la velocidad de cloración. Las mediciones mostradas en la fig. 6-10 fueron realizadas a 950°C y una presión parcial de 100 torr. Las características de estos 4 experimentos se presentan en la TABLA 6.4. Los resultados señalan que la etapa rápida no está controlada por la difusión del Cl_2 a la muestra.

Las mediciones están también afectadas por el grado de

mezcla, de forma que se introduce una dispersión en las mediciones.

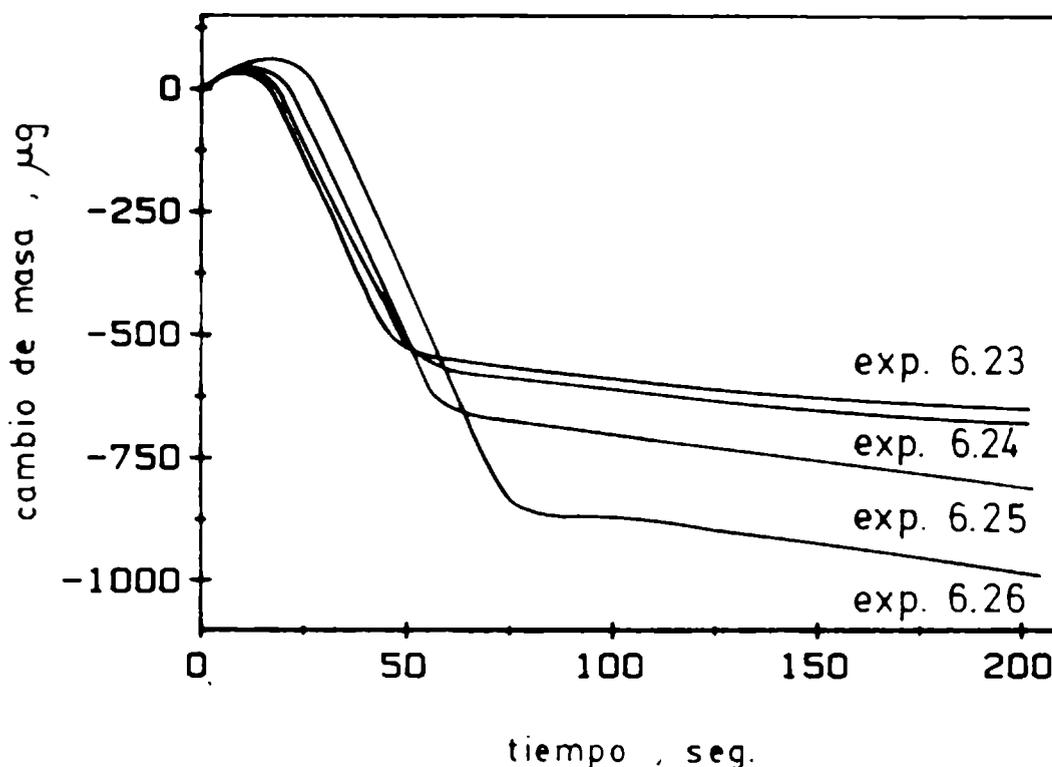


Fig. 6.10 Cambios de masa durante la cloración de diferentes muestras, como una función del caudal de Cl_2 .

El efecto que el grado de mezcla de los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-C}$ tiene sobre la velocidad de reacción se manifiesta al clorar una muestra en la que se colocan los polvos, sin mezclar, en un crisol.

La muestra (exp. 6.27) se preparó pesando en el crisol 12,38 mg de C y agregando encima 5,28 mg de circonia. El porcentaje de C fue entonces de 69,2 % p/p (se ha considerado en este cálculo que el agua adsorbida de cada sustancia es : 5 % p/p para el C y el 1 % p/p para el ZrO_2).

La muestra fue calentada luego hasta 950°C y a esa temperatura se realizó la cloración con una $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr.

Los resultados se muestran en la fig. 6.11.

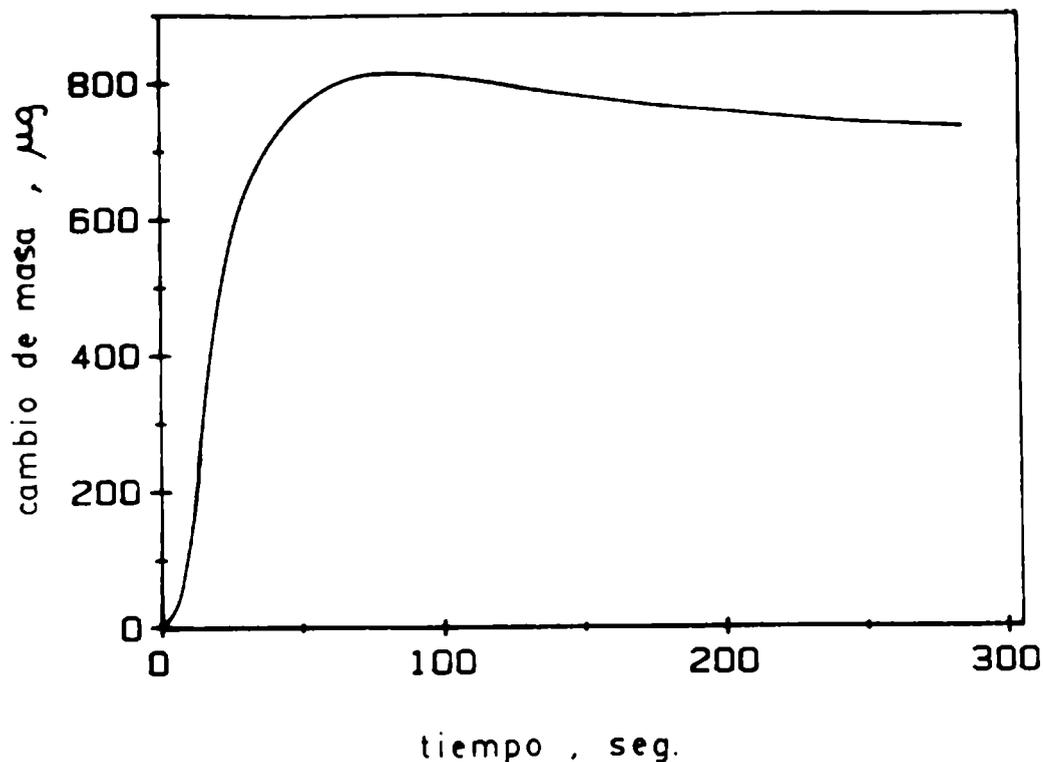


Fig. 6.11 Cambios de masa durante la cloración de una muestra ZrO_2-C 69,2 %, que no ha sido mezclada.

Es evidente que al no estar los polvos mezclados, la velocidad de reacción es infinitamente lenta y por lo tanto predomina la ganancia de masa (0,819 mg) sobre el C. Para comparar con los resultados del cap. V se calcula un valor de q de 0,070. Este valor es similar al valor de q medido para C puro en idénticas condiciones de temperatura y presión parcial de Cl_2 (ver cap. V). Se puede concluir que en el exp.6.27 prácticamente no ocurre la formación de $ZrCl_4$ como consecuencia de no mezclar los polvos.

6.6.3 Efecto de la cantidad de muestra sobre la velocidad de reacción.

Se realizó experiencias para determinar si la velocidad

de reacción estaba controlada por la difusión del Cl_2 en los poros de la muestra. Para ello se estudió el efecto de la cantidad de muestra sobre la velocidad de la etapa rápida. Los resultados, para tres de estas experiencias, se pueden ver en fig. 6.12-a.

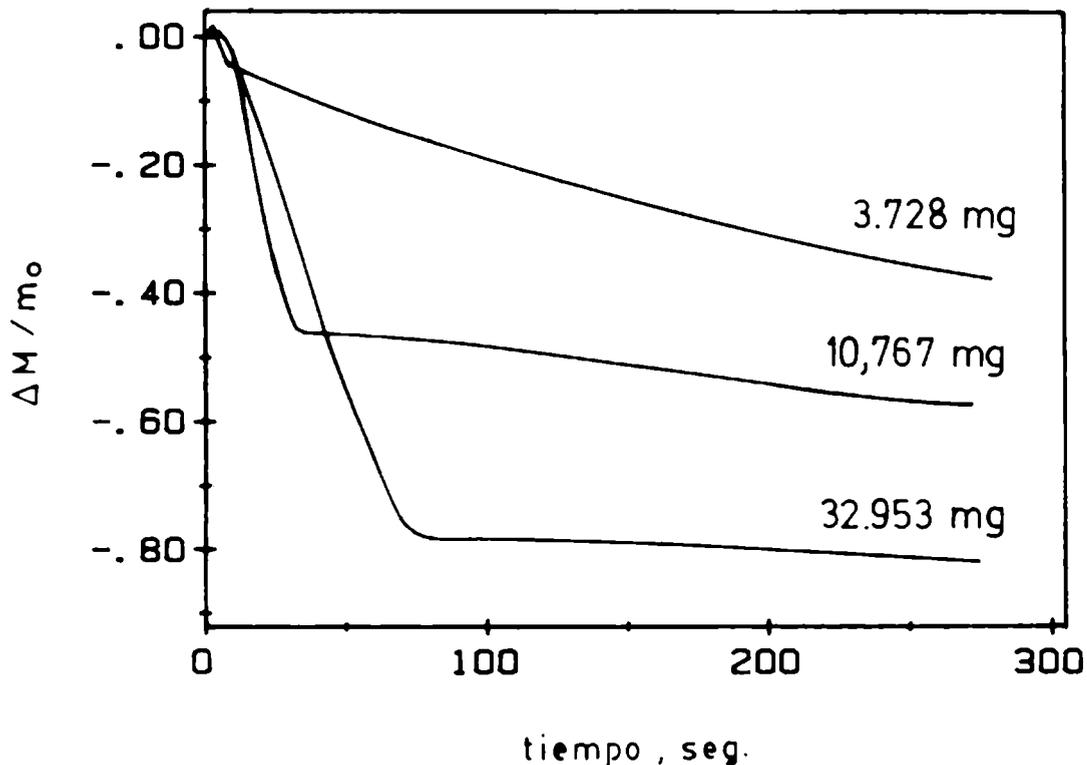


Fig. 6.12-a Cambios relativos de masa durante la cloración de muestras de diferentes masas.

Para facilitar la comparación de las mediciones se han representado los cambios de masa total respecto de la masa del óxido. En la TABLA 6.5 se han tabulado las características de estos experimentos y el de otros cuatro experimentos realizados con muestras de diferentes masa.

Es evidente que la masa de la muestra tiene un marcado efecto sobre la etapa rápida, y éste es un resultado totalmente inesperado.

El resultado más importante de estas mediciones es el incremento en el grado de reacción con el aumento en la cantidad de muestra.

Para discutir en detalle estos resultados podemos dividir el análisis en 3 puntos.

Punto I : Efecto de la masa de la muestra sobre el grado de reacción alcanzado durante la etapa rápida.

La fig. 6.12-a y los datos tabulados (TABLA 6.5) muestran con claridad que la etapa rápida se favorece marcadamente por un incremento en la cantidad de muestra. El cálculo del grado de reacción del óxido alcanzado en la etapa rápida varía desde 0,07 (para el exp. 6.28) hasta 0,65 (para el exp. 6.30).

Este efecto de la masa de la muestra sobre el grado de reacción es un resultado sobre el cual no existen antecedentes en la literatura.

El incremento en la cantidad de muestra favorece el mecanismo por el cual procede la etapa rápida.

Punto II : Efecto de la masa de la muestra sobre la velocidad de la etapa rápida.

La variación de la pendiente : $1/m_{Ox} \cdot \Delta M / \Delta t$, con la cantidad de muestra no es la esperada. En principio, al incrementar la cantidad de muestra (ver TABLA 6.5) la pendiente aumenta y posteriormente, para masa mayores, la pendiente comienza a disminuir.

El aumento de la pendiente con la cantidad de muestra, hasta aproximadamente 10 mg, indica que la etapa rápida se favorece con el aumento en la cantidad de muestra y que la difusión en el sólido no es determinante en estas condiciones. Al continuar incrementando la cantidad de muestra el valor de la pendiente (y con ello la velocidad de reacción) desciende. Este nuevo comportamiento ahora sí indica que la difusión en los poros de la muestra comienza a controlar la velocidad de reacción. No obstante el grado de avance de la etapa rápida no disminuye, sino que continúa aumentando.

Resumiendo : al aumentar la cantidad de muestra, se favorece el grado de avance de la etapa rápida, pero también tiende a disminuir la velocidad de reacción. Estos resultados parecen sugerir que el mecanismo y la difusión de los gases en la muestra están asociados de alguna manera compleja.

Punto III: Relación entre la ganancia de masa y la etapa rápida.

En la fig. 6.12-b se ha representado los datos de la fig. 6.12-a tomados durante los primeros 10 seg. En esta figura se muestra la ganancia de masa inicial y el tiempo que tarda la reacción en alcanzar el máximo.

Los valores de $\Delta m/m_c$ y t_m se han tabulado también en la TABLA 6.5.

Se puede ver que la ganancia de masa tiende a descender al aumentar la cantidad de muestra y que el valor de t_m aumenta en el mismo sentido.

Como hemos mencionado en 6.6.1, esta ganancia inicial de masa se debe atribuir al carbono (ver cap. V).

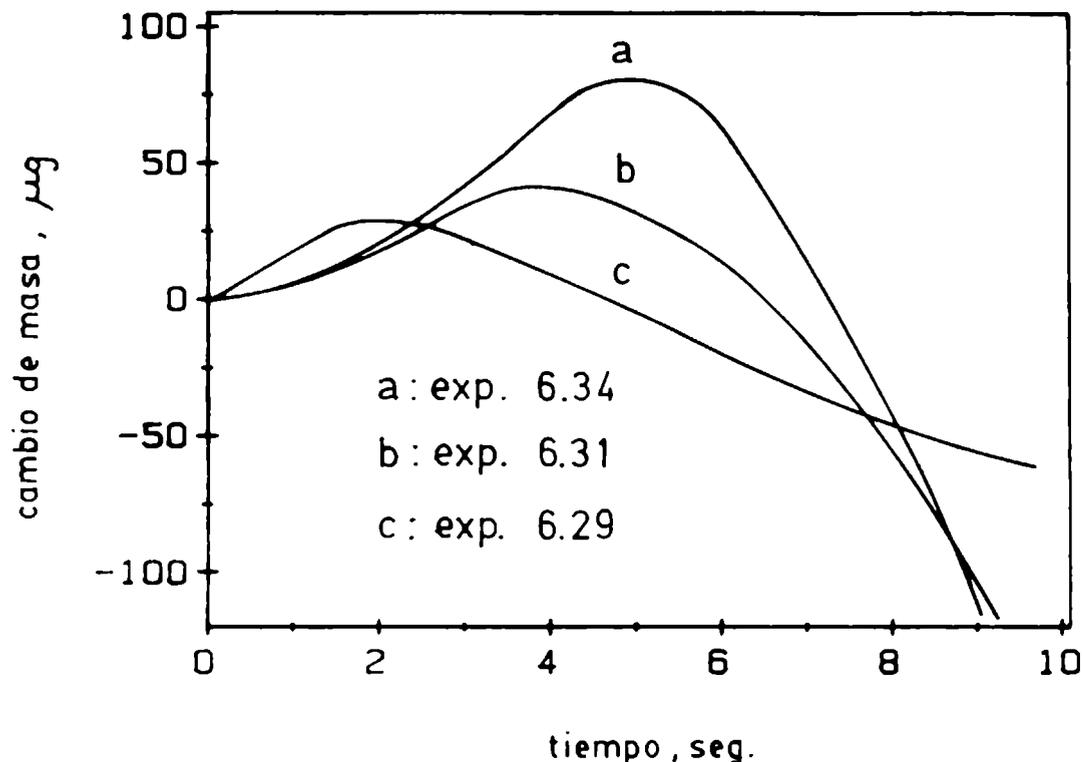


Fig. 6.12-b Cambios de masa durante los primeros 10 seg de reacción.

Los resultados tabulados indican que $\Delta m/m_c$ desciende a medida que la etapa rápida es relativamente más importante.

Esta observación puede estar señalando que la etapa rápida y la ganancia de masa son fenómenos independientes y que cuanto más rápida es la reacción, menos tiempo existe para observar la ganancia de masa.

Por otra parte, el aumento en t_m con el incremento en la cantidad de muestra, tiende a señalar que $\Delta m/m_c$ está controlado por la difusión del Cl_2 en los poros de la muestra; y este resultado coincide con las observaciones realizadas al estudiar

el sistema $\text{Cl}_2\text{-C}$ (cap. V).

Pero, si la ganancia de masa y la etapa rápida fueran totalmente independientes se debería esperar que, si la difusión retarda unicamente a la primera, la etapa rápida debería iniciarse antes, y como vemos esto no ocurre; y :

Siempre la etapa rápida es posterior a la ganancia de masa .

De esta observación se pueden derivar dos conclusiones.

- 1- La etapa rápida está controlada también por difusión .
- 2- La ganancia de masa y la etapa rápida se pueden originar por el mismo mecanismo pero mantienen cierto grado de independencia uno de otra.

Si se considera que la ganancia de masa se produce por el mecanismo discutido en el cap. V es lícito preguntarse

**Es necesaria la formación de HCl
para la existencia de la etapa
rápida ?**

No es posible responder a esta pregunta con la información obtenida hasta el momento. En el capítulo VII estaremos en condiciones de resolver esta cuestión.

Mencionamos por último que el efecto de la cantidad de muestra sobre la etapa rápida fue también verificado a temperaturas menores (ver exp. 6.52 y exp. 6.54, realizados a 770°C , con 14,535 y 24,840 mg respectivamente).

6.6.4 Efecto de la presión parcial de Cl_2 .

Se estudió el efecto de la presión parcial de Cl_2 sobre la velocidad de reacción. Se utilizaron muestras del orden de 10 a 15 mg. En la TABLA 6.6 se tabulan los resultados obtenidos para estas mediciones. Vemos que, a diferencia de la Primera Parte, ahora sí se observa que la velocidad de reacción depende marcadamente de la presión parcial. Se ha tabulado también los valores que corresponden al grado de reacción que se alcanza en la etapa rápida (ver 6.6.1). A medida que disminuye la $P(\text{Cl}_2)$, el grado de avance de esta etapa tiende a disminuir.

A partir de estos datos se puede determinar el orden de la reacción respecto de la presión de Cl_2 .

La velocidad de reacción se expresa por la ec. 6.4. Se puede suponer que la función $F(P)$ viene dada por : $F(P) = p^n$. Entonces

$$dN/dt = S \cdot k_r \cdot p^n \quad 6.7$$

La superficie S se puede escribir como :

$$S = S_e \cdot m_o \quad 6.8$$

donde S_e es la superficie específica y m_o es la masa del óxido.

La velocidad dN/dt se obtiene fácilmente de los datos experimentales :

$$dN/dt = 0,837 \cdot (\Delta M / \Delta t) \cdot (1/PF) \quad 6.9$$

donde PF es el peso fórmula del ZrO_2 (expresado en mg). Reemplazando esta ecuación y la ec. 6.8 en 6.7, reagrupando términos y tomando logaritmos se obtiene :

$$\ln[(1/M_i).(\Delta M / \Delta t)] = C + n. \ln (p) \quad 6.10$$

En C se agrupa un conjunto de constantes y parámetros. La masa inicial M_i surge de reemplazar m_o por $0,309 \times M_i$ (el factor 0,309 es la fracción en peso del óxido en la mezcla).

Los valores de $\ln [1/M_i).(\Delta M / \Delta t)]$ vs $\ln (p)$ se representan en la fig. 6.13.

Los dos valores de n con sentido físico fácilmente comprensibles son : 0,5 o 1. El valor 0,5 indica que ocurre la disociación de Cl_2 , al menos en la etapa determinante de la velocidad de reacción; el valor 1 indica que en la etapa determinante no ocurre disociación.

El trazado de la recta que se observa en la figura se ha realizado para un valor de pendiente igual a 1. Se puede ver que la dispersión de puntos respecto de la recta no es muy grande; especialmente si se tiene en cuenta que la velocidad de reacción está afectada por un número importante de variables, como grado de mezcla, cantidad de muestra, etc.

El significado de este orden de reacción será discutido más adelante. Es útil presentar primero otros resultados.

6.6.5 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

Se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Las mediciones realizadas se han graficado en la fig. 6.14. Las características de los experimentos se indican también en la TABLA 6.7.

El efecto de la temperatura sobre la etapa rápida es muy marcado. A temperaturas inferiores a $800^\circ C$ la magnitud de la etapa rápida es bastante baja; y entre 770 y $690^\circ C$ se observa que

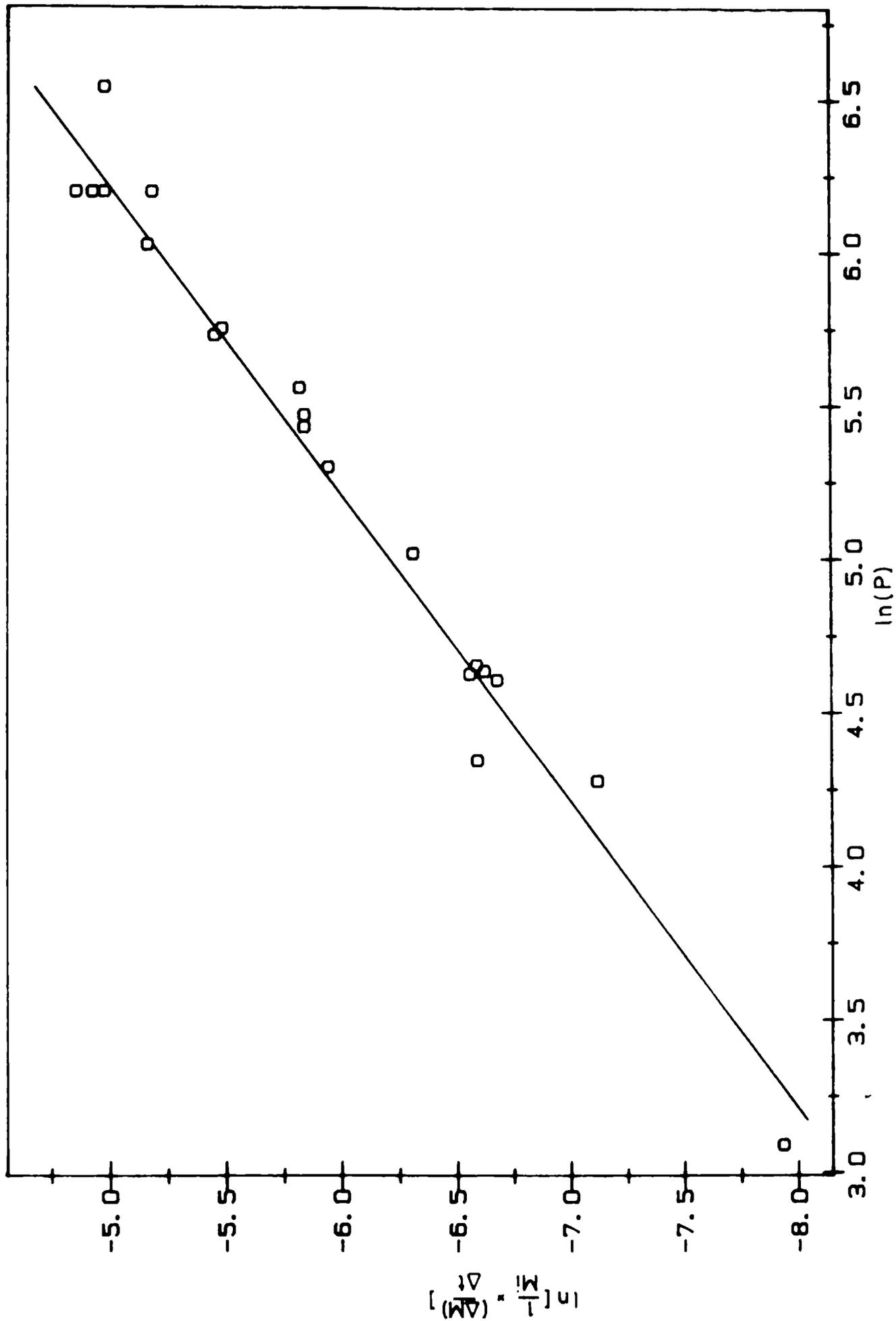


Fig. 6.13 Representación de $\ln \left[\frac{\Delta M}{\Delta t} \cdot \left(\frac{1}{M_i} \right) \right]$ vs $\ln(P)$.

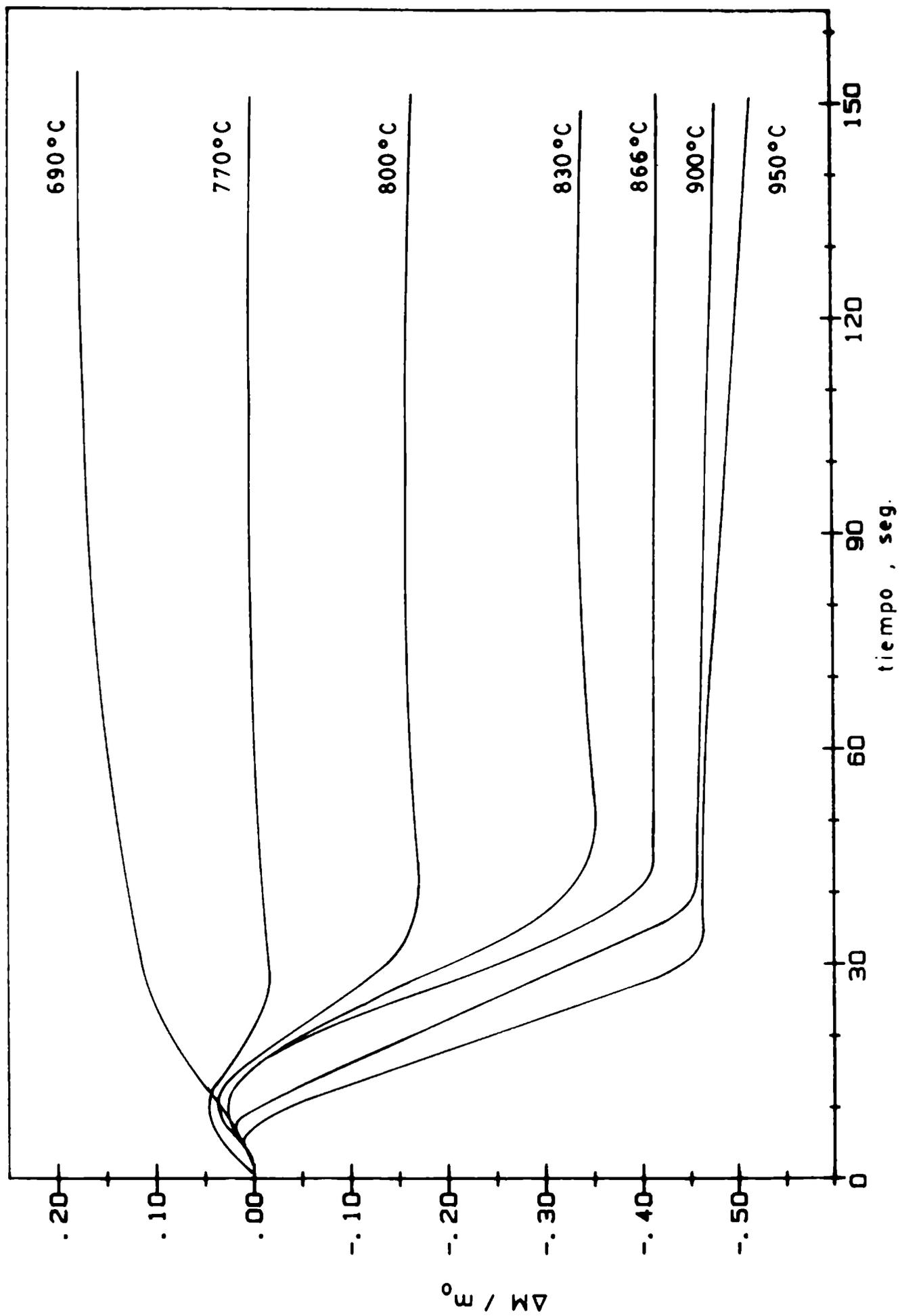


Fig. 6.14 Cambios relativos de masa como una función de la temperatura de cloración.

comienza a predominar la ganancia de masa.

A partir de las pendientes tabuladas en la TABLA 6.7 se puede estimar la E_a . La representación de $\ln [(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)]$ versus $1/T$ se ha graficado en la fig. 6.15.

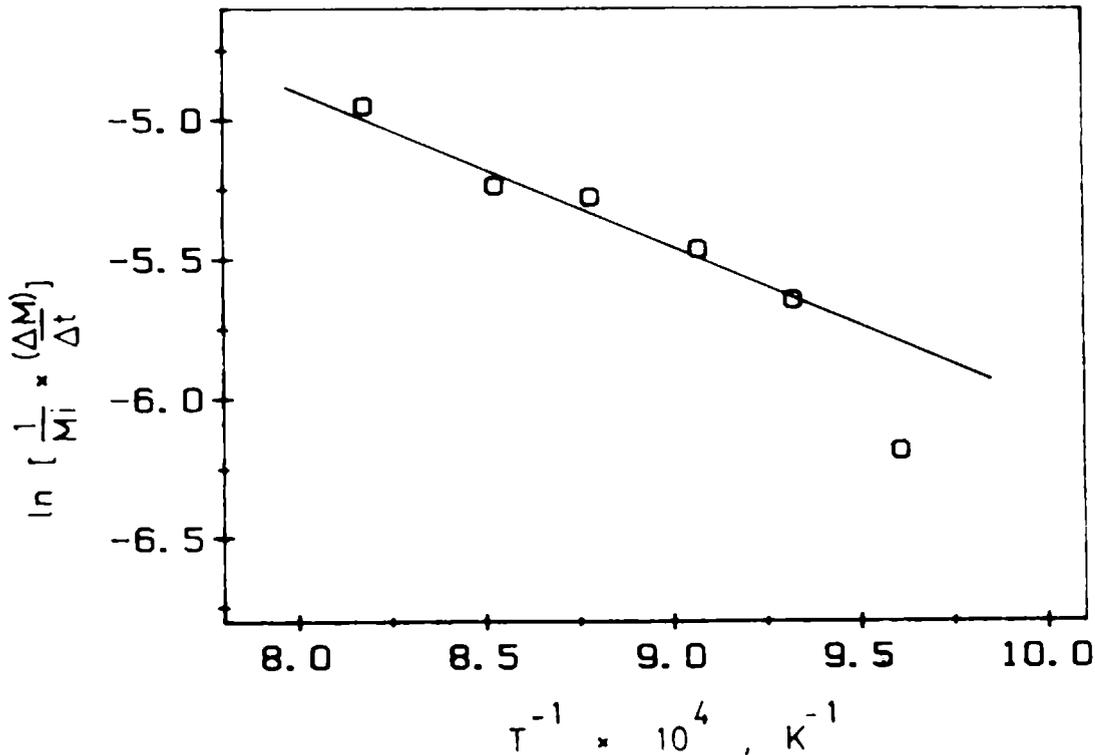


Fig. 6.15 Representación de $\ln [(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)]$ vs $1/T$.

Los puntos se ajustan bastante bien a una recta. De la pendiente de la misma se obtiene $E_a = 11,5$ Kcal/mol. Este valor es algo bajo para una reacción que transcurra bajo control químico. Es más característico de una reacción que transcurre bajo control difusional.

Al trazar la recta entre los puntos experimentales no se ha considerado el punto a 770°C . A esta temperatura se observa que la velocidad de reacción ha caído abruptamente. En un primer análisis se puede considerar que a 770°C la ganancia de masa

comienza a ser tan importante que afecta la determinación del valor correcto de la pendiente de la etapa rápida. Para verificar esto se realizó un nuevo experimento (exp. 6.54), a la misma temperatura, con una mayor cantidad de muestra.

Con este experimento se espera que la importancia relativa de la ganancia de masa inicial disminuya y que sea posible determinar la pendiente de la etapa rápida con mayor exactitud.

En la fig. 6.16 se han representado los cambios de masa que transcurren durante los primeros minutos de cloración de una muestra de 24,840 mg (exp. 6.54). El valor $(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)$ es levemente mayor que en el exp. 6.52. Su logaritmo es -6,17. Este valor es muy próximo al valor obtenido en el exp. 6.52.

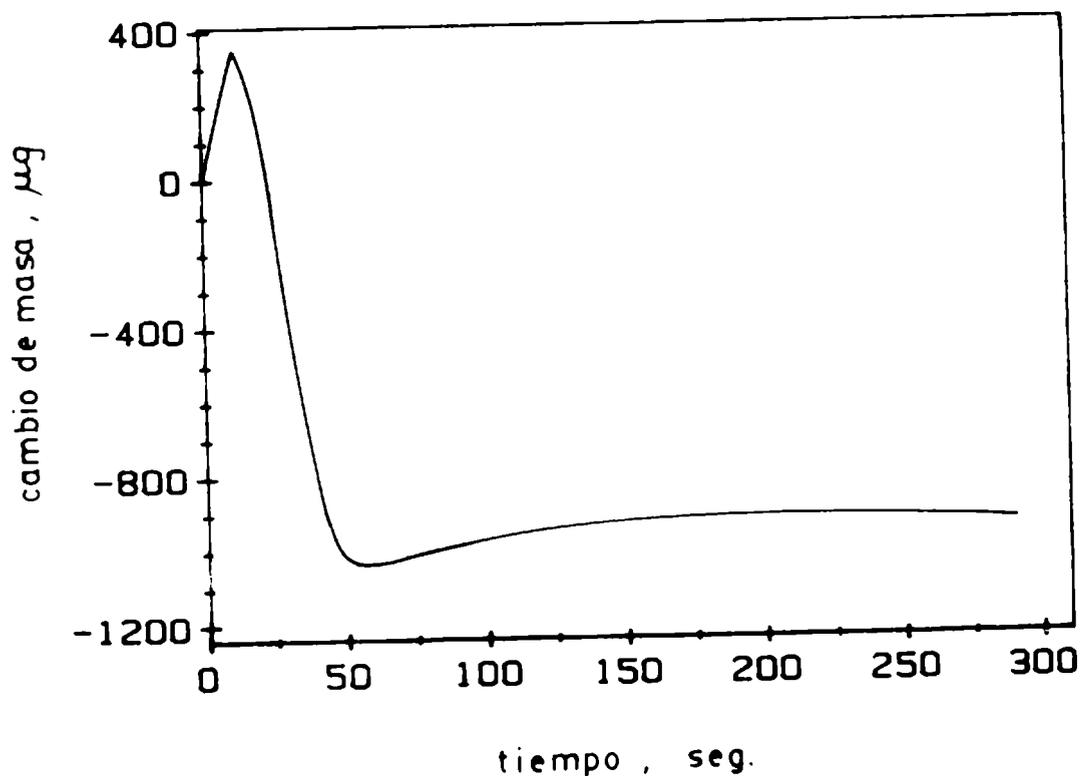


Fig. 6.16 Cambios de masa durante la cloración de una 24,840 mg de muestra, a 770°C y $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr.

Por lo tanto se debe considerar que el punto a 770°C no se debe a errores de medición; es probablemente ocasionado por un cambio en el mecanismo de reacción o por un cambio en la etapa que controla la velocidad de reacción.

Para determinar esta cuestión sería necesario realizar mediciones a otras temperaturas. Pero, se puede ver que a temperaturas menores que 770°C predomina la ganancia de masa (fig 6.17; exp. 6.55 y exp. 6.56) y aparentemente la etapa rápida desaparece. La alternativa es entonces realizar mediciones entre 770°C y 800°C; pero éstas no fueron realizadas porque la diferencia en las temperaturas, entre cada medición, es muy pequeña, y por lo tanto era probable que la dispersión en los puntos fuera importante.

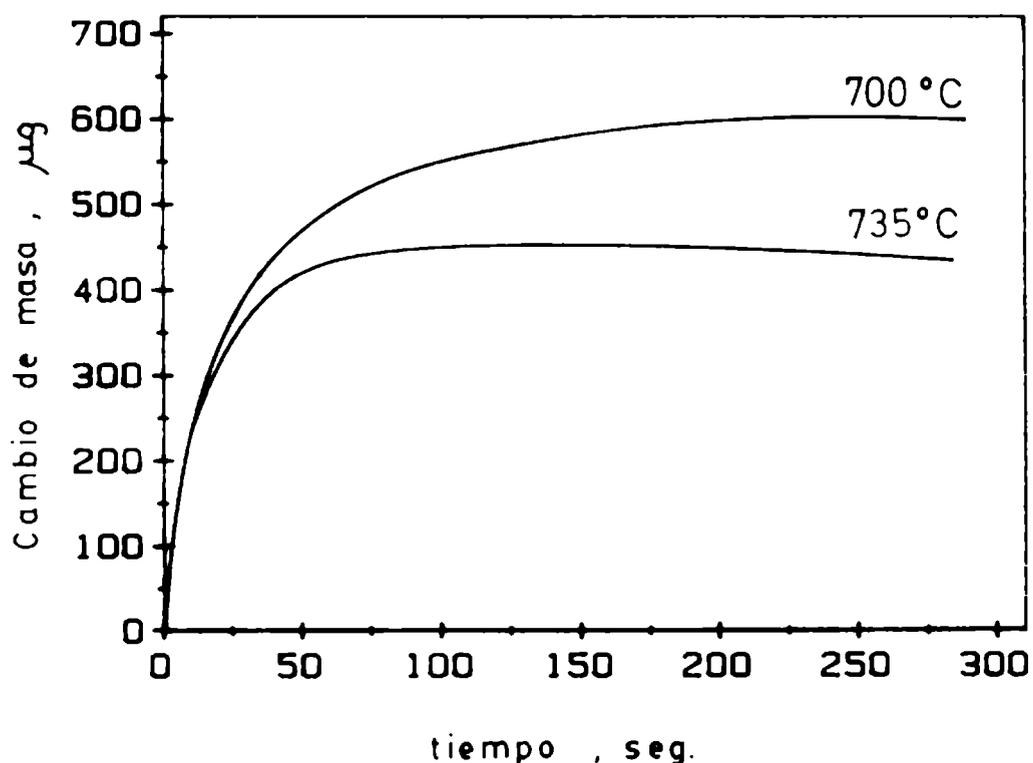


Fig. 6.17 Cambios de masa en función de la temperatura de cloración, a dos temperaturas.

Para determinar si a 770°C predomina un mecanismo de reacción diferente se procedió de diferentes maneras.

Primero : se intentó determinar, a esta temperatura, el orden de la reacción respecto de la $\text{P}(\text{Cl}_2)$. Pero se encontró que a presiones menores que 490 torr la etapa rápida no puede ser observada porque predomina la ganancia de masa. En la fig. 6.18 se representan los resultados obtenidos para dos mediciones, a 250 torr y 100 torr (exp. 6.57 y exp. 6.58).

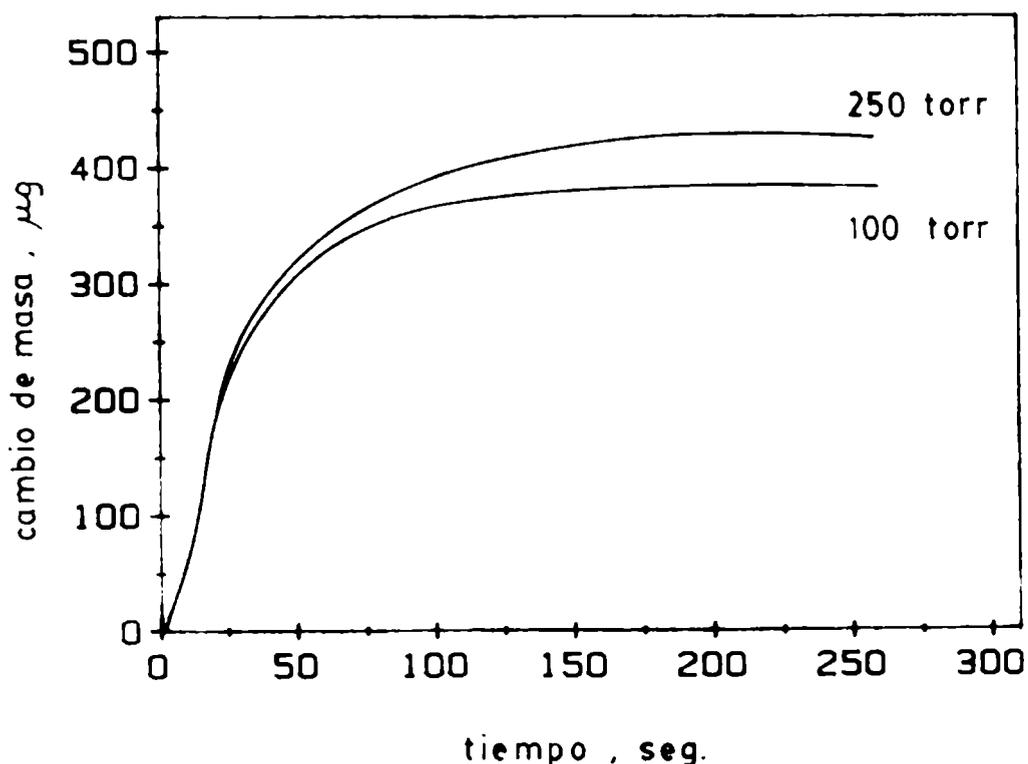


Fig. 6.18 Cambios de masa durante la cloración de dos muestras a 770°C , como una función de la $\text{P}(\text{Cl}_2)$.

Estos resultados concuerdan con las observaciones realizadas en 6.5.4 :

La magnitud de la etapa rápida disminuye con el descenso en la presión parcial de Cl_2 .

No es posible entonces determinar a 770°C el orden de reacción respecto de la presión parcial de Cl₂.

Segundo : se realizó un estudio alternativo. Este será tratado en detalle a continuación y permitirá responder a los interrogantes que se han planteado en esta sección.

6.7 INTERACCION CLORO-CARBONO Y SU EFECTO SOBRE LA ETAPA RAPIDA.

6.7.1 Balance de masa.

Se ha observado que la ganancia de masa inicial ocurre en todas las experiencias. Se ha indicado también que esta puede ser independiente de la etapa rápida, pero necesaria para su existencia (ver 6.6.3). El análisis de los resultados que hemos presentado hasta aquí se ha hecho sobre la base de que los cambios de masa medidos se deben únicamente a la formación del ZrCl₄.

Hemos visto que cuando la etapa rápida no ocurre (ver exp. 6.27, fig. 6.11) se observa la ganancia de masa que corresponde al C, en una magnitud similar a la esperada según el estudio descrito en el cap. V. Cabe entonces preguntarse si no es posible que los cambios de masa observados no sean otra cosa que el resultado de los dos fenómenos mencionados; esto es : la ganancia de masa del C en forma simultánea con la pérdida de masa por formación del ZrCl₄.

Para determinar si realmente el C gana masa en la misma proporción que cuando no está presente el ZrO₂ se realizó experimentos en los cuales se determinó la cantidad de ZrO₂

residual luego de la reacción. Los resultados obtenidos y el procedimiento seguido se describen a continuación.

Procedimiento : Se determinó el C residual haciéndolo reaccionar con O_2 según el procedimiento descrito en 6.3.5. Se determinó entonces el ZrO_2 residual por diferencia con el crisol vacío (se consideró, al hacer este balance de masa, que el C deja un 0,005 % p/p de cenizas). Conociendo la cantidad de ZrO_2 residual y la cantidad de ZrO_2 que ha reaccionado se puede evaluar la concentración de ZrO_2 original en la muestra. A continuación se ejemplifican los cálculos realizados

Ejemplo I

Se utiliza el exp. 6.22 para mostrar el procedimiento. se obtienen los siguientes datos :

Pérdida de masa en la etapa rápida : 1,038 mg
Pérdida de masa en la etapa lenta : 1,745 mg

Masa total clorada : 2,783 mg.

Masa del ZrO_2 clorada : 2,783 mg. $0,837 = 2,329$ mg

Masa del ZrO_2 residual : 0,230 mg (determinado quemando el C)

Masa total del $ZrO_2 = 2,329$ mg + $0,230$ mg = $2,559$ mg.

Masa total inicial : 10,000 mg.

Porcentaje del $ZrO_2 = (2,559/10,000) \cdot 100 = 25,6$ % p/p.

Este valor difiere mucho del valor para el cual se preparó la mezcla ZrO_2 -C, esto es 30,1 % p/p.

Suponemos ahora que en realidad el C ha experimentado una ganancia de masa similar a la que se esperaría si no estuviera presente el ZrO_2 . A $950^\circ C$ y 315 torr sabemos que la ganancia de masa es del orden del 7 % p/p. Por lo tanto conociendo que la cantidad de C inicial es $10,000 \cdot 0,691 = 6,910$ mg se debería esperar una ganancia de masa de 0,498 mg. Entonces, si esto es así se tiene :

Pérdida de masa en la etapa rápida : 1,038 mg + 0,498 mg
Pérdida de masa en la etapa lenta : 1,745 mg

Masa total clorada : $1,038 \text{ mg} + 0,498 \text{ mg} + 1,745 \text{ mg} = 3,281 \text{ mg}$
Masa del ZrO_2 clorada : $3,281 \text{ mg} \cdot 0,837 = 2,746 \text{ mg}$
Masa del ZrO_2 residual : $0,230 \text{ mg}$ (determinado quemando el C)

Masa total del $\text{ZrO}_2 = 2,746 \text{ mg} + 0,230 \text{ mg} = 2,976 \text{ mg}$.

Masa total inicial : $10,000 \text{ mg}$.

Porcentaje del $\text{ZrO}_2 = (2,976/10,000) \cdot 100 = 29,8 \% \text{ p/p}$.

Este porcentaje coincide bien con la concentración de ZrO_2 inicial.

Ejemplo II.

Se utiliza el exp. 6.34. Se supone que el C no gana masa.

Pérdida de masa en la etapa rápida : $8,206 \text{ mg}$
Pérdida de masa en la etapa lenta : $0,246 \text{ mg}$

Masa total clorada : $8,452 \text{ mg}$.
Masa del ZrO_2 clorada : $8,452 \text{ mg} \cdot 0,837 = 7,074 \text{ mg}$
Masa del ZrO_2 residual : $0,920 \text{ mg}$ (determinado quemando el C)

Masa total del $\text{ZrO}_2 = 7,074 + 0,920 = 7,994 \text{ mg}$.

Masa total inicial : $32,953 \text{ mg}$.

Porcentaje del $\text{ZrO}_2 = (7,994/32,953) \cdot 100 = 24,3 \% \text{ p/p}$.

Suponemos ahora que que el C sí gana masa.

Masa inicial del carbono : $32,953 \text{ mg} \cdot 0,691 = 22,771 \text{ mg}$

Ganancia de masa esperada $22,771 \text{ mg} \cdot 0,087 = 1,981 \text{ mg}$

Pérdida de masa en la etapa rápida : $8,206 \text{ mg} + 1,981$
Pérdida de masa en la etapa lenta : $0,246 \text{ mg}$

Masa total clorada : $10,433 \text{ mg}$.
Masa del ZrO_2 clorada : $10,433 \text{ mg} \cdot 0,837 = 8,732 \text{ mg}$
Masa del ZrO_2 residual : $0,920 \text{ mg}$ (determinado quemando el C)

Masa total del $\text{ZrO}_2 = 8,732 \text{ mg} + 0,920 \text{ mg} = 9,652 \text{ mg}$.

Masa total inicial : $32,953 \text{ mg}$.

Porcentaje del $\text{ZrO}_2 = (9,652/32,953) \cdot 100 = 29,3 \% \text{ p/p}$.

Los resultados obtenidos a través del balance de masas indican que si se considera que el C experimenta una ganancia de masa similar a la que se ha observado en los experimentos descritos en el cap.V se obtiene un mejor acuerdo con el valor de 30,9 % p/p (porcentaje inicial de ZrO_2). En caso contrario el porcentaje de ZrO_2 calculado es siempre bastante inferior. Resultados análogos se encontraron también para temperaturas inferiores.

De este análisis se pueden deducir inmediatamente dos conclusiones :

i) La cantidad de ZrO_2 que reacciona en la etapa rápida es superior a la estimada en las secciones anteriores. Así , por ejemplo, en el exp. 6.34 la fracción del óxido que ha reaccionado es en realidad aproximadamente 0,90. Este resultado resalta aún más la importancia de la etapa rápida. Debe notarse que en la Primera Parte se ha presentado experimentos que muestran que una muestra con 20,5 % de C p/p y menor masa alcanza un grado de reacción similar en aproximadamente 2 horas.

ii) La pendiente $(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)$ de cada uno de los experimentos mencionado hasta ahora debe ser corregida por esta ganancia de masa simultánea. En la próxima sección tratamos estas correcciones.

6.7.2 Correcciones por la ganancia de masa del carbono.

Para poder visualizar fácilmente la interacción Cl_2 -C en relación a los experimentos de carbocloración resulta muy útil representar en un mismo gráfico los cambios de masa debidos a

ambos fenómenos.

Para poder comparar las curvas de carbocloración Δm vs t es necesario haber realizado experimentos sobre la interacción Cl_2 -C en las mismas condiciones de temperatura y presión de Cl_2 .

Los experimentos exp.6.32 (carbocloración) y exp. 5.2 (interacción Cl_2 -C) se realizaron a la misma temperatura y presión parcial (950 °C y 490 torr).

Para representar ambos experimentos en el mismo gráfico se multiplican los valores de "q" del experimento exp. 5.2 por la cantidad de masa de C que hay presente en la mezcla ZrO_2 -C del exp. 6.32. De esta forma se obtiene la ganancia de masa que corresponde únicamente a esa cantidad de C.

En la fig. 6.19 se ha representado los cambios de masa que transcurren durante ambos experimentos.

Si a la curva que representa la carbocloración se le resta punto a punto la curva de ganancia de masa (suponiendo que ambas son independientes) se obtiene la curva resultante indicada en la misma figura. La comparación entre las pendientes de ambas curvas arroja un cambio de $7,2 \cdot 10^{-2}$ a $9,6 \cdot 10^{-2}$ mg/seg.

Para determinar si esta diferencia en las pendientes genera una modificación del orden de reacción respecto de la presión de Cl_2 , o una variación en el valor de la E_a , se corrigió los datos de cada uno de los experimentos de carbocloración, utilizando las mediciones descritas en el cap V y procediendo de la manera ya indicada.

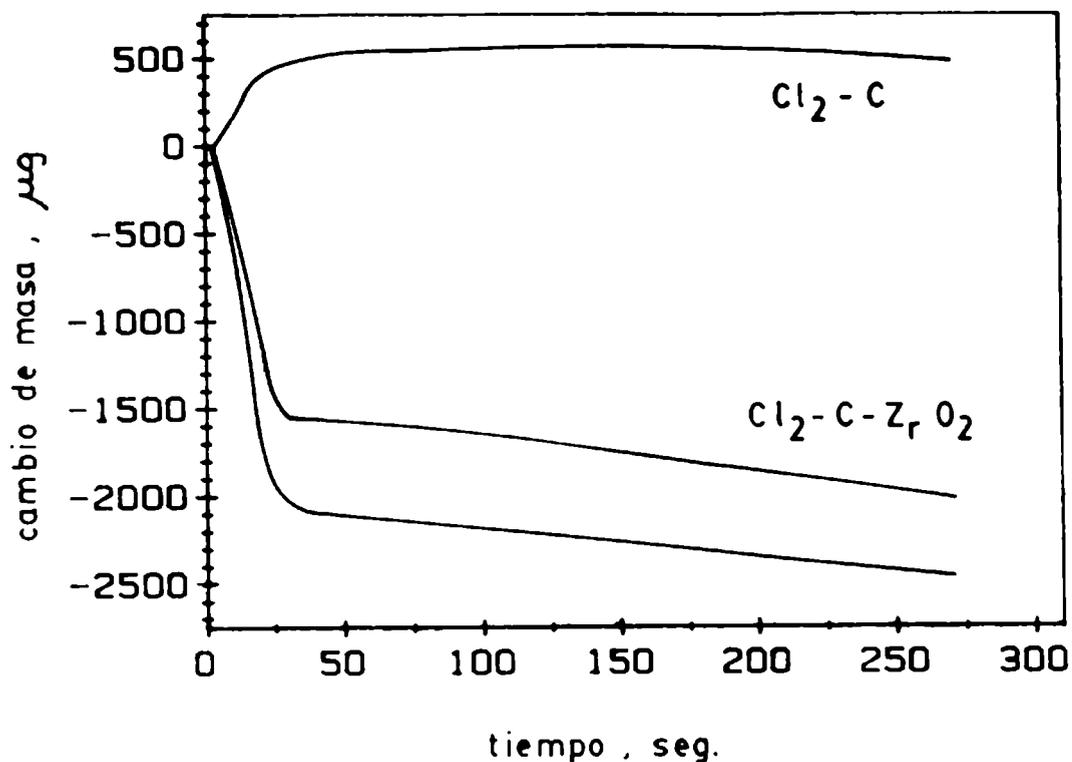


Fig. 6.19 Cambios de masa durante la reacción de : curva superior, reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$; curva media, reacción $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$; curva inferior, curva corregida por la ganancia de masa sobre el C.

Antes de presentar los resultados obtenidos es importante mencionar que si en la fig. 6.19, en lugar de utilizar el exp. 5.2 se utiliza el exp. 5.3, el valor de la pendiente no se modifica en forma importante. Por lo tanto, el efecto de la masa (ver 5.3.1) no altera la corrección de los experimentos de carbocloración.

6.7.3 Correcciones a temperatura constante.

Se procedió a realizar la corrección de los experimentos tabulados en la TABLA 6.6 de la manera descrita en 6.6.2. Algunos de estos nuevos valores se han tabulado en la TABLA 6.8.

La representación de $\ln [(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)]$ vs $\ln (p)$ permite calcular nuevamente el orden de reacción respecto de la presión de Cl_2 ; pero utilizando ahora los valores corregidos (ver fig. 6.20).

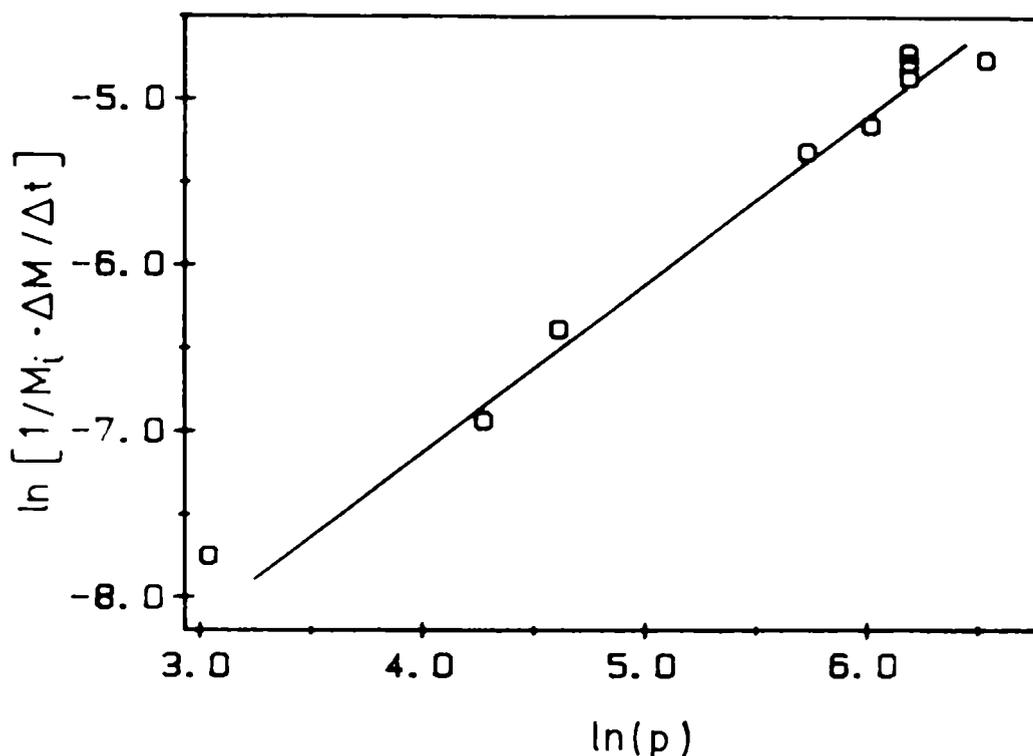


Fig. 6.20 Representación de $\ln [(1/M_i) \cdot (\Delta M / \Delta t)]$ vs $\ln(p)$.

La corrección no cambia significativamente el valor del orden de reacción.

6.7.4 Correcciones a diferentes temperaturas.

A continuación se mostrará que a diferencia del análisis a temperatura constante, la comparación de los experimentos a varias temperaturas permite obtener información adicional sobre la naturaleza de las etapas que controlan la velocidad de reacción y responder al interrogante planteado en 6.6.5.

En las figs 6.21-a y 6.21-b se muestra los resultados obtenidos a 735 y 690°C.

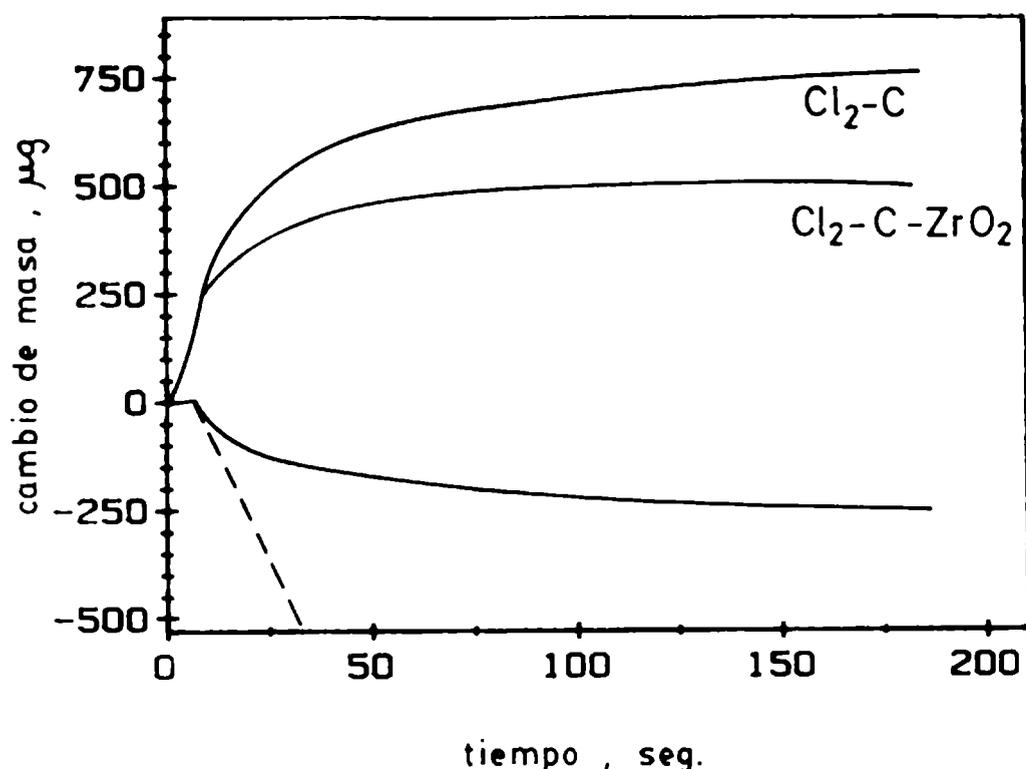


Fig. 6.21-a Cambios de masa, a 735°C, durante la reacción de : curva superior, reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$; curva media, reacción $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$; curva inferior, curva corregida por la ganancia de masa sobre el C.

En cada uno de estos gráficos se ha representado los cambios de masa que se producen durante la carbocloración, la correspondiente curva que representa la ganancia de masa sobre el C y la curva resultante de restar punto a punto la segunda de la primera. El resultado más importante que se obtiene de estas correcciones es que ahora se puede determinar la pendiente de la etapa rápida (línea de trazos), a temperaturas inferiores a 770°C.

Por lo tanto interesa determinar si a partir de estos nuevos valores se puede observar un cambio en el valor de la E_a y

determinar el comportamiento a temperaturas inferiores a 770 °C.

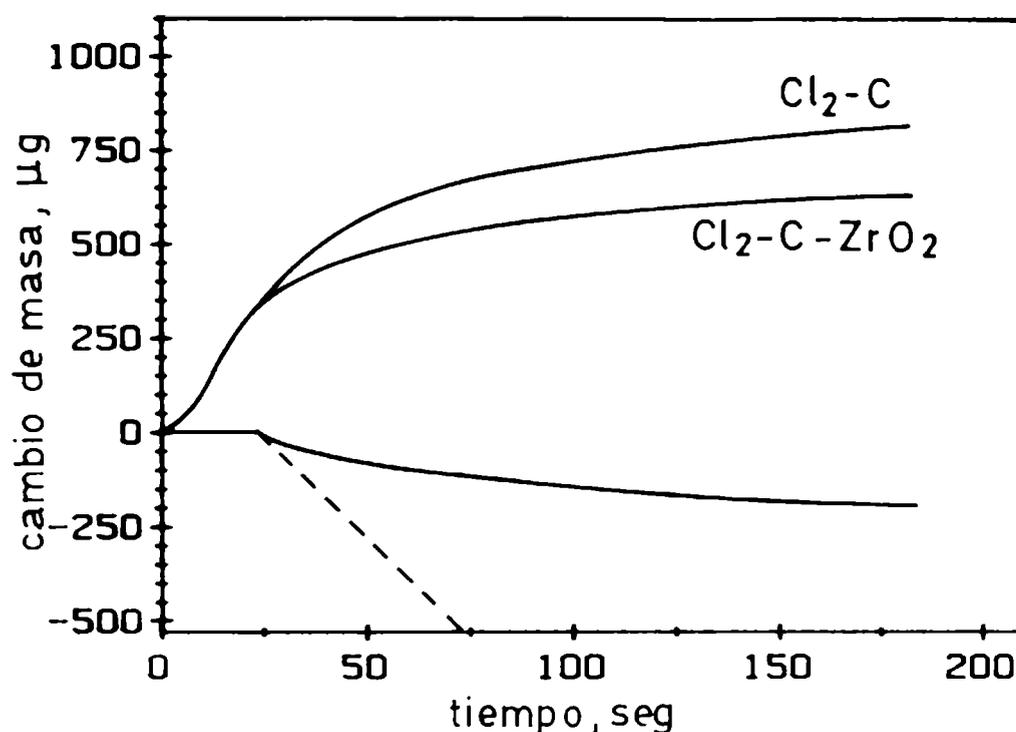


Fig. 6.21-b Cambios de masa, a 690 °C, durante la reacción de :
curva superior, reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$; curva media,
reacción $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$; curva inferior, curva corregida
por la ganancia de masa sobre el C.

Los nuevos valores de estas pendientes y de los restantes experimentos utilizados en la determinación de la E_a se han tabulado en la TABLA 6.9.

La representación del $\ln [(1/M_1) \cdot (\Delta M / \Delta t)]$ vs $1/T$ se muestra en la fig. 6.22. En esta figura se observa claramente que los puntos pueden ser ajustados por dos rectas que se cortan aproximadamente a 800 °C. De la pendiente de la recta que ajusta los puntos a altas temperaturas se obtiene un valor de E_a similar al determinado en 6.6.5; esto es $E_a = 12,2$ Kcal/mol. De la segunda pendiente se obtiene un valor de $E_a = 24,5$ Kcal/mol.

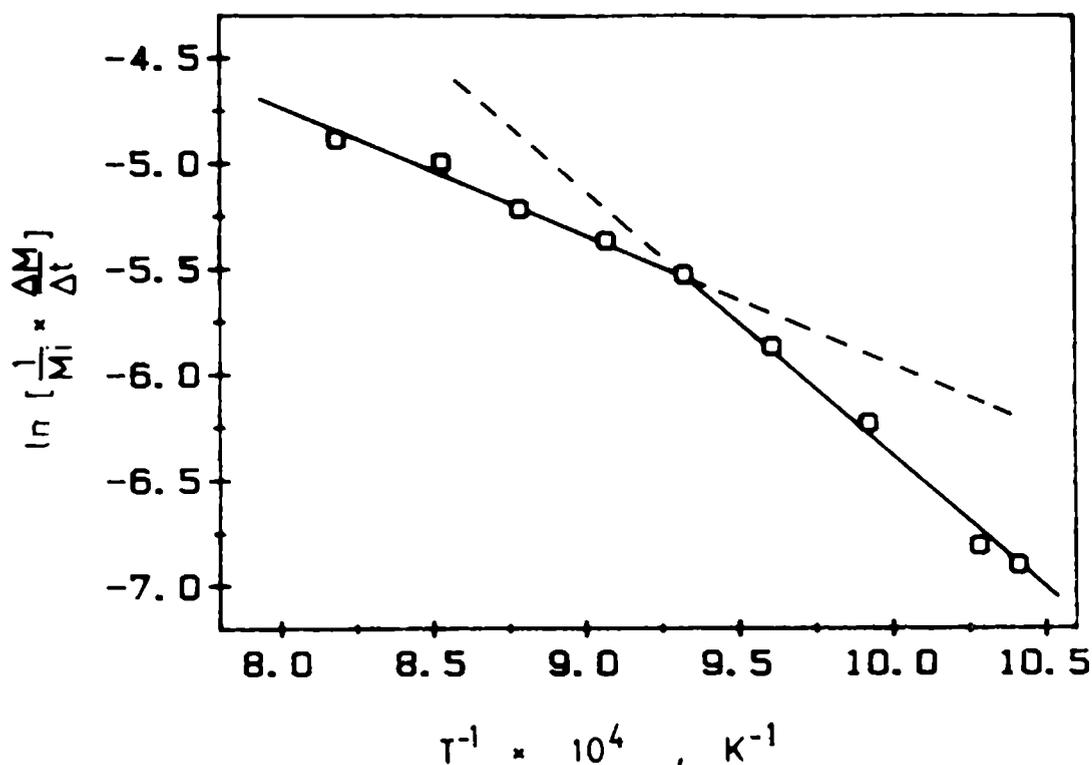


Fig. 6.22 Representación de $\ln \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) \cdot \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right) \right]$ vs $1/T$.

La corrección que hemos realizado ha mostrado ser muy útil pues ha permitido determinar que a temperaturas inferiores a 800°C cambia el control de la velocidad de reacción.

Los resultados indican que al disminuir la temperatura, la velocidad de reacción pasa de un control mixto (difusional-químico) a un control puramente químico. Esta afirmación se fundamenta en que es bien conocido que, en las reacciones sólido-gas, cuando una reacción pasa de control químico a un control mixto (difusión en poros y reacción química) el valor de la E_a se reduce aproximadamente a la mitad [29,184,185], como ocurre en este caso.

Las conclusiones que se obtienen aquí son consistentes

con los otros resultados que habíamos señalado previamente. Estos son :

a: La velocidad de la etapa rápida es constante, independiente del área del sólido, como es característica de un proceso controlado por difusión (ver 6.6.1).

b: El orden de reacción, respecto de la presión parcial de Cl_2 , es 1 (ver 6.6.4). Este valor se corresponde con un proceso controlado por difusión.

Todos estos resultados nos conducen a considerar que, a temperaturas superiores a 800°C , la velocidad de reacción está determinada por una etapa de difusión en los espacios interpartículas.

6.7.5 Etapa rápida controlada por la difusión en poros.

Se sabe que en las reacciones sólido-gas el control difusional en los poros del sólido se puede deber a :

- 1- Difusión del reactivo, a través de los poros, hacia el interior del sólido.
- 2- Difusión de los productos de reacción desde los poros hacia el exterior del sólido.

En el sistema que estamos estudiando la situación es más compleja porque tenemos dos sólidos y un posible intermediario gaseoso. Las etapas de difusión que pueden ser consideradas son :

- 1- Difusión del Cl_2 a través de los espacios interpartículas (poros) hasta la superficie de las partículas de C.
- 2- Difusión de un posible intermediario gaseoso desde la superficie de las partículas de C hasta la superficie de

las partículas del óxido.

- 3- Difusión de los productos desde la superficie del óxido hacia el exterior de la muestra.

Otras etapas de difusión, como la difusión del Cl_2 desde el exterior de la muestra hasta la superficie del ZrO_2 no se considera pues se supone que la carbocloración debe transcurrir por un intermediario gaseoso originado por la interacción Cl_2 -C.

Para determinar cuál de las tres etapas mencionadas es la responsable del control difusional se realizó experimentos con mezclas con un 5 % p/p de C. El objetivo de estos experimentos fue determinar si se la E_a era diferente a la determinada para mezclas con 69,1 % p/p.

Si la etapa 1 es la que controla la velocidad de reacción y las demás etapas son más rápidas, es razonable pensar que al disminuir la concentración de C, el Cl_2 no se agotará rápidamente en la superficie del C y por lo tanto el control pasará a ser químico; entonces la E_a aumentará.

Si el control viene dado por la etapa 2, no se debe esperar cambios significativos porque la difusión del intermediario gaseoso, desde una partícula de C hasta una partícula de ZrO_2 , está asociada únicamente a esas dos partículas y es por lo tanto independiente del porcentaje de C. La E_a permanecerá aproximadamente constante.

Si el control viene dado por la tercer etapa se debe esperar que el incremento en la masa de la muestra (los

experimentos con 5 % p/p se realizaron con 30 mg de muestra) ocasiona que la etapa que controla la velocidad de reacción pase de una etapa con control mixto a una etapa con control difusional. La E_a será menor.

Para que el grado de avance de la etapa rápida fuera relativamente apreciable se realizó mediciones con muestras del orden de los 30 mg. En la TABLA 6.10 se tabula los resultados obtenidos para los 4 experimentos realizados. En la fig. 6. 23 se representa los cambios de masa que transcurren durante los primeros 50 seg.

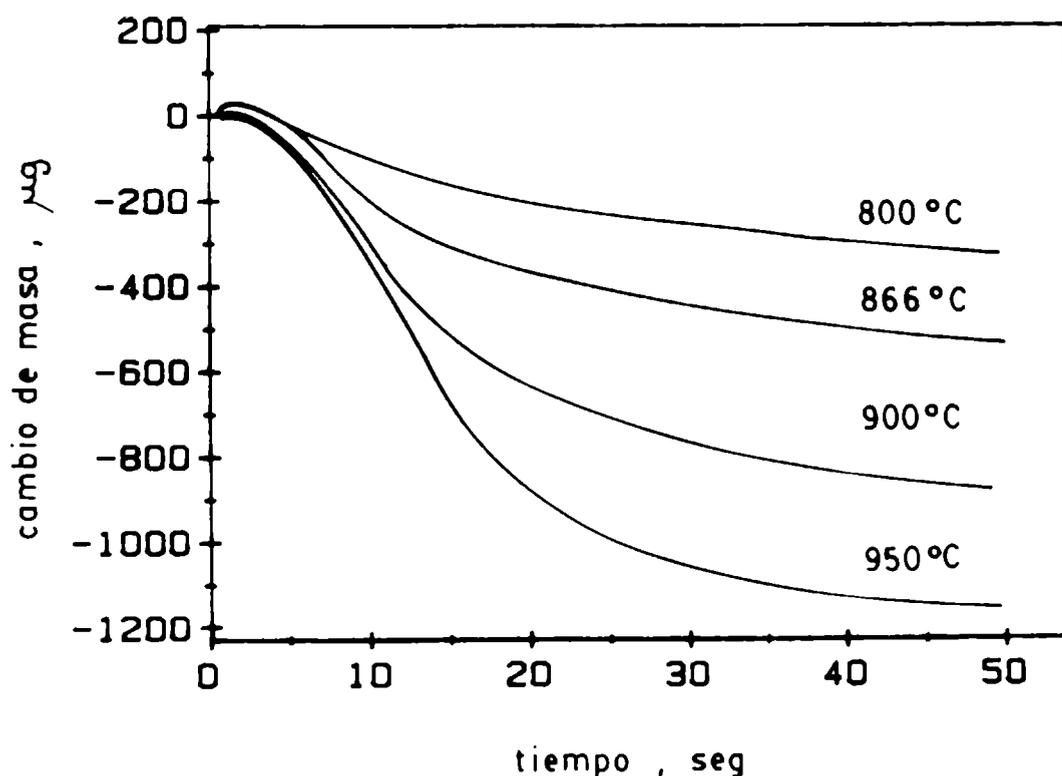


Fig. 6.23 Cambios relativos de masa durante los 50 primeros segundos de la cloración de mezclas ZrO_2-C , 5 % p/p.

Se puede ver que a $800^\circ C$ la etapa rápida es poco apreciable. En la fig. 6.24 se ha representado el gráfico que permite el cálculo de la E_a . El valor obtenido es de

21,9 Kcal/mol. Este valor se aproxima al valor determinado a temperaturas bajas (fig. 6.22) e indica por lo tanto que al disminuir el porcentaje de C, el control de la reacción tiende a ser químico.

Se concluye entonces que la difusión del Cl₂ hasta la superficie del C es la etapa que controla la velocidad de reacción.

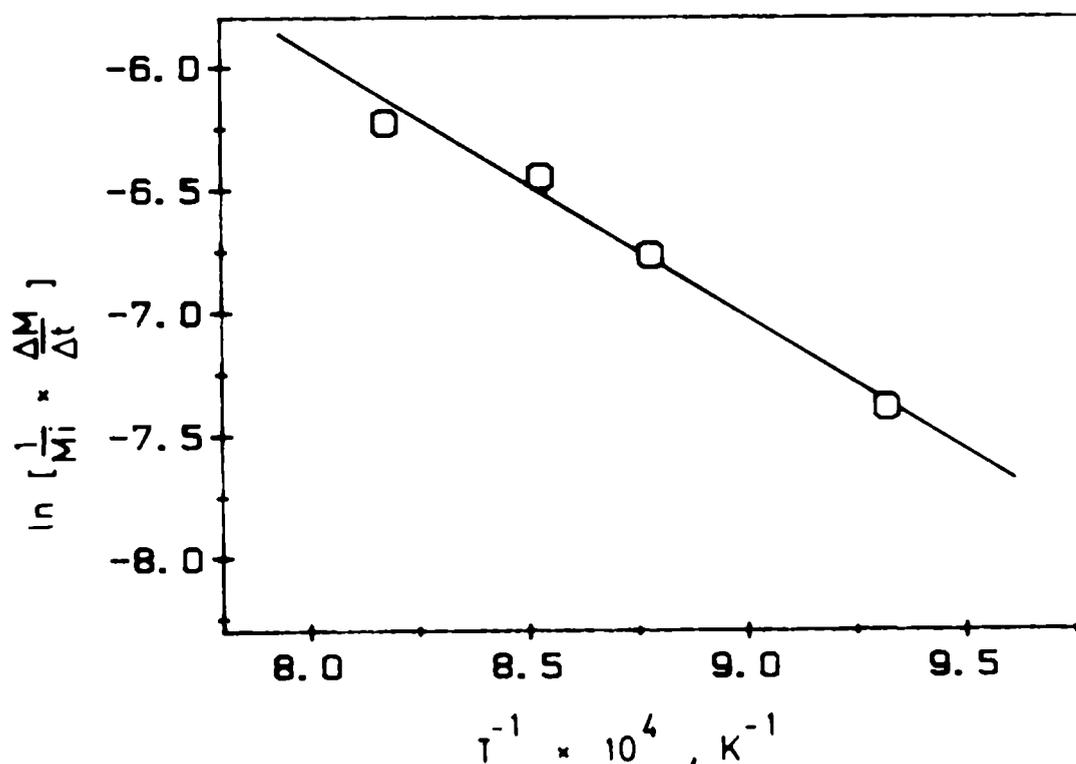


Fig. 6.24 Representación de $\ln \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) \cdot \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right) \right]$ vs $1/T$; para la cloración de muestras con 5 % p/p de C.

6.8 CONCLUSIONES

Los resultados presentados en esta Segunda Parte muestran claramente que la carbocloración transcurre por dos etapas bien definidas. La primera está controlada por la difusión del Cl_2 hasta la superficie del C. La segunda, aun cuando no fue estudiada en detalle, puede ser considerada que es la misma que se determinó en la Primera Parte.

El grado de avance de la etapa rápida es una función de la cantidad de muestra y del porcentaje de C. Estas dos variables determinan si la reacción ocurre preferentemente por un mecanismo o por el otro. Las mediciones realizadas en la Primera Parte no pusieron de manifiesto la etapa rápida porque se utilizaron muestras con bajo porcentaje de C y masas del orden de 1 a 3 mg. No obstante en la fig. 6.6 se observó que las mediciones realizadas a 950, 920 y 900 °C mostraban, a bajos grados de reacción, un comportamiento diferente al de las mediciones a más bajas temperaturas o mayores grados de reacción.

En el siguiente capítulo se discute en detalle la naturaleza de la etapa rápida.

NOTAS AL CAPITULO VI

NOTA 6.I : Una reacción es estable cuando la velocidad de reacción desciende monótonamente a medida que la superficie del sólido se reduce.

Las inestabilidades indicadas en la literatura son [19]:

1. Inestabilidad geométrica.
2. Inestabilidad térmica.
3. Rápida transición en la etapa controlante de la velocidad.
4. Oscilaciones en la velocidad de reacción.

No se discutirá en mayor extensión las características de estas inestabilidades, tan solo se mencionan como un dato más que señala la naturaleza compleja de las reacciones sólido-gas.

Nota 6.II : Se ha utilizado para $\alpha = 0,8$ un número menor de valores porque la reacción es sumamente lenta a temperaturas bajas y por lo tanto los experimentos no se pueden conducir hasta alcanzar mayores grado de reacción en tiempos razonables.

NOTA 6.III : Para medir cambios de masa en intervalos de 0,1 seg hubo que escribir programas de adquisición de datos (ejecutados en lenguaje basic) que utilizaran el "buffer" de la interfase e hicieran uso del DMA (acceso directo a memoria). Estos programas fueron escritos adaptando algunos "soft" comerciales provistos por la firma "Data Translation". Con estos programas se realiza la adquisición de 3000 puntos durante los 5 primeros minutos de reacción.

Para medir correctamente los cambios reales de masa fue necesario utilizar curvas de calibración, determinadas previamente como se discutió en el cap. V.

Por razones de espacio no se presentan en este trabajo los programas de adquisición de datos ni las curvas de calibración determinadas en diferentes condiciones experimentales. Aun cuando estos programas y las curvas de calibración formaron parte de este Trabajo de Tesis, la presentación de las mismas ocasionaría un mayor volumen del trabajo presentado.

TABLA 6.1

Muestra	mezcla 20,5 % p/p	mezcla 69,1 % p/p
1	22,1 % p/p	69,6 % p/p
2	17,8 % p/p	67,4 % p/p
3	20,3 % p/p	68,3 % p/p
4	20,5 % p/p	70,8 % p/p
5	19,1 % p/p	70,1 % p/p
6	19,3 % p/p	71,0 % p/p
7	20,2 % p/p	67,2 % p/p
8	21,9 % p/p	69,6 % p/p

TABLA 6.2

m_0 (mg)	m_0 (mg)	proporción de C, p/p	exp. n°
2,973	2,503	23,4	6.1
2,885	2,453	26,1	6.2
2,799	2,613	18,7	6.3
3,009	2.764	18,9	6.4

TABLA 6.3

Mi (mg)	caudal de Cl ₂ (l/h)	exp. n°
2,893	3,30	6.6
2,708	1,69	6.7
2,703	1,69	6.8
2,987	1,72	6.9
2,918	2,28	6.10
1,212	2,28	6.11
3,520	2,28	6.12
10,027	2,28	6.13

TABLA 6.4

Mi (mg)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg)	caudal de Cl ₂ (l/h)	exp. n°
13,048	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,95	6.23
14,400	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,69	6.24
13,970	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,36	6.25
13,475	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,95	6.26

TABLA 6.5

Mi (mg)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg)	$\Delta m/m_C \cdot 10^3$		t _m (seg)	exp. n°
2,378	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,07	9,1	2	6.28
3,738	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,07	11	2	6.29
10,728	$7,4 \cdot 10^{-2}$	0,38	8,8	4	6.30
10,767	$8,4 \cdot 10^{-2}$	0,36	5,4	4	6.31
25,833	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,63	4,1	4	6.32
26,758	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,62	3,2	5	6.33
32,953	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,65	2,5	5	6.34

TABLA 6.6

P(Cl ₂) (torr)	Mi (mg)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg) · 10 ²	α	exp. n°
690	14,141	9,8	0,52	6.35
490	9,990	5,6	0,29	6.36
490	10,767	8,4	0,30	6.31
490	10,728	7,2	0,32	6.32
490	9,730	7,1	0,32	6.27
410	9,944	5,7	0,35	6.38
315	10,020	4,2	0,29	6.22
300	11,760	5,1	0,18	6.39
260	12,420	3,7	0,22	6.40
235	12,260	3,6	0,22	6.41
230	15,428	4,5	0,31	6.42
200	14,864	3,9	0,37	6.43
150	14,063	2,6	0,28	6.44
100	13,048	1,7	0,11	6.23
100	14,400	1,8	0,11	6.24
100	13,970	1,9	0,13	6.25
100	13,475	1,9	0,16	6.26
75	10,939	1,5	0,12	6.45
70	9,242	0,73	0,13	6.46
20	15,572	0,5	0,11	6.47

TABLA 6.7

T (°C)	Mi (mg)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg).10 ²	exp. n°
950	10,767	8,4	6.31
900	14,020	7,4	6.48
866	15,121	7,7	6.49
830	17,900	7,6	6.50
800	14,790	5,2	6.51
770	14,535	2,2	6.52
690	10,940	---	6.53

TABLA 6.8

P(Cl ₂) (torr)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg).10 ²	exp. n°
690	12	6.35
490	8,4	6.36
490	8,3	6.31
490	9,6	6.32
410	5,7	6.38
300	5,8	6.39
100	2,3	6.25
70	0,89	6.46
20	0,67	6.47

TABLA 6.9

T (°C)	(1/Mi). $\Delta M / \Delta t$ (seg ⁻¹). 10 ³	G	exp. n°
950	7,5	0,54	6.31
900	6,7	0,54	6.48
866	5,4	0,53	6.49
830	4,7	0,49	6.50
800	4,0	0,38	6.51
770	2,8	0.06	6.52
735	2,0	0,01	6.55
700	1,1	< 0,01	6.56
690	1,0	< 0,01	6.53

TABLA 6.10

T (°C)	Mi (mg)	$\Delta M / \Delta t$ (seg ⁻¹).10 ²	exp. n°
950	29,329	5,7	6.57
900	29,830	4,7	6.58
866	30,887	3,5	6.59
800	30,611	1,9	6.60

CAPITULO VII

7.1 INTRODUCCION

En este capítulo se discute los posibles intermediarios de reacción y se describe los experimentos realizados con vistas a determinar el mecanismo de la etapa rápida.

Se discute también el rol de los átomos de cloro y del HCl en el mecanismo de reacción de ambas etapas.

Se presenta además fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, de diferentes muestras parcialmente cloradas; a partir de estas se obtiene información sobre el mecanismo de la etapa rápida.

7.2 INTERMEDIARIOS DE REACCION.

7.2.1 Efecto de la cantidad de muestra.

Los resultados presentados en el capítulo anterior muestran con claridad que el mecanismo de reacción de la etapa rápida se favorece con el aumento en la cantidad de muestra. Este comportamiento es el punto de partida en la interpretación de los resultados.

Se ha discutido, en detalle (cap. V), el efecto que ocasiona la cantidad de muestra sobre el tiempo de residencia de un intermediario de reacción. Siguiendo la misma línea de razonamiento se puede concluir que el efecto de la masa que hemos observado en el capítulo anterior se puede interpretar diciendo que :

Al aumentar la cantidad de muestra aumenta el tiempo de residencia del intermediario de reacción

Un posible mecanismo de reacción que de cuenta del cambio brusco de la etapa rápida a la etapa lenta es la formación de un intermediario de reacción originado por reacción entre Cl_2 y el C.

Si esta hipótesis es correcta, se entiende que al aumentar la cantidad de muestra aumente también el grado de reacción alcanzado en la etapa rápida, ya que aumenta el tiempo de residencia del intermediario.

Los resultados presentados en este Trabajo de Tesis conducen a proponer únicamente dos especies químicas que pueden ser intermediarios de reacción : i), el átomo de Cl; ii), el HCl.

7.2.2 Átomos de cloro.

Se ha señalado (ver 1.1.2) que la mayoría de los autores considera que las reacciones de carbocloración transcurren por intermediarios gaseosos. Aun cuando han sido propuestas varias especies, las más pausibles son el fosgeno y los átomos de cloro. El primero, porque se sabe que a temperaturas bajas es un buen agente clorante de óxidos refractarios, y el segundo, porque la reacción de Cl con ZrO_2 tiene un cambio de energía libre menor que cero (ver 4.5.6) y porque los resultados publicados por Barin y Schuler [145] sugieren esa posibilidad. Estos autores estudiaron la carbocloración de TiO_2 y determinaron que el efecto del C sobre la velocidad de formación del TiCl_4 deja de ser apreciable cuando la separación entre el C y el óxido es del orden del camino libre medio de los átomos de cloro.

En cualquier caso, durante las carbocloraciones no se ha

detectado ninguna de las dos entidades químicas mencionadas.

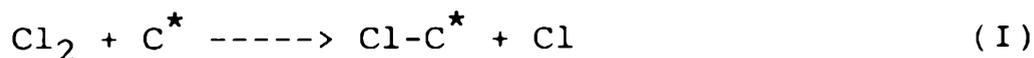
Los resultados que hemos presentado en el cap. IV nos conducen a descartar al fosgeno como intermediario de reacción (ver 4.5.4).

Por otra parte, en el mismo capítulo, fueron presentadas mediciones que muestran que se originan átomos de cloro durante la reacción superficial $\text{Cl}_2\text{-C}$ (ver 4.4.5 y 4.5.5). Estos resultados corroboran un estudio previo, mucho más completo, realizado por Amorebieta y Colussi [144].

Se encontró también que la formación de los productos estables, no condensables (O_2 , CO y CO_2), puede ser justificada por radicales cloro (ver 4.5.6).

Se puede adelantar también que los radicales Cl pueden justificar la aplicación del modelo utilizado en 6.4.2 (ver 7.6).

Amorebieta y Colussi [144] han propuesto que la formación de radicales Cl puede ser explicada por



Los autores no discuten la naturaleza de los sitios C^* , pero mencionan que pueden estar en muy baja concentración.

OBSERVACION : Aun cuando el C no es estrictamente un agente catalizador (porque se consume durante la reacción) puede ser considerado como tal si se acepta que la formación de átomos de Cl ocurre por las ec. (I) y (II).

Se sabe que los centros de actividad catalítica en un

sólido pueden ser defectos de la red cristalina en la superficie (escalones, dislocaciones, fracturas, etc); impurezas, etc [194,195].

Se sabe también que, en reacciones catalizadas por sólidos, muchas veces los productos de reacción se adsorben en esos sitios y los bloquean [196], con la consecuente pérdida de actividad catalítica. Se ha publicado también que en distintos sistemas de reacción la actividad catalítica de un catalizador disminuye por fenómenos tales como la reacción química del catalizador con alguno de los productos [196] y el depósito de un producto sólido sobre el catalizador [196].

En las reacciones de carbocloración, es muy poco lo que se sabe sobre la naturaleza de la interacción de los productos : $ZrCl_4$, O_2 y CO . Se desconoce si estos productos pueden eliminar o bloquear sitios activos de reacción.

No se ha publicado ningún estudio acerca de la adsorción de $ZrCl_4$ (g) sobre C, ni sobre la adsorción de CO en C (durante las carbocloraciones) en el intervalo de temperaturas que aquí nos interesa.

Recientemente se ha publicado que el CO se desorbe de superficies de grafito a temperaturas superiores a los 1273 K [197]. La adsorción de CO sobre C, durante la carbocloración, fue también observada en nuestros experimentos (ver 4.4.3).

El O_2 , obviamente, puede eliminar los sitios activos porque reacciona con el C.

En 7.3.2 describimos los experimentos realizados para determinar si los productos de reacción interfieren con la etapa

rápida.

Para completar esta discusión sobre los mecanismos que involucran radicales Cl es conveniente recordar que la reacción :



es termodinámicamente favorable a temperaturas altas (ver TABLA 5.3).

No se ha publicado estudios sobre esta reacción, y solamente Puri [157] la menciona al tratar la reacción entre Cl_2 y los átomos de H quimienlazados. Es evidente que, si esta reacción ocurre, el cambio brusco de la etapa rápida a la lenta puede estar plenamente justificado : Cuando reaccionan la totalidad de los H quimienlazados, se detiene inmediatamente la formación de átomos de Cl.

Por otra parte, es importante mencionar que un mecanismo por radicales Cl no justifica plenamente el efecto de la cantidad de muestra sobre la magnitud de la etapa rápida.

No está claro por qué la formación de átomos de Cl y su reacción con las partículas de ZrO_2 es dependiente de la cantidad de muestra.

Este efecto de la masa es la razón para considerar el HCl como el otro posible intermediario de reacción. A continuación se discute esta posibilidad.

7.2.3 Cloruro de Hidrógeno.

La mayoría de los autores han considerado, como hipótesis en la discusión de los posibles intermediarios de reacción, especies químicas muy reactivas como los radicales Cl y

el fosgeno.

En ninguna publicación se hace mención al rol que puede desempeñar el HCl(g) durante la carbocloración; sin embargo su presencia es inevitable; todos los carbones utilizados en estos procesos tienen H en su estructura (ver cap. V).

Se puede suponer que no se ha propuesto al HCl(g) como intermediario de reacción, porque los cálculos termodinámicos muestran que la reacción de HCl(g) con ZrO_2 no es termodinámicamente favorable (ver 4.5.8).

No obstante, nuestros resultados señalan al HCl(g) como un posible intermediario de reacción de la etapa rápida.

Los resultados que nos conducen a esta conclusión pueden resumirse en :

1. La formación del HCl(g) durante la carbocloración (cap IV). El HCl(g) se origina en los instantes iniciales de la carbocloración (ver 4.4.1).

2 El efecto de la masa observado en la reacción $\text{Cl}_2\text{-C}$.

Al aumentar la cantidad de muestra del C (ver 5.4.5), aumenta el tiempo de residencia del HCl(g) y probablemente aumenta su presión parcial en los poros.

3 El efecto de la masa observado en la carbocloración (ver cap. VI).

Al aumentar la cantidad de muestra aumenta también la magnitud de la etapa rápida.

4 La etapa rápida ocurre siempre después de la formación de HCl(g) (cap. VI).

Estas características (especialmente el efecto de la masa) son las que en un primer análisis sugieren que el HCl(g) puede ser importante en la cloración del ZrO_2 . Pero a pesar de las semejanzas entre los resultados experimentales del cap. V y

del cap. VI, las consideraciones termodinámicas son argumentos convincentes para rechazar al HCl(g) como intermediario de reacción (ver 4.5.8).

No obstante, los otros resultados nos conducen a insistir con el HCl(g). En 5.4.5, se señaló que los intermediarios gaseosos pueden desarrollar presiones parciales elevadas, incluso mayores que 1 atm [180].

Muy pocos trabajos han sido publicados acerca del cálculo de las presiones parciales, de intermediarios de reacción, en los espacios interpartículas. No obstante, se puede citar aquí que Rao [181], en el estudio de la reducción de óxidos metálicos por C, calculó que la presión parcial del CO₂ (intermediario de aquella reacción) en los instantes iniciales de reacción podía ser de 20 atm. Las muestras utilizadas por Rao fueron también una mezcla de partículas de C y óxido metálico.

Entonces, si bien la reacción del HCl(g) con ZrO₂ tiene un ΔG° muy positivo, es también cierto que una P(HCl) elevada puede conducir a una apreciable formación de ZrCl₄.

Detenemos la discusión en este punto, para continuarla en la sección 7.5 ,luego de presentar los resultados de las próximas secciones.

A continuación describimos los experimentos realizados con distintos objetivos : caracterización de la etapa rápida, rol de los productos, rol del HCl(g).

7.3 EXPERIMENTOS DE CARACTERIZACION DE LA ETAPA RAPIDA.

7.3.1 Caracterización general.

Se realizó experimentos para determinar si la etapa

rápida era totalmente irreversible.

Experimento 7.1 (exp. 7.1)

El objetivo de este experimento fue determinar si la etapa rápida vuelve a ocurrir al cabo de un cierto tiempo de haber suspendido la cloración.

El estudio se realizó a 950 °C, con una $P(\text{Cl}_2)$ relativamente baja (22 torr) para evitar un alto consumo de la muestra y evitar entonces que la etapa rápida no fuera recuperable como consecuencia de la gran pérdida de masa. Se utilizó una muestra de masa de $M_i = 15,572 \text{ mg}$, 69,1 % p/p.

Los cambios de masa que ocurren durante la cloración se representan en la fig. 7.1.

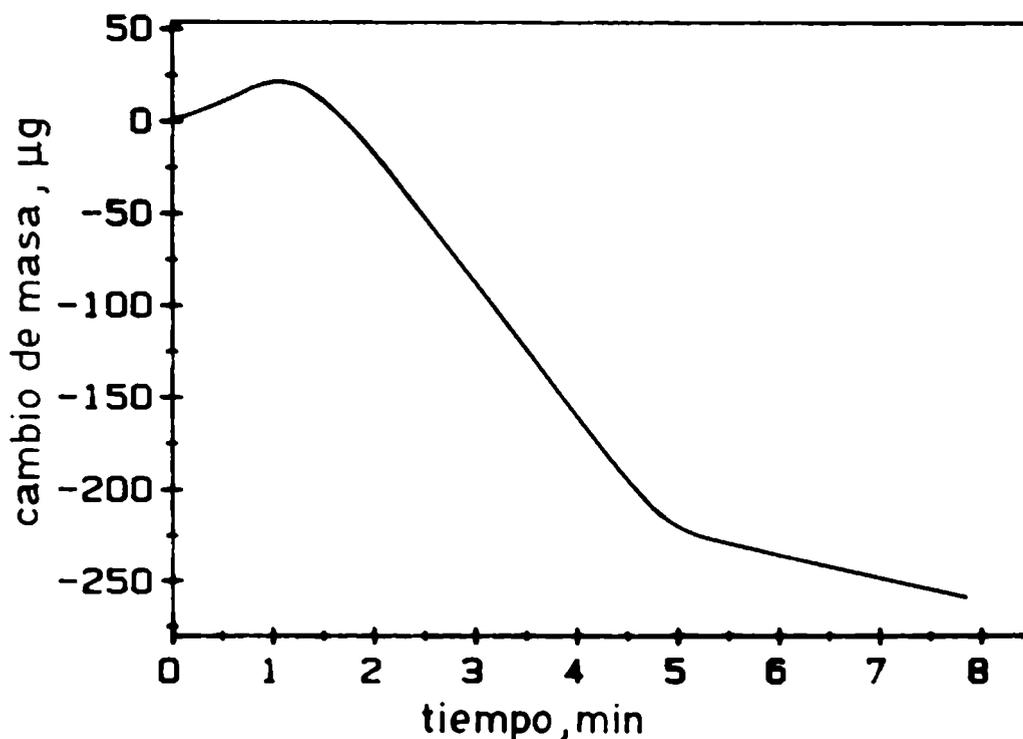


Fig. 7.1 Cambios de masa durante la cloración de $\text{ZrO}_2\text{-C}$, 69,1 % p/p.

La cloración se suspende al cabo de 8 minutos de reacción. Se puede ver en la figura que la reacción se encuentra en ese momento en la etapa lenta. La pérdida de masa ha sido muy pequeña. Aproximadamente 250 μg , es decir, 13 % de ZrO_2 (considerando la ganancia de masa del C). Esta muestra permaneció durante 4 horas a 950°C y luego se volvió a introducir Cl_2 (con la misma $P(\text{Cl}_2)$). Se observó que la etapa rápida no vuelve a ocurrir (ver exp. 7.2 en el que se obtuvieron resultados similares) y que durante los primeros 3 minutos la velocidad de reacción es muy lenta (la pérdida de masa en ese tiempo es inferior a los 70 μg).

Experimento 7.2 (exp. 7.2)

El objetivo de este experimento fue determinar si el C se pasiva luego de la carbocloración. Para ello se realizó la cloración de 25,833 mg de muestra 69,1 % p/p, a 950°C y $P(\text{Cl}_2) = 490$ torr.

OBSERVACION : Realizando el experimento con una cantidad de muestra y una $P(\text{Cl}_2)$ relativamente alta, el grado de reacción es elevado y entonces el residuo es prácticamente C.

En la fig. 7.2 se ha representado los cambios de masa que ocurren durante 5 minutos de reacción.

La cantidad de ZrO_2 que ha reaccionado es 6,534 mg. Se dejó luego enfriar la muestra, se la retiró del horno y se le agregó 7,23 mg de ZrO_2 . Se mezcló (revolviendo con un alambre) el óxido con el residuo en el mismo crisol hasta que a simple vista se observó que la mezcla tenía un aspecto homogéneo (ver NOTA 7.I).

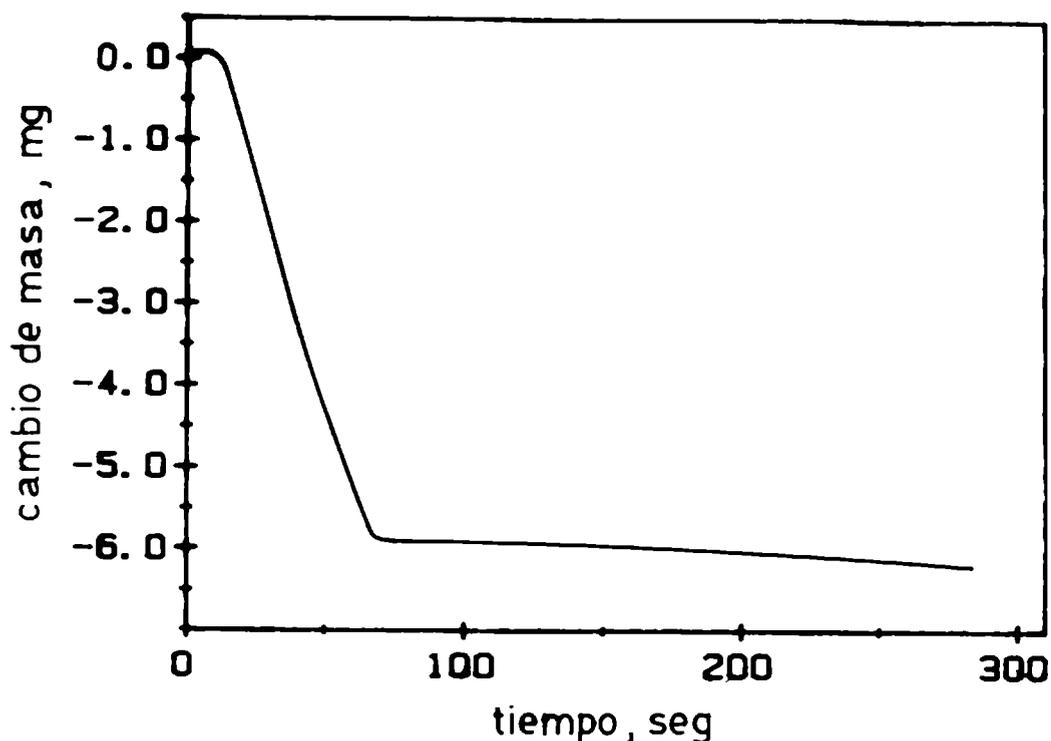


Fig. 7.2 Cambios de masa durante la cloración de ZrO_2-C , 69,1 % p/p.

La muestra se calentó nuevamente a $950^{\circ}C$, y luego de 2 horas a esa temperatura se volvió a pasar Cl_2 (490 torr) sobre ella. El resultado del experimento se puede ver en la fig. 7.3. La etapa rápida vuelve a ocurrir.

Se puede ver que la velocidad y el grado de avance de la etapa rápida es algo menor que en la primera cloración (fig. 7.2). Esto puede ser consecuencia del deficiente grado de mezcla; de todas maneras el resultado importante es que la etapa rápida vuelve a ocurrir al agregar más ZrO_2 .

Al cabo de 5 minutos se suspendió la cloración, y se dejó la muestra en corriente de Ar, a la misma temperatura. Luego de 2 horas se volvió a clorar (en este tiempo perdió 600 μg). Los resultados se han representado en la fig. 7.4.

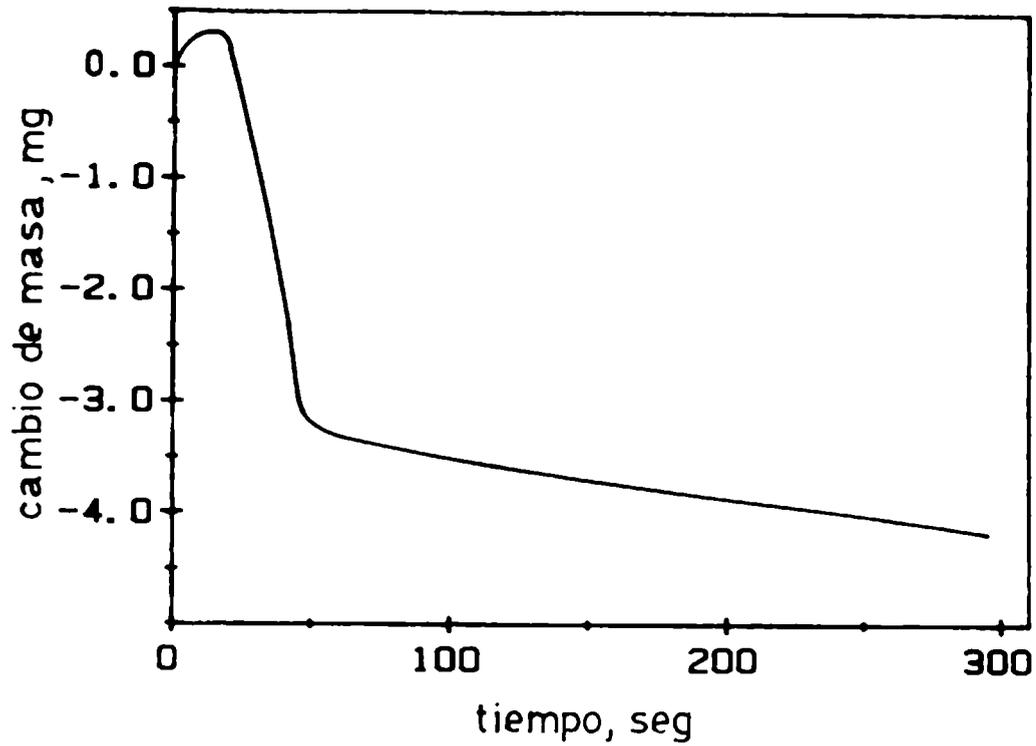


Fig. 7.3 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla con agregado de ZrO_2 .

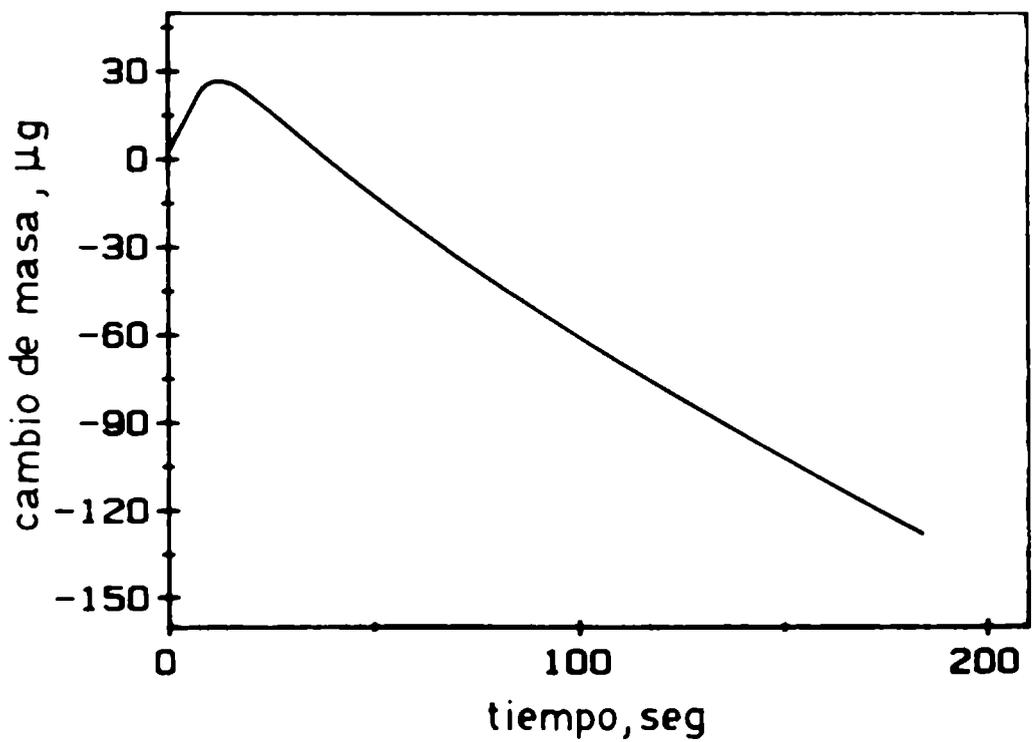


Fig. 7.4 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla ZrO_2 -C, luego de haber sido clorada.

La reacción ocurre por la etapa lenta, en coincidencia con los resultados del experimento exp. 7.1, la pasivación es irreversible.

Experimento 7.3 (exp. 7.3)

En este experimento se estudió el efecto de utilizar muestras con ZrO_2 previamente clorado.

El experimento se hizo para determinar si los cambios microestructurales y estructurales (ver cap. III) afectan la etapa rápida. Para ello se calentó ZrO_2 hasta $950^\circ C$ y se lo mantuvo a esa temperatura durante 1 hora en una corriente Cl_2 -Ar (490 torr); de forma que esta muestra fue tratada igual que la muestra "B" (ver cap IV, fig. 3.4).

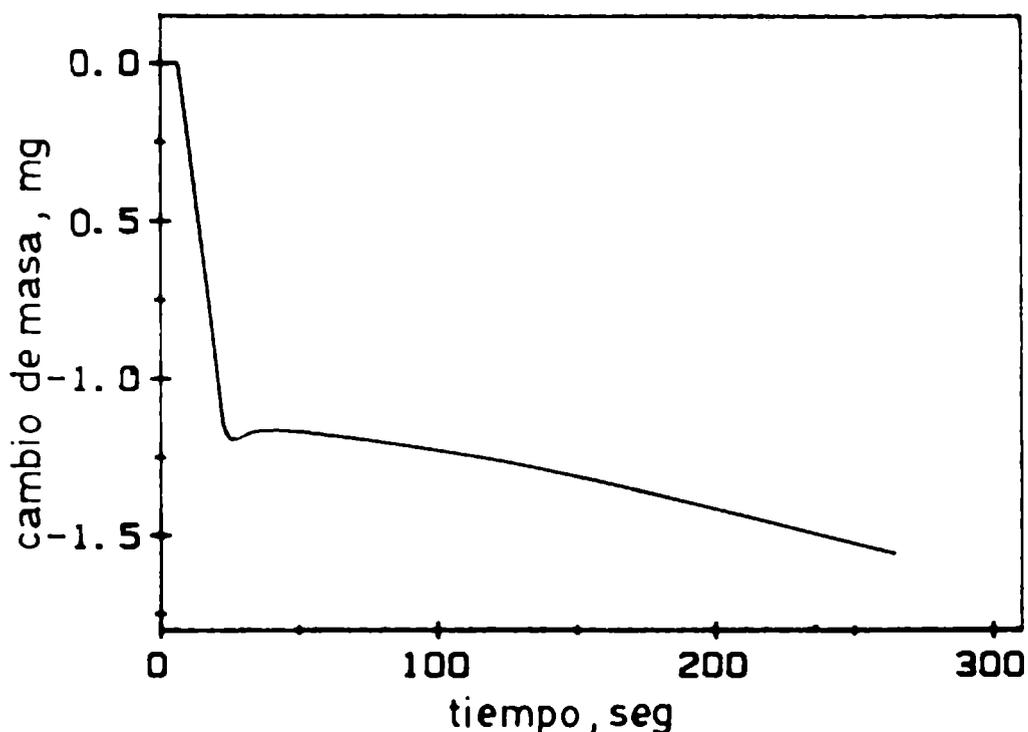


Fig. 7.5 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla ZrO_2 -C 69,1 % p/p, preparada utilizando circonia previamente clorada 1 h a $950^\circ C$.

El ZrO_2 así tratado, se mezcló con C, para preparar una muestra 69,1 % p/p. Luego se realizó la cloración (490 torr y $950^\circ C$) de 9.730 mg de esta muestra.

El resultado se ha representado en la fig. 7.5. Nuevamente ocurre la etapa rápida. Se infiere que la transformación de fase es irrelevante a los fines de la carbocloración (ver 3.4)

7.3.2 Rol de los productos.

Efecto del agregado de CO (exp. 7.4):

Para estudiar el efecto del CO se pasó una mezcla de Ar-CO sobre la muestra antes de ser clorada (ver NOTA 7.II).

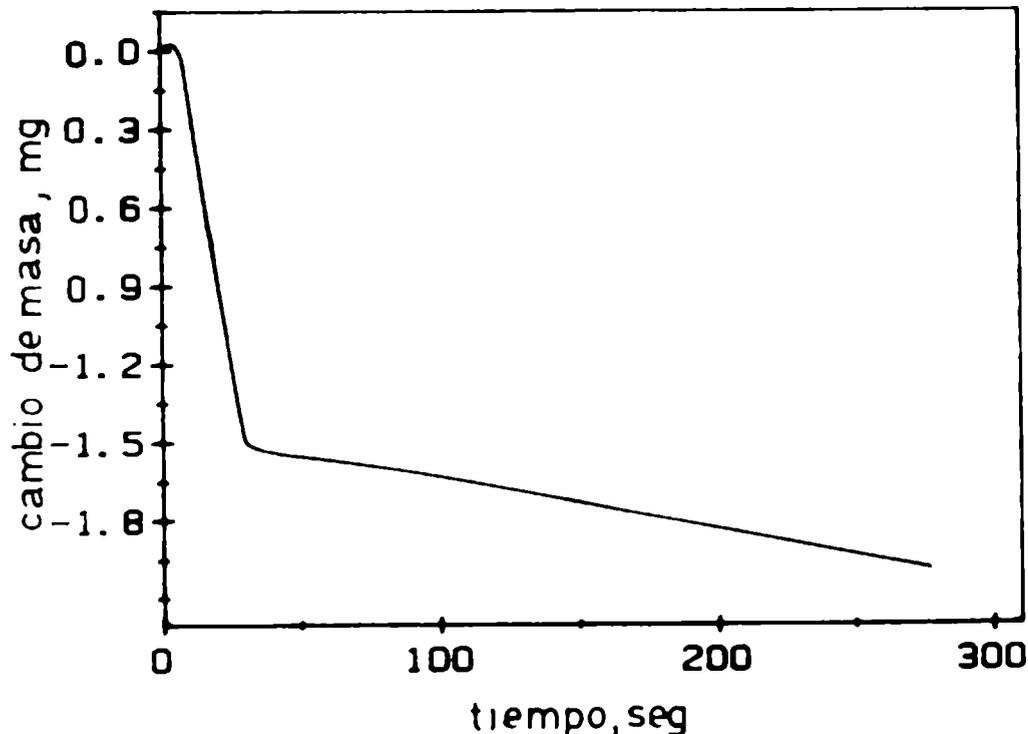


Fig. 7.6 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla ZrO_2 -C, luego de haberla sometido a un flujo de Ar-CO.

Se hizo pasar la mezcla Ar-CO (1 hora a 950°C) sobre 10,728 mg de una muestra ZrO₂-C. Luego se realizó la cloración de esta muestra (490 torr). Los resultados (fig. 7.6) sugieren que el CO no tiene un efecto significativo sobre la velocidad de reacción.

Efecto del agregado de ZrCl₄ (exp. 7.5):

Se mezclaron 9,11 mg de muestra 69,1 % p/p con aproximadamente 11 mg de ZrCl₄.

La muestra se calentó hasta 950 C. Por encima de 400°C comenzó a desprenderse el ZrCl₄.

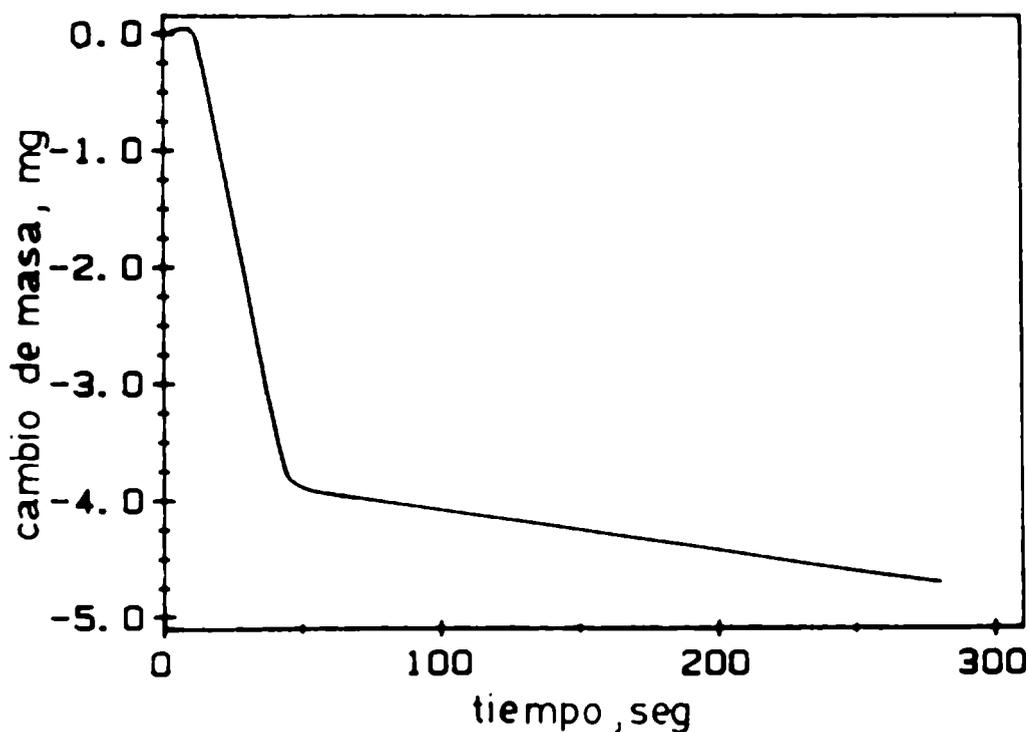


Fig. 7.7 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla ZrO₂-C, a la que se le agregó ZrCl₄ (s).

Se realizó la cloración luego de dos horas de permanecer a 950°C.

OBSERVACION : Este experimento podría ser cuestionado en base a que la mayor parte del $ZrCl_4(s)$ puede sublimar antes de llegar a $950^\circ C$. Pero, el fundamento del experimento es adsorber $ZrCl_4$ sobre C, para determinar si la etapa rápida ha sido afectada.

Esta adsorción debe ocurrir seguramente a partir del instante en que el $ZrCl_4(s)$ comienza a sublimar. Se sabe además, por los experimentos anteriores (exp. 7.1 y exp. 7.2), que la etapa rápida no se recupera, una vez que ha comenzado a dominar el mecanismo de la etapa lenta. Por lo tanto, se puede inferir que si el $ZrCl_4$ fuera responsable de la pasivación, la adsorción a baja temperatura debería ser irreversible y conducir, al menos, a que el grado de avance de la etapa rápida fuera considerablemente menor.

Los cambios de masa que ocurren durante los primeros minutos de cloración (490 torr) se pueden ver en la fig. 7.7.

Se concluye, en una primera aproximación, que la adsorción de $ZrCl_4$ no influye sobre la etapa rápida.

Efecto del oxígeno (exp. 7.6):

Se utilizó 9,990 mg de muestra 69,1 % p/p. La muestra se oxidó, a $770^\circ C$, con una mezcla Ar- O_2 con presión parcial de oxígeno de $4,81 \cdot 10^{-3}$ atm. Al cabo de 2 horas la pérdida de masa fue de 180 μg , que representa una pérdida de C de 2,6 % p/p (ver NOTA 7.III)

Esta muestra fue luego clorada (490 torr y $950^\circ C$). Los cambios de masa que ocurren en este experimento se pueden ver en la fig. 7.8.

Estos resultados muestran que tampoco la reacción con O_2 pasiva la muestra.

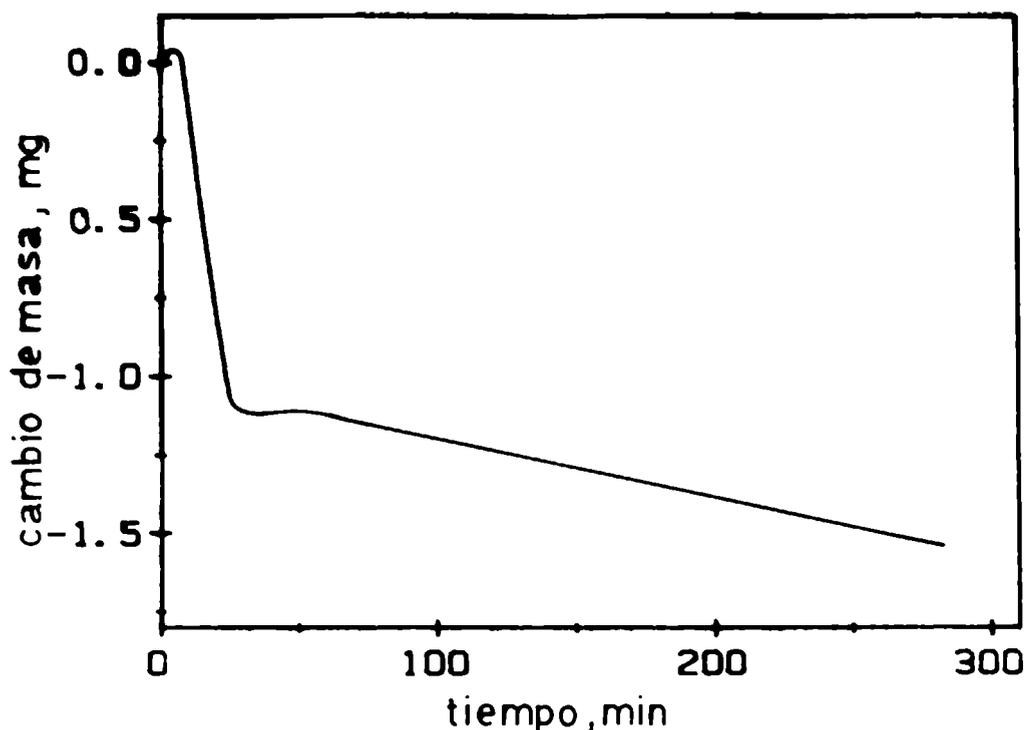


Fig. 7.8 Cambios de masa durante la cloración de la mezcla ZrO_2-C , luego de haberla tratado 2 hs en oxígeno, a $770^\circ C$.

7.3.3 Carbocloración de muestras preparadas con carbono que ha sido previamente clorado.

Una manera de poner en evidencia el rol del $HCl(g)$ es utilizar C sin átomos de H en su superficie.

La forma de eliminar, o al menos minimizar, el contenido de H es por cloración del C (ver cap. V).

Se realizó entonces, la cloración de 200 mg de C a $950^\circ C$ durante 2 horas, para asegurar la eliminación de la mayor parte de los átomos de H.

Se preparó luego una mezcla con ZrO_2 , de forma que el porcentaje de C fuera del 69.1 % p/p.

A continuación se describen los resultados encontrados

al realizar la cloración de estas muestras.

En la fig. 7.9 se ha representado los cambios de masa que ocurren durante la cloración de una de estas muestras (exp. 7.7 - ver TABLA 7.1).

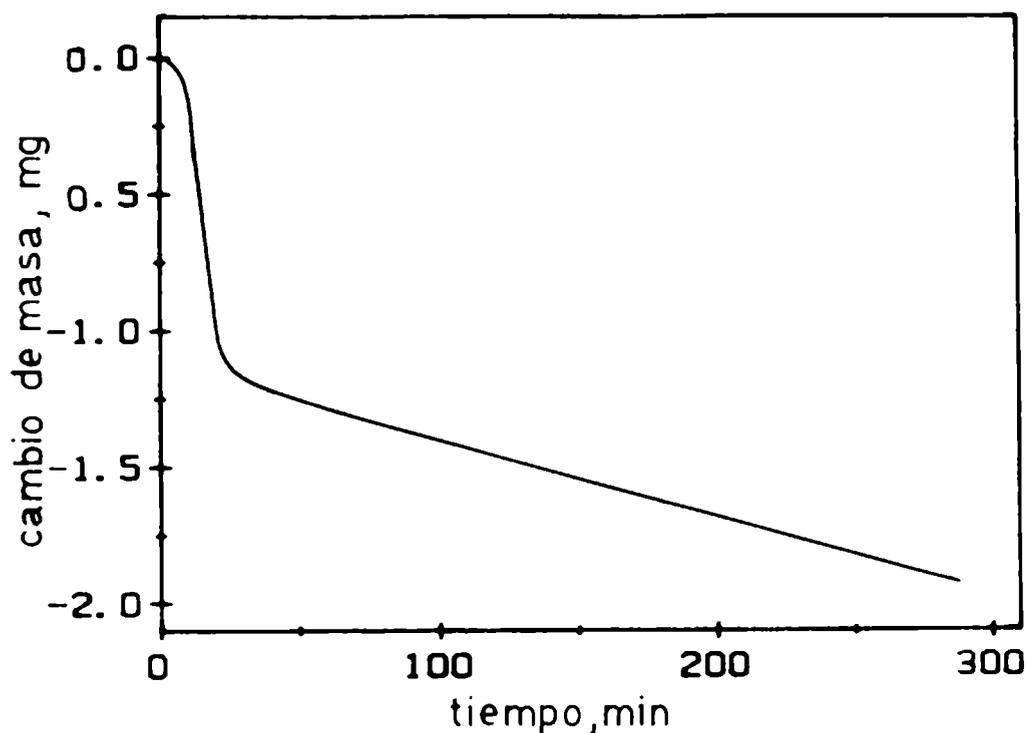


Fig. 7.9 Cambios de masa durante la cloración de una mezcla ZrO_2-C , preparada con C que ha sido clorado, a $950^{\circ}C$.

Se observa que todavía ocurre la etapa rápida.

Se estudió la cloración de estas muestras a otras temperaturas. En la TABLA 7.1 se ha resumido las características de los experimentos. En la fig. 7.10 se ha representado los cambios de masa relativos (respecto de la masa del óxido) para dos de estos experimentos.

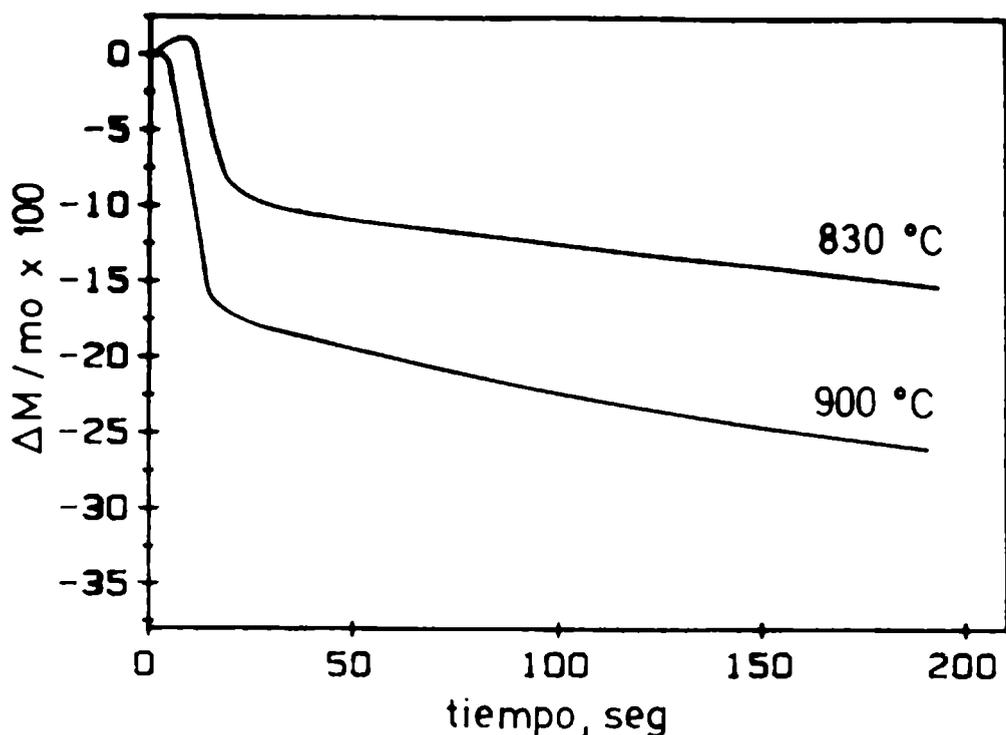


Fig. 7.10 Cambios de masa durante la cloración de mezclas ZrO_2-C , preparadas con C clorado, a dos temperaturas : 830 C y 900°C.

El grado de avance de la etapa rápida es menor en estas muestras que en las muestras en las que el C no ha sido clorado previamente (comparar TABLA 7.1 con TABLA 6.9). El valor de la pendiente es también menor.

A partir de los valores presentados en la TABLA 7.1 se puede estimar la E_a (ver procedimiento en 6.6.5).

El valor de E_a calculado del gráfico 7.11 es de 86.4 Kcal/ mol.

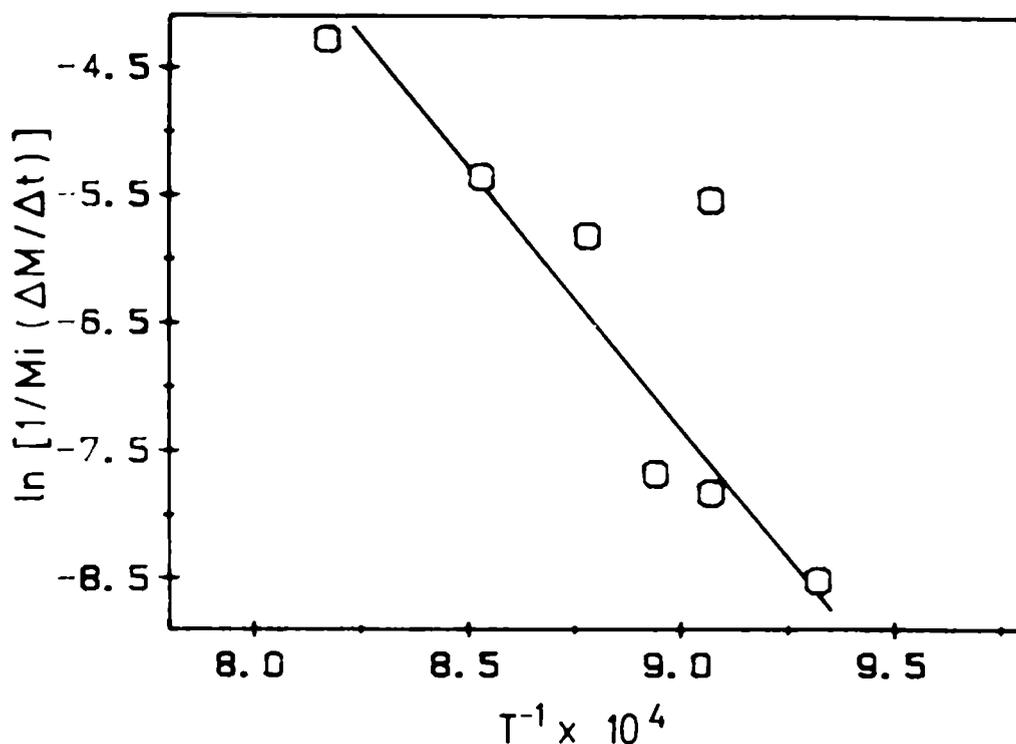


Fig. 7.11 Representación de $\ln [(1/M_i) \cdot (\Delta M/\Delta t)]$ vs $1/T$.

7.4 OBSERVACIONES POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

En esta sección se presenta y discute microfotografías de barrido, tomadas en diferentes momentos de la carbocloración, que muestran la evolución de las partículas en ambas etapas de reacción.

En cada una de las siguientes fotos se especifica la escala representada por las líneas marcadas en la parte inferior.

7.4.1 Cambios estructurales durante la etapa rápida.

Se realizó la cloración (490 torr), a 950°C , de una muestra 69,1 % p/p. El grado de reacción que se alcanza en 20 seg es 0,30. La muestra fue retirada del reactor luego de 5 minutos

de cloración y fué observada en el microscopio electrónico.

Las fotos 7.1, 7.2 y 7.3 - en escala de 10 μm - muestran el aspecto de diferentes partículas de circonia y carbono y la interacción entre ellas. El resultado que se destaca es :

UNA PENETRACION DE LAS PARTICULAS DE CIRCONIA POR LAS PARTICULAS DE C..

OBSERVACION : La penetración ocurre probablemente a causa de que las partículas de C se hallan apoyadas sobre las de circonia y, a medida que se forma el $\text{ZrCl}_4(\text{g})$, la partícula de C se introduce en la de circonia. El resultado importante, digno de destacar es que la reacción de la circonia ocurre en la zona próxima al C.

Estas fotos muestran que la carbocloración de la circonia ocurre por un mecanismo muy complejo, con un fuerte ataque químico localizado en las zonas de proximidad de las partículas de C y óxido.

FOTO 7. 1 (escala 10 μm) : La foto muestra una partícula de circonia que mantiene prácticamente su forma original (ver foto cap. III), con una partícula de C que la ha penetrado.

La circonia no muestra signos visibles de reacción química fuera de la zona en la que está "clavada" la partícula de C. La partícula de C tampoco muestra señales de ataque químico en su superficie.

FOTO 7.2 (escala 10 μm) : Se muestra una partícula de circonia con un grado de reacción más elevado y con varias partículas de C introducidas.



FOTO 1

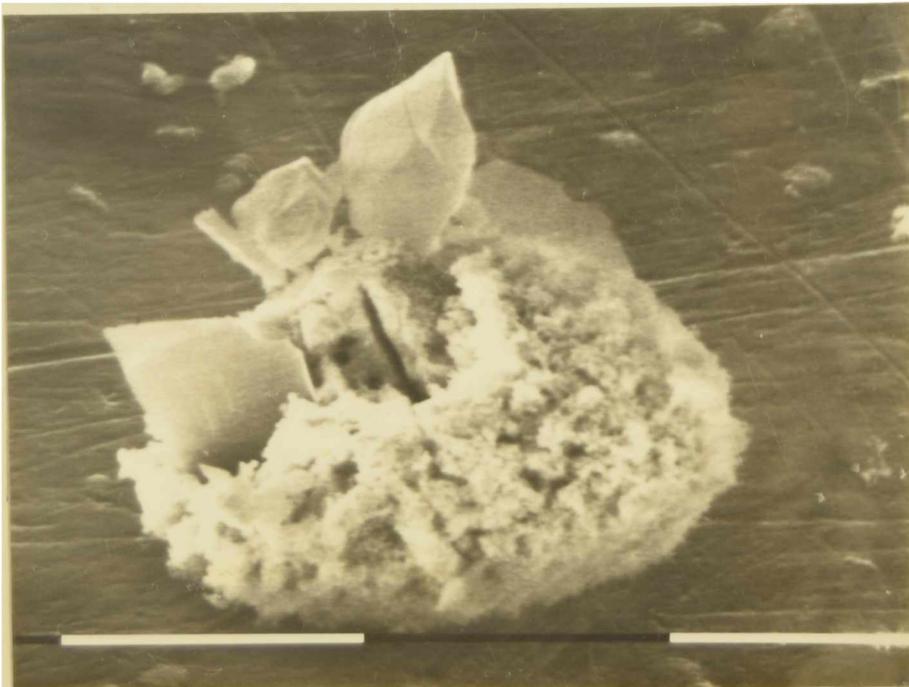


FOTO 2

Aquí es aún más evidente que las partículas de C han

penetrado en la del ZrO_2 . Este resultado no puede dejar de destacarse nuevamente, porque muestra un tipo de interacción jamás descrito en la literatura.

El hueco que se observa en el centro de la partícula podría ser también consecuencia de una partícula de C introducida, que se ha caído durante la preparación de la muestra (ver NOTA 7.IV).

La topografía del ZrO_2 muestra que la superficie ha sido también atacada químicamente. Este es otro efecto originado por la carbocloración .

Las partículas de C no muestran haber sufrido reacción química.

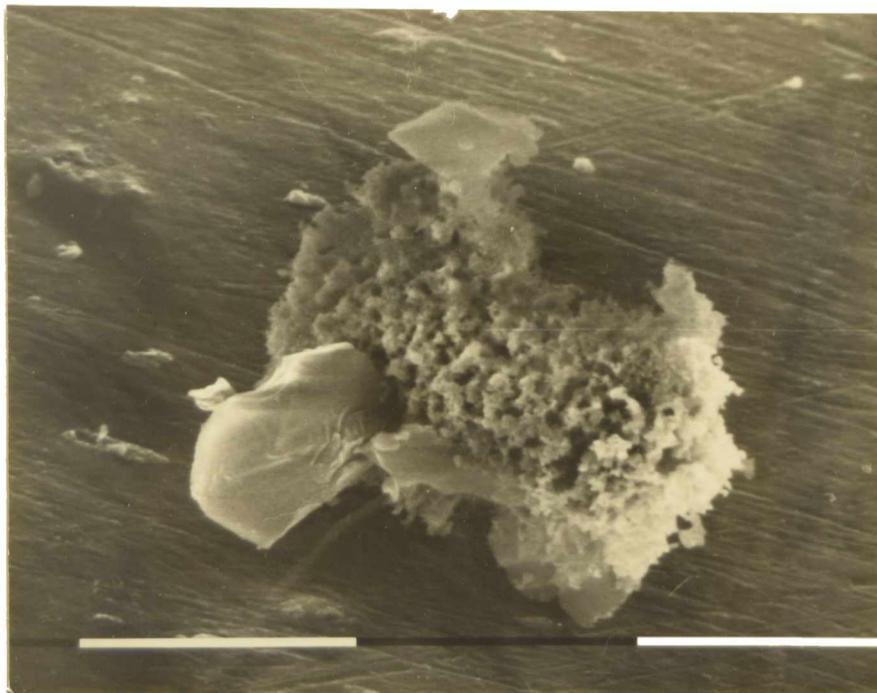


FOTO 3

FOTO 3 (escala 10 μm) : Esta tercer foto expresa aln mejor como

evoluciona la estructura de las partículas de ZrO_2 durante la reacción. El ataque químico ha sido muy severo. Tanto la penetración de las partículas de C como la corrosión por borde de grano han aumentado en una manera notoria.

De estas tres fotos se concluye que las partículas de circonia sufren un ataque químico intenso, que se puede dividir en dos clases. El primero; es ocasionado por la penetración de las partículas de C, el segundo; es la corrosión uniforme sobre toda la partícula, en un ataque químico que parece progresar específicamente por borde de grano.

La penetración de las partículas de circonia depende mucho de los tamaños relativos.

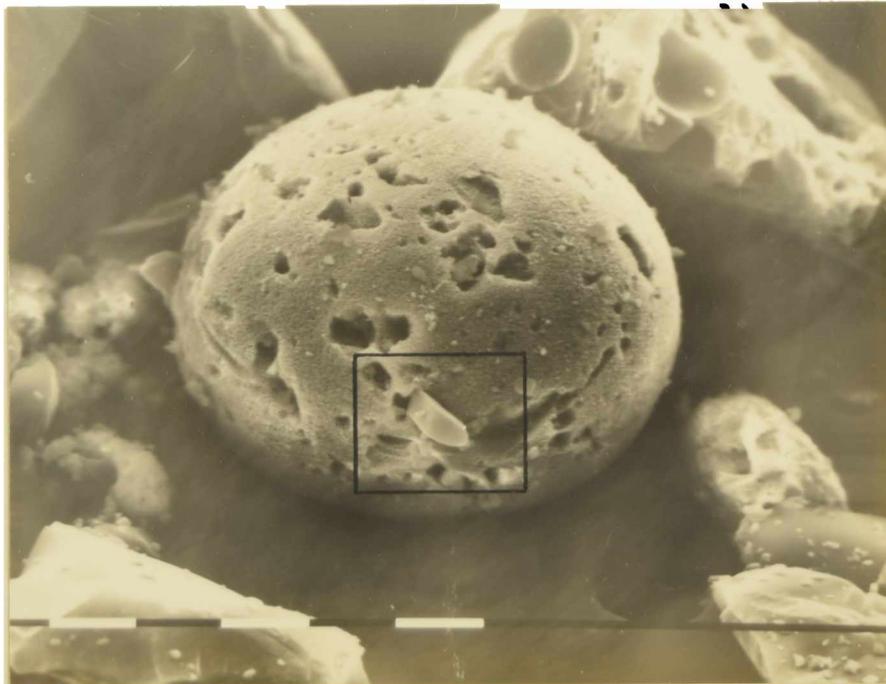


FOTO 4

En la foto 7.4 (escala 10 μm) se puede ver una partícula de circonia con muchos agujeros ocasionados por las partículas de C.

Es importante notar que la zona atacada químicamente (localizada entre el C y el óxido) muestra bordes bastante definidos. Este ataque localizado no es necesariamente ocasionado por contacto físico con el C. Esto se puede ver mucho mejor en las dos fotos siguientes.



FOTO 5

En la foto 7.5 (escala 1 μm) se ha ampliado la zona enmarcada en la foto anterior. Se obtienen importantes conclusiones :

1. Interfase circonia-carbono : La partícula de C que ha penetrado en el óxido no parece haber sufrido ataque químico

(comparar con fotos 7.7 (escala 10 μm) y 7.8 (escala 100 μm) que muestran reacción química del C).

La partícula de C no está en contacto con el óxido, sino que solamente está muy próxima (ver foto 7.6 - escala 1 μm). La cavidad que se ha formado en el óxido es consecuencia de la proximidad de la partícula de C, y no del contacto físico entre ambas.

2. Topografía de la circonia : La ampliación muestra que el resto de la superficie de la circonia ha sido también atacada químicamente. Pero en este caso el ataque químico ha sido uniforme.

El aspecto que presenta la superficie es típico de reacciones químicas sólido-gas que evolucionan por borde grano.

Comparando esta foto con las dos anteriores se puede ver el cambio de la estructura y la forma de las partículas de circonia, a medida que avanza la reacción. Por una parte, la reacción ocurre en la vecindad de las partículas de C, a una distancia no mayor que el micrón (ver foto 7.6), y por otra parte el resto de la superficie del óxido está uniformemente atacada.

Para mostrar más claramente que no es el contacto entre el C y el ZrO_2 el factor que causa el ataque químico localizado se presenta la foto 7.6.

La foto muestra la cavidad que ha originado en la circonia la proximidad de una partícula de C. El espacio libre entre el C y la ZrO_2 es menor que el micrón. (aquí la partícula

de C tampoco muestra señales de reacción química y el aspecto de su topografía es ocasionada por el metalizado).



FOTO 6

Las fotos que se han presentado hasta aquí muestran con fidelidad los cambios que ocurren en la circonia durante la etapa rápida. A continuación veremos los cambios estructurales que ocurren durante la etapa lenta.

7.4.2 Cambios estructurales durante la etapa lenta.

La foto 7.7 muestra un conjunto de partículas de ZrO_2 y C de una muestra (20,5 % p/p) que fue clorada a $840^\circ C$ hasta alcanzar un grado de reacción de 0,20 (masa inicial de la muestra 2,438 mg).

El aspecto de las partículas de circonia no difiere en nada de las que hemos visto en la fig. 3.1 (cap. III). No se observa en ella señales de reacción química.



FOTO 7

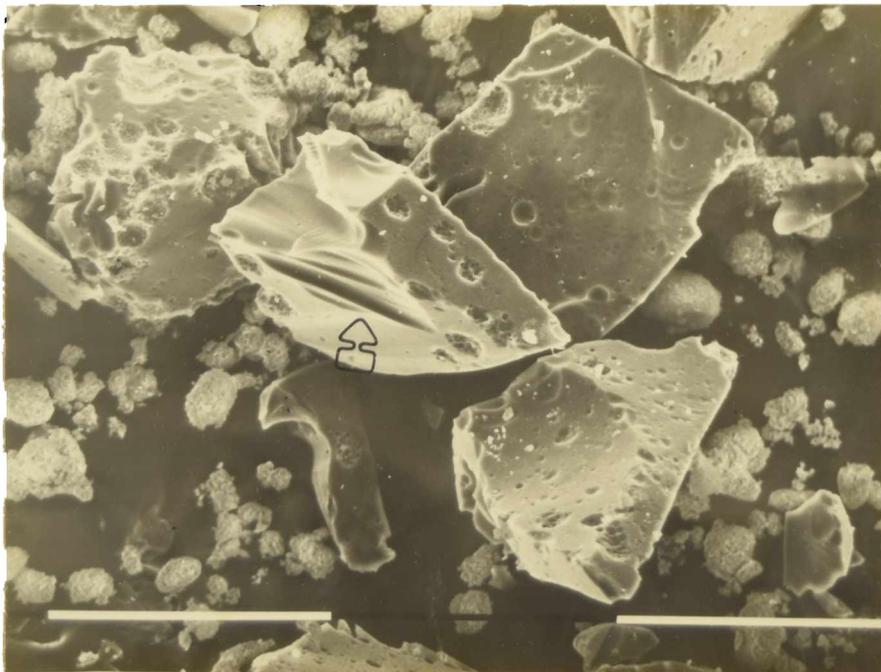


FOTO 8

Las partículas de C tampoco presentan grandes cambios. Pero puede afirmarse que la región de la partícula que señala la flecha se ha originado durante la reacción química. Esa partícula presenta una zona con "grietas".

La conclusión que se obtiene de la observación de esta muestra es que la carbocloración (hasta un grado de reacción de 0,2) no origina cambios significativos en la estructura de las partículas, especialmente en las de circonia. Pero en algunas pocas partículas de C se observa un conjunto de "grietas", como la de la foto, que no estaban presentes en las partículas de C originales.

Para determinar el efecto del grado de reacción sobre los cambios estructurales, se realizó la cloración (a la misma temperatura y presión parcial de Cl_2) de otra muestra $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 20,5 %. El grado de reacción que se alcanzó fue de 0,6.

Ahora sí, al aumentar el grado de cloración, se observa evidencia de cambios estructurales en las partículas de C (ver foto 7.8).

La foto muestra un grupo principal de partículas de C que han experimentado una importante corrosión.

Las partículas de C muestran zonas localizadas de corrosión. Se observan "pozos" o cavidades con bordes bien definidos y zonas en las que no se observa que haya habido reacción química.

La partícula central (en el lugar donde indica la flecha) muestra una especie de "canal" o cavidad alargada que podría ser consecuencia de la ampliación de las grietas mencionadas anteriormente.

El aspecto, forma y tamaño que tienen estos "pozos" parece sugerir que tal vez se originaron a partir de la reacción del C con partículas de circonia que pudieron estar apoyadas en ese lugar.

7.5 DISCUSION DEL MECANISMO DE REACCION DE LA ETAPA RAPIDA.

7.5.1 Atomos de Cloro.

Los resultados indican que el CO, el ZrCl₄ y el O₂ no interfieren con el mecanismo de reacción que domina la etapa rápida.

Al descartar a estas sustancias como posibles especies químicas que pudieran bloquear o reaccionar con los sitios activos, surge inmediatamente la duda sobre un mecanismo por radicales cloro dado por las reacciones (I) y (II).

Tampoco es característico de un efecto catalítico un resultado que hasta ahora se ha omitido discutir y que tan solo se ha señalado en 6.4 y en los comentarios realizados en 6.6.5 sobre la fig. 6.18. Este resultado es que al aumentar la presión parcial de Cl₂ aumenta la magnitud de la etapa rápida.

También indicamos en 7.2.2 que el efecto de la masa no es fácilmente comprensible por un mecanismo por radicales Cl.

Estos resultados pueden entonces indicar que la etapa rápida no está asociada a una actividad catalítica del carbono para la formación de radicales Cl.

7.5.2 Intermediario de reacción : HCl

Para analizar si el HCl puede intervenir en el mecanismo

de reacción de la etapa rápida es conveniente continuar con la línea de discusión desarrollada en 7.2.3.

En esa sección se señaló que el cambio de energía libre es muy positivo y que por lo tanto la reacción es termodinámicamente muy desfavorable. Pero también se indicó que la presión parcial "local" del HCl(g) puede ser elevada.

Por estas razones es importante estimar la presión parcial de HCl(g) en los poros de la muestra.

DIFUSION DEL CLORO

Hemos visto que la etapa rápida está controlada por la difusión del Cl₂ hacia las partículas de C (ver 6.6.5). También la formación de HCl está controlada por el mismo proceso (ver 5.4.5). Por lo tanto para determinar la velocidad de formación del HCl(g) hay que calcular la velocidad de difusión del Cl₂ en los espacios interpartículas.

Aplicando la ley de Fick se puede calcular (en primera aproximación) los moles de cloro que llegan a la superficie de las partículas de C en la unidad de tiempo (dn/dt).

OBSERVACION : La muestra está contenida en un crisol, pero para aplicar estas ecuaciones aproximamos la geometría de la muestra a la de un pequeño cilindro de altura = 0,2 cm y diámetro = 0,4 cm. Estas dimensiones son las que corresponden aproximadamente a 10 mg de muestra.

$$dn/dt = A \cdot D(\text{Cl}_2)_{ef} \cdot (1/1000 \cdot R \cdot T) \cdot dP/dx \quad 7.1$$

donde A (en cm²) es el área transversal de la muestra ; D(Cl₂)_{ef} (en cm²/seg), es el coeficiente de difusión del cloro en los poros de la muestra ; R y T tienen sus significados habituales

($R = 0,082 \text{ l.atm/mol.K}$) y dp/dx (en atm/cm) es el gradiente de presión del Cl_2 en la muestra. El valor de dP/dx se puede aproximar por $\Delta P / \Delta x$.

El cálculo del coeficiente de difusión depende del mecanismo por el que difunde el gas.

La difusión de un gas en un medio poroso, a alta temperatura, cuando la difusión superficial no es significativa [167] y no existen gradientes de presión total, ocurre por dos mecanismos :

a) Difusión ordinaria o difusión normal; b) Difusión Knudsen.

El mecanismo de difusión es función del tamaño de los poros. Cuando el diámetro de los poros es grande en relación al camino libre medio de la molécula considerada, predomina la difusión ordinaria ($D(\text{gas})$). En caso contrario predomina la difusión Knudsen (D_K).

El coeficiente de difusión en un medio poroso está relacionado al coeficiente de difusión que tiene la misma molécula en el seno de la fase gaseosa. La relación es :

$$D = \epsilon \cdot D(p) / \tau \quad 7.2$$

ϵ : fracción de volumen vacía.
 τ : tortuosidad

Esta relación es válida para ambos mecanismos.

El coeficiente de difusión Knudsen viene dado por la expresión [167]:

$$D_K = 9700 \cdot r \cdot (T/M)^{1/2}, \text{ cm}^2/\text{seg} \quad 7.3$$

donde r es el radio del poro (en cm), T es la temperatura (en kelvin) y M es el peso molecular de la especie que difunde.

Para determinar cuál de los dos mecanismos predomina en un medio poroso se puede calcular ambos coeficientes de difusión y comparar sus valores. Si la relación $D(\text{gas})/D_K$ tiene un valor mucho mayor que 1 se está en presencia de una difusión Knudsen, en caso contrario se está en presencia de un proceso de difusión normal. El valor de $D(\text{Cl}_2)$, en la fase gaseosa, ha sido calculado en 5.4.1, utilizando la expresión de Fuller. El valor de $D(\text{Cl}_2)$ a 950°C y una presión parcial de 490 torr es $1,59 \text{ cm}^2/\text{seg}$. Para calcular el valor de $D_K(\text{Cl}_2)$ con la ec. 7.3. es necesario conocer el valor del radio r (el radio del espacio interpartículas). Varios autores [198,199] han considerado que como estimación del espacio interpartículas se puede considerar un valor de r de $1/3$ del tamaño de las partículas que constituyen el polvo. En nuestro caso, la muestra es una mezcla de polvos. Pero podemos considerar, como una aproximación, que el polvo es C puro. En ese caso (ver fig. 5.1) se puede tomar un valor medio de $50 \mu\text{m}$. Entonces el valor de $r = 17 \mu\text{m}$. De la ec. 7.3 se obtiene que $D_K = 68,4 \text{ cm}^2/\text{seg}$. La relación $D(\text{Cl}_2)/D_K(\text{Cl}_2) = 0,023$. Por lo tanto la difusión en los poros es un proceso de difusión normal.

Para calcular el coeficiente de difusión del Cl_2 en los poros es necesario aplicar la ec. 7.2. Se sabe que el valor mínimo de $\epsilon = 0,269$ [167] (calculado para un empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño). La gran mayoría de los diferentes materiales tiene un valor de ϵ entre 0,35 y 0,5. Elegimos entonces un valor medio, esto es $\epsilon = 0,425$. El factor de

tortuosidad puede variar entre 1,5 y 2,0 para partículas que no se han compactado. Por lo tanto tomamos un valor de 1,75.

Aplicando la ec. 7.2 se obtiene que el valor de $D(\text{Cl}_2)_{\text{ef}} = 1,59 \cdot 0,425 / 1,75 \text{ cm}^2/\text{seg} = 0,386 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Con este valor y considerando que la geometría de la muestra en el crisol define una altura de 0,2 cm (esto es $\Delta x = 0,2 \text{ cm}$), y un valor de $A = \pi \cdot (0,2)^2 \text{ cm}^2$ se obtiene que a 950°C (1223 K) :

$$dn/dt = 1,56 \cdot 10^{-6} \text{ moles/seg}$$

(Se ha considerado que ΔP puede ser aproximado por $P(\text{Cl}_2) = 0,645 \text{ atm}$.)

CALCULO DE LA PRESION PARCIAL DEL HCl(g)

EL valor de dn/dt define la velocidad de formación del $\text{HCl}(g)$ (ver 5.4.5). Entonces en un segundo se origina en la muestra $1,56 \cdot 10^{-6}$ moles de $\text{HCl}(g)$ que ocupan el volumen de los espacios interpartículas.

$$\text{Este espacio es de } 0,425 \cdot \pi \cdot (0,2)^2 \cdot 0,2 \cdot \text{cm}^3 = 0,011 \text{ cm}^3.$$

Por lo tanto la presión parcial del $\text{HCl}(g)$ es aproximadamente 14 atm.

$$P(\text{HCl}) = \underline{14 \text{ atm}}$$

Este cálculo, aun cuando es una gruesa aproximación,

muestra que la $P(\text{HCl})$ puede ser muy alta. Claro que este cálculo tiene significado si hay suficiente H como para que reaccione todo el Cl_2 que llega hasta las partículas de C.

En 5.4.5 se indicó que la relación atómica H/C (en carbón obtenido a partir de sacarosa) es de 0,09 a 900°C y de 0,01 a 1500°C . Se puede estimar entonces que el C que hemos utilizado (calentado a 950°C) puede tener un valor medio de 0,5 % p/p. Este valor indica que para 10 mg de una muestra $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (69,1 % p/p) la cantidad de H es de 0,035 mg. Este valor indica que si todo el H reaccionara para formar $\text{HCl}(\text{g})$ se debería obtener $3,5 \cdot 10^{-5}$ moles de $\text{HCl}(\text{g})$ (obsérvese que esta cantidad alcanzaría para clorar aproximadamente el 35 %. Más adelante demostraremos que el $\text{HCl}(\text{g})$ consumido en la formación de ZrCl_4 se puede regenerar en el medio de reacción).

La cantidad de Cl_2 que difunde en la muestra es de $1,6 \cdot 10^{-6}$ moles /seg. Si todo el Cl_2 reaccionara para formar $\text{HCl}(\text{g})$ se tardaría algo más de 10 segundos en consumir todo el H.

A medida que crece la $P(\text{HCl})$ en los poros de la muestra, la difusión de Cl_2 desde el exterior decrece y aumenta la difusión del $\text{HCl}(\text{g})$ hacia el exterior (por el aumento en la presión total) y la formación de $\text{HCl}(\text{g})$ es entonces menor. De todas maneras, es interesante comparar estos cálculos con el tiempo de reacción de la etapa rápida, que es del orden de los 10 a 50 segundos.

Estos cálculos, realizados en base a estimaciones groseras de diferentes parámetros, sirven para mostrar que es aceptable la hipótesis de que la $P(\text{HCl})$ (en los espacios interpartículas) puede ser grande; y que el tiempo de residencia

es del orden del tiempo en que ocurre la etapa rápida.

MECANISMO DE REACCION

El cambio de energía libre a 1223 K, para la reacción :

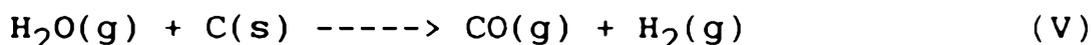


es $\Delta G^\circ = + 44,382 \text{ Kcal/mol}$ (por mol de ZrCl_4). La constante de equilibrio es $K_e = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ atm}^{-1}$.

La presión parcial de ZrCl_4 que puede estar en equilibrio con una $P(\text{HCl}) = 14 \text{ atm}$ es de aproximadamente $0,048 \text{ atm}$.

La presión parcial de ZrCl_4 podría ser más importante si el H_2O se eliminara rápidamente del medio de reacción a medida que se forma.

Se sabe que la reacción :



tiene un ΔG° negativo a temperaturas altas. El cálculo del ΔG° a partir de datos publicados [20] indica que depende de la temperatura según la ecuación :

$$\Delta G^\circ = 32,789 - 3,47 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad \text{Kcal/mol}$$

Esta reacción puede proveer un mecanismo para eliminar el H_2O y desplazar el equilibrio de la (IV) hacia la derecha. No

obstante, se puede pensar que, por ser esta una reacción sólido-gas, la velocidad puede no ser lo suficientemente rápida como para ser relevante; especialmente si se considera que el Cl₂ puede inhibir la reacción (ver cap. IV-efecto del Cl₂ sobre la reacción de Boudouard - sección 4.5.3).

En realidad el H₂O puede ser eliminada en otra reacción posiblemente más rápida, porque es una reacción homogénea. Esta reacción es :



Esta reacción tiene un cambio de energía libre negativo. Utilizando datos publicados obtenemos que el ΔG° , en función de la temperatura, viene dado por :

$$\Delta G^\circ = 29,010 - 3,35 \cdot 10^{-2} T \text{ Kcal/mol}$$

El ΔG° de (VI) es más negativo que el de (V).

Esta reacción es más efectiva para eliminar el H₂O que la reacción 7.V (tiene un ΔG° más negativo) y es también más rápida porque ocurre en un medio homogéneo y porque puede eliminar el H₂O a medida que se forma, en la proximidad de los centros de reacción.

No se ha publicado valores de la Ea y de la constante de velocidad específica de esta reacción.

La reacción inversa a (VI) (aun cuando tampoco se ha publicado datos cinéticos) es muy conocida porque es la base de un importante proceso industrial utilizado para la producción de Cl₂ [200,201]. Este es el Proceso de Deacon.

Este proceso (reemplazado luego por el proceso electrolítico de salmuera) fue muy utilizado en la obtención de Cl₂ a partir de la oxidación de HCl(g). La reacción

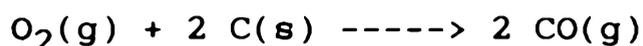
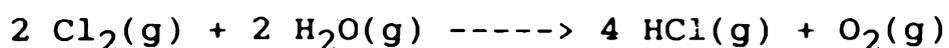
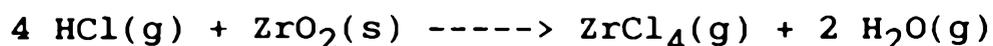


es muy rápida a temperaturas elevadas, a pesar de lo cual el proceso se realizaba entre 430 y 475 °C para obtener un rendimiento óptimo [202]; a temperaturas más altas el equilibrio se desplaza mucho hacia la formación de HCl y O₂. El Proceso de Deacon se ve muy perjudicado si en el medio de reacción existen sustancias oxidables que compiten con el HCl por el oxígeno [202].

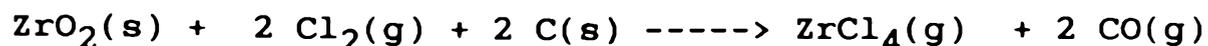
Se ha indicado [203] que si la reacción de Cl₂ con H₂O ocurre a temperaturas mayores que 800°C y en presencia de C, la reacción es extremadamente rápida.

A falta de datos cinéticos, las características mencionadas indican que la reacción (VI) es seguramente muy rápida y completa a temperaturas mayores a 800°C y en presencia de C.

Estas consideraciones nos conducen a proponer la siguiente secuencia de reacciones, que explican, el rol del HCl(g) :



La combinación de las tres reacciones conduce a la ec. química global



que tiene un ΔG° negativo (ver 1.1.3) :

$$\Delta G^\circ = 0,392 - 59,505.T \text{ Kcal/mol}$$

Las reacciones propuestas indican que :

**LA REACCION ENTRE EL HCl Y EL ZrO₂ EN
PRESENCIA DE Cl₂ Y C ES
TERMODINAMICAMENTE POSIBLE Y CONDUCE
A LA FORMACION DE ZrCl₄.**

Este esquema de reacciones es una propuesta totalmente original.

Con estos datos, y por lo tanto una mayor comprensión del posible mecanismo de reacción, se realizó una nueva búsqueda bibliográfica. Se encontraron algunas referencias a resultados encontrados en sistemas similares que pueden ser interpretados en función del rol que desempeña el HCl(g).

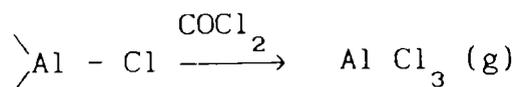
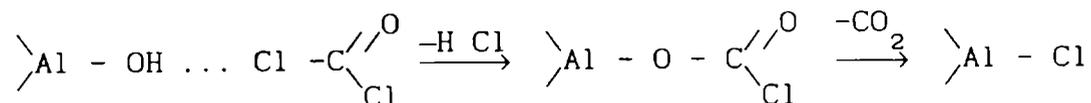
Polinszky y colaboradores [204] realizaron una revisión de los estudios publicados sobre la cloración de minerales de aluminio.

En ese artículo los autores mencionan que el HCl(g) reacciona con Al₂O₃ a 1200°C, pero que el uso simultáneo del

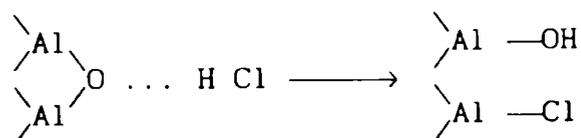
HCl(g) y Cl₂ conduce a una rápida formación del cloruro a una temperatura de 500-600°C. Indican además que no se sabe por qué se acelera la velocidad de cloración del óxido al mezclar el Cl₂ con HCl(g).

Hauthal y otros autores [205] publicaron resultados que muestran que la concentración de oxhidrilos en la superficie de minerales u óxidos de aluminio favorece la formación del cloruro. Estos resultados fueron corroborados recientemente por otros autores [206]. En el artículo de Hauthal se hace también referencia a una patente alemana sobre un proceso industrial para la obtención de cloruro de aluminio por cloración con fosgeno en presencia de HCl.

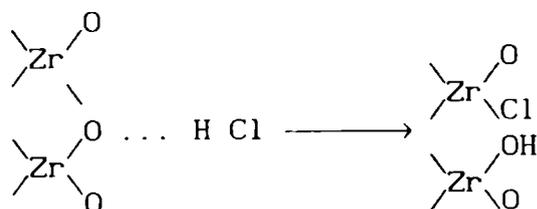
Los autores proponen que el rol del HCl sería generar sitios de reacción. El mecanismo propuesto para la cloración con fosgeno en presencia de HCl es el siguiente :



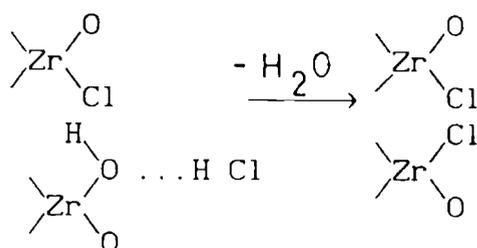
Luego, nuevos OH pueden generarse según :



Tomando estas ideas puede considerarse que el mecanismo de reacción entre el HCl y el ZrO_2 puede comenzar con el ataque químico del HCl sobre los oxígenos superficiales del óxido según:



Para que después una nueva molécula de HCl elimine el OH como H_2O



De este modo se van reemplazando los átomos de oxígeno por átomos de cloro.

A partir de aquí podrían ocurrir diversas etapas elementales de reacción. Desde la formación, en la superficie, de algún cloruro de un estado de oxidación inferior del circonio (ver 1.1.4) o algún oxiclорuro y luego la reacción de este con Cl_2 o nuevamente con $HCl(g)$.

La reacción del $HCl(g)$ según el esquema presentado, debería ocurrir preferentemente en los sitios más reactivos de la circonia, como son los bordes de grano.

Esta conclusión coincide bien con un aspecto de los cambios estructurales observados en la superficie de las

partículas de circonia (ver fotos 7.2 a 7.4).

Ahora bien, el ataque químico localizado en la región próxima a las partículas de C parece indicar que una especie muy reactiva ha reaccionado en esa zona. Una explicación posible para una reacción química localizada es la formación de radicales Cl según la ecuación química (III) (ver 7.2.2) que está asociada a la formación de HCl. Esta hipótesis es más plausible si se considera que los radicales Cl, generados según (III), podrían reaccionar con el óxido únicamente si éste está a una distancia no mayor al camino libre medio de aquéllos. Las fotos muestran que no es necesario el contacto entre las partículas de C y ZrO_2 para que se produzca el ataque químico sobre el óxido, pero que sí lo es su proximidad. La separación que se observa en todas las fotos es inferior al micrón; tal es el camino libre medio de los átomos de Cl a una atmósfera.

Estos resultados parecen sugerir que realmente el mecanismo de la etapa rápida puede ser muy complejo, e involucrar distintos tipos de interacción.

Para completar esta discusión sobre el HCl consideramos a continuación los resultados encontrados en 7.3, a la luz de las ideas aquí presentadas.

Los resultados presentados en el exp. 7.1 son consistentes con el mecanismo propuesto. La etapa rápida es irrecuperable porque se ha agotado el H disponible.

En cambio, los resultados del exp. 7.2 y de los

experimentos con C previamente clorado no tienen una interpretación evidente.

Podemos recordar que la preparación de muestras con C previamente clorado tenía por objetivo utilizar C sin H, y entonces observar si ocurría la etapa rápida.

Se encontró que la etapa rápida, siendo relativamente menos importante, continuaba dominando la reacción en los instantes iniciales.

Estos resultados, aparentemente contradictorios con el mecanismo propuesto, pueden ser explicados considerando que :

El H vuelve a sustituir al Cl durante el calentamiento de las muestras.

Esta es una conclusión que surge de resultados publicados en la literatura.

Se sabe que :

i) La reacción de Cl_2 con H quimisorbido es prácticamente completa y todos los H se sustituyen por átomos de Cl. Pero también, la hidrogenación del C que contiene Cl unido a los átomos de C superficiales es completa, y prácticamente todos los átomos de Cl son nuevamente reemplazados por átomos de H. Estos resultados fueron publicados en un artículo reciente [160]. Los autores realizaron ciclos de cloración-hidrogenación a temperaturas superiores a 773 K. Observaron que después del primer ciclo, el reemplazo de H por Cl y luego de Cl por H tiende a ser completamente reversible. Estos resultados concuerdan con el hecho que el C se utilizó muchas veces como agente catalítico

para la formación de HBr [207] (de lo cual se infiere que el intercambio H-Cl, con formación de HCl, puede llegar a ser también muy rápido en presencia de C).

ii) El vapor de agua que se adsorbe sobre C lo hace siempre en un estado quimisorbido [208] y cuando se desorbe nunca lo hace como H₂O sino como H₂ y CO [208].

Nunca se desorbe el H₂O del carbono como tal, sino como H₂ y CO.

Nuestros resultados (exp. 7.2 y siguientes) se pueden interpretar ahora como se explica a continuación:

Al retirar la muestra de C clorado se adsorbe sobre el mismo algo de humedad del ambiente; pero, lo que es más importante, el ZrO₂ que se utiliza en la preparación de las muestras también contiene H₂O adsorbida en su superficie y además contiene oxhidrilos en su estructura. Este es un hecho bien establecido en la literatura [88]. Mitsuhashi y colaboradores [88] midieron (por RMN) que ZrO₂ de alta pureza contiene hasta un 2 % de OH en su estructura, distribuido preferentemente en su superficie y en los bordes de grano.

Al calentar las mezclas ZrO₂-C, en corriente de Ar, el H₂O que se desprende del ZrO₂ se adsorbe en el C. Al continuar el calentamiento el H₂O se desorbe como H₂ y CO. El H₂ liberado sustituye al Cl unido al C según



De esta manera el C recupera el H en su superficie. Este mecanismo concuerda también con los resultados mencionados en

7.3.3. Allí se indicó que durante el calentamiento de las muestras con C clorado se midió una pérdida de masa superior a la que correspondía únicamente al contenido de humedad. Esta mayor pérdida de masa es probablemente consecuencia del reemplazo de Cl por H.

Con el mismo razonamiento se pueden explicar los resultados del exp. 7.2. Al mezclar el óxido con la muestra residual se introduce también nuevamente H en el C.

El valor de la E_a determinada en 7.3.3. no es claramente comprendido. Pero puede sugerirse una interpretación.

La temperatura, probablemente no afecta tan solo la velocidad de la etapa rápida sino que también cambia la cantidad de H que ha recuperado el C. En efecto, las muestras calentadas a 950°C deben tener una cantidad de H mayor que las calentadas a 800°C porque la reacción (VII) se ha favorecido con el aumento de la temperatura. Entonces, la velocidad de la etapa rápida está fuertemente afectada por el tratamiento térmico, de lo cual se infiere que el valor de la E_a medido es tan solo un valor aparente que tiene en cuenta el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción y sobre la cantidad de H que tiene el C.

La dispersión de los datos (fig. 7.11) es también consecuencia del tratamiento térmico, que afecta el contenido de H de cada muestra.

7.6 CONSIDERACIONES SOBRE LA ETAPA LENTA

La información obtenida en este trabajo es sumamente escasa para discutir el mecanismo de la etapa lenta. Pero, sin

embargo, algo se puede decir.

En el cap. IV mostramos que se originan átomos de Cl. Estos no pueden ser producidos por la reacción (III) porque en su determinación se eliminó previamente el H (ver 4.4.1 y 4.4.5). Estos átomos de Cl se pueden formar por el mecanismo propuesto por Amorebieta y Colussi [144].

En la Primera Parte del cap. VI indicamos que la velocidad de reacción puede seguir un modelo de reacción aplicado a esferas que se disuelven en un medio homogéneo (ver 6.4.2).

Las fotos (ver 7.4) que corresponden a la etapa lenta, no muestran cambios estructurales apreciables en las partículas de ZrO_2 . Parece que la reacción ocurriera fundamentalmente en el exterior de ellas, sin el desarrollo de porosidad.

El interrogante es por qué la reacción procede así, sin dejar cambios estructurales apreciables.

Una posible explicación es que la reacción es tan lenta que el óxido sufre en su superficie la disgregación de los granos (cristalitas) discutida en el cap. III. En otras palabras, el ZrO_2 se disgrega (ver mecanismo en cap. III) en pequeñas cristalitas (1000 Å en promedio) que se separan de las partículas de ZrO_2 y caen sobre las partículas de C, donde se produce la reacción. Este mecanismo podría explicar el ataque químico localizado sobre las partículas de C que deja marcas que son similares en tamaño y forma a las partículas de circonia.

7.7 CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la reacción del HCl con ZrO_2 puede ser posible porque, en presencia de C y Cl_2 , el proceso global

tiene un cambio de energía libre menor que cero. La eliminación del H_2O del medio de reacción es relevante para el progreso de la reacción. El H_2O es eliminada principalmente por el Cl_2 y, en una segunda posibilidad, por el C. El HCl es regenerado en el medio de reacción, por lo cual no es tan importante la cantidad de H que tiene el C como un gran tiempo de residencia del HCl .

TABLA 7.1

T (°C)	$\Delta M / \Delta t$ (mg/seg)	M _i (mg)	α
950	$9,6 \cdot 10^{-2}$	10,220	0,30
900	$6,1 \cdot 10^{-2}$	12,863	0,15
866	$2,9 \cdot 10^{-2}$	9,780	0,09
845	$4,5 \cdot 10^{-3}$	9,261	0,03
830	$3,7 \cdot 10^{-3}$	9,938	0,03
800	$2,0 \cdot 10^{-3}$	9,761	0,01

NOTAS AL CAPITULO VII

NOTA 7.I : Esta es una mezcla cuyo "grado de mezcla" es seguramente muy malo. Pero no es posible realizar una mezcla mejor con tan poca cantidad de muestra (el mezclador es muy grande).

NOTA 7.II: Se intercaló en la línea de gases un balón con ácido fórmico. Desde una ampolla de decantación se dejó gotear ácido sulfúrico concentrado. El CO que se origina por deshidratación del ácido fórmico es arrastrado por una corriente de Ar.

NOTA 7.III : La reacción de O_2 con el C se realizó a $770^\circ C$ y con una baja presión parcial de O_2 para que la velocidad de reacción sea lo suficientemente lenta como para que reaccionen uniformemente todas las partículas de C.

El control de la $P(O_2)$ se realizó con un sistema electroquímico de regulación y control de presión parcial de O_2 existente en la División Fisicoquímica de Materiales.

NOTA 7.IV : Para la preparación de las muestras para microscopía, el polvo (la mezcla ZrO_2-C) es "arrojado" sobre una cinta doble faz (colocada sobre un portamuestras), luego se sopletea con un aerosol, que contiene Freón, para quitar las partículas no adheridas y evitar los aglomerados.

Luego esta muestra es colocada en una metalizadora con la cual se le hace un depósito de oro que evita que las partículas se carguen al recibir el haz de electrones.

La carga eléctrica de las partículas es un efecto totalmente indeseable, que ocasiona pérdida de resolución y que se manifiesta en las fotos como una región brillante. Justamente este efecto se puede ver especialmente en los bordes de las partículas mostradas en fotos 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 y 7.5.

RESUMEN FINAL

Se desarrolló un Sistema Termogravimétrico adecuado para el estudio cinético de la carbocloración de circonia. Se realizó también un cuidadoso análisis de las fuentes de error y se discutió en detalle las calibraciones necesarias para la medición exacta de los cambios de masa.

El estudio de la interacción $\text{Cl}_2\text{-ZrO}_2$ demostró que en presencia de Cl_2 , las partículas de circonia se disgregan en pequeñas cristalitas, de forma de liberar tensiones mecánicas en el material. La relajación de estas tensiones induce la transformación de fase tetragonal a fase monoclinica. Este efecto es más acentuado durante la carbocloración.

Se determinó que durante la interacción $\text{Cl}_2\text{-C}$ se forman radicales Cl en la fase gaseosa y que durante la reacción de carbocloración se libera, además del ZrCl_4 , O_2 , CO y CO_2 . El análisis de los resultados permitió descartar que el CO intervenga en la reacción y que se origine por la reacción de Boudouard, y descartar al fosgeno como intermediario de reacción.

Los espectros de masas pusieron también en evidencia la formación de HCl , que ocurre rápidamente, a medida que el Cl_2 ingresa al reactor.

El HCl se forma por reacción entre el Cl_2 y los H del C , y consume inicialmente el Cl_2 a medida que se pone en contacto con las partículas de C . La reacción está controlada por la difusión del Cl_2 a través de los espacios interpartículas. El HCl se adsorbe en el C . Esta adsorción es función del tiempo de

residencia del HCl, y se favorece notablemente por el aumento en la cantidad de muestra.

Estudiando la variación de la velocidad de reacción en función del porcentaje de C en las muestras, se logró poner en evidencia la existencia de dos mecanismos de reacción totalmente diferentes.

Uno de ellos, que hemos llamado etapa rápida, domina en los instantes iniciales y determina el curso general de la reacción tanto más cuanto mayor es el porcentaje de C en las muestras. Involucra al HCl(g) como intermediario de reacción, y representa un resultado totalmente original.

El otro mecanismo - la etapa lenta - ocurre probablemente a través de radicales Cl.

Etapa Rápida : Se puso en evidencia utilizando muestras con un porcentaje de C de 69,1 % p/p.

Esta etapa está controlada por la difusión del Cl₂ hacia el C. El intermediario de reacción en esta etapa es el HCl(g), que se regenera en el medio de reacción por reacción entre el Cl₂ y el H₂O(g). Al aumentar la cantidad de muestra aumenta también el grado de avance de la etapa rápida porque aumenta el tiempo de residencia del HCl(g) en los espacios interpartículas. En esta etapa puede ocurrir también, en forma simultánea con la formación de HCl(g), la formación de radicales Cl que reaccionan rápidamente con el óxido y conducen a cambios estructurales que se caracterizan por la penetración de partículas de C en las de ZrO₂.

Etapa Lenta : Para 20,5 % p/p se encontró que la velocidad de reacción está bajo control químico en todo el intervalo de temperaturas estudiado. También se observó que el mecanismo de reacción es prácticamente independiente del grado de reacción, con excepción de altas temperaturas y grados de reacción pequeños, menores que 0,1. Se determinó que un modelo sencillo, de partículas esféricas que se disuelven en un medio homogéneo ajusta bien los datos para grados de reacción mayores que 0,3.

La etapa lenta conduce a cambios apreciables en las partículas de C que pueden originarse en aquellas zonas en las que se apoyan las partículas de circonia. En esta etapa la disgregación de circonia puede ser importante y por lo tanto la reacción puede ocurrir entre las pequeñas cristalitas que se han disgregado y las partículas de C.

CONCLUSIONES

El Sistema Termogravimétrico desarrollado en este Trabajo de Tesis ha demostrado ser apto para el estudio de reacciones sólido-gas que transcurren en atmósferas corrosivas. Este sistema no tan solo es capaz de operar con gases corrosivos, sino también ha mostrado que es una potente herramienta en el estudio de reacciones sólido-gas, porque ha permitido poner en evidencia que la reacción de carbocloración de circonia ocurre por dos mecanismos de reacción muy diferentes.

Con este equipo se ha estudiado un sistema de reacción muy complejo y se ha obtenido importantes resultados que permiten una mejor comprensión de las reacciones de carbocloración.

Por otra parte, este estudio deja una importante cantidad de interrogantes, que podrían ser estudiados en futuros trabajos de investigación, como por ejemplo :

1. Estudiar el contenido de H en el C en relación a la etapa rápida, y determinar si la misma se favorece con el aumento del H en la superficie.
2. Determinar si otros óxidos de circonio, que no se disgreguen en atmósfera de Cl_2 , conducen a cambios estructurales en el C similares a los que encontramos aquí.
3. Determinar si la etapa rápida es también observable en

reacciones de carbocloración de diferentes óxidos (TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , etc) o utilizando carbones de distinto origen.

4. Estudiar las características que pueden afectar el tiempo de residencia del HCl en la muestra, como por ejemplo el uso de partículas de C más pequeñas; cambiar el gas inerte, usando He en lugar de Ar; agregado de sustancia inerte; cambios en la geometría del crisol; etc.

BIBLIOGRAFIA

1. W. J. Kroll, *Trans. Electrochem. Soc.*, 73 (1940) 35.
2. D. H. Pehlke, *Unit Processes of Extractive Metallurgy*, American Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1973.
3. Z. Roder, I. Bertóti y T. Székely, *Reactivity of sol.*, 3 (1987) 113.
4. G. Mink, I. Bertóti, I. S. Pap, H. Mohai, T. Székely y T. Duc Vacuum, 37[1/2] (1987) 133.
5. I. Bertóti, I. Pap, A. Tóth, y T. Székely, *Thermochim. Acta*, 44 (1981) 333.
6. J. Basset J, M. V. Mathieu y M. Prettre, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 66 (1969) 611.
7. J. Papa, J. B. Calderon, J. Marchese y J. B. Rivarola, *AIChE J.*, 23[6] (1977) 938.
8. I. Bertóti, I. S. Pap, T. Székely y A. Tóth, *Thermochim. Acta*, 41 (1980) 27.
9. A. Landsberg, C. Hoatson y F. E. Block, *Metall. Trans.*, 3, (1972) 517.
10. Y. K. Rao y B. K. Chadwick, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 97 (1988) C 167.
11. A. Landsberg, *Metall. Trans. B*, 8 (1977) 435.
12. B. Grob y W. Richarz, *Metall. Trans. B*, 15 (1984) 529.
13. M. Soleiman y Y. K. Rao, *Metall. Trans. B*, 18 B, (1987) 459.
14. G. V. Seryakov, S. A. Vaks, N. E. Strashun y Tulyakov, *Zh. Prikl. Khim.*, 43 (1970) 1653.
15. S. L. Stefanyuk y I. S. Morozov, *Zh. Prikl. Khim.*, 38 [4] (1965) 737.
16. I. Barin y W. Schuler, *Metall. Trans. B*, 11B{2}, (1980) 199.
17. W. E. Dunn, *Metall. Trans. B*, 10, (1979) 271.
18. A. Bergholm, *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, 221 (1961) 1121.
19. P. A. Ramachandran and L. K. Doraiswamy, *AIChE J.*, 28 (1982) 881.

20. JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed. Edited by D. R. Stull and H. Prophet. U. S. Department of Commerce, Washington, DC, 1971.
21. I. Bretóti, A. Tóht, T. Skékely y I. S. pap, *Thermochim. Acta*, **44** (1981) 325.
22. I. Bertóti, I. S. Pap, T. Skékely y I. Z. Babievskaya, *J. Therm. Anal.*, **32** (1987) 281.
23. J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 4, Longmans, green and Co., London, 1957.
24. A. W. Struss and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **16** (1970) 1373.
25. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol IX, Mason et Cie, Paris, 1963.
26. H. S. Marek, J. D. Corbett and R. L. Daake, *J. Less Common Metals.*, **89**(1983) 243.
27. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 27, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York.
28. J. Deren and J. Stoch, *J. Catal.*, **18** (1970) 249.
29. J. Szekely, J. W. Evans and H.Y. Sohn, *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, Inc., New York, 1976.
30. P. D. Garn, *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, New York, 1965.
31. W. Wendlandt, Vol. 2, Heyden and Son, London, 1973.
32. A. W. Czanderna y S. P. Wolsky, *Microweighing in Vacuum and Controlled Environments*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
33. L. Cahn y H. R. Schulz, *Vacuum Microbalance Techniques*, Vol. 2, R. F. Walker (Ed.), Plenum Press, New York, 1962.
34. S. J. Rothenberg y Y. S. Cheng, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 1644.
35. D. A. Cadenhead, *Ind. Eng. Chem.*, **61** (1969) 22.
36. R. Cini, *J. Colloid Interface Sci.*, **41** (1972) 287.
37. R. T. Lewis, *Rev. Sci. Instrum.*, **42** (1971) 31.
38. F. S. Freddie y R. E. Payne, *Iron Age*, **174** (1954) 99.
39. H. Craubner, *Rev. Sci. Instrum.*, **57** (1986) 2817.

40. A. Caneiro y M. Chandrasekaran, *Scripta Met.*, **22** (1987) 1797.
41. A. Caneiro, P. Bavdaz, J. Fouletier y J. P. Abriata, *Rev. Sci. Instrum.*, **53** (1982) 1072.
42. J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 2406.
43. J. Blazejowski, *Thermochim. Acta*, **68** (1983) 233.
44. G. M. Rosenblatt, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 1327.
45. S. P. Ray, *Rev. Sci. Instrum.*, **48** (1977) 693.
46. A. Jerez y M. A. Alario, *Thermochim. Acta*, **58** (1982) 333.
47. A. J. Fortini y D. D. Perlmutter, *AIChE J.*, **35** (1989) 1245.
48. E. Gimzewski, *J. Therm. Anal.*, **33** (1988) 159.
49. B. Evans y T. E. White, *Vacuum Microbalance Techniques*, A. W. Czanderna (Ed.), Vol. 6, Plenum Press, New York, 1967, pp. 157-172.
50. W. Kollen y A. W. Czanderna, *Vacuum Microbalance Techniques*, C. H. Massen y H. J. van Beckum (Eds.), Vol. 7, Plenum Press, New York, 1970, pp. 145-160.
51. E. L. Fuller y Jr., P. A. Agron, *Progress in Vacuum Microbalances Techniques*, C. Eyraud y M. Escoubes (Eds.), Vol. 3, Heyden, London 1975, pp. 71-82.
52. J. W. Shurman, C. H. Massen y J. A. Poullis, *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, Th. Gast y E. Robens (Eds.), Vol. 1, Heyden and Son, London, 1972, p. 189.
53. E. Robens, *Vacuum Microbalance Techniques*, A. W. Czanderna (Ed.), Vol. 8, Plenum Press, New York, 1971, p. 73.
54. L. Cahn y H. Schultz, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 1729.
55. B. Jalon, *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, S.C. Bavan, S. J. Gregg y N. D. Parkyins (Eds.), Vol. 2, Heyden and Son, London, 1973.
56. A. Caneiro, Tesis, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 1983.
57. C. Eyraud y R. Goton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **20** (1953) 1009.
58. C. H. Massen, E. Robens, J. A. Poullis y Th. Gast, *Thermichim. Acta*, **103** (1986) 39.
59. J. B. Gayle y C. T. Egger, *Anal. Chem.*, **44** (1972) 421.

60. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **9** (1976) 217.
61. K. N. Ninan y C. G. R. Nair, *Thermochim. Acta*, **30** (1979) 25
62. A. K. Lahiri y H. S. Ray, *Thermochim. Acta*, **55** (1982) 97.
63. P. D. Garn, *Anal. Chem.*, **33** (1961) 1247.
64. R. F. Feldman y V. S. Ramachandran, *Thermochim. Acta*, **2** (1971) 393.
65. F. Paulik y J. Paulik, *Thermochim. Acta*, **100** (1986) 23.
66. C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, **31** (1964) 301.
67. F. Paulik, J. Paulik y L. Erdey, *Talanta*, **13** (1966) 1405.
68. D. M. Pasquevich, *Thermochim. Acta*, aceptado para su publicación.
69. A. W. Coats y J. P. Redfern, *Analyst*, **88** (1963) 906.
70. L. Cahn y N. C. Peterson, *Anal. Chem.*, **39** (1967) 403.
71. J. H. Flynn, *J. Therm. Anal.*, **34** (1988) 906.
72. A. K. Lahiri, *Thermochim. Acta*, **40** (1980) 289.
73. H. Seneira, *Diplome E. A.*, Grenoble, Francia, 1972.
74. W. D. Emmerich y E. Kaisersberger, *J. Therm. Anal.*, **34** (1988) 549.
75. M. J. McNallan y W. W. Liang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981) 302.
76. B. Grob y W. Richarz, *Metall. Trans. B*, **15** (1984) 529.
77. M. K. Soleiman y Y. K. Rao, *metall. Trans. B*, **18** (1987) 459
78. A. G. Merzhanov, V. V. Barzykin, A. S. Shteinberg y V. T. Gontkovskaya, *Thermochim. Acta*, **21** (1977) 301.
79. R. R. A. Abou-Shaaban y A. P. Simonelli, *Thermochim. Acta*, **26** (1978) 67.
80. P. M. Madhusudanan, K. Krishnan y K. N. Ninan, *Thermochim. Acta*, **97** (1986) 189.
81. E. Urbanovici y E. Segal, *Thermochim. Acta* **111** (1987) 335.
82. R. K. Agrawal, *J. Therm. Anal.*, **32** (1987) 149.
83. E. S. Subbarao, H. S. Maiti and K. K. Srivastava, *Phys.*

- Stat. Sol. (A), 21 (1974) 9.
84. G. M. Wolten, J. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) 418.
 85. G. K. Bansal and A. H. Heuer, Acta Metall., 20 (1972) 1281.
 86. G. K. Bansal and A. H. Heuer, Acta Metall., 22 (1974) 409.
 87. J. Livage, K. Doi y C. Mazieres, J. Am. Ceram. Soc., 51 [6] (1968) 349.
 88. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, and U. Tatsuke, J. Am. Ceram. Soc. 57[2] (1974) 97.
 89. E. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., 66[1] (1982) 11.
 90. M. I. Osendi, J. S. Moya, C. J. Serna and J. Soria, J. Am. Ceram. Soc., 68[3] (1985) 135.
 91. E. Crucean and B. Rand, Acta Cryst. 18 (1979) 983.
 92. Y. -C. Zhang, S. Davison, R. Brusasco, Y. -T. Qian, K. Dwight and A. Wold, J. Less. Comm. Metals, 116 (1986) 301.
 93. J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant and L. J. Porter, Trans. J. Ceram. Soc., 71[1] (1972) 25.
 94. I. A. El-Shanshoury, V. A. Rudenko and I. A. Ibrahim, J. Am. Ceram. Soc., 53[5] (1970) 264.
 95. Y. Suyama, T. Mizobe and A. Kato, Ceram. Int., 3[4] (1977) 141.
 96. D. K. Smith and C. F. Cline, J. Amer. Ceram. Soc. 45[5] (1962) 249.
 97. A. H. Heuer and M. Ruhle, Acta Metall., 33[12] (1985) 2101.
 98. A. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) 642.
 99. N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 61 (1978) 85.
 100. M. Ruhle, E. Bischoff and N. Claussen, Solid ----> Solid Phase Transformations. Proceedings of An International Conference on. Ed. by H. I. Aaranson, The Metallurgical Society of Aime, 1982.
 101. A. G. Evans and A. H. Heuler, J. Am. Ceram. Soc., 63[5-6] (1980) 241.
 102. I. W. Chen and Y. -H. Chiao, Acta Metall., 31[10] (1983) 1627.

103. E. P. Butler, *Mat. Sci. Tech.*, 1 (1985) 417.
104. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, E. Fine, M. Meshi y C. M. Wayman (Eds), Academic Press, New York, 1978.
105. *International Conference on Martensitic Transformation*, L de Laey y M. Chandrasekaran (Eds.), *J. de Physique*, supl. 12, Leuven, Bélgica, 1982.
106. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69[4] (1965) 1238.
107. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 82[2] (1978) 218.
108. A. Krauth and H. Meyer, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 42[3] (1965) 61.
109. K. S. Madisyani, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* 48[7] (1965) 372.
110. Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[3] (1983) 196.
111. Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62[9-10] (1979) 527.
112. H. Nishizawa, N. Yamasaki and K. Matsouka, *J. Am. Ceram. Soc.* 65[7] (1982) 343.
113. A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 3[1] (1964) 146.
114. E. D. Whitney, *Trans. Faraday. Soc.*, 61[9] (1965) 1991.
115. K. S. Madisyani, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 286.
116. H. P. Klug y L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, Cap. 9.
117. P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 2 98 (1918).
118. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 67[6] (1984) C-119.
119. R. Wasilewski, *Met. Trans. A.* 6[A] (1975) 1405.
120. A. P. Chupakhin, A. A. Saidel'Nikov y V.V. Boldyrev, *React Solids.*, 3 (1987) 1.
121. V. D. Krstic, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 259.
122. W. R. Buessemy y F. F. Lange, *Interceram.*, 15 (1966) 229.
123. R. W. Rice y R. C. Pohanka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 559.

124. J. A. A. Da Jornada, G. J. Piermarini y S. Block, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 628.
125. M. J. Readey y D. W. Readey, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 580.
126. S. M. Wiederhorn, E. R. Fuller y R. Thomson, Met. Sci., 14 (1980) 450.
127. J. M. West, Met. Sci., 14 (1980) 534.
128. G. R. White, S. W. Freiman y A. M. Wilson, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 2193.
129. J. P. Hirth y J. R. Rice, Metal. Trans. A, 11 (1980) 1501.
130. J. L. Spino, Tesis, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Comahue, 1988.
131. E. Orowan, Nature, 154 (1944) 341.
132. N. J. Petch, Philos. Mag., 1 (1956) 331.
133. F. R. L. Schoening, J. Appl. Phys., 31 (1960) 1779.
134. D. Hardie y N. J. Petch, Proc. Br. Ceram. Soc., 5 (1965) 85.
135. T. A. Michalske y S. W. Freiman, J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 284.
136. T. A. Michalske, B. C. Bunker y S. W. Freiman, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) 721.
137. E. D. Whitney, J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 612.
138. B. K. Chadwick y Y. K. Rao, Trans. Instr. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process. Extr. Metall), 97 (1988) C 143.
139. W. E. Dunn, Metall. Trans. B, 10, (1979) 271.
140. Y. K. Rao y B. K. Chadwick, Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 97 (1988) C 167.
141. M. Soleiman y Y. K. Rao, Metall. Trans. B, 18 B, (1987) 459.
142. W. L. Fite, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 16 (1975) 109
143. V. T. Amorebieta y A. J. Colussi, J. Phys. Chem., 86 (1982) 2760.
144. V. T. Amorebieta A. J. y Colussi, Int. J. Chem. Kinet.,

17 (1985) 849.

145. I. Barin y W. Schuler, *Metall. Trans. B*, 11B{2}, (1980) 199
146. R. C. Asher y T. B. A. Kirstein, *J.Nuc. Mat.*, 25 (1968) 344
147. Hedden K. and Wicke E., *Proceedings of the Third Conference of Carbon, 1957*, Pergamon Press, Oxford, England, 1959, pp 249-56.
148. P. L. Walker Jr, M. Shelef y R. A. Anderson, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 4. P. L. Walker Jr, Marcel Dekker, Inc, New York. (1968).
149. H. P. Boehm, U. Hofmann and A. Clauss., pp 241-247 in *Proceedings of the Third Conference on Carbon*, University of Bufalo, Symposium Publications Division Pergamon Press, New York, 1958.
150. G. V. Seryakov, S. A. Vaks, N. E. Strashun y Tulyakov, *Zh. Prikl. Khim.*, 43 (1970) 1653.
151. R. Phillips, F. J. Vastola y P. L. Walker Jr., *Carbon*, 8 (1970) 408.
152. D. R. Olander, W. Siekhaus, R. Jones y J. A Schwarz, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 408.
153. H. M. Frey, *Proc. R. Soc.*, [A], 228 (1955) 510.
154. P. L. Walker Jr., F. Rusinnko Jr. y L. G. Austin, *Adv.Catal.*, 11 (1959) 134.
155. W. K. Lewis, E.R. Gilliland and R. R. Paxton, *Ind. Eng. Chem.*, 46 (1954) 1327.
156. R. C. Bansal, F. J. Vastola y P. L. Walker Jr., *Carbon*, 9 (1970) 185.
157. B. R. Puri, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 6, P. L. Walker, Jr (Ed.), Marcel Dekke, Inc New York, 1970.
158. W. Rybak, *Fuel procc. Techonol.*, 19 (1988) 107.
159. B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann y G. A. Somorjai, *J. Phys., Chem.*, 92 (1988) 5744.
160. H. Tobias y A. Soffer, *Carbon*, 23 (1985) 281.
161. G. Wedler, *Chemisorption : An Experimental Approach*, Butterworth and Co., London, 1976.
162. A. W. Adamson, *Phisycal Chemistry of Surfaces*, tercera edición, John Wiley ans Sons, New York, 1976.

163. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York.
164. H. Marsh, *Carbon*, 25 (1987) 49.
165. S. Sircar, *Carbon*, 25 (1987) 39.
166. E. J. Nemeth and E. B. Stuart, *AIChE J.*, 16 (1970) 999.
167. G. H. Geiger y D. R. Poirier, *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1973..
168. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1954.
169. E. N. Fuller, P. D. Schettler, y J. C. Giddings, *Indust. and Eng. Chem.*, 58 (1966) 19.
170. R. He, M. Rohner y W. Richarz, *thermochim. Acta*, 102 (1986) 349.
171. C. Aharoni, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1, 1 (1984).
172. Y. A. Guerasimov, V. Creving, E. Eriomin, A. Kiseliov, V. Lebedev, G. Panchenkov y A. Shliguin, *Curso de Química General*, traducción de G. E. Guerrero, Mir, Moscu, 1977.
173. H. Tobias and A. Soffer, *Carbon*, 23 (1985) 291.
174. R. T.Meyer, A. W. Lynch, J. H. Freese, M. C. Smith and R. J. Imprescia, *Carbon*, 11 (1973) 291.
175. S. S. Barton and B. H. Harrison, *Carbon*, 13 (1975) 47.
176. J. N. Rouzaud and A. Oberlin, *Carbon*, 27 (1989) 517.
177. A. W. Czanderna and R. Vasofsky, *Progr. Surf. Sci.*, 9 (1979) 45.
178. J. Koresh and A. Soffer, *J. C. S. Faraday I*, 76 (1980) 2472
179. J. Koresh and A. Soffer, *J. C. S. Faraday I*, 76 (1980) 2457.
180. Y. K. Rao, *Chem. Engng. Sci.*, 29 (1974) 1435.
181. P.K. Gallagher and D. W. Johnson Jr., *Thermochim. Acta* 6 (1973) 67.
182. R. H. Tien and E. T. Turkdogan, *Metall. Trans. B*, 8 (1977) 305.
183. A.Lansberg y R. D. Wilson, *Metall. Trans. B*, 15 (1984) 695.

184. K. Hedden y E. Wicke, *Proceedings of the Third Conference on Carbon, University of Buffalo, Symposium Publications Division Pergamon Press, New York, (1958), p. 249.*
185. A. Tóht, I. Bértoti y T. Székely, *Thermochim. Acta*, 52 (1982) 211.
186. H. H. Hausner y J. K. Beddow, *Source Book on Powder Metallurgy, American Society for Metals. S. Bradbury, Ohio (1979).*
187. S. Basan y O. Guven, *Thermochim. Acta*, 106 (1986) 169, ref 8.
188. S. W. Benson y D. M. Goldon, *Physical Chemistry, vol. 7, H. Eyring, D. Henderson y W. Jost (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1975, cap. 2.*
189. G. Várhegyi, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 201.
190. H. R. Oswald y A. Reller, *J. Therm. Anal.*, 33 (1988) 67.
191. C. Nuñez y F. Espiell, *Chem. Eng. Sci.*, 41 (1986) 2075.
192. D. M. Pasquevich, F. Lovey y A. Caneiro, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1664.
193. J. E. Marra, E. R. Kreidler, N. S. Jacobson y D. S. Fox, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 1067.
194. J. Biswas, G. M. Bickle, P. G. Gray, D. D. Do y J. Barbier, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 30 (1988) 161.
195. S. P. S. Andrew, *Chem. Eng. Sci.*, 36 (1978) 1431.
196. C. H. Bartholomew, *Chem. Eng.*, 91 (1984) 96.
197. B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carraza, H. Heinemann y G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 5744.
198. Y. K. Rao y B. P. Jalan, *Metall. Trans.*, 3 (1972) 2465.
199. C.C. Harris y H. G. Smith, *Second Symposium on Coal Preparation, 1957, papaer 3 y 9.*
200. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol XVI, Mason et Cie, Paris, 1963, p. 173.*
201. J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 2, Longmans, green and Co., London, 1957, p. 161.*
202. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, p.334.*

203. H. D. Gibbs, *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 538.
204. K. Polinszky, A. Ujhidy y J. Szépvölgy, *Hung. J. Ind. Chem.*, 5 (1977) 97.
205. T. Hauthal, I. S. Pap, G. Blumenthal, I. Bertóti, G. Mink y T. Székely, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 269.
206. I. S. Pap, G. mink, I. Bertóti, B. Zelei y T. Székely, *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 205.
207. H. P. Boehm, U. Hofmann y A. Clauss, *Proceedings of the Third Conference on Carbon, University of Bufalo, Symposium Publications Division Pergamon Press, New York, (1958), pp 241-247.*
208. M. L. Studebaker, *Proceedings of the Third Conference on Carbon, University of Bufalo, Symposium Publications Division Pergamon Press, New York, (1958), p. 289.*

FE DE ERRATAS

Página	Donde dice.	Debe decir.
70	$\sigma = (2.\gamma.\lambda) / (\pi.c)$	$\sigma^2 = (2.\gamma.\lambda) / (\pi.c)$
72	$\Delta G^{\circ} = 0,262 \text{ Kcal/mol}$ $\Delta G^{\circ} = 0,638 \text{ Kcal/mol}$	$\Delta G^{\circ} = - 0,262 \text{ Kcal/mol}$ $\Delta G^{\circ} = - 0,638 \text{ Kcal/mol}$
Tabla 5.3	$\Delta S^{\circ} (\text{Kcal/mol K})$ b -24,1 -7,2 +34,4	$\Delta S^{\circ} (\text{Kcal/mol k}).10^3$ b -24,1 -7,2 -18,3
164 (Figura 6.2)	EXP. 6.1 EXP. 6.2 EXP. 6.3 EXP. 6.4	EXP. 6.1 ————— EXP. 6.2 - - - - - EXP. 6.3 -x-x-x- EXP. 6.4 - - - - -
165	"...en esta tabla m_{O} representa..."	"...en esta tabla Δm_{O} representa..."
173	"...el valor de para el cual..." "...(para un valor de constante)..."	"...el valor de α para el cual..." "...(para un valor de α constante)..."
178	"... m_{O} es la masa inicial y la densidad..."	"... m_{O} es la masa inicial y δ_{S} la densidad..."
Tabla 6.2	$m_{\text{O}} (\text{mg})$ $m_{\text{O}} (\text{mg})$	$m_{\text{O}} (\text{mg})$ $\Delta m_{\text{O}} (\text{mg})$