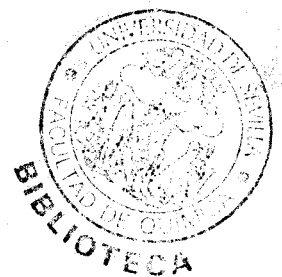


UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Alfonsa de la Torre



ANALISIS TEORICO Y DESARROLLO DE INSTRUMENTACION PARA APLICAR LA
NUEVA TECNICA DE ANALISIS TERMICO A VELOCIDAD DE REACCION
CONSTANTE (ATVC) AL ANALISIS CINETICO DE REACCIONES EN ESTADO
SOLIDO Y A LA SINTESIS DE MATERIALES CERAMICOS



Francisco José Gotor Martínez

FRANCISCO JOSE GOTOR MARTÍNEZ

NOVIEMBRE 1991

ANALISIS TEORICO Y DESARROLLO DE INSTRUMENTACION PARA APLICAR LA
NUEVA TECNICA DE ANALISIS TERMICO A VELOCIDAD DE REACCION
CONSTANTE (ATVC) AL ANALISIS CINETICO DE REACCIONES EN ESTADO
SOLIDO Y A LA SINTESIS DE MATERIALES CERAMICOS

por

Francisco José Gotor Martínez

X
503

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química.

Sevilla, Noviembre de 1991.



F^{co} José Gotor.

Fdo.: Francisco José Gotor Martínez

Los Directores:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "José Manuel Criado Luque".

Fdo.: José Manuel Criado Luque
Profesor de Investigación
del C.S.I.C.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Andrés Ortega Romero".

Fdo.: Andrés Ortega Romero
Profesor Titular de Química
Inorgánica

INDICE

1. INTRODUCCION.....	1
2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	6
2.1. Materiales.....	7
2.2. Métodos experimentales.....	8
2.2.1. Síntesis del oxalato de titanil bario hidratado (BTO).....	8
2.2.2. Síntesis de siderita (FeCO_3).....	9
2.2.3. Análisis termogravimétrico.....	9
2.2.3.1. Método del tiempo reducido.....	10
2.2.3.2. Método "lnln".....	14
2.2.4. Difracción de rayos X de polvo.....	16
2.2.4.1. Método de Rietveld.....	18
2.2.4.2. Medida del tamaño de partículas y de la concentración de microtensiones.....	21
2.2.4.2.a. Ecuación de Willianson y Hall. Ecuación de Scherrer.....	22
2.2.4.2.b. Método de la varianza.....	24
2.2.4.2.c. Análisis de Fourier.....	30
2.2.5. Difracción de rayos X de monocristal.....	36
2.2.6. Isotermas de adsorción-desorción.....	37
2.2.7. Medida de la superficie específica.....	37
2.2.8. Medidas calorimétricas.....	38
2.2.9. Medidas dieléctricas.....	38
2.2.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	39
2.2.11. Medidas dilatométricas.....	39
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	40
3.1 Expresión de la velocidad de reacción.....	42
3.2 Métodos isotermos.....	46

3.2.1. Limitaciones del método isoterma.....	48
3.2.2. Correlaciones lineales de las funciones $g(\alpha)$	48
3.3. Métodos no isoterms o dinámicos.....	53
3.3.1. Programas de calentamiento.....	55
3.3.2. Métodos integrales.....	56
3.3.2.1. Integración de la ecuación de Arrhenius.....	57
a. Programa hiperbólico de calentamiento.....	57
b. Programa logarítmico de calentamiento.....	58
c. Programa lineal de calentamiento.....	60
d. Programa exponencial de calentamiento.....	67
e. Otros programas de calentamiento.....	68
3.3.2.2. Aproximaciones de la integral de Arrhenius para programas lineales de calentamiento.....	70
a. Métodos basados en la simplificación del desarrollo en serie de la función $p(x)$	71
b. Métodos que implican la transformación de la función de Arrhenius en otras aproximaciones con integral exacta.....	72
c. Métodos basados en el análisis de correlaciones lineales entre la función $\ln p(x)$ y el inverso de la temperatura.....	73
3.3.2.3. Errores cometidos en las aproximaciones de la integral de Arrhenius en programa lineal de calentamiento.....	73
3.3.3. Métodos diferenciales.....	77
3.3.3.1. Método de Sharp.....	77
3.3.3.2. Método de Piloyan.....	77
3.3.4. Métodos diferencial-diferencial.....	79

3.3.4.1. Método de Freeman y Carroll.....	79
3.3.5. Discriminación del mecanismo real de una reacción a partir de una sola curva termogravimétrica.....	81
3.3.5.1. Método integral.....	83
3.3.5.2. Método diferencial.....	86
3.3.5.3. Método de Freeman y Carroll.....	90
3.3.6. Métodos basados en el estudio de diagramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento: Método de Kissinger.....	93
3.3.6.1. Cálculo de la energía de activación a partir de la condición de máximo de una curva DTG.....	93
3.3.6.2. Determinación del mecanismo de una reacción a partir del índice de forma de una curva DTG.....	101
a. Programa lineal de calentamiento.....	101
i. Reacciones de orden n.....	101
ii. Mecanismos Avrami-Erofeev.....	104
iii. Mecanismos de difusión.....	108
b. Programas hiperbólico y logarítmico de calentamiento.....	112
3.4. Influencias de las condiciones experimentales en los métodos convencionales de análisis.....	115
3.5. Análisis Térmico a Velocidad de Reacción Constante (ATVC).....	120
3.5.1. Aplicación cinética de la técnica de ATVC.....	127
3.5.1.1. Correlaciones lineales de las funciones $\ln 1/f(\alpha)$	128
3.5.1.2. Análisis de las formas de las curvas T- α obtenidas por ATVC.....	133

3.5.1.3. Determinación correcta de los parámetros cinéticos de una reacción en estado sólido.....	146
a. Comparación TG-ATVC.....	146
b. A partir de varias curvas de ATVC.....	147
c. ATVC cíclico.....	148
3.5.1.4. Poder de resolución de la técnica de ATVC.....	151
3.6. Desarrollo de un sistema termogravimétrico controlado por ATVC.....	165
3.6.1. Descomposición del CaC_2O_4 tomada como ejemplo del funcionamiento del sistema desarrollado.....	170
3.7. Aplicación del sistema de ATVC desarrollado a estudios cinéticos.....	176
3.7.1. Estudio cinético de la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	176
3.7.2. Estudio cinético de la descomposición térmica de la smithsonita (ZnCO_3).....	181
3.7.3. Estudio cinético de las descomposiciones térmicas de la siderita mineral y sintética.....	197
3.8. Desarrollo de un equipo de ATVC que pueda ser utilizado con fines cinéticos y sintéticos.....	209
3.8.1. Componentes del sistema.....	212
3.8.2. Ejemplo de una experiencia.....	216
3.9. Aplicaciones del sistema desarrollado al estudio de la cinética de reacciones de descomposición térmica de sólidos.....	220
3.9.1. Descomposición térmica del MgCO_3	220
3.9.2. Descomposición térmica del SrCO_3	221
3.10. Síntesis y caracterización de cerámicas de BaTiO_3	228

3.10.1. Estructura cristalina.....	228
3.10.2. Propiedades dieléctricas.....	231
3.10.3. Características microestructurales de las cerámicas de BaTiO ₃	235
3.10.4. Métodos de síntesis del BaTiO ₃	237
3.10.4.1. Por reacción en estado sólido.....	237
3.10.4.2. Síntesis química por vía húmeda.....	238
3.10.5. Síntesis y caracterización del precursor oxalato de titanil bario hidratado Ba(TiO)(C ₂ O ₄) ₂ ·4.5H ₂ O.....	241
3.10.5.1. Análisis del diagrama de difracción de rayos X del oxalato de titanil bario hidratado (BTO).....	242
3.10.5.2. Estructura cristalina del oxalato de titanil bario hidratado.....	248
3.10.6. Obtención del BaTiO ₃ por pirólisis del BTO.....	262
3.10.6.1. Influencia de la velocidad de reacción y de la presión parcial en la obtención del BaTiO ₃	262
3.10.6.2. Análisis estructural de las muestras de BaTiO ₃	266
3.10.6.2.1. Método de Rietveld.....	267
3.10.6.2.2. Análisis del perfil de la línea 200.....	268
3.10.7. Estudio microestructural mediante el análisis de Fourier de dos muestras con estructura cúbica.....	277
3.10.8. Influencia del tamaño del dominio coherente de difracción en la estructura cristalina.....	285
3.10.9. Influencia de la temperatura en el tamaño del dominio coherente de difracción, la tetragonalidad y las propiedades dieléctricas del BaTiO ₃	287

3.10.10. Relación entre la entalpía de reacción de la transformación ferroeléctrica-paraeléctrica y la tetragonalidad de la muestra.....	293
3.10.11. Influencia de las características iniciales del polvo de BaTiO ₃ en las propiedades eléctricas de las cerámicas.....	298
3.10.12. Comportamiento ante la sinterización de algunas muestras de BaTiO ₃	302
4. CONCLUSIONES.....	308
5. BIBLIOGRAFIA.....	315

1. INTRODUCCION

Los estudios relativos al empleo de métodos no-isotermos de análisis cinético de reacciones en estado sólido han experimentado un notable auge desde su iniciación a mediados del presente siglo. En nuestro Departamento se ha llevado a cabo durante los últimos años un estudio crítico del poder de discriminación de estos métodos para establecer el modelo cinético correcto obedecido por la reacción (180-182). Una revisión crítica de este campo se lleva a cabo en esta memoria.

Conviene señalar que los métodos no-isotermos convencionales implican programar la temperatura de la reacción de modo que este parámetro varíe con el tiempo de acuerdo con una función predefinida por el usuario. Paulik (81) y Rouquerol (82) han desarrollado independientemente un método de control de la temperatura de reacción que implica variar este parámetro de modo que la velocidad de reacción se mantenga constante en un valor definido por el usuario. El equipo desarrollado por Paulik está constituido por una electrobalanza dotada de unidad derivativa para medir simultáneamente tanto la variación de masa como la velocidad de cambio de peso, dw/dt . El control de temperatura se realiza conectando la salida analógica de la unidad derivativa a una interfase que controla la temperatura del horno de modo que dw/dt se mantenga constante en un valor seleccionado.

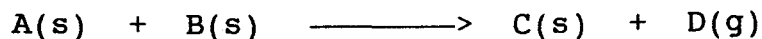
El diseño de Rouquerol (85) implica utilizar un sistema de vacío. El control de temperatura de la muestra se realiza mediante una interfase que mantiene constante la señal analógica

recibida de un medidor pirani o penning en un valor preestablecido por el usuario.

Paulik propuso el nombre de Análisis Térmico "quasi-isotermo" para designar a este método, mientras que Rouquerol acuñó los términos Análisis Térmico Inverso o bien Análisis Térmico a Velocidad de Reacción Constante (ATVC), siendo esta última denominación la finalmente aprobada por el Comité de Nomenclatura del Comité Internacional de Análisis Térmico (ICTA).

Se ha indicado en diversas publicaciones (83-84) que el método de ATVC posee un poder de resolución mayor para discriminar procesos que solapan que los métodos convencionales de análisis, por lo que permiten potenciar considerablemente las posibilidades de los métodos termogravimétricos de análisis químico. Por otra parte, se ha señalado que la aplicación de este método permite obtener sólidos de microestructura homogénea de bajo tamaño de partículas. Así, se ha demostrado (118) que se puede obtener Al_2O_3 de superficie específica controlada entre 40 y $450 \text{ m}^2/\text{g}$, por descomposición térmica en vacío de la gibsita, dependiendo de la velocidad de descomposición seleccionada. Se ha señalado igualmente (123) que la utilización del ATVC permite obtener CeO_2 con superficie específica muy superior a la obtenida por descomposición del correspondiente hidróxido por métodos convencionales.

Uno de los objetivos del presente trabajo es el diseño y construcción de equipos que permitan emplear el método de ATVC en vacío en la síntesis de materiales obtenidos por el método cerámico a través de reacciones del tipo:



o bien por descomposición térmica de precursores obtenidos por el método sol-gel.

El BaTiO₃ (BT) es un compuesto perteneciente a la familia de relajadores ferroeléctricos de composición ABO₃ con estructura perovskita, ampliamente utilizados en la manufactura de condensadores en multicapas. La estabilidad de esta fase (183) aumenta al hacerlo la contribución del enlace iónico y al hacerse más elevado el factor de tolerancia de Golschmidt, t , descrito por la ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_A)}$$

siendo r_A y r_B los radios de los cationes A y B, respectivamente, y r_O el radio iónico del oxígeno.

La capacitancia de los relajadores ferroeléctricos aumenta al hacerlo la temperatura, hasta alcanzar un valor máximo a la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, que en el caso del BaTiO₃ está relacionado con un cambio de fase tetragonal-cúbica que tiene lugar en el entorno de 125°C. Se ha indicado que una aproximación de la misma a temperatura ambiente permitiría aumentar la capacitancia de estos materiales. En publicaciones anteriores (178,184) se ha puesto de manifiesto que la estabilidad relativa de las fases polimórficas de un material depende considerablemente del tamaño de partículas y de las microtensiones generadas por tratamiento mecánico. En consecuencia, el desarrollo de métodos de síntesis que permitan

contolar el tamaño de partículas del BaTiO₃ es de sumo interés. La utilización del método de ATVC con este propósito es uno de los objetivos abordados en la presente memoria.

Por último, es preciso señalar que no se han descrito en la bibliografía métodos de análisis cinético de datos de conversión en función de la temperatura obtenidos por el método de ATVC. Un estudio teórico dirigido a desarrollar ecuaciones cinéticas aplicables al análisis de datos obtenidos por el método mencionado, así como la comprobación experimental de los mismos es, por consiguiente de interés.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1) Materiales.

En la parte experimental se han utilizado los siguientes materiales:

Ca(C₂O₄)₂ D'Hemio r.a.

SrCO₃ D'Hemio r.a.

Magnesita (MgCO₃), suministrada por Magnesitas Navarras S.A.. El análisis químico da el siguiente resultado: MgO 45.35%, SiO₂ 1.73%, Fe₂O₃ 1.12%, CaO 0.98%, Al₂O₃ 0.32%. Pérdida por calcinación: 50.5%.

Smithsonita (ZnCO₃), suministrado por E. Kucera S.A. (Barcelona). El análisis químico da el siguiente resultado: ZnO 57.60%, Fe₂O₃ 1.81%, Na₂O 3.56%, MgO 0.31%, CaO 0.19%, SiO₂ 1.20%, otros óxidos 0.22%. Pérdida por calcinación: 35.12%.

Siderita, procedente de las minas de Calas (Huelva). El análisis químico da el siguiente resultado: Fe₂O₃ 44.57%, MgO 10.84%, Mn₂O₃ 3.74%, CaO 1.09%, SiO₂ 4.95%, Al₂O₃ 0.07%, SO₃ 0.36%, otros óxidos 0.35%. Pérdida por calcinación 34.03%.

FeSO₄·7H₂O Merck r.a.

NaHCO₃ Merck r.a.

Ni(NO₃)₂·6H₂O Panreac r.a.

BaCl₂·2H₂O Merck r.a.

TiCl₄ Aldrich r.a.

C₂H₂O₄·2H₂O Merck r.a.

2.2) Métodos experimentales.

2.2.1) Síntesis del oxalato de titanil bario hidratado (BTO).

La síntesis del oxalato titanil bario hidratado se ha llevado a cabo por el método original descrito por Clabaugh et al (1). Dicho método se describe a continuación.

A un volumen de agua destilada de 100-150 ml enfriada en baño de hielo, se le adicionan 100 ml de TiCl_4 gota a gota con agitación para evitar la hidrólisis del titanio. Se diluye la disolución hasta 500 ml y se determina el contenido en titanio. Una vez conocida la cantidad de Ti^{4+} , se disuelven 165 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1600 ml de agua destilada, y se le añade un volumen de la disolución de TiCl_4 que contenga exactamente 32 g de Ti ($\approx 400\text{ml}$). Durante la mezcla se debe agitar continuamente, y la temperatura debe mantenerse por debajo de 30°C .

A continuación, se disuelven 185 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1000ml de agua destilada. La disolución se calienta a 80°C y se le adiciona la mezcla Ti/Ba con agitación. La velocidad de adición debe ser tal que el precipitado floculento que se forma al principio pueda redisolverse. La adición puede acelerarse cuando comienza a precipitar un producto denso y cristalino. Unas tres horas son necesarias aproximadamente para la adición.

El producto formado se lava varias veces por decantación, se filtra y se vuelve a lavar. El precipitado es secado al aire. Deben obtenerse unos 240 g.

2.2.2) Síntesis de siderita (FeCO₃).

El FeCO₃ sintético se ha obtenido por el método descrito por Vidyasagar et al (2), que evita los problemas de precipitación no cuantitativa del Fe(II). El método se describe a continuación.

En un volumen de agua destilada se disuelve FeSO₄·7H₂O en la cantidad apropiada para que la concentración sea 0.5M. Esta disolución se añade gota a gota sobre un volumen de una disolución 1M de NaHCO₃ con agitación constante, y sobre la que se hace burbujear CO₂. La temperatura se mantiene aproximadamente a 80°C. La presencia de CO₂ y HCO₃⁻ hace que la disolución se comporte como amortiguadora, manteniendo el pH en el momento de la precipitación constante y en torno a 8.5. Cuando la precipitación del carbonato ha finalizado, se filtra en caliente y se lava con agua destilada. Finalmente, se seca en estufa a una temperatura entre 60 y 80°C durante 48 horas, y después a temperatura ambiente en vacío sobre P₄O₁₀ durante varios días.

2.2.3) Análisis termogravimétrico.

Se ha empleado un equipo termogravimétrico CAHN system 113, representado esquemáticamente en la figura 1, y constituido básicamente por una electrobalanza CAHN modelo 2000, que permite determinar la masa de muestras de hasta 1 g. con una sensibilidad de 10⁻¹ μg. La muestra se encuentra introducida en un horno tubular de media caña de baja masa térmica. La temperatura del horno se mide mediante un termopar de cromel-alumel situado en la inmediata vecindad de la muestra,

según puede observarse en la figura 1, y se regula con un programador lineal de temperatura.

El sistema anteriormente descrito se ha acoplado a un sistema de vacío construido en acero inoxidable y equipado con una bomba rotatoria Leybold, modelo Trivac D8A, con una velocidad de bombeo de 8 m³/h, una bomba turbomolecular Alcatel, modelo 5101, con 80 l/s de capacidad de bombeo y un penning Alcatel, modelo FA 101, con rango de medida de 10⁻² a 10⁻⁷ mbar y una salida analógica con una sola escala de 0-10 v proporcional al logaritmo de la presión. El vacío límite permitido por el sistema es 5×10⁻⁶ mbar, y su velocidad de bombeo puede regularse mediante una válvula de vacío.

El registro simultáneo de la presión, la masa y la temperatura en función del tiempo de la experiencia se lleva a cabo mediante un sistema de adquisición de datos LINSEIS, tipo L-8500, conectado a un ordenador PC Acer 500⁺.

2.2.3.1) Método del tiempo reducido.

Este método utilizado en la discriminación de mecanismos de reacciones en estado sólido a partir de datos isoterms fue desarrollado por Sharp et al (3).

La ecuación cinética utilizada en los estudios isoterms viene dada por:

$$g(\alpha) = K(T) (t-t_0) \quad \{1\}$$

donde $g(\alpha)$ es una función algebraica dependiente del mecanismo que rige la reacción (tabla 1), $K(T)$ la constante de Arrhenius, t el tiempo y t_0 una constante empírica desconocida que depende

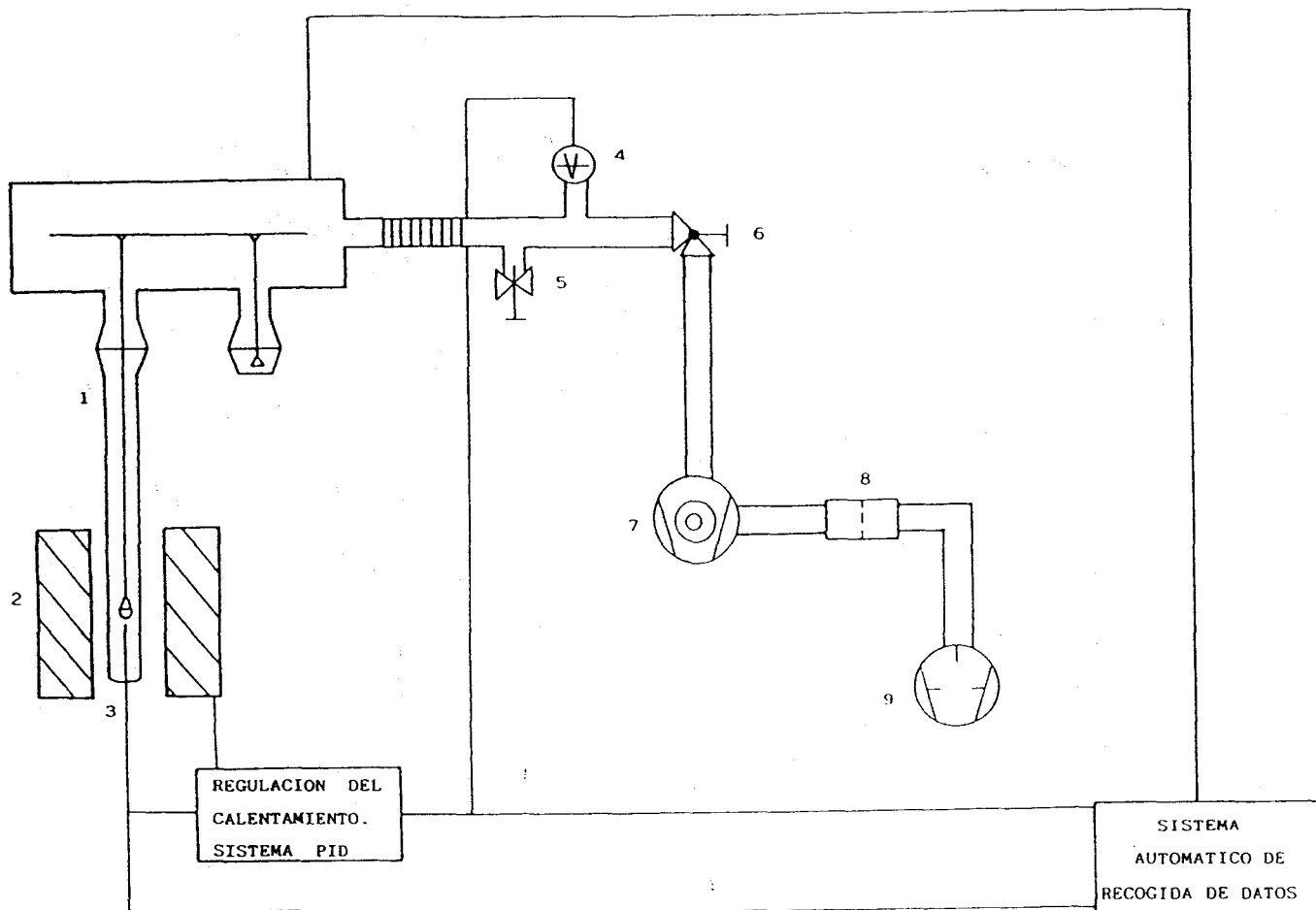


Figura 1. Sistema de ATVC acoplado a una termobalanza desarrollado en el presente trabajo. 1) Balanza, 2) horno, 3) termopar, 4) penning, 5) válvula de aireación, 6) válvula de control, 7) bomba turbomolecular, 8) trampa de alúmina, 9) bomba rotatoria.

Tabla 1. Expresiones algebraicas de las funciones $g(\alpha)$ y $f(\alpha)$.

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
R1	α	1
R2	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	$(1-\alpha)^{1/2}$
R3	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$(1-\alpha)^{2/3}$
An	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$
F1	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
D1	α^2	$\frac{1}{2} \alpha$
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$-1/\ln(1-\alpha)$
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$\frac{3}{2} - \frac{(1-\alpha)^{2/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}$
D4	$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2} - \frac{1}{(1-\alpha)^{-1/3} - 1}$

Tabla 1. (Continuación).

Mecanismo	Proceso que controla la velocidad de reacción
R1	Movimiento unidimensional de la interfase resultante de la nucleación. CINETICA DE ORDEN CERO.
R2	Movimiento bidimensional de la interfase. CINETICA DE ORDEN 1/2.
R3	Movimiento tridimensional de la interfase. CINETICA DE ORDEN 3/2.
An	Nucleación seguida de crecimiento en la masa del núcleo. ECUACION DE AVRAMI-EROFEEV.
F1	CINETICA DE ORDEN 1. (n = 1)
D1	Difusión unidimensional con coeficiente de difusión constante. LEY PARABOLICA.
D2	Difusión bidimensional, simetría cilíndrica. Volumen del cilindro constante.
D3	Difusión tridimensional, simetría esférica. ECUACION DE JANDER.
D4	Difusión tridimensional, simetría esférica. ECUACION DE GINSTLING-BROUNSHTEIN.

del tiempo finito necesario para que la muestra a estudio alcance el régimen estacionario. Si la escala de tiempo se modifica la ecuación {1} toma la forma:

$$g(\alpha) = A \frac{t}{t_{0.5}} \quad \{2\}$$

donde $t_{0.5}$ es el tiempo necesario para que la reacción haya transcurrido en un 50%, y A es una constante calculable que depende de la forma de $g(\alpha)$. Una vez conocido el valor de la constante A, es posible determinar el cociente $t/t_{0.5}$ en función de α .

La representación α vs. $t/t_{0.5}$ de la figura 2 muestra cómo para cada mecanismo particular se obtiene una curva patrón diferente. Por tanto, este método permite determinar el mecanismo de una reacción en estado sólido por el mejor ajuste de los datos experimentales α vs. $t/t_{0.5}$ con las distintas curvas de la figura 2.

2.2.3.2) Método "lnln".

Este método fue desarrollado por Sharp et al (4), y es utilizado también para la discriminación de mecanismos a partir de datos isoterms. El método del tiempo reducido presenta dos inconvenientes que son, por una parte, la utilización de curvas en lugar de rectas en la determinación de los mecanismos, y por otra parte, los posibles errores que pueden cometerse en las escalas de tiempo. El método "lnln" elimina estos inconvenientes ya que las representaciones son líneas rectas de diferentes pendientes y la escala de tiempo es logarítmica.

Este método es empírico, con no demasiada base teórica. Si

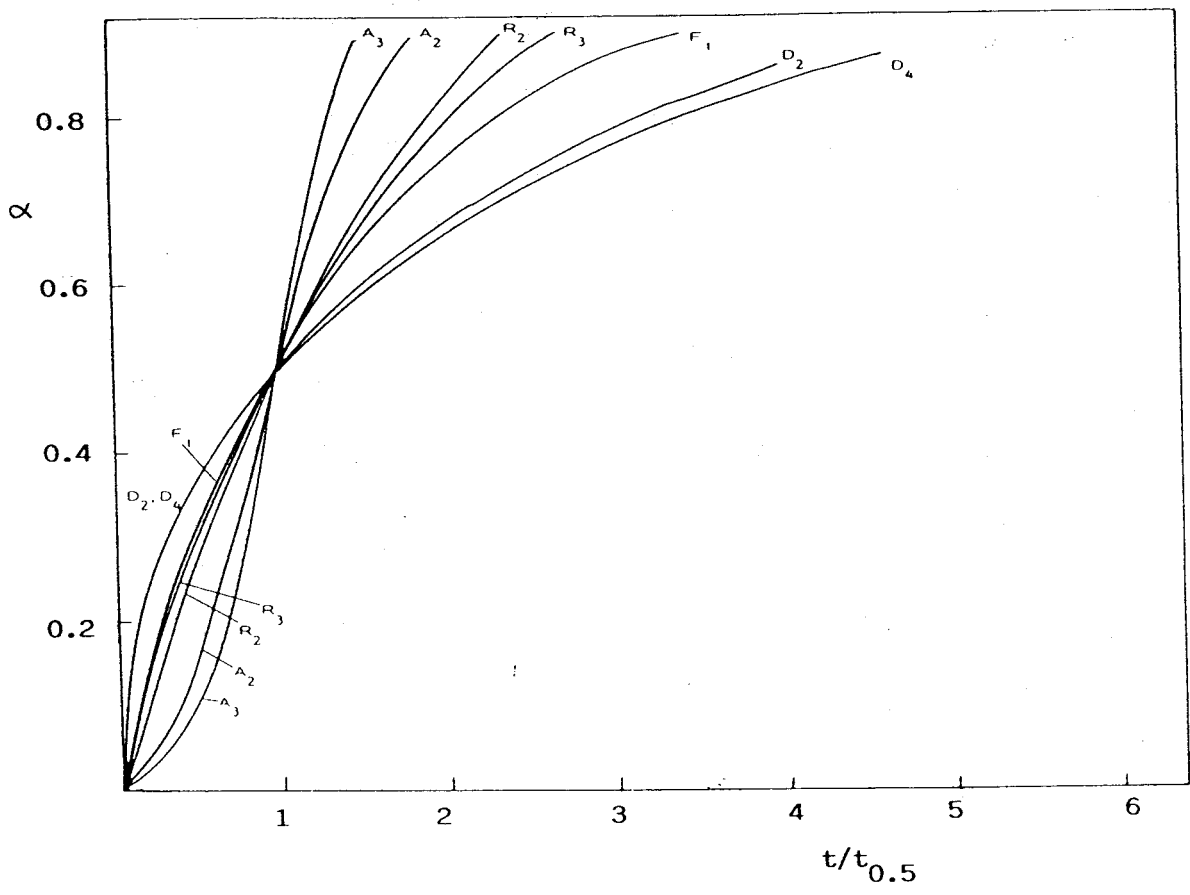


Figura 2. Curvas máster del método del tiempo reducido.

se parte de la expresión general correspondiente a los mecanismos Avrami-Erofeev:

$$1 - \alpha = e^{(-Kt^n)} \quad \{3\}$$

y se toma por dos veces logaritmos, resulta:

$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = n \ln t + \text{const.} \quad \{4\}$$

La representación del primer miembro frente a $\ln t$ permite determinar el valor del parámetro n .

Si para el resto de mecanismos hacemos uso de las expresiones utilizadas en el método del tiempo reducido {2}, suponiendo un valor para $t_{0.5}$ de 100 min, es posible representar también $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ frente a $\ln t$. En un amplio rango de α , 0.05-0.65, los datos se ajustan razonablemente a una línea recta con valores distintos de pendientes para cada mecanismo. Los valores de estas pendientes se encuentran en la tabla 2.

2.2.4) Difracción de rayos X de polvo.

Los diagramas de polvo, presentados en los apartados 3.10.5, 3.10.6 y 3.10.7, se realizaron en un aparato Siemens D500. Un rayo incidente de radiación estrictamente monocromática $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.540598 Å) se obtiene gracias a un monocromador curvo de germanio de focalización asimétrica (las dos distancias focales son 124 mm y 216 mm). La iluminación completa de la muestra es efectiva a $12.2^\circ 2\theta$. El error absoluto es inferior a $0.01^\circ 2\theta$ y el alineamiento del difractómetro es comprobado con materiales de referencia.

La resolución instrumental, obtenida a partir de BaF_2 bien

Tabla 2. Pendientes obtenidas de la representación $\ln [-\ln(1-\alpha)]$ frente a $\ln t$ para los distintos mecanismos de la tabla 1.

Mecanismo	λ
R1	1.18
R2	1.08
R3	1.04
F1	1.0
An	n
D1	0.58
D2	0.55
D3	0.53
D4	0.55

cristalizado, muestra un mínimo en la anchura a la altura media (FWHM) de $0.065^\circ 2\theta$ a $40^\circ 2\theta$ (5). El error absoluto en la posición de las líneas de difracción es estimada inferior a $0.03^\circ 2\theta$. Durante las medidas la temperatura ambiente es mantenida a 296 ± 1 K.

El registro se realizó por el método "step-scan", con pasos comprendidos entre 0.01 y $0.04^\circ 2\theta$, y tiempos de contaje de 2 a 60 s, dependiendo de la precisión requerida en cada caso.

El resto de diagramas de polvo se obtuvieron con un aparato Philips PW 1060 provisto de contador Geiger, empleando radiación Cu $K\alpha$ y filtro de níquel. El registro se realizó en barrido continuo con una velocidad comprendida entre $1/8^\circ 2\theta/\text{min}$ y $2^\circ 2\theta/\text{min}$.

2.2.4.1) Método de Rietveld.

El desarrollo de procedimientos de ajuste ha producido un importante avance de la difracción de polvo. Históricamente, Rietveld (6,7) introdujo las técnicas de ajuste a diagramas completos de difracción de neutrones. La aplicación a datos de difracción de rayos X apareció más tarde (8,9), y el desarrollo de programas adaptados a este tipo de datos (10) ha contribuido mucho a la extensión de este tipo de métodos.

Partiendo de un modelo estructural aproximado y de un modelo no estructural dependiente de la variación angular de las anchuras y formas de los picos, un diagrama completo calculado es generado y comparado con el diagrama experimental a partir de un procedimiento de refinamiento por mínimos cuadrados. Las intensidades calculadas de las distintas líneas de difracción

vienen dadas por:

$$I_K = S M_K L_K |F_K|^2 \quad \{5\}$$

donde S es un factor de escala, M_K el factor de multiplicidad, L_K el factor de polarización de Lorentz y F_K el factor de estructura. Estas intensidades son distribuidas sobre un rango angular alrededor de la posición de la línea de acuerdo con la anchura y forma del pico. Cada intensidad individual calculada está definida por la relación:

$$y_i(c) = y_i(b) + \sum_K G(2\theta_i - 2\theta_k) I_K \quad \{6\}$$

donde $y_i(b)$ es la intensidad de fondo expresada por una función polinomial de orden 6 y $G(2\theta_i - 2\theta_k)$ la función del perfil de difracción (tabla 3). La suma en K incluye la contribución de cada reflexión de Bragg que se produce en la posición 2θ de y_i .

La dependencia angular de la anchura a la altura media de los picos está normalmente descrita por una función cuadrática:

$$FWHM^2 = U \text{tag}^2\theta + V \text{tag}\theta + W \quad \{7\}$$

El programa Rietveld minimiza la cantidad :

$$R = \sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad \{8\}$$

donde $y_i(o)$ es la intensidad observada y w_i el peso de los mínimos cuadrados. Los criterios cuantitativos que indican la perfección del ajuste vienen dados por los factores R_p , R_{wp} , R_B y R_r (11) expresados por las siguientes ecuaciones:

Tabla 3. Funciones análíticas utilizadas en los ajustes de los perfiles de las líneas de difracción de rayos X.

Función	Nombre	Símbolo	Constantes Ajustables
$A_1(K_1)\exp(-x^2/k_1^2)$	Gausiana	G	K_1
$A_2[1+K_2x^2]^{-1}$	Lorentziana	L	K_2
$A_v(K_1, K_2) \int L(y)G(x-y)dy$	Voigt	V	K_1, K_2
$A_{p-v}(K_1, K_2, \eta) [\eta L + (1-\nu)G]$	Pseudo-Voig	p-V	K_1, K_2, η
$A_p(a, m) [1+x^2/ma]$	Pearson VI	pVII	a, m

$$R_f = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum I_o^{1/2}} \quad \{9\}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad \{10\}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i [Y_i(o) - \frac{1}{c} Y_i(c)]^2}{\sum w_i [Y_i(o)]^2} \right]^{1/2} \quad \{11\}$$

Para la aplicación del método de Rietveld, las características estructurales de partida son normalmente obtenidas de las estructuras de materiales similares, que pueden encontrarse por ejemplo en la base de datos CD-ROM PDF de JCPDS. Para el caso del BaTiO₃ las características estructurales se encuentran bien definidas.

Normalmente, han sido utilizadas funciones lorentzianas para la descripción de los perfiles de las líneas de difracción, a pesar de que no es un procedimiento muy satisfactorio ya que todos los parámetros de forma varían marcadamente con el ángulo 2θ. Una aplicación de la función pseudo-voigt, la cual varía con el ángulo 2θ, ha sido incluida por Hill (12) en una versión modificada del programa de Wiles y Young (10), y es incorporada en la versión PDW3.2S (13) utilizada en el presente estudio.

2.2.4.2) Medida del tamaño de partículas y de la concentración de microtensiones.

Desde que Van Arkel (14) hizo la interesante observación en fotografías Debye-Scherrer de que las líneas de difracción de

metales deformados plásticamente se ensanchan, se ha llevado a cabo un considerable estudio cualitativo y cuantitativo para clarificar este hecho.

El ensanchamiento de las líneas de difracción indica una pérdida de la perfección original de un cristal o grano metálico. Estas imperfecciones, en especial los pequeños tamaños cristalinos, que pueden considerarse imperfecciones en términos de la ley de Bragg, así como las distorsiones reticulares y defectos estructurales, impiden la completa cancelación del rayo difractado para ángulos distintos a los de Bragg.

2.2.4.2.a) Ecuación de Willianson y Hall. Ecuación de Scherrer.

El análisis de la anchura integral de las líneas de difracción de rayos X permite determinar simultáneamente el tamaño de los dominios coherentes de difracción y las microtensiones mediante la ecuación de Willianson y Hall (15):

$$\frac{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}}{57.3 \lambda} = \frac{K}{D_{hkl}} + \frac{4 e_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl}}{\lambda} \quad \{12\}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente; K una constante que depende de la forma de la partícula y de la reflexión hkl considerada; β la anchura integral de la reflexión del plano hkl observada a un ángulo θ_{hkl} , definida por el cociente entre el área encerrada por dicho pico y la altura del mismo, una vez corregido el ensanchamiento instrumental; D el tamaño del dominio coherente de difracción en la dirección cristalográfica hkl; y e las microtensiones en la misma dirección. Este último parámetro representa la variación media

Δd del espaciado interplanar con respecto a su valor en el cristal perfecto, es decir:

$$e_{hkl} = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad \{13\}$$

La representación gráfica del primer miembro de la ecuación {12} frente a $4 \sin\theta/\lambda$ es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permiten determinar e y D respectivamente.

Es necesario señalar sin embargo, que la determinación del valor medio de e y D a partir de la aplicación de la ecuación {12} a las reflexiones de Bragg de todos los planos cristalográficos, sólo es posible en el caso de que las partículas sean isotrópicas en todas las direcciones hkl . Por tanto, la no adaptación a la ecuación {12} de los valores de las distintas reflexiones θ_{hkl} puede utilizarse como criterio para discernir si la distribución de microtensiones es o no isotrópica.

En el caso de que e_{hkl} sea muy pequeña, la contribución de las microtensiones al ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X será muy pequeña con respecto al originado por el tamaño de partículas, y la ecuación {12} se transforma en la conocida ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{57.3 K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad \{14\}$$

La obtención de β requiere corregir la anchura integral, tanto de la solapación del doblete $K\alpha_1\alpha_2$ de la radiación Cu $K\alpha$ como del ensanchamiento instrumental.

El valor de la separación entre los picos del doblete $K\alpha$ se ha representado frente a 2θ en la figura 3 (16).

Si se designa como B_0 a la anchura integral directamente medida y B a la corregida del ensanchamiento como consecuencia del doblete $K\alpha$, podrá calcularse esta última a partir de la representación gráfica de B/B_0 frente a $\Delta d/B_0$ incluida en la figura 4 de acuerdo con la referencia (16).

Una vez obtenido el valor de B puede llevarse a cabo la corrección del ensanchamiento instrumental utilizando una muestra de referencia exenta de microtensiones y con un tamaño de partículas suficientemente grande. En el presente trabajo se ha empleado silicio bien cristalizado como material de referencia. La corrección del ensanchamiento instrumental implica medir la anchura integral, b_0 , de una línea de difracción del material de referencia a un ángulo 2θ próximo al del pico del material a analizar. Una vez obtenido a partir de b_0 el valor b de la anchura corregida del ensanchamiento del doblete $K\alpha$, se determina el valor de β por interpolación en la figura 5, de acuerdo con el método descrito en la referencia (16).

2.2.4.2.b) Método de la varianza.

Dicho método permite determinar simultáneamente el tamaño del microdominio coherente de difracción y el contenido en microtensiones a partir del análisis del perfil de una sola reflexión hkl . El valor de la varianza $W_{2\theta}$ en el intervalo de -2θ a 2θ viene definido (17) por la siguiente expresión:

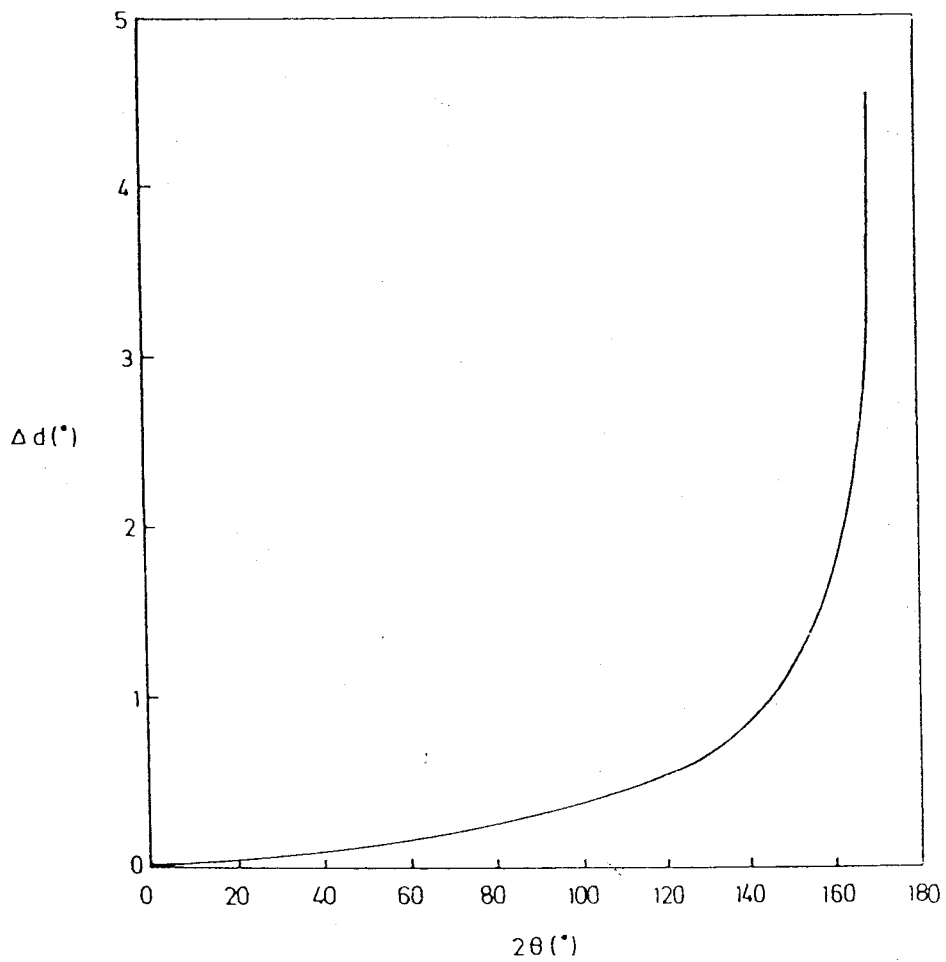


Figura 3. Separación del doblete $K\alpha_1\alpha_2$ en función del ángulo de Bragg para la radiación $K\alpha$ del Cu.

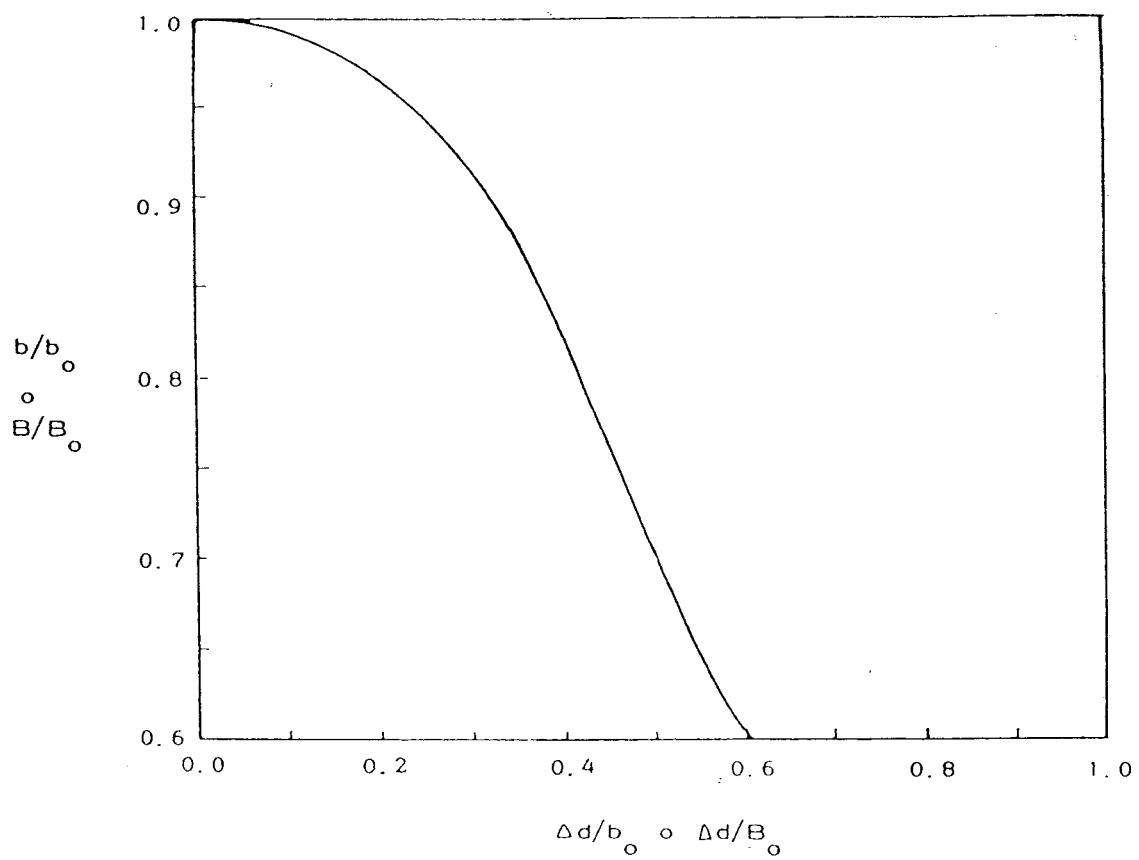


Figura 4. Curva para la corrección de la anchura causada por el doblete $K\alpha_1\alpha_2$.

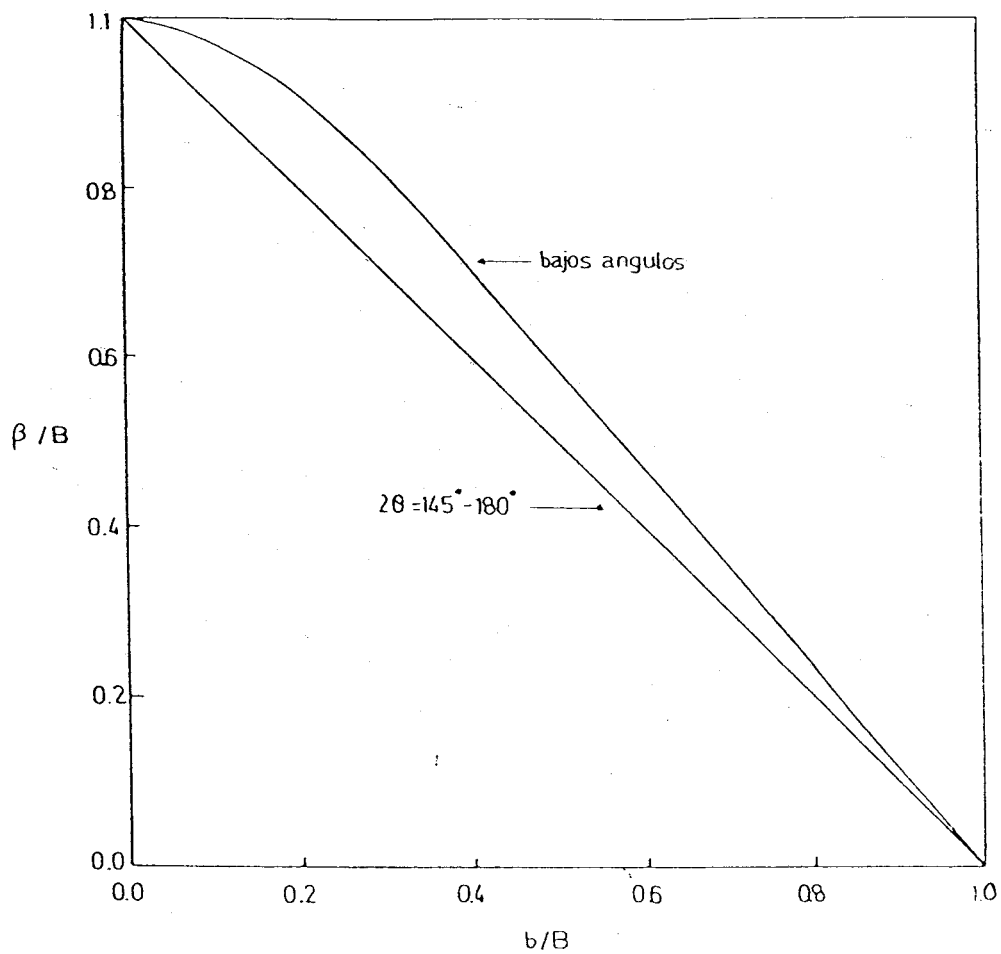


Figura 5. Curvas para la corrección del ensanchamiento instrumental de los picos de difracción de rayos X.

$$W_{2\theta} = \frac{\int_{-2\theta}^{+2\theta} (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I_{2\theta} d(2\theta)}{\int_{-2\theta}^{+2\theta} I(2\theta) d(2\theta)} \quad \{15\}$$

que puede correlacionarse con D y e a través de la expresión:

$$W_{2\theta} = \frac{K \lambda \Delta 2\theta}{\pi^2 D \cos\theta} - \frac{L \lambda^2}{4\pi^2 D^2 \cos^2\langle\theta\rangle} + 4 \langle e^2 \rangle \operatorname{tg}^2\langle\theta\rangle \quad \{16\}$$

donde $I_{2\theta}$ es la intensidad del perfil de la línea de difracción en el ángulo 2θ ; $\langle\theta\rangle$ y $\langle 2\theta \rangle$ son los valores de θ y 2θ en la posición del centroide, que en primera aproximación puede localizarse en el máximo de la línea de difracción considerada; $\Delta 2\theta$ representa el intervalo del valor de 2θ tomado del perfil de la línea de difracción desde el centroide; L una constante relacionada con la velocidad y los demás parámetros tienen el significado indicado anteriormente.

La representación gráfica de $W_{2\theta}$ frente a $\Delta 2\theta$ da una línea recta de cuya pendiente se puede calcular D y de cuya ordenada en el origen puede determinarse e, una vez conocido el tamaño del dominio coherente de difracción.

Conviene indicar por último, que a igualdad tanto de la forma del cristal como de la reflexión considerada, el factor K que aparece en la expresión {12} es inferior al valor calculado para este parámetro en la expresión {16}, como se ilustra en la tabla 4.

Esta diferencia se debe a que el tamaño de partículas medido por el método de la anchura integral corresponde al valor

Tabla 4. Valores de la constante K en función de la forma del cristal y del plano hkl considerado, según se adopte el método de la anchura integral o la varianza.

hkl	Cubo		Tetraedro		Octaedro	
	β_1	W	β_1	W	β_1	W
100	1.000	1.000	1.387	2.080	1.101	1.651
110	1.061	1.414	0.981	1.471	1.038	1.167
111	1.155	1.723	1.201	1.802	1.144	1.430
210	1.073	1.342	1.240	1.860	1.108	1.477
211	1.153	1.633	1.132	1.698	1.106	1.348
221	1.143	1.667	1.156	1.733	1.119	1.376
310	1.067	1.265	1.316	1.973	1.114	1.566

promedio de la dimensión del microdominio coherente de difracción en la dirección perpendicular al plano hkl considerado, mientras que el valor del tamaño del cristalito suministrado por el método de la varianza representa la raíz cúbica del volumen del cristal.

Si se tiene en cuenta que en la mayor parte de los trabajos de la bibliografía se supone que K es igual a 1, independientemente del método empleado, se explica el hecho de que los valores de D determinados por el método de la varianza sean inferiores a los calculados por el método de la anchura integral. No obstante, según Guilliat et al (18) esta diferencia en el valor de K no basta para explicar los valores anormalmente bajos del tamaño de partículas obtenidos a partir del método de la varianza. De acuerdo con Alexander y Klug (16) este último método es más apropiado para la medida de las microtensiones que del tamaño de partículas a causa de la exactitud con que puede medirse la intensidad en las colas del pico de difracción de rayos X.

2.2.4.2.c) Análisis de Fourier.

En la figura 6 se presenta la aproximación de un dominio de difracción constituido por columnas de celdas unidad. El tamaño del dominio perpendicular a los planos que difractan es el que da lugar al ensanchamiento de las líneas de difracción. Es obvio que dicho tamaño será una media de las longitudes de las diferentes columnas ya que los dominios poseen formas irregulares.

Usando esta aproximación el procedimiento descrito por

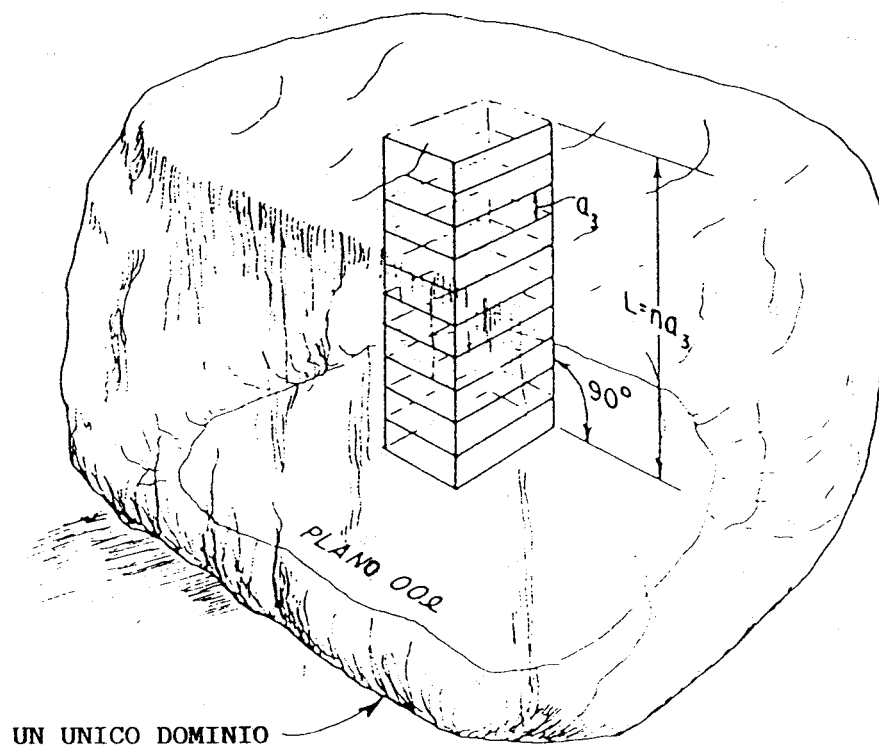


Figura 6. Aproximación de un dominio de difracción a partir de columnas de celdas unidad.

Warren y Averbach (19) supone que el perfil de una línea de difracción es función del número de celdas por columnas perpendiculares al plano de difracción y de las microtensiones o desplazamientos entre celdas de una columna perpendicular al plano de difracción. En la tabla 5 se definen una serie de términos que serán utilizados a continuación.

El perfil de una línea de difracción puede expresarse como una serie de Fourier:

$$f(2\theta) = \frac{K N F^2}{\text{sen}^2 \theta} \sum_{-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \text{sen} 2\pi n h_3) \quad \{17\}$$

donde:

$$h_3 = 2 a_3 \frac{\text{sen} \theta}{\lambda} \quad \{18\}$$

Los coeficientes de Fourier A_n y B_n vienen dados por las siguientes expresiones:

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \cos 2\pi l Z_n \quad \{19\}$$

$$B_n = \frac{N_n}{N_3} \text{sen} 2\pi l Z_n \quad \{20\}$$

Si el perfil de la línea de difracción es simétrica los coeficientes B_n deben ser cero, y la expresión {17} se reduce a los términos coseno.

La ecuación {19} indica que los coeficientes A_n son el resultado del producto de dos términos, uno que contiene exclusivamente información sobre el tamaño (N_n/N_3), y otro que contiene información sólo de las microtensiones (Z_n):

$$A_n(l) = A_n^S A_n^D \quad \{21\}$$

Tabla 5. Definición de algunas variables utilizadas en el análisis de Fourier.

n	número de celdas separando un par de ellas en una columna
N	número total de celdas en la muestra
N _{col}	número de columnas en la muestra
N ₃ = N/N _{col}	número medio de celdas por columna
N _n /N _{col}	número medio de (n) pares separados por columna
Z _n	tensiones entre dos celdas separadas por una distancia de n celdas
K	constante que varía ligeramente con θ
h ₃	$2 a_3 \sin\theta/\lambda$
a ₃	longitud del eje de la celda unidad en una dirección cristalográfica particula
L	longitud de la columna, na ₃

Hay que indicar que el término correspondiente a la distorsión es función del orden de la reflexión l , es decir del ángulo 2θ . Por tanto, son necesarios datos de varios órdenes de la misma reflexión para poder separar los efectos de tamaño y distorsión.

El método de Warren y Averbach modificado por Delhez y Mittemeijer (20) permite la separación de ambos efectos mediante la siguiente relación:

$$A_n(l) = A_n^s [1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle] \quad \{22\}$$

Dicha relación han sido obtenida a partir de la expansión en serie del término coseno y descartando aquellos términos de órdenes superiores a dos:

$$\cos 2\pi l Z_n = 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad \{23\}$$

y donde se ha hecho la sustitución $Z_n/n = \epsilon_L$, que representa la componente media de las distorsiones a lo largo del eje a_3 sobre una distancia L .

Si en la expresión {22} sustituimos n^2 por:

$$n^2 = \frac{L^2}{a^2} \quad \{24\}$$

resulta:

$$A_L(l) = A_L^s - A_L^s \frac{2\pi^2}{a^2} L^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle l^2 \quad \{25\}$$

Si se conocen los coeficientes $A_L(l)$ correspondientes a dos órdenes l_1 y l_2 de la misma reflexión, es posible determinar tanto A_L^s como $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ en función de L a partir de las dos ecuaciones siguientes:

$$A_L^s = A_L(l_1) + A_L^s \frac{2\pi^2}{a^2} L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle l_1^2 \quad \{26\}$$

$$A_L^s \frac{2\pi^2}{a^2} L^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle = \frac{A_L(l_1) - A_L(l_2)}{l_2^2 - l_1^2} \quad \{27\}$$

El tamaño aparente ε_F , definido como relación entre el volumen total del dominio difractado y el área total proyectada en un plano paralelo al plano de la difracción, es obtenido a partir de la pendiente inicial de la curva A_L^s vs. L :

$$\left. \frac{dA_L^s}{dL} \right|_{L_0} = -\frac{1}{N^3} \quad \{28\}$$

El tamaño aparente definido a partir del análisis del ensanchamiento no es el verdadero tamaño del dominio coherente de difracción en la dirección del vector de difracción. Dicho tamaño aparente debe ser multiplicado por la apropiada constante de Scherrer para obtener la verdadera dimensión.

El perfil de la línea de difracción, $h(x)$, obtenido a partir de un difractómetro contiene dos componentes: las aberraciones geométricas y físicas del aparato, $g(x)$, y el perfil de difracción del material, $f(x)$, causado por el tamaño de los dominios de difracción y las imperfecciones. La función $g(x)$, llamada función instrumental, se determina fácilmente utilizando un estándar (BaL6) que no produzca ensanchamiento en la difracción.

Las tres funciones $h(x)$, $f(x)$ y $g(x)$ están matemáticamente relacionadas a partir de un producto de convolución: $h(x) = f(x) * g(x)$. Para poder interpretar el perfil producido

por la muestra, $f(x)$, la función observada, $h(x)$, necesita ser corregida por deconvolución de la contribución instrumental, $g(x)$. Dicha deconvolución se ha llevado a cabo por el método LWL (21,22), suponiendo que los perfiles se ajustan a una función pseudo-voigt.

Por otra parte, en la determinación de los coeficientes $A_L(l)$ se ha corregido el efecto Hook, que consiste en una curvatura en la representación $A_L(l)$ ó A_L^s frente a L causada por un error en el fondo estimado y en el hecho de que los perfiles son necesariamente truncados en un rango finito.

2.2.5) Difracción de rayos X de monocristal.

La determinación de la estructura del BTO se realizó en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 con radiación $Mo K\alpha$ y monocromador de grafito. Las constantes de celda se determinaron por un tratamiento de mínimos cuadrados de 25 reflexiones con valores 2θ comprendidos entre 17.5 y 21.8° . Las líneas de difracción fueron adquiridas a temperatura ambiente por la técnica de barrido $\theta-2\theta$ con $\text{sen}\theta/\lambda \leq 0.565 \text{ \AA}^{-1}$. Sólo se consideraron aquellas líneas que cumplían el criterio $I > \sigma(I)$. Los efectos de polarización de Lorentz fueron corregidos. Debido al pequeño tamaño del cristal no se consideró la corrección debida a la absorción. Los factores de disipación atómica se tomaron de tablas internacionales de cristalografía (23). Todos los cálculos se realizaron en un computador MICROVAX 3100 mediante los programas SDP (24). La estructura ha sido resuelta por el método del átomo pesado. Las posiciones del resto de átomos se obtiene a partir de mapas de Fourier.

2.2.6) Isotermas de adsorción-desorción.

Las isotermas se han obtenido en un sistema convencional de adsorción construido en vidrio pyrex, siendo el adsorbato gas nitrógeno espectroscópicamente puro a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. El sistema está equipado con un medidor de presión MKS Baratrón PDR-C-1B, que posee un rango de medida de 0-1000 torr y una sensibilidad de 0.1 torr, así como con un medidor de vacío Pirani Edwards, con rango de medida de hasta 10^{-4} mbar.

En dicho sistema se calcularon directamente los volúmenes de gas adsorbidos a diversas presiones de equilibrio por una cantidad de muestra exactamente pesada, y se representaron para así obtener las isotermas de adsorción-desorción.

2.2.7) Medida de la superficie específica.

La determinación del área superficial se realiza a partir del analizador rápido de superficies Micromeritic 2200. Se utiliza gas nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77K), y el sistema determina la cantidad de gas necesario para recubrir la muestra con una monocapa.

El sistema utiliza una modificación del método habitual de BET. Aunque tradicionalmente es necesario la determinación de la isoterma completa para posteriormente establecer el punto en el cual se ha formado la monocapa, el Micromeritics 2200 determina la superficie específica a partir de un único punto BET. El tiempo necesario para realizar una medida está comprendido entre 15 y 45 minutos. La inexactitud del sistema no es superior al

±4% para materiales de baja superficie específica. Normalmente, la exactitud es superior al 99%, y la reproducibilidad es del 99.5%. Medidas de superficie específica con materiales estandar certifican la fiabilidad del sistema.

2.2.8) Medidas calorimétricas.

Medidas calorimétricas de la transición tetragonal-cúbica del BaTiO₃ se han llevado a cabo mediante un calorímetro Setaram DSC 111 G provisto de un controlador G11, bajo un flujo de helio de 20 cc/min y una velocidad de calentamiento de 3 K/min. Se utilizaron cantidades de muestra de 200 mg. La exactitud en las medidas calorimétricas es superior al 99.5% y la reproducibilidad superior al 99.9%.

2.2.9) Medidas dieléctricas.

Se llevaron a cabo mediante un sistema experimental que mide al mismo tiempo el intercambio de calor y la capacidad eléctrica (25). Para realizar las medidas dieléctricas es necesario preparar pastillas obtenidas por prensado del polvo a 8 T/cm² durante 5 minutos. Posteriormente, la pastilla se coloca entre dos placas de Ag que forman los electrodos. La velocidad de calentamiento está programada por un controlador Stanton-Redcroft UTP-PR 100. La capacidad eléctrica es medida por un puente de capacitancia GR-1615A. Es usada una velocidad de calentamiento de 0.5 k/min y una frecuencia de 10 KHz.

2.2.10) Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El examen de las muestras se realizó en un microscopio electrónico HITACHI H800. Las muestras fueron dispersadas en etanol mediante ultrasonidos, y una gota de esta dispersión se depositó en una rejilla de cobre con carbón soportado. Las fotografías fueron obtenidas a 200 KV.

2.2.11) Medidas dilatométricas.

Las medidas dilatométricas, variación de la longitud de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, se ha realizado mediante un dilatómetro Adamel Lhomargy DI 24 acoplado a un ordenador Multitech Popular 500. El DI 24 puede alcanzar temperaturas de hasta 1600°C, gracias a las resistencias de carburo de silicio.

Las pastillas de las muestras a estudiar han sido obtenidas por prensado a 5 T/cm² durante 5 minutos. Para favorecer el prensado se ha utilizado alcohol polivinílico al 4% en agua como aglomerante. Las muestras fueron calentadas hasta 1300°C a una velocidad de 10°C/min, y la contracción fue registrada frente a la temperatura de sinterización.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Durante el último medio siglo ha tenido un gran auge el estudio de la cinética de reacciones en estado sólido. El desarrollo de la cinética heterogénea ha tomado como punto de partida las teorías existentes sobre cinética homogénea, lo que ha producido una gran controversia sobre si los parámetros utilizados poseen el mismo significado físico en ambas teorías.

En estado sólido el uso del concepto de concentración es normalmente inaplicable debido a que la reacción tiene lugar en la interfase y el producto sólido es insoluble en el reactivo. Por ello, se utiliza el concepto de grado de conversión o fracción descompuesta, α , en el estudio cinético.

Convencionalmente los estudios cinéticos se llevaban a cabo utilizando el método isoterma, que implica medir el grado de avance de la reacción, α , en función del tiempo, t , manteniendo la temperatura de los reactivos sólidos constante. La ecuación que define la velocidad de reacción desarrollada para estos estudios puede escribirse de forma general:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot G(P) \cdot f(\alpha) \quad \{29\}$$

siendo $K(T)$ la constante de velocidad, $f(\alpha)$ una función algebraica dependiente del mecanismo que controla la velocidad de reacción (tabla 1) y $G(P)$ una función dependiente de la presión.

Si se aplica el principio de microreversibilidad la función $G(P)$ dependiente de la presión viene dada por:

$$G(P) = 1 - \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{eq}}} \quad \{30\}$$

siendo P_{eq} , la presión de equilibrio del gas generado por la reacción. Si se trabaja en alto vacío $P_{\text{gas}} \cong 0$ y $G(P) \cong 1$.

Sustituyendo la constante de velocidad $K(T)$ por la ecuación de Arrhenius, y suponiendo que en las condiciones de trabajo $G(P) \cong 1$, la expresión de la velocidad queda reducida a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{31\}$$

donde A es el factor preexponencial, E la energía de activación y R la constante de los gases.

Posteriormente, se comenzó a prestar atención al desarrollo de métodos no-isotermos. Dichos métodos se basan en la obtención de datos del grado de conversión en función de la temperatura, cuando ésta varía en función del tiempo según una expresión matemática definida.

En 1970, McCallum y Tanner (26) cuestionaron la validez de la ecuación {31} cuando se trabaja en condiciones no-isotermas, y por tanto de los parámetros cinéticos obtenidos por este tipo de métodos.

3.1) Expresión de la velocidad de reacción.

Si se supone que el grado de conversión en un momento dado es función de la temperatura, T , y del tiempo, t :

$$\alpha = f(T, t) \quad \{32\}$$

Si se diferencia {32}:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t \cdot \frac{dT}{dt} \quad \{33\}$$

En régimen isoterma ($T=\text{constante}$):

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t = 0 \quad \{34\}$$

y por tanto:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T = K(T) \cdot f(\alpha) \quad \{35\}$$

En régimen no-isoterma o dinámico:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t \cdot \frac{dT}{dt} \quad \{36\}$$

De acuerdo con Sestak et al (27) cualquier proceso requiere un tiempo finito para realizarse por lo que siempre se cumple {34}. Por tanto, la ecuación cinética a utilizar sería {35}, independientemente del método experimental utilizado (isoterma o no-isoterma).

McCallum y Tanner (26) consideraban que en régimen no-isoterma la única expresión válida era {36}. La coincidencia entre los parámetros cinéticos obtenidos a partir de {35} por ambos métodos de análisis la atribuyeron a que el segundo término de la ecuación {36} era despreciable frente al primero.

Posteriormente, otros autores (28-31) han aportado argumentos en contra de la utilización de la ecuación {35} para métodos no-isotermos.

Norwicz (28) ha evaluado el término $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t$ partiendo de

la expresión utilizada para describir la velocidad de reacción en condiciones isoterma. Si se integra la ecuación {29} suponiendo condiciones isoterma:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T) \cdot \int_0^t dt = K(T) \cdot t \quad \{37\}$$

Definiendo la función $h(\alpha)$ como la antifunción de $g(\alpha)$ se obtiene:

$$\alpha = h[K(T) \cdot t] \quad \{38\}$$

Al diferenciar {38} con respecto a la temperatura resulta:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t = h' [K(T) \cdot t] \cdot t \cdot K'(T) \quad \{39\}$$

Como la función expresada por {38} es monótona y continua en todo el intervalo:

$$h' [K(T) \cdot t] = \frac{1}{g'(\alpha)} \quad \{40\}$$

y teniendo en cuenta que:

$$g'(\alpha) = \frac{1}{f(\alpha)} \quad \{41\}$$

resulta:

$$h' [K(T) \cdot t] = f(\alpha) \quad \{42\}$$

Por otra parte:

$$K'(T) = \frac{AE}{RT^2} \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{43\}$$

Sustituyendo {42} y {43} en {39}:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_t = \frac{AE}{RT^2} \cdot e^{(-E/RT)} \cdot f(\alpha) \cdot t \quad \{44\}$$

Por tanto, para Norwicz la expresión apropiada de la velocidad en condiciones no isothermas es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E/RT)} + \frac{AE}{RT^2} \cdot e^{(-E/RT)} \cdot f(\alpha) \cdot t \cdot \frac{dT}{dt} \quad \{45\}$$

Dutta y Ryan (29) y Blazejowski (31) han obtenido los mismos resultados utilizando otros métodos analíticos.

Sin embargo, hay que señalar que Koch y Stilkerieg (32) han llevado a cabo un estudio comparativo con 600 experiencias sobre la aplicabilidad de la ecuación {31} obteniendo siempre una buena concordancia entre los parámetros cinéticos calculados por métodos isothermos y no-isothermos.

Se ha efectuado un análisis riguroso del estudio teórico realizado por Norwicz. En experimentos no-isothermos la T y el t no pueden considerarse como variables independientes al ser la temperatura una función del tiempo. Por tanto, la ecuación {37} no puede usarse para describir experimentos no-isothermos porque las variables T y t no deben separarse en la integración. En estas condiciones es necesario escribir:

$$g(\alpha) = \int_0^t K(T) dt \quad \{46\}$$

Si $h(\alpha)$ es la antifunción de $g(\alpha)$:

$$\alpha = h \left[\int_0^t K(T) dt \right] \quad \{47\}$$

y derivando {47} con respecto al tiempo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = h' \left[\int_0^t K(T) dt \right] \cdot K(T) \quad \{48\}$$

Como {47} es una función monótona y continua en todo el intervalo de α , la siguiente relación es aplicable:

$$h' \left[\int_0^t K(T) dt \right] = \frac{1}{g'(\alpha)} = f(\alpha) \quad \{49\}$$

Sustituyendo {49} en {48} se obtiene la ecuación {35}. Por tanto, se concluye que la ecuación {35} puede utilizarse en todos los estudios cinéticos realizados tanto por métodos isotermos como no isotermos.

3.2) Métodos isotermos.

En general, es aceptado que el método isotermo es superior al no-isotermo en el cálculo de los parámetros cinéticos y en la discriminación del mecanismo de reacción. Sin embargo, debido a que es lento, tedioso y a la dificultad de conseguir una temperatura isoterma al inicio de la reacción se ha relegado a un segundo plano ante la comodidad de los métodos no-isotermos,

que permiten con una sola experiencia abarcar un amplio rango de temperatura.

El método isoterma implica la obtención de una serie de curvas α -t a distintas temperaturas; el cálculo de las constantes de velocidad respectivas (supuesto un modelo cinético) a partir de la siguiente expresión:

$$g(\alpha) = K(T) \cdot (t - t_0) \quad \{50\}$$

obtenida por integración de {36}, y donde:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad \{51\}$$

es una función algebraica dependiente del mecanismo (tabla 1), $K(T)$ la constante de Arrhenius, t el tiempo y t_0 una constante empírica desconocida que depende del tiempo finito para que la muestra a estudio alcance el régimen estacionario; Y por último, la determinación de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Arrhenius.

Es conocido que el método "lnln" desarrollado por Hancock y Sharp (4) como el del tiempo reducido de Sharp (3) se han propuesto en la literatura para discriminar la ley cinética que obedece una reacción de estado sólido a partir de datos isotermos. Sin embargo, se ha supuesto habitualmente que el mecanismo que rige la reacción es aquel cuya función $g(\alpha)$ se ajusta mejor a {50}.

3.2.1) Limitaciones del método isoterma.

Algunos autores (33-35) han señalado que varias funciones $g(\alpha)$ se ajustan a la ecuación {50}. Así, se ha demostrado que sea cual sea la función $g(\alpha)$ elegida para el cálculo el valor obtenido de la energía de activación es siempre el mismo.

Para comprobar dichas afirmaciones se han construido una serie de curvas isotérmicas asumiendo una ley cinética de primer orden (F1) y los siguientes parámetros: $E = 125 \text{ KJ/mol}$, $t_0 = 0$, $A = 10^7 \text{ min}^{-1}$.(Figura 7).

Los valores de las constantes de velocidad obtenidos del análisis cinético de las curvas de la figura 7 para todos los mecanismos se encuentran en la tabla 6, junto con los coeficientes de correlación. Como puede observarse existe un buen ajuste para todas las leyes cinéticas.

En la tabla 7 se presentan los valores de las energías de activación, de los factores preexponenciales y de los coeficientes de correlación calculados aplicando la ecuación de Arrhenius a las constantes de velocidad de la tabla 6.

Estos resultados indican claramente que el valor de la energía de activación es independiente de la ecuación cinética tomada para los cálculos.

3.2.2) Correlaciones lineales de las funciones $g(\alpha)$.

Este comportamiento puede explicarse si las funciones $g(\alpha)$ están linealmente relacionadas entre sí en un amplio rango de α . Si esto es así, la siguiente relación puede esperarse:

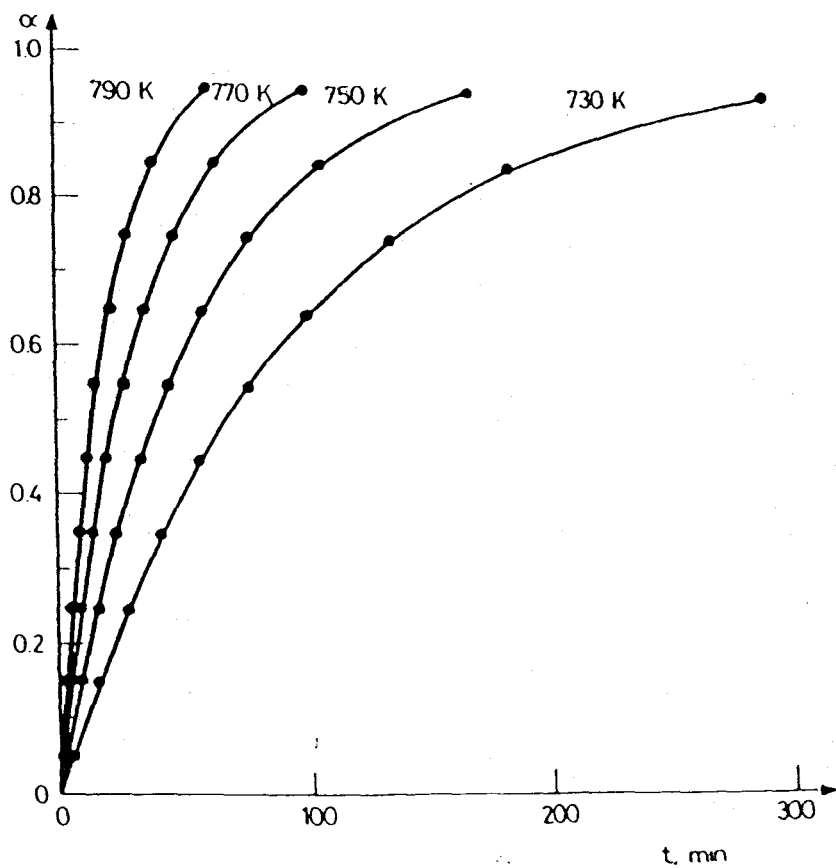


Figura 7. Curvas isotermas teóricas construidas asumiendo una ley cinética F1 y los siguientes parámetros cinéticos: $E = 125 \text{ KJ/mol}$, $A = 10^7 \text{ min}^{-1}$, $t_0 = 0$.

Tabla 6. Constantes de velocidad y coeficientes de regresión obtenidos del análisis de los datos de la figura 7 para los mecanismos más usados ($0.15 < \alpha < 0.85$).

Mecanismo	730K		750K		770K		790K	
	K	r	K	r	K	r	K	r
R1	.00419	.9706	.00728	.9705	.01227	.9705	.02016	.9706
R2	.00646	.9920	.01122	.9920	.01890	.9920	.03105	.9920
R3	.00754	.9964	.01309	.9963	.02206	.9963	.03624	.9964
F1	.01044	.9999	.01812	.9999	.03054	.9999	.05016	.9999
A2	.00573	.9867	.00995	.9866	.01677	.9866	.02754	.9867
A3	.00401	.9754	.00697	.9754	.01174	.9754	.01929	.9755
D1	.00439	.9968	.00762	.9968	.01285	.9968	.02111	.9968
D2	.00344	.9983	.00597	.9983	.01106	.9983	.01653	.9983
D3	.00131	.9883	.00228	.9889	.00385	.9889	.00632	.9888
D4	.00091	.9964	.00158	.9965	.00267	.9964	.00439	.9964

Tabla 7. Energías de activación y coeficientes de regresión obtenidos a partir de la representación de Arrhenius de los datos de la tabla 6.

Mecanismo	E (KJ/mol)	A (min ⁻¹)	r
R1	125	4×10 ⁶	1.0000
R2	125	6×10 ⁶	1.0000
R3	125	7×10 ⁶	1.0000
F1	125	9×10 ⁶	1.0000
A2	125	5×10 ⁶	1.0000
A3	125	4×10 ⁶	1.0000
D1	125	4×10 ⁶	1.0000
D2	125	3×10	1.0000
D3	125	1×10 ⁶	1.0000
D4	125	9×10 ⁵	1.0000

$$g(\alpha) = ag_1(\alpha) + b \quad \{52\}$$

donde $g(\alpha)$ representa una cualquiera de las funciones, $g_1(\alpha)$ una de ellas tomada arbitrariamente como referencia, y a y b constantes.

Si la relación {52} se cumple los datos experimentales isotérmicos deben ajustarse a {50} tanto para $g_1(\alpha)$ como para toda función que satisfaga la expresión {52}.

De acuerdo con la ecuación {50} se cumple:

$$g_1(\alpha) = K_1 \cdot (t-t'_0) \quad \{53\}$$

y según {52}:

$$g(\alpha) = aK_1 \cdot (t-t'_0) + b = aK_1 \cdot \left[t - \left(t'_0 + \frac{b}{aK_1} \right) \right] \quad \{54\}$$

Si se introduce la constante:

$$t_0 = t'_0 + \frac{b}{aK_1} \quad \{55\}$$

la ecuación {54} se transforma en:

$$g(\alpha) = aK_1 \cdot (t-t_0) \quad \{56\}$$

De acuerdo con {56} la pendiente de la representación de $g(\alpha)$ en función del tiempo es igual a:

$$K = aK_1 \quad \{57\}$$

Esto significa que la relación entre las constantes de velocidad determinadas para dos funciones distintas de $g(\alpha)$ es igual a la relación de los correspondientes valores de la

constante a en la ecuación {52}.

Teniendo en cuenta que tanto K como K_1 deben cumplir la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{(-E/RT)} = aA_1 \cdot e^{(-E_1/RT)} \quad \{58\}$$

El sufijo 1 se refiere a los parámetros cinéticos determinados para la función tomada como referencia. De la ecuación {58} se puede concluir que $E = E_1$ y $A = aA_1$.

Por tanto, si {52} se cumple se concluye que todas las funciones $g(\alpha)$ se ajustan a la ecuación cinética {50}, obteniéndose el mismo valor de energía de activación mientras que los factores preexponenciales son proporcionales al valor de la constante a .

La tabla 8 presenta los valores de las constantes a y b y de los coeficientes de regresión obtenidos a partir de {52} en el rango $0.15 \leq \alpha \leq 0.8$ tomando como referencia la función R3.

De todo ello, se puede concluir que el método isoterma no permite discriminar el mecanismo que controla la velocidad de una reacción en estado sólido, obteniéndose sea cual sea la función $g(\alpha)$ elegida el mismo valor de energía de activación.

3.3) Métodos no-isotermos o dinámicos.

Hasta ahora se ha hecho referencia a procesos que ocurren bajo condiciones isotermas. Sin embargo, si el programa de calentamiento al que es sometido una muestra es una función monótona del tiempo, la curva termogravimétrica obtenida cubrirá un amplio rango de temperaturas.

Este procedimiento parece ventajoso porque una sola

Tabla 8. Coeficientes de regresión y valores de a y b calculados a partir de la ecuación {52} en el intervalo $0.15 < \alpha < 0.85$.

Mecanismo	a	b	r
R1	1.6534	-0.1610	0.9917
R2	1.1395	-0.0368	0.9994
F1	0.7592	0.0696	0.9977
A2	1.2734	-0.4100	0.9965
A3	1.7567	-0.8900	0.9909
D1	1.6925	0.1730	0.9978
D2	2.2660	0.2220	0.9912
D3	6.2893	0.2752	0.9759
D4	8.6977	0.2410	0.9869

curva termogravimétrica puede reemplazar una serie de curvas isotérmicas. Esto junto con las limitaciones del método isoterma ha hecho que la utilización de este tipo de métodos se haya extendido considerablemente en los últimos años.

3.3.1) Programas de calentamiento.

La ecuación que relaciona la variación de la temperatura con el tiempo viene dada de una forma general por la expresión:

$$\frac{dT}{dt} = \sigma \cdot T^m \quad \{59\}$$

donde σ es una constante arbitraria y m puede ser cualquier número entero.

Si se integra {59} para distintos valores de m resulta:

a) $m = 0$

$$\int_{T_0}^T dT = \sigma \int_0^t dt \quad \{60\}$$

y por tanto:

$$T = T_0 + \sigma t \quad \{61\} \quad (\text{programa lineal de calentamiento})$$

b) $m = 1$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \sigma \int_0^t dt \quad \{62\}$$

$$\ln T - \ln T_0 = \sigma t \quad \{63\}$$

$$T = T_0 \cdot e^{\sigma t} \quad \{64\} \quad (\text{programa exponencial})$$

c) $m \geq 2$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T^m} = \int_0^t dt \quad \{65\}$$

$$\frac{1}{(m-1)T^{(m-1)}} = \frac{1}{(m-1)T_0^{(m-1)}} - \sigma t \quad \{66\}$$

Si $n = 2$ nos encontramos en el caso particular del programa hiperbólico de calentamiento:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \sigma t \quad \{67\}$$

d) $m < 0$

$$\frac{T^{m/+1}}{m/+1} = \sigma t + \frac{T_0^{m/+1}}{m/+1} \quad \{68\}$$

Otro tipo de programa de calentamiento propuesto en la bibliografía, y que no sigue la ecuación {59}, es el programa logarítmico:

$$-\frac{1}{T} = \ln t - b \quad \{69\}$$

donde b es una constante seleccionada arbitrariamente.

En este caso $\frac{dT}{dt}$ viene dado por:

$$\frac{dT}{dt} = T^2 \cdot e^{-b} \cdot e^{1/T} \quad \{70\}$$

3.3.2) Métodos integrales.

Como se ha indicado en el apartado 3.1) la expresión de la velocidad de reacción que debe utilizarse en el estudio cinético, tanto por métodos isotermos como no isotermos, es siempre {31}. La utilización de dicha ecuación implica la medida

previa de la velocidad $d\alpha/dt$. Sin embargo, no ha sido posible hasta la aparición en el mercado de derivatógrafos la medida experimental de dicha magnitud. Por ello, son más frecuentes las publicaciones que emplean métodos integrales de análisis, en los que se correlacionan la conversión α (medida a partir de la pérdida de peso) con la temperatura.

El uso de este tipo de métodos implica el cálculo de la forma integrada de la ecuación {31}:

$$g(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{(-E/RT)} dt \quad \{71\}$$

La integración del segundo miembro de {71} (integral de Arrhenius) sólo es posible si existe una función matemática conocida que relacione la temperatura y el tiempo.

3.3.2.1) Integración de la ecuación de Arrhenius.

a) Programa hiperbólico de calentamiento.

Si la temperatura de la muestra evoluciona con el tiempo de acuerdo con la ecuación {67} la expresión {71} toma la forma:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \int_{T_0}^T \frac{e^{(-E/RT)}}{T^2} dT \quad \{72\}$$

Si se realiza el cambio de variable:

$$x = \frac{E}{RT} \quad \{73\}$$

y diferenciamos {73}:

$$dx = - \frac{E}{RT^2} dT \quad \{74\}$$

la ecuación {72} se transforma en:

$$g(\alpha) = - \frac{AR}{\sigma E} \int_{x_0}^x e^{-x} dx \quad \{75\}$$

que posee la siguiente solución:

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\sigma E} \cdot \left[e^{-E/RT} - e^{-E/RT_0} \right] \quad \{76\}$$

Como a temperaturas inferiores a T_0 (temperatura de inicio de la reacción) la velocidad es nula, la ecuación {76} se reduce a:

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\sigma E} \cdot e^{-E/RT} \quad \{77\}$$

Si se toman logaritmos en {77} se linealiza la ecuación cinética, lo que permite una gran simplificación de los cálculos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AR}{\sigma E} - \frac{E}{RT} \quad \{78\}$$

La representación del primer miembro de {78} en función de $1/T$ dará una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan E y A.

b) Programa logarítmico de calentamiento.

Si la relación entre temperatura y tiempo viene dada por {69} la ecuación {71} toma la forma:

$$\begin{aligned}
 g(\alpha) &= A \cdot e^b \int_0^T \frac{e^{-E/RT}}{T^2} e^{-1/T} dT = \\
 &= A \cdot e^b \int_0^T \frac{e^{-(E+R)/RT}}{T^2} dT \quad \{79\}
 \end{aligned}$$

Si se realiza el cambio de variable:

$$x = \frac{E + R}{RT} \quad \{80\}$$

se diferencia {80}:

$$dx = - \frac{E + R}{RT^2} dT \quad \{81\}$$

y se sustituye en {79} resulta:

$$g(\alpha) = -A \cdot e^b \cdot \frac{R}{E+R} \int_{\infty}^x e^{-x} dx \quad \{82\}$$

que posee la siguiente solución:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\frac{E}{R} + 1} \cdot e^b \cdot e^{-(E/R + 1)/T} \quad \{83\}$$

Si se tiene en cuenta que $E/R \gg 1$ se simplifica {83}:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot R \cdot e^b}{E} \cdot e^{-E/RT} \quad \{84\}$$

Linealizando la ecuación {84} al tomar logaritmos se obtiene:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{A \cdot R \cdot e^b}{E} - \frac{E}{RT} \quad \{85\}$$

La representación de $\ln g(\alpha)$ vs. $1/T$ permite el cálculo de A y E.

c) Programa lineal de calentamiento.

Si T y t están relacionados por {61} la ecuación {71} toma la forma:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad \{86\}$$

Realizando el cambio de variable {73} la expresión {86} se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\sigma R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\sigma R} p(x) \quad \{87\}$$

La ecuación {87} no posee solución exacta, y por tanto el problema se centra en la evaluación de la función $p(x)$. Dicha evaluación puede realizarse por diferentes procedimientos analíticos:

- Integración por partes (36):

$$p(x) = \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{3}{x^2} - \dots + \frac{(-1)^n (n+1)}{x^n} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} \quad \{88\}$$

para valores de $x > 16$.

En la tabla 9 se incluyen los errores cometidos por la ecuación {88}. Para un valor de $x = 70$ el error es inferior al $5 \times 10^{-8}\%$ si se toman ocho términos de la serie.

- A partir de la fórmula de Taylor (36):

Tabla 9. Valores límites de x de la serie dada por la ecuación {88} para diferentes errores supuestos.

Número de términos de la serie	Porcentaje de error relativo					Signo del error
	3	1	0.5	0.1	0.01	
1	65.0	*	*	*	*	-
2	14.0	24.0	34.0	*	*	+
3	14.6	13.6	16.6	28.4	61.4	-
4	9.1	10.0	12.9	18.6	32.7	+
5	9.1	9.8	10.2	14.7	32.5	-
6	9.2	9.8	10.0	13.9	19.3	+
7	9.5	9.8	10.0	13.3	17.4	-
8	9.6	9.8	10.0	12.9	15.0	+

$$p(x) = \left(0.577 + \ln x^4 - x + \frac{x^2}{2.2} + \dots + \frac{(-1)^n x^n}{n.n} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} \quad \{89\}$$

para valores de $x > 10$.

- Integración a partir de la siguiente fórmula de recurrencia (37):

$$\int_x^\infty e^{-x} x^{-b} dx \cong x^{1-b} e^{-x} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n b^n}{x^{n+1}} \quad \{90\}$$

y por tanto $p(x)$ toma la forma:

$$p(x) = \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{4}{x^2} + \dots + \frac{(-2)^{n-1}}{x^{n-1}} \right) \frac{e^{-x}}{x^2} \quad \{91\}$$

- Mediante el desarrollo de la serie de Schloemilch (29,38,39):

$$p(x) = \left(1 - \frac{1}{x+2} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} + \dots + \frac{(-1)^{n+1} a_n}{(x+2) \cdots (x+n)} \right) \frac{e^{-x}}{x(x+1)} \quad \{92\}$$

para valores de $x > 15$. En la tabla 10 se incluyen los errores cometidos con la ecuación {92}.

- Mediante el desarrollo de la serie de Bernouilli (40):

$$p(x) = \left(-35 \times 10^{-7} - \frac{0.998710}{x} + \frac{1.98487646}{x^2} - \frac{4.9482092}{x^3} + \frac{11.785079}{x^4} - \frac{20.452340}{x^5} + \frac{21.149147}{x^6} - \frac{9.524041}{x^7} \pm 0.35 \times 10^{-5} \right) \frac{e^{-x}}{x} \quad \{93\}$$

donde $x \geq 2$. En la tabla 11 se presentan los errores cometidos en la determinación de $p(x)$ a partir de {93}.

Tabla 10. Valores límites de x en la serie de Schloemilch {92} para diferentes errores supuestos.

Número de términos de la serie	Porcentaje de error relativo					Signo del error
	3	1	0.5	0.1	0.01	
1	30.5	*	*	*	*	-
2	6.0	10.4	17.7	42.0	*	+
3	1.3	4.0	5.8	13.0	30.6	-
4	2.0	2.9	4.2	8.7	16.0	+
5	1.0	1.0	1.0	3.3	9.3	-
6	1.0	2.1	2.6	4.1	8.9	+
7	1.0	1.0	1.9	3.0	3.7	-
8	1.0	1.2	2.2	3.0	4.9	+

Tabla 11. Valores límites de x en la serie de Bernouilli {93} para diferentes errores supuestos.

Número de términos de la serie	Porcentaje de error relativo					Signo del error
	3	1	0.5	0.1	0.01	
2	63.5	*	*	*	*	-
3	14.0	24.6	37.1	*	*	+
4	20.0	20.0	20.0	*	*	+
5	7.0	9.6	12.7	*	*	+
6	5.0	5.0	10.0	*	*	+
7	5.0	5.0	9.7	*	*	+
8	5.0	5.0	9.7	*	*	+

- A partir de la aproximación de Sestak (41):

$$p(x) = \left(\frac{674.567 + 57.412x - 6.055x^2 - x^3}{1699.066 + 841.655x + 49313x^2 - 8.02x^3 - x^4} \right) \frac{e^{-x}}{x} \quad \{94\}$$

válida para el rango: $9 < x < 174$.

- Zsakó (42) ha propuesto una expresión muy simple para evaluar la función $p(x)$ con una exactitud superior al 0.5% para valores de x comprendidos en el intervalo $1.6 \leq x \leq 18$.

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(x-d)(x+2)} \quad \{95\}$$

siendo:

$$d = \frac{16}{(x^2 - 4x + 84)} \quad \{96\}$$

En la tabla 12 se presenta la exactitud de la citada expresión.

- Lahiri (43) ha desarrollado la siguiente expresión:

$$p(x) = \frac{x^2 + a_1x + a_2}{x^2 + b_1x + b_2} \frac{e^{-x}}{x} \quad \{97\}$$

donde:

$$a_1 = 2.334737 \quad a_2 = 0.250621 \quad b_1 = 3.330657 \quad b_2 = 1.681534$$

- La aproximación más simple de la función $p(x)$ es la desarrollada por Gorbachev (44), donde se cometen errores comprendidos entre 0.3-0.2% en el rango de valores de x utilizados en los trabajos experimentales. Para valores de $x < 1$ el error es del orden del 26%.

Tabla 12. Valores límites de x en la ecuación de Zsakó {95} para diferentes errores supuestos.

Porcentaje de error relativo						Signo del error
3	1	0.5	0.1	0.01	0.001	
1.0	1.0	1.0	35.0	*	*	+

Tabla 13. Expresiones analíticas para la función p(x).

Grado	p(x)	
1	$\frac{\exp(-x)}{x}$	$\frac{1}{(x+2)}$
2	$\frac{\exp(-x)}{x}$	$\frac{(x+4)}{(x^2+6x+6)}$
3	$\frac{\exp(-x)}{x}$	$\frac{(x^2+10x+18)}{(x^3+12x^2+36x+24)}$
4	$\frac{\exp(-x)}{x}$	$\frac{(x^3+18x^2+88x+96)}{(x^4+20x^3+120x^2+240x+120)}$

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad \{98\}$$

- Aproximación de Senum y Yang (45), que consiste en el ajuste de una función a partir de un cociente de polinomios algebraicos, donde el grado de la aproximación racional se define como el grado del polinomio más alto, tal como describe Luke (36). En la tabla 13 se presentan los cuatro primeros grados de aproximación racional para la integral de Arrhenius.

d) Programa exponencial de calentamiento.

Si la temperatura varía en función del tiempo según {64} la ecuación {71} se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \int_0^T \frac{e^{-E/RT}}{T} dT \quad \{99\}$$

Realizando el cambio de variable {73}, diferenciando {73} y sustituyendo en {99} resulta:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad \{100\}$$

La integral {100} tampoco posee solución exacta, y por tanto también hay que determinarla por procedimientos analíticos.

Si se realiza la integración por partes:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \left[-\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx \right] \quad \{101\}$$

La integral del segundo término de la ecuación {101} resulta ser la función $p(x)$ correspondiente al programa lineal de calentamiento, y por tanto vendrá dada por la expresión {88}.

Si se utiliza la fórmula de recurrencia {90} para la determinación de {100} se obtiene:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} e^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x^3} - \dots + \frac{(-1)^n}{x^{n+1}} \right) \quad \{102\}$$

e) Otros programas de calentamiento.

Si la ecuación que relaciona la temperatura y el tiempo es {68} (valores de $m < 0$), la ecuación {71}, una vez hecho el cambio de variable {73}, toma la forma siguiente:

$$g(\alpha) = \frac{AE^{m+1}}{\sigma R^{m+1}} \int_x^{\infty} x^{-m+2} e^{-x} dx \quad \{103\}$$

Al igual que para los programas de calentamiento lineal y exponencial, la integral {103} no posee solución exacta. Si se evalúa dicha integral a partir de la ecuación de recurrencia {90} resulta:

$$g(\alpha) = \frac{ART^{m+2}}{\sigma E} \left[1 - \frac{m+2}{x} + \frac{(m+2)^2}{x^2} - \dots + \frac{(-1)^n (m+2)^n}{x^n} \right] e^{-E/RT} \quad \{104\}$$

También puede determinarse {103} por integración por partes, obteniéndose la siguiente expresión general:

$$g(\alpha) = \frac{ART^{m/2+2}}{\sigma R} \left[1 - \frac{m+2}{m+1} \frac{1}{x} + \frac{m+3}{m+1} \frac{1}{x^2} - \dots + \frac{(-1)^n (m+n)}{m+1} \frac{1}{x^n} \right] e^{-E/RT} \quad \{105\}$$

Por último, si la relación entre la temperatura y el tiempo viene dado por {66} ($m > 2$) la expresión {71} se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\sigma} \int_0^T \frac{e^{-E/RT}}{T^m} dT \quad \{106\}$$

y realizando el cambio de variable expresado por {73}:

$$g(\alpha) = \frac{AR^{m-1}}{\sigma E^{m-1}} \int_x^\infty e^{-x} x^{m-2} dx \quad \{107\}$$

La integral {107} posee solución exacta. Si se resuelve integrando por partes resulta:

$$g(\alpha) = \frac{AR^{m-1}}{\sigma E^{m-1}} \left[\left(\frac{E}{RT} \right)^{m-2} + (m-2) \left(\frac{E}{RT} \right)^{m-3} + \dots + (m-2)(m-3)\dots(m-m+1) \left(\frac{E}{RT} \right)^{m-m} \right] e^{-E/RT} \quad \{108\}$$

En este caso, aunque la integral de Arrhenius se puede determinar con exactitud no es posible la linealización de la ecuación {108}, lo que conllevaría una complicación de los cálculos cinéticos.

3.3.2.2) Aproximaciones de la integral de Arrhenius para programas lineales de calentamiento.

Como se ha visto en los apartados anteriores, únicamente los programas de calentamiento hiperbólico y logarítmico permiten la determinación exacta de la integral de Arrhenius y la linealización de la ecuación cinética, lo que induce a pensar que dichos programas de calentamiento son los más apropiados para realizar los estudios cinéticos. Sin embargo, casi exclusivamente el programa lineal de calentamiento es el utilizado en la bibliografía para llevar a cabo los análisis cinéticos.

El hecho de que el análisis térmico comenzara a desarrollarse con fines analíticos (y no cinéticos), por una parte, y la dificultad de diseñar programadores de temperatura que permitiesen funciones T-t no lineales, por otra, son las principales causas de la utilización del programa lineal en la mayoría de los estudios.

En la actualidad, aunque no existe ninguna limitación técnica para el desarrollo de programadores no lineales, todos los equipos de análisis térmico que se encuentran en el mercado están equipados con programadores lineales, a pesar de las limitaciones que dichos programas presentan en los cálculos cinéticos.

La determinación de los parámetros cinéticos de reacciones en estado sólido a partir de la comparación de las funciones $f(\alpha)$ y $p(x)$ implica el uso de cálculos iterativos o el ajuste de curvas patrón conforme el método de Skavara y Satava (46). Por

tanto, el desarrollo de métodos que permitan el cálculo de estos parámetros por regresión lineal es de un gran interés, tal como demuestran el gran número de artículos que tratan sobre este tema.

a) Métodos basados en la simplificación del desarrollo en serie de la función $p(x)$.

Entre estos se encuentra el método de Coats y Redfern (37). Si se considera que en la mayoría de los procesos en estado sólido se cumple que E/RT es muy grande, los términos de la ecuación {91} son muy pequeños frente a la unidad, con lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad \{109\}$$

que sustituida en {87} y teniendo en cuenta {73} resulta:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{E\sigma} \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{110\}$$

Si se reagrupan los términos y se escribe {110} en forma logarítmica:

$$\ln g(\alpha) - 2 \ln T = \ln \frac{AR}{E\beta} - \frac{E}{RT} \quad \{111\}$$

La representación del primer miembro de {111} frente al inverso de la temperatura permite el cálculo de los parámetros cinéticos.

b) Métodos que implican la transformación de la función de Arrhenius en otras aproximaciones con integral exacta.

El más conocido es el desarrollado por Horowitz y Metzger (47). Se basa en una aproximación de la ecuación de Arrhenius, en la que se introduce el cambio de variable:

$$T = T_s + \theta \quad \{112\}$$

siendo T_s una temperatura constante, arbitrariamente elegida en un punto de la curva TG.

Si el intervalo de temperatura en el que tiene lugar la descomposición es lo bastante estrecho para que $\theta/T_s \ll 1$ se cumple:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s(1 + \theta/T_s)} \cong \frac{1 - \theta/T_s}{T_s} \quad \{113\}$$

Por lo tanto, puede escribirse:

$$\int_0^T e^{(-E/RT)} \cdot dT \cong \int_{-T_s}^0 e^{\left[-\frac{E}{RT_s} (1 - \theta/T_s)\right]} \cdot d\theta \quad \{114\}$$

Resolviendo la integral, sustituyendo en {86} y tomando logaritmos resulta:

$$\ln g(\alpha) = \frac{E}{RT_s^2} \cdot \theta + C \quad \{115\}$$

donde:

$$C = \ln \frac{ART_s^2}{E\beta} - \frac{E}{RT_s} \quad \{116\}$$

La representación gráfica del primer miembro de {115} frente a θ da una línea recta de cuya pendiente se obtiene la energía de activación, y de la ordenada en el origen el factor preexponencial.

c) Métodos basados en el análisis de correlaciones lineales entre la función $\ln p(x)$ y el inverso de la temperatura.

Doyle (48) desarrolló una aproximación empírica para la función $p(x)$ dada por la expresión:

$$\ln p(x) = -5.33 - 1.05 \frac{E}{RT} \quad \{117\}$$

en el intervalo $20 \leq E/RT \leq 60$.

Si se sustituye {117} en {87} y se toman logaritmos:

$$\ln g(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.33 - 1.05 \frac{E}{RT} \quad \{118\}$$

Al representar el primer miembro de {118} frente al inverso de la temperatura se obtiene una línea recta que permite el cálculo de E y A.

3.3.2.3) Errores cometidos en las aproximaciones de la integral de Arrhenius en programa lineal de calentamiento.

Existe una gran controversia sobre la aplicabilidad de las aproximaciones generalmente utilizadas para evaluar la integral de Arrhenius con el fin de determinar los parámetros cinéticos

de reacciones en estado sólido.

En numerosos trabajos (49-54) se ha analizado la magnitud y el efecto de los errores, mostrándose que un sólo término de las series de expansión puede producir un error superior al 10% en el cálculo de la función $p(x)$.

Biegen y Czandera (54) muestran que el uso de dos términos de dichas series conduce a un error inferior al 10%, el cual es más que suficiente para la exactitud en los cálculos cinéticos.

Norwicz y Hajduk (52) han realizado un estudio comparativo de la exactitud de diversas aproximaciones de la función $p(x)$, donde concluyen que los métodos de Coats y Redfern y de Doyle no son los más apropiados para el cálculo de los parámetros cinéticos, ya que pueden cometerse en algunos casos errores superiores al 60% en la determinación de $p(x)$. Este mismo hecho es también resaltado por Sestak (55).

Sin embargo, las aproximaciones de $p(x)$ han sido desarrolladas con el fin de determinar los parámetros cinéticos A y E , y no para la generación teórica de curvas α - T . Por otra parte, no es evidente que el error cometido en el cálculo de A y E sea del mismo orden que el observado en la obtención de la función $p(x)$, por lo que no deben ser rechazadas en base a estos errores.

En las tablas 14 y 15 se presentan los errores cometidos en el cálculo de la energía de activación por las aproximaciones de Coats y Redfern y de Doyle.

El examen de estos datos pone de manifiesto que la energía de activación determinada por el método de Coats y Redfern presenta un error inferior al 5% para valores de E/RT superiores

Tabla 14. Valores de E/RT y del error relativo calculados mediante la ecuación de Coats y Redfern {111} a partir de una curva teórica.

$(E/RT)_{\text{real}}$	2	5	10	15	20	50	70	100
$(E/RT)_{\text{cal.}}$	2.30	5.22	10.14	15.1	20.08	50.03	70.03	100.02
$\epsilon(\%)$	15.2	4.3	1.4	0.7	0.4	0.07	0.04	0.02

Tabla 15. Valores de E/RT y del error relativo calculados mediante la ecuación de Doyle {118} a partir de los datos de una curva teórica.

$(E/RT)_{\text{real}}$	2	5	10	15	20	50	70	100
$(E/RT)_{\text{cal.}}$	-1.29	3.03	8.98	14.16	19.73	49.95	69.60	98.80
$\epsilon(\%)$	-164	-39.3	-10	-3.6	-1.3	-0.09	0.57	-1.2

a 5. Este hecho indica que dicho método puede ser aplicado en un rango de E/RT superior al propuesto por los propios autores.

Por su parte, el método de Doyle produce errores inferiores al 5% para valores de E/RT superiores 15, que son los habitualmente encontrados.

Estos resultados invalidan las conclusiones alcanzadas por algunos autores que rechazan ambos métodos en base al error cometido en el cálculo de $p(x)$.

Es interesante señalar, que aunque muchas aproximaciones se desarrollaron con el objeto de mejorar la exactitud del método de Coats y Redfern, como los métodos de MacCallum-Tanner (56) y Gyulai-Greenhow (57), no se ha conseguido este hecho.

En relación al método de Horowitz-Metzger, se ha estudiado el error cometido por este método en el cálculo de los parámetros cinéticos, y se ha concluido que para valores bajos de la temperatura de descomposición dicho método implica un considerable margen de error, que puede ser despreciable a temperaturas suficientemente altas. Esto puede explicarse si se considera que el error cometido en la aproximación $\theta/T_s \ll 1$ será menor a medida que aumenta T_s .

Por tanto, dicho método basado en una simplificación matemática del método de Coats-Redfern no es aconsejable para el análisis cinético puesto que es menos seguro que el método que intenta simplificar.

Resumiendo, indicar que el método de Coats-Redfern es el más apropiado para realizar la investigación cinética a pesar de ser el primer método aproximado que se desarrolló y que posteriormente otros muchos intentaron, sin conseguirlo, el

mejorarlo.

3.3.3) Métodos diferenciales.

Utilizan la relación existente entre la velocidad de reacción (velocidad de pérdida de peso) y la temperatura {31}.

3.3.3.1) Método de Sharp.

El método de Sharp et al (58) es uno de los más utilizados, y se basa en la linealización de la ecuación de la velocidad {31}, suponiendo programa lineal de calentamiento, al tomarla en forma logarítmica:

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\sigma} - \frac{E}{RT} \quad \{119\}$$

Los parámetros cinéticos A y E pueden obtenerse de la representación gráfica del primer miembro de {119} frente al inverso de la temperatura.

Como la ecuación {119} se obtiene sin necesidad de introducir ninguna simplificación, los errores implícitos en la determinación de los parámetros cinéticos son debidos exclusivamente a los errores experimentales cometidos al obtener los datos y no al método de cálculo utilizado.

3.3.3.2) Método de Piloyan.

Piloyan et al (59) han propuesto un método basado en la simplificación de la ecuación {119}. Suponen que para valores de α comprendidos en el intervalo $0 < \alpha < 0.4-0.5$, el término $\ln f(\alpha)$ es prácticamente constante, con lo que {119} se

convierte:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = C - \frac{E}{RT} \quad \{120\}$$

donde C es una constante de forma:

$$C = \ln A + \ln f(\alpha) \quad \{121\}$$

La energía de activación se obtendrá a partir de la pendiente de la representación gráfica del primer miembro de {120} frente al inverso de la temperatura, cualquiera que sea el mecanismo de la reacción.

Piloyan et al indican que el error cometido en el cálculo de la energía de activación es del orden del 15-20%. Sin embargo, es asumido a menudo en la bibliografía (60,61) que dicho método obtiene valores muy aproximados de E.

Suponiendo por simplificación que la aproximación de Doyle se cumple:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln \left[f(\alpha) \cdot g(\alpha)^{1/1.05} \right] + \text{constante} \quad \{122\}$$

Si la siguiente relación puede establecerse:

$$\ln \left[f(\alpha) \cdot g(\alpha)^{1/1.05} \right] = a \ln g(\alpha) + b \quad \{123\}$$

donde a y b son constantes, de {118}, {122} y {123} resulta:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -1.05a \frac{E}{RT} + \text{constante} \quad \{124\}$$

Comparando {120} y {124} se deduce que el método de

Piloyan determina una energía de activación aparente:

$$E_p = 1.05aE \quad \{125\}$$

El porcentaje de error viene dado por:

$$\varepsilon = \frac{E_p - E}{E} \times 100 = (1.05a - 1) \times 100 \quad \{126\}$$

Para comprobar estas afirmaciones se ha obtenido el valor de la constante, a , a partir de la expresión {123}. En la tabla 16 se encuentran los valores de a , de los coeficientes de correlación y de los errores ε .

Los resultados muestran que los errores cometidos en el cálculo de la energía de activación son superiores a los habitualmente asumidos, y además dependen del mecanismo que rige la reacción.

3.3.4) Métodos diferencial-diferencial.

3.3.4.1) Método de Freeman y Carroll.

El método de Freeman y Carroll (62) es uno de los más utilizados en el estudio cinético de reacciones que obedecen leyes cinéticas de orden n :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1-\alpha)^n \cdot e^{-E/RT} \quad \{127\}$$

Diferenciando la forma logarítmica de {127} con respecto a $\ln(1-\alpha)$ se obtiene:

Tabla 16. Valores de a calculados a partir de la ecuación {123} y porcentajes de error cometidos en la determinación de la energía de activación dados por la ecuación {126}.

Mecanismo	a	r	ϵ_r (%)
R1	1/1.05	1.0000	-0.25
R2	0.80	0.9984	-16.00
R3	0.76	0.9975	-20.20
F1	0.68	0.9933	-28.60
A2	1.45	0.9937	+52.25
A3	2.25	0.9960	+136.25
D1	0.45	1.0000	-52.75
D2	0.40	0.9995	-58.00
D3	0.35	0.9977	-63.25
D4	0.39	0.9975	-59.50

$$\frac{d \ln (d\alpha/dt)}{d \ln (1-\alpha)} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{d(1/T)}{d \ln (1-\alpha)} + n \quad \{128\}$$

La representación del primer miembro de {128} con respecto a $d(1/T)$ permite determinar simultáneamente la energía de activación y el orden de reacción sin conocimiento previo del mecanismo que rige la reacción, tal como requieren la mayoría de los procedimientos.

3.3.5) Discriminación del mecanismo real de una reacción a partir de una sola curva termogravimétrica.

La determinación de los parámetros cinéticos de reacciones de descomposición de sólidos a partir de una sola curva termogravimétrica (ATG o DTG) es posible si se conoce de antemano la función $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ correspondiente a dicha descomposición, es decir, el mecanismo que controla la velocidad de reacción.

Sin embargo, se ha demostrado que los datos experimentales de una reacción regida por un modelo cinético particular se ajustan a la ecuación cinética para los otros mecanismos propuestos en la literatura, siendo la energía de activación fuertemente dependiente de la ley cinética asumida para el cálculo.

Como ejemplo, la figura 8 muestra cómo una única curva de TG puede ser calculada asumiendo tres modelos cinéticos diferentes: una ley difusional (D3), una ecuación de Avrami-Erofeev (A2) y una ley de decaimiento unimolecular (F1).

Este hecho puede explicarse asumiendo que las formas

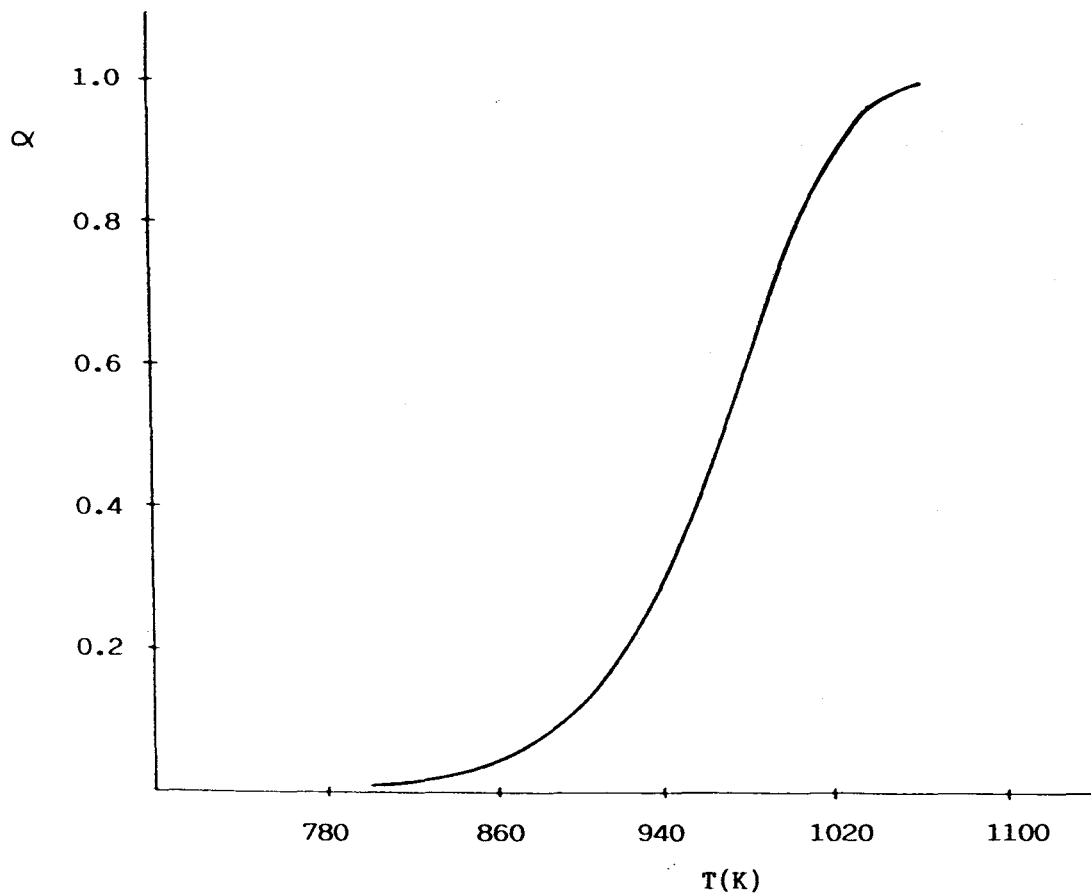


Figura 8. Una única curva ATG construida asumiendo tres modelos cinéticos diferentes:

$$F1: E = 167 \text{ KJ/mol}, A = 1.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$A2: E = 76 \text{ KJ/mol}, A = 0.12 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D3: E = 308 \text{ KJ/mol}, A = 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

logarítmicas de las funciones $g(\alpha)$ y $\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ correspondientes a las leyes cinéticas propuestas están linealmente correlacionadas entre sí.

3.3.5.1) Método integral.

Si las funciones $g(\alpha)$ están linealmente relacionadas en un amplio rango de la fracción descompuesta se cumple la ecuación {52}. Por tanto, los datos experimentales de una reacción regida por una ley cinética particular que satisfaga {52} se ajustan a la ecuación {118}, tomando como válida la aproximación de Doyle, tanto para $g_1(\alpha)$ como para todas las funciones que cumplan {52}.

De acuerdo con {118} y suponiendo que $g_1(\alpha)$ es obedecida:

$$\ln g_1(\alpha) = \ln \frac{A_1 \cdot E_1}{\sigma R} - 5.33 - 1.05 \frac{E_1}{RT} \quad \{129\}$$

De {52} y {129}:

$$\ln g(\alpha) = a \ln \frac{A_1 \cdot E_1}{\sigma R} - 5.33a - 1.05a \frac{E_1}{RT} \quad \{130\}$$

Comparando {129} y {130} se concluye que la energía de activación E y el valor E_1 tomado como referencia están relacionados según $E = aE_1$. Por tanto, si dos funciones $g(\alpha)$ cumplen {52}, el cociente de las energías de activación calculadas a partir de ellas es igual al cociente de los correspondientes valores de la constante a .

Para comprobar dicha afirmación se ha construido una curva TG teórica asumiendo un mecanismo F1 y los siguientes parámetros cinéticos:

$$E = 125.4 \text{ KJ/mol} , A = 10^8 \text{ min}^{-1} , \beta = 8 \text{ }^\circ\text{C/min} . \text{ (Figura 9)}$$

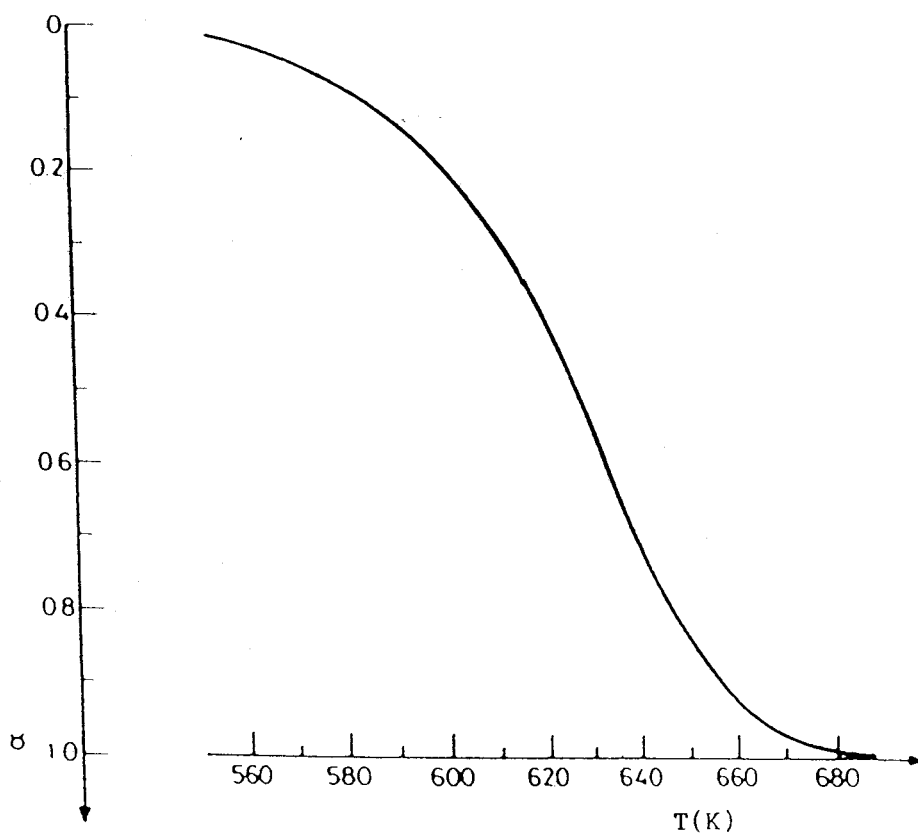


Figura 9. Curva ATG teórica construida asumiendo una ley cinética F1 y los siguientes parámetros cinéticos:
 $E = 125.4 \text{ KJ/mol}$, $A = 10^8 \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 8^\circ\text{C/min}$.

Tabla 17. Parámetros cinéticos calculados de los datos de la figura 9 mediante la ecuación {118} y valores de la relación E/E₁.

Mecanismo	E (KJ/mol)	r	a = E/E ₁
F1	125.4	1.0000	1.00
R2	108.7	0.9988	0.87
R3	112.9	0.9995	0.90
A2	62.7	1.0000	0.50
A3	41.8	1.0000	0.33
D1	183.9	0.9950	1.47
D2	204.8	0.9976	1.63
D3	229.9	0.9995	1.83
D4	213.2	0.9984	1.70

Tabla 18. Valores de a calculados a partir de la ecuación {52}.

Mecanismo	a	r
F1	1.00	1.0000
R2	0.86	0.9988
R3	0.90	0.9994
A2	0.50	1.0000
A3	0.33	1.0000
D1	1.47	0.9950
D2	1.62	0.9976
D3	1.80	0.9994
D4	1.67	0.9978

La tabla 17 presenta los parámetros cinéticos calculados a partir de la figura 9 para todos los mecanismos de la tabla 1, y la relación E/E_1 tomando como referencia la función F1. Como puede observarse de los valores de los coeficientes de regresión todas las leyes cinéticas satisfacen la ecuación {130}.

En la tabla 18 se encuentran los valores de a y de los coeficientes de correlación calculados para $0.15 \leq \alpha \leq 0.85$ a partir de la relación {52}, tomando como referencia la función F1. Los datos obtenidos de a concuerdan muy bien con los cocientes de E/E_1 de la tabla 17.

3.3.5.2) Método diferencial .

Sustituyendo la ecuación {118} en {31}:

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = \frac{1}{1.05} \ln g(\alpha) + \text{constante} \quad \{131\}$$

Al redistribuir los términos:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln \left[f(\alpha) \cdot g(\alpha)^{1/1.05} \right] + \text{constante} \quad \{132\}$$

Si los datos experimentales de una curva de DTG se ajustan a otra ley cinética aparte de la ley que controla la reacción, se puede escribir:

$$\ln \left[\frac{1}{f_1(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A_1 - \frac{E_1}{RT} \quad \{133\}$$

donde el sufijo 1 se refiere a los parámetros obtenidos para la función $f_1(\alpha)$ tomada como referencia arbitrariamente.

Sustituyendo el valor de {132} en {133}:

$$\ln \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)^{1/1.05}}{f_1(\alpha)} = - \frac{E_1}{RT} + \text{constante} \quad \{134\}$$

Si la ley cinética que controla la reacción satisface la relación:

$$\frac{\ln g(\alpha)}{1.05} = c \ln \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)^{1/1.05}}{f_1(\alpha)} + \text{constante} \quad \{135\}$$

siendo c una constante, la siguiente expresión se obtiene de {131}, {134} y {135}:

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = - c \cdot \frac{E_1}{RT} + \text{constante} \quad \{136\}$$

Por tanto, todos los modelos cinéticos que satisfagan {135} se ajustan a la ecuación {136}. Por otra parte, la comparación de las ecuaciones {31} y {136} muestra que puede obtenerse una energía de activación aparente $E = cE_1$.

Para demostrar lo antes expuesto se ha construido una curva teórica de DTG, con los mismos parámetros que para la figura 9, (figura 10). En la tabla 19 se encuentran los parámetros cinéticos calculados a partir de la figura 10 para todos los modelos y la relación E/E_1 , tomando como referencia la función F_1 . La tabla 20 presenta los valores de c y de los coeficientes de regresión obtenidos para $0.15 \leq \alpha \leq 0.85$ a partir de la ecuación {135}.

Los datos de ambas tablas demuestran el buen ajuste existente para todos los mecanismos, así como la buena

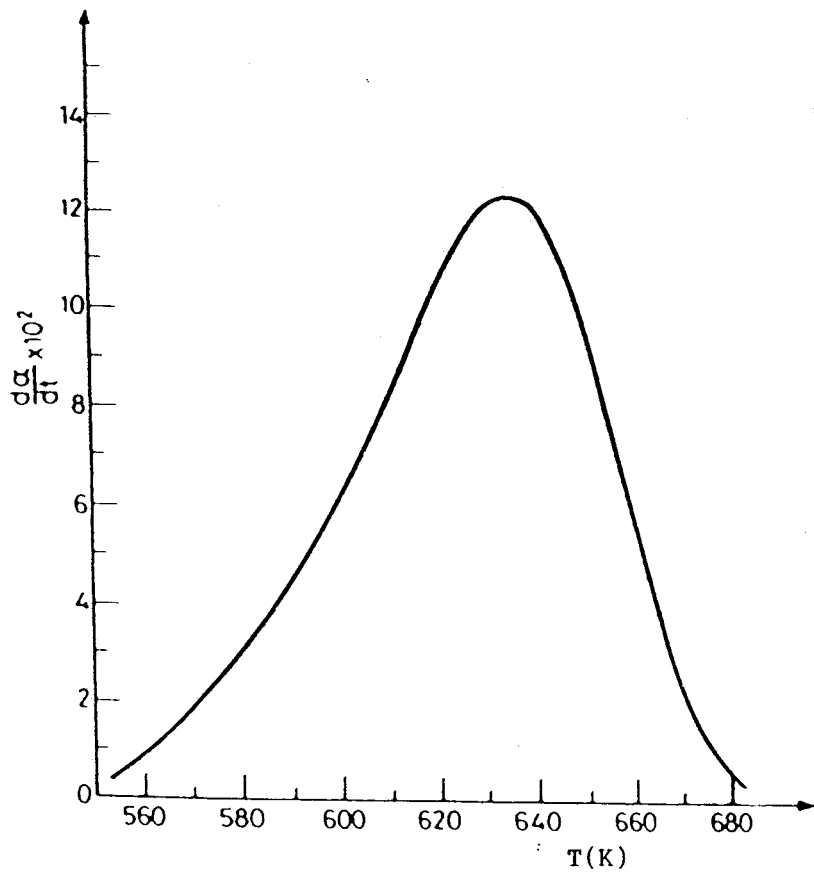


Figura 10. Curva DTG teórica construida asumiendo los mismos parámetros cinéticos de la figura 9.

Tabla 19. Parámetros cinéticos calculados de los datos de la figura 10 mediante la ecuación {119} y valores de la relación E/E_1 .

Mecanismo	E (KJ/mol)	r	c = E/E ₁
F1	125.4	1.0000	1.00
R2	87.8	0.9875	0.70
R3	100.3	0.9959	0.80
A2	58.5	1.0000	0.47
A3	37.6	1.0000	0.30
D1	137.9	0.9670	1.10
D2	175.6	0.9909	1.40
D3	221.5	0.9983	1.73
D4	188.0	0.9936	1.50

Tabla 20. Valores de c calculados a partir de la ecuación {135}.

Mecanismo	c	r
F1	1.00	1.0000
R2	0.72	0.9950
R3	0.81	0.9978
A2	0.49	1.0000
A3	0.32	1.0000
D1	1.07	0.9802
D2	1.32	0.9900
D3	1.68	0.9976
D4	1.38	0.9903

concordancia entre los valores de la constante c y el cociente E/E_1 , excepto para la ley cinética de difusión unidimensional.

3.3.5.3) Método de Freeman y Carroll.

El método de Freeman y Carroll fue desarrollado para el estudio de reacciones que obedecen cinéticas de orden n , sin embargo, se ha demostrado que la ecuación {128} también se cumple para reacciones que se ajustan a mecanismos no expresados por una cinética de orden n , lo que conduce a determinar valores de energía de activación diferentes de los reales y órdenes de reacción que carecen de significado físico.

Si se diferencia la forma logarítmica de la ecuación {31} con respecto a $\ln(1-\alpha)$:

$$\frac{d \ln (d\alpha/dt)}{d \ln (1-\alpha)} = - \frac{E}{R} \frac{d(1/T)}{d \ln (1-\alpha)} + \frac{d \ln f(\alpha)}{d \ln (1-\alpha)} \quad \{137\}$$

Considerando la aproximación de Doyle para la integración de la ecuación de Arrhenius suficientemente precisa y diferenciando {118} con respecto a $\ln(1-\alpha)$:

$$\frac{d \ln g(\alpha)}{d \ln (1-\alpha)} \cong - 1.05 \frac{E}{R} \frac{d(1/T)}{d \ln (1-\alpha)} \quad \{138\}$$

Si se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{d \ln f(\alpha)}{d \ln (1-\alpha)} = a \frac{d \ln g(\alpha)}{d \ln (1-\alpha)} + b \quad \{139\}$$

donde a y b son constantes, de las ecuaciones {137}, {138} y

{139} se obtiene:

$$\frac{d \ln (d\alpha/dt)}{d \ln (1-\alpha)} = - \frac{E'}{R} \frac{d(1/T)}{d \ln (1-\alpha)} + b \quad \{140\}$$

siendo $E' = (1+1.05a)E$.

Comparando {128} y {140} se puede concluir, si se cumple {139}, que cualquier mecanismo que no sea de orden n se ajusta a la ecuación {128}, obteniéndose un orden aparente $n = b$ y una energía de activación $E' = (1+1.05a)E$.

En la tabla 21 se presentan los valores de a y b y los coeficientes de correlación determinados a partir de la ecuación {139}.

Los resultados de la tabla 21 muestran como la ecuación desarrollada por Freeman y Carroll para el análisis cinético de reacciones de orden n se cumple cualquiera que sea el mecanismo que rija la reacción, y por tanto {128} no puede ser utilizada para determinar si una reacción sigue una ley de orden n .

De todo lo indicado en estos apartados, se puede concluir que el método convencional no-isotermo no permite discriminar a partir del análisis de una sola curva TG ó DTG el mecanismo que controla la velocidad de una reacción en estado sólido, ni tampoco el cálculo de los parámetros cinéticos ya que dependen fuertemente de la función $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$ elegida para dicho cálculo.

Tabla 21. Valores de a y b calculados a partir de la ecuación {139} que dan lugar a un orden y una energía de activación aparente.

Mecanismo	a	E'/E	$n \cong b$	r
An	$n-1$	$\cong n$	1.00	1.0000
D1	-0.500	0.475	0.00	1.0000
D2	-0.503	0.472	0.30	0.9999
D3	-0.500	0.475	2/3	1.0000
D4	-0.501	0.474	0.43	0.9999

3.3.6) Métodos basados en el estudio de diagramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento: Método de Kissinger.

Kissinger (63) desarrolló un método de análisis cinético en el que se determina el valor del orden de reacción, n , a partir del índice de forma de curvas de ATD.

Posteriormente, ha sido muy utilizado para determinar la energía de activación de reacciones en estado sólido (64-66) (especialmente en estudios de cristalización de vidrios metálicos) sin tener en cuenta que la aplicación de dicho método es impropia para este tipo de reacciones al ser desarrollado exclusivamente para reacciones de orden n .

Por ello, se ha ampliado el método de Kissinger para obtener una expresión general que sea aplicable a cualquier reacción de estado sólido a partir de curvas de DTG.

3.3.6.1) Cálculo de la energía de activación a partir de la condición de máximo de una curva DTG.

Diferenciando la expresión general de la velocidad {31} y suponiendo programa lineal de calentamiento, se obtiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{E\sigma}{RT^2} + A \cdot f'(\alpha) \cdot e^{-E/RT} \right] \frac{d\alpha}{dt} \quad \{141\}$$

La máxima velocidad de reacción ocurre a una temperatura T_m definida por $d^2\alpha/dt^2 = 0$:

$$\frac{E\sigma}{RT_m^2} = -A \cdot f'(\alpha_m) \cdot e^{-E/RT_m} \quad \{142\}$$

De las ecuaciones {142}, {87} y de la expresión de Senun y Yang de la función $p(x)$ resulta:

$$1 + \frac{e^{-x}}{x^2} \cdot \frac{1}{p(x)} \cdot g(\alpha_m) \cdot f'(\alpha_m) = 0 \quad \{143\}$$

Los valores de α_m obtenidos a partir de {143} para los diferentes modelos cinéticos se muestran en la tabla 22 en función de E/RT .

Tomando logaritmos en {142} y teniendo en cuenta que para todos los mecanismos $f'(\alpha_m)$ es negativo:

$$\ln \frac{\sigma}{T_m^2} = -\frac{E}{RT_m} + \ln \left[/f'(\alpha_m)/ \cdot \frac{AR}{E} \right] \quad \{144\}$$

Para mecanismos tipo F1 el $\ln f'(\alpha_m)$ es igual a cero, y por tanto, la pendiente de la representación de $\ln \sigma/T_m^2$ frente a $1/T$ proporciona el valor de la energía de activación.

En relación a los otros mecanismos, y considerando que según Horowitz y Metzger (47) la influencia de σ en T_m no produce cambios excesivos en E/RT_m , se puede asumir la siguiente ecuación:

$$\ln f'(\alpha_m) = C_1 \frac{E}{RT_m} + \ln C_2 \quad \{145\}$$

donde C_1 y C_2 son constantes.

Teniendo en cuenta {145}, la ecuación {144} se transforma en:

Tabla 22. Valores de α_m en función de E/RT_m para los diferentes modelos cinéticos.

Mecanismo	E/RT_m				
	5	10	30	60	∞
F1	0.527	0.573	0.610	0.620	0.632
R2	0.673	0.708	0.735	0.742	0.750
R3	0.615	0.655	0.686	0.694	0.703
A2	0.582	0.603	0.621	0.626	0.632
A3	0.600	0.613	0.625	0.628	0.632
A4	0.608	0.618	0.627	0.629	0.632
D2	0.669	0.757	0.809	0.821	0.833
D3	0.487	0.594	0.666	0.684	0.703
D4	0.588	0.685	0.746	0.760	0.775

$$\ln \frac{\sigma}{T_m^2} = - \frac{E(1-C_1)}{RT_m} + \ln \frac{AR}{E} \cdot C_2 \quad \{146\}$$

Representando el primer miembro de {146} frente al inverso de la temperatura en el máximo de la curva DTG, se obtiene una línea recta de cuya pendiente se calcula una energía de activación aparente $E_a = E(1-C_1)$. El porcentaje de error cometido en la determinación de la energía de activación por el método de Kissinger viene dado por:

$$\epsilon = \frac{E_a - E}{E} \times 100 = -100C_1 \quad \{147\}$$

Para comprobar el cumplimiento de {145}, los valores de $\ln f'(\alpha_m)$ se han calculado y representado en función de E/RT_m . Los valores de C_1 y C_2 se incluyen en la tablas 23,24 y 25, junto con los coeficientes de regresión.

El porcentaje de error en la determinación de E ha sido calculado a partir de {147} y representado en función de E/RT (Figura 11). Los resultados muestran que el error cometido depende del modelo cinético y del propio valor de E/RT . De todas formas, los datos de la figura 11 indican que sea cual sea el mecanismo el error es inferior al 5% para valores de $E/RT > 10$, que son los normalmente encontrados.

Resumiendo, la energía de activación se puede determinar mediante el método de Kissinger sin un conocimiento previo del mecanismo de la reacción. Sin embargo, es necesario conocer este mecanismo para la determinación del factor preexponencial a partir de {146}, ya que se debe elegir el correcto valor de la

Tabla 23. Valores de C_1 , C_2 y de los coeficientes de regresión calculados a partir de la ecuación {145}.

Mecanismo	E/RT _m					
	5	10	30	60	∞ ^{a)}	
R2	C ₁	0.019	0.007	0.0009	0.0003	0.000
	C ₂	0.793	0.862	0.943	0.969	1.000
	r	0.9960	0.9970	0.9988	0.9990	-
R3	C ₁	0.013	0.004	0.0006	0.0003	0.000
	C ₂	0.857	0.909	0.962	0.971	1.000
	r	0.9950	0.9930	0.9980	0.9985	-

a) Cuando E/RT se aproxima a ∞ la ecuación {143} se convierte en una función cerrada y se obtiene un valor constante $f'(\alpha_m)$. Comparando {144} y {146} se puede concluir que: $C_1 = 0$ y $C_2 = f'(\alpha_m)$.

Tabla 24. Valores de C_1 , C_2 y de los coeficientes de regresión calculados a partir de la ecuación {145}.

Mecanismo	E/RT _m					$\infty^a)$
	5	10	30	60		
A2	{ C ₁	0.037	0.011	0.001	0.0001	0.000
	{ C ₂	0.662	0.787	0.915	0.953	1.000
	{ r	0.9950	0.9970	0.9980	0.9980	-
A3	{ C ₁	0.043	0.013	0.002	0.0005	0.000
	{ C ₂	0.617	0.754	0.898	0.944	1.000
	{ r	0.9950	0.9960	0.9975	0.9980	-
A4	{ C ₁	0.047	0.018	0.003	0.0005	0.000
	{ C ₂	0.604	0.743	0.893	0.940	1.000
	{ r	0.9940	0.9955	0.9970	0.9988	-

a) Ver tabla 23.

Tabla 25. Valores de C_1 , C_2 y de los coeficientes de regresión calculados a partir de la ecuación {145}.

Mecanismo	E/RT _m					∞ ^{a)}
	5	10	30	60		
D2	C ₁	-0.103	-0.014	-0.001	-0.0002	0.000
	C ₂	4.220	2.380	1.970	1.910	1.870
	r	0.9930	0.9950	0.9965	0.9970	-
D3	C ₁	-0.184	-0.038	-0.004	-0.0009	0.000
	C ₂	48.270	18.860	11.970	10.740	9.000
	r	0.9960	0.9967	0.9970	0.9980	-
D4	C ₁	-0.119	-0.024	-0.002	-0.0005	0.000
	C ₂	25.590	13.540	9.870	9.270	8.800
	r	0.9940	0.9958	0.9980	0.9988	-

a) Ver tabla 23.

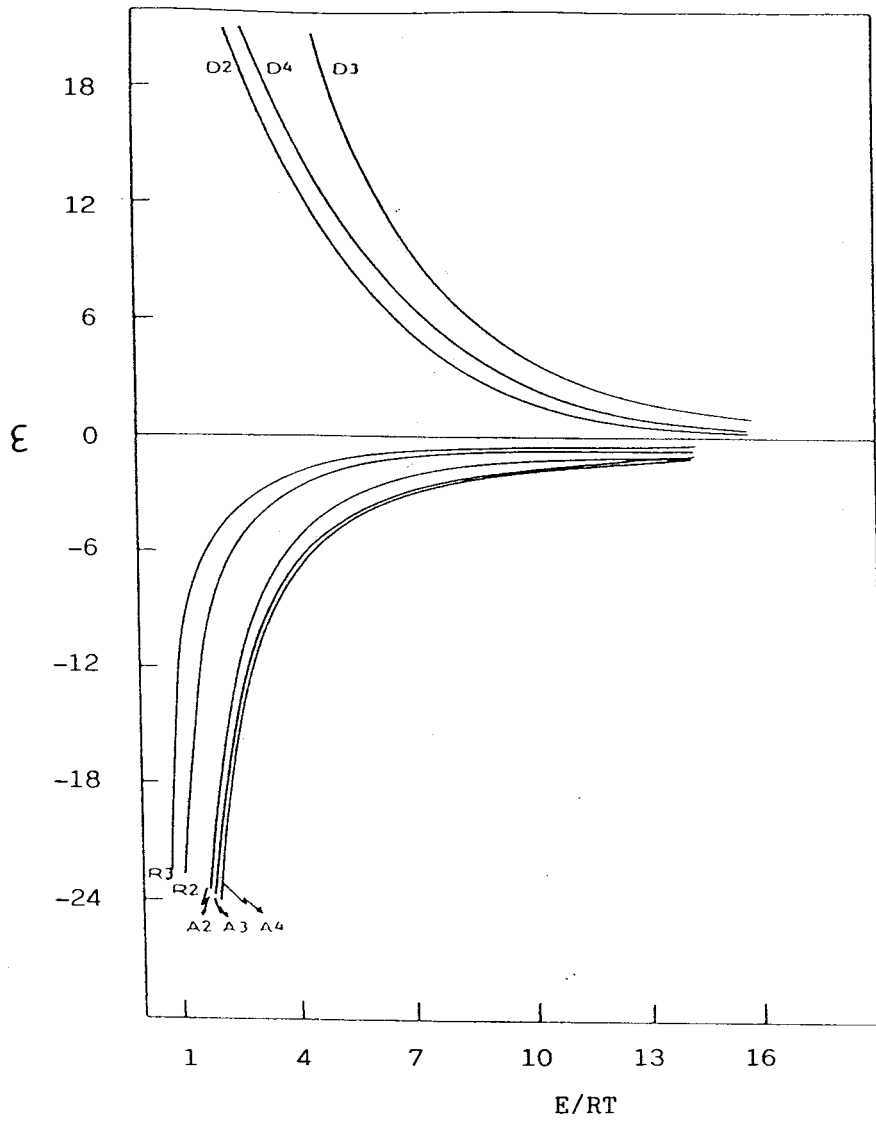


Figura 11. Porcentaje de error cometido por el método de Kissinger en la determinación de la energía de activación para los diferentes modelos cinéticos.

constante C_2 .

3.3.6.2) Determinación del mecanismo de una reacción a partir del índice de forma de una curva DTG.

Como se dijo con anterioridad, el método de Kissinger se desarrolló para determinar el orden de reacción, n , a partir del índice de forma de curvas de ATD. Se ha extendido la aplicación de este procedimiento a curvas DTG, de modo que pueda emplearse como test para discernir entre los diferentes mecanismos de descomposición de sólidos. Así mismo, se ha extendido a otros tipos de programas de calentamiento, como el hiperbólico y el logarítmico.

El índice de forma, S , se expresa por el cociente entre las pendientes de las tangentes en los puntos de inflexión de una curva de DTG. (Figura 12)

$$S = \left| \frac{\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right)_1}{\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right)_2} \right| = \frac{a}{b} \quad \{148\}$$

a) Programa lineal de calentamiento.

i) Reacciones de orden n .

Si el mecanismo que rige una reacción es de orden n , la ecuación {31} toma la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1-\alpha)^n \cdot e^{-E/RT} \quad \{149\}$$

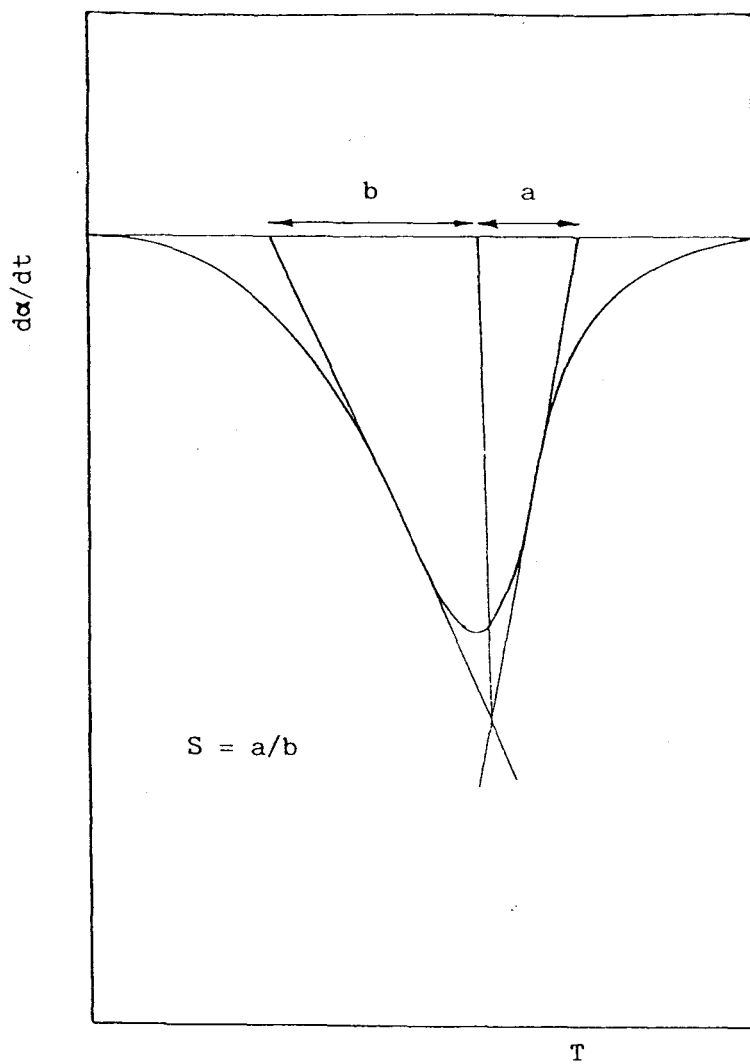


Figura 12. Índice de forma de curvas DTG.

En el punto de inflexión $(d^3\alpha/dt^3) = 0$. Por tanto, derivando dos veces {149} e igualando a cero, se obtiene:

$$\frac{n}{(1-\alpha_i)} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{E\sigma}{RT_i^2} \cdot \frac{3 \pm c}{d} \quad \{150\}$$

donde:

$$c = \sqrt{9 - 4 \left(2 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} \quad \{151\}$$

$$d = 2 \left(2 - \frac{1}{n}\right) \quad \{124\}$$

De {150}, {151} y {152} se deduce que sólo existe solución para la ecuación {150} si $n > 1/2$, y por tanto únicamente en este caso puede determinarse el parámetro S.

Los valores de $(\alpha_i)_1$ y $(\alpha_i)_2$ pueden obtenerse de la resolución del sistema de ecuaciones formado por {150} y {149}:

$$(1-\alpha_i) = \left[1 - \frac{n-1}{n} \left(\frac{3 \pm c}{d} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad \begin{matrix} \text{si } n \neq 0 \\ n \neq 1 \end{matrix} \quad \{153\}$$

$$(1-\alpha_i) = e^{-\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \left(\frac{3 \pm c}{2}\right)} \quad \text{si } n = 1 \quad \{154\}$$

Sustituyendo {153} y {154} en {150}, y ésta en {148} resulta:

$$S = \frac{(3-c) \left[d - (3-c) \right] \left[1 - \frac{n-1}{n} \left(\frac{3-c}{d} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]^{1 - \frac{1}{n-1}}}{(3-c) \left[d - (3+c) \right] \left[1 - \frac{n-1}{n} \left(\frac{3+c}{d} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]^{1 - \frac{1}{n-1}}} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^4 \quad \begin{matrix} n \neq 0 \\ n \neq 1 \end{matrix} \quad \{155\}$$

$$S = \frac{(3-c)(c-1) e^{-\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \left(\frac{3-c}{2}\right)}}{(3+c)(c+1) e^{-\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \left(\frac{3+c}{2}\right)}} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^4 \quad n=1 \quad \{156\}$$

Los valores de S calculados de {155} y {156} para $n = 2/3$ y $n = 1$ en función de E/RT y T_2/T_1 se incluyen en las tablas 26 y 27.

Al variar S fuertemente con E/RT y T_2/T_1 la expresión:

$$n = 1.26 S^{1/2} \quad \{157\}$$

obtenida por Kissinger suponiendo que $E/RT = \infty$ y $T_2/T_1 = 1.08$ puede conducir a valores erróneos del orden de reacción.

ii) Mecanismos Avrami-Erofeev.

Si la transformación está regida por una cinética JMA la ecuación {31} toma la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \left[n \cdot (1-\alpha) \cdot \left(-\ln(1-\alpha) \right) \right]^{n-1/n} \cdot e^{-E/RT} \quad \{158\}$$

Si la reacción se realiza bajo programa lineal de calentamiento, {158} puede integrarse resultando:

Tabla 26. Valores del índice de forma cuando $n = 2/3$.

T_2/T_1	E/RT					
	10	20	30	40	50	∞
1.00	0.215	0.252	0.267	0.273	0.279	0.299
1.02	0.233	0.273	0.289	0.296	0.302	0.323
1.04	0.252	0.295	0.312	0.320	0.327	0.349
1.06	0.272	0.318	0.337	0.345	0.352	0.377
1.08	0.293	0.343	0.363	0.372	0.380	0.406
1.10	0.315	0.369	0.391	0.400	0.409	0.437
1.12	0.339	0.396	0.420	0.430	0.439	0.470
1.14	0.364	0.425	0.451	0.462	0.471	0.505
1.16	0.390	0.456	0.483	0.495	0.505	0.579
1.18	0.417	0.488	0.517	0.530	0.541	0.579
1.20	0.446	0.522	0.553	0.566	0.579	0.619

Tabla 27. Valores del índice de forma cuando $n = 1$.

T_2/T_1	E/RT					
	10	20	30	40	50	∞
1.00	0.351	0.422	0.453	0.466	0.479	0.521
1.02	0.380	0.457	0.490	0.505	0.518	0.564
1.04	0.411	0.494	0.530	0.545	0.560	0.610
1.06	0.443	0.533	0.572	0.589	0.605	0.658
1.08	0.478	0.574	0.616	0.634	0.652	0.709
1.10	0.514	0.618	0.663	0.683	0.701	0.763
1.12	0.553	0.664	0.713	0.734	0.754	0.820
1.14	0.593	0.713	0.765	0.787	0.809	0.881
1.16	0.636	0.765	0.820	0.844	0.867	0.944
1.18	0.681	0.819	0.878	0.904	0.928	1.011
1.20	0.728	0.876	0.939	0.967	0.993	1.081

$$\left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^{1/n} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{n(1-\alpha) \left[-\ln(1-\alpha) \right]^{n-1/n}} = \frac{AE}{\sigma R} p(x) \quad \{159\}$$

Como en el caso anterior, el punto de inflexión de la curva de DTG ocurrirá a un valor α_i en el que la derivada segunda de {158} sea nula:

$$\frac{n \ln(1-\alpha) \left[n \ln(1-\alpha) + 3(n-1) \right] + n^2 - 3n + 2}{n^2 (1-\alpha)^2 \left[-\ln(1-\alpha)^2 \right]} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \frac{3E}{RT^2} \frac{n \ln(1-\alpha) + n - 1}{n(1-\alpha) \left[-\ln(1-\alpha) \right]} \frac{d\alpha}{dt} + \left(\frac{E\sigma}{RT^2} \right)^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) = 0 \quad \{160\}$$

Multiplicando y dividiendo, por conveniencia, el segundo miembro de {159} por E/RT y sustituyendo el valor de $p(x)$ por la aproximación de Senum y Yang resulta:

$$\left[\ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^{1/n} = \frac{ART^2}{E} \cdot h(x) \cdot e^{-E/RT} \quad \{161\}$$

Al sustituir el valor de $A e^{-E/RT}$ obtenido de {161} en {158} se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{E\sigma}{RT^2} \frac{1}{h(x)} n(1-\alpha) \left[-\ln(1-\alpha) \right] \quad \{162\}$$

De {162} y {160}:

$$\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) + (1-n) \left[-n \ln(1-\alpha) + 1\right] \frac{1}{h^2(x)} +$$

$$+ \left[n \ln(1-\alpha) + n - 1\right]^2 \frac{1}{h^2(x)} + 3 \left[n \ln(1-\alpha) + n - 1\right] \frac{1}{h(x)} = 0 \quad \{163\}$$

El índice de forma se obtiene a partir {141}, {148} y {162}, y viene expresado por:

$$S = \frac{(1-\alpha_1) \left[-\ln(1-\alpha_1)\right] \left[1 + \left(n \ln(1-\alpha_1) + n - 1\right) \frac{1}{h(x)}\right]}{(1-\alpha_2) \left[-\ln(1-\alpha_2)\right] \left[1 + \left(n \ln(1-\alpha_2) + n - 1\right) \frac{1}{h(x)}\right]} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 =$$

$$= S_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 \quad \{164\}$$

donde α_1 y α_2 se refieren a las dos soluciones de {163}.

Los valores de S_1 calculados como una función de E/RT están incluidos en la tabla 28.

iii) Mecanismos de difusión.

Si la reacción tiene lugar a través de un mecanismo tridimensional de Jander, las ecuaciones que definen la cinética por los métodos diferencial e integral son:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \frac{(1-\alpha)^{2/3}}{\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]} \cdot A \cdot e^{-E/RT} \quad \{161\}$$

$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = \frac{ART^2}{E\sigma} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \cdot e^{-E/RT} \quad \{162\}$$

Tabla 28. Valores del parámetro S_1 calculados a partir de la ecuación {164} para los mecanismos Avrami-Erofeev.

Mecanismo	E/RT					
	2	5	10	30	60	∞
n = 0.5	-	-	0.162	0.385	0.449	0.517
n = 1.5	0.191	0.330	0.406	0.476	0.497	0.521
n = 2.0	0.275	0.377	0.434	0.486	0.503	0.521
n = 2.5	0.324	0.406	0.452	0.494	0.507	0.521
n = 3.0	0.356	0.425	0.463	0.499	0.509	0.521
n = 4.0	0.397	0.449	0.478	0.504	0.512	0.521

Al derivar {161} se obtiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{2}{3} \frac{\frac{1}{2} - (1-\alpha)^{-1/3}}{(1-\alpha)^{2/3} - (1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E\sigma}{RT^2} \right] \frac{d\alpha}{dt} \quad \{163\}$$

Igualando a cero la expresión obtenida para $d^3\alpha/dt^3$ y sustituyendo $d^2\alpha/dt^2$, $d\alpha/dt$ y $A e^{-E/RT}$ por las expresiones obtenidas de {163}, {162} y {161} resulta:

$$2 (1-\alpha_1)^{-2/3} + \left[2 - 12 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] (1-\alpha_1)^{-1/3} + 6 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) + 4 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)^3 - 1 = 0 \quad \{164\}$$

El índice de forma vendrá dado por la siguiente expresión obtenida al sustituir en {148} las ecuaciones {163}, {161} y {162}:

$$S = \frac{\left[1 + \frac{\frac{1}{2} - (1-\alpha_1)^{-1/3}}{\left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] \left[(1-\alpha_1)^{2/3} - (1-\alpha_1) \right]}{\left[1 + \frac{\frac{1}{2} - (1-\alpha_2)^{-1/3}}{\left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] \left[(1-\alpha_2)^{2/3} - (1-\alpha_2) \right]} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^4 \quad \{165\}$$

donde α_1 y α_2 se refieren a las soluciones de {164}.

Los valores del índice de forma se encuentran en la tabla 29 en función de E/RT y T_2/T_1 .

Cuando la reacción tiene lugar a través de un mecanismo de difusión bidimensional o de Ginstling-Brounshtein no se

Tabla 29. Valores del índice de forma para mecanismos de difusión de Jander.

T ₂ /T ₁	E/RT					
	10	20	30	40	50	∞
1.00	0.141	0.206	0.235	0.248	0.259	0.298
1.02	0.152	0.223	0.254	0.268	0.280	0.322
1.04	0.165	0.240	0.275	0.290	0.302	0.348
1.06	0.178	0.260	0.296	0.313	0.327	0.376
1.08	0.192	0.280	0.320	0.337	0.352	0.405
1.10	0.206	0.301	0.344	0.363	0.379	0.436
1.12	0.222	0.324	0.370	0.390	0.408	0.469
1.14	0.238	0.348	0.397	0.419	0.437	0.503
1.16	0.255	0.373	0.425	0.449	0.469	0.540
1.18	0.273	0.399	0.456	0.481	0.502	0.578
1.20	0.292	0.427	0.487	0.514	0.537	0.618

encuentran dos soluciones para el punto de inflexión, por lo que no puede determinarse el índice de forma para estos dos tipos de mecanismos.

De todos los resultados anteriores, se concluye que el uso del índice de forma como único criterio para determinar el mecanismo de una reacción podría conllevar importantes errores debido a la dependencia del valor de S con E/RT y T₂/T₁. Así por ejemplo, se puede considerar como de primer orden reacciones que tienen lugar a través de mecanismos Avrami-Erofeev. También pueden confundirse reacciones que se rijan por mecanismos R3 y D3.

b) Programas hiperbólico y logarítmico de calentamiento.

Ante la dificultad de discriminar el mecanismo de una reacción a partir del índice de forma en programa lineal de calentamiento, se ha ampliado este estudio a otros programas de calentamiento, como el hiperbólico o logarítmico, con el fin de evitar la dependencia de S con E/RT y con la anchura de la curva de DTG.

Si se supone calentamiento logarítmico a partir de las ecuaciones {31} y {83} se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{e^b} \cdot f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad \{166\}$$

Diferenciando {166} y teniendo en cuenta que $g(\alpha) = 1/f(\alpha)$ resulta la siguiente expresión:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{e^b} \left[f'(\alpha) \cdot g(\alpha) + f(\alpha) \cdot g'(\alpha) \right] \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad \{167\}$$

El valor de α_m para el que la velocidad es máxima se define al igualar a cero {167}. De las ecuaciones {166} y {167} se obtiene:

$$f'(\alpha_m) \cdot g(\alpha_m) + 1 = 0 \quad \{168\}$$

Los valores de α_m calculados de {168} para cada mecanismo se presentan en la tabla 30.

Por otra parte, el punto de inflexión ocurre a un valor de α definido al igualar la primera derivada de {167} a cero:

$$g^2(\alpha_i) \left[f(\alpha_i) \cdot f''(\alpha_i) + f'^2(\alpha_i) \right] + 3 f'(\alpha_i) + 1 = 0 \quad \{169\}$$

De las ecuaciones {148}, {166} y {167} el índice de forma de las curvas de DTG registradas bajo programa logarítmico de calentamiento viene expresado por:

$$S = \frac{\left[f'(\alpha_1) \cdot g(\alpha_1) + 1 \right] \cdot f(\alpha_1) \cdot g(\alpha_1)}{\left[f'(\alpha_2) \cdot g(\alpha_2) + 1 \right] \cdot f(\alpha_2) \cdot g(\alpha_2)} \quad \{170\}$$

donde α_1 y α_2 son las soluciones de la ecuación {169} para ambos puntos de inflexión.

Los valores de S calculados de {170} para los distintos mecanismos se encuentran en la tabla 30. Hay que hacer notar que en el caso de los modelos cinéticos R1 y D1, la velocidad de

Tabla 30. Valores de α_m y S de curvas DTG registradas con programa de calentamiento hiperbólico o logarítmico.

Mecanismo	α_m	S
R1	1.000	-
R2	0.750	0.125
R3	0.703	0.300
F1	0.632	0.520
A2	0.632	0.520
A3	0.632	0.520
D1	1.000	-
D2	0.833	-
D3	0.703	0.300
D4	0.775	-

reacción aumenta continuamente hasta que se consumen los reactivos. Para los modelos de orden n sólo existe solución para valores de $n > 1/2$. El valor indicado para este modelo representa el límite de S cuando n tiende a $1/2$. Por último, indicar que ninguna solución es encontrada para D2 y D4.

Siguiendo los mismos cálculos para programas hiperbólicos de calentamiento se encuentra la misma expresión {170} para el índice de forma.

Se puede concluir, que el índice de forma de las curvas de DTG obtenidas por calentamiento hiperbólico o logarítmico es independiente del valor de E/RT y de la anchura de la curva, contrariamente a lo que ocurría en programa lineal. Sin embargo, este método no permite la discriminación del mecanismo que rige una reacción ya que por una parte los modelos cinéticos F1, A2 y A3 y por otra los modelos D3 y R3 presentan el mismo valor del índice de forma.

3.4) Influencias de las condiciones experimentales en los métodos convencionales de análisis.

Los métodos no-isotermos que poseen ventajas considerables con respecto a los isotermos, introdujeron a su vez nuevos problemas centrados en la mayoría de los casos, en la influencia negativa de los transportes de masa y/o energía producidos por las condiciones experimentales normalmente utilizadas. La influencia de estos fenómenos de transporte produce discrepancias en la bibliografía sobre los valores de los parámetros cinéticos correspondientes a una misma descomposición, como por ejemplo la del CaCO_3 (67-71).

Por tanto, el valor de la energía de activación se convierte en un parámetro formal u operacional que refleja principalmente las condiciones experimentales bajo las cuales se ha realizado una medida.

Los gradientes de energía son generados principalmente por la conductividad de la sustancia sometida a programa lineal de calentamiento y por los efectos térmicos producidos durante la descomposición. Caldwell et al (69) sugieren que el transporte térmico determina la velocidad de reacción. Mauras (72), por su parte, ha insistido en la necesidad de controlar los gradientes de temperatura que se originan en el interior de la muestra durante la descomposición térmica. Dicho autor ha realizado diversas medidas de gradientes en una muestra comprimida de CaCO_3 , y ha encontrado gradientes térmicos del orden de $11.2 \text{ }^\circ\text{C/mm.}$, utilizando incluso velocidades de calentamiento lentas ($1.41 \text{ }^\circ\text{C/min}$). Valores mayores se encuentran cuando se trabaja con muestras en polvo y con velocidades de calentamiento más altas, que son las condiciones habituales de trabajo.

La velocidad de calentamiento hace variar con la temperatura la velocidad de reacción, y por tanto, la atmósfera en el entorno de la muestra. Dollimore (73) y Gregg et al (74) destacan el efecto de dicha atmósfera en el cambio del curso de una reacción de descomposición térmica.

Criado et al (75) han estudiado dicho efecto en curvas termogravimétricas correspondientes a la descomposición térmica del CaCO_3 obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales (diferentes pesos de muestra y/o velocidades de bombeo), observando una alta dependencia de la atmósfera generada durante

la descomposición sobre los parámetros cinéticos calculados. Pesos de muestra de hasta 1 miligramo y una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min eran necesarios para conseguir que la presión no excediese del valor inicial.

Del mismo modo que es importante el control de los gradientes térmicos lo es el de los gradientes de presión que se originan a lo largo de la muestra. Anderson et al (76) muestran como gradientes de presión de varios torr por mm pueden existir en el curso de una descomposición en vacío, incluso si el lecho de muestra es poco espeso (1 mm) y la duración de la descomposición no es muy corta (3 horas).

Barret (77) ha estudiado la influencia de estos gradientes en la velocidad de propagación de la interfase de reacción en una muestra en polvo. Para dicho autor el orden aparente de la reacción es representativo de la geometría del crisol, y en modo alguno de la geometría de las partículas. (Figura 13).

La posición del medidor de temperatura, el tipo de horno, el tamaño de partículas, la homogeneidad de la muestra, etc, son otros factores que pueden influir en la diversidad de parámetros cinéticos calculados para una misma reacción.

Para que el cálculo de los parámetros cinéticos de una reacción de descomposición sea correcto se han propuesto las siguientes precauciones (78):

- 1.- Rechazar métodos basados en un único experimento termogravimétrico.
- 2.- La presión parcial del producto gaseoso en el entorno de la muestra debe ser constante y tan baja como sea posible, especialmente para reacciones reversibles.

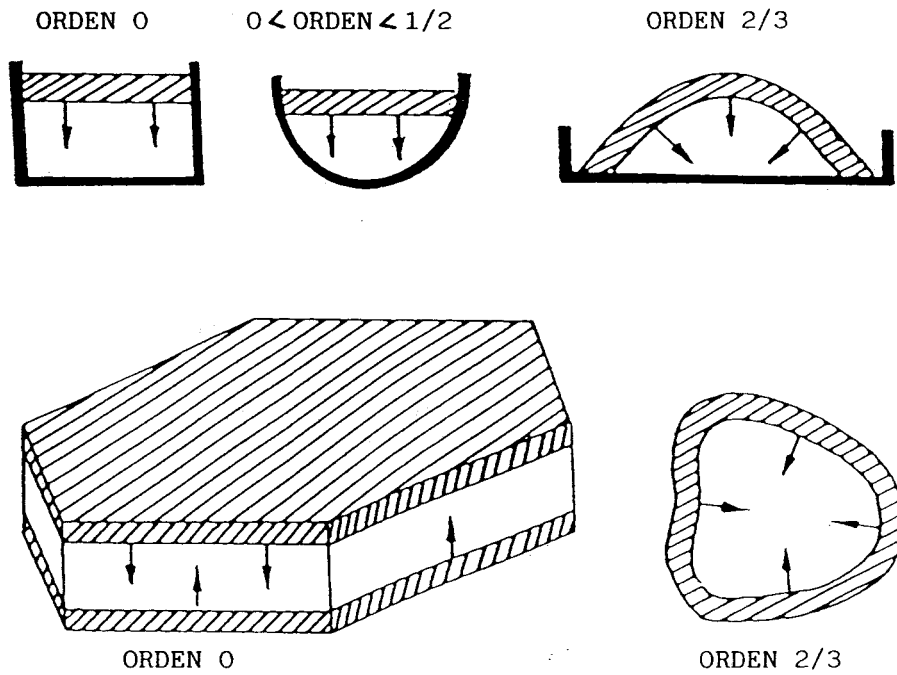


Figura 13. Ordenes aparentes de reacción correspondientes a diferentes formas del avance de la interfase de reacción.

3.- El peso de muestra debe ser tan bajo como sea posible.

En cuanto a la validez del valor de la energía de activación se proponen los siguientes criterios:

1.- Independencia del valor de E con el tamaño de partícula. Es una condición necesaria pero no suficiente.

2.- Independencia de los métodos experimentales. Si es posible encontrar el mismo valor de energía de activación usando diferentes programas de calentamiento y atmósferas (vacío o inerte), se puede sugerir que los gradientes de masa y energía no dominan el comportamiento de la reacción, y se puede suponer que E es correcto.

3.- Independencia de la distribución de tamaños y de la cantidad de muestra.

La ICTA recomienda la utilización de pequeñas cantidades de muestra, así como velocidades de calentamiento muy bajas, pues parece claro que es más difícil establecer una zona de temperatura constante en el interior de un gran volumen que de uno pequeño, e igualmente los productos generados en la descomposición tendrían que atravesar una distancia menor desde el centro hacia el exterior de la muestra.

Ninan et al (79) han comprobado experimentalmente la influencia de ambos parámetros en la cinética de deshidratación del oxalato cálcico monohidrato. Sus resultados ponen de manifiesto el comportamiento habitualmente encontrado: una disminución del valor de los parámetros cinéticos a medida que aumenta la cantidad de muestra y/o la velocidad de calentamiento.

Es evidente que la principal causa de los gradientes de

masa y energía y de la atmósfera en el entorno de la muestra es la propia velocidad de reacción. Por tanto, el uso de valores pequeños y constantes de dicha velocidad producirá un control efectivo de estos gradientes.

3.5) Análisis Térmico a Velocidad de Reacción Constante (ATVC).

Surge en la década de los sesenta el desarrollo de análisis térmicos basados en el control de la velocidad de reacción. Independientemente, J. Rouquerol (80), en París, por un lado y J.F. Paulik (81), en Budapest, por otro, tuvieron la idea de automatizar el procedimiento de calentamiento "ultra-lento" usado en la época por pocos investigadores (82), con el objeto de asegurar, en lo posible, condiciones de quasi-equilibrio e incrementar la resolución de los análisis térmicos. Para ello, diseñaron sendos dispositivos experimentales que actuaban sobre el sistema de calentamiento del horno al objeto de intentar que la velocidad de descomposición se mantuviera constante a lo largo de todo el proceso. Por tanto, en estos casos las condiciones experimentales de la reacción en estudio pueden ser satisfactoriamente controladas.

El fundamento del método es el control de un parámetro que esté directamente relacionado con la velocidad de reacción, y no el control de la temperatura que es la base de los métodos convencionales. De esta forma, al mantener dicho parámetro controlado en un valor fijo, se mantiene también constante la velocidad de la reacción.

Para Paulik (83,84), en las condiciones usuales de las

investigaciones analíticas, las reacciones de descomposición de sólidos son sucesivos procesos parciales químicos y físicos (transportes de masa y energía) que tienden al equilibrio, impidiendo algunos de ellos el progreso de la reacción y otros promoviéndolo. Por ello, concluye que la exactitud de los cálculos cinéticos obtenidos a partir de métodos termoanalíticos dinámicos es muy cuestionable.

Para eliminar este tipo de problemas desarrolló la técnica denominada quasi-isotermal quasi-isobárica (Q-TG). En ella, se controla la velocidad de reacción a partir de la propia señal derivatográfica. En la figura 14 se presenta un esquema del sistema desarrollado.

La denominación de Paulik de dicha técnica es debido a que en la mayoría de los casos la descomposición ocurre tanto a temperatura como a presión constante. Según Paulik, la mayoría de las reacciones de descomposición de sólidos inorgánicos tienden al equilibrio, existiendo una relación entre la presión parcial del gas producido y la temperatura de transformación. A este tipo de transformaciones en las que la temperatura es constante las denomina de orden cero, ya que es el transporte de calor el proceso físico que controla la reacción independientemente del progreso de la transformación.

Los procesos en los que la temperatura varía los denomina de orden no-cero. En este caso, el proceso elemental que define la velocidad de la transformación (por ejemplo, la propia reacción química) depende de la extensión de la conversión.

El comportamiento encontrado por Paulik en las curvas de TG y Q-TG de una serie de sólidos inorgánicos puede explicarse

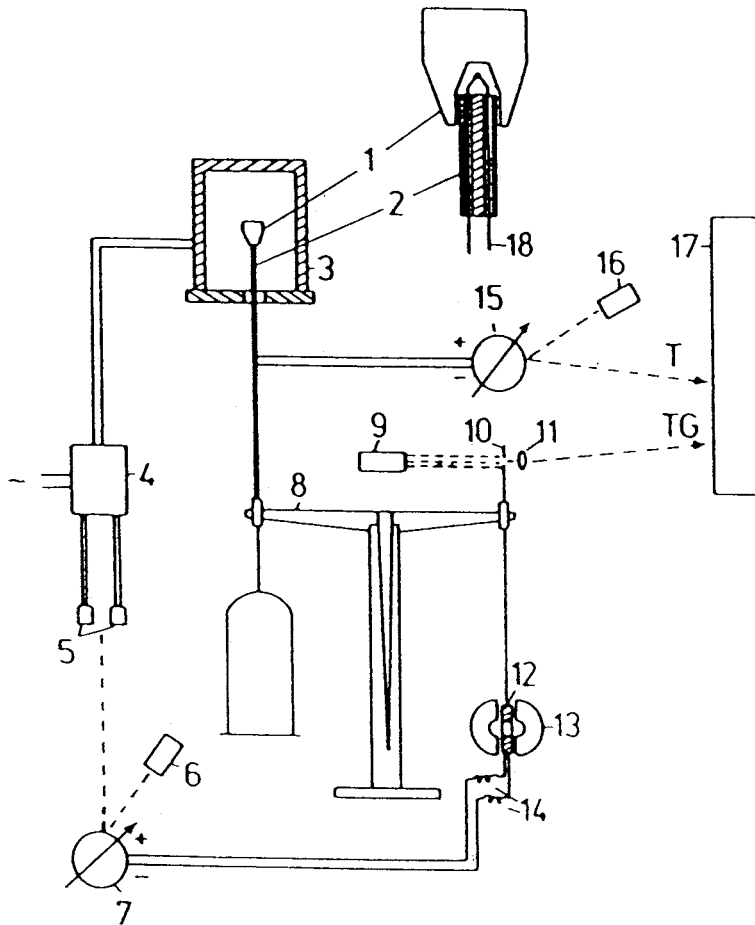


Figura 14. Sistema experimental desarrollado por Paulik para trabajar a velocidad de reacción constante.

- 1) Crisol, 2) tubo de corindón, 3) horno, 4) controlador de temperatura, 5) foto-transistor, 6) lámpara, 7) y 15) galvanómetros, 8) balanza, 9) y 16) lámparas, 10) rendija, 11) lente de aumento, 12) bobina, 13) magneto, 14) hilo flexible, 17) registro, 18) termopar.

por las condiciones experimentales de trabajo, en las que utiliza crisoles que permiten la creación de una atmósfera generada por la propia reacción. (Figura 15).

Así, se ha podido demostrar como la forma de las curvas TG y Q-TG están influenciadas por la presión parcial de los gases producidos durante la transformación, pudiéndose explicar este comportamiento en función de la cinética obedecida y no desde un punto de vista de equilibrios termodinámicos.

Si se elige como control de la velocidad el flujo gaseoso generado por la reacción, tal como propone originalmente Rouquerol (85) (figura 16), es necesario diseñar el sistema experimental de tal forma que el calentamiento del horno esté regulado por dicho parámetro mediante una interfase conectada a un controlador de temperatura PID (proporcional - integral - diferencial) que mantiene constante una señal de consigna previamente fijada.

En un equipo experimental que trabaje en vacío dinámico la velocidad de reacción se mantiene constante controlando la presión parcial de los gases generados. Si la presión de dichos gases se mantiene a lo largo de la descomposición en un valor prefijado, y la velocidad de bombeo del sistema tampoco varía durante la experiencia, la descomposición tendrá lugar, por tanto, a velocidad constante siempre que se genere sólo un tipo de gas, o si son varios, que se mantenga la proporción entre ellos.

Un sistema de estas características puede ser acoplado fácilmente a una termobalanza, de forma que la velocidad de pérdida de peso esté simultáneamente controlada. (Fig. 17)

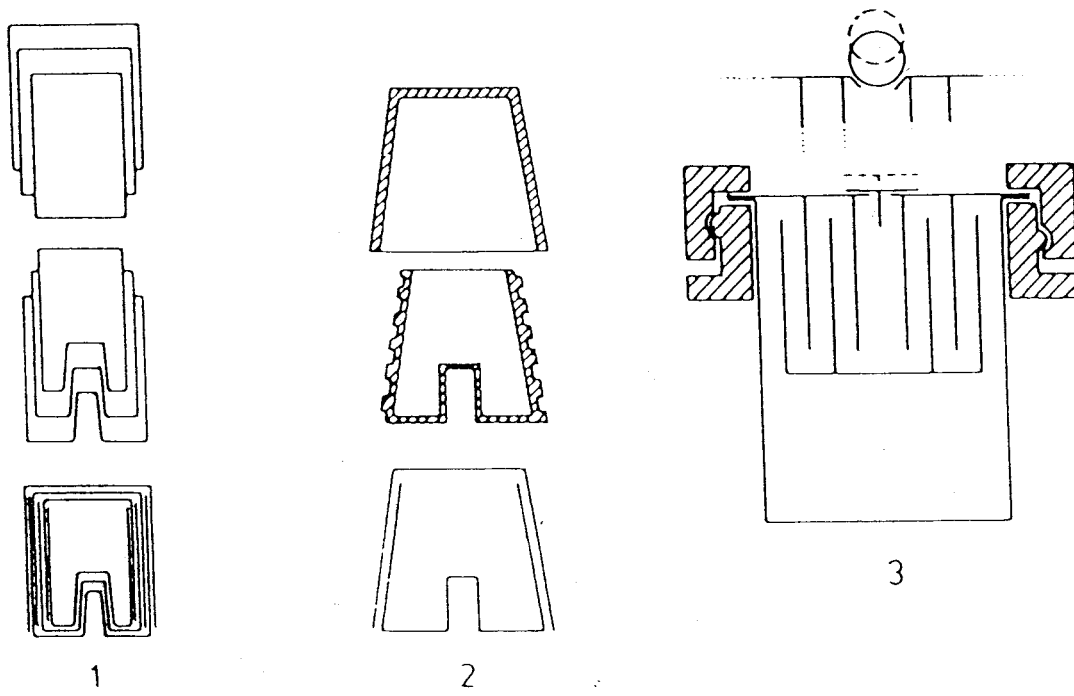


Figura 15. Crisoles contruidos por Paulik que permiten la creaci3n de una atm3sfera autogenerada. 1) Crisol laberinto, 2) crisol c3nico, 3) crisol con agarre de bayoneta y ventilaci3n laminar o circular.

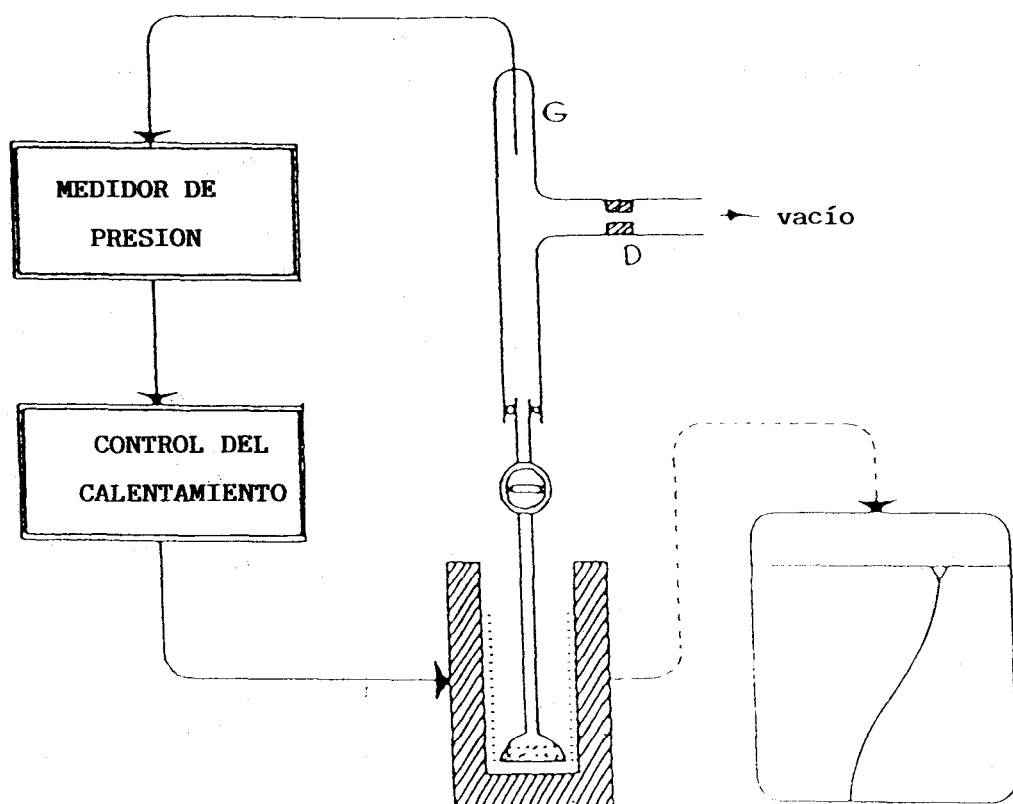


Figura 16. Principio del sistema diseñado por Rouquerol, donde se controla el flujo gaseoso generado por la reacción.

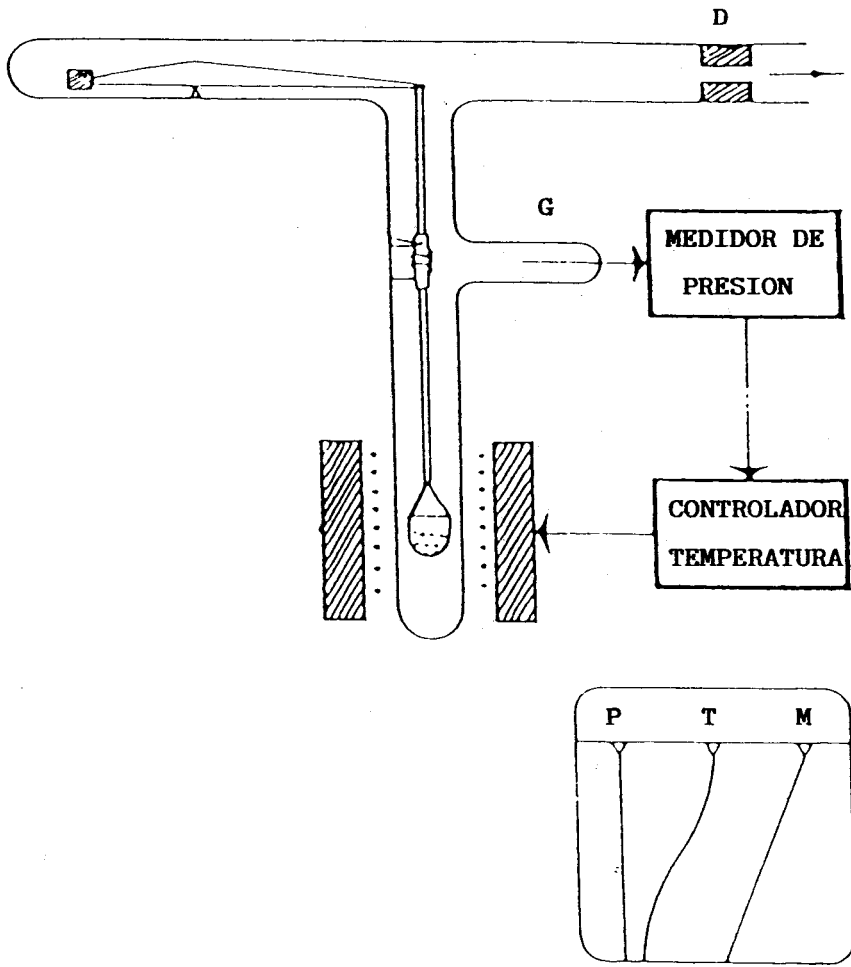


Figura 17. Acoplamiento del sistema de la figura 16 a una termobalanza.

El método basado en el control del flujo gaseoso permite trabajar a presiones parciales muy bajas, por lo que la velocidad de descomposición puede ser tan lenta como se desee. Esto no ocurre cuando el control se realiza mediante la señal derivatográfica debido a la baja sensibilidad de los derivatógrafos usuales en el mercado.

El parámetro de control puede ser, aparte de los ya indicados (flujo de gas generado y señal derivatográfica), el flujo de calor (como el detectado en DTA y DSC), o cualquier otro directamente relacionado con la velocidad de la transformación térmica, lo que abre un camino a un gran número de posibilidades. Así, se pueden indicar los siguientes parámetros, entre otros que no han sido todavía utilizados: propiedades térmicas de la muestra (conductividad, capacidad calorífica, entalpía, etc.), propiedades eléctricas (conductividad, permitividad eléctrica, carga superficial, pH, piezoelectricidad, etc.), propiedades magnéticas (permeabilidad, momento magnético, RMN, EPR), propiedades ópticas y magnéticas (IR, UV, X-ray, etc), propiedades acústicas (frecuencia de resonancia, velocidad del sonido, etc.) y propiedades dimensionales (dilatometría, cambios de parámetros estructurales).

3.5.1) Aplicación cinética de la técnica de ATVC.

Se ha indicado con anterioridad los inconvenientes que presentan los métodos convencionales de análisis térmico en la determinación de los parámetros cinéticos y en la discriminación de los mecanismos que controlan las reacciones de estado sólido.

Dichos inconvenientes pueden ser en gran medida eliminados mediante la técnica de Análisis Térmico a Velocidad de Descomposición Constante, debido al control efectivo sobre los gradientes de materia y energía, y sobre la atmósfera en el entorno de la reacción, al controlarse la velocidad de reacción causante de estos fenómenos de transporte. Bajo las condiciones de trabajo (velocidad constante) la reacción tiene lugar simultáneamente en toda la muestra, y por tanto el grado de sincronismo está limitado por el tamaño de los granos y no por la cantidad de muestra o la forma del pocillo.

Si la reacción de descomposición tiene lugar a velocidad constante C, la ecuación {31} toma la forma:

$$C = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{171\}$$

Tomando logaritmos y ordenando términos resulta la siguiente expresión:

$$\ln \frac{1}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{C} - \frac{E}{RT} \quad \{172\}$$

Si el mecanismo de la reacción es conocido, la representación gráfica del primer miembro de {172} frente al inverso de la temperatura es una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se calculan los parámetros A y E.

3.5.1.1) Correlaciones lineales de las funciones $\ln 1/f(\alpha)$.

En apartados anteriores se ha indicado la existencia de correlaciones lineales entre las funciones $g(\alpha)$ y $\ln\left[\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dt}\right]$. Esto hace imposible la discriminación,

utilizando los métodos convencionales de análisis, de los distintos mecanismos a partir del mejor ajuste de las ecuaciones {50}, {111} y {119}. A partir de la ecuación {172} se podrían discriminar aquellos mecanismos cuyas funciones $\ln \frac{1}{f(\alpha)}$ no estén linealmente correlacionadas.

Para reacciones que obedecen una cinética de orden n se tiene:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad \{173\}$$

Si se consideran dos órdenes de reacción particulares n y n_1 , es evidente la siguiente relación:

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)^{n_1}} = \frac{n_1}{n} \cdot \ln \frac{1}{(1-\alpha)^n} \quad \{174\}$$

que permite relacionar el primer miembro de la ecuación {172} para una reacción que obedece una cinética de orden n , con el correspondiente a una reacción de orden n_1 .

La ecuación {174} indica que los datos cinéticos de reacciones que obedecen un modelo de orden n_1 se adaptan necesariamente a cualquier otro modelo de orden n , pero obteniéndose una energía de activación $E = \frac{n}{n_1} E_1$. Por tanto, la discriminación de los mecanismos de orden n es imposible a partir de una sola curva de ATVC.

Se ha realizado un estudio analítico de las posibles correlaciones entre las funciones $\ln \frac{1}{f(\alpha)}$ de los mecanismos D2 y R2, D3 y R3, D4 y R4, y finalmente An y F1. Las figuras 18, 19 y 20 demuestran claramente que las funciones probadas no están linealmente relacionadas, y por consiguiente tales modelos

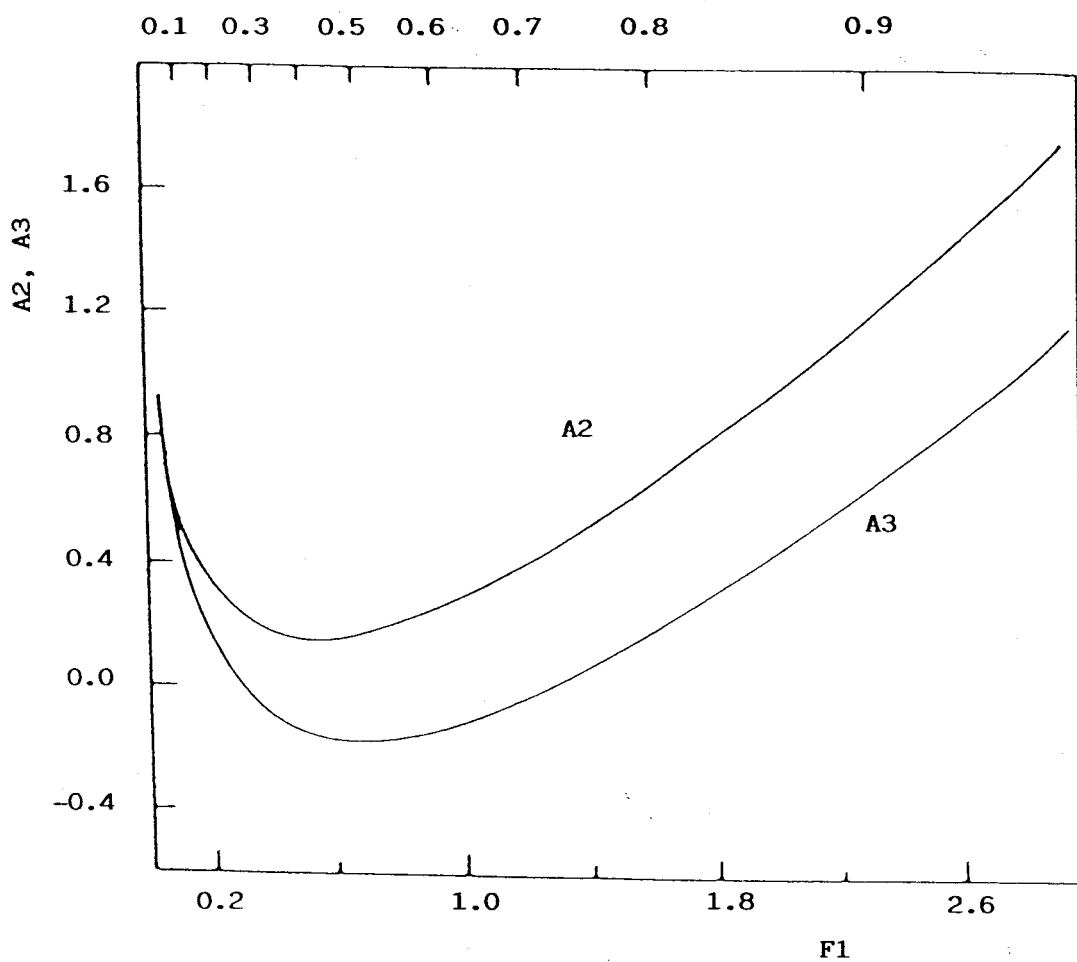


Figura 18. Estudio de la relación existente entre las funciones $\ln 1/f(\alpha)$ de los mecanismos A2 y A3 con F1.

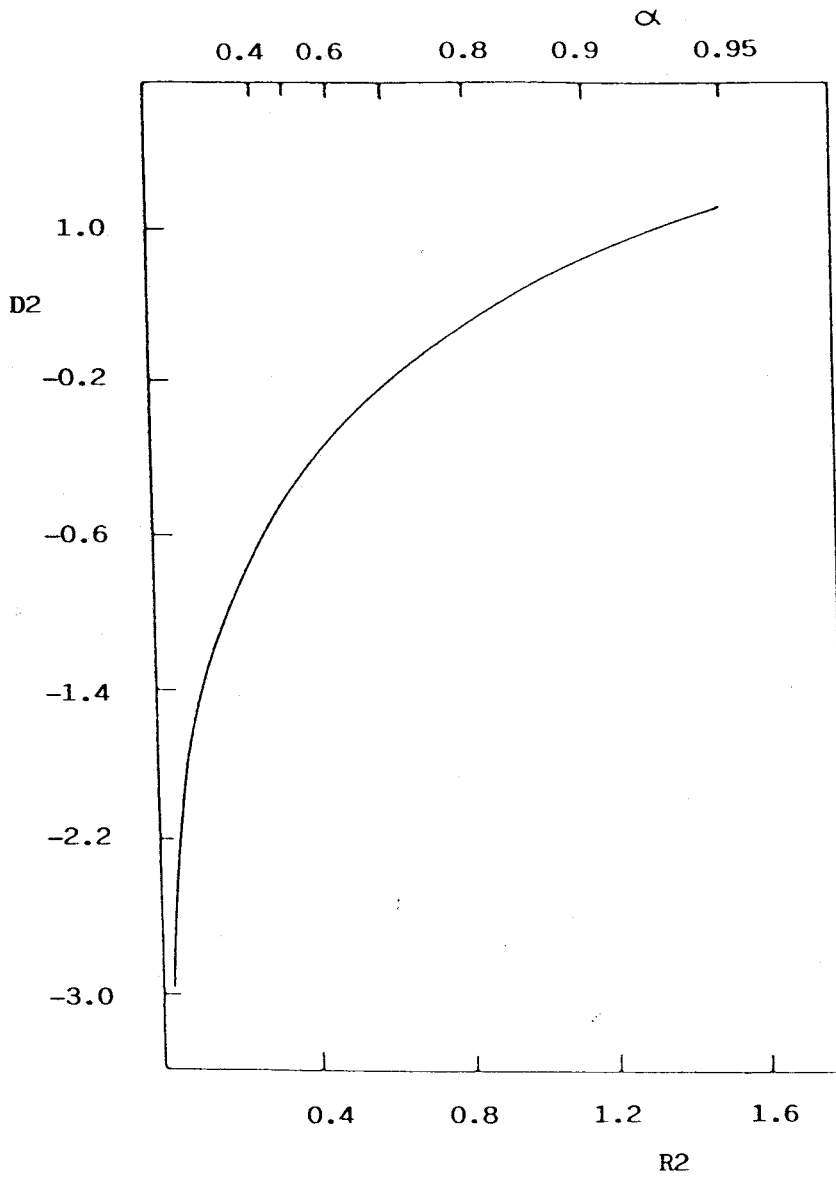


Figura 19. Estudio de la relación existente entre las funciones $\ln 1/f(\alpha)$ de los mecanismos D2 y R2.

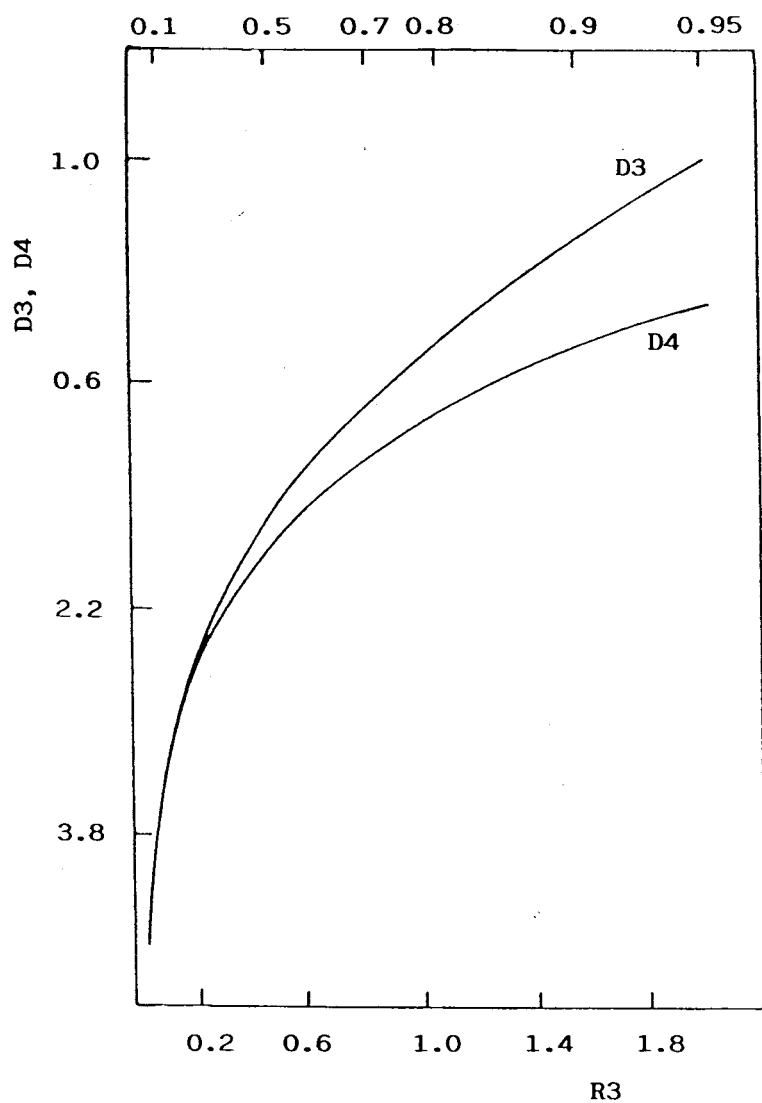


Figura 20. Estudio de la relación existente entre las funciones $\ln 1/f(\alpha)$ de los mecanismos D3 y D4 con R_3 .

cinéticos pueden ser discriminados entre sí cuando se utiliza la técnica de ATVC.

Para comprobar que los hechos citados se verifican se han construido una curva TG y otra ATVC asumiendo un mecanismo R3 y los siguientes parámetros cinéticos:

$A = 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E = 163 \text{ KJ/mol}$, $C = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $\sigma = 10^\circ\text{C/min}$ (Figura 21). En la tabla 31 se encuentran los resultados del análisis de los datos de la figura 21 a partir de las ecuaciones {111} y {172}.

Los resultados presentados en la tabla 31 muestran cómo el método integral es incapaz de seleccionar el mecanismo que rige la descomposición, tal como se indicó con anterioridad, mientras que la técnica de ATVC sí lo permite, Aunque hay que indicar que dicho método no es capaz de discriminar entre los distintos mecanismos de orden n.

3.5.1.2) Análisis de la forma de las curvas T- α obtenidas por ATVC.

La discriminación de la ley cinética que rige una reacción puede también realizarse mediante el estudio de la forma de las curvas α -T obtenidas por ATVC.

Para ello, es necesario la determinación de los valores de α para los cuales existen máximos, mínimos o puntos de inflexión en la curva temperatura vs. α para las funciones $f(\alpha)$ utilizadas en la literatura.

La primera y segunda derivada de la temperatura con respecto a α se obtienen a partir de la ecuación {171} y son las siguientes:

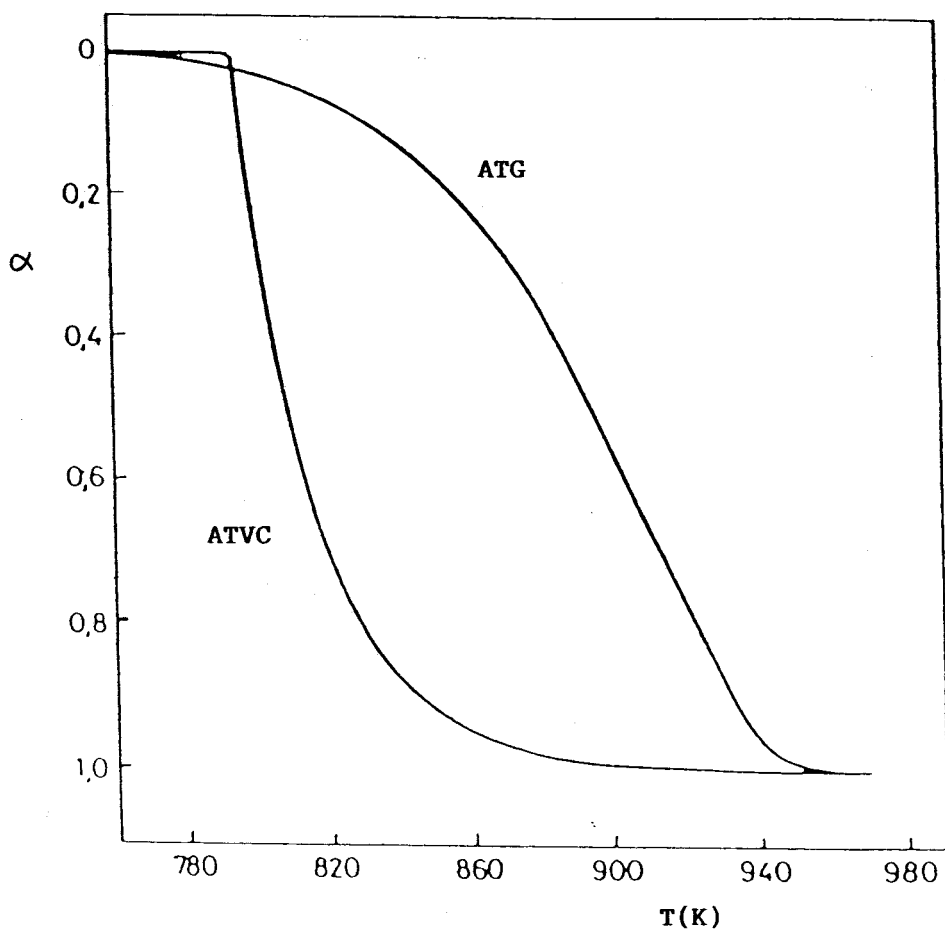


Figura 21. Curvas ATG y ATVC teóricas calculadas asumiendo una ley cinética R3 y los siguientes mecanismos:
 $E = 163 \text{ KJ/mol}$, $A = 10^7 \text{ s}^{-1}$, $C = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (ATVC),
 $\sigma = 10^\circ\text{C/min}$ (ATG).

Tabla 31. Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos de la figura 21 asumiendo diferentes mecanismos de reacción.

Mecanismo	ATG			ATVC		
	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r	E(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	r
R2	153	1.3×10 ⁸	0.9997	122	4.1×10 ¹³	0.9999
R3	163	5.9×10 ⁸	1.0000	163	6.0×10 ⁸	1.0000
F1	183	1.1×10 ¹⁰	0.9992	243	4.7×10 ²¹	0.9999
A2	168	1.4×10 ⁶	0.9991	119	2.6×10 ¹³	0.9530
A3	153	9.6×10 ¹	0.9989	77	4.0×10 ¹⁰	0.8086
D1	272	7.8×10 ¹⁴	0.9965	150	2.0×10 ¹⁵	0.8807
D2	340	7.8×10 ¹⁸	0.9882	169	3.2×10 ¹⁶	0.6238
D3	339	1.8×10 ¹⁸	0.9995	373	1.1×10 ²⁹	0.9734
D4	311	2.9×10 ¹⁶	0.9992	292	4.6×10 ²³	0.9581

$$\frac{dT}{d\alpha} = -\frac{RT^2}{E} \cdot \frac{f'(\alpha)}{f(\alpha)} \quad \{175\}$$

$$\frac{d^2T}{d\alpha^2} = \frac{RT^2}{E} \left[\frac{2RT}{E} \cdot \left(\frac{f'(\alpha)}{f(\alpha)} \right)^2 - \frac{f''(\alpha) \cdot f(\alpha) - f'(\alpha)^2}{f^2(\alpha)} \right] \quad \{176\}$$

Las funciones $f'(\alpha)$ y $f''(\alpha)$ de los modelos más utilizados se encuentran en la tabla 32.

Para que la representación T vs. α presente un máximo o un mínimo es necesario que la primera derivada sea nula, $\left(\frac{dT}{d\alpha} \right)_{\alpha=\alpha_m} = 0$. Por tanto a partir de {175} se deduce que dicha condición puede expresarse como:

$$f'(\alpha_m) = 0 \quad \{177\}$$

Sustituyendo cada función de la tabla 32 en {177} se encuentra que sólo existe solución para los modelos cinéticos tipo Avrami-Erofeev con valor de $n > 1$. Dicha solución es:

$$\alpha_m = 1 - e^{(1-n/n)} \quad \{178\}$$

La ecuación {178} pone de manifiesto que los valores de α_m , mostrados en la tabla 33, son independientes de E/RT . Si se sustituyen dichos valores en {151} se obtiene que $\left(\frac{d^2T}{d\alpha^2} \right)_{\alpha=\alpha_m} > 0$, es decir, la gráfica T vs. α correspondiente a una descomposición obtenida por ATVC presenta un mínimo a un valor de la fracción descompuesta α_m en reacciones regidas por un mecanismo tipo Avrami-Erofeev.

Por otra parte, la gráfica T - α mostrará un punto de

Tabla 32. Expresiones algebraicas de las funciones $f'(\alpha)$ y $f''(\alpha)$.

Mecanismo	$f'(\alpha)$	$f''(\alpha)$
R1	0	0
R2	$\frac{-1}{2(1-\alpha)^{1/2}}$	$\frac{-1}{4(1-\alpha)^{3/2}}$
R3	$\frac{-2}{3(1-\alpha)^{1/3}}$	$\frac{-2}{9(1-\alpha)^{4/3}}$
F1	-1	0
An	$\frac{n \ln(1-\alpha) + n + 1}{[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}}$	$\frac{-n+1 + \frac{1-1/n}{\ln(1-\alpha)}}{(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}}$
D1	$\frac{-1}{2\alpha}$	$\frac{1}{\alpha^3}$
D2	$\frac{-1}{[\ln(1-\alpha)]^2 [1-\alpha]}$	$\frac{-2 - \ln(1-\alpha)}{(1-\alpha)^2 [\ln(1-\alpha)]^3}$
D3	$\frac{1/2 - (1-\alpha)^{-1/3}}{[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2}$	$\frac{3(1-\alpha)^{-1/3} - (1-\alpha)^{-2/3} - 1}{3(1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^3}$
D4	$\frac{-(1-\alpha)^{-4/3}}{2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2}$	$\frac{2[(1-\alpha)^{1/3} - 1] + 1}{3(1-\alpha)^{8/3} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^3}$

Tabla 33. Valores de α_m calculados a partir de la ecuación {178} para los mecanismos Avrami-Erofeev.

n	α_m
2.0	0.393
3.0	0.487
4.0	0.528

Tabla 34. Expresiones matemáticas obtenidas para α_i de acuerdo con la ecuación {179} y valores calculados en función de E/RT.

Mecanismo	Ecuación	E/RT	α_i
D2	$\alpha_i = 1 - e^{-(2RT/E)-1}$	10	0.551
		20	0.593
		50	0.617
		100	0.625
		∞	0.632
D3	$\alpha_i = \left[\frac{8(RT/E)+6}{4(RT/E)+5+\sqrt{4(RT/E)+7}} \right]^3$	10	0.413
		20	0.465
		50	0.496
		100	0.506
		∞	0.517
D4	$\alpha_i = 1 - \left(\frac{RT}{2E} + \frac{3}{4} \right)^3$	10	0.488
		20	0.534
		50	0.561
		100	0.570
		∞	0.578

inflexión, α_i , si se cumple que $\left(\frac{d^2T}{d\alpha^2} \right)_{\alpha=\alpha_i} = 0$. De acuerdo con {176}, dicha condición se expresa como:

$$f'(\alpha_i) \cdot \left[\frac{2}{E/RT} + 1 \right] - f(\alpha_i) \cdot f''(\alpha_i) = 0 \quad \{179\}$$

La ecuación {179} sólo posee solución para reacciones controladas por una ley difusional del tipo D2, D3 o D4. Las expresiones obtenidas para α_i se encuentran en la tabla 34, junto con determinados valores calculados en función de E/RT.

Por último, se debe indicar que en el caso de reacciones de orden n (R2, R3 y F1) y de difusión unidimensional (D1) no se encuentran ni máximos, ni mínimos, ni puntos de inflexión al analizar las ecuaciones {175} y {176}. Sin embargo, de {175} se deduce que la representación T- α es convexa para las leyes de orden n y cóncava para la ley de difusión unidimensional.

Para comprobar que todas las afirmaciones anteriores son correctas, se han construido una serie de curvas teóricas T- α a partir de la ecuación {171} asumiendo una velocidad de descomposición constante de $C = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y unos parámetros cinéticos : $E = 167 \text{ KJ/mol}$, $A = 1.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, para todos los mecanismos de la tabla 1. (Figuras 22, 23, 24 y 25).

Las figuras muestran que las curvas calculadas para los mecanismos D1 y F1 son cóncavas y convexas respectivamente. Las representaciones T- α correspondientes a los modelos de Avrami-Erofeev (A2, A3 y A4) presentan un valor mínimo de temperatura para $\alpha_m = 0.393, 0.486$ y 0.528 respectivamente, de acuerdo con los datos de la tabla 33. Por otra parte, los valores de α_i calculados para las curvas de ATVC

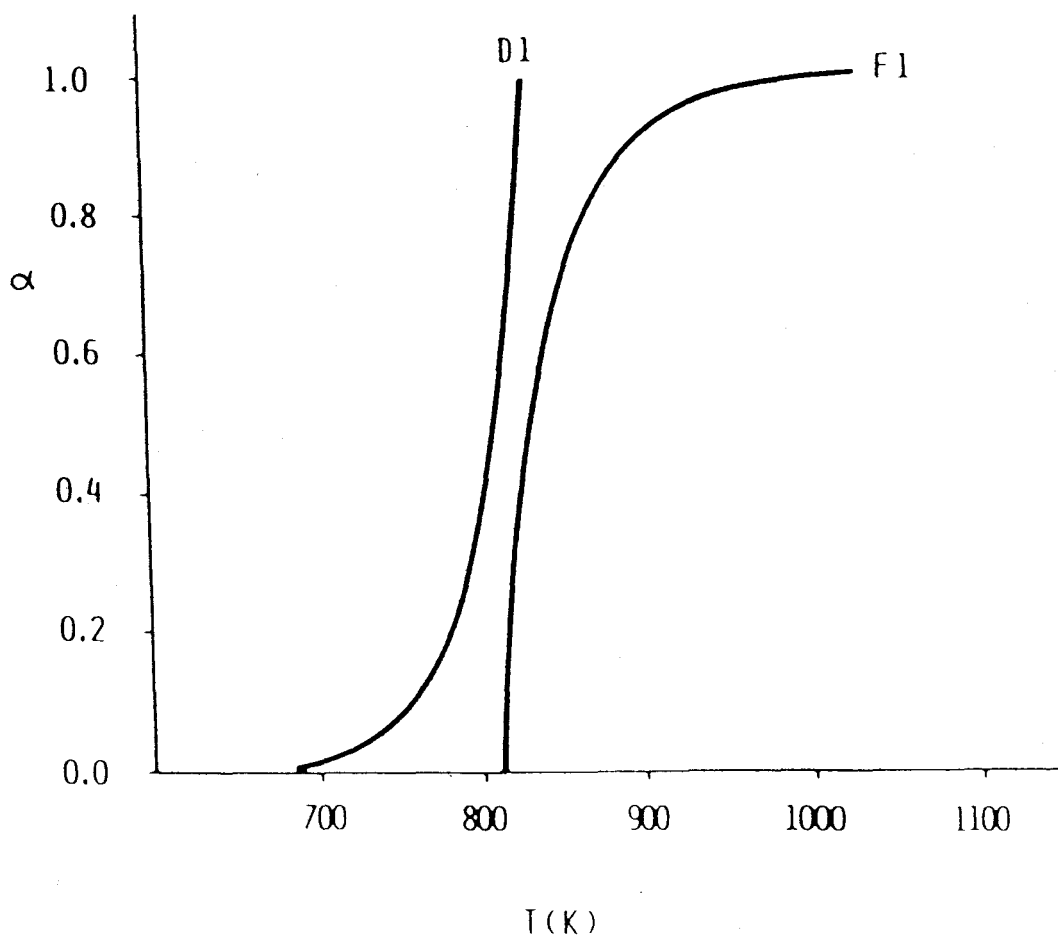


Figura 22. Forma de las curvas de ATVC teóricas correspondientes a los modelos cinéticos D1 (cóncavo) y F1 (convexo) obtenidas asumiendo los parámetros siguientes:
 $E = 167 \text{ KJ/mol}$, $A = 17 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $C = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

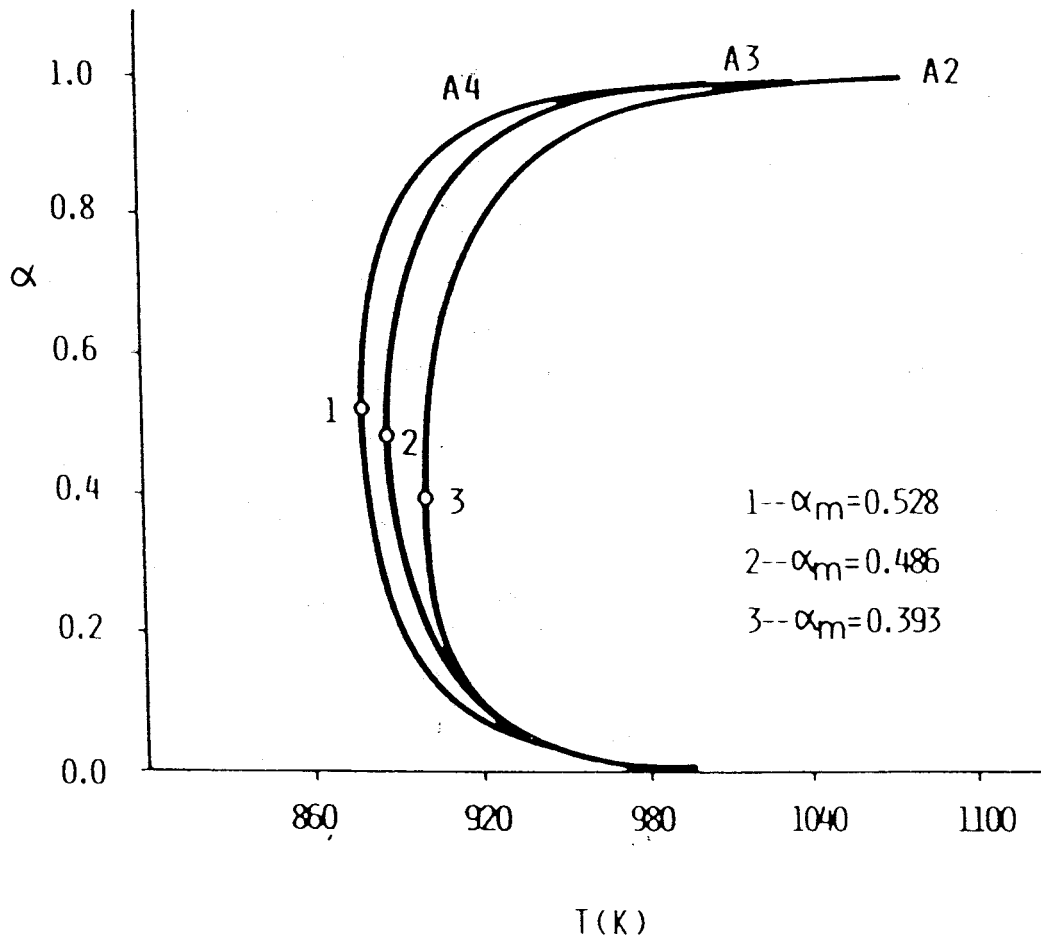


Figura 23. Forma de las curvas de ATVC correspondientes a los modelos cinéticos A2, A3 y A4 obtenidas asumiendo los mismos parámetros que en la figura 22.

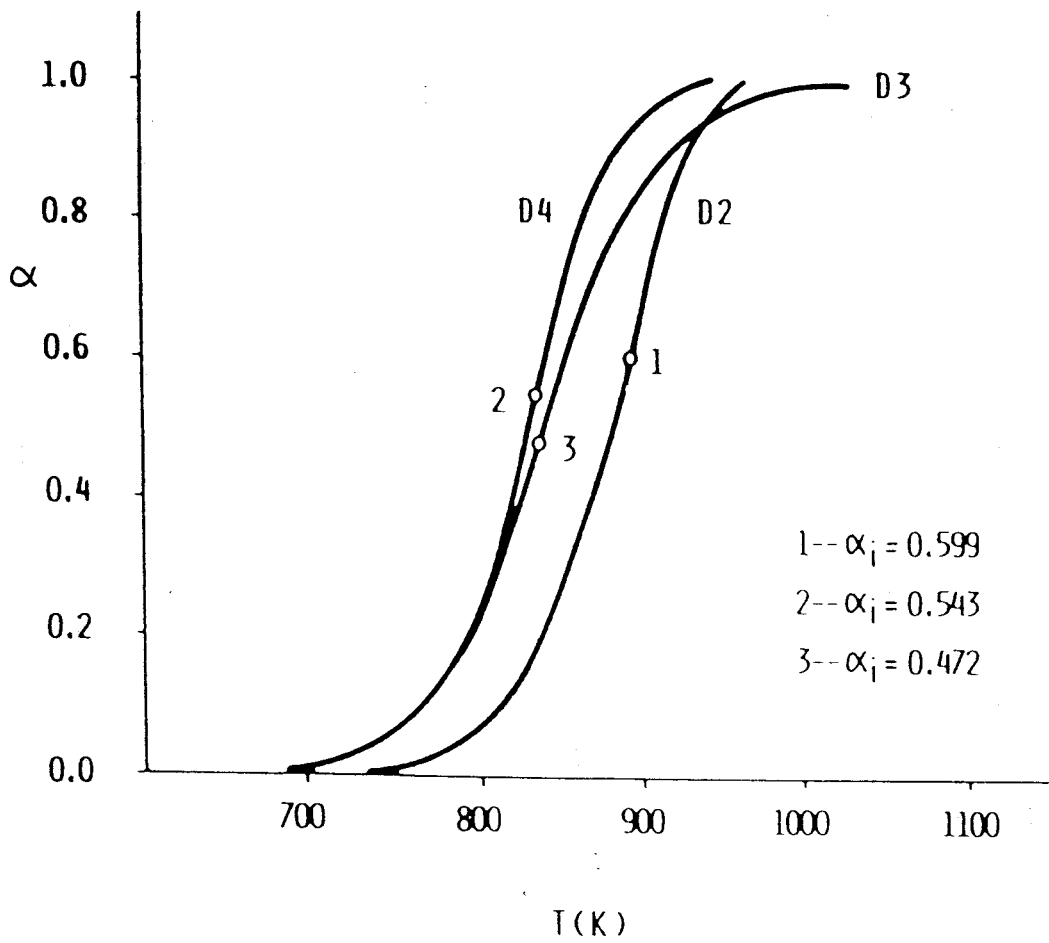


Figura 24. Forma de las curvas de ATVC correspondientes a los modelos cinéticos D2, D3 y D4 obtenidas asumiendo los mismos parámetros cinéticos que en la figura 22.

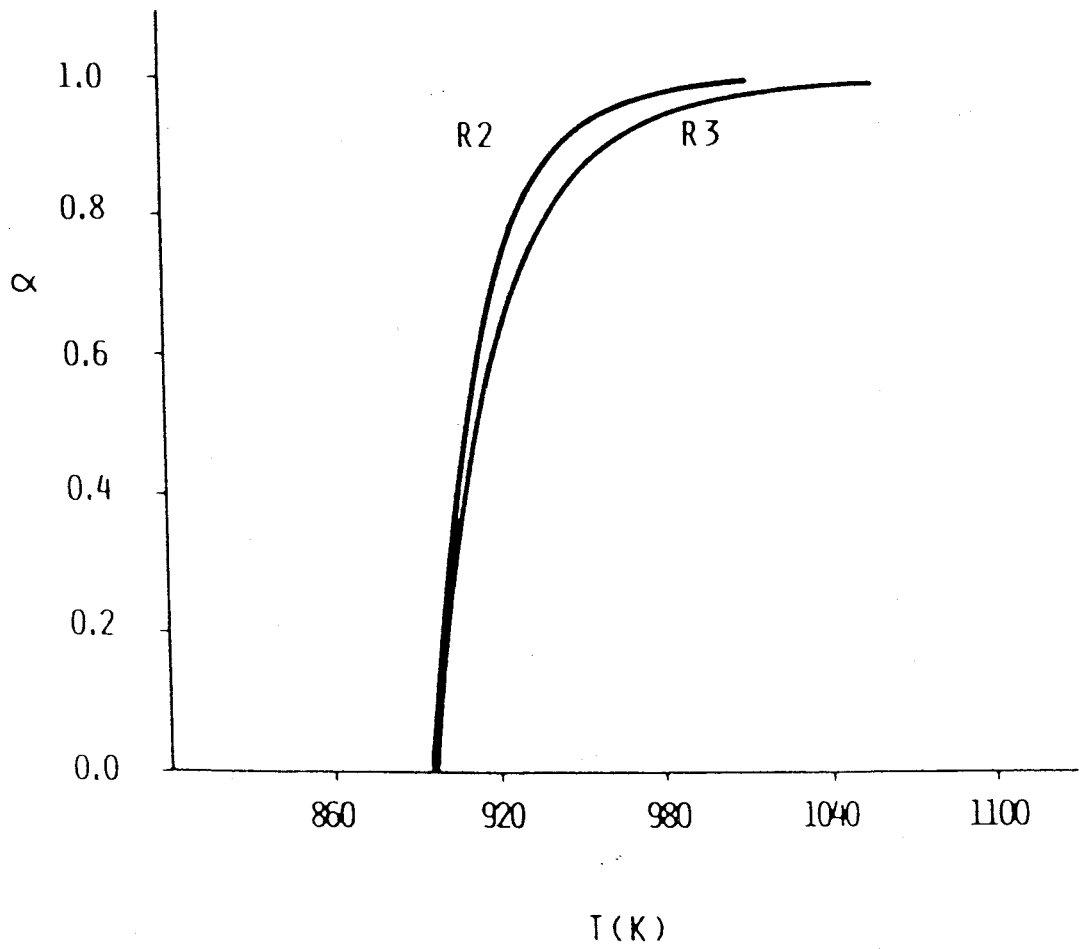


Figura 25. Forma de las curvas de ATVC correspondientes a los modelos cinéticos R2 y R3 obtenidas asumiendo los mismos parámetros que en la figura 22.

correspondientes a los modelos de difusión D2, D3 y D4 concuerdan bien con los de la tabla 34 para $E/RT \cong 25$. Por último, indicar que las reacciones de orden n (R2, R3 y F1) no presentan ni máximos, mínimos o puntos de inflexión. Resultados similares se obtendrían con curvas calculadas a partir de otros parámetros cinéticos.

El mayor poder de discriminación de la técnica de ATVC en la determinación del mecanismo que rige una reacción se pone de manifiesto al construir una serie de curvas T- α asumiendo los mismos parámetros cinéticos de la figura 8, que representaba cómo una misma curva de TG se ajustaba a tres mecanismos diferentes (F1, A2 y D3). (Figura 26).

La figura 26 muestra con claridad cómo los tres mecanismos son fácilmente distinguibles entre sí mediante la técnica de ATVC, al presentar cada ley cinética una forma característica.

Resumiendo, se puede concluir que el análisis de forma de las curvas de ATVC es un buen método para la discriminación entre las tres familias de modelos cinéticos: orden n, Avrami-Erofeev y difusión. Hay que hacer notar, que sobre todo la forma de las curvas tipo Avrami-Erofeev es muy característica. Por contra, las diferencias entre los modelos dentro de una misma familia son pequeñas y hacen difícil seleccionar sin ambigüedad el mecanismo correcto.

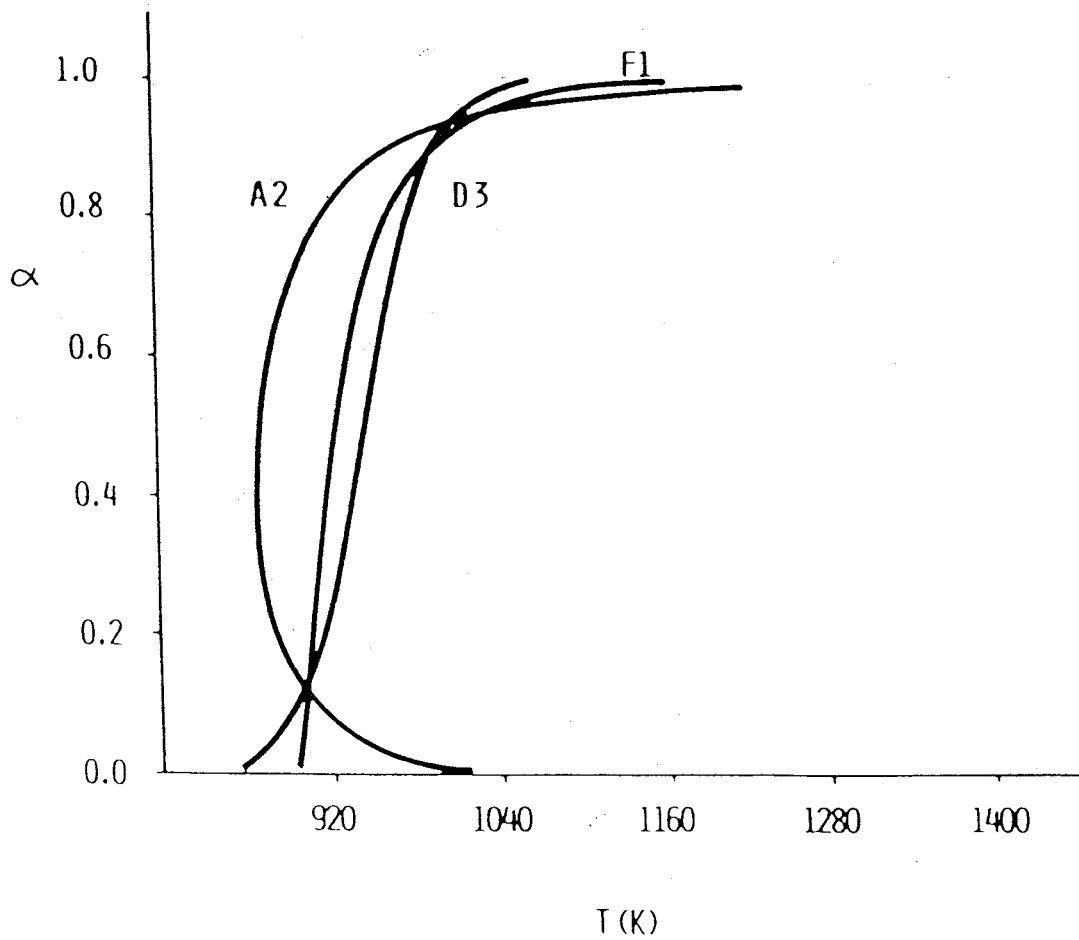


Figura 26. Discriminación de los tres modelos cinéticos de la figura 8 mediante el método de ATVC. $C = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.5.1.3) Determinación correcta de los parámetros cinéticos de una reacción en estado sólido.

a) Comparación TG-ATVC.

El objetivo de todo análisis cinético es la obtención de parámetros representativos del proceso e independientes de las condiciones experimentales.

Eliminar la influencia de los gradientes de masa y energía y de la atmósfera en el entorno de la muestra es posible, como ya se ha visto, gracias a la técnica de ATVC basada en el control de la velocidad. Esto hace que utilizando amplios intervalos de presiones parciales del gas generado y pesos de muestra variables (20 mg-1g) siempre se obtengan los mismos valores de los parámetros cinéticos.

En el apartado anterior se indicó que el método de ATVC no permite una total discriminación del mecanismo de una reacción, especialmente para los mecanismos de orden n , por lo que la determinación de los parámetros cinéticos no puede realizarse a partir de una sola curva de ATVC. Por otra parte, es conocido que la técnica de ATG tampoco permite la determinación de dichos parámetros a partir de una sola curva termogravimétrica ya que toda ley cinética se ajusta a los datos de la descomposición. Sin embargo, la comparación de los datos obtenidos del análisis de una curva de ATG y otra de ATVC permite la discriminación y la determinación de los parámetros cinéticos. Sólo en el caso del mecanismo correcto se produce una concordancia en el valor de los parámetros calculados por ambas técnicas.

Los resultados de la tabla 31, que corresponden al

análisis cinético de las curvas de TG y ATVC de la figura 21, muestran cómo la curva obtenida para un mecanismo R3 por la técnica de ATVC se ajusta a todas las leyes cinéticas de orden n. Los coeficientes de correlación para los otros mecanismos son muy pobres.

En relación al diagrama de ATG calculado, la tabla 31 indica que se obedecen todas las leyes cinéticas. No obstante, se obtiene una buena concordancia entre los parámetros cinéticos determinados por ambas técnicas sólo cuando el mecanismo que rige la reacción, R3, es asumido para el cálculo.

Por tanto, el análisis simultáneo de una curva de ATG y otra de ATVC proporciona un excelente procedimiento para discernir el mecanismo propio de las reacciones de descomposición de sólidos.

La curva de ATG que se utiliza para el cálculo cinético debe obtenerse en las condiciones óptimas necesarias para evitar las limitaciones anteriormente expuestas para esta técnica, pequeña velocidad de calentamiento y pequeña cantidad de muestra.

Es importante resaltar, que el rango de temperaturas en el que tiene lugar la descomposición para ambas experiencias, ATG y ATVC, debe ser el mismo para así evitar problemas relacionados con cambios de mecanismos o de parámetros cinéticos con la temperatura.

b) A partir de varias curvas de ATVC.

Si se realizan dos experiencias de ATVC a dos velocidades C_1 y C_2 diferentes, se puede escribir:

$$C_1 = f(\alpha) \cdot A \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{179\}$$

$$C_2 = f(\alpha) \cdot A \cdot e^{(-E/RT)} \quad \{180\}$$

Si para un mismo valor de fracción descompuesta, α , se determina la temperatura en ambos casos y se divide {179} y {180} resulta:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{e^{(-E/RT_1)}}{e^{(-E/RT_2)}} \quad \{181\}$$

Tomando logaritmos y despejando el valor de la energía de activación:

$$E = -R \cdot \frac{\ln \frac{C_1}{C_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \{182\}$$

De esta forma es posible la determinación de los parámetros cinéticos en función del grado de avance de la reacción independientemente del mecanismo que rige la reacción.

Este dato junto con el análisis de forma y/o cinético de una cualquiera de las curvas es suficiente para determinar el mecanismo de la reacción de descomposición.

c) ATVC cíclico.

En el método convencional de calentamiento cíclico, previamente descrito por J.H. Flynn (86), se comparan estados sucesivos de la misma muestra que es alternativamente llevada a dos temperaturas diferentes. Este método puede ser aplicado a la técnica de ATVC permitiendo el cálculo de los parámetros cinéticos en una sola experiencia (88,87).

Si durante una experiencia de ATVC (donde se regula el flujo generado por la propia reacción) se varía alternativamente la velocidad de bombeo del sistema, manteniendo constante el valor de consigna de la presión parcial de los gases generados, se modifica así mismo la velocidad de la reacción de descomposición. Para que el valor de consigna se mantenga en el valor prefijado es necesario que se produzca una variación de la temperatura de la descomposición cada vez que se modifica la velocidad de bombeo del sistema, o lo que es lo mismo, la velocidad de la reacción.

La forma típica de una curva cíclica de ATVC se presenta en la figura 27.

Si se toma como ejemplo un punto de la figura 27, es posible determinar para un mismo valor de fracción descompuesta dos valores de temperatura T_1 y T_2 correspondientes a dos velocidades C_1 y C_2 determinadas a partir de la gráfica α vs. t . A partir de {182} se determina la energía de activación punto a punto en función de la fracción descompuesta, α .

Las velocidades C_1 y C_2 deben ser lo más diferente posible para así cometer el mínimo error en el cálculo de las temperaturas y las velocidades, y lentas para que el valor de α correspondiente a las dos temperaturas calculadas en cada tramo de subida o bajada sea prácticamente el mismo.

Para realizar este tipo de experiencias es necesario que el horno sea de respuesta muy rápida, de manera que se alcance la temperatura adecuada en el menor tiempo posible. De cualquier forma, la mayoría de los hornos responden más rápido a una subida que a una bajada de temperatura (figura 27). Por lo

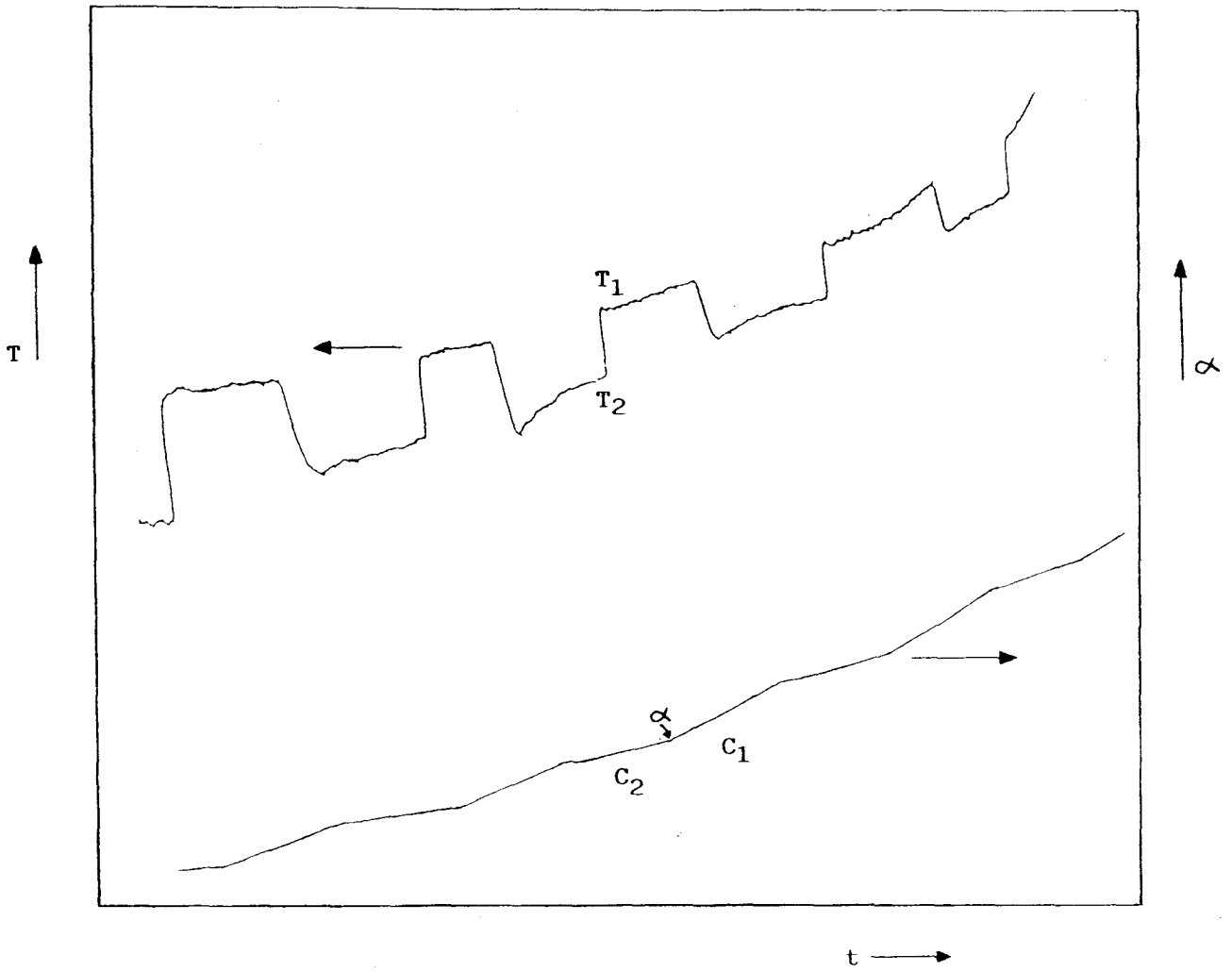


Figura 27. Forma típica de un curva de ATVC cíclico.

tanto es aconsejable realizar los cálculos sólo en los tramos de subida de la temperatura.

La principal ventaja del método cíclico es que se comparan estados muy próximos de la misma muestra, por lo que la estructura, textura y las condiciones experimentales serán muy similares.

3.5.1.4) Poder de resolución de la técnica de ATVC.

Cuando se estudian reacciones unidas, competitivas o independientes se plantea el problema del poder de resolución de la técnica elegida para el estudio cinético.

Ozawa (89) ha realizado un estudio de la resolución en programa lineal de calentamiento para el caso de reacciones unidas. Analiza dos tipos de reacciones: competitivas paralelas y unidas independientes. Estos sistemas los analiza en tres supuestos:

1) Sistema de reacciones competitivas paralelas. En este caso la velocidad de reacción viene dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot f_1(\alpha) \cdot e^{(-E_1/RT)} + A_2 \cdot f_2(\alpha) \cdot e^{(-E_2/RT)} \quad \{183\}$$

donde: $f_1(\alpha) = (1-\alpha)^2$, $f_2(\alpha) = (1-\alpha)^2$, $E_1 = 84$ KJ/mol,
 $E_2 = 334$ KJ/mol, $A_1 = 10^5$ s⁻¹, $A_2 = 3 \times 10^{27}$ s⁻¹

2) Sistema de reacciones unidas independientes en las que $f_1(\alpha) = (1-\alpha_1)$, $f_2(\alpha) = (1-\alpha_2)$ y la pérdida de peso es igual para ambas reacciones:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} = A_1 \cdot f_1(\alpha) \cdot e^{(-E_1/RT)} + A_2 \cdot f_2(\alpha) \cdot e^{(-E_2/RT)} \quad \{184\}$$

donde: $E_1 = 167$ KJ/mol, $E_2 = 251$ KJ/mol, $A_1 = 2 \times 10^{11}$ min⁻¹,
 $A_2 = 10^{19}$ min⁻¹.

3) El mismo sistema anterior pero con diferentes parámetros cinéticos: $E_1 = 167$ KJ/mol, $E_2 = 334$ KJ/mol, $A_1 = 10^{13}$ min⁻¹,
 $A_2 = 3 \times 10^{27}$ min⁻¹.

Los resultados obtenidos utilizando diferentes velocidades de calentamiento se presentan en las figuras 28, 29 y 30.

En el primer caso se consigue una mayor resolución al disminuir la velocidad de calentamiento, (fig. 28). Aparece un hombro en el diagrama. Es habitual pensar que siempre se produce una mayor resolución utilizando pequeñas velocidades de calentamiento, sin embargo las figuras restantes muestran lo contrario. En el segundo caso (fig. 29) un aumento de la velocidad de calentamiento permite diferenciar ambas curvas. En el tercero (fig. 30), la disminución de la velocidad permite diferenciarlas.

La única diferencia entre los dos últimos casos es el valor de los parámetros cinéticos. El diferente comportamiento puede explicarse atendiendo a la relación existente entre el log β y $1/T$ para un mismo valor de α , como por ejemplo el máximo de la curva de DTG (figura 31). La pendiente obtenida es inversamente proporcional a la energía de activación, por tanto la temperatura del pico de una curva de DTG con E baja se desplaza más rápidamente al variar la velocidad de calentamiento que la correspondiente a una reacción con E alta. Este hecho

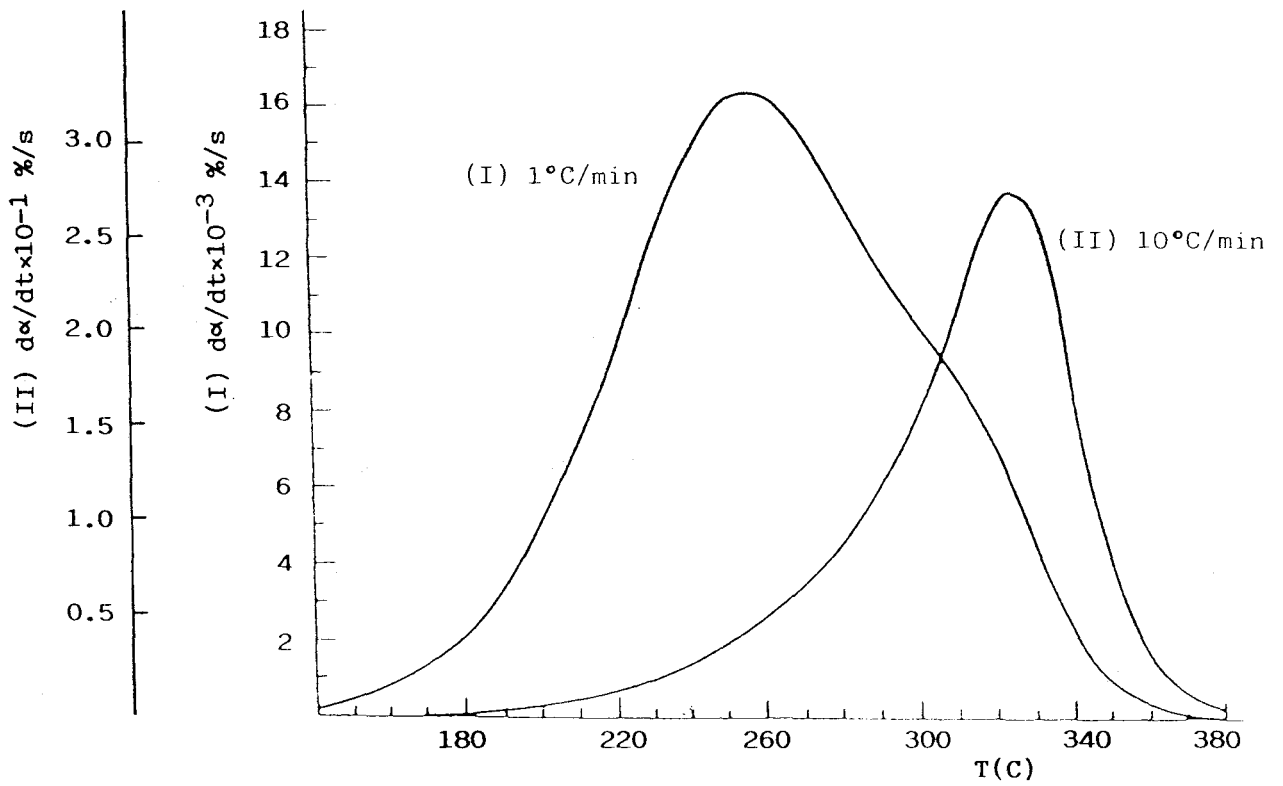


Figura 28. Curvas DTG para el primer caso en programa lineal de calentamiento.

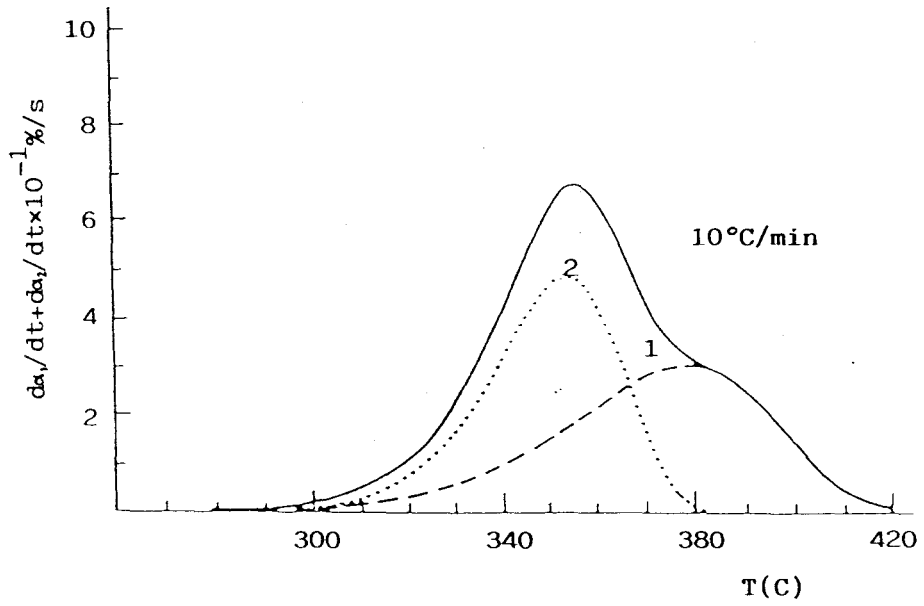
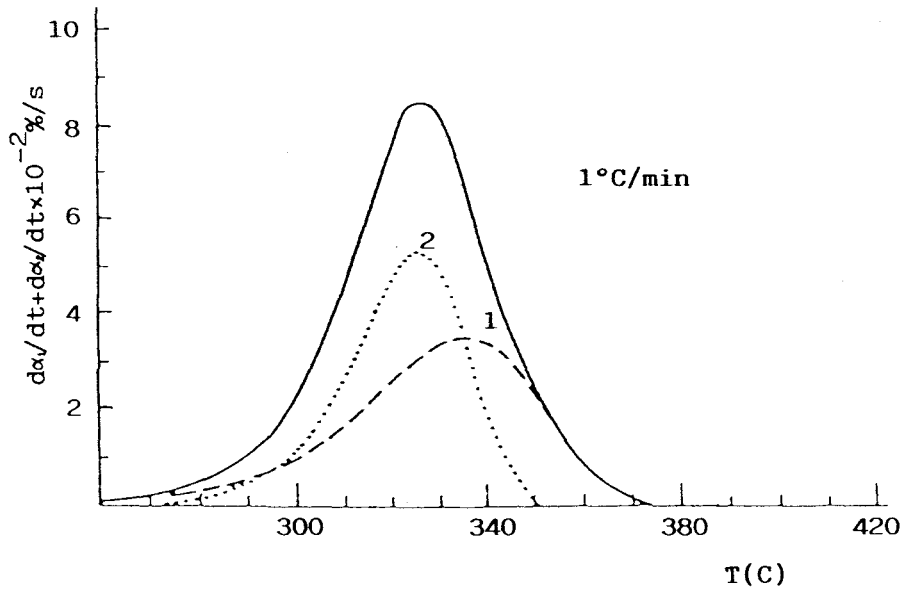


Figura 29. Curvas DTG resultantes de la suma de las etapas individuales para el segundo caso en programa lineal de calentamiento.

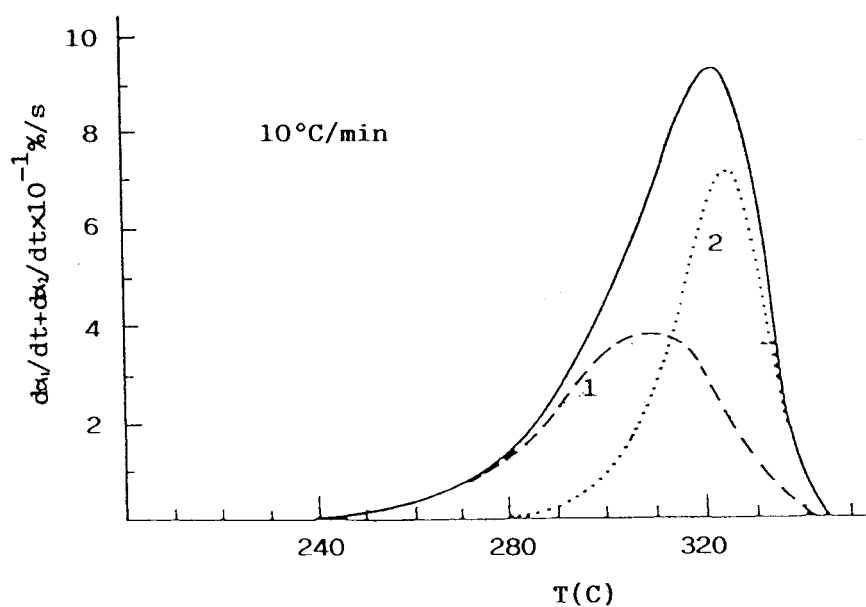
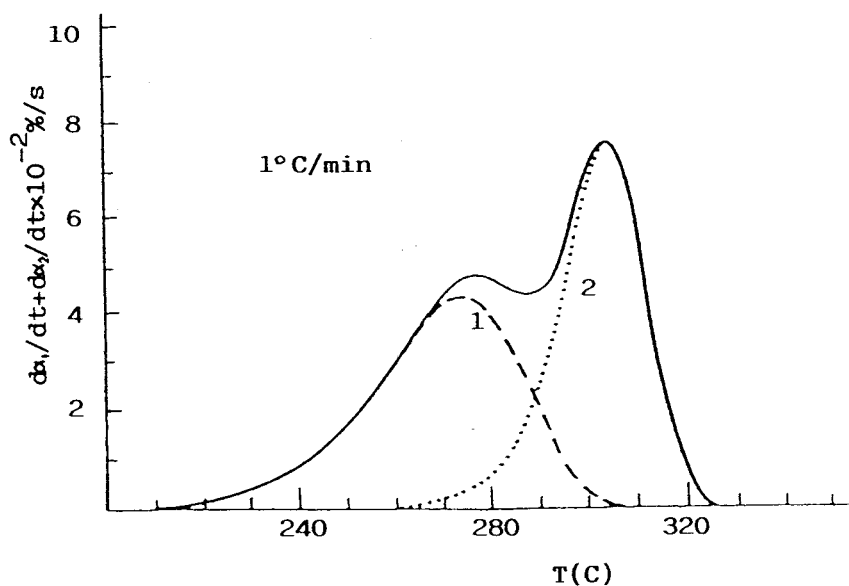


Figura 30. Curvas DTG resultantes de la suma de las etapas individuales para el tercer caso en programa lineal de calentamiento.

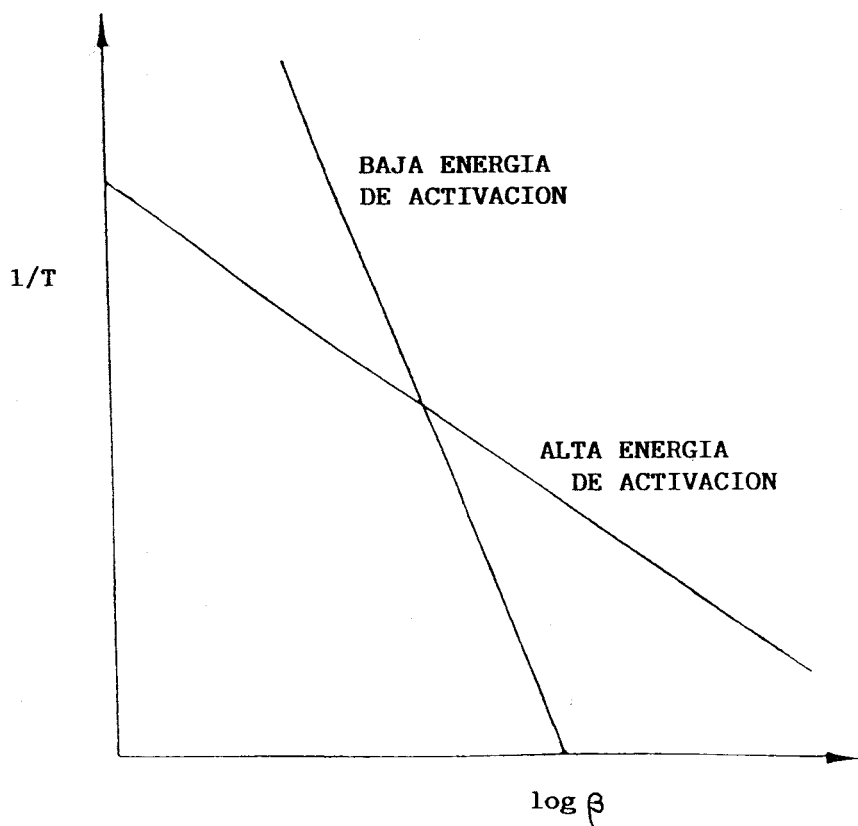


Figura 31. Explicación esquemática de la separación y coincidencia de los picos de DTG.

explica que sea a veces un aumento de la velocidad de calentamiento el que produzca una mayor diferenciación de las reacciones.

En distintas publicaciones se ha comparado el poder de resolución de las técnicas de ATG o DTG y de ATVC concluyéndose que esta última permite discriminar mejor las distintas etapas que tienen lugar en un proceso complejo (90).

Se ha realizado un estudio teórico del poder de resolución de la técnica de ATVC atendiendo a los tres casos expuestos con anterioridad.

1) Reacciones paralelas competitivas. La velocidad de reacción viene dada por la expresión:

$$C = A_1 \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E_1/RT)} + A_2 \cdot f(\alpha) \cdot e^{(-E_2/RT)} \quad \{185\}$$

2 y 3) En el caso de reacciones independientes hay que resolver el sistema de ecuaciones diferenciales dado por {184}. Teniendo en cuenta que:

$$W_1 \cdot \frac{d\alpha_1}{dt} + W_2 \cdot \frac{d\alpha_2}{dt} = \text{constante} \quad \{186\}$$

y:

$$W_1 + W_2 = \text{pérdida total de peso} \quad \{187\}$$

se tiene que:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} = C \quad \{188\}$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = \text{constante} \quad \{189\}$$

Utilizando estas expresiones y ordenando términos se llega al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha_1}{dt} &= C - A_2 \cdot e^{-E_2/RT} (1-Ct+\alpha_1) \\ \frac{dT}{d\alpha} &= \frac{\left[A_1 \cdot e^{-E_1/RT} \right]^2 \cdot (1-\alpha_1) + \left[A_2 \cdot e^{-E_2/RT} \right] \cdot (1-Ct+\alpha_2)}{\frac{A_1 E_1}{RT^2} \cdot e^{-E_1/RT} \cdot (1-\alpha_1) + \frac{A_2 E_2}{RT^2} \cdot e^{-E_2/RT} \cdot (1-Ct+\alpha_1)} \end{aligned} \right\} \{190\}$$

resuelto por el método de Rung-Kutta (36).

Los resultados obtenidos utilizando diferentes velocidades de reacción (de tal forma que los tiempos de reacción sean comparables con los de programa lineal de calentamiento) se muestran en las figuras 32, 33 y 34.

Sólo en el tercer caso, donde la diferencia entre las energías de activación de las reacciones es mayor, se observa un cambio de simetría al disminuir la velocidad de reacción (fig. 34). En los dos primeros casos (fig. 32 y 33), no se observa nada que indique que se trata de sistemas de dos reacciones paralelas o independientes.

Los diagramas T- α obtenidos mediante la técnica de ATVC no poseen un poder de resolución mayor que los obtenidos a partir de un programa lineal de calentamiento. Además, utilizar la curva diferencial presenta una ventaja adicional ya que es más sensible a alteraciones debidas a procesos que solapan.

El mayor poder de resolución atribuido en la bibliografía a la técnica de ATVC es debido a la eficacia en el control que dicha técnica ejerce sobre las variables experimentales en el

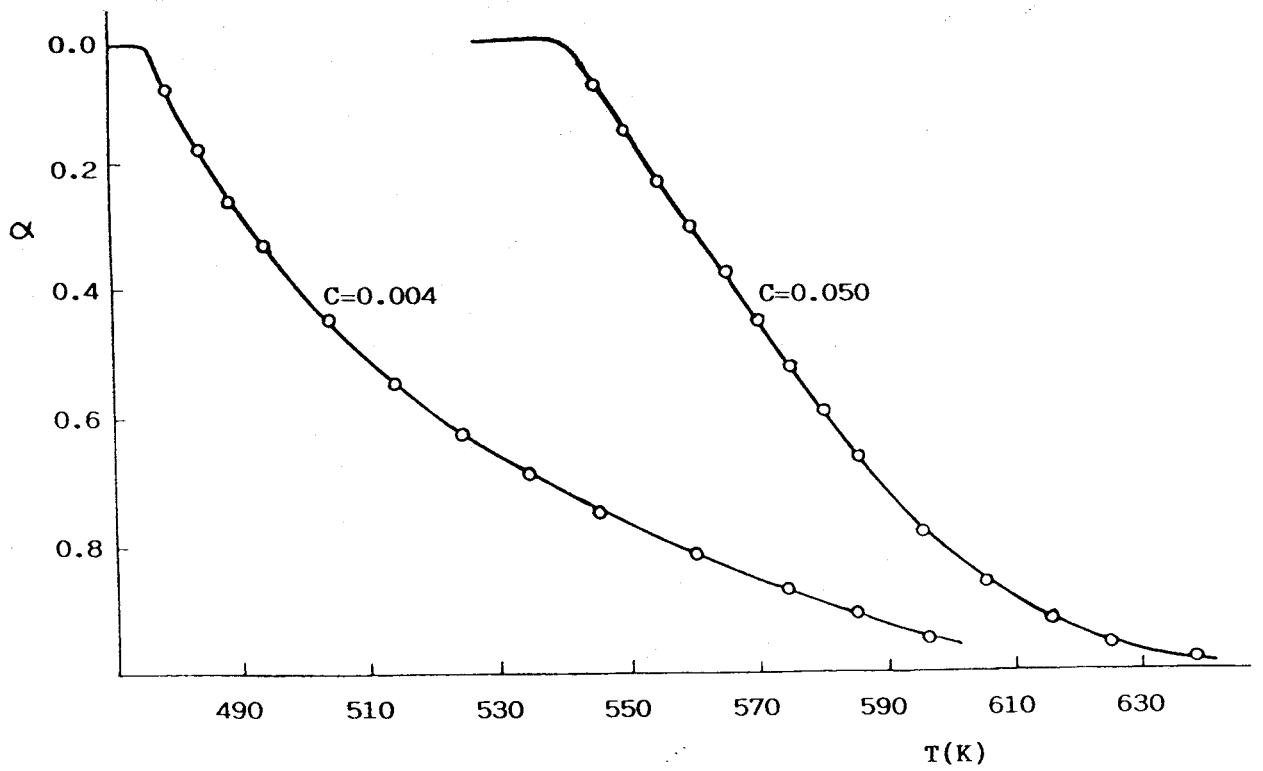


Figura 32. Curvas de ATVC obtenidas para el primer caso.

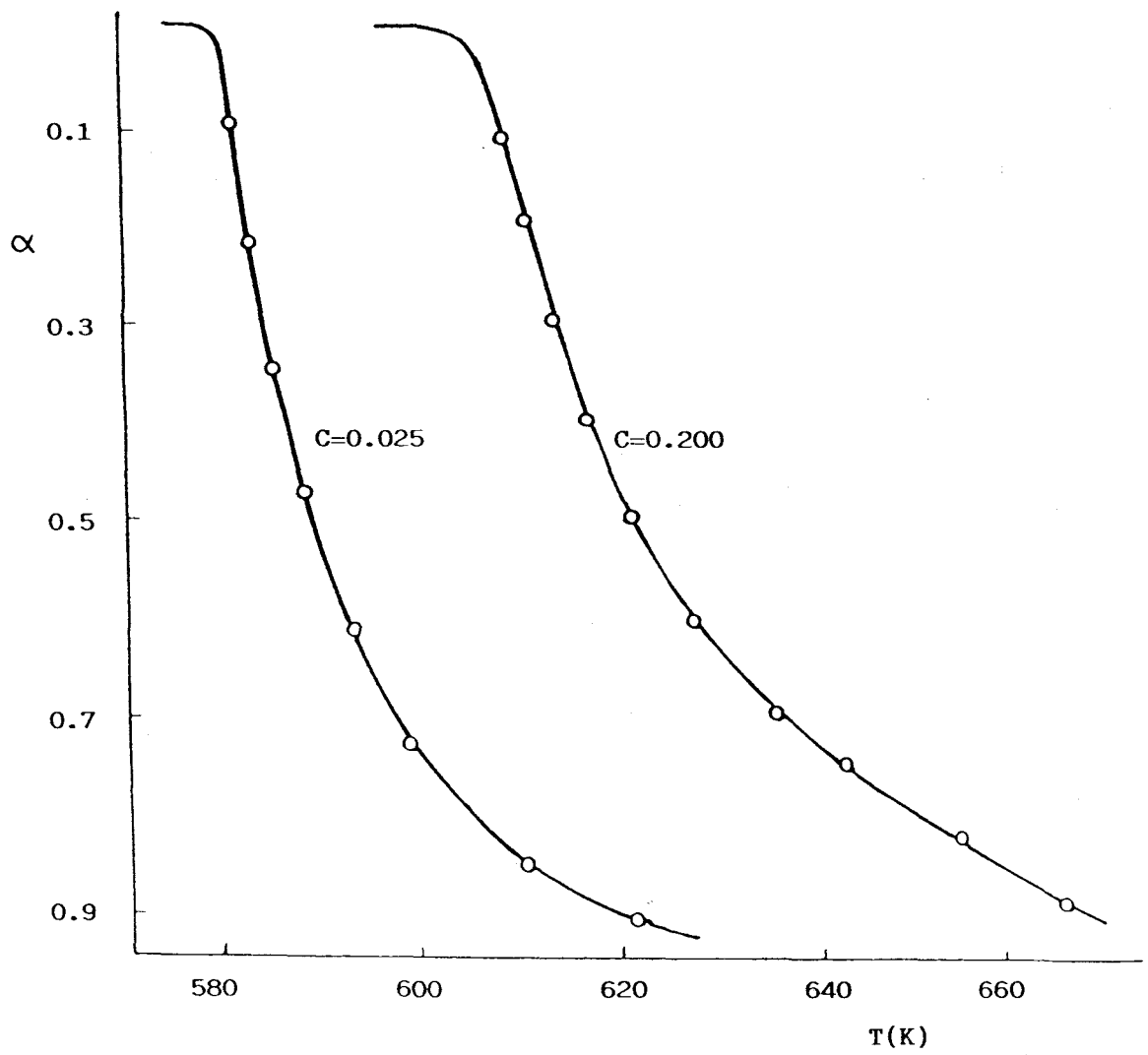


Figura 33. Curvas de ATVC obtenidas para el segundo caso.

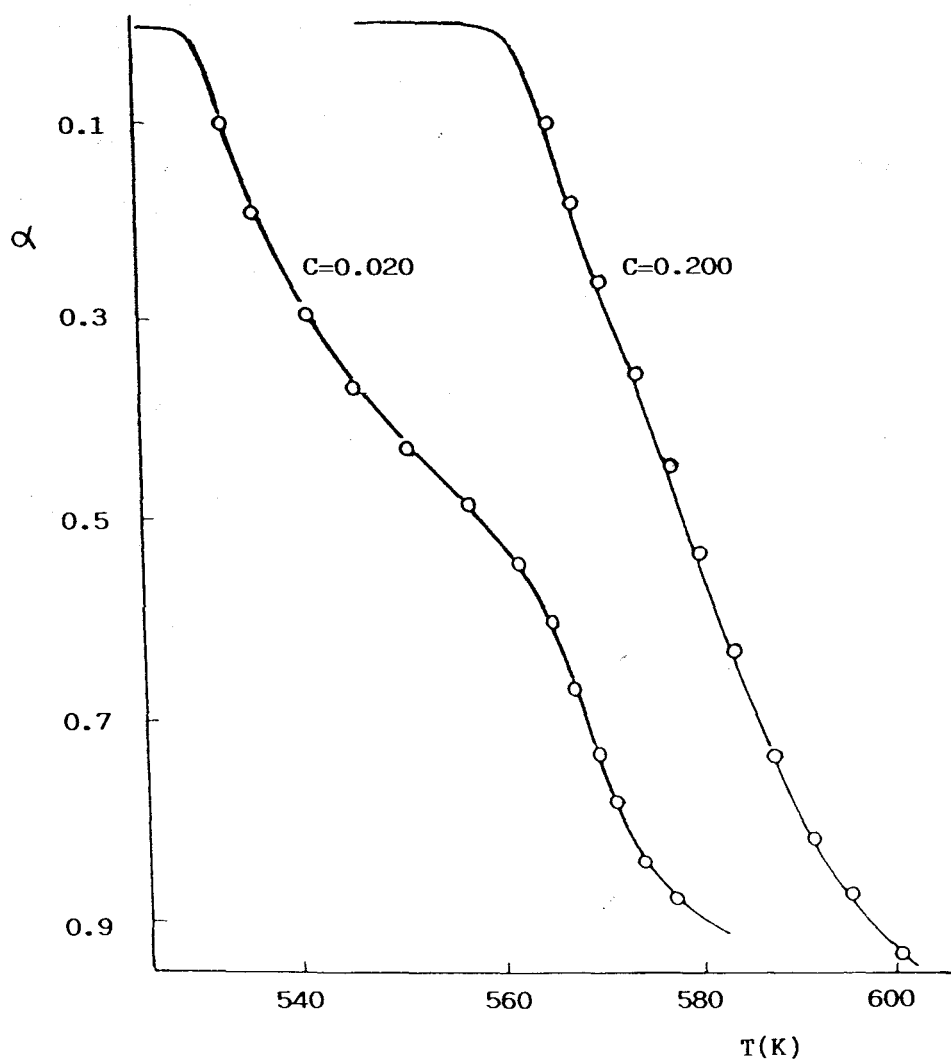


Figura 34. Curvas de ATVC obtenidas para el tercer caso.

entorno de la muestra. Así, si se controla la presión parcial de los gases autogenerados se puede conseguir que el rango de temperatura en el cual ocurre la descomposición sea pequeño, o incluso isoterma. Por tanto, es posible una mejor separación de etapas sucesivas por la técnica de ATVC que a partir de un programa lineal de calentamiento.

La influencia de la presión parcial de los gases generados en una reacción se pone de manifiesto en las figuras 35 y 36 donde se presentan una serie de curvas TG y ATVC asumiendo los parámetros cinéticos y el mecanismo correspondiente a la descomposición térmica del CaCO_3 . Los cálculos se realizan teniendo en cuenta la ecuación {30} que representa la influencia de la presión en la velocidad de reacción.

Los resultados de las figuras 35 y 36 muestran que las curvas de ATVC son más sensibles a la presión que las curvas TG. En base a estos hechos se explica las ventajas del ATVC para resolver la dificultad de interpretación de procesos que solapan tal como indican los resultados obtenidos por Paulik (83,84).

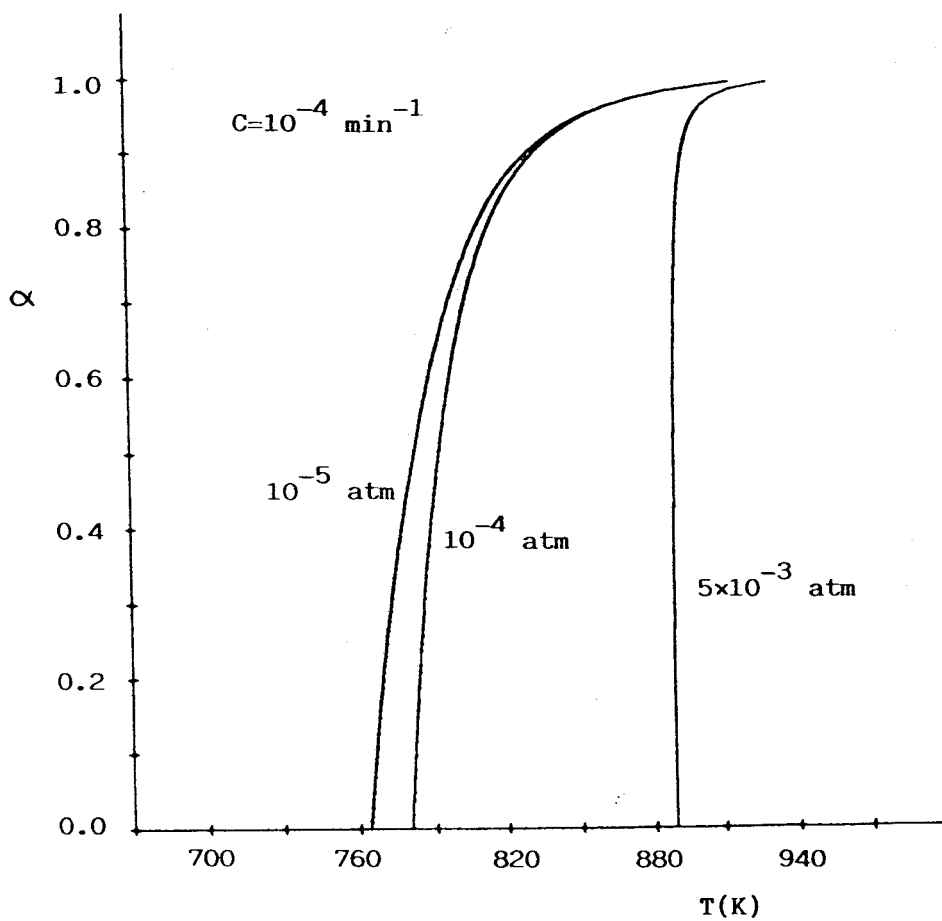


Figura 35. Efecto de la presión en curvas de ATVC teóricas.

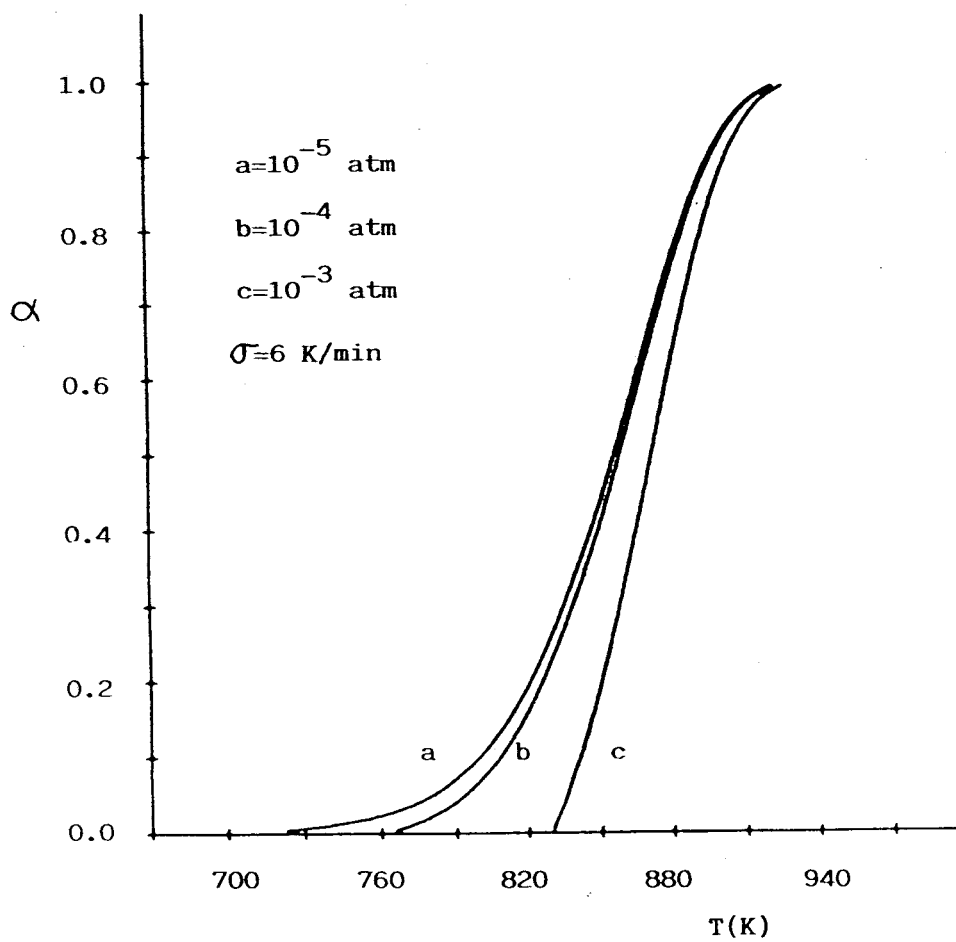


Figura 36. Efecto de la presión en curvas ATG teóricas.

3.6) Desarrollo de un sistema termogravimétrico controlado por ATVC.

Como se indicó en el apartado 3.5), la técnica de ATVC se basa en el control de una magnitud que esté directamente relacionada con la velocidad de reacción, y no en el seguimiento de un programa de calentamiento particular. Por tanto, el calentamiento de la muestra estará "al servicio" de la magnitud cinética elegida. Así, mientras que en los métodos convencionales de análisis se controla la temperatura y se mide una magnitud cinética, en ATVC se controla un parámetro cinético y se mide la temperatura.

Si se elige como parámetro de control el flujo gaseoso generado por la reacción, el sistema experimental se debe diseñar de tal forma que el calentamiento del horno esté regulado por dicho parámetro a través de una interfase conectada a un controlador de temperatura de efecto PID (proporcional - integral - derivado)

Para mantener constante la velocidad de reacción durante todo el proceso, el procedimiento experimental exige el control simultáneo de la presión parcial en el entorno de la muestra y del flujo gaseoso producido por la descomposición. Así, si la señal captada por el medidor de presión se mantiene constante en un valor prefijado por el usuario, gracias a la interfase conectada al controlador de temperatura, y la velocidad de bombeo del sistema es su vez constante (flujo de gas), es evidente que durante la descomposición la velocidad de producción de gas (velocidad de reacción) se mantiene así mismo constante durante todo el proceso.

El valor de la velocidad de reacción depende de la señal de presión seleccionada, de la velocidad de bombeo del sistema y de la cantidad de muestra utilizada. Variando algunos de estos tres parámetros es posible elegir la velocidad de reacción deseada.

El desarrollo del sistema de Análisis Termogravimétrico a Velocidad Constante ha implicado modificar el sistema de control de temperatura del equipo termogravimétrico descrito en 2.2.3), sin que pierda ninguna de las características anteriormente descritas; es decir, de modo que permita además el registro de diagramas termogravimétricos convencionales.

El nuevo sistema de control de temperatura está constituido por un programador lineal de temperatura Coreci modelo Minicor 41 (0-1200°C), un controlador Gefran 3000 (0-200 mv), un relé en estado sólido que actúa como unidad de potencia y un sistema de seguridad constituido por un relé de dos contactos inversores y un pulsador reset. Los distintos elementos se encuentran conectados tal como se representa en la figura 37.

La salida lógiga del controlador Coreci,3, y el relé, 6, del controlador Gefran se encuentran conectados en serie con el relé en estado sólido, y éste en serie con el horno. Por otra parte, tanto la salida lógiga, 3, como el relé, 1, del controlador Coreci se encuentran conectados entre sí y al relé en estado sólido a través de un relé de dos contactos inversores, 2 y 4, y un pulsador reset, 5. La configuración del relé de dos contactos inversores está realizada de tal forma que cuando no pasa corriente por él, el contacto 2 se mantiene

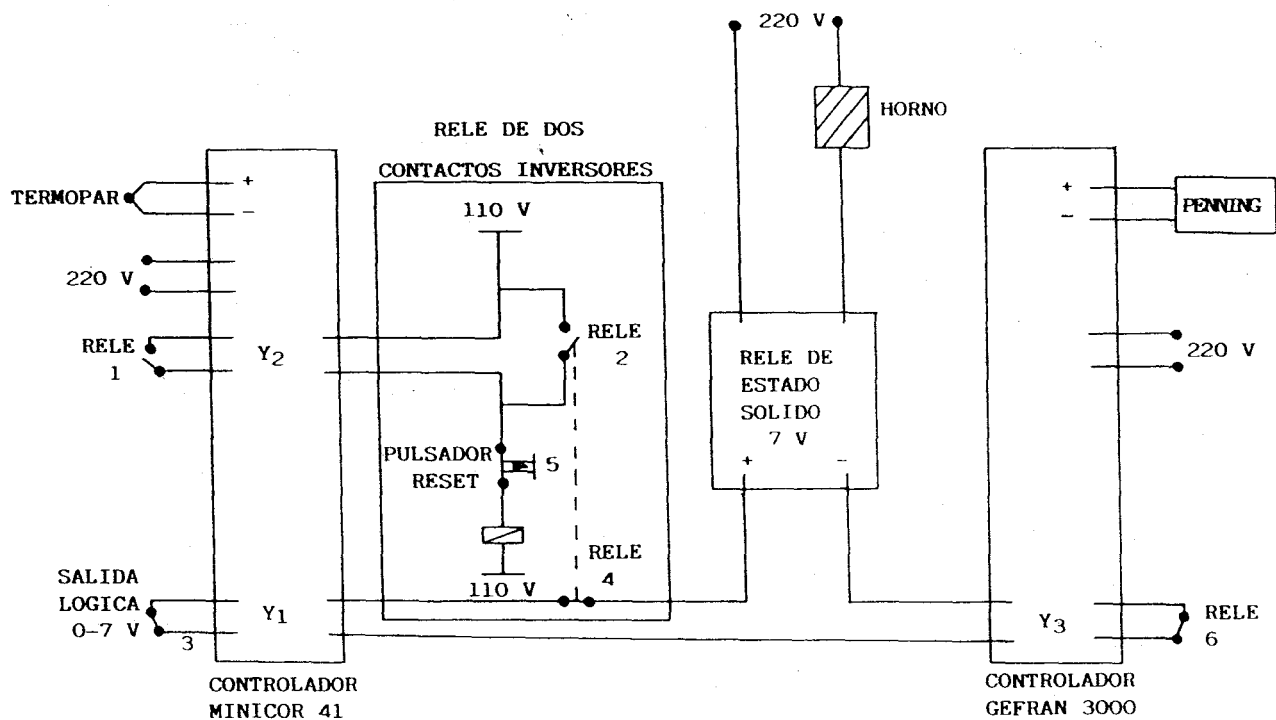


Figura 37. Esquema del sistema de control de la temperatura del equipo de la figura 1 .

abierto y el 4 cerrado, y viceversa.

El controlador Gefran 3000 recibe la salida analógica del medidor penning y ejerce la función de mantener constante la presión ejercida por los gases generados en la reacción en el valor previamente seleccionado por el usuario. Dicho controlador se ha configurado de modo que cuando la señal analógica transmitida por el medidor penning sea inferior al valor de consigna Y_3 , el relé 6 se encuentre cerrado.

El controlador Minicor 41 es el que recibe la señal analógica generada por el termopar de Cromel-Alumel. Posee un relé controlado por Y_2 y una salida lógica de 0-7 v controlada por Y_1 . La configuración hace que Y_1 actúe como señal de consigna de la temperatura e Y_2 como temperatura de seguridad, de modo que una vez alcanzada ésta se aborta la alimentación del horno. Así, cuando la temperatura de éste es inferior a Y_1 e Y_2 , la salida lógica 3 y el relé 4 se encuentran cerrados, mientras que los relés 2 y 1 están abiertos. Ello implica que cuando el sistema está en funcionamiento no pasa corriente a través del relé de dos contactos inversores.

Si la temperatura alcanza el valor Y_2 , el relé 1 se cierra, lo que produce el paso de corriente por el relé de dos contactos inversores, y por tanto el cierre de 2 y la apertura de 4. Esto impide el calentamiento del horno al no llegarle la señal de 7 v al relé en estado sólido (que está conectado en serie con el horno). Cuando la temperatura del horno desciende por debajo del valor Y_2 , de nuevo se abrirá el relé 1, pero al hallarse 2 cerrado se mantiene el paso de corriente y por tanto abierto el contacto 4. Sólo cuando se pulse el reset 5 se impide

el paso de corriente y el cierre de 4.

Si el valor máximo de temperatura programado para Y_1 es inferior a Y_2 se mantendrá la temperatura indefinidamente en él.

Dado que la salida lógica del controlador Minicor se encuentra conectada en serie con el relé del controlador Gefran, y a su vez con la unidad de potencia, es necesario que simultáneamente se encuentren los contactos 3, 4 y 6 cerrados para que se lleve a cabo la alimentación del horno.

Supongamos que se realiza un ATVC de una muestra que se descompone en un rango de temperaturas entre 500 y 600°C e introducimos los valores 800 y 750°C para Y_1 e Y_2 respectivamente (es evidente que ambos valores deben ser superiores a la temperatura a la cual ocurre la reacción) y un valor de 120 mv (equivalente a 4×10^{-5} mbar) para Y_3 .

Antes de comenzar la reacción el valor de presión medido por el penning (vacío límite del sistema) estará muy por debajo de Y_3 , de igual modo como la temperatura (ambiente) estará muy por debajo de Y_1 . En consecuencia los contactos 3, 4 y 6 estarán cerrados y 1 y 2 permanecerán abiertos. El calentamiento del horno estará controlado por ambos controladores, sin embargo como la señal de presión y de temperatura están muy por debajo de Y_3 e Y_1 , el horno será exclusivamente gobernado por el programador Minicor.

Cuando se alcanza la temperatura a la que se inicia la reacción, los gases desprendidos producirán un aumento de la presión. Al aproximarse la presión al valor Y_3 el controlador Gefran comenzará a limitar el calentamiento del horno de tal

forma que se mantenga constante la presión parcial de los gases generados, o lo que es lo mismo, la velocidad de reacción.

Una vez finalizada la reacción, la señal de presión parcial disminuirá alejándose de la señal de consigna Y_3 . A partir de ese momento vuelve a acelerarse el calentamiento, ya que el controlador Gefran deja de limitarlo, hasta llegar a la temperatura de 750°C (Y_2). En ese instante se interrumpe el calentamiento definitivamente.

Si Y_1 fuera inferior a Y_2 , por ejemplo 700°C , la temperatura del horno llegaría a este valor y se mantendría una isoterma a dicho valor.

3.6.1) Descomposición del CaC_2O_4 tomada como ejemplo del funcionamiento del sistema desarrollado.

Para mostrar el funcionamiento del sistema desarrollado se ha descompuesto térmicamente oxalato de calcio. Se ha elegido este compuesto porque se descompone en dos etapas bien diferenciadas, lo que permite poner claramente de manifiesto que la técnica de ATVC efectúa el control de la temperatura sólo cuando la reacción está en curso.

Los parámetros introducidos en los controladores de temperatura han sido los siguientes: $Y_1 = 940 \text{ K}$, $Y_2 = 1000 \text{ K}$, $Y_3 = 110 \text{ mv}$ ($\approx 7.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). El valor de la presión residual antes de comenzar la descomposición era de $3.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

Las figuras 38, 39 y 40 representan los valores de la temperatura, pérdida de peso y presión captados por el sistema de adquisición de datos durante la descomposición. La figura 41 presenta las tres magnitudes simultáneamente para que puedan

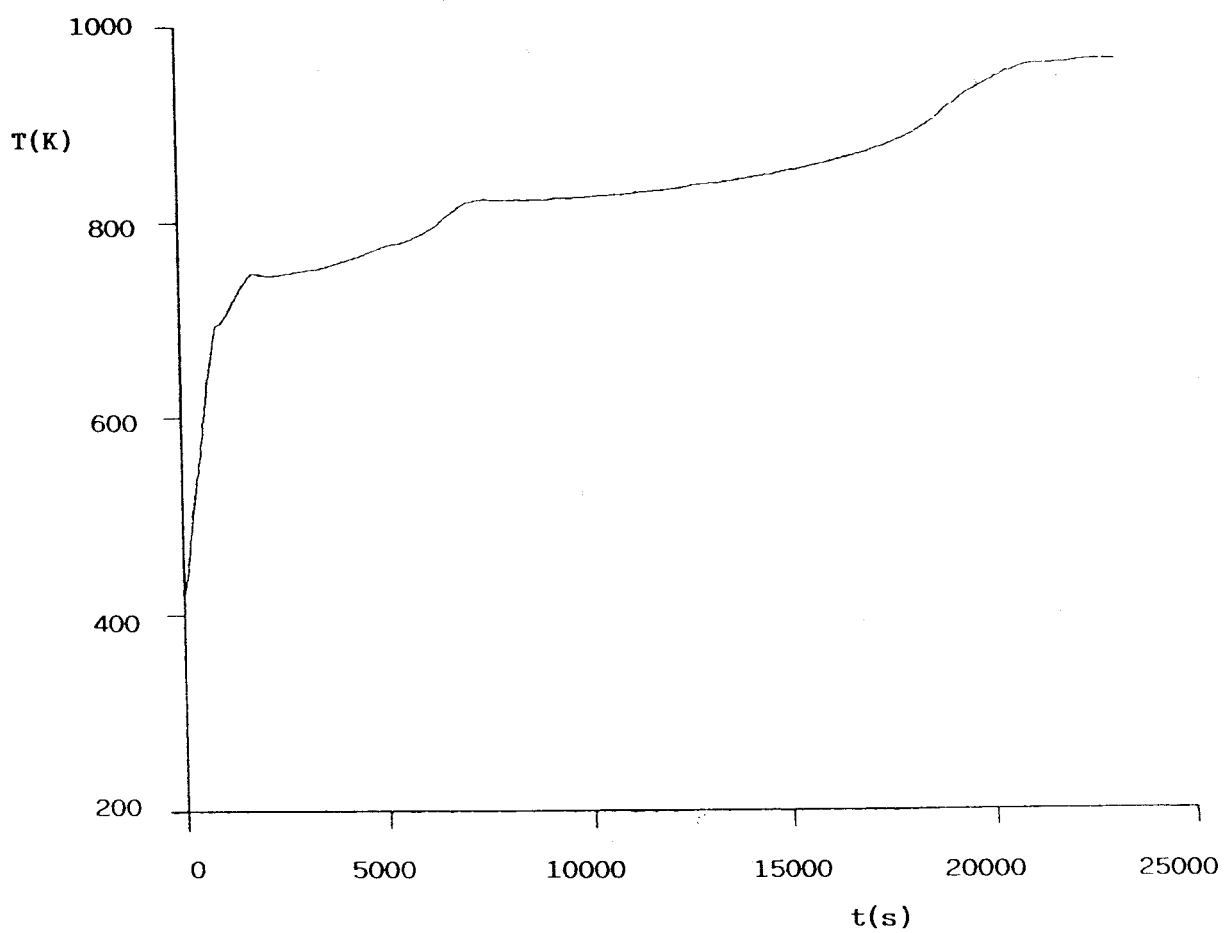


Figura 38. Variación de la temperatura durante la descomposición térmica del $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ realizada mediante la técnica de ATVC.

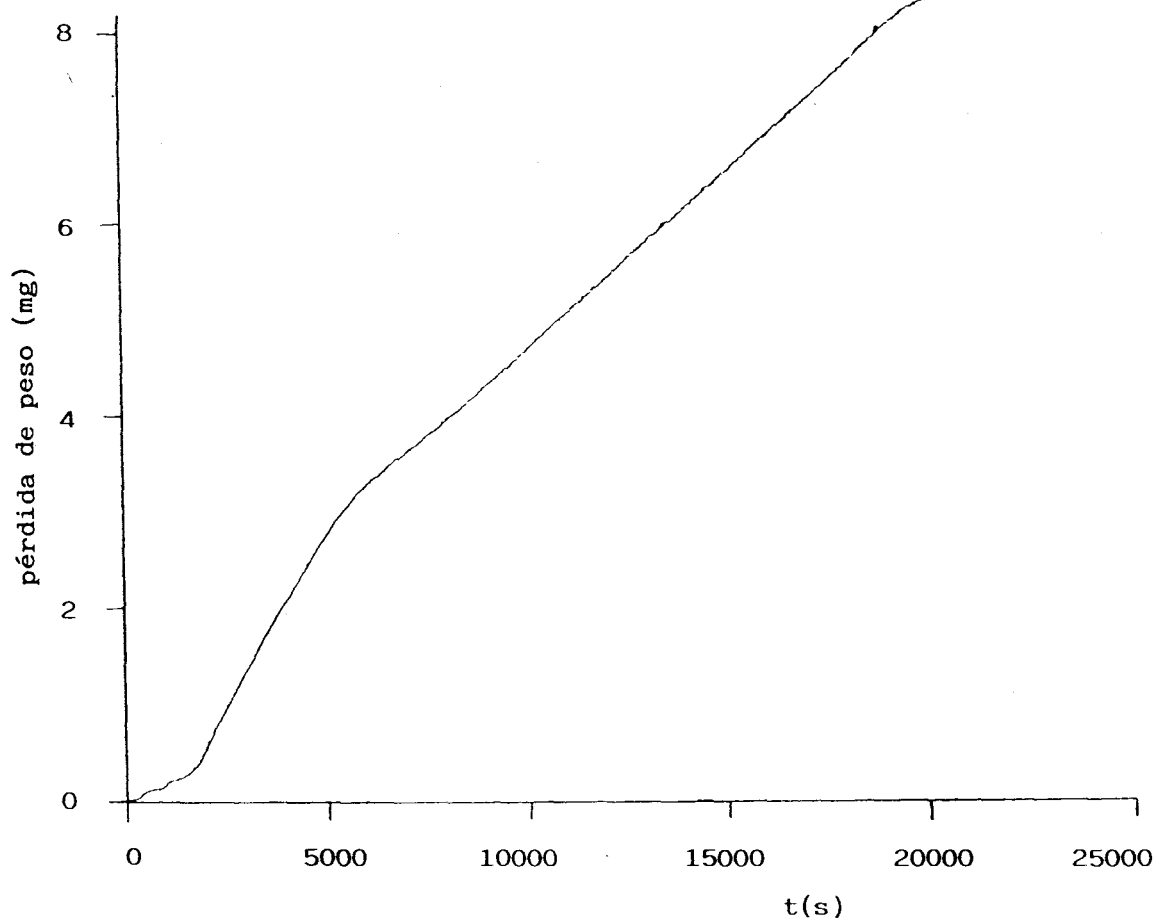


Figura 39. Pérdida de peso registrada durante la descomposición térmica del $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ realizada mediante la técnica de ATVC.

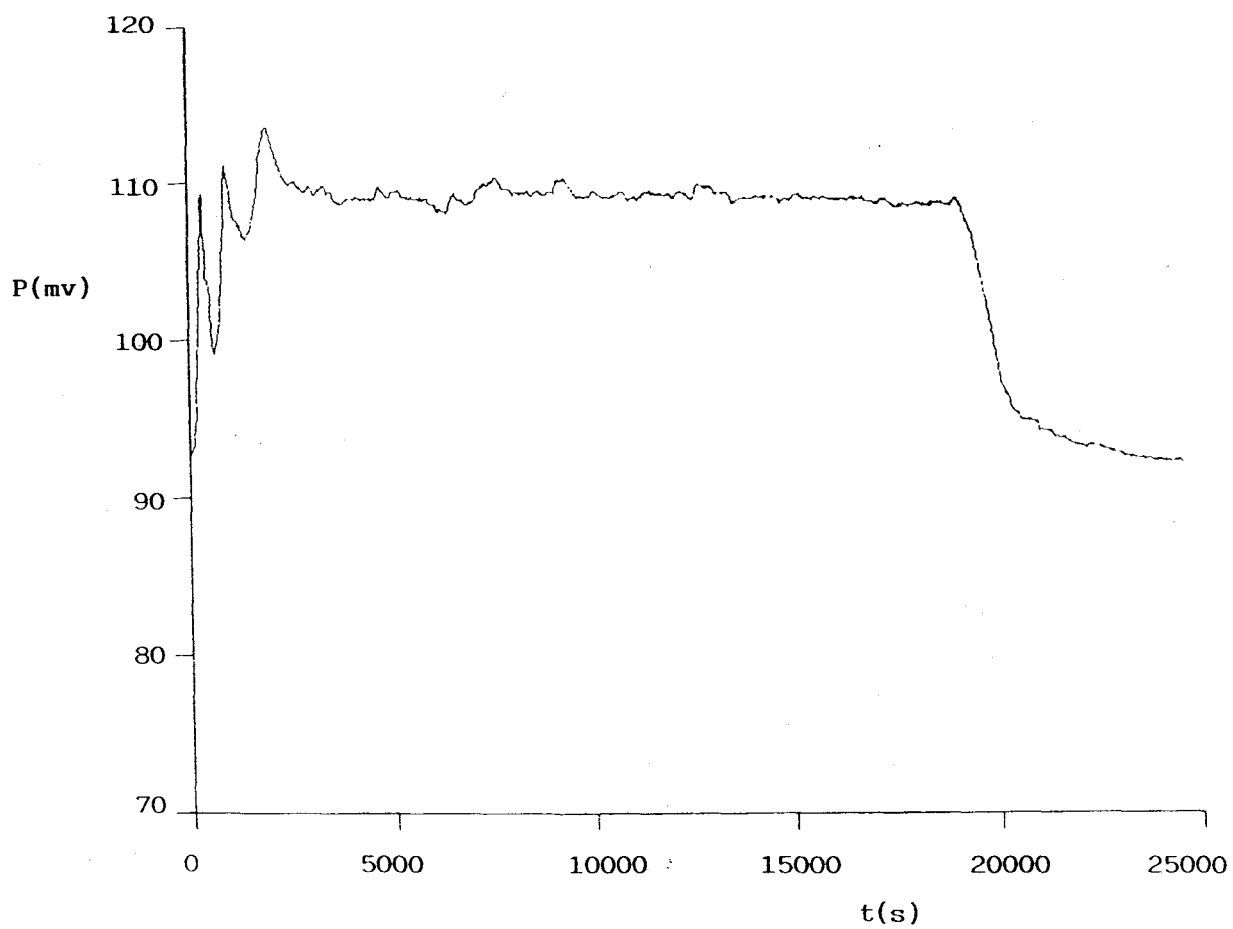


Figura 40. Variación de la presión durante la descomposición térmica del $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ realizada mediante la técnica de ATVC.

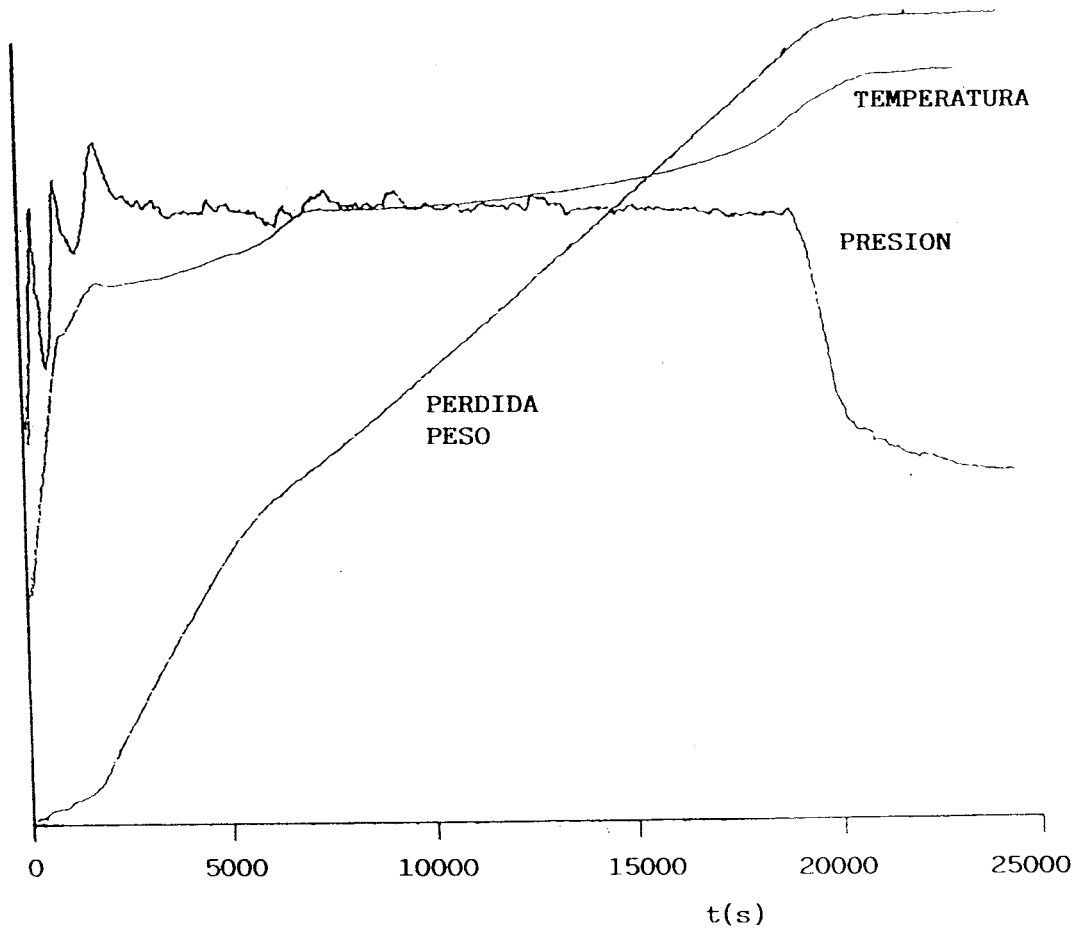
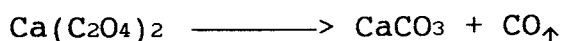


Figura 41. Representación simultánea de las figuras 38, 39 y 40.

compararse con mayor facilidad.

En la figura 38 se observa cómo al principio la temperatura aumenta rápidamente, al no haber comenzado aún la reacción, y por tanto, estar la señal de presión muy por debajo de la señal de consigna Y_3 . En este instante el calentamiento se realiza a una velocidad de 20 K/min, impuesta en el controlador Minicor (tramo a fig.38).

Cuando la muestra alcanza la temperatura necesaria para que comience la primera etapa de la descomposición:

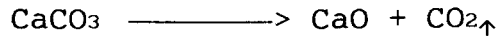


se produce un aumento de la presión hasta alcanzar el valor de consigna Y_3 (fig. 40). Es prácticamente imposible evitar al comienzo de una reacción que se sobrepase el valor de consigna, aunque rápidamente se recupera dicho valor.

Una vez alcanzado Y_3 , el control de temperatura de la muestra lo realiza el controlador Gefran de tal forma que la presión se mantiene constante durante toda la descomposición (tramo b fig.40). Esta etapa corresponde al tramo b de la figura 38, donde la temperatura deja de aumentar a velocidad lineal para pasar a ser gobernada por el controlador de ATVC.

Puesto que tanto la presión como la velocidad de bombeo se mantienen constantes durante todo el proceso, la velocidad de reacción es asimismo constante, como lo demuestra el que la pérdida de peso sea una línea recta (tramo b fig.39).

Al aproximarnos al final de la primera etapa la temperatura de la muestra aumenta con mayor rapidez, pero a su vez comienza la segunda etapa de la descomposición:



En ese instante, de nuevo se reduce el calentamiento del horno para mantener el valor de la presión Y_3 (tramo c fig.38). Como el fin de la primera de la etapa y el comienzo de la segunda están muy próximos, la señal de presión no muestra con claridad este paso. Si ambas etapas estuvieran suficientemente separadas, se produciría una disminución de la presión, y un posterior aumento (al subir la temperatura) para alcanzar de nuevo el valor Y_3 . El cambio de etapa se ve claramente en la figura 39, donde se observa un cambio de pendiente debido a que el gas desprendido en la segunda etapa es CO_2 y no CO . Durante esta segunda etapa la velocidad se mantiene también constante (tramo c fig.39).

Una vez terminada la reacción, se produce un brusco descenso de la presión (tramo d fig.40). Esto produce un aumento de la temperatura, hasta alcanzar el valor de consigna Y_1 de 940 K, y mantenerse en él indefinidamente. Si la temperatura de consigna, Y_1 , hubiera sido 1000 K, y la de corte, Y_2 , 940 K, una vez alcanzada esta última temperatura se hubiera interrumpido el calentamiento definitivamente.

3.7) Aplicación del sistema de ATVC desarrollado a estudios cinéticos.

3.7.1) Estudio cinético de la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

El método más común de preparación de catalizadores de níquel soportado, de gran importancia industrial (91), implica

la descomposición térmica del precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (92,93).

Se ha establecido (94,95) que la dispersión del níquel en la superficie del soporte depende fuertemente de las condiciones de preparación. Este hecho se ha interpretado generalmente como un resultado de la interacción entre el producto de la descomposición del precursor y el soporte, más que debido a la influencia de las condiciones experimentales en la descomposición térmica del nitrato de níquel. Esta explicación ha sido criticada (96), indicándose que un estudio del mecanismo de descomposición del precursor podría ayudar a aclarar la relación existente entre el método de preparación y la dispersión del metal soportado.

El nitrato de níquel hexahidrato se ha utilizado en estudios previos (97-100) como material de partida en la investigación de la descomposición térmica del nitrato de níquel. En estos trabajos se ha mostrado que la reacción de descomposición es compleja, no habiendo concordancia en los intermedios propuestos. En la mayoría de los casos, este hecho es debido a la falta de precauciones tomadas en el control de la atmósfera generada por la reacción.

En publicaciones anteriores (101) se ha estudiado la descomposición térmica de dicho compuesto a partir de termogravimetría isoterma y no-isoterma, evitando en la medida de lo posible toda influencia de las condiciones experimentales en la propia velocidad de reacción.

En dicho trabajo se concluye que la reacción tiene lugar en una sola etapa, obediéndose una ley cinética Avrami-Erofeev con exponente $n=2$ (A_2), y con una energía de activación de

aproximadamente $84 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$.

Como se indicó en el apartado 3.5.1.2), la técnica de ATVC proporciona un excelente método para la discriminación de los mecanismos de reacciones que obedecen leyes tipo Avrami-Erofeev, gracias a la forma particular de las curvas α -T. Por ello, se ha considerado de interés utilizar la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ como test que demuestre el buen funcionamiento del sistema experimental desarrollado, así como la potencialidad de la técnica de ATVC en los estudios cinéticos.

En la figura 42 se presenta la curva α -T correspondiente a la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ obtenida por la técnica de ATVC. La velocidad a la cual se ha realizado la descomposición es de $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

El análisis de la forma de esta curva de acuerdo con las consideraciones discutidas en la sección 3.5.1.2), pone inmediatamente de manifiesto que la reacción obedece una ley cinética de Avrami-Erofeev. Por otra parte, si se tiene en cuenta que la representación T- α presenta un mínimo a un valor de la fracción descompuesta comprendido entre 0.38-0.39, se determina sin ninguna ambigüedad que el mecanismo de reacción es A2. Para los mecanismos A3 y A4 el mínimo se presenta a valores de 0.487 y 0.528 respectivamente, muy alejados del valor obtenido para mecanismos A2.

El valor de la energía de activación se determina del análisis de la curva de la figura 42 a partir de la ecuación {172}, una vez establecido el modelo cinético correcto (A2).

En la tabla 35 se presentan los valores de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de regresión obtenidos para

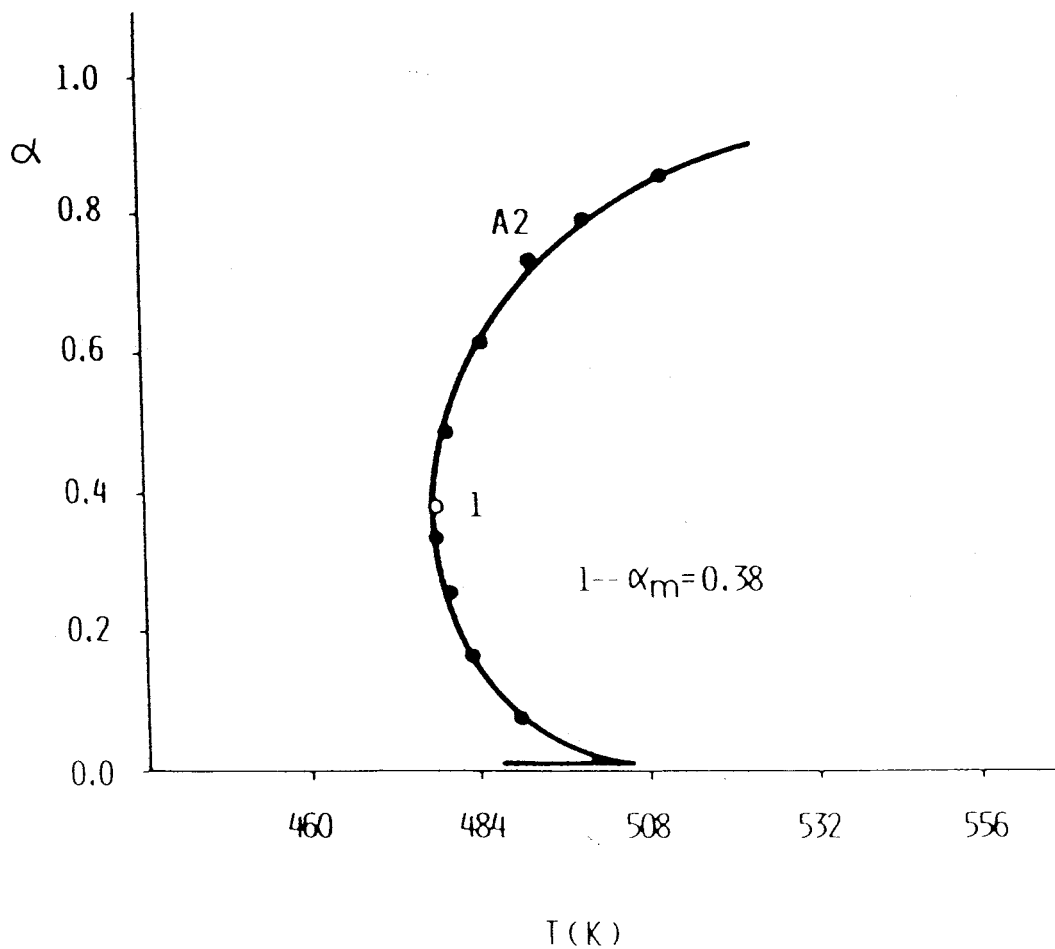


Figura 42. Curva experimental de ATVC correspondiente a la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Tabla 35. Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos de ATVC de la figura 42 ($C = 4.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Mecanismo	E (KJ/mol)	A (s^{-1})	r
R2	97.4	1.6×10^6	0.8235
R3	129.8	4.0×10^9	0.8235
F1	194.7	2.5×10^{16}	0.8235
A2	89.7	2.5×10^5	0.9950
A3	54.8	4.0×10^1	0.7670
D1	129.2	2.0×10^9	0.5277
D2	209.9	3.2×10^{17}	0.6165
D3	309.2	2.0×10^{27}	0.6773
D4	244.2	2.5×10^{20}	0.6427

todos los mecanismos de la tabla 1. Se observa cómo sólo en el caso del mecanismo Avrami-Erofeev A2 se produce un buen ajuste, lo cual está de acuerdo con lo deducido del análisis de forma de la curva α -T

El valor obtenido de 89 KJmol^{-1} cuando se utiliza para el cálculo el mecanismo A2 concuerda perfectamente con el obtenido en el trabajo de Criado et al ($84 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$).

Es muy importante señalar cómo una sola curva de ATVC ha sido suficiente para discriminar sin ninguna ambigüedad el mecanismo que rige la reacción de descomposición del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, y para determinar el valor de la energía de activación.

Este mismo resultado obtenido por Criado et al (101) supuso la realización de un gran número de experiencias, isoterma y no-isoterma, así como un laborioso cálculo matemático, necesario sobre todo cuando se utiliza el método isotermo.

Los resultados anteriores ponen claramente de manifiesto las ventajas que presenta la técnica de ATVC en el estudio cinético de las reacciones en estado sólido.

3.7.2) Estudio cinético de la descomposición térmica de la smithsonita (ZnCO_3).

En la bibliografía existe una gran discrepancia tanto en el mecanismo de la descomposición de la smithsonita como en los parámetros cinéticos propuestos. Estas diferencias pueden tener su origen no sólo en la influencia de las condiciones experimentales sino también en las distintas características y composición de las muestras estudiadas.

El carbonato de zinc puede obtenerse únicamente por síntesis hidrotermal, siendo generalmente el suministrado en el mercado una sal básica hidratada, cuya descomposición sigue una estequiometría muy parecida a la esperada para el carbonato anhidro.

Bretsznajder et al (102) estudia un carbonato de zinc sintético. Propone un mecanismo de reacción R3 y un valor de la energía de activación comprendido entre 94 y 167 KJmol^{-1} dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas. En dicho estudio utiliza condiciones isobáricas, tamaños de partículas comprendidos entre 1.02 y 2.00 mm y un peso de muestra de 0.5 g, por lo que los datos obtenidos bajo estas condiciones de trabajo estarán muy influenciados por los fenómenos de transporte de masa y energía.

Galvez et al (103) aplican el método de Coats-Redfern a una sola curva TG en el estudio de la descomposición de una muestra mineral de smithsonita. Un análisis cinético en estas condiciones no puede considerarse representativo de dicha reacción de descomposición.

Por último, indicar que las muestras estudiadas por Gadalla (104) y Dollimore et al (105) son carbonatos de zinc sintéticos, tratándose en realidad de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ y $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

El ZnCO_3 utilizado para este estudio ha sido proporcionado por E. Kucera S.A. (Barcelona), y es un mineral procedente de Sudáfrica. La caracterización por DRX (figura 43) confirma que se trata del mineral smithsonita. En el difractograma también aparece el pico de máxima intensidad de la calcita, impureza que

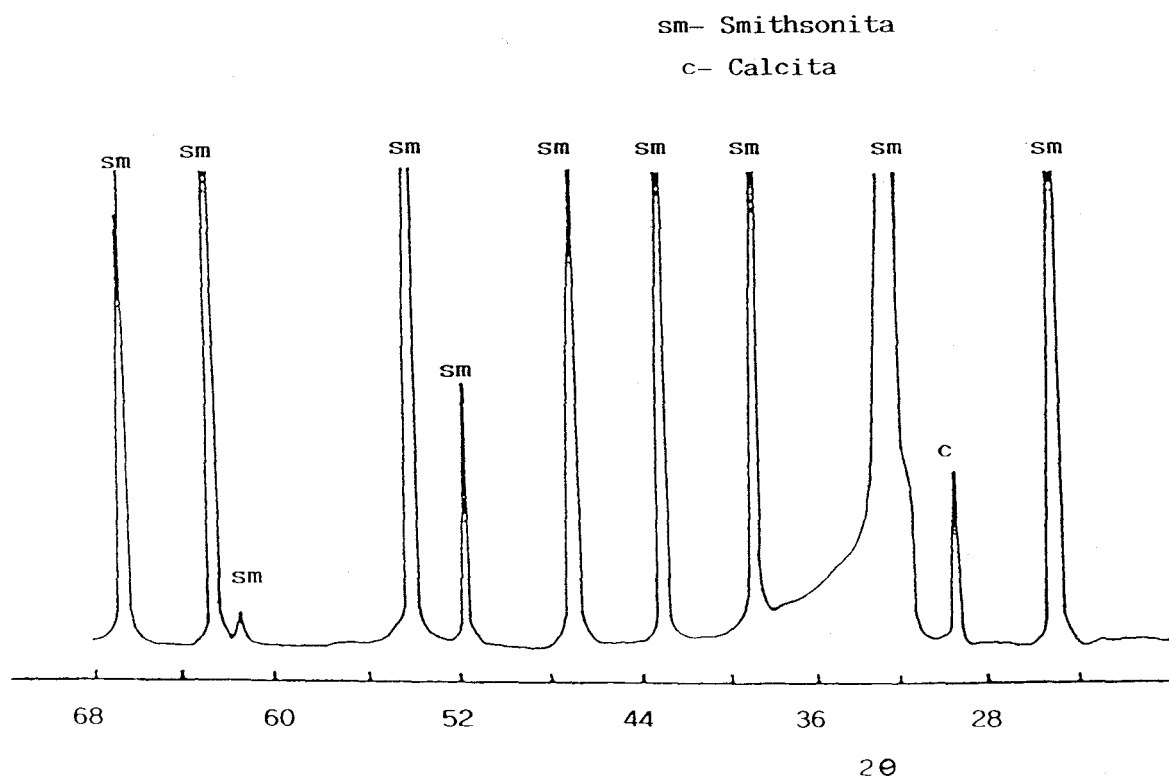


Figura 43. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra de smithsonita ($ZnCO_3$).

puede considerarse despreciable. Por otra parte, la pérdida de peso obtenida a partir de las experiencias termogravimétricas corresponde a la estequiometría de la descomposición térmica del carbonato de zinc anhidro.

En la figura 44 se presentan dos curvas de ATVC correspondientes a la descomposición térmica del ZnCO_3 a dos velocidades diferentes: $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $5.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La presión parcial utilizada fue de $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

En la tabla 36 se presentan los valores de A y E obtenidos, para todos los mecanismos de la tabla 1, del análisis de las curvas de la figura 44 a partir de la ecuación {172}.

La forma de las curvas permite deducir que la descomposición realizada a menor velocidad, o lo que es equivalente a menor temperatura (600-690°C), sigue una ley cinética de difusión, mientras que la realizada a mayor velocidad, mayor temperatura (670-750°C), está regida por un mecanismo de orden n.

En el apartado 3.5.1.3) se indicó el posible cambio de mecanismo producido por una variación en la temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición. La diferente forma de las curvas de ATVC indica que se produce este hecho en la descomposición del ZnCO_3 .

También se ha indicado con anterioridad la imposibilidad de discriminar entre los mecanismos de orden n a partir de una sola curva de ATVC. Los resultados obtenidos para la descomposición realizada a una velocidad de $5.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y presentados en la tabla 36 confirman este hecho. Aunque el mejor ajuste lo presentan los modelos cinéticos de orden n, no es

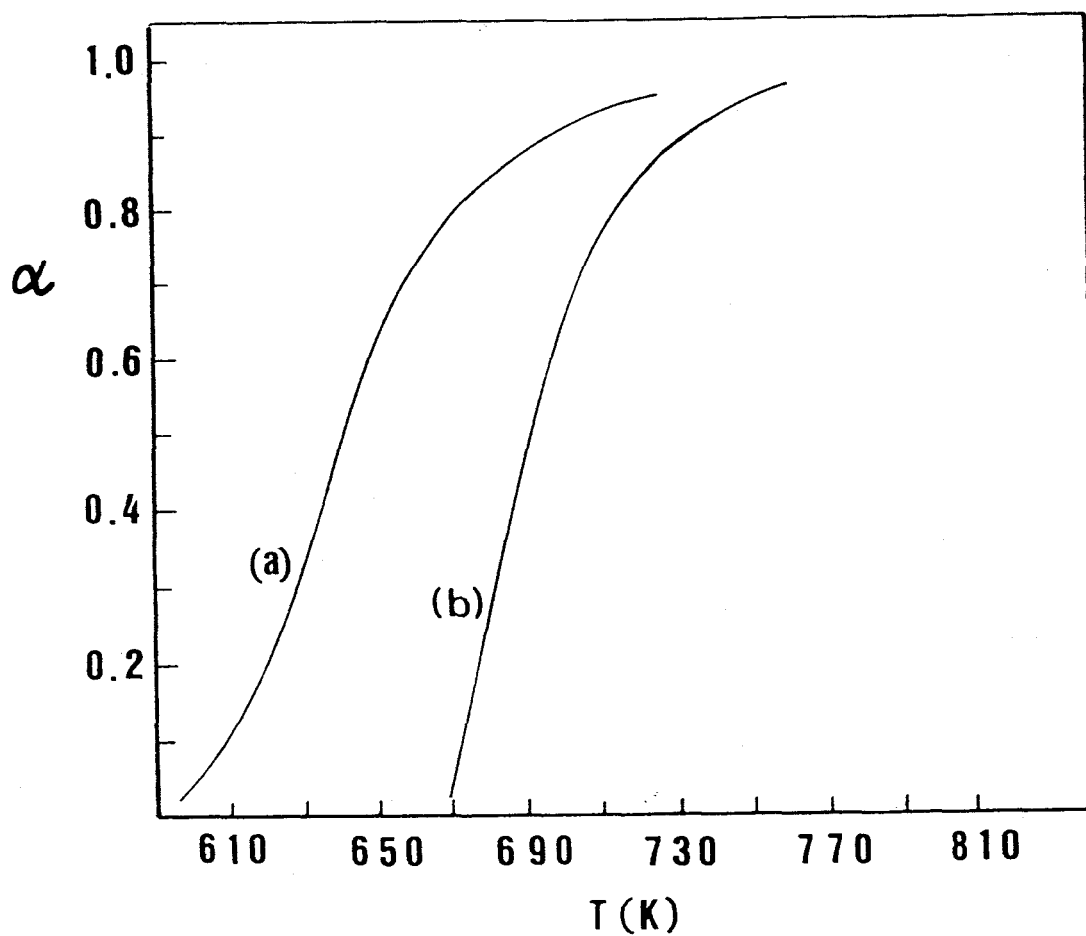


Figura 44. Curvas de ATVC correspondientes a la descomposición térmica de la smithsonita a dos velocidades diferentes: a) $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, b) $5.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Tabla 36. Parámetros cinéticos calculados a partir de las curvas de ATVC de la figura 44.

Mecanismo	$C = 1.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$			$C = 5.25 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$		
	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r
R2	43	1.2×10^1	0.9830	74	2.4×10^3	0.9967
R3	57	2.4×10^2	0.9830	99	2.4×10^5	0.9967
F1	85	6.0×10^4	0.9830	148	1.8×10^9	0.9967
A2	16	6.0×10^{-2}	0.5611	49	1.8×10^0	0.8140
A3	-8	3.6×10^5	0.2845	26	6.0×10^{-2}	0.4645
D1	102	3.6×10^5	0.9766	122	5.4×10^7	0.8948
D2	140	2.4×10^8	0.9920	183	2.4×10^{12}	0.9503
D3	183	6.0×10^{11}	0.9968	259	3.0×10^{17}	0.9786
D4	154	2.4×10^9	0.9940	209	4.8×10^{13}	0.9640

posible determinar el orden de reacción.

Para la descomposición realizada a mayor velocidad es claro, tanto por la forma de la curva como por el ajuste de la ecuación {172}, que la ley cinética que sigue la reacción es difusional. En este caso tampoco es posible determinar sin ambigüedad el modelo cinético particular, ni a partir de los datos de la tabla 36, ni mediante la determinación del valor de α para el cual se presenta el punto de inflexión, ya que dicho valor estaría en un pequeño rango, 0.5-0.6, para los tres modelos D2, D3 y D4.

Los métodos "lnln" de Sharp et al (4) y del tiempo reducido descrito por Sharp et al (3), desarrollados para discriminar la cinética de reacciones en estado sólido a partir de curvas isotermas, permiten obtener información relativa al efecto de la temperatura sobre la cinética de descomposición del $ZnCO_3$.

En la figura 45 se presentan una serie de curvas isotermas α -t obtenidas a diferentes temperaturas. La figura 46 muestra las diferentes representaciones del tiempo reducido calculadas a partir de las curvas de la figura 45. Por último, la representación gráfica del método "lnln" se muestra en la figura 47.

La comparación de las curvas experimentales de la figura 46 con las curvas patrón permite observar cómo las isotermas registradas a temperaturas más bajas se ajustan mejor a los mecanismos de difusión D2 y D4, existiendo un desplazamiento hacia un mecanismo de primer orden a medida que aumenta la temperatura. La isoterma correspondiente a 687 K se ajusta

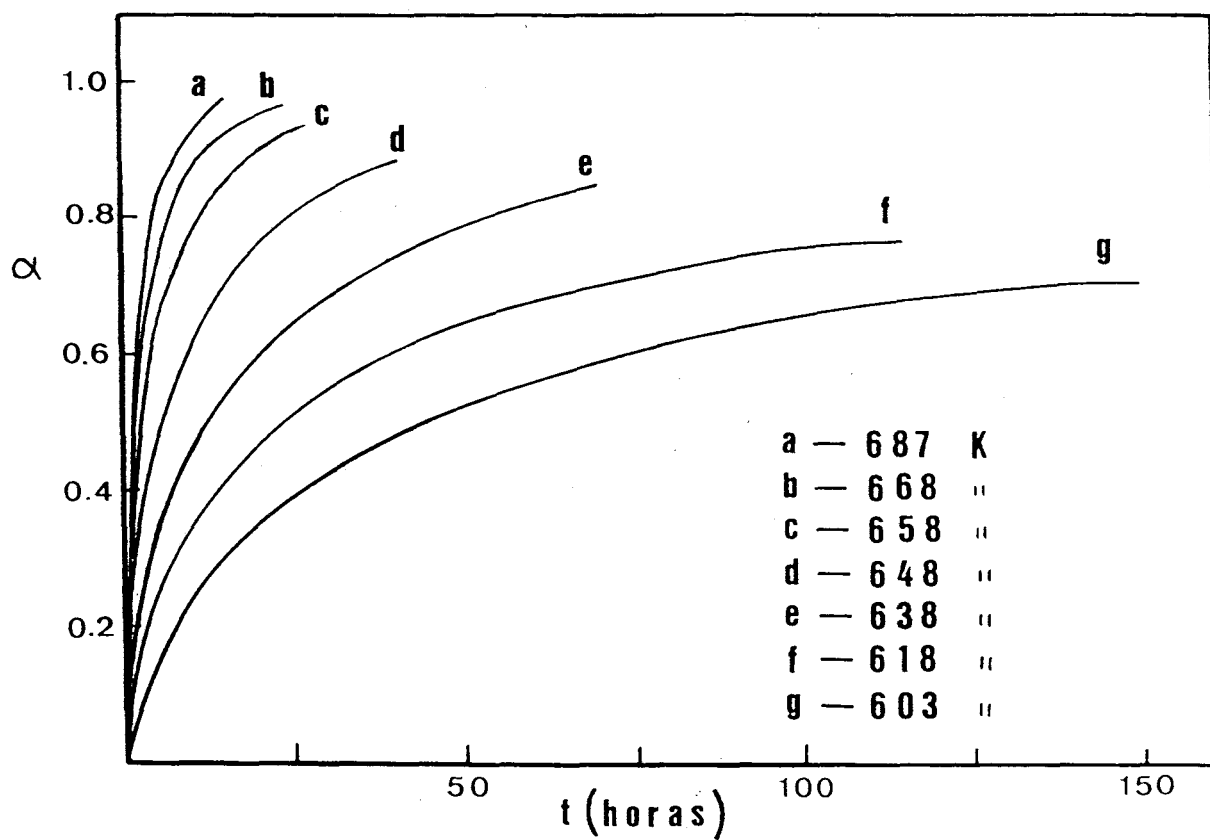


Figura 45. Curvas isotermas correspondientes a la descomposición térmica de la smithsonita.

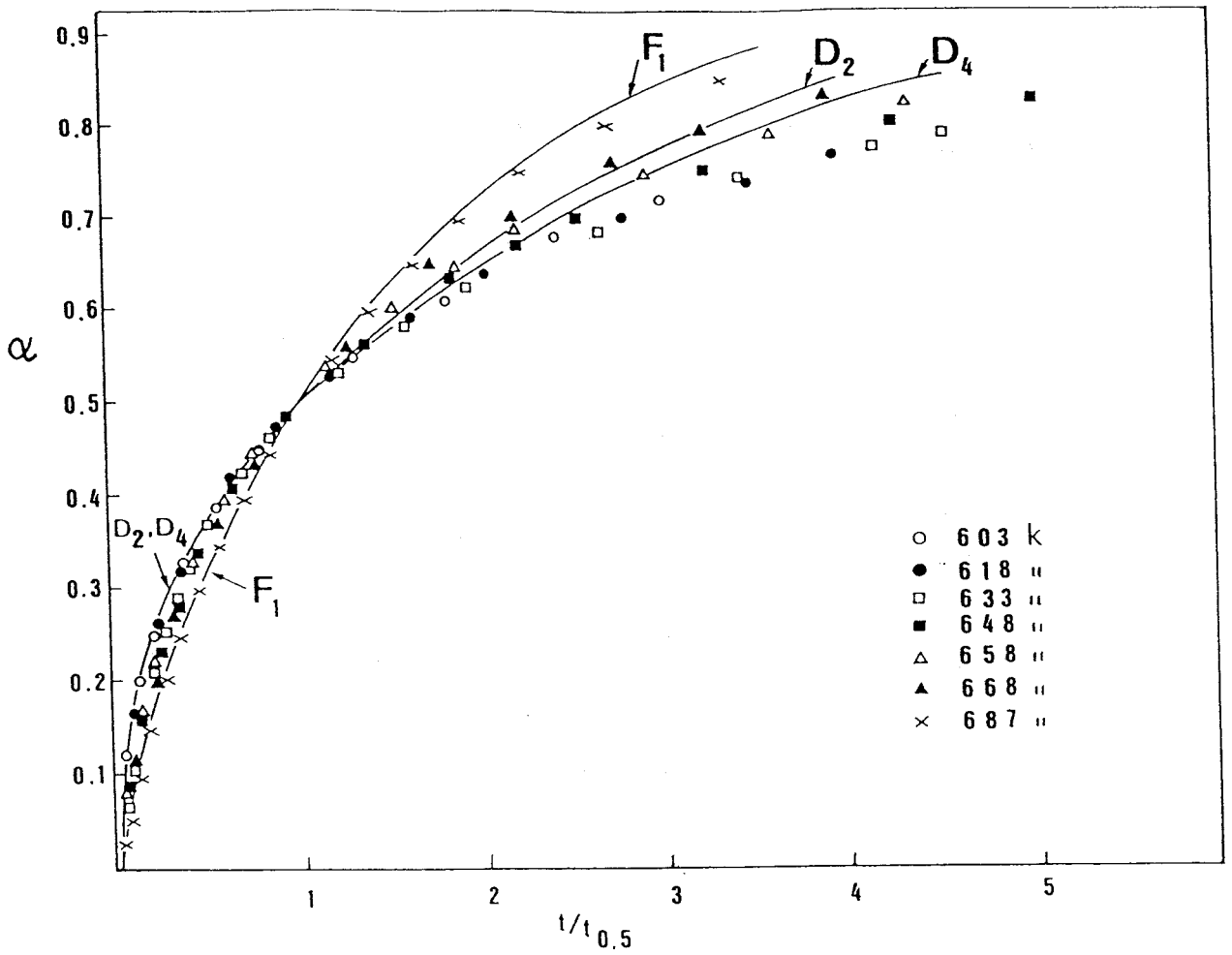


Figura 46. Representaciones del tiempo reducido obtenidas a partir de las curvas de la figura 46.

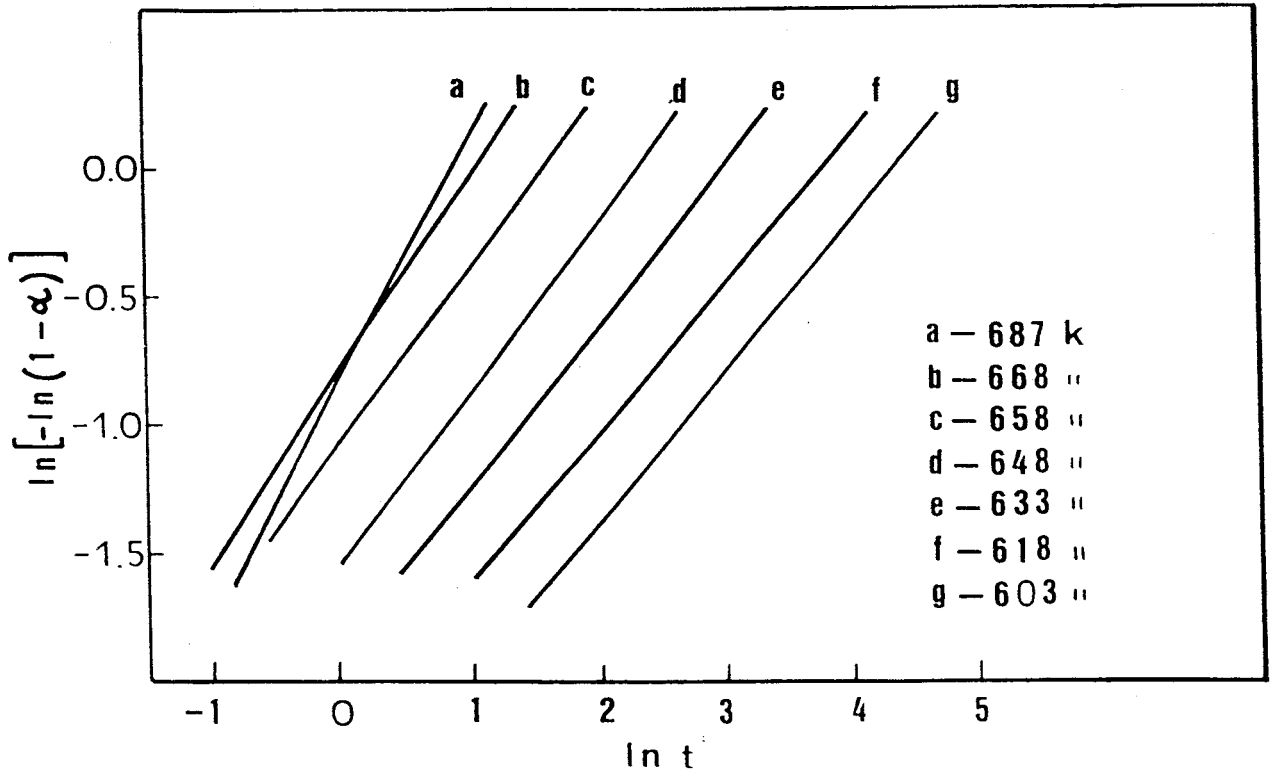


Figura 47. Representaciones del método "lnln" obtenidas a partir de las curvas de la figura 46.

prácticamente a la curva patrón teórica representativa del modelo F1.

Las pendientes λ obtenidas a partir de las rectas de la figura 47 se incluyen en la tabla 37. La secuencia de los valores del parámetro λ está de acuerdo con el resultado obtenido por el método del tiempo reducido. El valor de λ para las isotermas realizadas a menor temperatura se ajustan perfectamente a los valores característicos de los modelos D2 y D4. A medida que aumenta la temperatura el parámetro λ también lo hace, hasta llegar a un valor próximo a 1 para la isoterma realizada a 687 K.

Los resultados obtenidos hasta ahora parecen indicar que la descomposición térmica del ZnCO_3 realizada a más alta temperatura sigue un modelo cinético de primer orden, F1. Sin embargo, no es posible determinar con exactitud qué ley cinética rige la descomposición a menor temperatura, al no poderse diferenciar entre los modelos D2 y D4.

Se ha indicado en un apartado anterior que un buen método para discriminar y determinar el valor de los parámetros cinéticos es comparar los resultados obtenidos por los métodos convencionales de análisis y por la técnica de ATVC, ya que sólo en el caso de utilizar para el cálculo la ley cinética apropiada coinciden los valores de dichos parámetros.

Se ha realizado el análisis cinético de las cuatro curvas isotermas obtenidas a menor temperatura, las cuales se ajustan mejor a los mecanismos de difusión y están en el mismo rango de temperaturas de la curva de ATVC registrada a menor velocidad. Los valores de la energía de activación y factor

Tabla 37. Valores de la pendiente λ y coeficientes de regresión calculados a partir de la figura 47 según el método "lnln"

T (K)	λ	r
603	0.566	0.9996
618	0.582	0.9980
633	0.633	0.9970
648	0.698	0.9980
658	0.699	0.9985
668	0.781	0.9985
687	0.916	0.9990

pre-exponencial de Arrhenius se incluyen en la tabla 38. Como puede comprobarse, las energías de activación calculadas son prácticamente independientes del modelo considerado en el cálculo, tal como se demostró con anterioridad.

Comparando los resultados de las tablas 36 y 38 se concluye que la descomposición térmica del ZnCO_3 a baja temperatura se ajusta a un mecanismo de difusión D2, con una energía de activación de $142 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$.

Los resultados presentados hasta el momento serían suficientes para demostrar que la descomposición de la smithsonita a alta temperatura sigue una ley cinética de primer orden. Una vez conocido el mecanismo correcto, los parámetros cinéticos se pueden determinar directamente a partir del análisis de la curva de ATVC de la figura 44. Sin embargo, se ha creído conveniente comparar los resultados del análisis de la curva de ATVC con los de una curva termogravimétrica convencional, para así comprobar cómo la comparación de ambas técnicas es un método preciso para la discriminación y determinación de los parámetros cinéticos.

En la figura 48 se presenta una curva TG realizada a una velocidad de calentamiento de 0.5 K/min. Resaltar que el rango de temperaturas para el cual ocurre la descomposición es el mismo en ambas técnicas. En la tabla 39 se presentan los resultados del análisis cinético de la curva de TG obtenidos a partir del método de Coats-Redfern para los distintos modelos de la tabla 1.

Comparando los resultados de las tablas 36 y 39 se observa que sólo si se considera una cinética de primer orden se obtiene

Tabla 38. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas isotermas obtenidas entre 603 K y 648 K de la figura 45.

Mecanismo	E (KJ/mol)	A (min^{-1})	r
R2	145	1.9×10^{10}	0.9904
R3	145	2.5×10^{10}	0.9909
F1	147	4.7×10^{10}	0.9920
A2	148	3.4×10^{10}	0.9898
A3	150	3.4×10^{10}	0.9891
D1	142	7.0×10^9	0.9914
D2	145	9.0×10^9	0.9929
D3	150	8.4×10^9	0.9943
D4	146	3.2×10^9	0.9934

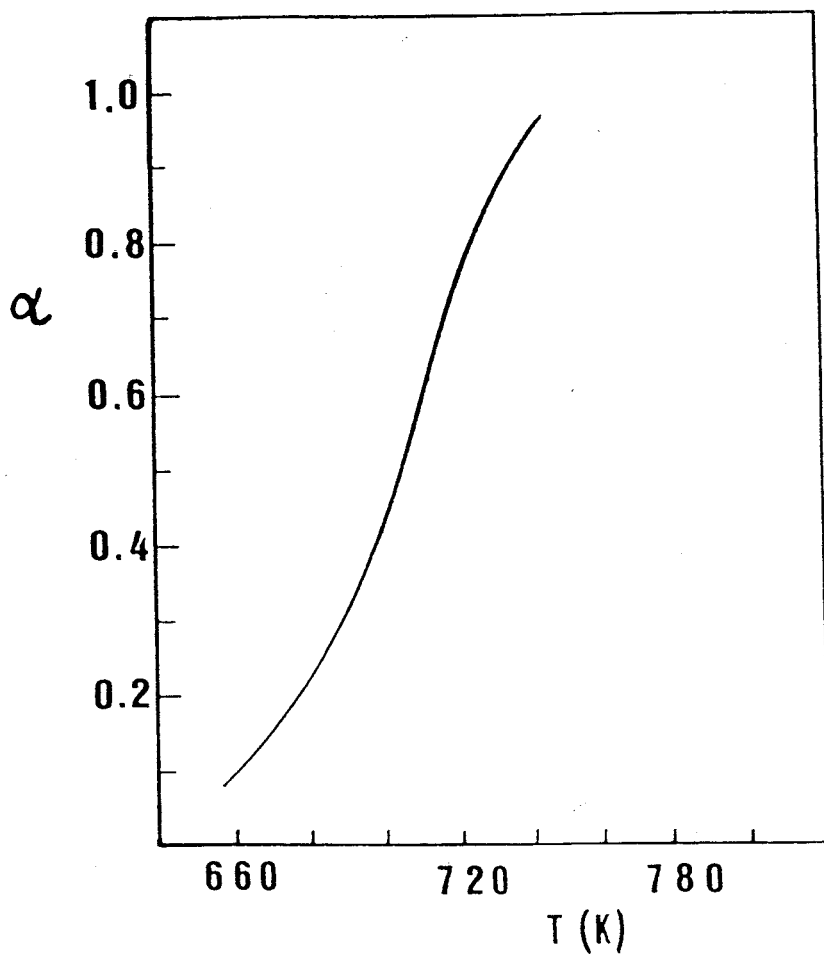


Figura 48. Curva de ATG correspondiente a la descomposición térmica de la smithsonita. $\sigma = 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 39. Parámetros cinéticos determinados a partir de los datos TG de la curva de la figura 48 según el método de Coats y Redfern.

Mecanismo	E (KJ/mol)	A (min^{-1})	r
R2	119	1.5×10^7	0.9996
R3	127	2.9×10^7	0.9996
F1	143	1.1×10^8	0.9989
A2	66	2.2×10^5	0.9986
A3	41	2.2×10^4	0.9978
D1	208	1.2×10^{10}	0.9983
D2	233	7.2×10^{10}	0.9995
D3	264	4.3×10^{11}	0.9996
D4	244	7.9×10^{10}	0.9996

un buen ajuste e idéntico valor de la energía de activación, $145 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$, lo que está de acuerdo con los resultados anteriores.

Los resultados expuestos indican que en la descomposición térmica del ZnCO_3 se produce un cambio de mecanismo producto de la diferente temperatura a la cual se realizan las descomposiciones. A baja temperatura presenta un mecanismo de difusión D2 y a alta temperatura un mecanismo de primer orden F1. El valor de la energía de activación sin embargo se mantiene prácticamente constante.

3.7.3) Estudio cinético de las descomposiciones térmicas de la siderita mineral y sintética.

El estudio de la descomposición térmica de la siderita, FeCO_3 , ha sido objeto de interés debido a su importancia comercial y a la controversia suscitada en la interpretación de los intermedios producidos durante la reacción (106-116).

Los óxidos ferrosos procedentes de la siderita tienen gran importancia industrial por su uso como recubrimiento en calderas, y en las industrias de la manufactura del vidrio.

Más que la cinética de descomposición de la siderita, ha merecido atención el estudio de la estequiometría de la reacción en diferentes condiciones (106-108,110), en los que queda bien establecido que el factor determinante de los productos finales de reacción es el tipo de atmósfera empleada.

Pocos son los estudios cinéticos que se encuentran en la bibliografía relativos a la descomposición de la siderita (109,116), tratándose en todos los casos de muestra mineral

impura. Además, las condiciones experimentales y los métodos de análisis empleados habitualmente no son los más apropiados. Así, el estudio realizado por Kubas et al (109) abarca una amplia gama de condiciones atmosféricas, aplicando en el cálculo el método diferencial de Piloyan, el cual como se ha demostrado, conduce a errores notables en el cálculo de la energía de activación. Zakharov et al (116) utilizan la ecuación de Freeman y Carroll para obtener los parámetros cinéticos, método que sólo es válido para los mecanismos de orden n.

Se ha creído conveniente estudiar la cinética de descomposición de dos muestras de siderita, una mineral con cierto grado de impurezas y otra sintética prácticamente pura. En las figuras 49 y 50 se presentan los diagramas de rayos X correspondientes a ambas muestras.

En las figuras 51 y 52 se encuentran las curvas termogravimétricas obtenidas en programa lineal de calentamiento a una velocidad de 0.5 K/min. También se presentan las curvas de ATVC obtenidas a una presión de 7.5×10^{-5} mbar y a una velocidad de descomposición de $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la siderita mineral y de $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la sintética. Las curvas TG y ATVC correspondientes a cada muestra se sitúan en el mismo rango de temperaturas, por lo que los resultados obtenidos por ambas técnicas pueden ser comparados. El análisis cinético de las curvas TG y ATVC a partir de las ecuaciones {111} y {172} se presentan en las tablas 40 y 41.

Para la siderita sintética, se obtiene una buena concordancia entre las energías de activación calculadas por ambos métodos ($112 \pm 5 \text{ KJ/mol}$), si se supone que la descomposición

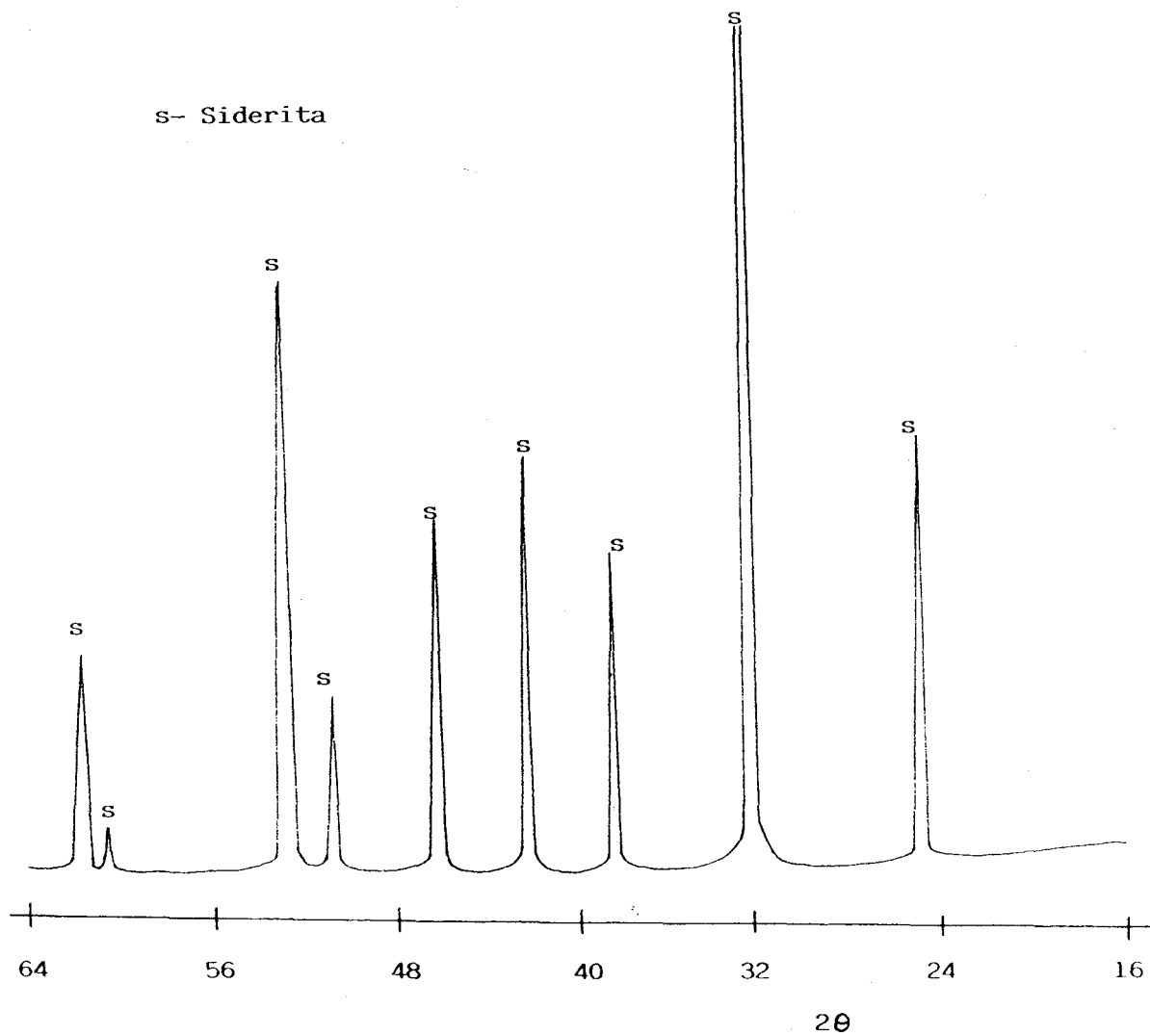


Figura 49. Diagrama de difracción de rayos X de la siderita sintética.

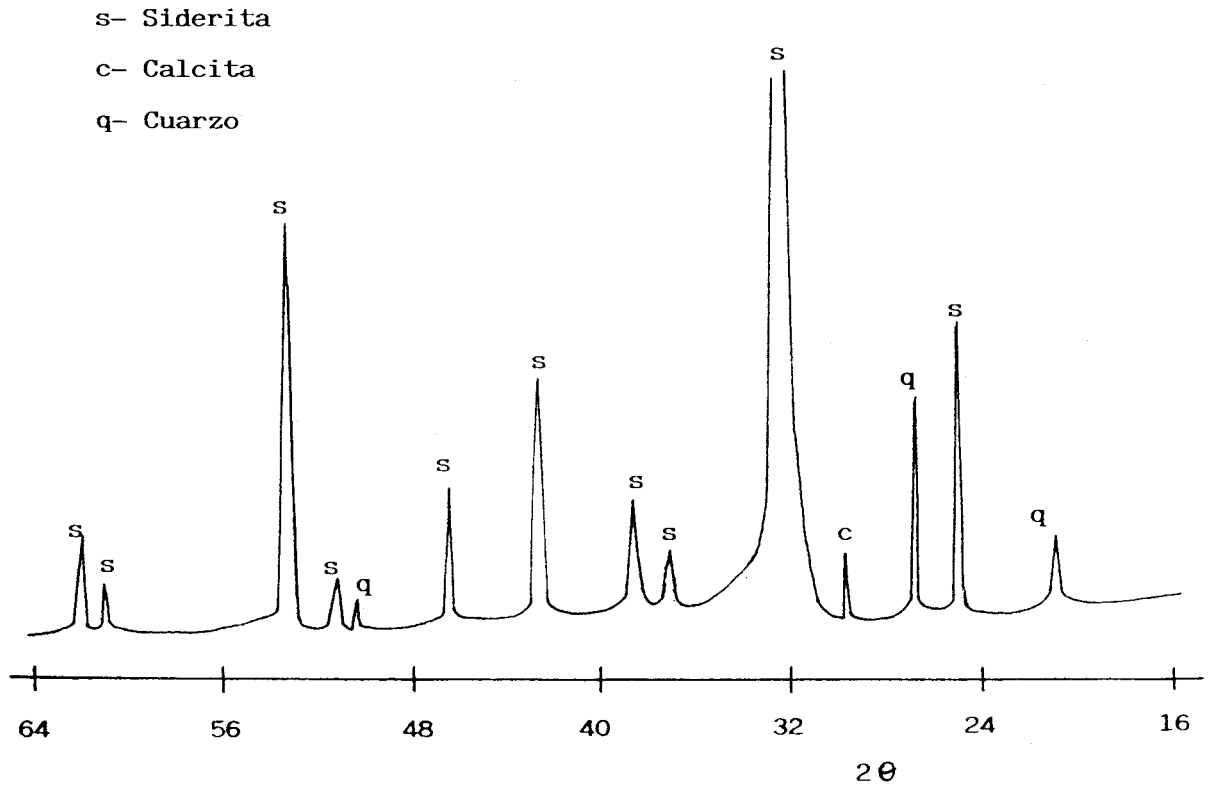


Figura 50. Diagrama de difracción de rayos X de la siderita mineral.

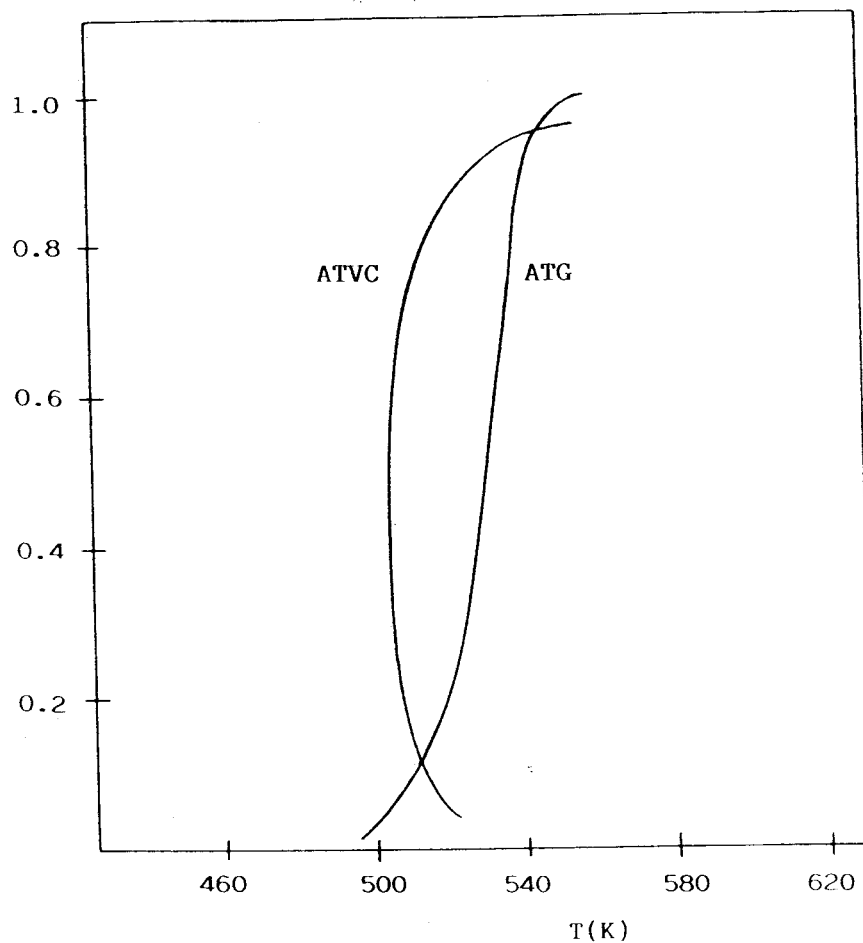


Figura 51. Curvas de ATG y ATVC correspondientes a la descomposición térmica de la siderita sintética.
 a) ATG: $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. b) ATVC: $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

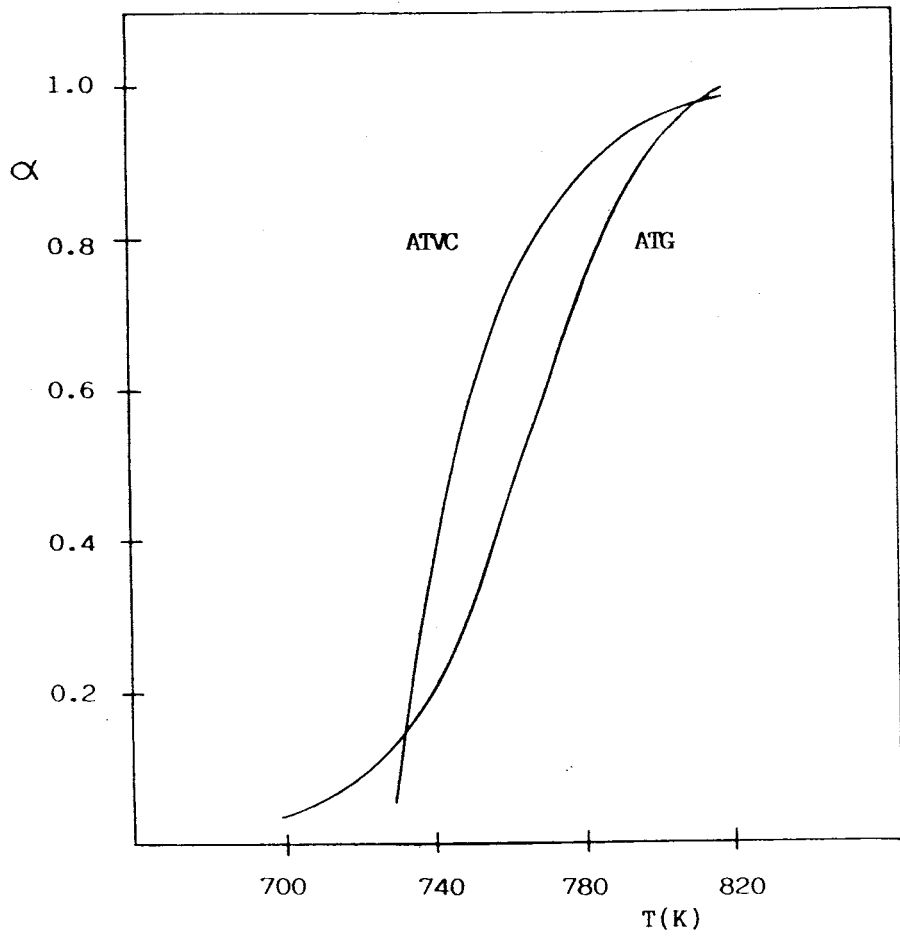


Figura 52. Curvas de ATG y ATVC correspondientes a la descomposición térmica de la siderita mineral.

a) ATG: $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. b) ATVC: $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Tabla 40. Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos TG y ATVC de la figura 51. (Siderita sintética).

Mecanismo	ATG			ATV		
	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r
R2	188	1.4×10 ³	0.9991	116	4.7×10 ²	0.7864
R3	200	1.0×10 ³	0.9994	155	7.1×10 ²	0.7864
F1	225	1.6×10 ³	0.9996	232	1.2×10 ³	0.7864
A2	108	8.8×10 ²	0.9998	117	4.8×10 ²	0.9986
A3	69	6.2×10 ²	0.9983	79	2.3×10 ²	0.8837
D1	320	2.2×10 ³	0.9971	135	5.7×10 ²	0.4672
D2	371	1.9×10 ³	0.9952	230	1.2×10 ²	0.5648
D3	402	1.6×10 ³	0.9891	348	1.9×10 ³	0.6318
D4	350	1.5×10 ³	0.9962	271	1.4×10 ³	0.5935

Tabla 41. Parámetros cinéticos calculados a partir de los datos de TG y ATVC de la figura 52. (Siderita mineral).

Mecanismo	ATG			ATVC		
	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r	E(KJ/mol)	A(min ⁻¹)	r
R2	161	8.9×10 ²	0.9989	93	1.4×10 ²	0.9965
R3	171	9.3×10 ²	0.9992	124	2.7×10 ²	0.9965
F1	192	1.0×10 ³	0.9998	186	5.3×10 ²	0.9965
A2	90	5.8×10 ²	0.9992	69	3.6×10 ¹	0.8457
A3	56	4.1×10 ²	0.9996	30	-1.4×10 ²	0.4876
D1	280	1.4×10 ³	0.9958	156	3.9×10 ²	0.9163
D2	313	1.5×10 ³	0.9977	233	7.0×10 ²	0.9582
D3	354	1.7×10 ³	0.9991	328	1.1×10 ³	0.9835
D4	327	1.5×10 ³	0.9985	266	8.0×10 ²	0.9678

se ajusta a un modelo cinético de nucleación bidimensional, A2. Este resultado está de acuerdo con la forma de la curva de ATVC de la figura 45, que es característica de los modelos Avrami-Erofeev. Además, si se considera exclusivamente el análisis cinético de la curva de ATVC, sólo para el mecanismo A2 se obtiene un buen ajuste de la ecuación {172}. En este caso se podría haber determinado el mecanismo y los parámetros cinéticos a partir de una sola curva de ATVC.

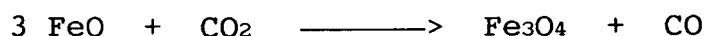
En el caso de la siderita mineral, se obtiene un buen acuerdo entre los parámetros cinéticos calculados por ambas técnicas si se toma para los cálculos el modelo de primer orden, F1. El valor de la energía de activación es, en este caso, de $189 \pm 3 \text{ KJmol}^{-1}$. La forma de la curva de ATVC es característica de modelos cinéticos de orden n (fig.52). Como es conocido, el ATVC no permite discriminar entre los distintos mecanismos de orden n , y por tanto, es necesario la comparación de los datos de TG y ATVC para llegar a un resultado correcto.

De los resultados obtenidos, es interesante destacar que los mecanismos de descomposición que presentan ambas muestras estudiadas sean diferentes. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la distinta temperatura a la que tienen lugar ambas reacciones. La siderita mineral se descompone unos 200 K por encima de la sintética, lo que debe influir determinantemente en el mecanismo de descomposición.

La cinética de primer orden puede considerarse como un caso particular de la cinética de Avrami-Erofeev. En este sentido, el mecanismo F1 estaría favorecido por la mayor temperatura a la que tiene lugar la descomposición,

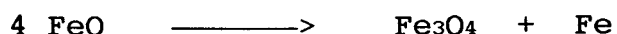
produciéndose una nucleación instantánea y el posterior crecimiento unidimensional de los núcleos.

La distinta estabilidad térmica de las muestras, que puede ser debida a la presencia de impurezas (Mn,Mg), determina la naturaleza de los productos de la descomposición. En la figura 53 se presenta el diagrama de difracción de rayos X de los productos finales obtenidos de la descomposición de la siderita mineral. Dicho diagrama presenta los picos característicos de la wustita (FeO), periclasa (MgO) y magnetita (Fe₃O₄). Esto sugiere que la reacción tiene lugar a través de la formación de wustita y periclasa. La presencia de una pequeña cantidad de magnetita puede ser debida a la oxidación de la wustita originada por el CO₂ generado en la descomposición en vacío:



Estos resultados están de acuerdo con lo propuesto en la bibliografía (107,109,112).

Aunque es conocido que la wustita por debajo de 563°C es inestable con respecto a la desproporción:



la presencia de este compuesto como producto final de la descomposición puede explicarse por el contenido en Mg que permite estabilizar dicha fase con respecto a la desproporción.

El difractograma de rayos X de los productos finales de la descomposición de la siderita sintética (figura 54) presenta magnetita e hierro metálico, no detectándose wustita. La ausencia de wustita puede explicarse teniendo en cuenta la temperatura a la cual tiene lugar la reacción, muy por debajo de

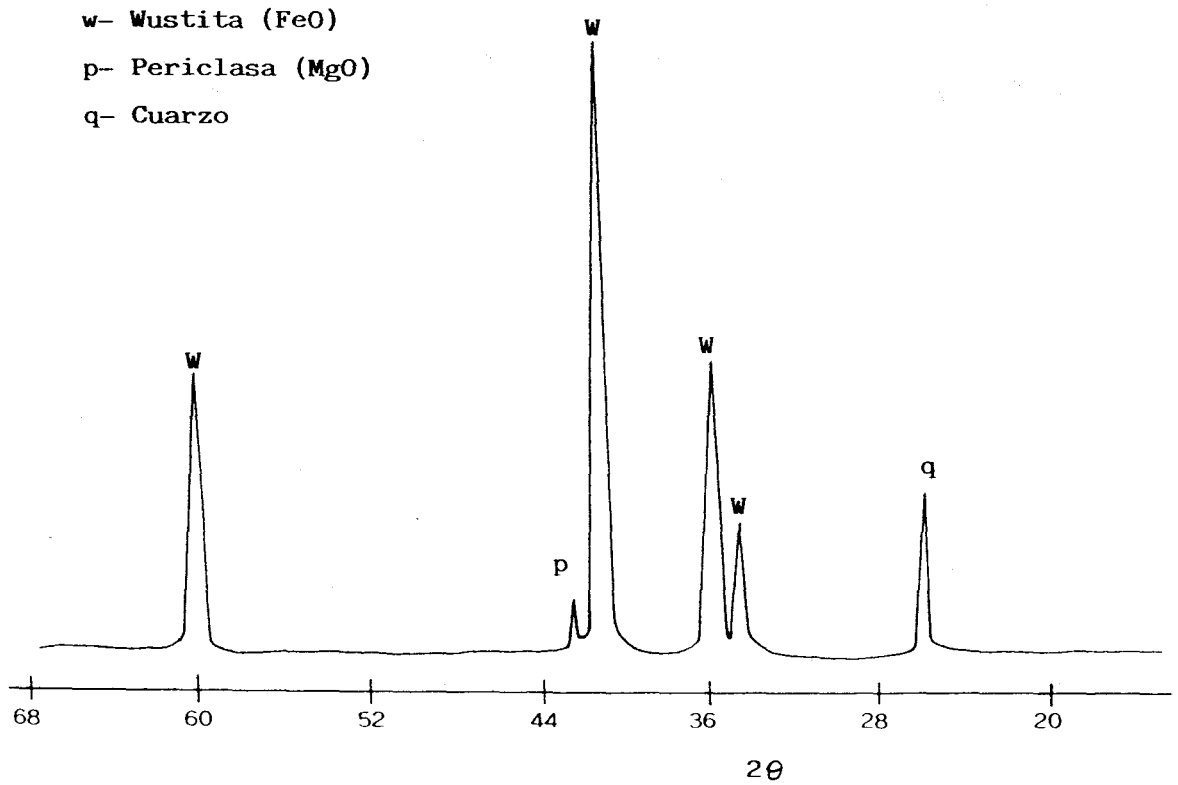


Figura 53. Diagrama de difracción de rayos X del producto de la descomposición térmica de la siderita mineral.

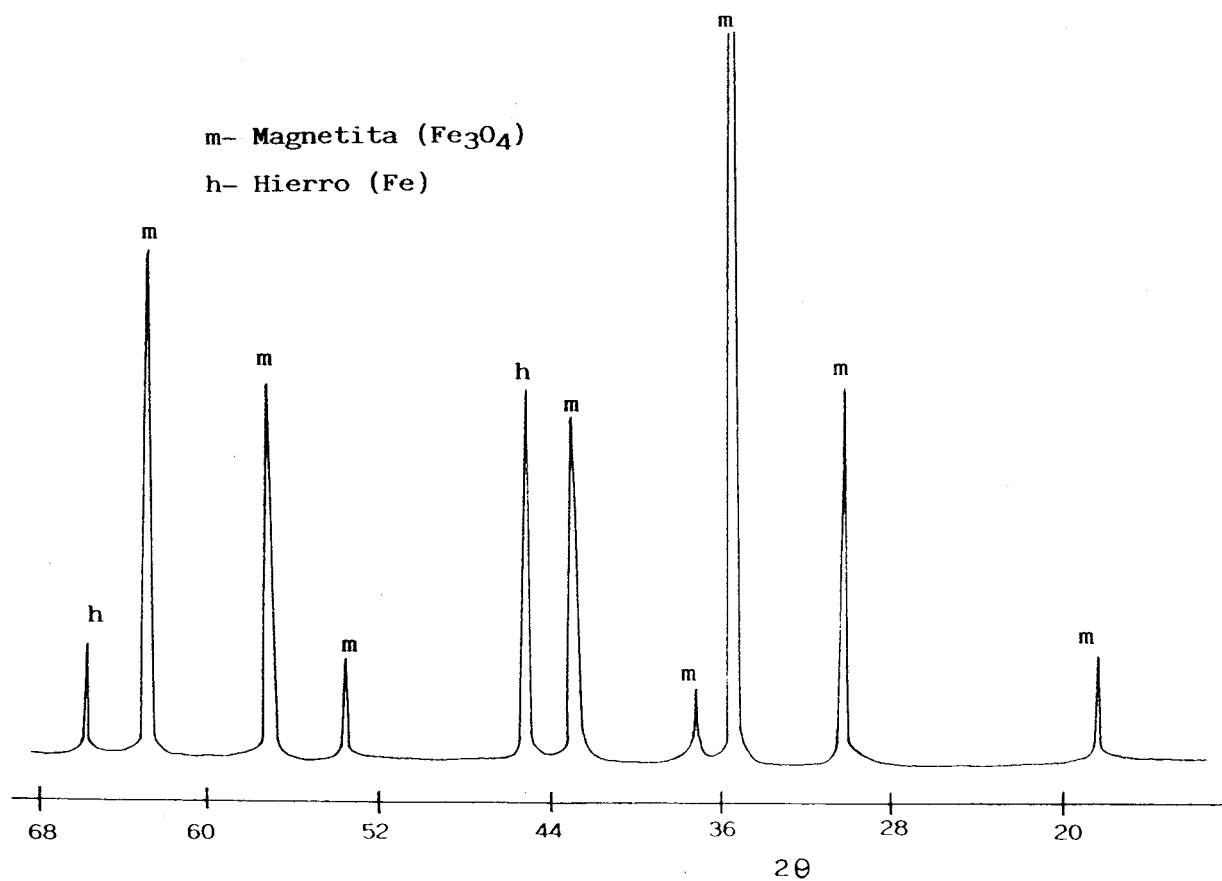


Figura 54. Diagrama de difracción de rayos X del producto de la descomposición térmica de la siderita sintética.

563°C, y la falta de impurezas, lo que permite la desproporción de la wustita en Fe_3O_4 y Fe.

3.8) Desarrollo de un equipo de ATVC que pueda ser utilizado con fines cinéticos y sintéticos.

En el equipo de ATVC acoplado a una termobalanza sólo se puede trabajar a presiones bajas y con poca cantidad de muestra. Sería interesante el diseño de un sistema que permita trabajar en un amplio rango de presiones y con mayor cantidad de muestra, para así poder realizar estudios referentes a la influencia de la presión parcial de los gases generados durante la descomposición en la propia velocidad de reacción.

Asímismo, el utilizar grandes cantidades de muestra haría posible emplear el sistema en la síntesis de materiales. Es conocido que las propiedades de los productos de descomposición térmica de muchas sales inorgánicas, como hidróxidos, oxalatos y carbonatos, y polímeros orgánicos dependen fuertemente de la historia térmica de los precursores. Esta historia implica a la temperatura y a la distribución de presiones parciales en la velocidad de cada grano particular. La única forma de controlar a ambos parámetros de una manera reproducible es mantenerlos idénticos para todos los granos en un mismo instante. Este hecho requiere un control de los gradientes de masa y energía, que puede conseguirse a través del control de la velocidad de reacción (ATVC) más que de la velocidad de calentamiento.

Resultados sorprendentes se han obtenido en la preparación de alúminas microporosas a partir de la descomposición térmica de la gibsita. La superficie específica de estas alúminas puede

variar desde 400 hasta 40 m²/g, cambiando exclusivamente la presión parcial constante de agua en la proximidad de los cristales de gibsita desde 1 a 0.04 torr (117-118). Por otra parte, ha sido posible incrementar progresivamente la anchura de los microporos, obteniéndose una estrecha distribución de poros, realizando este tipo de tratamientos térmicos a un gran número de transformaciones. Así, se han obtenido muestras de óxido de berilio con tamaños de poros, que pueden ser realizados a medida, entre 0.8 y 8 nm (119).

La preparación de óxido de uranio (120), zirconia (121), óxido de escandio (122) y óxido de cerio (123) también se han realizado mediante la técnica de ATVC con resultados muy interesantes.

Un campo donde la utilización del ATVC puede dar lugar a resultados muy interesantes es en la síntesis de óxidos catalíticos y de soportes de catalizadores (124), ya que como es bien conocido tiene una gran importancia en la preparación de catalizadores el control de la textura y estructura de la superficie para poder obtener resultados reproducibles.

El equipo desarrollado se encuentra representado en la figura 55. La base del control en este sistema es el mismo que para el sistema anterior. La velocidad de reacción se mantiene constante controlando simultáneamente la velocidad de bombeo del sistema, a través de las distintas llaves presentes, y la presión parcial de los gases generados mediante una interfase conectada entre los medidores de presión (penning o pirani, dependiendo del rango de presión de trabajo) y el controlador de temperatura, de tal forma que la presión parcial de los gases se

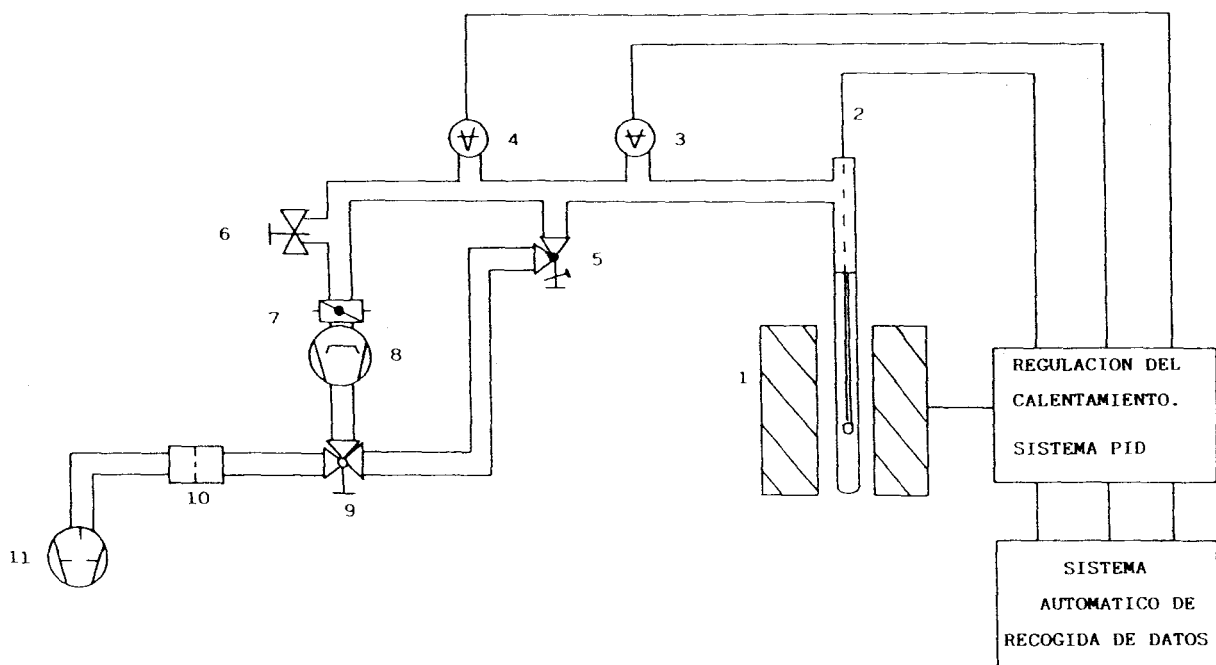


Figura 55. Sistema de ATVC desarrollado con fines cinéticos y sintéticos. 1) Horno, 2) termopar, 3) penning, 4) pirani, 5) válvula leak, 6) válvula de aireación, 7) válvula mariposa, 8) difusora, 9) válvula de tres vías, 10) trampa de alúmina, 11) bomba rotatoria.

mantenga constante.

3.8.1) Componentes del sistema.

a) El sistema de bombeo consta de una bomba rotatoria y una difusora de aceite. La velocidad de bombeo de la rotatoria modelo Varian SD-90 es de $4 \text{ m}^3/\text{h}$, alcanzándose una presión límite de $< 10^{-4}$ mbar. La conexión al sistema es a través de un racord DN 25KF.

Por su parte, la velocidad de bombeo de la difusora de aceite modelo Leybold Diffcompac 130 a 10^{-5} mbar es de 140 ls^{-1} . La presión límite accesible es de 6×10^{-7} mbar, la alcanzada en el sistema es de 8×10^{-6} mbar. La difusora está cargada con 55 cm^3 de fluido. El racord de conexión al sistema es DN 65KF y al vacío primario DN 16KF.

Entre la rotatoria y la difusora se ha colocado una trampa de alúmina Leybold DN 16 para evitar la contaminación de la muestra proveniente del aceite de la bomba rotatoria.

b) El control de la presión se realiza a través de un sistema Inficon Leybold, que consta de un pirani PG-3 (10^{-4} - 10^3 torr), un penning de cátodo frío CC-3 (10^{-7} - 10^{-2} torr) y una unidad de control de ambas cabezas de medida.

El sistema de control posee una salida analógica proporcional a la presión medida por cada sensor de 0-10 v. En el sistema dicha salida se ha reducido a 0-50 mv, que es el rango admitido por el controlador de temperatura. La salida analógica puede ser lineal o logarítmica dependiendo de la configuración de cada sensor en el módulo de control. Es posible

linealizar tres décadas del rango de presión, lo que permite una mayor sensibilidad en la medida de la presión.

C) La válvula Balzers puede ser utilizada para hacer vacío primario lentamente con el fin de evitar saltos de muestra fuera del crisol y para trabajar a presiones elevadas (hasta 10 torr), ya que limita bastante la velocidad de bombeo del sistema y por tanto, no es necesario utilizar cantidades excesivas de muestra.

d) El horno construido por Chesa S.A. es tubular con resistencias visibles, y de rápida respuesta.

e) La adquisición de datos se realiza a través de un registro König de dos plumas, en el que se registra la presión y la temperatura.

f) El control de la temperatura de la muestra se realiza mediante un programador lineal Coreci Minicor (0-1200°C), un controlador Gefran RD-97 (0-50 mv), un relé en estado sólido que actúa como unidad de potencia y un sistema de seguridad constituido por un temporizador Omron H5CN. Los distintos elementos se encuentran conectados tal como se representa en la figura 56.

La salida lógica, 3, del controlador Coreci y el relé, 4, del controlador Gefran están conectados en serie con el relé en estado sólido, y éste en serie con el horno. Por otra parte, el temporizador se encuentra también conectado en serie con la salida lógica y el relé en estado sólido, pero está en paralelo con el relé, 1, del propio Coreci.

Al igual que en el caso anterior, el controlador Gefran RD-97 recibe la señal analógica del medidor de presión, y es el

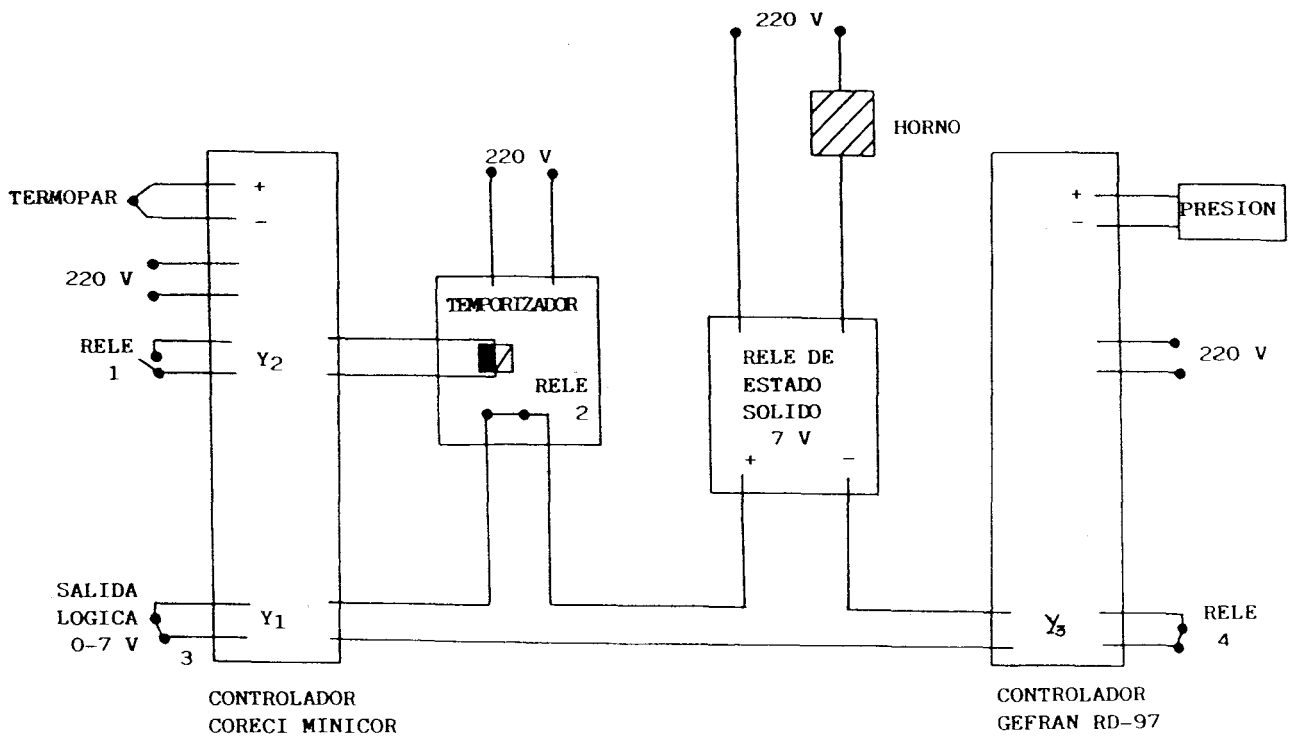


Figura 56. Esquema del sistema de control de la temperatura del equipo de la figura 55.

encargado de mantener la presión en el valor prefijado por el usuario, Y_3 . Este controlador se encuentra configurado de tal forma que cuando la señal recibida de la unidad Inficon Leybold está por debajo de Y_3 , el relé se encuentre cerrado, y sea posible el calentamiento (sistema PID).

Por otra parte, el Coreci que recibe la señal analógica generada por el termopar de cromel-alumel posee un relé y una salida lógica de 0-7 v, configurados para que la salida lógica actúe como señal de consigna, Y_1 , (control PID), y el relé como sistema de seguridad, de tal forma que cuando la temperatura supere el valor Y_2 se interrumpa el calentamiento. Si la temperatura es inferior a Y_1 , la salida lógica dará la señal de 7 v, y será posible el calentamiento. Si la temperatura es inferior a Y_2 , el relé 1 se encontraría abierto.

Por su parte, el temporizador está configurado de tal forma que cuando la temperatura supere el valor Y_2 (temperatura de corte), y por tanto, el relé 1 se cierre, comience a contar el tiempo introducido en éste. Una vez pasado dicho tiempo, el relé del temporizador, 3, conectado en serie con la salida lógica, se abrirá impidiéndose el calentamiento del horno de manera indefinida.

De lo explicado hasta el momento se deduce, que para que sea posible el calentamiento es necesario que simultáneamente la salida lógica del Coreci, el relé del Gefran y el relé del temporizador se encuentren conectados, y que por supuesto, el relé del Coreci esté abierto. Si una de estas condiciones no se cumple, no es posible el calentamiento, al estar todos los componentes conectados en serie entre sí y con el relé en estado

sólido.

El funcionamiento de este sistema durante la realización de una experiencia de ATVC es idéntico al explicado en el apartado 3.6.1), con la única diferencia de que la salida lógica y el relé del Coreci están ahora conectados a través de un temporizador y no de un relé de dos contactos inversores.

3.8.2) Ejemplo de una experiencia.

Para comprobar el funcionamiento del sistema se ha descompuesto térmicamente oxalato de calcio. Los parámetros introducidos en ambos controladores han sido los siguientes: $Y_1 = 1000 \text{ K}$, $Y_2 = 940 \text{ K}$, $Y_3 = 24 \text{ mv}$ ($\cong 5 \times 10^{-4} \text{ torr}$). El valor de la presión residual era de $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$. En el temporizador se ha introducido el tiempo de 1 minuto.

Las figuras 57 y 58 representan la variación de la temperatura y la presión durante la descomposición del oxalato. La figura 59 presenta ambas magnitudes para que puedan compararse con facilidad.

La figura 57 muestra claramente las dos etapas de descomposición del oxalato, durante las cuales el calentamiento está regulado por el controlador Gefran, para así mantener la presión en el valor prefijado (fig. 58). Antes del comienzo de la reacción de descomposición, la señal de presión está muy por debajo del valor de consigna y el calentamiento hasta alcanzarse la presión deseada es regulado por el controlador Coreci.

Una vez terminada la reacción (brusco descenso de la presión) se acelera el calentamiento. Al superar la temperatura los 940 K (Y_2), el temporizador entra en funcionamiento, y la

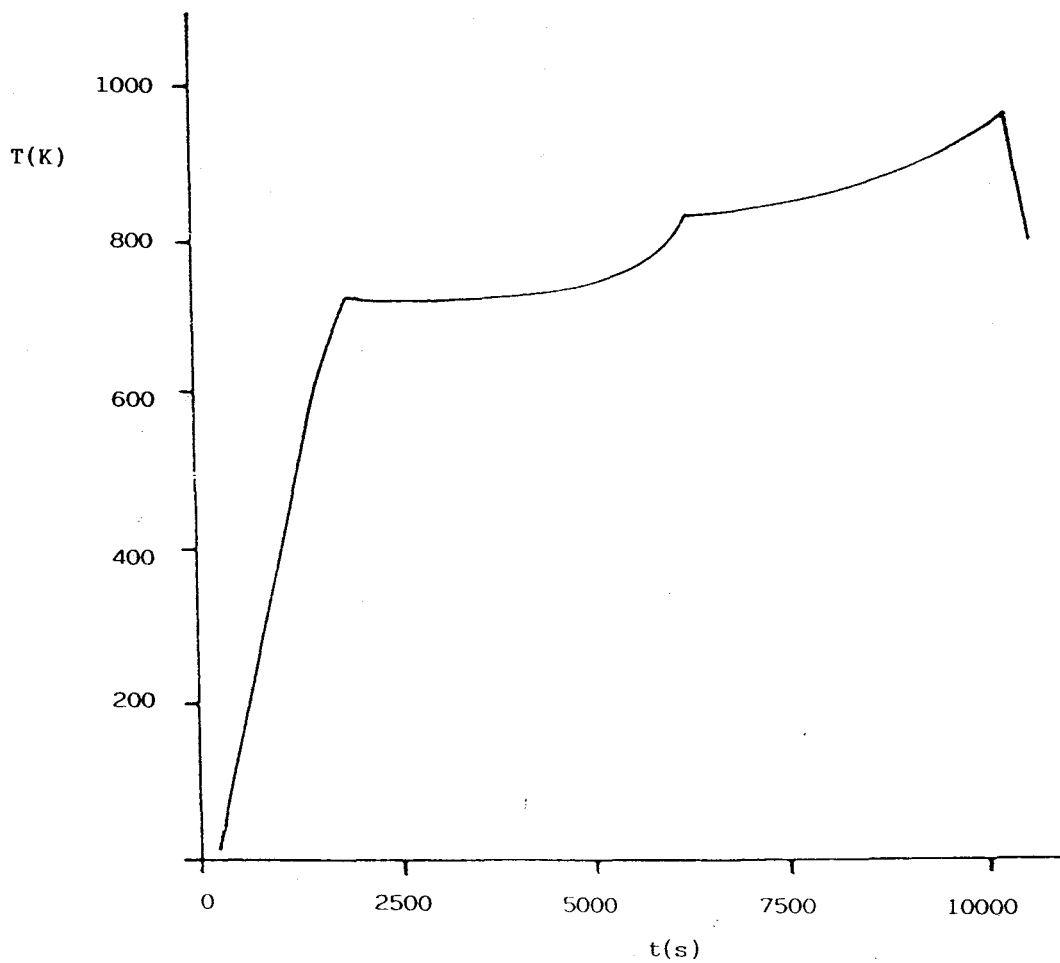


Figura 57. Variación de la temperatura durante la descomposición térmica del $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ mediante la técnica de ATVC en el sistema de la figura 55.

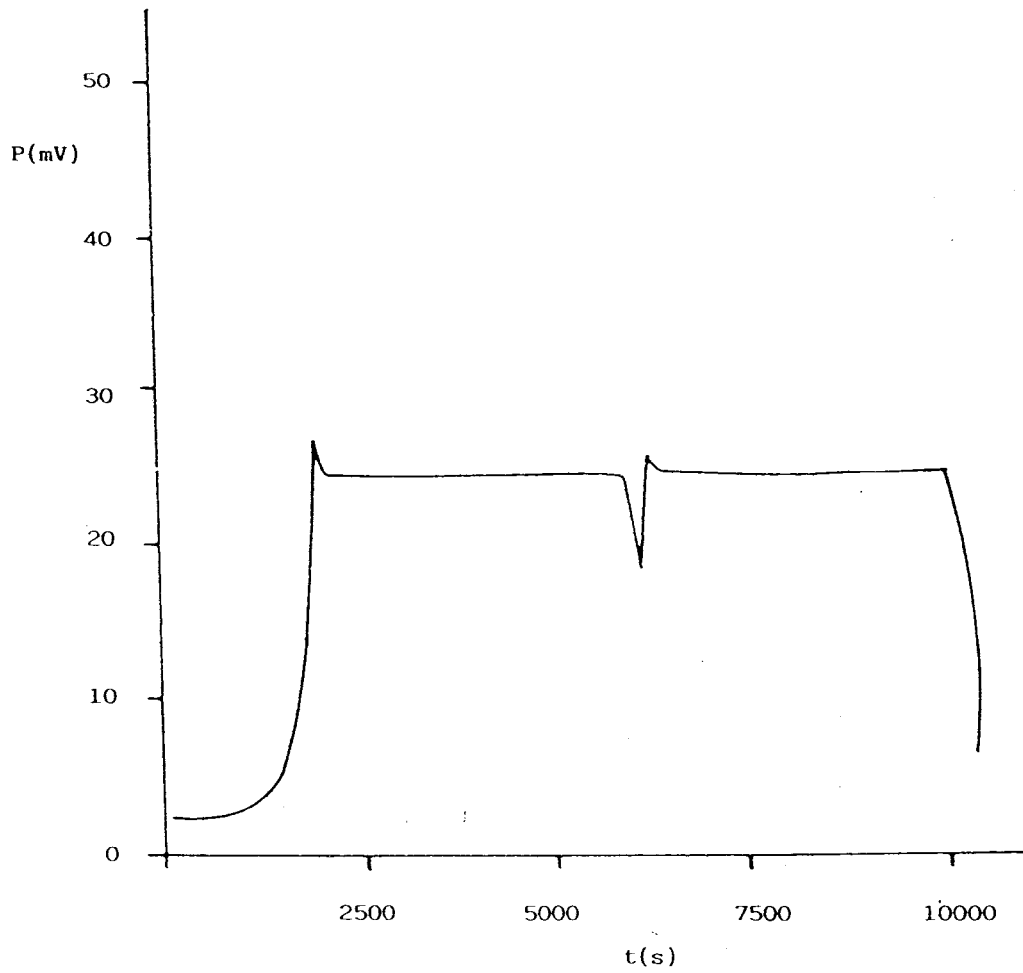


Figura 58. Variación de la presión durante la descomposición térmica del $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ mediante la técnica de ATVC en el sistema de la figura 55.

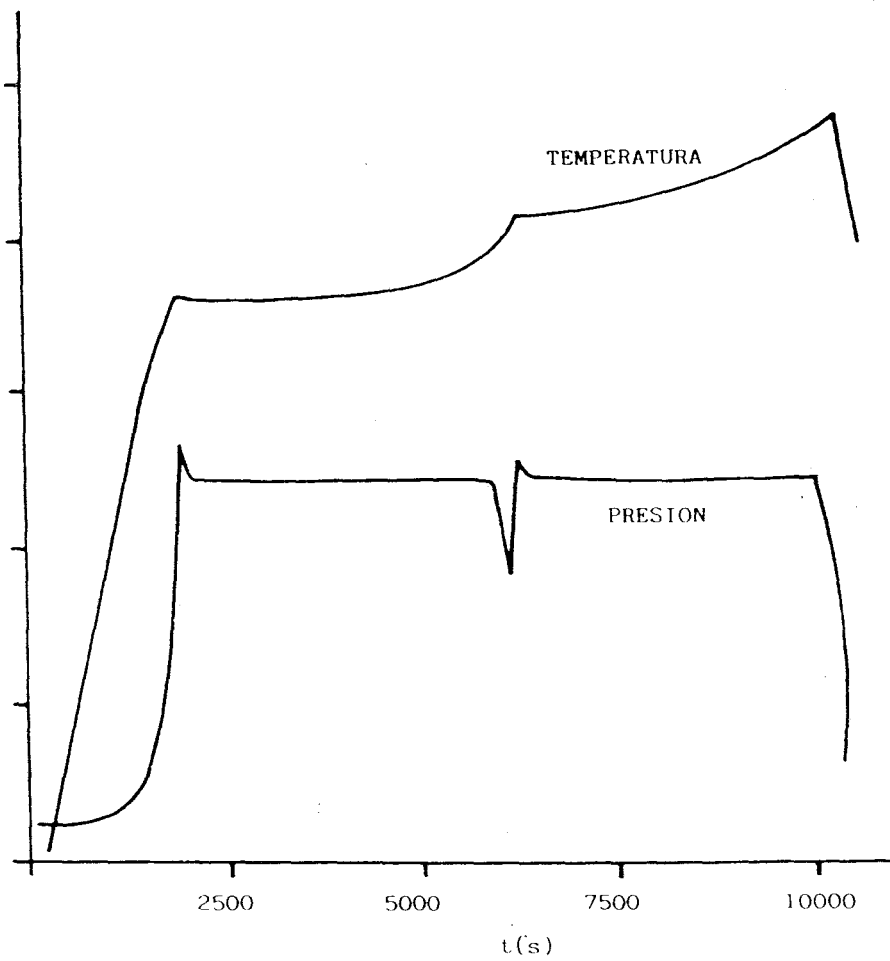


Figura 59. Representación simultánea de las figuras 57 y 58.

alimentación al horno es cortada pasado un minuto.

A pesar de que en este sistema no se recoge la pérdida de peso producida durante la reacción, es posible determinar los valores de la fracción descompuesta, α , a partir de la propia señal de presión. Si se observa la figura 58, el área encerrada por la señal de presión es proporcional a la cantidad de gas desprendido, y por tanto, el cociente entre el área parcial en un instante dado y el área total será precisamente el valor de la fracción descompuesta. Si además se tiene en cuenta que el área de la presión es rectangular (presión constante), la fracción descompuesta puede determinarse del cociente entre longitudes en lugar del cociente entre áreas. Como la gráfica 59 es una representación de la presión en función del tiempo, el cociente entre longitudes es igual a cocientes entre tiempos parciales y tiempo total de una experiencia (esto es claro si se tiene en cuenta que la velocidad de reacción es constante -en el mismo tiempo se descompone la misma cantidad de muestra-).

3.9) Aplicaciones del sistema desarrollado al estudio de la cinética de reacciones de descomposición térmica de sólidos.

3.9.1) Descomposición térmica del $MgCO_3$.

Con el objeto de verificar el buen funcionamiento del sistema diseñado se ha realizado el estudio cinético de la descomposición térmica del carbonato de magnesio, al objeto de comparar los resultados con los obtenidos en un trabajo anterior (125), donde se indica que la descomposición se rige por un

modelo R3, con una energía de activación de 120 kJmol^{-1} .

En la figura 60 se presentan una serie de curvas de ATVC correspondientes a la descomposición térmica del MgCO_3 . Dichas curvas se han realizado a diferentes velocidades, a distintas presiones parciales y con cantidades de muestra variable. Las distintas condiciones utilizadas se presentan en la tabla 42. En dicha tabla aparecen asimismo los valores de la energía de activación determinados para las curvas de la figura 60, asumiendo para el cálculo un mecanismo tipo R3.

Los valores obtenidos para la energía de activación están de acuerdo en todos los casos con el obtenido anteriormente (125), lo que permite asegurar que el sistema desarrollado puede ser empleado para el estudio cinético de reacciones en estado sólido.

Es interesante destacar la independencia del valor de E con las distintas condiciones experimentales utilizadas (velocidad de reacción, presión parcial, cantidad de muestra), que pone de manifiesto el efectivo control que se ejerce gracias a la técnica de ATVC sobre los fenómenos de transporte de masa y energía. Asimismo, se comprueba que las presiones parciales de CO_2 utilizadas no influyen en la propia velocidad de reacción, tal como puede deducirse de los valores de presión de equilibrio correspondientes a la descomposición del MgCO_3 (126).

3.9.2) Descomposición térmica del SrCO_3 .

En el apartado 3.5.1.4) se indicó que el mayor poder de resolución atribuido a la técnica de ATVC era debido, entre otras razones, a la influencia de la presión parcial de los

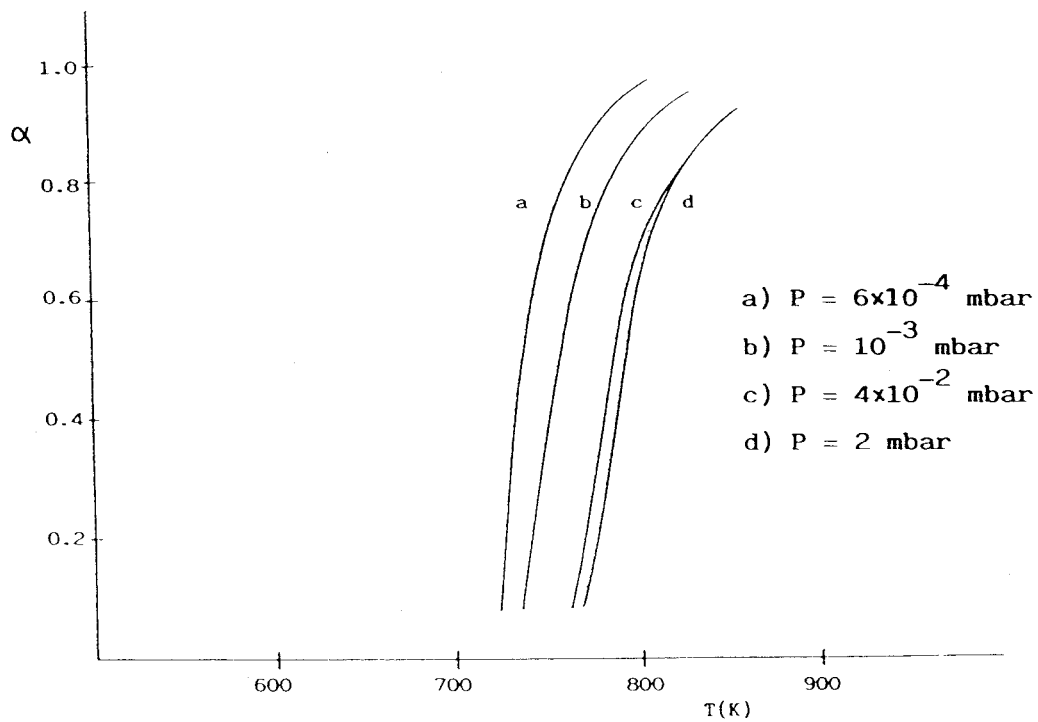


Figura 60. Curvas de ATVC correspondientes a la descomposición térmica del MgCO_3 en diferentes condiciones experimentales.

Tabla 42. Condiciones experimentales utilizadas en la obtención de las curvas de ATVC correspondientes a la descomposición del MgCO_3 , y energías de activación calculadas a partir de dichas curvas (fig. 60), suponiendo un mecanismo R3.

Velocidad (min^{-1})	Presión (mbar)	Peso (mg)	E (KJ/mol)
1.15×10^{-3}	1.0×10^{-4}	94	107
1.10×10^{-3}	6.0×10^{-4}	301	113
1.40×10^{-3}	1.0×10^{-3}	482	104
3.40×10^{-3}	4.0×10^{-2}	312	113
3.35×10^{-3}	2.0×10^0	521	113

gases generados en la propia velocidad de reacción, produciéndose una disminución en el rango de temperaturas en el que tiene lugar la reacción, lo que permite una mejor separación de etapas sucesivas.

El sistema desarrollado puede ser apropiado para el estudio de la influencia de la presión en la descomposición de algunos materiales ya que es posible trabajar hasta una presión de 10 torr.

En la figura 61 se presentan una serie de curvas ATVC correspondientes a la descomposición térmica del SrCO_3 realizadas a diferentes presiones parciales de CO_2 . Es interesante destacar la forma de las curvas realizadas a más alta presión. Se aprecia con claridad una reducción en el rango de temperaturas en el que se produce la reacción, siendo la curva de 2 mbar prácticamente isoterma durante toda la descomposición.

Este comportamiento se explica atendiendo a la influencia de la presión parcial de CO_2 en la velocidad de reacción. Cuando esto ocurre, en el estudio cinético no es posible eliminar de la ecuación cinética el término correspondiente a la presión de equilibrio {30}. Si esto se hiciera los valores obtenidos de los parámetros cinéticos no serían representativos de la reacción de descomposición. La introducción del término de la presión de equilibrio complicaría mucho todos los cálculos matemáticos ya que impide la linealización de la ecuación cinética, y sería necesario el empleo de métodos iterativos o de curvas patrón.

En la tabla 43 se presentan los valores de la energía de activación obtenidos de las curvas de la figura 61 suponiendo en

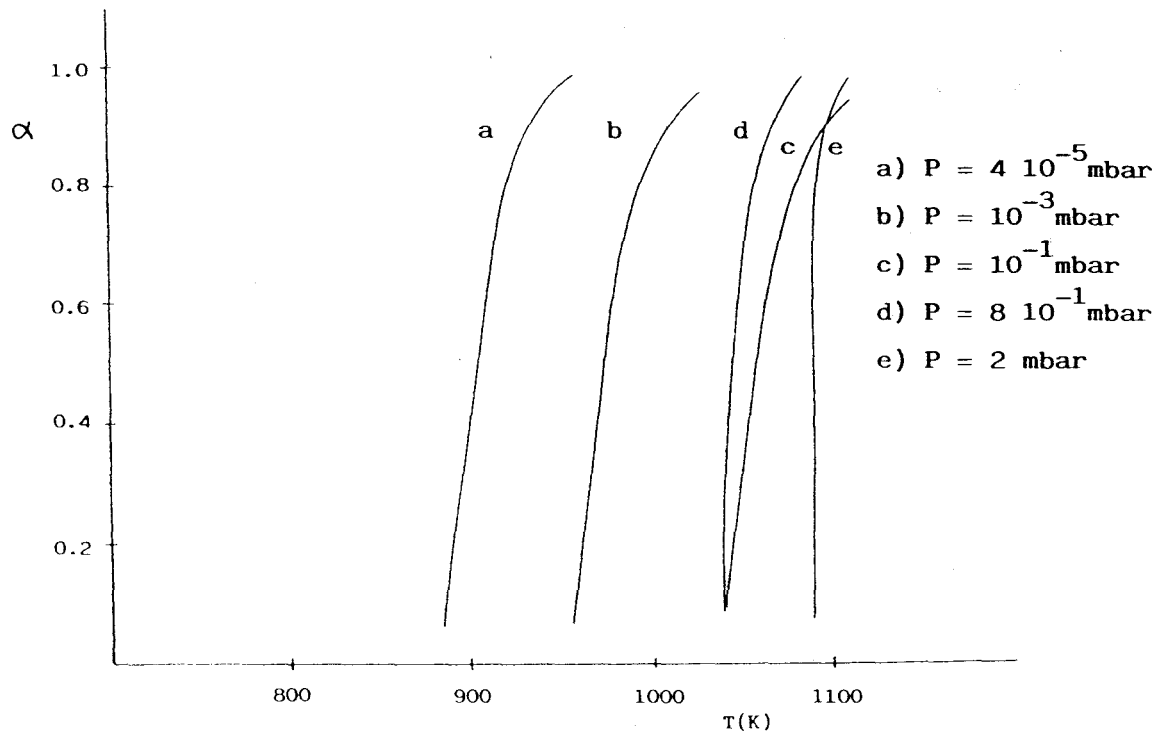


Figura 61. Curvas de ATVC correspondientes a la descomposición térmica del SrCO₃ en diferentes condiciones experimentales.

Tabla 43. Condiciones experimentales utilizadas en la obtención de las curvas de ATVC correspondientes a la descomposición del SrCO_3 , y energías de activación calculadas a partir de dichas curvas (fig.61).

Velocidad (min^{-1})	Presión (mbar)	Peso (mg)	E (KJ/mol)
1.15×10^{-3}	4.0×10^{-5}	41	222
2.03×10^{-3}	1.0×10^{-3}	540	235
2.85×10^{-3}	1.0×10^{-1}	2060	232
1.52×10^{-3}	8.0×10^{-1}	703	359
1.99×10^{-3}	2.0×10^0	1104	∞

el cálculo un mecanismo de reacción R3, tal como se ha propuesto en un trabajo anterior (125). Los valores obtenidos para las curvas realizadas a más baja presión concuerdan bastante bien con lo establecido anteriormente (125). Para la descomposición realizada a 8×10^{-1} mbar se obtiene una energía de activación aparente superior, siendo prácticamente infinito el valor calculado para la descomposición de 2 mbar.

La influencia de la presión de CO_2 observada en las descomposiciones del SrCO_3 realizadas a mayor presión está de acuerdo con los datos de la presión de equilibrio de CO_2 correspondientes a esta descomposición (126). A las temperaturas en las que tiene lugar la reacción no es despreciable el cociente $P_{\text{gas}}/P_{\text{eq}}$ cuando se trabaja a presiones de 8×10^{-1} y 2 mbar.

3.10) Síntesis y caracterización de cerámicas de BaTiO₃.

La industria de condensadores cerámicos ha tenido un rápido crecimiento como resultado de la continua minituarización de los circuitos electrónicos integrados, que requieren el uso de materiales con alto nivel de eficiencia volumétrica, es decir, alta capacitancia por unidad de volumen.

La fuerza impulsora de este crecimiento ha sido la utilización de cerámicas en multicapa, en lugar de condensadores electrolíticos de aluminio y tántalo, al poseer ventajas tales como un diseño compacto, una alta fiabilidad, una alta capacitancia y un coste inferior. La demanda creciente en la calidad de las cerámicas electrónicas ha dado lugar a la sofisticación en el procesado de estos materiales, desde la síntesis del polvo hasta la posterior densificación en componentes sólidos o capas dieléctricas delgadas.

El primer material cerámico utilizado fue el BaTiO₃. Este material pertenece a una familia de compuestos con estructura perowskita entre los que se encuentran el PbTiO₃, SrTiO₃, PLZT, PMN, etc., que poseen alta permitividad, ferroelectricidad, efectos electroópticos y piezoelectricidad.

3.10.1) Estructura cristalina.

La estructura perowskita (ABO₃) se representa habitualmente por una celda cúbica en donde los vértices están ocupados por los iones A, el centro por el ión B y los centros de las caras por los iones oxígenos. También puede representarse por un apilamiento de octaedros BO₆ unidos por los vértices, de tal forma que cada oxígeno está compartido por dos octaedros y

los cationes A ocupan un hueco de coordinación 12. (Figura 62)

La estructura cristalina de los compuestos pertenecientes a esta familia pueden separarse más o menos de la estructura ideal. Así, existen perowskitas sin distorsión, con distorsión por excentricidad del ión B o con distorsión por rotación de los octaedros BO_6 .

EL $BaTiO_3$ desde temperaturas superiores a la temperatura de Curie ($T_c = 128^\circ C$) y hasta $1460^\circ C$ (temperatura por encima de la cual posee estructura hexagonal) muestra una estructura sin distorsión, y por tanto cúbica ($Pm\bar{3}m$). En esta estructura los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas son idénticos, por lo que no posee polarización espontánea y es, por tanto, un material paraeléctrico. Al existir en la estructura un centro de simetría tampoco es piezoeléctrico.

Por debajo de la temperatura de Curie presenta una estructura distorsionada, causada por un desplazamiento del ión Ti^{4+} dentro de la cavidad octaédrica según uno de los tres ejes cuaternarios de la estructura cúbica. Los iones bario se desplazan en la misma dirección una menor cantidad. Esto produce un alargamiento de la malla cristalina en la dirección del desplazamiento de los iones, dando lugar a una estructura tetragonal con una relación c/a a $20^\circ C$ de 1.011. Como los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas no coinciden, aparece una polarización espontánea en la dirección $[001]$ de la estructura tetragonal. Este eje es paralelo a uno de los tres ejes cuaternarios de la estructura cúbica.

Sobre $0^\circ C$ la estructura se transforma en ortorrómbica, siendo el eje polar paralelo a uno de los ejes binarios de la

oxígeno catión B catión A

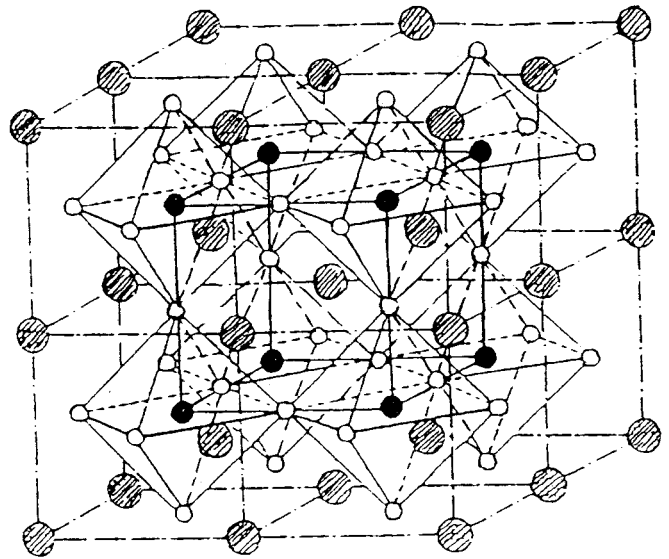
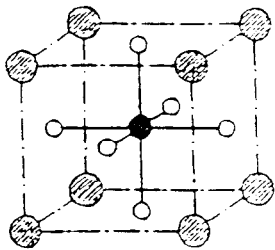


Figura 62. Dos formas de representar la estructura perowskita.

estructura cúbica.

Por último, a -90°C se produce una transformación ortorrómbica-romboédrica. En este caso, el eje polar es paralelo a uno de los tres ejes ternarios de la estructura cúbica. La representación de las cuatro estructuras se muestra en la figura 63.

Las tres estructuras tetragonal, ortorrómbica y romboédrica que poseen una polarización espontánea son estados ferroeléctricos. Como tampoco existe centro de simetría son asimismo piezoeléctricos.

3.10.2) Propiedades dieléctricas.

En la estructura cúbica, el ión Ti^{4+} de radio atómico pequeño (0.68 \AA) se desplaza isotrópicamente en un gran espacio octaédrico bajo la agitación térmica, lo que impide una organización dipolar espontánea. También presenta el material una fuerte polarizabilidad. A temperaturas superiores a la T_c , la constante dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss.

Como se ha dicho, el estado ferroeléctrico (de alta constante dieléctrica) es consecuencia del desplazamiento del ión Ti^{4+} de la posición de equilibrio que ocupaba en la fase cúbica cuando la temperatura es inferior a T_c .

La variación con la temperatura de la constante dieléctrica de un monocristal de BaTiO_3 según las dos direcciones cristalográficas principales a y c se presenta en la figura 64. Sea cual sea $T < T_c$, ϵ_a será superior a ϵ_c debido a que en la dirección c se manifiesta la polarización espontánea, y por tanto la polarizabilidad será pequeña. En las direcciones

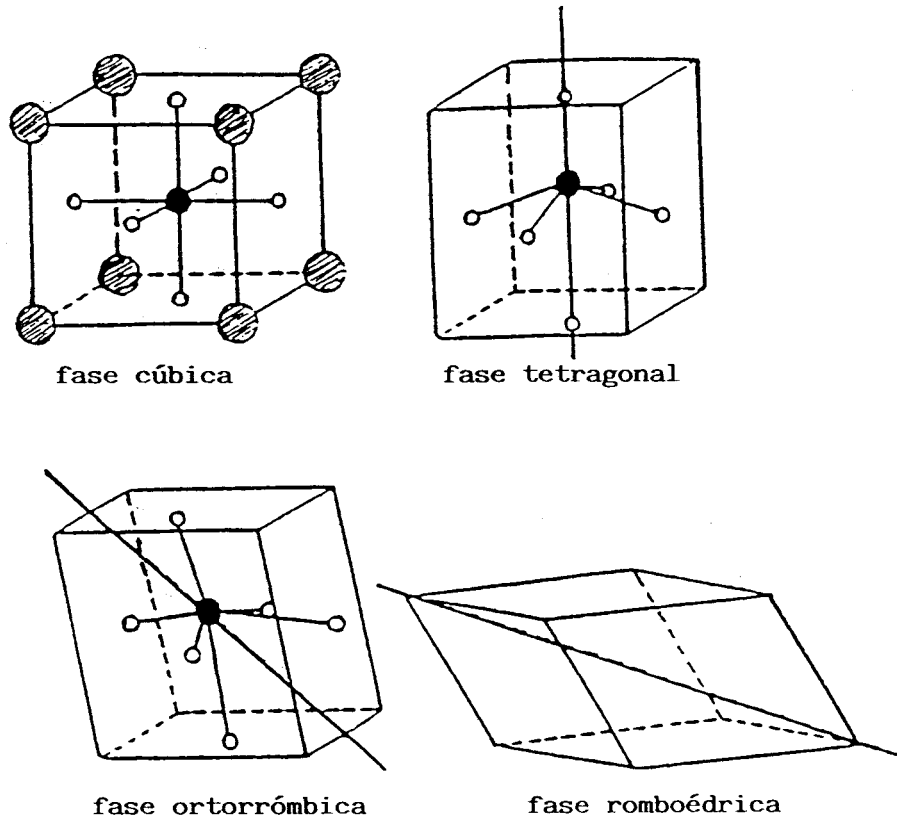


Figura 63. Deformaciones sucesivas de la estructura del BaTiO₃.

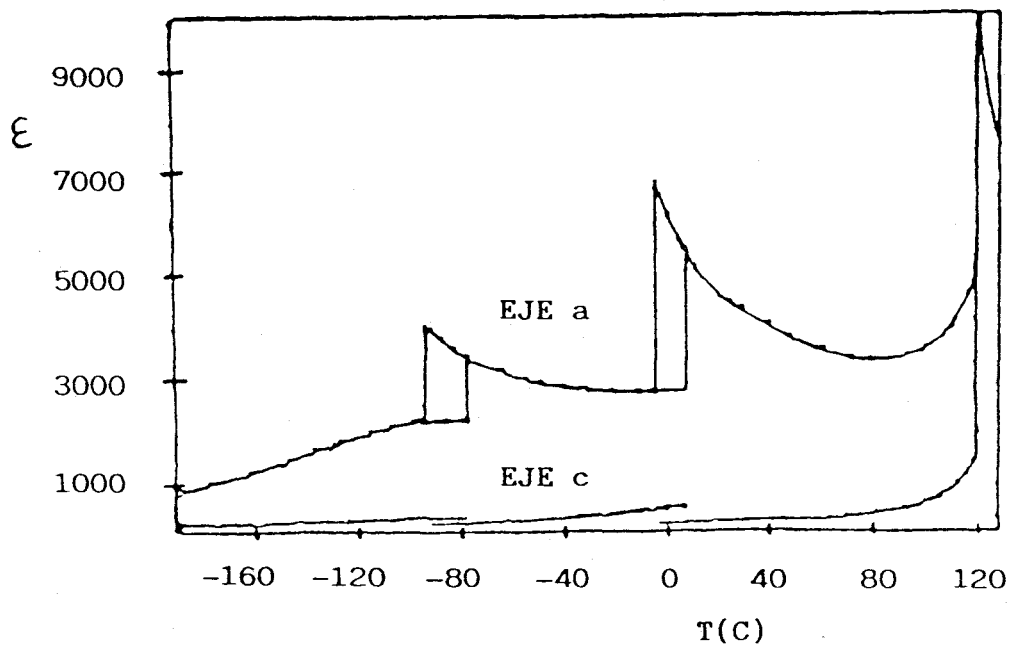


Figura 64. Variación de la constante dieléctrica de un monocristal de BaTiO_3 en función de la temperatura según las direcciones cristalográficas a y c.

donde la polarización es nula la estructura presenta una alta polarizabilidad.

Las permitividades direccionales aumentan bruscamente cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de Curie. Este hecho no sorprende porque la estructura cúbica es la de mayor polarizabilidad según a y c. Más complicado es la explicación de la amplitud del aumento y la desaparición brusca por encima de esta temperatura.

El comportamiento de la constante dieléctrica de cerámicas densas constituidas por granos de diámetro medio de $100 \mu\text{m}$ es muy parecido al del monocristal. Sin embargo, se ha observado en cerámicas de granos más pequeños que la constante dieléctrica a temperatura ambiente es superior a la de un monocristal. Kinoshita y Yamaji (127) han observado en cerámicas donde el diámetro de grano está comprendido entre 53 y $1.1 \mu\text{m}$, que un aumento de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y una disminución a la temperatura de Curie está asociado con una disminución del tamaño de grano. Arlt et al (128) también han estudiado esta dependencia de ϵ_r con el tamaño de grano, obteniendo a temperatura ambiente un valor máximo ϵ_r para un tamaño de $0.7 \mu\text{m}$.

La modificación de las propiedades eléctricas del titanato de bario policristalino con la disminución del tamaño de grano es debida a las tensiones internas creadas en el seno de la cerámica cuando ésta se enfría por debajo de la temperatura de Curie después de ser sinterizada. Para un mejor conocimiento de este comportamiento es necesario un estudio de la microestructura de las cerámicas.

3.10.3) Características microestructurales de las cerámicas de BaTiO₃.

Cuando el titanato de bario es enfriado hasta la temperatura de transición, se produce una transformación de la fase cúbica paraeléctrica a la tetragonal ferroeléctrica, donde uno de los ejes cuaternarios pasa a ser un eje polar. Si un grano de BaTiO₃ estuviera libre, se podría deformar durante la transición por las tensiones de cizalla y por la elongación y contracción de los ejes del cubo. Pero, si éste está rodeado por otros granos vecinos en la cerámica se producirán tensiones de cizalla homogéneas dentro del grano y tensiones homogéneas longitudinales que tienden a mantener el grano cúbico.

Estas tensiones se minimizan si el cambio dimensional de cada grano también se minimiza. Esto puede conseguirse gracias a la aparición de dominios a 90°, es decir zonas donde los momentos dipolares están a 90° con respecto al dominio contiguo (Figura 65). Así, la tensión de cizalla dentro de cada grano es reemplazada por una tensión no homogénea en los bordes de grano.

Cuando el tamaño de grano es muy pequeño no es posible la formación de dominios a 90°. El grano será un único dominio donde las tensiones internas no han podido eliminarse.

La influencia del tamaño de grano en la constante dieléctrica ha dado lugar a muchas interpretaciones, siendo la de Buessem et al (129) la más conocida. Dichos autores han realizado un estudio en el que se observa cómo la constante dieléctrica en ambas direcciones, a y c, aumenta cuando se somete un monocristal a tensiones internas.

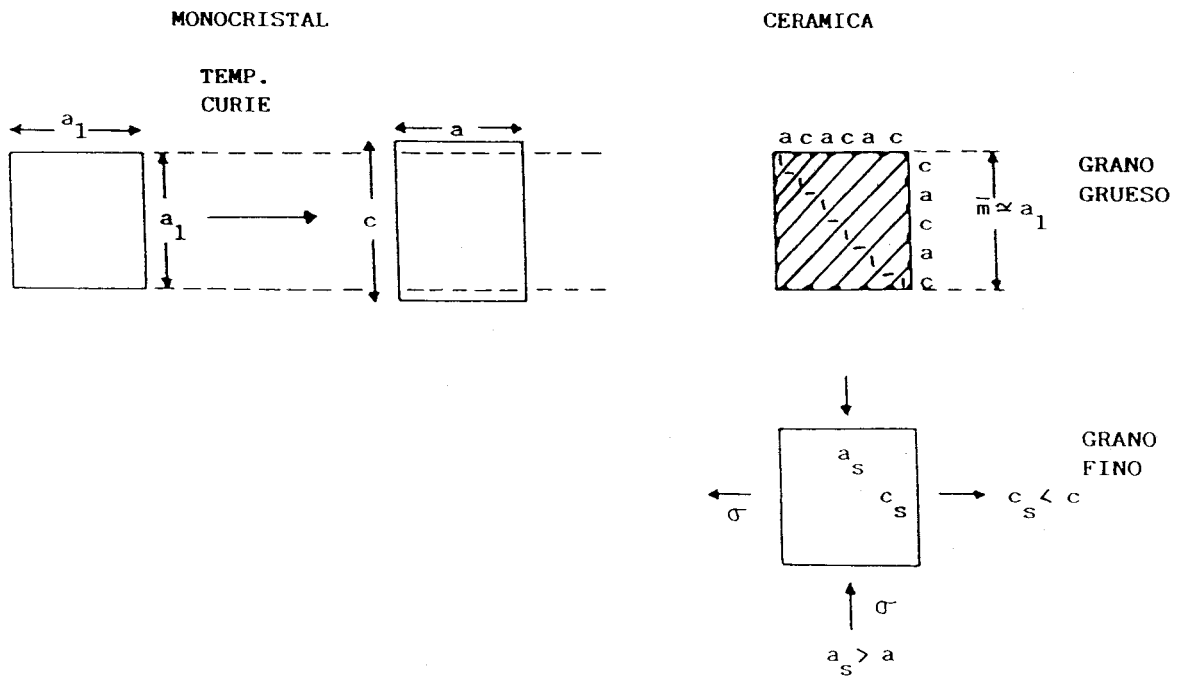


Figura 65. Modelo bidimensional que muestra la creación de dominios a 90° en cerámicas de BaTiO₃.

La región de tensiones no homogéneas que se producen en los bordes de grano se extiende hacia el interior de éstos la mitad del tamaño de un dominio aproximadamente. Mientras menor sea el tamaño de grano, la región sometida a tensiones será porcentualmente superior en relación al resto del grano, y por tanto, se producirá una mayor influencia en las propiedades dieléctricas de la cerámica (130).

3.10.4) Métodos de síntesis del BaTiO₃.

3.10.4.1) Por reacción en estado sólido.

El método utilizado tradicionalmente es la reacción en estado sólido entre BaCO₃ y TiO₂ a temperaturas superiores a 1000°C (131-133), con el objeto de favorecer el proceso de difusión catiónico en la red aniónica. La reacción de calcinación suele ir acompañada de varias operaciones de molienda para así disminuir el tamaño de partícula, mezclar los productos de partida e introducir sustancias dopantes cuando sea necesario.

Este método suele presentar diversos problemas:

- El polvo resultante suele ser bastante grueso y de amplia distribución de tamaños.
- Falta de homogeneidad química producida por un mal grado de mezcla de los reactivos.
- Presencia de fases no deseadas como Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, y especialmente Ba₂TiO₄.
- Descomposición incompleta del BaCO₃ durante la calcinación.
- Contaminación introducida durante la molienda, que tiene

efectos negativos sobre las características eléctricas y mecánicas de los componentes electrónicos.

Las características de los polvos de partida influyen fuertemente en las propiedades dieléctricas de las cerámicas y en su comportamiento ante la sinterización. Esto hace que este tipo de método no sea el más apropiado para la obtención de resultados reproducibles.

3.10.4.2) Síntesis química por vía húmeda.

Cuando se requiere una mayor homogeneidad y una microestructura controlada es necesaria una mejora en la síntesis del BaTiO₃. Por ello, en los últimos años se ha perseguido ampliamente el empleo de métodos de síntesis química por vía húmeda, ya que producen polvos a baja temperatura, de alta pureza, de pequeño tamaño de partículas, con un elevado grado de homogeneidad química y sinteractivos. Esto último es importante porque al requerir el BaTiO₃ normalmente altas temperaturas de sinterización (>1300°C) es necesario el uso de electrodos metálicos muy caros como el Pd. Si la temperatura puede reducirse se produce una bajada importante en el coste de los condensadores en multicapa, al poderse utilizar aleaciones de Ag: Pd menos caras, o bien, electrodos de Ni o Co, aunque esto requeriría el uso de una atmósfera reductora durante la sinterización.

Los métodos utilizados son los siguientes:

a) Descomposición hidrolítica de alcóxidos de Ti y Ba (134,135). Este procedimiento produce polvos cristalinos, ultrafinos y de alta pureza. Es necesario una calcinación entre 500 y 700°C para

eliminar el carbón residual. Es una excelente técnica para la introducción de dopantes. El único inconveniente es el alto coste de los precursores alcóxidos y la sensibilidad a la humedad que da lugar a una hidrólisis prematura.

b) Si la velocidad de hidrólisis de los alcóxidos de Ba y Ti se reduce disminuyendo la temperatura y/o la concentración de los reactivos, es posible la obtención de geles (135). Los geles amorfos se transforman en BaTiO_3 cristalino por calcinación entre 400 y 650°C.

c) Descomposición de un monocristal de un alcóxido doble de Ti y Ba de composición $\text{BaTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_6$ (135). Se obtiene BaTiO_3 muy cristalino por calcinación a 850°C.

d) Si a un precursor hidrolizado tipo titanil acilato, obtenido al añadir a un alcóxido de Ti un exceso de ácido acético glacial, se le añade acetato de bario se obtiene un sol estequiométrico (136). Este sol en medio alcalino forma un BaTiO_3 puro, submicrónico y estequiométrico. Es necesaria la calcinación para eliminar la pequeña cantidad de BaCO_3 formado durante el lavado y secado.

e) Los mismos precursores del caso anterior, pero en medio ácido, dan lugar a un gel que puede favorecerse aumentando la temperatura (137). Se debe calcinar el gel obtenido a alta temperatura para eliminar el BaCO_3 formado, y así obtener polvos con buenas características de densificación.

f) Por reacción entre isopropóxido de Ti e hidróxido de bario en condiciones muy alcalinas (138). Hay que utilizar una atmósfera inerte para evitar la formación de BaCO_3 y controlar el pH, la temperatura, la agitación, la velocidad de adición de los

precursores para obtener BaTiO_3 con tamaño de partícula homogéneo y estequiométrico.

g) Descomposición térmica del oxalato de titanil bario hidratado (1,139-146). Es uno de los mejores métodos para obtener polvos finos y de precisa estequiometría, y es utilizado a nivel comercial. Este método será el empleado con posterioridad en la síntesis del BaTiO_3 .

h) Descomposición térmica del $\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (147). Está basado en el método desarrollado por Pechini (148) en el que ácidos α -hidroxicarboxílicos (ácido láctico, cítrico, etc.) forman quelatos ácidos polibásicos. Este proceso produce un buen control de la estequiometría, requiere una baja temperatura (800°C) y permite con facilidad la introducción de dopantes. Sin embargo, posee algunas desventajas tales como una alta pérdida de peso durante la calcinación y una aglomeración excesiva de las partículas.

i) Síntesis hidrotermal de BaTiO_3 a partir de geles de TiO_2 y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a temperaturas inferiores de 85°C y a presiones cercanas a la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción (15-65 atm), ha sido reportada recientemente por Kutty et al (149-151). Aunque se obtienen polvos ultrafinos, la estequiometría es afectada por el tipo de solvente, lo que puede dificultar su control.

j) Ali y Milne (152) presentan una nueva ruta de síntesis basada en la calcinación de un complejo de catecol previamente secado en frío a partir de una disolución acuosa. Por otra parte, Xue et al (153) también utilizan el secado en frío en una ruta sintética en la que emplean BaCl_2 , TiCl_4 , NH_4OH y H_2O_2 . En este

caso usan como solvente alcohol tertbutílico en lugar de agua para producir una mejora en el proceso de sinterización del polvo.

Debido a que las propiedades eléctricas del BaTiO_3 son extremadamente sensibles a la relación Ba/Ti , impurezas, dopantes y microestructura, es difícil hacer una correlación entre dichas propiedades y los parámetros de proceso, así como predecir las propiedades de una muestra preparada por una determinada ruta. Por tanto, es muy complicado indicar cuáles serían los métodos más apropiados de síntesis en base a las propiedades eléctricas que presentarían las cerámicas a posteriori. Desde un punto de vista comercial el éxito de un proceso vendría definido por el coste, la comodidad de manejo de los precursores y por la posibilidad de obtener polvos homogéneos y con buenas y reproducibles propiedades dieléctricas.

3.10.5) Síntesis y caracterización del precursor oxalato de titanil bario hidratado $\text{Ba}(\text{TiO})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

En los apartados anteriores se ha indicado la importancia de las características de los polvos de BaTiO_3 (pureza, tamaño, microestructura, etc.) en las posteriores propiedades dieléctricas y microestructurales de las cerámicas sinterizadas. Para efectuar un buen control de todas estas propiedades comenzaron a desarrollarse nuevos métodos de síntesis química por vía húmeda, que evitan en gran parte los problemas que presenta el método convencional de reacción en estado sólido.

Desde que Clabaugh et al (1) demostraron en 1956 que un

BaTiO₃ de alta pureza y perfectamente estequiométrico podía ser preparado por precipitación de un oxalato de titanil bario (BTO), y posterior conversión de este material en titanato por pirólisis, muchos otros autores han utilizado este mismo método (139-146). La síntesis del BTO es bastante sencilla y se obtiene a partir de precursores relativamente baratos y manejables. Esta ruta es también ideal para la introducción de dopantes, la cual se realiza durante el proceso de coprecipitación.

La síntesis del BTO se ha llevado a cabo tal como indican Clabaugh et al (1). Dicha síntesis se explica con detalle en el apartado 2.2.1). El espectro de difracción de rayos X del producto de la descomposición del precursor corresponde exclusivamente a BaTiO₃.

3.10.5.1) Análisis del diagrama de difracción de rayos X del oxalato de titanil bario hidratado (BTO).

En estudios recientes (154-156) el diagrama de difracción de rayos X del BTO ha sido utilizado como soporte en la discusión de la naturaleza del compuesto y de su estequiometría. Dicho diagrama se presenta tan complicado que es normalmente utilizado para identificaciones cualitativas del material. Esta complicación puede deberse a una celda unidad grande, a una baja simetría, a una mezcla de fases o a la combinación de estos efectos.

Sorprendentemente, no se presenta ninguna medida precisa ni análisis cristalográficos del BTO, aunque estos datos podrían ayudar tanto en los estudios relacionados con los factores que afectan a las desviaciones cristalográficas, como en la

determinación de la pureza de la fase.

Para estudios de indexación, en los que se requieren una alta precisión en los datos medidos, es necesario el uso de un difractómetro de alta resolución con radiación estrictamente monocromática tal como el descrito en materiales y métodos.

La fórmula química del material cristalino utilizado en el estudio se comprobó utilizando métodos de análisis térmico. La pérdida total de peso concuerda muy bien con la esperada para la conversión en BaTiO₃, aunque algunas dudas surgieron en relación con la verdadera cantidad de agua presente en el material. La densidad medida según el método de Arquímedes en CCl₄ tiene un valor de 2.27 gcm⁻³.

La figura 66 muestra el diagrama de difracción de rayos X del BTO sintetizado. Dicho difractograma presenta similitudes con los reportados por Kudaka et al (154) y Fang et al (155), pero posee una mayor resolución de las líneas de difracción que permite el análisis cuantitativo.

La determinación precisa de las posiciones de los picos se realizó haciendo uso de un programa de ajuste presente en el software del Siemens DIFRAC-11. Cada línea de difracción se representó por una función pseudo-voigt, y sus parámetros fueron refinados hasta obtener el mejor ajuste con los datos experimentales.

La indexación se ha realizado mediante un método de dicotomías sucesivas (157) utilizando el programa DICVOL (158) mejorado recientemente (159). Un error absoluto de 0.03° fue atribuido a las primeras veinte líneas, y los parámetros reticulares se limitaron a 18 Å. El cálculo se realizó en un

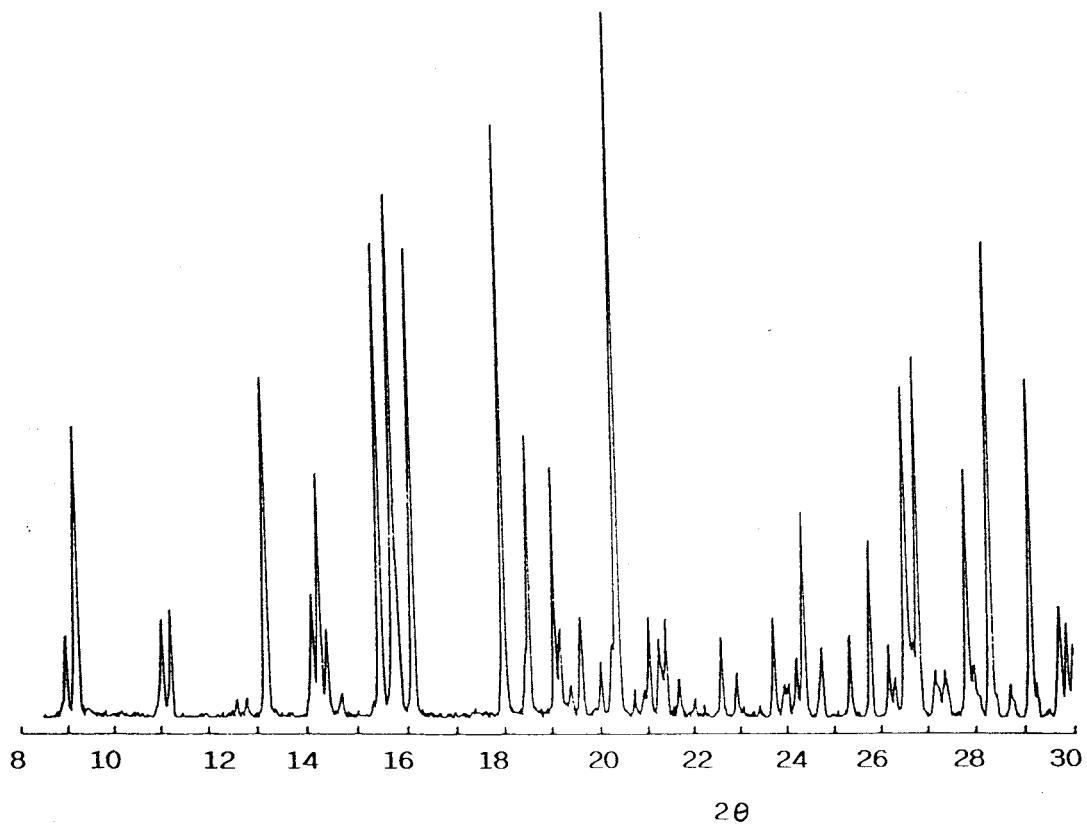


Figura 66. Diagrama de difracción de rayos X del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

computador Cyber 180 en 92 segundos.

Una única solución con simetría monoclinica fue propuesta por el programa con los siguientes parámetros:

$$a = 14.044(2) \text{ \AA} \quad b = 13.812(2) \text{ \AA} \quad c = 13.382(2) \text{ \AA} \\ \beta = 91.48(1)^\circ \quad V = 2594.9 \text{ \AA}^3$$

y los factores de calidad:

$$M_{20} = 46.5 \quad F_{30} = 107 (0.0056, 50)$$

Posteriormente, los datos del difractograma se revisaron utilizando el programa de ordenador NBS* AIDS83 (160). Las 81 líneas medidas se indexaron, y los nuevos parámetros reticulares refinados son:

$$a = 14.044(2) \text{ \AA} \quad b = 13.812(2) \text{ \AA} \quad c = 13.382(2) \text{ \AA} \\ \beta = 91.48(1)^\circ \quad V = 2594.9 \text{ \AA}^3$$

con los siguientes factores de calidad:

$$M_{20} = 38 \quad F_{30} = 127 (0.0047, 50)$$

La lista de las líneas de difracción observadas y calculadas se encuentran en la tabla 44. La densidad calculada para $Z = 8$ es 2.30 gcm^{-3} , que está de acuerdo con el valor medido de 2.27 gcm^{-3} .

Como se han ajustado las líneas de difracción a una función pseudo-voigt es posible obtener información sobre el ensanchamiento de éstas. El valor medio de la anchura a la altura media (FWHM) de las líneas bien diferenciadas es de 0.07° para el rango angular observado. Este resultado es comparable

Tabla 44. Líneas de difracción de rayos X observadas y calculadas del oxalato de titanil bario hidratado.

h k l	$2\theta_{\text{obs.}}$	$2\theta_{\text{cal.}}$	dobs. (Å)	Iobs.
1 1 0	8.974	8.974	9.85	11
0 1 1	9.196	9.196	9.61	13
1 0 1	9.243	9.241	9.56	28
$\bar{1}$ 1 1	11.049	11.052	8.0	12
1 1 1	11.243	11.245	7.6	15
2 0 0	12.595	12.600	7.02	2
0 2 0	12.805	12.808	6.91	3
0 0 2	13.216	13.226	6.69	46
$\bar{2}$ 1 0	14.137	14.141	6.26	15
$\bar{1}$ 2 0	14.282	14.281	6.20	31
0 2 1	14.424	14.422	6.14	11
0 1 2	14.693	14.703	6.02	3
$\bar{2}$ 1 1	15.478	15.481	5.72	63
2 1 1	15.760	15.759	5.62	70
1 2 1	15.842	15.816	5.60	12
1 1 2	16.137	16.141	5.49	65
2 2 0	18.005	18.004	4.923	79
0 2 2	18.458	18.451	4.803	6
2 0 2	18.542	18.543	4.781	39
$\bar{2}$ 2 1	19.068	19.081	4.651	35
$\bar{2}$ 1 2	19.188	19.182	4.622	11
$\bar{1}$ 2 2	19.396	19.399	4.573	4
1 2 2	19.619	19.623	4.521	14
2 1 2		19.633		
3 1 0	20.019	20.017	4.432	7
3 0 1	20.242	20.248	4.383	7
0 3 1	20.371	20.383	4.356	100
$\bar{1}$ 0 3	20.726	20.727	4.282	4
0 1 3	20.919	20.917	4.243	3
$\bar{3}$ 1 1		20.942		
1 0 3	21.041	21.042	4.219	13
3 1 1	21.261	21.254	4.176	9
$\bar{1}$ 3 1	21.330	21.300	4.162	3
1 3 1	21.416	21.402	4.146	12
$\bar{1}$ 1 3	21.693	21.711	4.093	5
1 1 3	22.022	22.013	4.033	3
2 2 2	22.602	22.601	3.931	11
3 2 0	22.936	22.937	3.874	6
0 3 2	23.429	23.437	3.794	2
3 0 2		23.461		
0 2 3	23.742	23.732	3.745	13
$\bar{3}$ 2 1		23.754		
$\bar{2}$ 3 1	23.95	23.942	3.712	2
3 2 1	24.03	24.031	3.699	2
$\bar{2}$ 1 3	24.21	24.220	3.673	8
1 3 2	24.38	24.381	3.648	27
2 1 3	24.75	24.762	3.594	9

4 0 0	25.35	25.356	3.510	12
0 4 0	25.78	25.779	3.452	25
4 1 0	26.18	26.176	3.401	10
<u>3</u> 2 2	26.31	26.316	3.384	5
1 4 0	26.56	26.561	3.353	43
<u>2</u> 2 3	26.70	26.707	3.336	6
3 2 2	26.82	26.817	3.321	48
4 1 1	27.18	27.188	3.278	6
2 2 3		27.202		
0 1 4	27.39	27.417	3.254	5
0 3 3		27.830		
<u>3</u> 3 1	27.84	27.849	3.201	33
3 0 3	27.98	27.970	3.186	6
3 3 1	28.07	28.089	3.175	1
1 1 4	28.37	28.315	3.149	68
<u>1</u> 3 3	28.451	28.442	3.135	1
3 1 3	28.716	28.720	3.106	4
2 4 0	28.792	28.790	3.098	2
4 0 2		29.010		
1 4 2		29.705		
4 1 2	29.727	29.737	3.003	15
1 4 2		29.856		
2 0 4	29.870	29.864	2.989	12
<u>2</u> 1 4	29.994	29.979	2.977	9
<u>3</u> 2 3	30.234	30.210	2.954	3
1 2 4	30.496	30.493	2.929	20
2 1 4	30.563	30.572	2.923	27
3 2 3		30.872		
2 3 3	30.876	30.874	2.894	3
<u>4</u> 2 2	31.254	31.254	2.860	3
<u>2</u> 4 2	31.669	31.660	2.823	9
4 2 2		31.826		
5 0 0	31.854	31.845	2.807	1
2 4 2	31.938	31.944	2.800	9
3 4 0	32.198	32.189	2.778	6
0 5 0		32.382		
<u>5</u> 0 1	32.403	32.384	2.761	4
<u>4</u> 3 1		32.610		
2 2 4	32.617	32.613	2.743	6
<u>4</u> 1 3	32.690	32.682	2.737	5
0 4 3	32.783	32.775	2.730	9
<u>3</u> 4 1		32.792		
4 3 1	32.889	32.886	2.721	5
1 5 0		33.020		
<u>5</u> 1 1	33.060	33.043	2.707	29
0 3 4		33.079		
0 5 1		33.085		
5 1 1	33.387	33.385	2.682	20
4 1 3		33.504		
1 4 3	33.524	33.509	2.671	9
1 5 1	33.732	33.745	2.655	1
<u>1</u> 0 5	33.893	33.918	2.643	47

con la función de resolución instrumental (5), y revela la existencia de grandes dominios coherentes de difracción, probablemente mayores a $0.5-1 \mu\text{m}$, y la no presencia de imperfecciones estructurales detectables.

La indexación del difractograma correspondiente al BTO posee altos factores de calidad, por lo que puede considerarse con un alto grado de confianza a pesar de que la celda unidad tenga parámetros reticulares tan altos. El elevado tamaño de la celda unidad explica el gran número de líneas de difracción que aparece. Por otra parte, el poder indexar el diagrama confirma que el BTO es una sola fase. Los pequeños valores de FWHM indican que no existen imperfecciones estructurales, que podrían deberse a microtensiones inducidas por una falta de estequiometría de la muestra estudiada.

3.10.5.2) Estructura cristalina del oxalato de titanil bario hidratado.

La existencia de grandes dominios coherentes de difracción en la muestra sintetizada (pequeña FWHM) motivaron una observación cuidadosa por microscopía óptica de varias muestras de BTO, de las que se pudo aislar un pequeño cristal.

Un cristal ($0.22 \times 0.24 \times 0.17 \text{ mm}$) fue seleccionado para la determinación de la estructura. Ausencias sistemáticas ($h0l : h+l \text{ impar}$ y $0k0 : k \text{ impar}$) son consistentes con el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Los parámetros reticulares determinados concuerdan con la solución obtenida por la indexación realizada en el apartado anterior.

Un grupo de intensidades ($h : 0 \rightarrow 15$, $k : 0 \rightarrow 15$,

l : 15 \rightarrow 15) fueron registradas a temperatura ambiente por la técnica de barrido θ - 2θ . 3936 reflexiones únicas se obtuvieron con $\sin \theta/\lambda \leq 0.565 \text{ \AA}^{-1}$. De este grupo, 3261 reflexiones se seleccionaron por el criterio $I > \sigma(I)$. Las reflexiones standards (170, 315, 305) no mostraron variación significativa durante la adquisición de datos.

La estructura fue resuelta por el método del átomo pesado que proporciona las posiciones de ambos átomos de Ba independientes. Las posiciones del resto de átomos se obtuvieron a partir de mapas de Fourier. En este punto, la posición de 37 átomos, no los de hidrógeno, corresponde con la fórmula $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Otros picos con distancias apropiadas con los átomos de Ba o Ti no se encontraron. Los valores de R y R_w ($w^{-1} = \sigma^2(F) + (0.04/F_o)^2$), incluyendo parámetros de anisotropía térmica, son de 6.9 y 10.2 respectivamente. El mapa final de Fourier muestra dos picos adicionales no unidos a los átomos de Ba y Ti, que podrían corresponder a una molécula adicional de H_2O , siendo por tanto la fórmula $\text{BaTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Esta molécula incluida en el refinamiento final produce valores de R y R_w de 5.6 y 7.9 respectivamente.

Los datos cristalográficos y los parámetros atómicos junto con los factores térmicos están dados en las tablas 45 y 46. En la tabla 46, O1-O16 corresponden a los átomos de oxígenos de los grupos oxalato, O17-O18 a los iones O^{-2} del grupo TiO, Ow1-Ow7 a las moléculas de H_2O y Ow8 y Ow9 a la molécula de agua adicional no enlazada. Las distancias de enlace y los ángulos de enlace se encuentran en las tablas 47 y 48.

Una visión estereoscópica de la estructura se muestra en

Tabla 45. Datos cristalográficos del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{Ba}_1\text{Ti}_1\text{C}_4\text{O}_{13.5}\text{H}_9$
Peso molecular	458.27
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_1/n$
a (Å)	13.382(2)
b (Å)	13.812(2)
c (Å)	14.044(2)
β (°)	91.48(1)
V (Å ³)	2594.9
Z	8
D _{cal.} (g/cm ³)	2.34
D _{obs.} (g/cm ³)	2.27
F ₀₀₀	1712
Radiación (Å)	$\lambda = 0.71069$
Datos registrados	h, k, ± l
Número de reflexiones	3261
Número de variables	355
R	0.056
R _w	0.079

Tabla 46. Parámetros posicionales y térmicos y sus desviaciones estandar estimadas.

Atomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Ba1	0.53500(5)	0.33772(5)	0.45467(4)	1.87(1)
Ba2	0.46724(5)	0.06919(6)	0.26211(5)	2.62(1)
Ti1	0.1277(1)	0.1226(2)	0.5274(1)	1.72(4)
Ti2	0.4182(1)	0.3890(1)	0.8827(1)	1.69(4)
C1	0.0480(8)	0.1828(8)	0.7043(8)	2.0(2)
C2	0.1548(8)	0.1495(8)	0.7319(8)	2.0(2)
C3	0.3185(8)	0.1763(9)	0.4548(8)	2.3(2)
C4	0.2754(9)	0.2715(8)	0.4887(8)	2.6(2)
C5	0.4619(8)	0.3158(8)	0.6952(8)	2.2(2)
C6	0.9696(8)	0.0745(8)	0.1871(7)	1.9(2)
C7	0.2059(8)	0.3477(8)	0.8906(8)	2.1(2)
C8	0.2592(8)	0.2894(9)	0.9717(8)	2.2(2)
O1	0.4901(6)	0.2886(6)	0.2646(5)	2.7(2)
O2	0.0269(5)	0.1750(6)	0.6159(5)	2.2(2)
O3	0.2071(5)	0.1273(6)	0.6599(5)	2.1(2)
O4	0.6831(6)	0.3520(6)	0.3165(5)	2.7(2)
O5	0.4004(6)	0.1733(6)	0.4210(6)	2.8(2)
O6	0.2586(5)	0.1027(5)	0.4650(5)	2.1(2)
O7	0.3259(7)	0.3453(6)	0.4821(7)	3.6(2)
O8	0.1861(5)	0.2656(6)	0.5182(5)	2.4(2)
O9	0.4871(7)	0.2632(6)	0.6292(5)	3.7(2)
O10	0.4322(6)	0.2864(6)	0.7771(5)	2.3(2)
O11	0.4868(6)	0.4651(6)	0.6135(5)	2.7(2)
O12	0.4511(6)	0.4678(6)	0.7667(5)	2.2(2)
O13	0.2655(6)	0.3905(6)	0.8363(5)	2.4(2)
O14	0.6147(6)	0.1514(6)	0.3866(6)	2.8(2)
O15	0.3559(6)	0.2941(6)	0.9685(5)	2.4(2)
O16	0.7115(6)	0.2562(6)	0.5289(6)	2.9(2)
O17	0.3937(5)	0.4955(6)	0.9524(5)	2.1(2)
O18	0.0432(5)	0.1399(6)	0.4269(5)	1.9(1)
Ow1	0.2548(9)	0.085(1)	0.2225(9)	6.7(3)
Ow2	0.6474(8)	0.1074(8)	0.1074(7)	4.3(2)
Ow3	0.4266(2)	-0.092(1)	0.150(1)	12.1(6)
Ow4	0.5923(8)	-0.0716(8)	0.320(1)	8.0(4)
Ow5	0.439(1)	0.1311(9)	0.0759(9)	6.7(3)
Ow6	0.6993(9)	0.4578(8)	0.5234(9)	5.9(3)
Ow7	0.388(1)	-0.065(1)	0.385(1)	11.0(4)
Ow8	0.325(1)	0.428(1)	0.172(1)	8.5(4)
Ow9	0.366(2)	0.076(2)	0.908(1)	11.8(6)

Tabla 47. Distancias de enlace (Å) y sus desviaciones estandar estimadas.

Ba1 O1	2.806(4)	Ba2 Ow5	2.771(7)	C7 C8	1.555(9)
Ba1 O4	2.825(5)	Ba2 Ow7	2.800(8)	C1 O1 ⁱⁱⁱ	1.231(8)
Ba1 O5	2.934(5)	Ti1 O2	2.000(4)	C1 O2	1.272(8)
Ba1 O7	2.84	Ti1 O3	2.119(4)	C2 O3	1.285(7)
Ba1 O9	2.755(5)	Ti1 O6	2.003(4)	C2 O4 ⁱⁱⁱ	1.239(8)
Ba1 O11	2.933(5)	Ti1 O8	2.135(5)	C3 O5	1.209(8)
Ba1 O11 ^{iv}	2.905(5)	Ti1 O17 ⁱ	1.808(5)	C3 O6	1.308(8)
Ba1 O14	2.962(5)	Ti1 O18	1.800(4)	C4 O7	1.232(8)
Ba1 O16	2.796(5)	Ti2 O10	2.068(4)	C4 O8	1.279(8)
Ba1 Ow6	2.903(6)	Ti2 O12	2.021(4)	C5 O9	1.233(8)
Ba2 O1	3.054(5)	Ti2 O13	2.130(4)	C5 O10	1.295(8)
Ba2 O5	2.827(5)	Ti2 O15	1.985(5)	C6 O11	1.200(8)
Ba2 O14	2.840(5)	Ti2 O17	1.807(4)	C6 O12	1.294(8)
Ba2 Ow1	2.894(7)	Ti2 O18 ⁱⁱ	1.814(4)	C7 O13	1.268(8)
Ba2 Ow2	2.820(6)	C1 C2	1.543(9)	C7 O14 ⁱⁱⁱ	1.222(8)
Ba2 Ow3	2.788(9)	C3 C4	1.52(1)	C8 O15	1.300(8)
Ba2 Ow4	2.681(6)	C5 C6	1.528(9)	C8 O16 ⁱⁱⁱ	1.217(8)

Nota. i: $1/2-x, y-1/2, 1.5-z$; ii: $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$;
iii: $x-1/2, 1/2-y, 1/2+z$; iv: $1-x, 1-y, 1-z$.

Tabla 48. Angulos de enlace ($^{\circ}$) y sus desviaciones estandar estimadas.

02	Ti1	03	76.9(2)	015	Ti2	017	97.1(2)
02	Ti1	06	159.9(2)	015	Ti2	018	92.6(2)
02	Ti1	08	87.5(2)	017	Ti2	018	100.0(2)
02	Ti1	017	98.2(2)	C2	C1	01	121.5(6)
02	Ti1	018	91.1(2)	C2	C1	02	113.5(5)
03	Ti1	06	88.1(2)	01	C1	02	125.0(6)
03	Ti1	08	81.3(2)	C1	C2	03	113.4(5)
03	Ti1	017	88.4(2)	C1	C2	04	120.2(6)
03	Ti1	018	166.8(2)	03	C2	04	126.5(6)
06	Ti1	08	76.9(2)	C4	C3	05	120.7(6)
06	Ti1	017	94.6(2)	C4	C3	06	113.6(6)
06	Ti1	018	102.3(2)	05	C3	06	125.7(7)
08	Ti1	017	166.8(2)	C3	C4	07	118.8(6)
08	Ti1	018	93.0(2)	C3	C4	08	114.5(6)
017	Ti1	018	98.8(2)	07	C4	08	126.7(7)
010	Ti2	012	76.4(2)	C6	C5	09	120.6(6)
010	Ti2	013	83.9(2)	C6	C5	010	113.7(6)
010	Ti2	015	91.7(2)	09	C5	010	125.6(6)
010	Ti2	017	166.6(2)	C5	C6	011	122.3(6)
010	Ti2	018	89.6(2)	C5	C6	012	111.8(5)
012	Ti2	013	88.7(2)	011	C6	012	125.9(6)
012	Ti2	015	162.4(2)	C8	C7	013	113.6(5)
012	Ti2	017	92.6(2)	C8	C7	014	118.4(6)
012	Ti2	018	100.1(2)	013	C7	014	128.0(6)
013	Ti2	015	77.0(2)	C7	C8	015	112.6(6)
013	Ti2	017	88.3(2)	C7	C8	016	121.0(6)
013	Ti2	018	167.5(2)	015	C8	016	126.4(6)

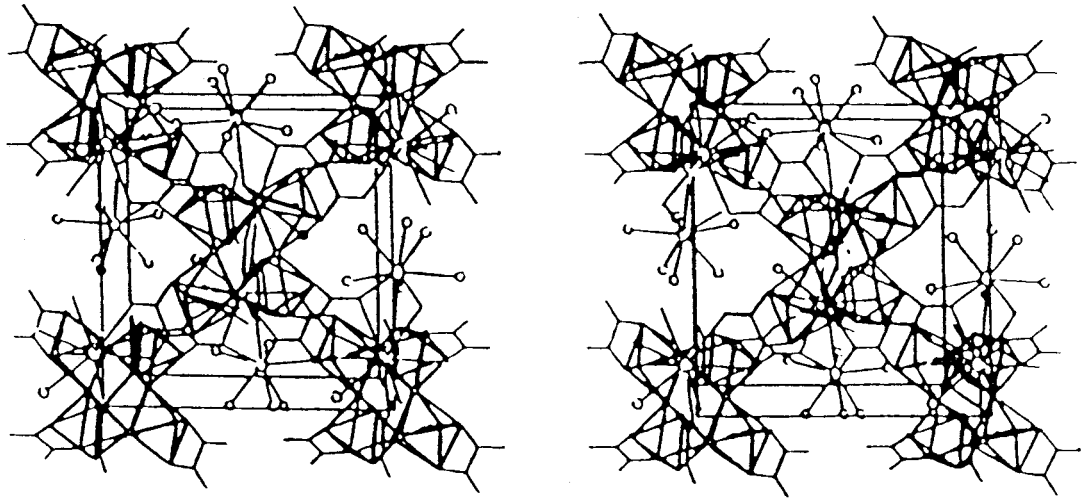


Figura 67. Visión estereoscópica de la celda unidad del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ a lo largo del eje c , con el eje a horizontal y el b vertical.

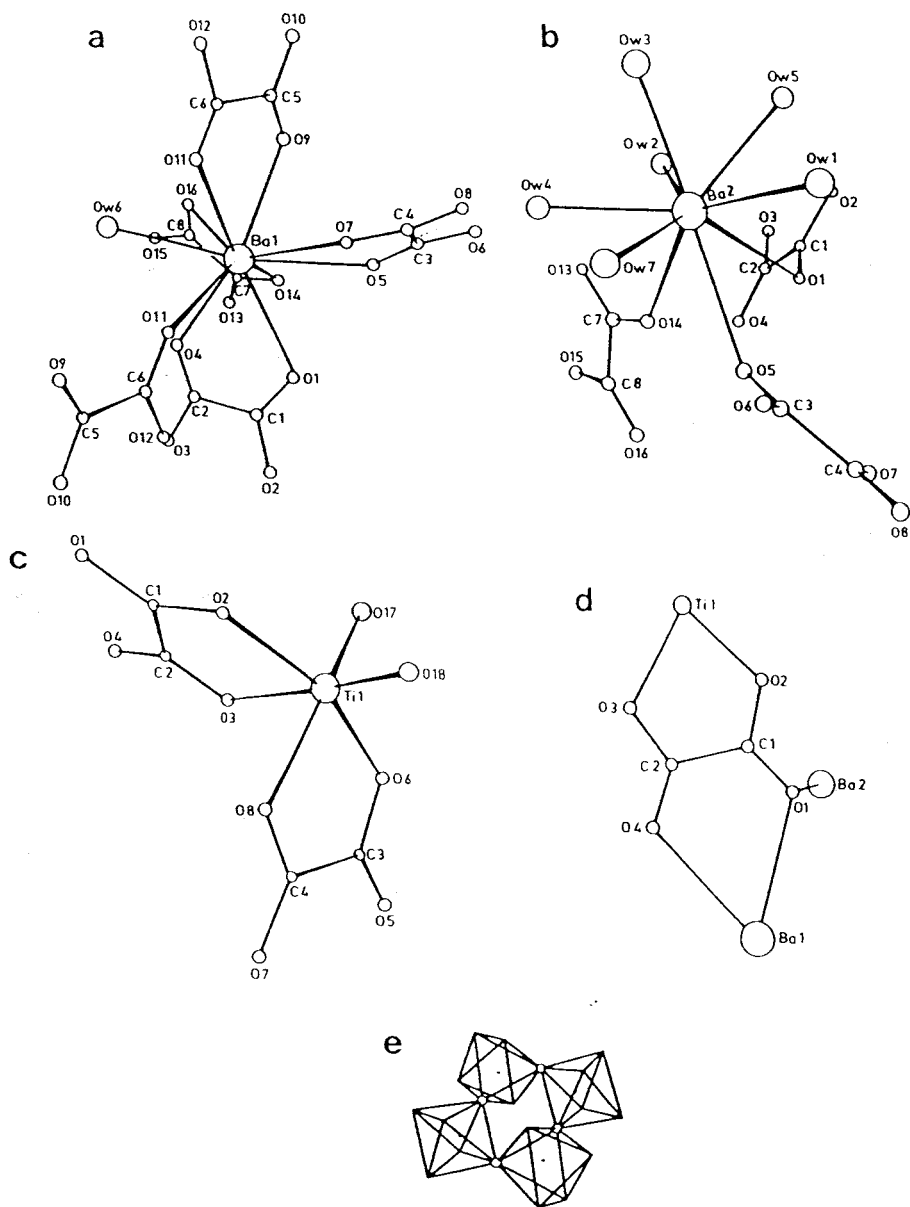


Figura 68. a) Alrededores del átomo Ba1, b) alrededores del átomo Ba2, c) alrededores del átomo de Ti, d) grupo oxalato, e) representación del grupo Ti_4O_{20} .

Tabla 49. Posibles puentes de hidrógeno presentes en el
BaTiO(C₂O₄)₂·4.5H₂O.

Distancias (Å)		Angulos (°)	
Ow1-Ow6	2.893(7)	Ow6-Ow1-Ow8	104.7(3)
-Ow8	2.871(10)		
Ow2-O8	2.821(6)	O8-Ow2-O13	121.0(3)
-O13	2.775(7)	O8-Ow2-Ow9	105.8(3)
-Ow9	2.762(12)	O13-Ow2-Ow9	112.1(3)
Ow3-Ow9	2.943(17)		
Ow4-O9	2.955(8)	O3-Ow4-O9	94.7(2)
-O3	2.795(7)		
Ow5-O2	2.775(7)	Ow1-Ow8-Ow7	74.9(3)
Ow6-O7	2.900(6)	Ow2-Ow9-Ow3	90.5(4)
		Ow2-Ow9-Ow5	130.2(5)
Ow7-Ow8	2.867(13)	Ow2-Ow9-O4	95.6(3)
		Ow3-Ow9-Ow5	83.4(5)
Ow9-Ow5	2.632(11)	Ow3-Ow9-O4	129.4(5)
-O4		Ow5-Ow9-O4	125.8(4)

la figura 67. La figura 68 muestra distintas partes de dicha estructura. El átomo Ba1 (fig.68a) está enlazado a 10 átomos de oxígeno pertenecientes a 5 grupos oxalatos y a una molécula de H₂O. Las distancias Ba1-O están en el rango 2.755-2.962 Å (valor medio de 2.866 Å). El Ba2 (fig.68b) está unido a 9 átomos de oxígeno debidos a tres grupos oxalatos y 6 moléculas de agua, con longitudes de enlace en el rango 2.681-3.054 Å (valor medio de 2.830 Å). Los dos átomos de Ti están enlazados octaédricamente a dos iones O²⁻ y a dos grupos oxalato (fig.68c). Este número de coordinación 6 para el Ti con el oxígeno es el encontrado habitualmente. Las distancias Ti-O están en el rango 1.800-2.135 Å. Los valores de las distancias Ba-O y Ti-O y las características de los grupos C₂O₄²⁻ están de acuerdo con los reportados en la bibliografía (161-165). Las distancias Ti-O²⁻ son significativamente más cortas (1.807(4) Å) que las distancias Ti y oxígeno del grupo oxalato (2.058(4) Å).

Los cuatro grupo oxalatos tienen la misma coordinación. La figura 68d muestra el entorno del grupo oxalato, que actúa como bidentado con respecto al átomo Ba1 y Ti y como monodentado con respecto al átomo Ba2. Cada molécula de agua, excepto Ow8 y Ow9, está unida a un átomo de Ba. Aunque los intentos para colocar los átomos de H no han sido posible, no existe ambigüedad entre los átomos de O²⁻ y las moléculas de agua. Por otra parte, de acuerdo con el criterio de Baur (166), los posibles puentes de hidrógeno están mostrados en la tabla 49, donde las distancias O-O menores de 3.1 Å están listadas al igual que los correspondientes ángulos de enlace con límites aceptables con los ángulos tetraédricos.

Una forma de presentar la estructura cristalina es mediante la ordenación en grupos Ti_4O_{20} centrados en el cuerpo de cuatro octaedros distorsionados de TiO_6 (fig.68e). Los vértices compartidos son O17 ó O18. Como muestra la figura 67, estos grupos están conectados con los iones oxalatos y el poliedro Ba1 a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[010]$ y a los iones oxalatos y poliedro Ba2 a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[110]$. Esta descripción corresponde a la fórmula $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 3.5H_2O$, donde no se incluyen los dos átomos de oxígeno Ow8 y Ow9. Estos átomos que corresponden a una molécula de agua por fórmula química, no están enlazados a los átomos pesados y se encuentran en la proximidad del poliedro Ba. Las distancias más cortas a los átomos de Ba son Ba1-Ow9 = 4.66 Å, Ba2-Ow8 = 4.05 Å, Ba2-Ow9 = 3.88 Å. Sus distancias a los átomos de oxígeno más cercanos y a los grupos oxalatos son consistentes con los puentes de hidrógeno (tabla 49). Incluyendo estos átomos de oxígeno, el análisis estructural indica que la composición del BTO puede escribirse como $BaTi(C_2O_4)_2 \cdot (3.5+1)H_2O$, mientras que estudios previos basados en medidas termogravimétricas indican un compuesto tetrahidrato.

En el análisis termogravimétrico descrito por Gallagher y Schrey (140), la curva TG obtenida a una velocidad de calentamiento de $60^\circ Ch^{-1}$ revela que la pérdida de peso comienza al principio del calentamiento, no observándose una clara meseta. Esto dificulta la evaluación precisa del número de moléculas de agua presentes en el material.

Debido a la detección de dos clases de moléculas de agua en la determinación estructural, una curva TG es llevada a cabo

en aire a una baja velocidad de calentamiento de 10°Ch^{-1} para producir una mejor resolución. La curva TG mostrada en la figura 69 es similar a la dada por Gallagher (140) excepto en las etapas iniciales. Un ligero punto de inflexión observado a 60°C corresponde a una pérdida de peso de 3.7%, consistente con la pérdida de una molécula de agua (3.93%). Esta podría ser el agua no ligada a los átomos principales. El punto de inflexión observado sobre 200°C corresponde a una pérdida de peso del 17.4%, que está bastante de acuerdo con la pérdida total de agua (17.68% para 4.5 moléculas de agua). En esta segunda etapa se eliminan las 3.5 moléculas del precursor. Por último, la pérdida total de peso (49%) coincide con la formación de BaTiO_3 (teóricamente un 49.1%). Los resultados del estudio TG concuerdan con la fórmula química determinada del análisis estructural.

Muestras parcialmente y completamente deshidratadas del BTO correspondientes a 3.5, 1.0, 0.3 y 0.0 moléculas de H_2O respectivamente, han sido estudiadas por rayos X. Los resultados obtenidos (figura 70) muestran que las intensidades de las líneas de difracción disminuyen al decrecer el contenido en agua, obteniéndose un compuesto anhidro prácticamente amorfo. Este análisis sugiere por una parte, que no se obtienen fases intermedias, y por otra, que la pobre cristalinidad de la muestra anhidra es debida a la pérdida de las seis moléculas de agua del poliedro Ba_2 en el curso de la descomposición térmica.

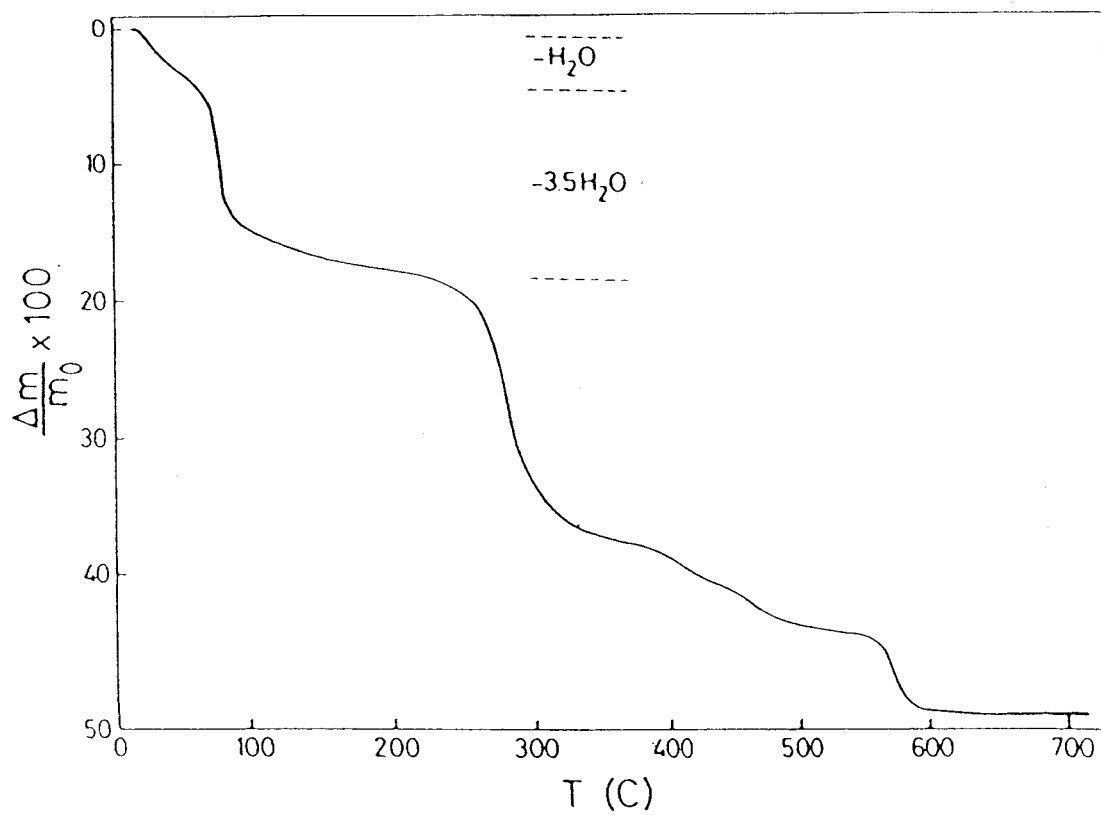
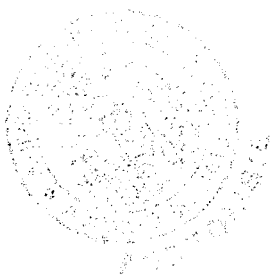


Figura 69. Curva termogravimétrica correspondiente a la descomposición térmica del $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4.5H_2O$.



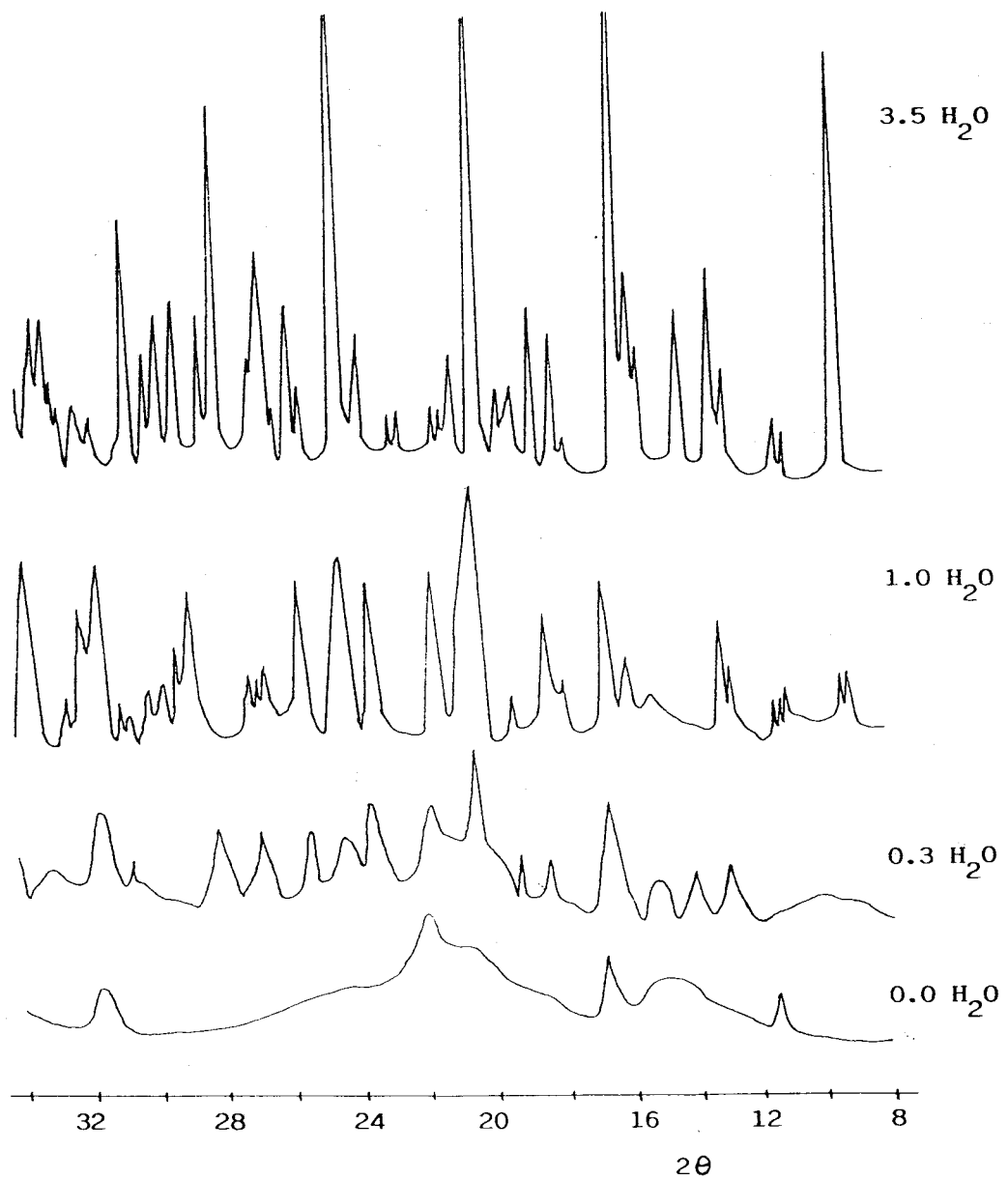
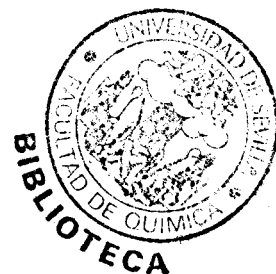


Figura 70. Diagramas de difracción de rayos X del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ parcial y completamente deshidratado.



3.10.6) Obtención del BaTiO₃ por pirólisis del BTO.

Habitualmente, en la obtención del BaTiO₃ por esta ruta se realiza un extremado control de las condiciones experimentales de síntesis del precursor, pero no de la posterior etapa de pirólisis, que consiste normalmente en un calentamiento en aire a una temperatura determinada.

La pirólisis del BTO es bastante compleja, habiendo en la literatura bastante contradicción relativa a las distintas etapas de la descomposición y a los intermedios producidos (146). El mecanismo más aceptado es aquel que transcurre a través de la formación de BaCO₃ y TiO₂, que posteriormente reaccionan para producir BaTiO₃.

Es evidente que las características del producto final dependen tanto de la naturaleza y propiedades del precursor como de la historia térmica seguida durante la pirólisis. Por tanto, un control de esta segunda etapa es también esencial para la obtención de productos con propiedades adecuadas y reproducibles.

La técnica de ATVC, que permite un control efectivo sobre los gradientes energéticos y de masa y sobre la atmósfera en el entorno de cada grano, será apropiada para la obtención de productos con una microestructura y textura homogénea y reproducible.

3.10.6.1) Influencia de la velocidad de reacción y de la presión parcial en la obtención del BaTiO₃.

Se han descompuesto térmicamente una serie de muestras de BTO por la técnica de ATVC a distintas velocidades de reacción y

presiones parciales de los gases generados. Los diagramas de difracción de rayos X muestran la sólo formación de BaTiO₃. En la figura 71 se muestra el diagrama de difracción de una de ellas. Idénticos difractogramas se han obtenido para el resto de muestras. La temperatura final de descomposición fue de 800°C. La tabla 50 presenta las condiciones experimentales de obtención de las distintas muestras de BaTiO₃, así como la superficie BET, el tamaño de partícula deducido a partir del dato BET suponiendo simetría esférica, y el tamaño del dominio coherente de difracción determinado por el método de Scherrer correspondiente a la familia de planos (111).

Estos resultados demuestran por una parte, que la técnica de ATVC permite la obtención de muestras de BaTiO₃ con diferente textura, y por otra, que dicha textura depende de la presión de trabajo utilizada y no de la velocidad de reacción. La obtención de partículas y dominios de difracción más pequeños puede deberse al aumento en las muestras de vacantes de oxígeno originadas al disminuir la presión parcial de los gases generados durante la descomposición. Síntesis posteriores han demostrado la total reproducibilidad de los datos de la tabla 50.

Aunque los valores del tamaño de partícula y del dominio coherente de difracción sean muy distintos ambos parámetros varían en la misma dirección. La falta de coincidencia es debida a que por rayos X la magnitud medida no es la dimensión física externa de la partícula sino las unidades más pequeñas llamadas dominios que la constituyen (estructura mosaico).

Es interesante destacar la posibilidad de obtener muestras

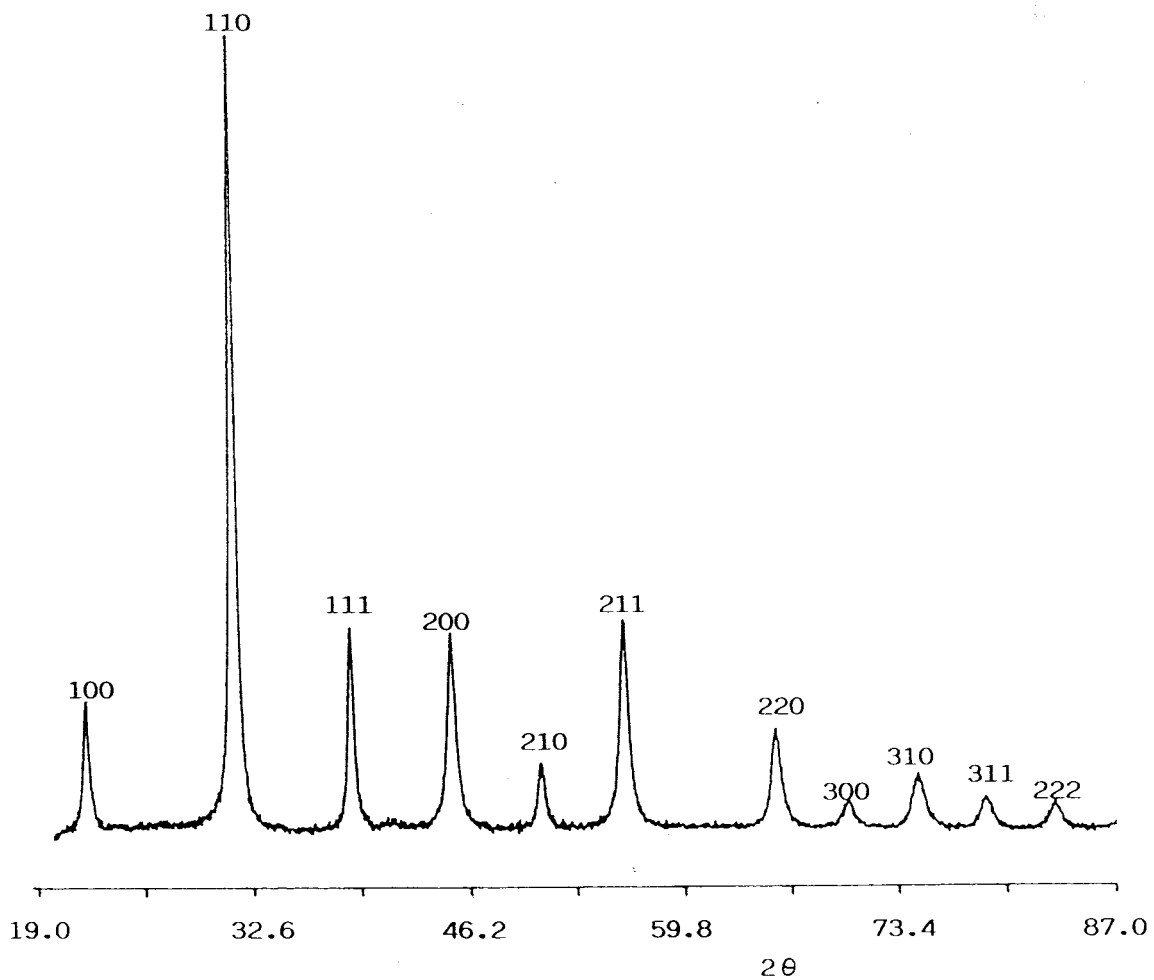


Figura 71. Diagrama de difracción de rayos X del producto de la pirólisis del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (BaTiO_3).

Tabla 50. Características texturales de las muestras de BaTiO₃ obtenidas por la técnica de ATVC:

Muestra	Presión (mbar)	Velocidad (min ⁻¹)	S _{BET} (m ² /g)	d _{BET} (μm)	D _{SCH.} (Å)
A	2.0×10 ⁻²	2.98×10 ⁻³	14.4	0.07	159
B	2.0×10 ⁻²	3.91×10 ⁻⁴	14.2	0.07	165
C	2.0×10 ⁻²	1.97×10 ⁻⁴	13.8	0.072	176
D	1.0×10 ⁻⁴	7.12×10 ⁻⁴	18.3	0.055	159
E	1.0×10 ⁻³	6.80×10 ⁻⁴	15.2	0.066	154
F	1.0×10 ⁻¹	7.00×10 ⁻⁴	10.6	0.094	235
G.	1.0×10 ¹	7.20×10 ⁻⁴	6.5	0.15	246

con superficies comprendidas entre 6.5 y 18.3 m²/g. Este valor máximo es superior al encontrado en la bibliografía para muestras obtenidas por distintos métodos de vía húmeda (145,152,167). Superficies superiores se han encontrado cuando el BaTiO₃ ha sido sintetizado a muy baja temperatura (<100°C) (134,152,168). Sin embargo, cuando se calcina a temperaturas superiores (700-900°C), para así obtener un polvo más cristalino, la superficie específica disminuye por debajo de 18 m²/g.

3.10.6.2) Análisis estructural de las muestras de BaTiO₃.

A pesar que la estructura estable a temperatura ambiente es la tetragonal, muchos procesos de síntesis a baja temperatura (134,137,169) producen una estructura cúbica estable. Un posterior tratamiento térmico necesario para obtener BaTiO₃ más cristalino, eliminar solventes residuales o pequeñas cantidades de BaCO₃ u obtener polvos con la superficie y el tamaño de partícula deseado hace que la estructura que se estabiliza sea la tetragonal.

Está normalmente aceptado que la estabilización de la fase cúbica está asociada con la existencia de pequeños tamaños de partícula (167). Esto hace que sea difícil observar por difracción de rayos X cuál es la estructura estable a temperatura ambiente, debido al ensanchamiento de las líneas de difracción producido por el pequeño tamaño de los dominios coherentes de difracción. Este ensanchamiento complica la diferenciación entre las estructuras tetragonal y cúbica al poseer diagramas de difracción muy parecidos - la mayoría de las

líneas de difracción de la estructura cúbica se desdoblán en dos para la estructura tetragonal-.

La relación entre tamaño de partícula y estabilización de la fase cúbica también se ha reportado en el caso de cerámicas dopadas con Zr, Nb, Nd o Ca (170-173). Estos dopantes actúan como inhibidores en el crecimiento de los granos durante la sinterización.

Por su parte, Sharma y McCartney (174) indican que los efectos observados en los diagramas de difracción de rayos X son debidos más al pequeño tamaño de partícula que a cambios estructurales.

Los diagramas de difracción de las muestras de la tabla 50 parecen indicar que todas ellas poseen estructura cúbica (fig.71). Sin embargo, debido al ensanchamiento que presentan las líneas de difracción se ha creído conveniente un análisis más profundo de las estructuras a partir de métodos precisos.

Para dicho estudio se han elegido dos muestras con diferente tamaño de partícula. La muestra A ($14.2 \text{ m}^2/\text{g}$) obtenida a una presión de 2×10^{-2} mbar y la muestra G ($6.5 \text{ m}^2/\text{g}$) obtenida a 10^1 mbar.

3.10.6.2.1) Método de Rietveld.

El diagrama de difracción de rayos X de la muestra A es sometido al método de refinamiento de Rietveld. Los parámetros introducidos: coordenadas atómicas, factores de temperatura isotrópica, factor de escala, parámetros correspondientes a la anchura media, parámetros reticulares, parámetro de orientación preferente, cero y parámetros de intensidad de fondo, variarán

sucesivamente durante el proceso de refinamiento hasta conseguir el mejor ajuste.

Los datos cristalográficos y los parámetros atómicos se encuentran en la tabla 51. La figura 72 muestra gráficamente el ajuste alcanzado entre el diagrama observado y calculado.

Tanto los factores R, muy satisfactorios y comparables a los obtenidos en estudios similares (175), como la diferencia entre el diagrama observado y calculado indican con claridad que la estructura de la muestra A a temperatura ambiente es la cúbica.

3.10.6.2.2) Análisis del perfil de la línea 200.

Como los diagramas de difracción de rayos X de las fases tetragonal y cúbica se diferencian en un desdoblamiento de la mayoría de las líneas - observése la figura 73 que representa un diagrama calculado suponiendo estructura tetragonal y compárese con la figura 72 que presenta un diagrama con estructura cúbica -, un análisis de la simetría de la línea correspondiente a la familia de planos (200) que es la que más desdoblamiento presenta puede dar bastante información sobre la estructura de las muestras A y G.

Las figuras 74 y 75 muestran el perfil experimental de la línea (200), el perfil calculado mediante el programa de ajuste LProfile suponiendo una función Pearson VII, la diferencia entre ambos perfiles y los factores R de ajuste.

Al ser la función Pearson VII simétrica, el buen ajuste observado indica que el pico (200) es perfectamente simétrico, no observándose ningún desdoblamiento en ninguna de las

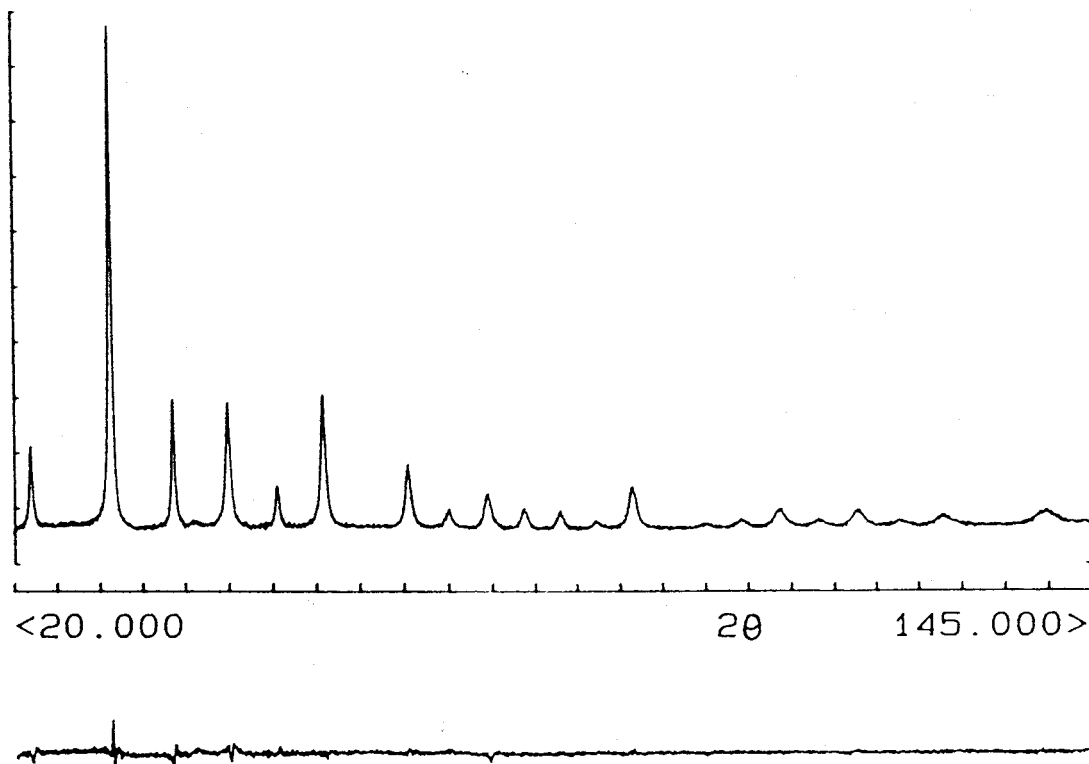


Figura 72. Diagrama experimental de difracción de rayos X de la muestra A y representación de la diferencia entre este diagrama y el calculado por el método de refinamiento de Rietveld.

Tabla 51. Datos cristalográficos obtenidos en el refinamiento de Rietveld.

a	4.0177 Å
β	90.0°
V	64.85 Å ³
Grupo espacial	Pm3m
Rango 2 θ	20-145°
$\Delta 2\theta$	0.04°
Número de reflexiones	21
R _p	3.17
R _{wp}	4.17
R _F	3.26
R _B	4.85

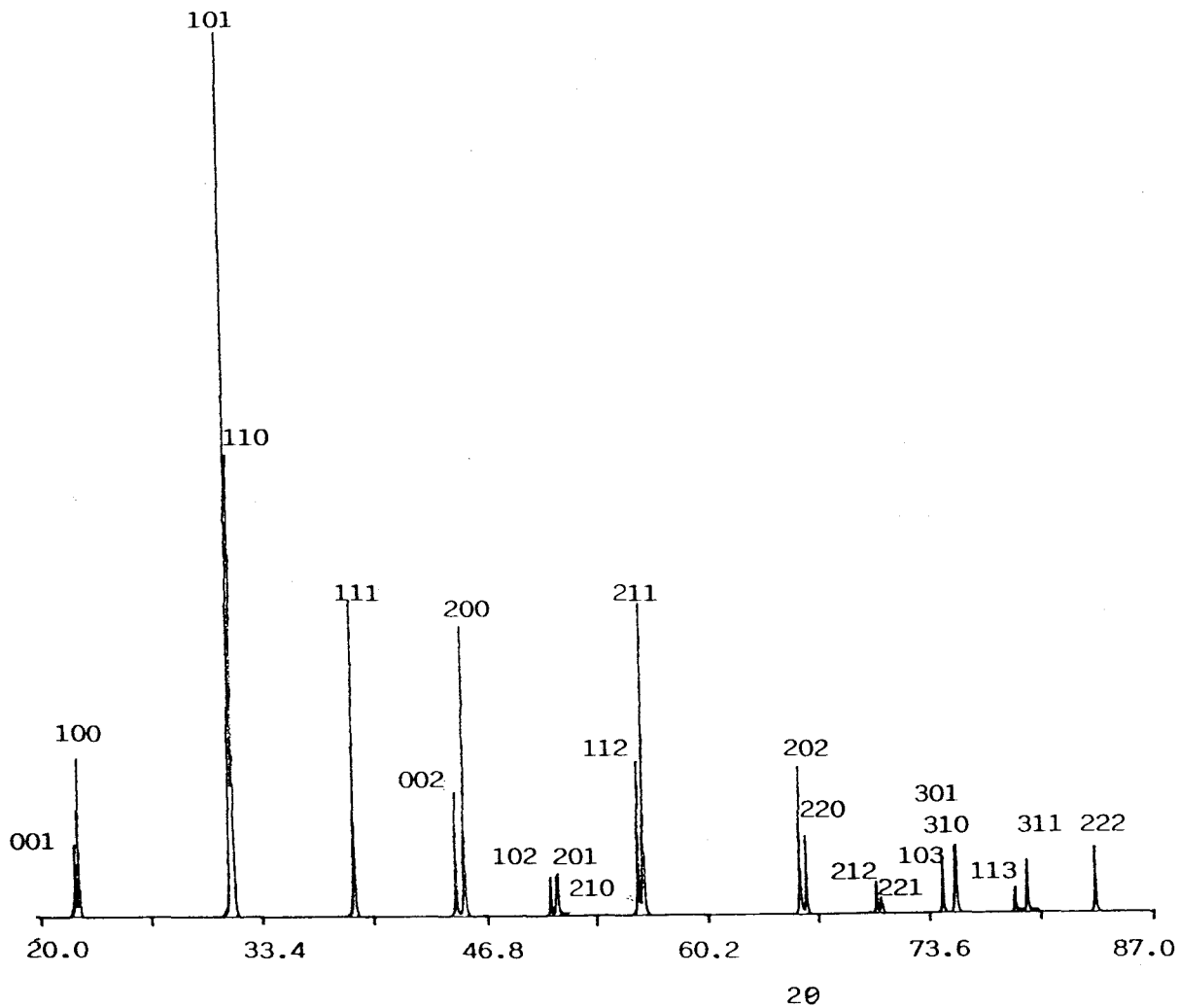


Figura 73. Diagrama de difracción de rayos X calculado suponiendo que el BaTiO₃ presenta una estructura tetragonal perfecta (sólo se ha considerado la anchura instrumental).

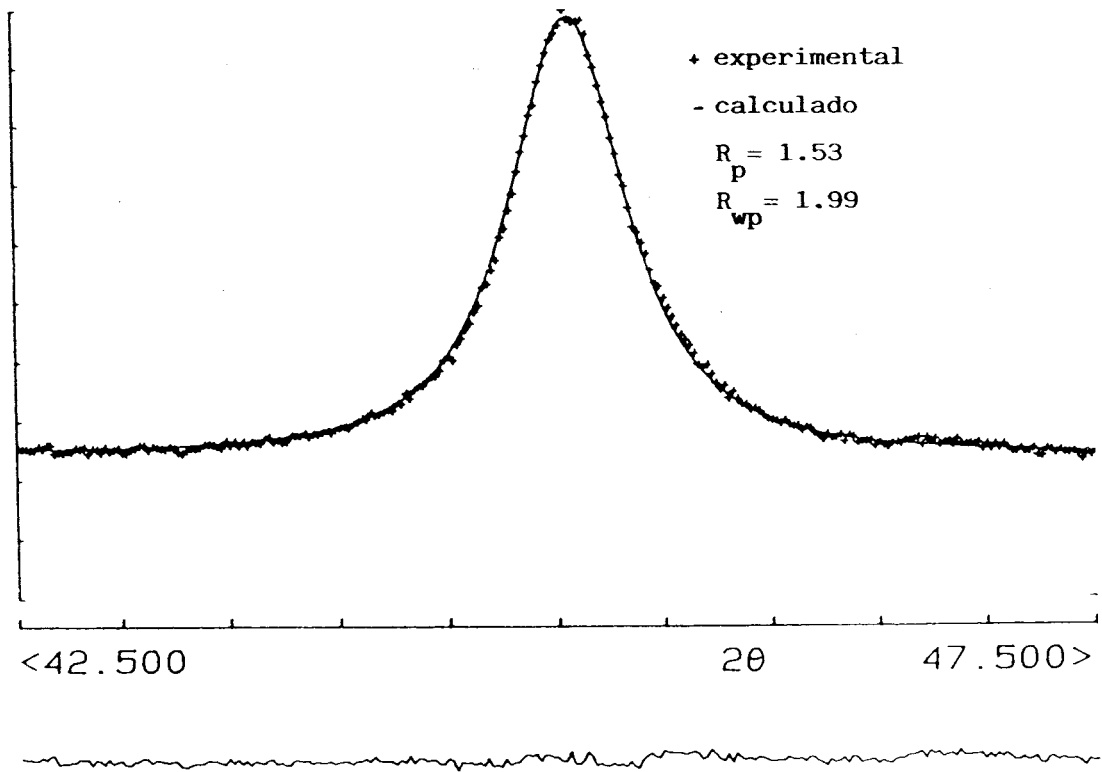


Figura 74. Perfil experimental y calculado, suponiendo una función pearson VII, de la línea (200) de la muestra A, y diferencia entre ambos perfiles.

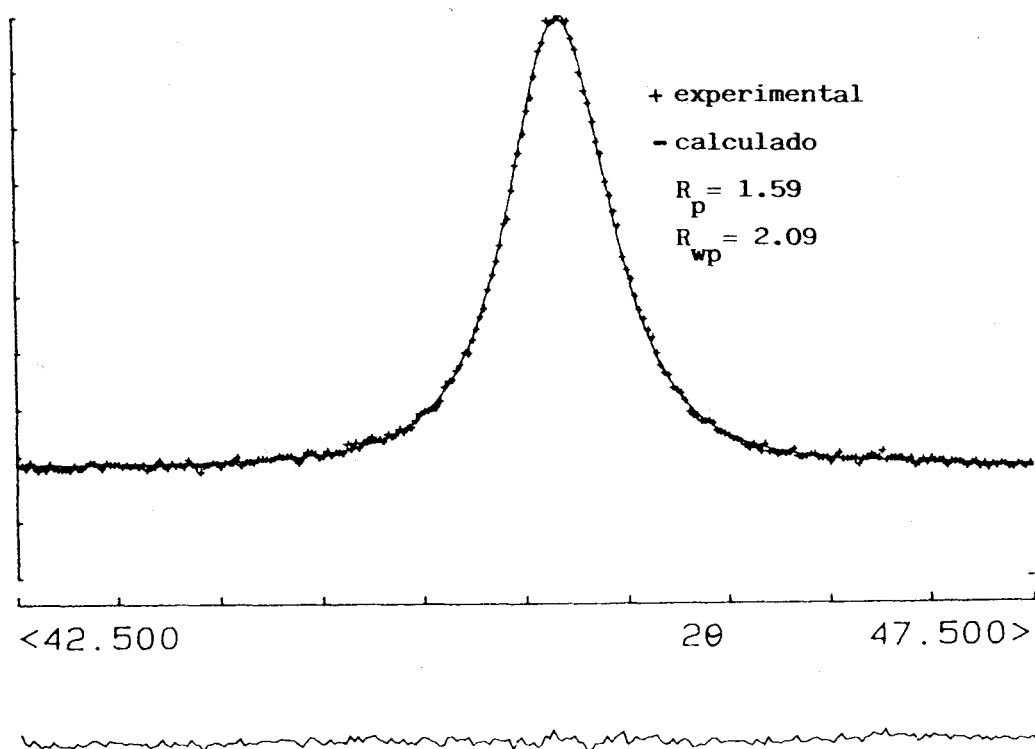


Figura 75. Perfil experimental y calculado, suponiendo una función pearson VII, de la línea (200) de la muestra G, y diferencia entre amdos perfiles.

muestras. Este hecho demuestra que tanto la muestra A como la G presentan estructura cúbica. Por otra parte, los valores del parámetro m de la función Pearson VII, 1.22 y 1.53 respectivamente, están próximos a 1 (función Lorentziana), lo que implica que el ensanchamiento de las líneas es debido más al tamaño del dominio coherente de difracción que al contenido en microtensiones.

La estabilización de la estructura cúbica de las muestras sintetizadas por ATVC también se pone de manifiesto a partir de los diagramas calorimétricos de la figura 76, en los que no se observa el pico a 128°C correspondiente a la transición tetragonal-cúbica. Diagramas idénticos se obtienen para el resto de muestras presentadas en la tabla 50.

La figura 77 representa el perfil calculado de las líneas (200) y (002) (estructura tetragonal) suponiendo una anchura igual a la observada para la muestra A. Si las muestras A y G tuvieran esta estructura se observarían ambas líneas (y no una sola perfectamente simétrica) a pesar del pequeño tamaño de los dominios de difracción. Esto contradice a Sharma y McCartney (174) que indican que el perfil de las líneas es debido más a los tamaños de los dominios que a cambios estructurales.

En un trabajo reciente Uchino (167) ha comparado la estructura cristalina del BaTiO_3 con el tamaño de partícula determinado a partir de la superficie BET, concluyendo que a temperatura ambiente la transformación tetragonal-cúbica ocurre para un tamaño de partícula de $0.12 \mu\text{m}$. Los resultados hasta ahora expuestos no concuerdan con dichas conclusiones, al presentar la muestra G estructura cúbica a pesar de poseer un

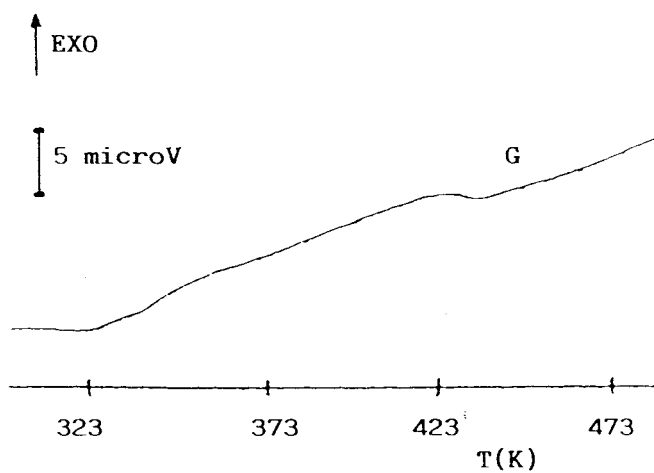
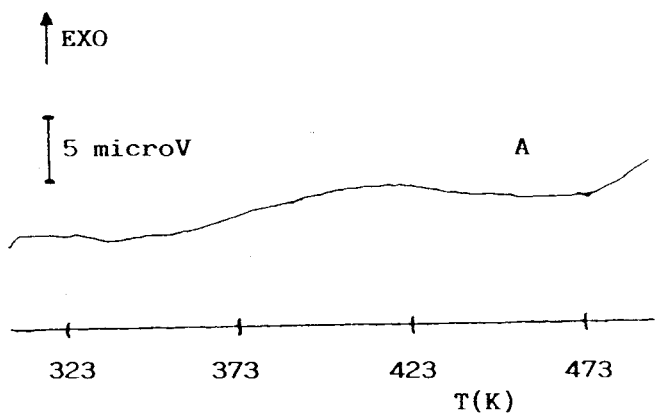


Figura 76. Diagramas de DSC de las muestras A y G de BaTiO₃.

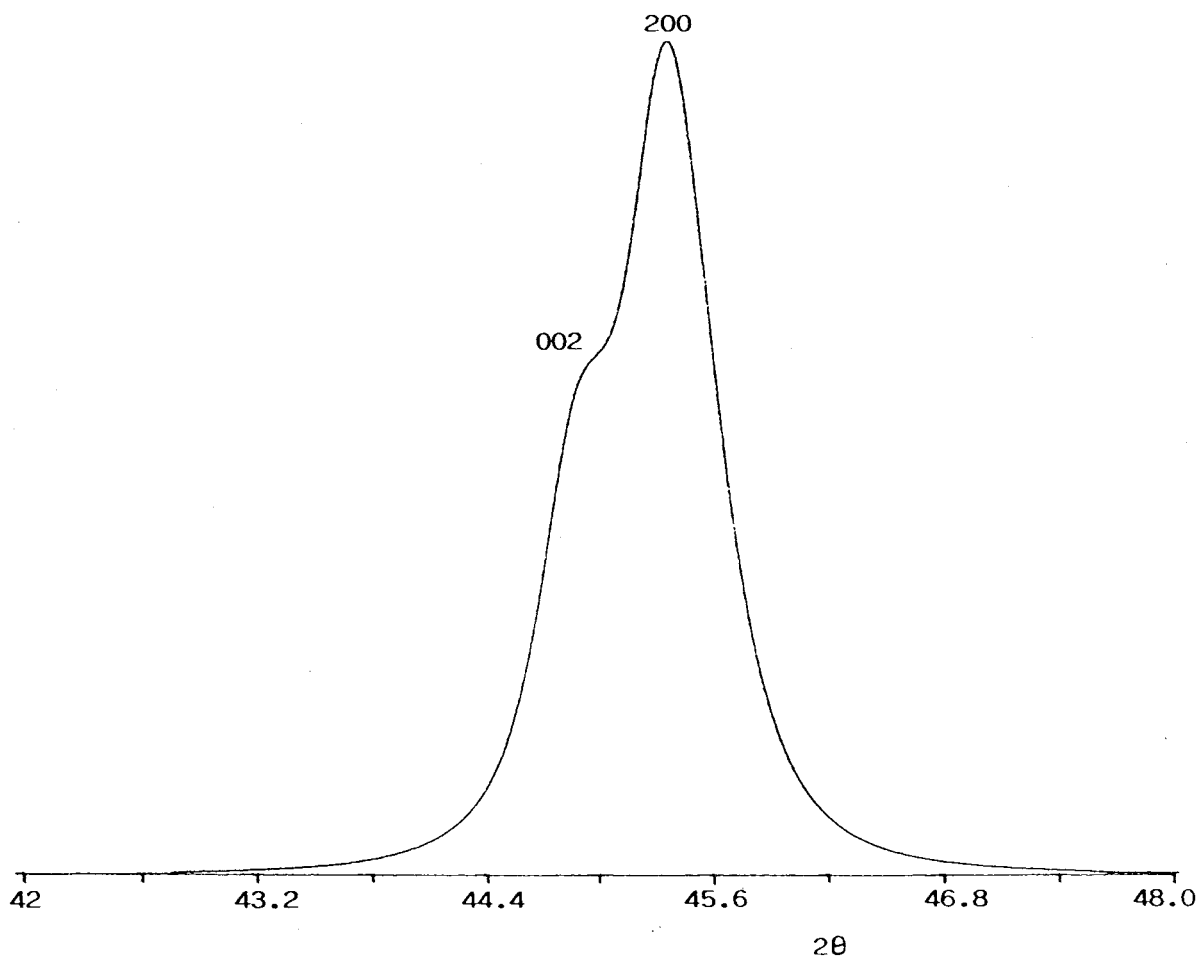


Figura 77. Perfil calculado de las líneas (200) y (002) suponiendo una estructura tetragonal ideal y una FWHM igual a la de la muestra A.

tamaño de partícula deducido a partir de la superficie BET de 0.15 μm .

3.10.7) Estudio microestructural mediante el análisis de Fourier de dos muestras con estructura cúbica.

En la mayoría de los trabajos en los que se relaciona tamaño de partícula y estructura cristalina, los métodos utilizados para la determinación de estos tamaños son muy variados (microscopía electrónica, superficie específica, rayos X, etc.), obteniéndose una amplia gama valores necesarios para la estabilización de la fase cúbica (167,170). Además hay que recalcar que nunca se deben comparar los datos obtenidos por distintos métodos ya que la magnitud medida en cada caso posee una definición distinta.

Las muestras A y G que presentan estructura cúbica son idóneas para realizar un estudio microestructural preciso mediante el análisis de Fourier, al no presentar problemas de solapación de picos y poseer varios órdenes de la misma reflexión en tres direcciones cristalográficas distintas (100-200, 110-220, 111-222).

La figura 78 representa la variación del coeficiente $A_L(1)$ en función de L para los picos (100)-(200) y (111)-(222) de la muestra A. Representaciones similares se obtienen para el resto de picos de ambas muestras. A partir de estos coeficientes se ha determinado el valor de A_L^s y de $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ haciendo uso de las ecuaciones {26} y {27}. En las figuras 79 y 80 se muestran la representación de A_L^s vs. L para las dos direcciones cristalográficas de la figura 78. Representaciones análogas se

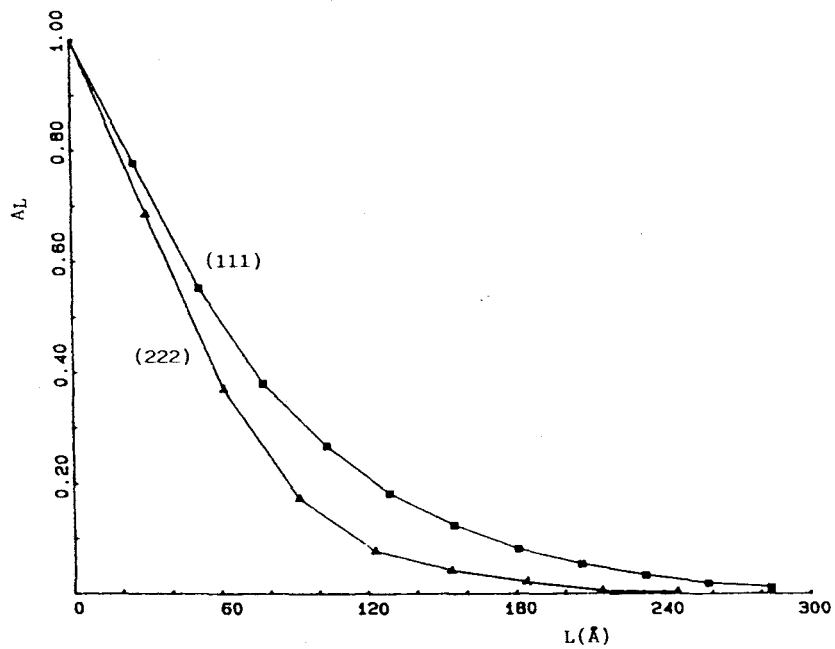
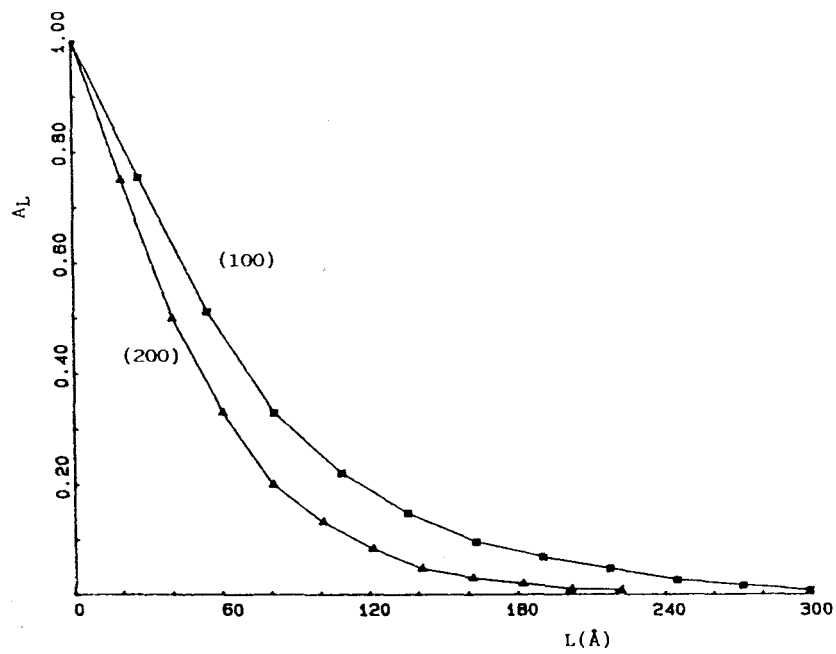


Figura 78. Variación del coeficiente coseno A_L con respecto a L para las líneas de difracción (100)-(200) y (111)-(222) de la muestra A.

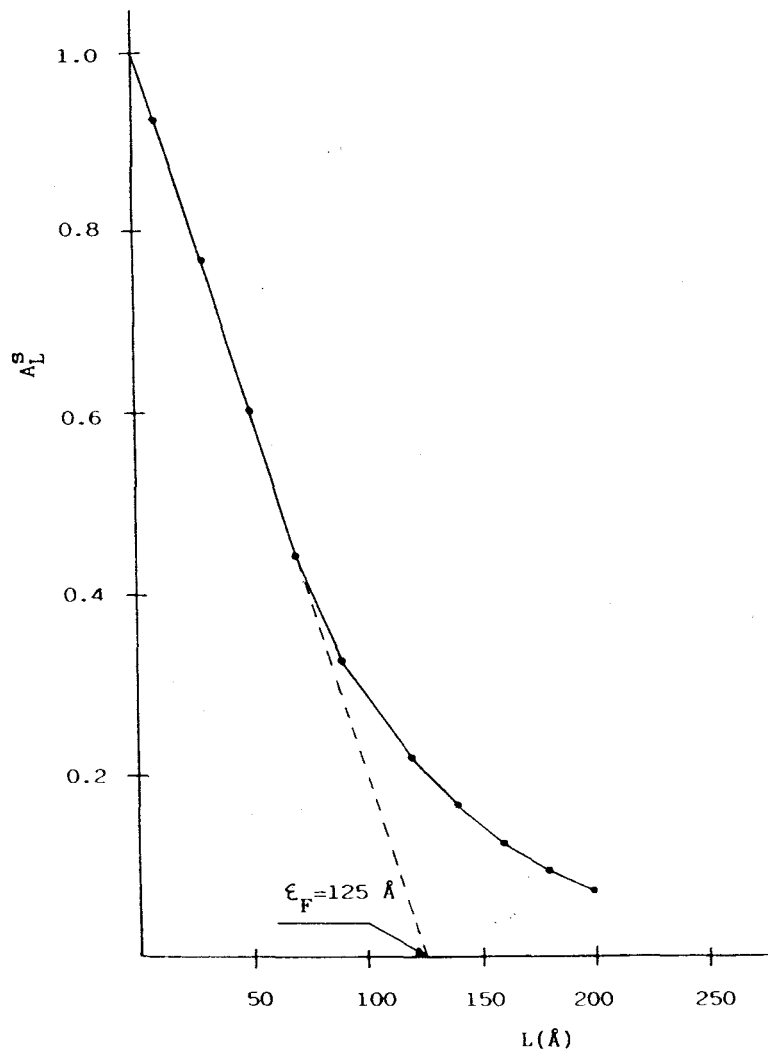


Figura 79. Variación del coeficiente A_L^S con respecto a L correspondiente a la dirección $[100]$ de la muestra A.

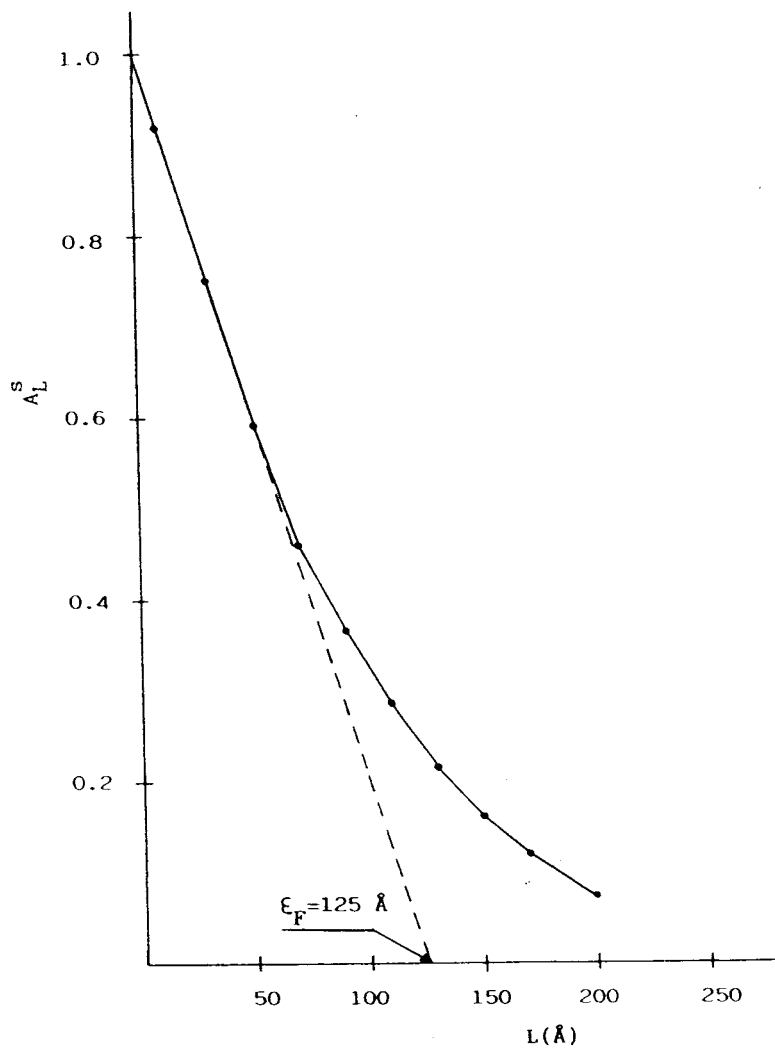


Figura 80. Variación del coeficiente A_L^s con respecto a L correspondiente a la dirección $[111]$ de la muestra A.

obtienen para el resto de las direcciones de ambas muestras. En la tabla 52 se encuentran todos los valores de ϵ_f calculados, los verdaderos tamaños de los dominios de difracción y la constante de Scherrer correspondiente a cada plano cristalográfico. En las figuras 81 y 82 se presentan la variación de $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ en función de L para las tres direcciones cristalográficas de ambas muestras.

Los datos de la tabla 52 ponen de manifiesto que las muestras poseen pequeños y parecidos tamaños del dominio coherente de difracción, a pesar de que tienen diferentes tamaños de partícula. A pesar de la sencillez y simplificación que representa el uso del método de Scherrer en comparación con el análisis de Fourier, los resultados obtenidos por este método (tabla 50) no son muy distintos, y pueden considerarse válidos para el estudio y comparación de los tamaños de los dominios de las diferentes muestras. Es normal que los valores determinados por el método de Scherrer sean superiores al no tenerse en cuenta en el cálculo el ensanchamiento de las líneas de difracción causado por el contenido en microtensiones.

El contenido en microtensiones que poseen las muestras A y G son prácticamente idénticos, observándose en ambos casos un marcado carácter direccional. Así, las microtensiones son mayores en la dirección perpendicular a los planos (100), poseyendo el menor contenido la dirección perpendicular a los planos (111). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que en la dirección [100] se produce la distorsión espontánea que da lugar a la estructura tetragonal estable a temperatura ambiente, siendo la dirección [111] la menos distorsionada.

Tabla 52. Tamaños de los dominios coherentes de difracción de las muestras A y G analizadas por el método de Fourier.

Muestra	Plano	ϵ_F (Å)	K	D (Å)
A	(100)	125	1.000	125
	(110)	107	1.061	101
	(111)	125	1.155	108
G	(100)	198	1.000	198
	(110)	175	1.061	165
	(111)	196	1.155	170

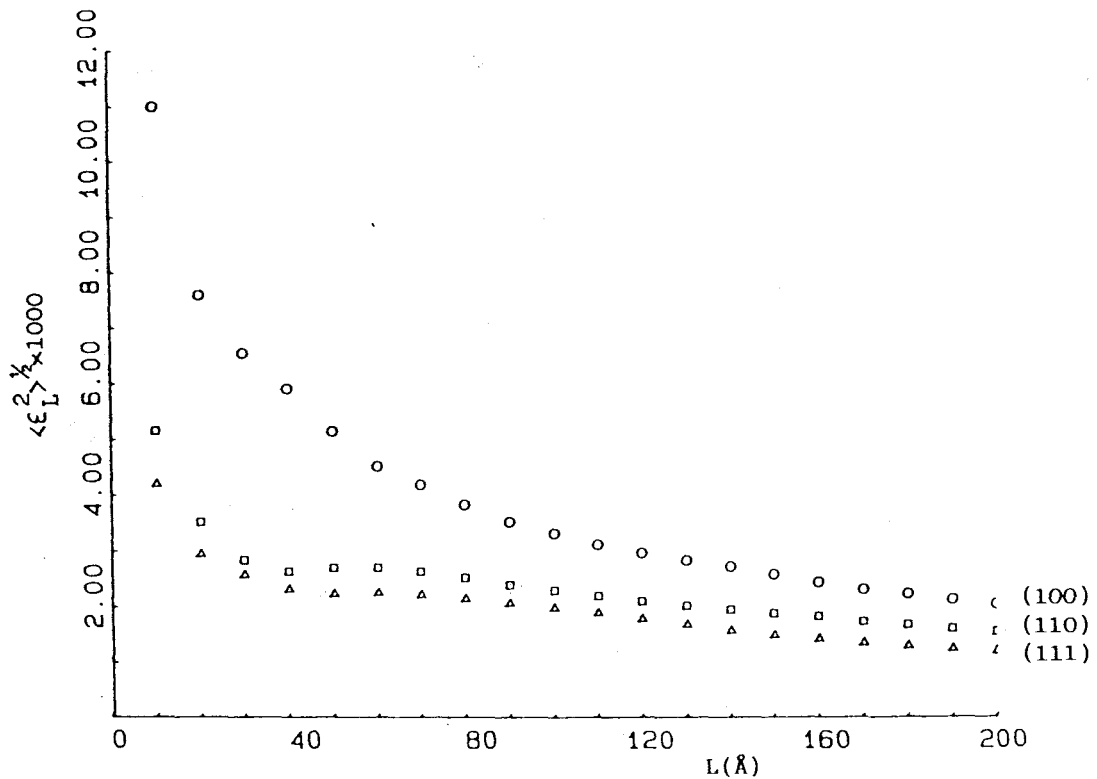


Figura 81. Variación de $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ en función de L para las tres direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] de la muestra A.

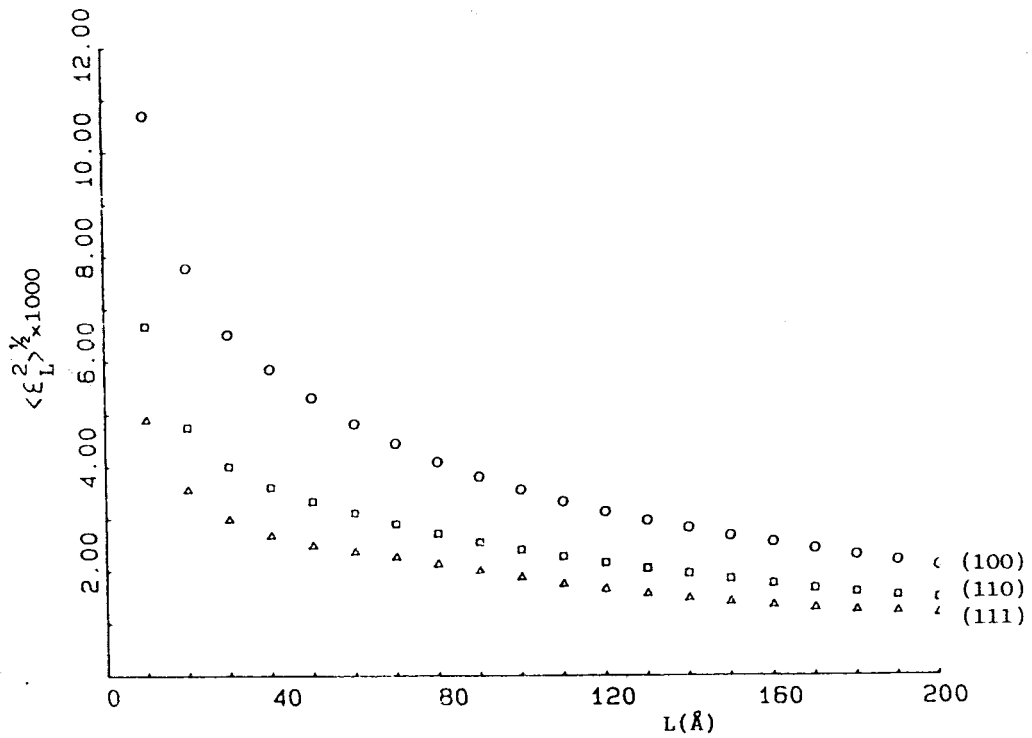


Figura 82. Variación de $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$ en función de L para la tres direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] de la muestra G.

3.10.8) Influencia del tamaño del dominio coherente de difracción en la estructura cristalina.

Se han obtenido dos muestras por pirólisis del precursor BTO en atmósfera de aire a 900°C y 750°C durante 8 horas. En la tabla 53 se muestran las características texturales y microestructurales de estas muestras junto con las características de las muestras A y G. También se indica la estructura que presenta cada muestra a temperatura ambiente. La determinación de la estructura de las nuevas muestras se ha realizado a partir del cálculo de los parámetros reticulares por el método LSUCRE (176). Aunque las muestras H e I poseen estructura tetragonal, la relación c/a que presentan (1.0082 y 1.0033 respectivamente) es inferior al valor 1.011 de la estructura ideal.

Las muestras A y G (obtenidas por ATVC y con estructura cúbica) poseen distintos tamaños de partícula, mientras que sus dominios coherentes de difracción son parecidos. Por su parte, las muestras H e I (obtenidas por el método convencional y con estructura tetragonal) presentan tamaños de partícula parecidos (idéntico para la muestra I) al de la muestra G. Sin embargo, sus dominios de difracción son muy diferentes. Este comportamiento sugiere que la estabilización de la fase cúbica del BaTiO₃ depende del tamaño del dominio coherente de difracción más que del tamaño de partícula.

Estos resultados están en contradicción con los presentados por Uchino (167), que indican que la transición tetragonal-cúbica ocurre para un tamaño de partícula de 0.12 μm .

Tabla 53. Características texturales de muestras de BaTiO₃ obtenidas por ATVC y por el método convencional.

Muestra	Obtención	S _{BET} (m ² /g)	d _{BET} (μm)	D _{SCH.} (Å)	Estr.
A	ATVC	14.4	0.07	159	cúb.
G	ATVC	6.5	0.15	246	cúb.
H	Aire-900°C	4.5	0.22	690	tet.
I	Aire-750°C	7.0	0.14	427	tet.

La buena concordancia entre los tamaños de los dominios de difracción y de las partículas reportados por Uchino parece indicar que sus partículas se comportan como un cristal único, siendo la microestructura de las muestras estudiadas en este trabajo muy diferente.

3.10.9) Influencia de la temperatura en el tamaño del dominio coherente de difracción, la tetragonalidad y las propiedades dieléctricas del BaTiO₃.

Con el fin de profundizar más en el problema planteado en el apartado anterior, tanto la tetragonalidad (expresada por la relación c/a) de la muestra A como el tamaño del dominio coherente de difracción, D , se ha estudiado en función de la temperatura de calcinación (figura 83).

Los resultados obtenidos sugieren que valores de D inferiores aproximadamente a 250 Å se requieren para estabilizar la fase cúbica a temperatura ambiente. Esto concuerda con los datos de la tabla 53.

También se han analizado los perfiles (111) por el método de la varianza para poder determinar simultáneamente el tamaño del dominio de difracción y las microtensiones. Es conocido que los valores de D calculados por este método son inferiores a los reales, aunque siguen la misma tendencia que los calculados por otros métodos. En la figura 84 se presenta la variación de D y de $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ en función de la temperatura de calcinación. Los datos demuestran claramente que existe una relación inversa entre ambos parámetros, es decir, el contenido en microtensiones del BaTiO₃ decrece al aumentar el tamaño del dominio coherente

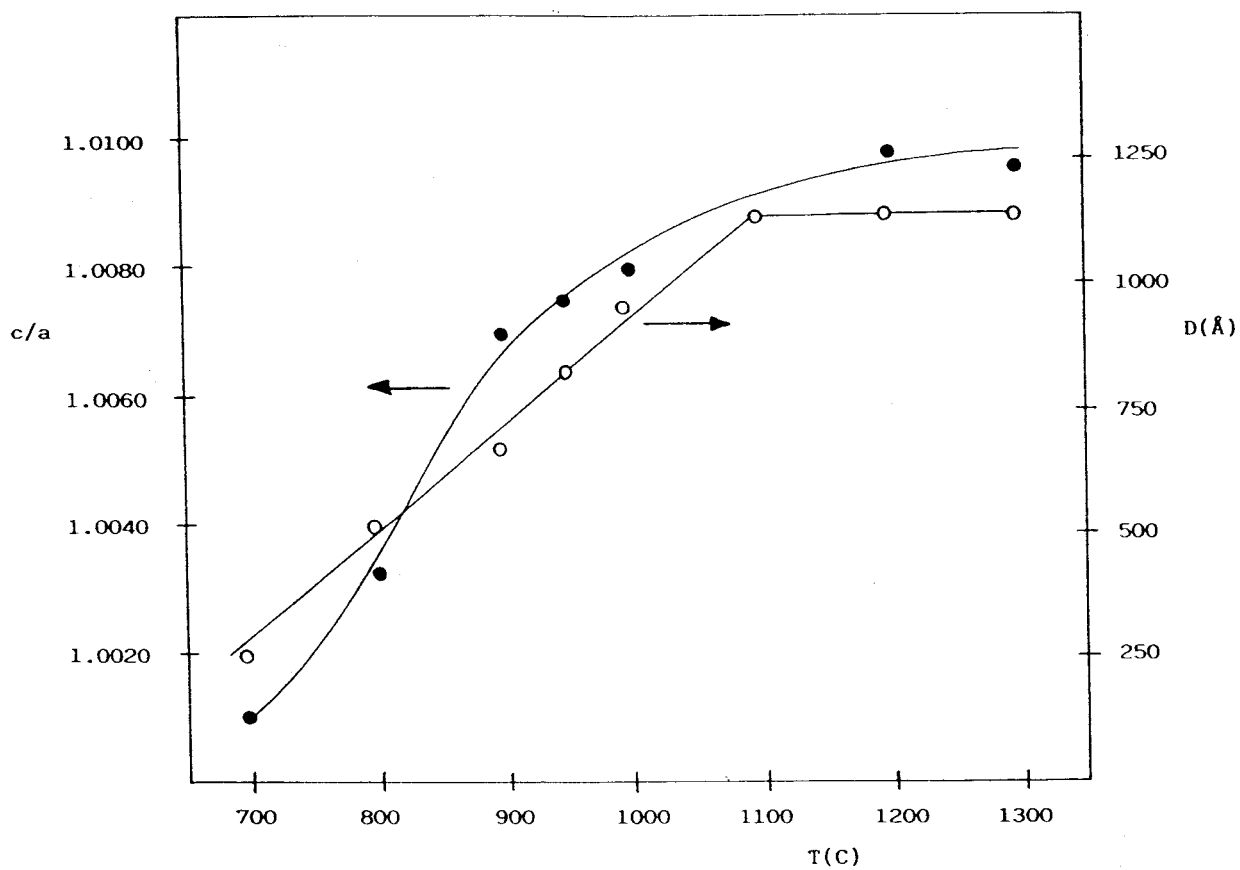


Figura 83. Variación de la tetragonalidad (c/a) y del dominio coherente de difracción (Scherrer) con la temperatura de calcinación.

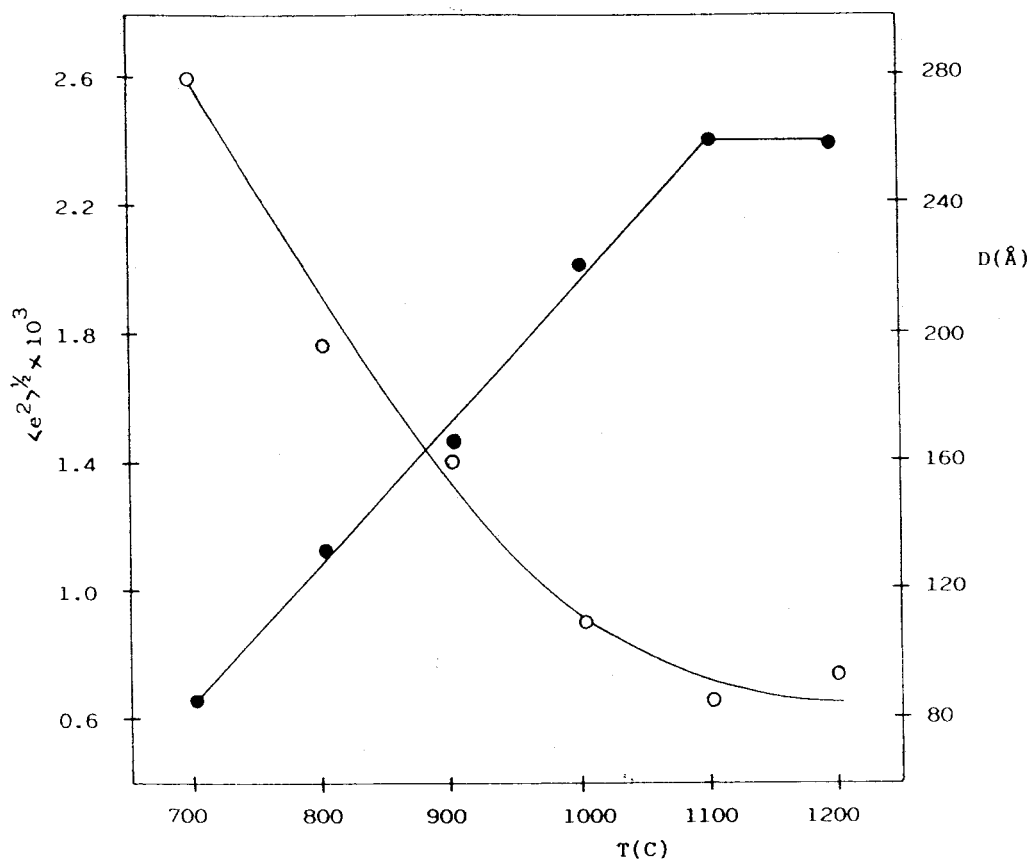


Figura 84. Variación del dominio coherente de difracción y del contenido en microtensiones (varianza) en función de la temperatura de calcinación.

de difracción.

Una relación similar ha sido encontrada (177) en el estudio de materiales sometidos a tratamientos térmicos y mecánicos. Este comportamiento puede ser explicado (178) asumiendo que las partículas están formadas por pequeñas cristalitas unidas en una estructura mosaico, donde la contribución de los límites de grano a las microtensiones es muy importante. Así, mientras más alto sea el límite de grano en una partícula más pequeño será el tamaño de las cristalitas.

En la figura 85 se muestra la constante dieléctrica de pastillas preparadas por prensado del polvo a $8T/cm^2$ durante 5 minutos a temperatura ambiente y sinterizadas a distintas temperaturas. La curva a) (sin sinterizar) no presenta la transición tetragonal-cúbica a $128^\circ C$ ni la ortorrómbica-tetragonal a $0^\circ C$, aunque aparece un pico a $15^\circ C$. La curva b) (sinterizada a $700^\circ C$) parece no presentar la transición teragonal-cúbica, sin embargo medidas más precisas y presentadas en la figura 86 muestran un ancho máximo cercano a $100^\circ C$ correspondiente a la anterior transición. Este resultado concuerda con el estudio cristalográfico, donde se establecía que la fase cúbica era estable a temperatura ambiente cuando la temperatura de sinterización es inferior a $700^\circ C$.

Cuando la temperatura de sinterización es de $800^\circ C$ aparece con mayor claridad la transición tetragonal-cúbica y desaparece la anomalía a $15^\circ C$. A temperaturas superiores a $800^\circ C$ aparecen dos nuevos picos, uno a $0^\circ C$ que puede deberse a la transición ortorrómbica-tetragonal, y otro a $30^\circ C$ que es el responsable del aumento de ϵ_r a temperatura ambiente encontrado en la literatura

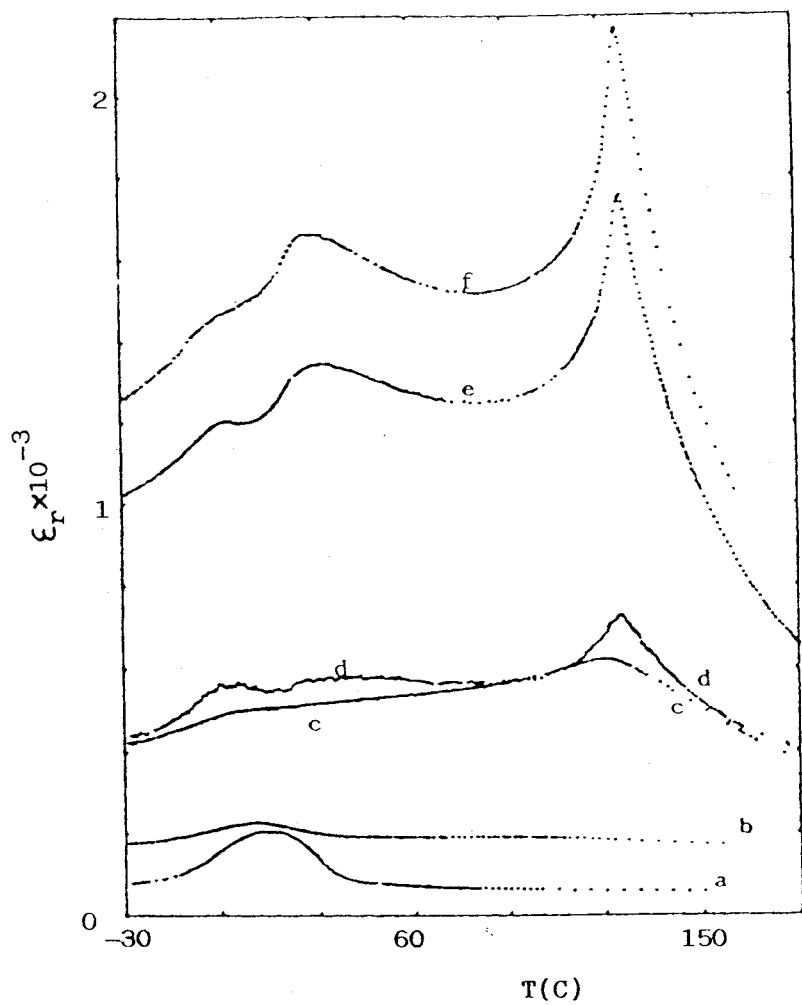


Figura 85. Variación de la constante dieléctrica con la temperatura para distintas temperaturas de sinterización: a) temperatura ambiente, b) 700°C, c) 800°C, d) 900°C, e) 1100°C, f) 1200°C.

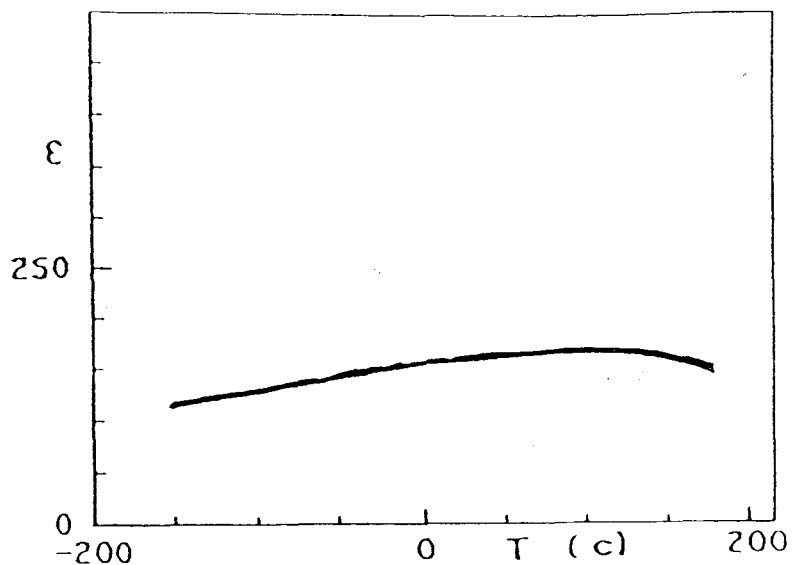


Figura 86. Variación de la constante dieléctrica con la temperatura para la muestra sinterizada a 700°C.

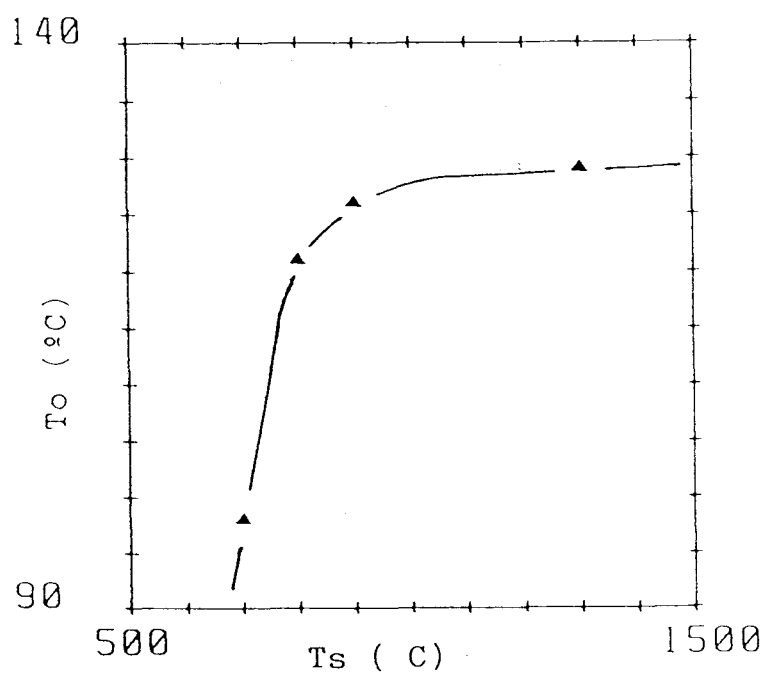


Figura 87. Variación de la temperatura de transición tetragonal-cúbica con la temperatura a la que es sinterizada la muestra A (cúbica).

(130) para tamaños de partícula próximos a $0.7 \mu\text{m}$.

La temperatura de la transición aumenta al hacerlo la temperatura de sinterización (figura 87), así como el valor de ϵ_r a temperatura ambiente y a la temperatura de la transición.

La anomalía presente a 15°C en las curvas a) y b) es producto de un proceso de no equilibrio, y no de una transición de fase. Cuando la velocidad de calentamiento es de 2 K/min . el pico no aparece y un valor constante $\epsilon_r = 48$ se obtiene en todo el rango estudiado. Si la velocidad de calentamiento es muy baja, dicha anomalía vuelve a aparecer. Además, si durante el lento calentamiento la temperatura se mantiene constante, la constante dieléctrica relaja hasta el valor característico de la fase cúbica. Más tarde, cuando la temperatura se aumenta de nuevo la anomalía aparece otra vez (figura 88). Aunque la naturaleza de este proceso de no equilibrio no es clara, quizás pueda deberse a un fenómeno de difusión de cargas eléctricas atrapadas en la alta superficie de las partículas o de difusión de vacantes de oxígenos creadas por el método de síntesis. Estos fenómenos de difusión producen un aumento de la conductividad y por consiguiente de ϵ_r .

3.10.10) Relación entre la entalpía de reacción de la transformación ferroeléctrica-paraeléctrica y la tetragonalidad de la muestra.

Una serie de curvas calorimétricas (DSC) correspondientes a la transición tetragonal-cúbica de la muestra A, previamente calcinada a distintas temperaturas para así variar su tetragonalidad, se presentan en la figura 89.

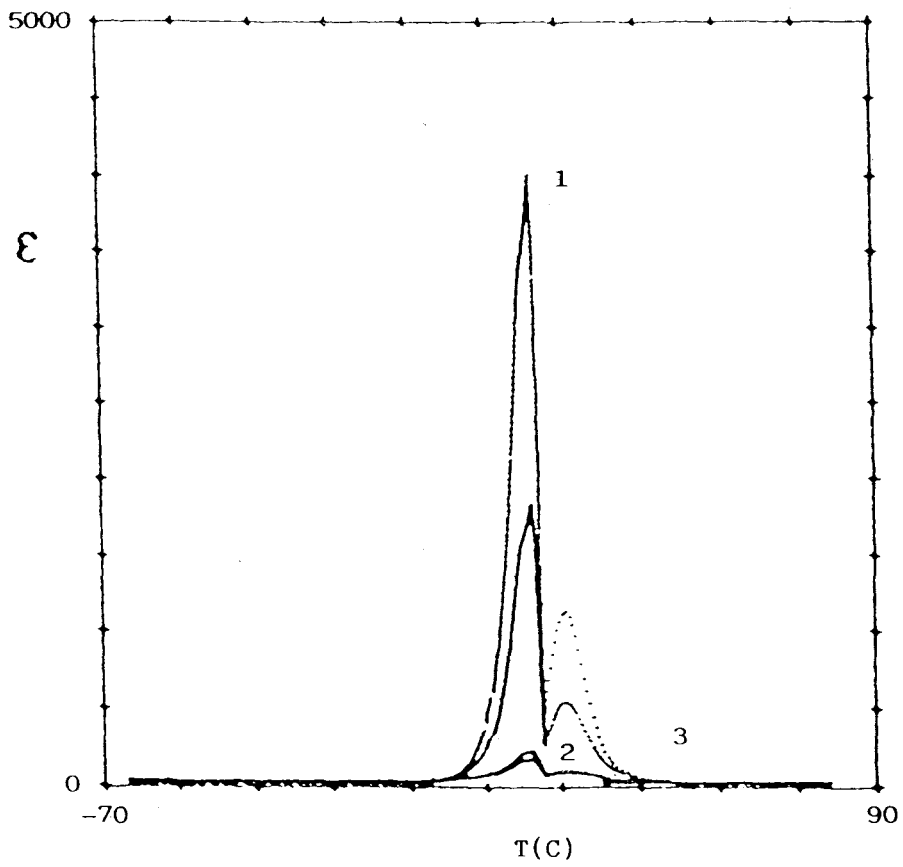


Figura 88. Proceso de relajación de la constante dieléctrica encontrado a temperatura ambiente.

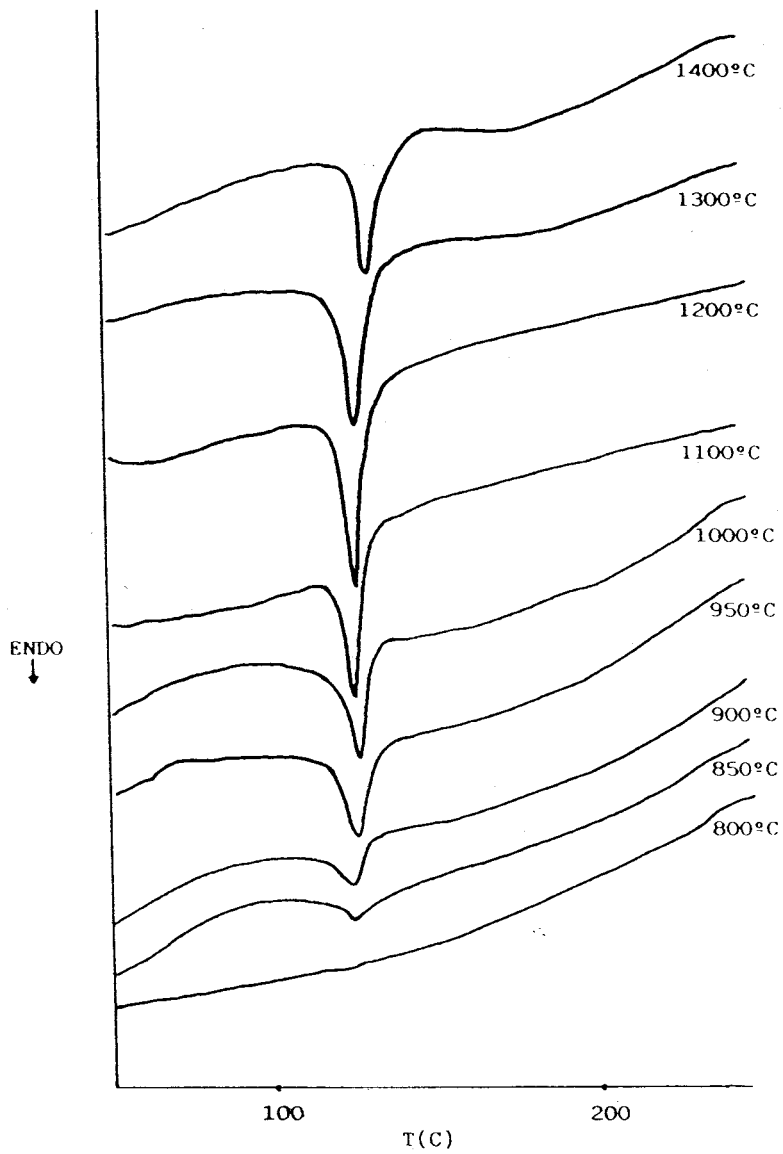


Figura 89. Diagramas de DSC de la muestra A calentada a diferentes temperaturas.

Aunque en el apartado anterior se indicó que a partir de 700°C comenzaba a observarse un cierto grado de tetragonalidad, los diagramas de DSC no presentan la transición de fase hasta que la muestra no es calentada a 850°C, donde la relación c/a es aproximadamente de 1.006. Por tanto, la no presencia en un diagrama de DSC de la transición tetragonal-cúbica no puede tomarse como una demostración de que la estructura estable a temperatura ambiente sea la estructura cúbica.

La figura 90 presenta la variación de la tetragonalidad y de la entalpía de la transición, determinada a partir de la figura 89, en función de la temperatura de calcinación a la que es sometida la muestra. Ambas curvas presentan un mismo comportamiento, tanto el calor de reacción como la tetragonalidad aumentan en el mismo sentido. Aunque conviene recordar que la curva de la entalpía de reacción comienza a 850°C, la relación encontrada entre el cociente c/a y la entalpía permite determinar, en la medida de lo posible, el grado de tetragonalidad que presenta una muestra de BaTiO₃ a partir de una curva calorimétrica.

En los dos últimos apartados se ha observado cómo la tetragonalidad expresada por la relación c/a, la entalpía de la transición y las propiedades dieléctricas aumentan al ser sometida una muestra de BT a temperaturas crecientes de calcinación. Todas las magnitudes anteriores se encuentran relacionadas entre sí ya que la estructura de la muestra, causante de la variación de estas magnitudes, es producto del tamaño del dominio coherente de difracción, el cual también aumenta con la temperatura de calcinación.

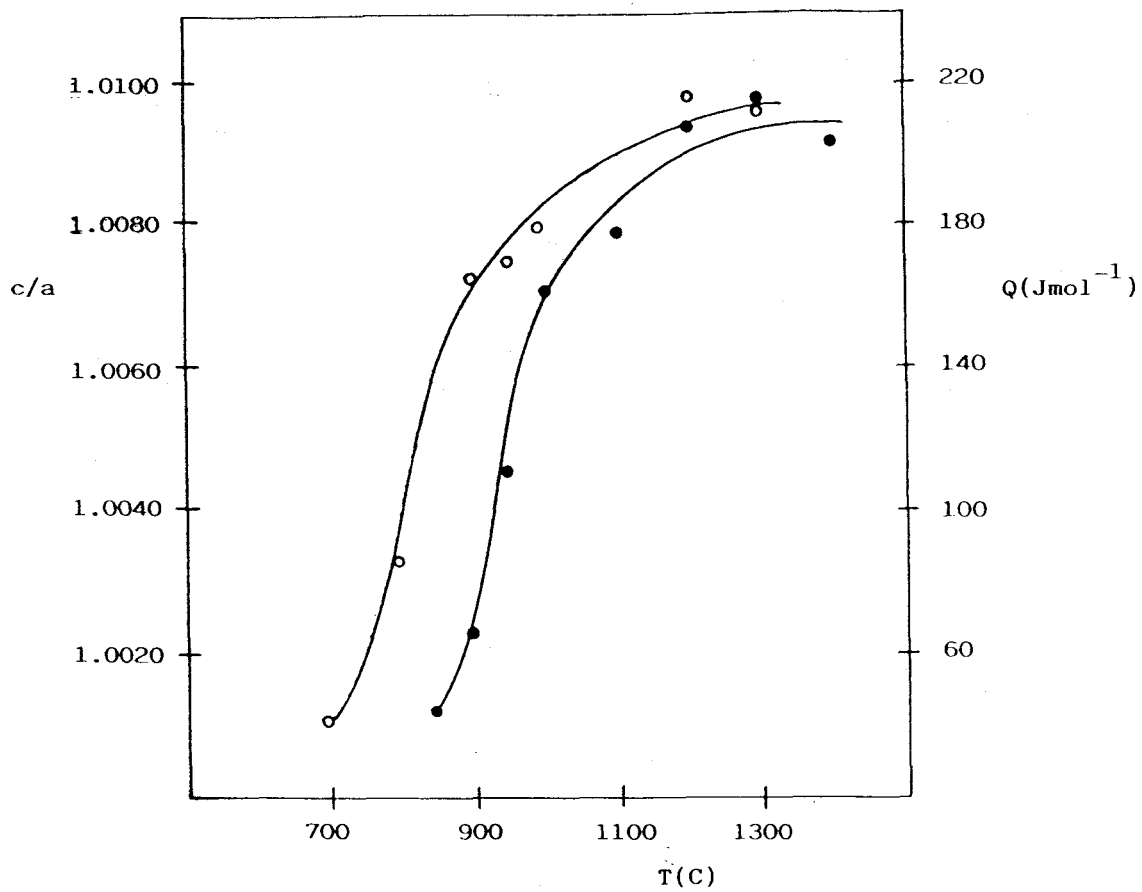


Figura 90. Variación de la tetragonalidad (c/a) y de la entalpía de la transición tetragonal-cúbica con la temperatura de calcinación.

3.10.11) Influencia de las características iniciales del polvo de BaTiO₃ en las propiedades eléctricas de las cerámicas.

Para el estudio de la influencia de la textura y microestructura del polvo de titanato de bario en las propiedades dieléctricas de la cerámica se han elegido las muestras A y H que poseen características bien diferenciadas.

Las fotografías TEM de la figura 91 indican que la muestra H está constituida por cristales bien definidos, mientras que la muestra A está formada por un aglomerado de partículas.

En la figura 92, las isotermas de adsorción-desorción muestran que H es un polvo no poroso. La forma del ciclo de histéresis que presenta la muestra A es típica de una porosidad originada por un conglomerado de partículas (179). Este hecho concuerda con las fotografías TEM.

Las pastillas utilizadas para la medida de la constante dieléctrica se han obtenido por prensado del polvo a 13T/cm^2 durante 5 minutos. Posteriormente fueron sinterizadas a una temperatura de 1525 K durante una hora. La capacitancia de ambas muestras se han representado en función de la temperatura y se muestran en la figura 93.

Es interesante destacar que a pesar de que ambas muestras han sido sinterizadas a la misma temperatura, la muestra A (obtenida por ATVC) presenta valores de capacitancia superiores a los de la muestra H (obtenida por el método convencional). Estos resultados indican que las propiedades dieléctricas de las cerámicas dependen fuertemente de las características texturales

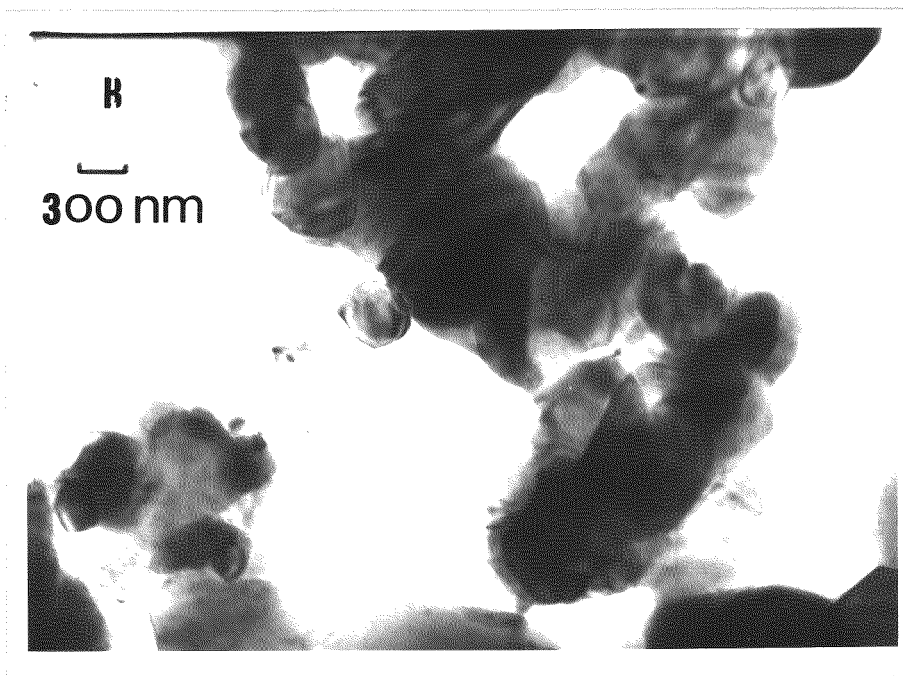
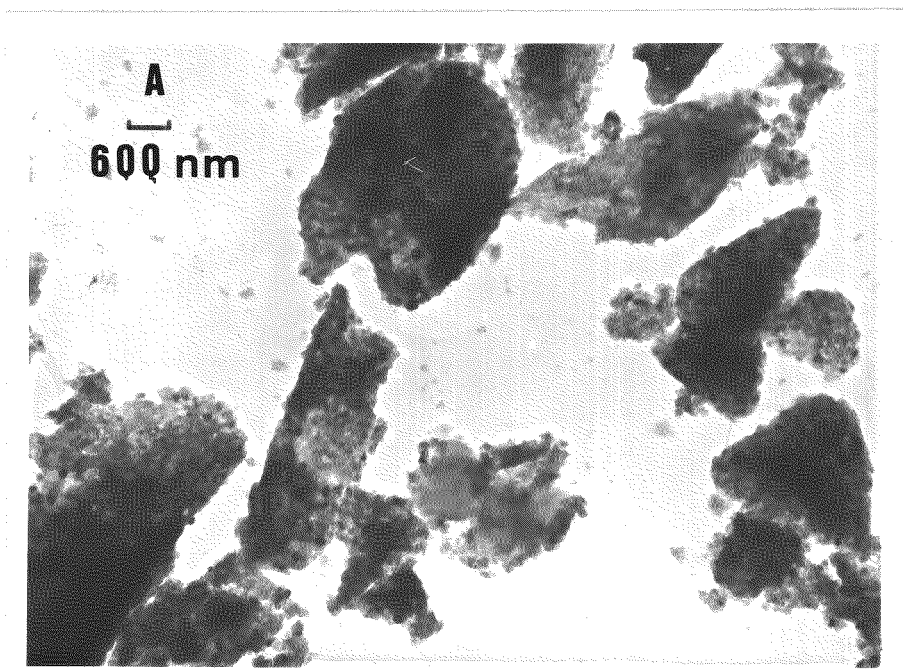


Figura 91. Micrografías TEM de las muestras A y H.

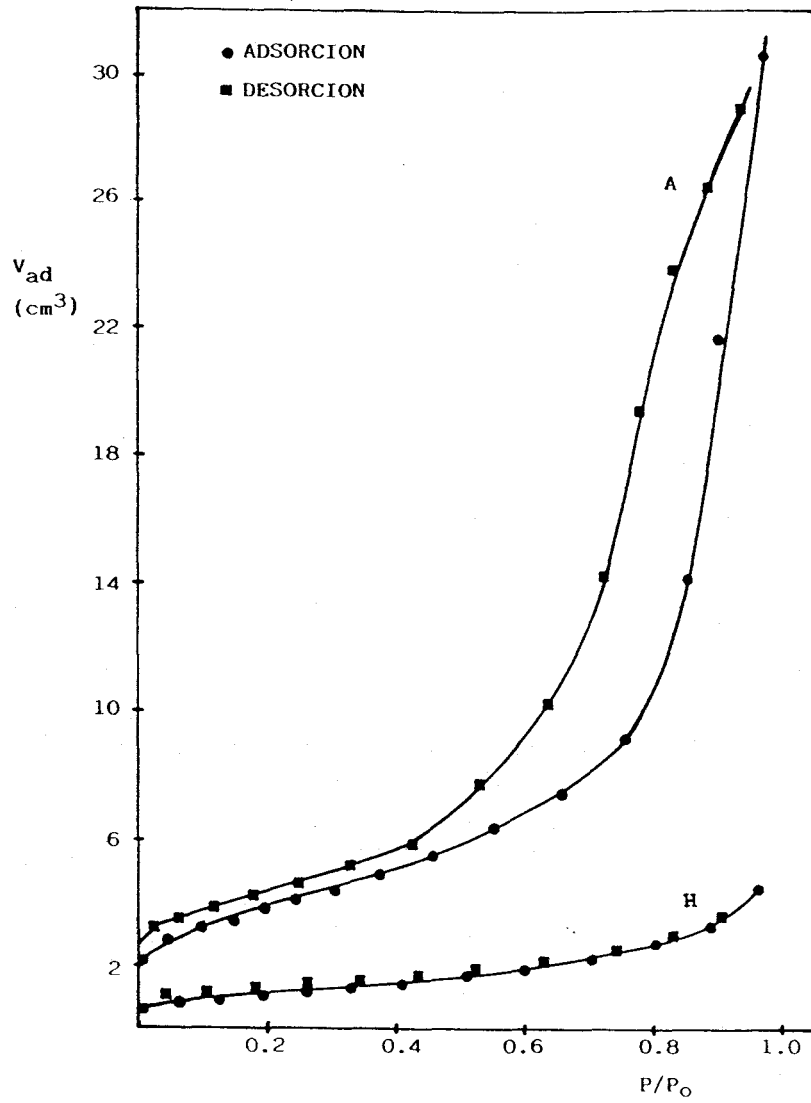


Figura 92. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras A y H.

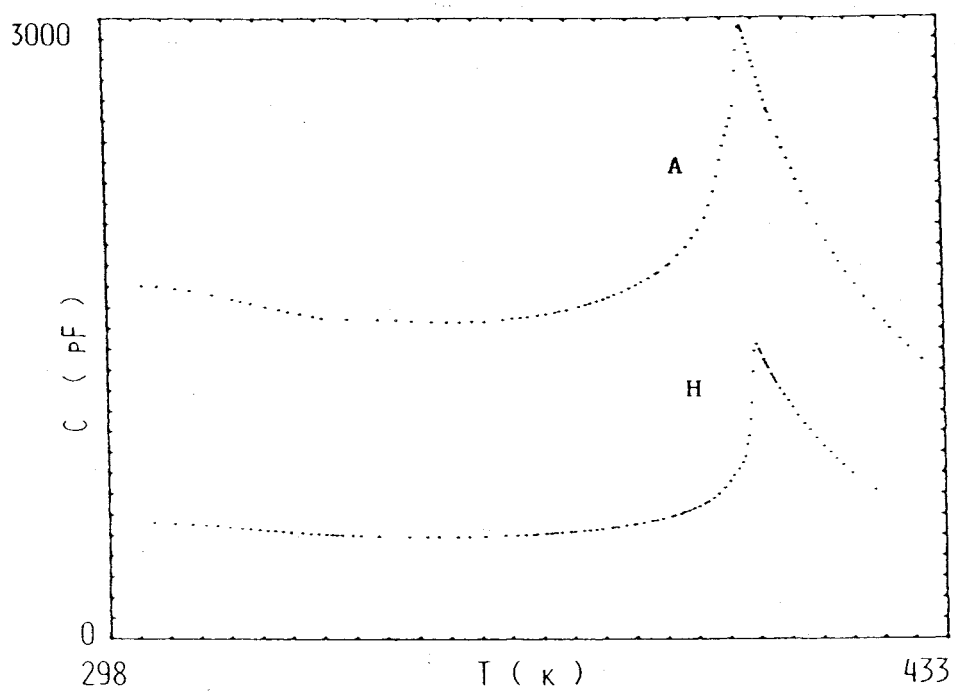


Figura 93. Capacitancia de las muestras A y H frente a la temperatura.

y microestructurales del polvo antes de sinterizar, obteniéndose una mayor constante dieléctrica si se parte de un polvo constituido por un aglomerado de pequeñas partículas en lugar de un polvo formado por cristales bien definidos.

3.10.12) Comportamiento ante la sinterización de algunas muestras de BaTiO₃.

La densificación es un proceso muy importante en la obtención de cerámicas dieléctricas con alto nivel de eficiencia. Las figuras 94-97 presentan una serie de curvas dilatométricas correspondientes a las muestras de la tabla 53, que dan una clara información sobre el comportamiento de las muestras ante la sinterización.

Las muestras A, G e I sinterizan en dos etapas, mientras que la muestra H lo hace sólo en una. La última etapa comienza a la misma temperatura (1100°C) en todos los casos. Por el contrario, la primera etapa ocurre en un rango de temperaturas distinto. Así, mientras que para la muestra A esta etapa comienza a 700°C, para la muestra G lo hace a 800°C y para la I a 900°C.

Esta primera etapa parece estar asociada a un proceso intergranular producto del aumento del tamaño de los dominios coherentes de difracción, y por tanto, de la tetragonalidad. La temperatura de comienzo de esta etapa es más pequeña en las muestras con un menor tamaño de los dominios. Es interesante destacar que para la muestra A el comienzo a 700°C está de acuerdo con los resultados hasta ahora presentados en apartados anteriores en los que se ponía de manifiesto que a esa

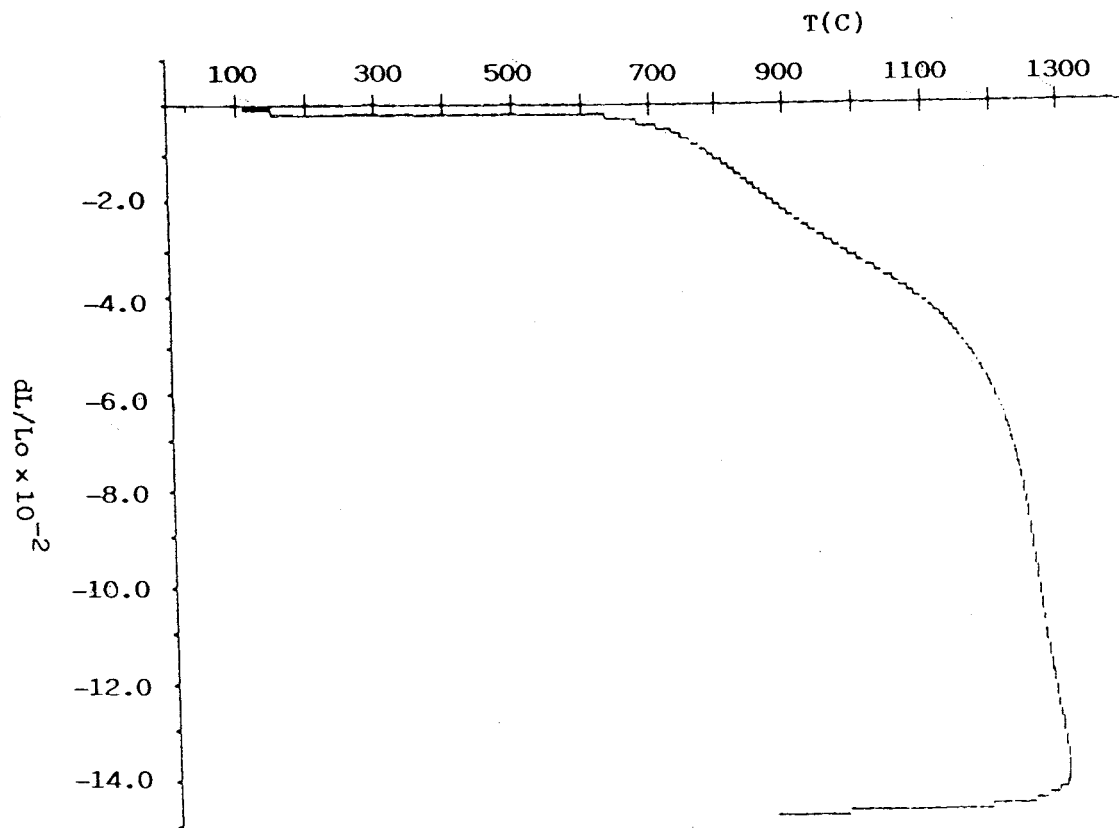


Figura 94. Curva dilatométrica de la muestra A.

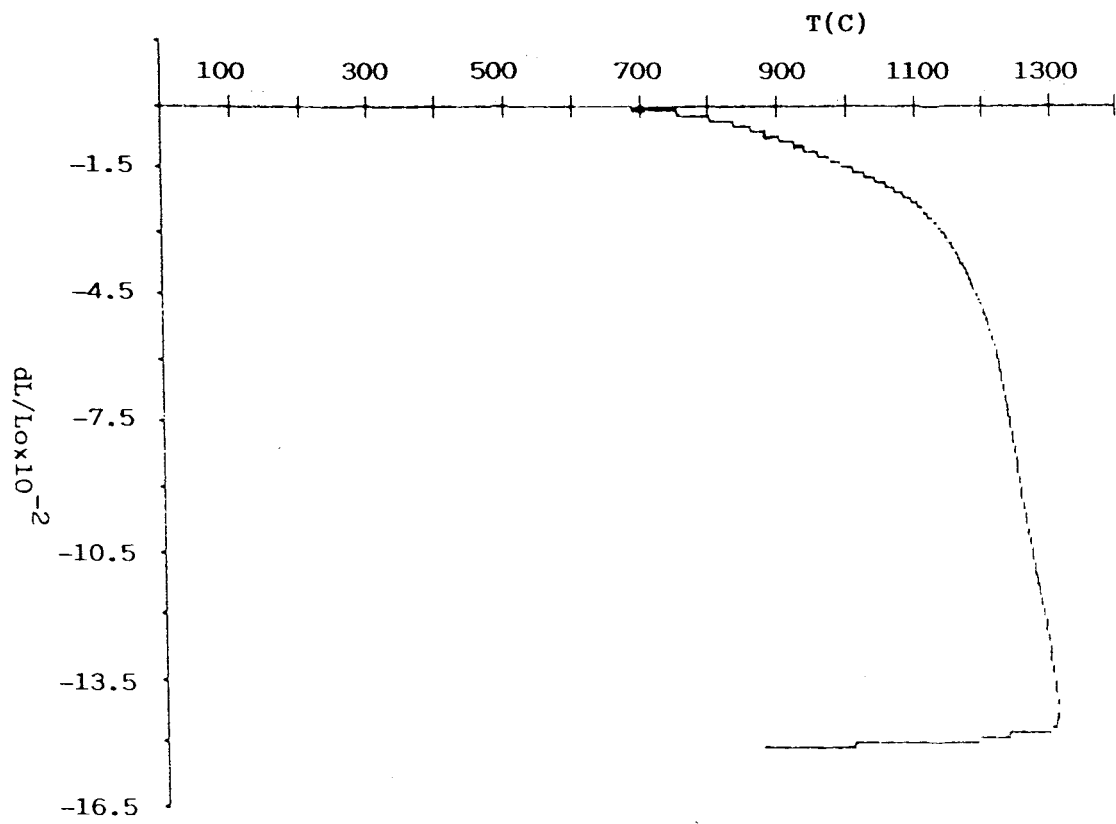


Figura 95. Curva dilatométrica de la muestra G.

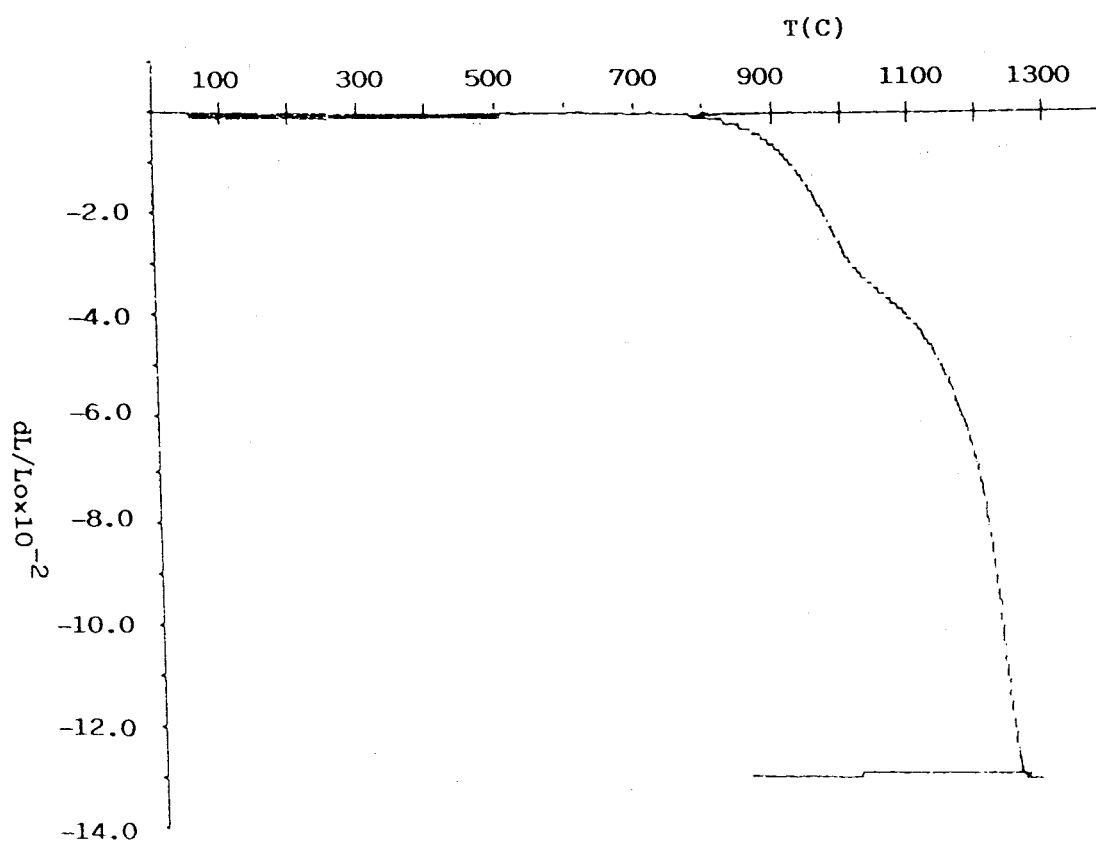


Figura 96. Curva dilatométrica de la muestra I.

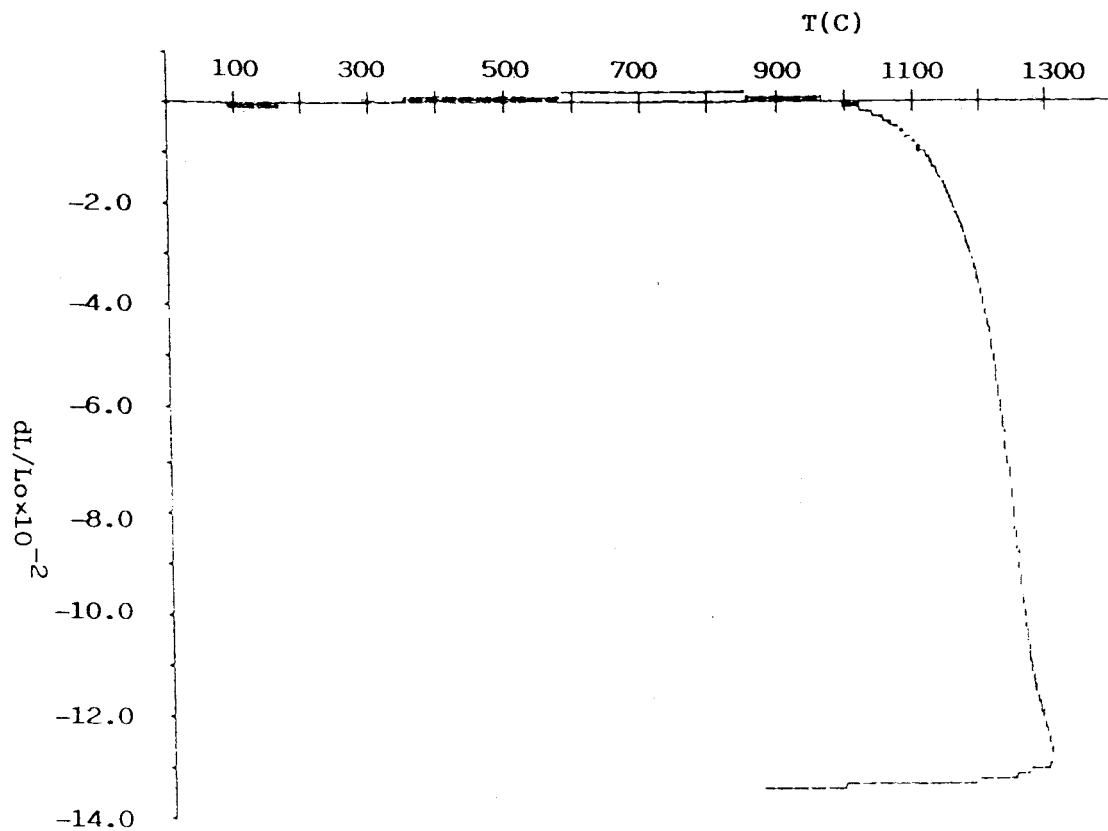


Figura 97. Curva dilatométrica de la muestra H.

temperatura comenzaba el aumento de la tetragonalidad de dicha muestra.

Por último, la segunda etapa correspondiente al proceso de soldado grano a grano produce una disminución de los límites de grano, y por tanto un crecimiento de las partículas.

4. CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que en condiciones no-isotermas el modo correcto de expresar la velocidad de reacción es a partir de la ecuación {35}. Por tanto, dicha ecuación es válida para realizar los estudios cinéticos tanto en condiciones isotermas como no-isotermas.

2. El método isoterma no permite determinar el mecanismo que controla la velocidad de una reacción en estado sólido a partir del mejor ajuste a la ecuación {50}, obteniéndose sea cual sea la función $g(\alpha)$ elegida el mismo valor de energía de activación.

3. Los métodos integrales de análisis cinético basados en las aproximaciones de la integral de Arrhenius propuestas por Coats y Redfern y Doyle, resultan satisfactorios para efectuar los estudios cinéticos de reacciones en estado sólido, dado que conducen a errores inferiores al 10% para valores de $E/RT > 10$. En particular, el método de Coats y Redfern es el más apropiado porque conduce a los errores inferiores e implica una considerable simplificación del cálculo.

4. Se ha demostrado que el método de Piloyan produce errores considerables en el cálculo de la energía de activación, a menos que se conozca el mecanismo real de reacción, contrariamente a lo propuesto en la bibliografía.

5. El método de Freeman y Carroll desarrollado para el estudio cinético de reacciones de orden n conduce a errores en la determinación de la energía de activación y del orden de reacción, ya que la expresión {128} se ajusta a mecanismos no expresados por una cinética de orden n .

6. Los métodos de análisis cinético integrales y diferenciales no permiten discriminar el mecanismo que controla la velocidad de una reacción en estado sólido a partir de una sola curva TG o DTG, al ajustarse cualquier ley cinética a los datos de una curva termogravimétrica.

7. Se ha extendido el método desarrollado originalmente por Kissinger para curvas ATD y mecanismos de orden n , a la determinación de la energía de activación a partir de curvas DTG sin conocimiento previo de la ley cinética obedecida. El error cometido es inferior al 5% para valores de $E/RT > 10$. Por otra parte, el análisis de forma de una curva DTG obtenida en programa lineal de calentamiento no permite discriminar el mecanismo real de una reacción en estado sólido, al depender el valor del índice de forma del valor E/RT y de la anchura de la propia curva.

8. Aunque en programa logarítmico o hiperbólico de calentamiento, el índice de forma de una curva DTG es independiente del valor E/RT y de la anchura de la curva, no es posible la discriminación del mecanismo real de reacción al presentar los modelos F1, A2 y A3, por una parte, y los modelos

D3 y R3, por otra, el mismo valor del índice de forma.

9. El Análisis Térmico a Velocidad de Reacción Constante (ATVC) permite discriminar a partir de una sola curva ATVC el mecanismo de una reacción de estado sólido, al no estar las funciones $\ln 1/f(\alpha)$ linealmente correlacionadas entre sí, salvo para las leyes cinéticas de orden n .

10. El análisis de la forma de una curva de ATVC permite la discriminación de las tres familias de modelos cinéticos: orden n , Avrami-Erofeev y difusión.

11. La comparación de los resultados obtenidos a partir del análisis cinético de una curva TG y otra ATVC es un excelente método para determinar sin ambigüedad el modelo cinético obedecido y el valor de los parámetros cinéticos.

12. El poder de resolución de la técnica de ATVC no es superior al de programa lineal de calentamiento. El mayor poder de discriminación atribuido a la técnica de ATVC es debido al control que realiza sobre las condiciones experimentales, y a la influencia que ejerce la presión parcial de los gases generados en la reacción sobre las curvas de ATVC, que puede dar lugar a que la reacción se produzca isotérmicamente.

13. Ha sido posible determinar el mecanismo de la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y los parámetros cinéticos a partir de una sola curva ATVC, lo que pone de manifiesto las ventajas que

presenta la técnica de ATVC en el estudio cinético de reacciones en estado sólido.

14. El mecanismo de la descomposición térmica de la smithsonita depende de la temperatura a la cual se realiza la descomposición. Así, a temperaturas comprendidas entre 600°C y 690°C el modelo cinético obedecido es D2. Si la descomposición transcurre en el rango 670-750°C el mecanismo es F1. El valor de la energía de activación es, en ambos casos, 142 KJ/mol.

15. La descomposición térmica de la siderita sintética tiene lugar a una temperatura 200°C inferior que la descomposición de la siderita mineral. Este hecho determina tanto el mecanismo real de la reacción como los productos finales de la descomposición. La descomposición de la siderita mineral obedece un mecanismo F1, con una energía de activación de 189 KJ/mol. Por su parte, el mecanismo que rige la descomposición de la siderita sintética corresponde a un modelo A2, con una energía de activación de 112 KJ/mol.

16. Se ha indexado el diagrama de difracción en polvo de rayos X del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, y se han determinado los parámetros reticulares con un alto grado de confianza:

$$\begin{aligned} a &= 14.044(2) \text{ \AA} & b &= 13.812(2) \text{ \AA} & c &= 13.382(2) \text{ \AA} \\ \beta &= 91.48(1)^\circ & V &= 2594.9 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

17. Se ha determinado la estructura cristalina del $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Dicha estructura puede considerarse como

una ordenación de grupos Ti_4O_{20} centrados en el cuerpo de cuatro octaedros distorsionados TiO_6 . Estos grupos están unidos a los iones oxalatos y al poliedro $Ba1$ a lo largo de las direcciones $[100]$ y $[010]$, y a los iones oxalato y al poliedro $Ba2$ a lo largo de las direcciones $[011]$ y $[110]$.

18. La obtención del $BaTiO_3$ por pirólisis del precursor BTO mediante la técnica de ATVC ha permitido obtener muestras con superficies específicas comprendidas entre 6.5 y 18.3 m^2/g . El valor máximo obtenido es superior al encontrado en la bibliografía para métodos basados en la descomposición térmica de precursores.

19. Las características texturales del BT obtenido dependen de la presión parcial de los gases generados durante la descomposición y no de la velocidad de descomposición utilizada.

20. Las muestras obtenidas por ATVC poseen estructura cúbica a temperatura ambiente. La estabilización de la fase cúbica depende del tamaño del dominio coherente de difracción más que del tamaño de partículas.

21. Se ha encontrado una relación entre el tamaño del dominio coherente de difracción, la tetragonalidad (c/a) y la constante dieléctrica, observándose un aumento de las tres magnitudes con la temperatura de calcinación.

22. se ha encontrado una relación entre la entalpía de la transición tetragonal-cúbica y la tetragonalidad, expresada por la relación c/a , que permite determinar la estructura del BT a partir de una curva calorimétrica.

23. Las cerámicas BT obtenidas a partir de polvos constituidos por un aglomerado de pequeñas partículas presentan una constante dieléctrica superior que las obtenidas de polvos formados por cristales bien definidos.

5. BIBLOGRAFIA

1. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist; *J. Res. Natl. Bur. Std.*; 56(1956)289.
2. K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao; *Inorg. Chem.*; 23(1984)1206.
3. J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N. Achar; *J. Am. Ceram. Soc.*; 49(1966)379.
4. J.H. Sharp, J.D. Hancock; *J. Am. Ceram. Soc.*; 55(1972)74.
5. D. Louër, J.I. Langford; *J. Appl. Cryst.*; 21(1988)430.
6. H.M. Rietveld; *Acta Cryst.*; 6(1967)266.
7. H.M. Rietveld; *J. Appl. Cryst.*; 2(1969)65.
8. G. Malmros, J.O. Thomas; *J. Appl. Cryst.*; 10(1977)7.
9. R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. Von Dreele; *J. Appl. Cryst.*; 10(1977)262.
10. D.B. Wiles, R.A. Young; *J. Appl. Cryst.*; 14(1981)149.
11. R.A. Young, D.B. Wiles; *J. Appl. Cryst.*; 15(1982)430.
12. R.J. Hill; *Am. Mineral.*; 69(1984)937.
13. D.B. Wiles, A. Sakthivel, R.A. Young; Program DBW3.2S (Version 87.10). Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA (1987).
14. A.E. Van Arkel, *Physica*; 5(1925)208.
15. G.K. Willianson, W.H. Hall; *Acta Met.*; 1(1953)22.
16. L.E. Alexander, H.P. Klug; "X-Ray Diffraction Procedures"; Ed. John Wiley and Sons, New York, p. 120, (1974).
17. A.J.C. Wilson; *Proc. Phys. Soc.*; 80(1962)286.
18. I.F. Guilliat, N.H. Brett; *Phil. Mag.*; 21(1970)671.
19. B.E. Warren, B.L. Averbach; *J. Appl. Phys.*; 23(1952)1059.
20. R. Delhez, E.J. Mittemeijer; *J. Appl. Cryst.*; 9(1976)233.

21. D. Louër, D. Weigel, R. Louboutin; Acta Cryst.; A25(1969)335.
22. R. Louboutin, D. Louër; Acta Cryst.; A28(1972)396.
23. "International Tables for X-Ray Crystallography", vol. IV; Kynoch Press, Birmingham (1974).
24. B.A. Frenz; "The Enraf-Nonius CAD-4 SDP"; Frenz and Associates, Inc. College Station, Texas, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1986).
25. S. Ramos et al; Phys. Stat. Sol.; 61(1980)307.
26. J.R. MacCallum, J. Tanner; Nature; 225(1970)1127.
27. J. Šesták, J. Šatava, W.W. Wendlant; Therm. Acta; 7(1973)333.
28. J. Norwicz; Therm. Acta; 25(1978)123.
29. A. Dutta, M.E. Ryan; Therm. Acta; 33(1979)87.
30. R.B. Prime; Anal. Calorim.; 2(1970)201.
31. J. Blazejowski; Therm. Acta; 48(1981)109.
32. E. Koch, B. Stalkerieg; Therm. Acta; 33(1979)387.
33. E.A. Prodan, M.M. Pavlyuchenko; Geterogennye Khim. Reaktsii. Izd. Nauka i Technika; Minsk; 1965;20.
34. J.B. Holt, I.B. Culter, M.E. WadsWorth; J. Am. Cer. Soc.; 45(1962)133.
35. H.B. Johnson, F. Kessler; J. Am. Cer. Soc.; 52(1969)199.
36. Luke; Handbook of Mathematical Functions, Dover, Inc.(1965).
37. A.W. Coats, J.P. Redfern; Nature; 208(1964)68.
38. O. Scholmich; Vorlesungen über höhere An. Braunschweig; 1874, p.269.
39. J. Šestak; Silikaty; 11(1967)153.

40. J.H. Flynn, L.A. Wall; J. Res. Nat. Bur. Stand.(A); (1960)487.
41. J. Sestak; ICTA; 2(1972)3.
42. J. Zsako; J. Therm. Anal.; 8(1975)593.
43. A.K. Lahiri; Therm. Acta; 40(1980)289.
44. V.M. Gorbachev; J. Therm. Anal.; 8(1975)585.
45. G.I. Senum, R.T. Yang; J. Therm. Anal.; 11(1977)445.
46. F. Skavara, V. Satava; J. Am. Ceram. Soc.; 52(1969)591.
47. H. Horowitz, G. Metzger; Anal. Chem.; 35(1963)1464.
48. C.D. Doyle; J. Appl. Polym. Sci.; 6(1962)639.
49. G. Gyulai, E.J. Greenhow; Therm. Acta; 4(1972)39.
50. V.M. Gorbachev; J. Therm. Anal.; 10(1976)441: 11(1977)125.
51. A. Van Test; Therm. Acta; 17(1976)372.
52. J. Norwicz, N. Hajduk; J. Therm. Anal.; 13(1978)223: 16(1979)193.
53. G. Varhegyi; Therm. Acta; 25(1978)201.
54. S.R. Biegen, A.W. Czandera; J. Therm. Anal.; 4(1972)39.
55. J. Sestak; "Thermal Analysis: Part D-Thermophysical Properties of Solids" ("Comprehensive Analytical Chemistry"-Vol. XII), Ed. Elsevier, Amsterdam 1984; p. 221.
56. J.R. MacCallum, J. Tanner; Europ. Polym. J.; 6(1969)1033.
57. G. Gyulai, E. Greenhow; Therm. Acta; 6(1973)239.
58. J.H. Sharp, B.N. Achar, G.W. Brindley; Proceeding of the International Clay Conference; 1(1966)67.
59. G.O. Piloyan, I.D. Ryabchikov, O.S. Novikova; Nature; 212(1966)1229.
60. S. Zeman, E. Zemanova; J. Therm. Anal.; 20(1981)87.

61. L. Stoch, I. Weclawska; *J. Therm. Anal.*; 20(1981)291.
62. E.S. Freeman, B. Carroll; *J. Phys. Chem.*; 62(1958)394.
63. H.E. Kissinger; *Anal. Chem.*; 29(1957)1702.
64. J.A. Augis, J.E. Bennett; *J. Therm. Anal.*; 13(1978)283.
65. J. Götz; *Phys. Chem. Glasses*; 18(1977)32.
66. M. Matsuura, K. Suzuki; *J. Mat. Sci.*; 14(1979)395.
67. A. Berlin, R.J. Robinson; *Anal. Chim.*; 27(1962)50.
68. P.K. Gallagher, D.W. Johnson; *Therm. Acta*; 6(1973)67.
69. K.M. Caldwell, P.K. Gallagher, D.W. Johnson; *Therm. Acta*;
18(1977)15.
70. J.M. Criado, F. González, J. Morales; *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*; 17(1978)23.
71. J.M. Criado, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *Therm. Acta*;
38(1980)109.
72. H. Mauras; *Bull. Soc. Chim. France*; (1954)762.
73. D. Dollimore; *J. Thermal Anal.*; 11(1977)1985.
74. S.J. Gregg, K.S. Sing; *Adsorption, surface area and porosity*; Edit. Acad. Pres., New York (1967), pág. 371.
75. J.M. Criado, A. Ortega, J. Rouquerol; *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*; 25(1986)407.
76. P.J. Anderson, R.F. Horlock, R.G. Avery; *Proc. Brit. Ceram. Soc.*; 3(1965)33.
77. P. Barret; *Proc. 4th Symp. React. Solid*; Amsterdam (1960).
78. M. Reading, D. Dollimore, J. Rouquerol, F. Rouquerol; *J. Thermal Anal.*; 29(1984)775.
79. K.N. Ninan, C.G.R. Nair; *Therm. Acta*; 37(1980)161.
80. J. Rouquerol; *Bull. Soc. Chim. France*; 31(1964).

81. L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik; Hungarian Patent n°152197, registered 31-10-62, published 1-12-65.
82. C. Eyraud, R. Goton, M. Prettre; C. R. Acad. Sci.; 238(1954)1028.
83. J. Paulik, F. Paulik; "Comprehensive Analytical Chemistry" G. Svehla Ed. Elsevier Sc. Pub. Company, Amsterdam 1981.
84. F. Paulik, J. Paulik; Therm. Acta; 100(1986)23.
85. J. Rouquerol; J. Thermal Anal.; 2(1970)123.
86. J.H. Flynn; Thermal Analysis; 2(1969)1111, Academic Press, New York.
87. F. Rouquerol, J. Rouquerol; Thermal Analysis vol.1, Proceeding Third Icta, Davos 1971.
88. A. Ortega, S. Akhouayri, F. Rouquerol, J. Rouquerol; Therm. Acta; 163(1990)25.
89. T. Ozawa; J. Therm. Anal.; 9(1976)217.
90. O.T. Sorensen; Therm. Acta; 29(1979)211.
91. C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, J.L. Butler, D.G. Mustard; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.; 20(1981)296.
92. M. Honalla, F. Delannay, I. Matsuura, B. Delmon; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I; 76(1980)2128.
93. J.M. Criado; React. Kinet. Cat. Lett.; 8(1978)143.
94. M. Honalla, B. Delmon; Surf. Interface Anal.; 3(1978)143.
95. C.H. Bartholomew, C.K. Vance; J. Catal.; 91(1985)143.
96. J.M. Criado; An. Quim.; 74(1978)1397.
97. M. Jacobo, D.D. Perimatter; Therm. Acta; 56(1982)253.
98. D. Dollimore, G.A. Gamlen, T.J. Taylor; Therm. Acta; 51(1981)253.

99. R.K. Banerjee, B.N. Singh, B.R. Arora; *Fert. Technol.*; 14(1977)14.
100. D. Dollimore, G.A. Gamlen, T.J. Taylor; *Therm. Acta*; 91(1985)287.
101. J.M. Criado, A. Ortega, C. Real; *Reactivity of Solids*; 4(1987)93.
102. S. Bretsznajder, E. Ciber; *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*; 13(1965)709: 13(1965)765.
103. J. Galvez, R. Arana; *An. Univ. Murcia, Ciencia*; 38(1979-80)153.
104. A.M. Gadalla; *Int. J. Chem. Kinet.*; 16(1984)1471.
105. D. Dollimore, J.A. France, B.W.Krupay, R. Withead; *Therm. Acta*; 36(1980)343.
106. P.F. Ken, J. Kulp; *Differential Thermal Analysis of Siderite, Amer. Min.*; No. 11-12, 32(1947).
107. J. Papailan; *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*; 81(1958)142.
108. P. Garn; *Thermoanalytical Method of Investigation, New York-London (1965)*.
109. Z. Kubas, M Szalkowicz; *Thermal Analysis vol. 2, Proceeding Third ICTA Davos*; 447(1971)447.
110. K. Smykatz-Kloss; *The Differential Thermal Analysis Applications and Results in Mineralogy, Springer-Verlag, p.185 Berlin (1974)*.
111. S.St.J. Warne; *Chem. Erde*; 35(1976)251.
112. P.K. Gallagher, S.St.J. Warne; *Therm. Acta*; 43(1981)253.
113. P.K. Gallagher, S.St.J. Warne, *Mat. Res. Bull.*; 16(1981)141.
114. Chen Gouxì, *7 Conferencia de Análisis Térmico*; 1(1982)629.

115. P.K. Gallagher, K.W. West, S.St.J. Warne; *Therm. Acta*; 50(1981)41.
116. V.Y. Zakharov, Z. Adonyi; *Therm. Acta*; 102(1986)101.
117. J. Mayet, J. Rouquerol, J. Fraissard; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1966)2805.
118. J. Rouquerol, M. Ganteaume; *J. Therm. Anal.*; 11(1977)201.
119. F. Rouquerol, J. Rouquerol, B. Imelik; in J.M. Haynes and P. Rossi-Dori Eds.; *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, p.213; Arrowsmith, Bristol (1985).
120. G. Chottard, J. Fraissard, B. Imelik; *J. Chim. Phys.*; 65(1968)920.
121. M.J. Torralbo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*; 77(1980)125.
122. J.L.G. Fierro, S. Mendioroz, J. Sanz; *J. Colloid. Interface Sci.*; 93(1983)487.
123. J.L.G. Fierro; *React. of Solids*; 2(1985)35.
124. J. Rouquerol; in *Proc. 1st. Franco-Venezolien Symposium on Catalysis*, P. 247; Intevap S.A., Caracas (1984).
125. J.M. Criado, F. González, J. Morales; *Therm. Acta*; 32(1979)99.
126. "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties"; NBS Technical Note 270-6.
127. Kinoshita, Yamaji; *J. Appl. Phys.*; 47(1976).
128. G. Arlt, D. Hennings, G. With; *J. Appl. Phys.*; 58(1983)1619.
129. W.R. Buessem, L.E. Dross, A.K. Goswami; *J. Am. Ceram. Soc.*; 49(1966)33.

130. G. Arlt; *Ferroelectrics*; 114(1990)231.
131. Bi-Shiou Chiou, Sin-Tah Lin, Jenq-Gong Duh; *J. Mat. Scien.*; 23(1988)3889.
132. D. Hennings, G. Rosewtein; *J. Am. Ceram. Soc.*; 67(1984)249.
133. H. Mostagachi, R.J. Brook; *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*; 82(1983)167.
134. K.S. Mazdiyasn, R.T. Dollof, J.S. Smith II; *J. Am. Ceram. Soc.*; 52(1969)523.
135. K.W. Kirby; *Mat. Res. Bull.*; 23(1988)881.
136. P.P. Phule, S.H. Risbud; *Mat. Sci. Eng.*; B3(1989)241.
137. Toshinobu Yoko; Kanichi Kamiya, Katsuhisa Tanaka; *J. Mat. Scien.*; 25(1990)3922.
138. M.I. Diaz-Guenes, T. González Carreño, C.J. Serna, J.M. Palacios; *J. Mat. Scien.*; 24(1989)1011.
139. P.K. Gallagher, F. Schrey, F.V. Di Marcello; *J. Am. Ceram. Soc.*; 46(1963)359.
140. P.K. Gallagher, F. Schrey; *J. Am. Ceram. Soc.*; 46(1963)567.
141. P.K. Gallagher, J. Thompson Jr.; *J. Am. Ceram. Soc.*; 48(1965)644.
142. K. Kiss, J. Magder, M.S. Vukasovich, R.J. Lockhart, *J. Am. Ceram. Soc.*; 49(1966)291.
143. M.N. Swilam, A.M. Gadalla; *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*; 74(1975)159.
144. V. Balek, E. Kaiserberger; *Therm. Acta*; 85(1985)207.
145. G. Pfaff, F. Schmidt, W. Ludwig, A. Feltz; *J. Therm. Anal.*; 33(1988)771.
146. Anand Kumar Sharma, N.K. Kaushik; *Therm. Acta*; 83(1985)347.

147. Gudrun A. Hutchins, Galeb H. Maher, Sidney D. Ross; Am. Ceram. Soc. Bull.; 66(1987)681.
148. M. Pechini; US. Patent 3 330697, July (1967).
149. T.R.N. Kutty, R. Balachandran; Mat. Res. Bull.; 19(1984)1479.
150. P. Mugugaraj, T.R.N. Kutty; Mat. Res. Bull.; 20(1985)1473.
151. R. Vivekanadan, S. Philip, T.R.N. Kutty; Mat. Res. Bull.; 22(1986)99.
152. N.J. Ali, S.J. Milne; Br. Ceram. Trans. J.; 86(1987)113.
153. L.A. Xue, F.L. Riley, R.J. Brook; Br. Ceram. Trans. J.; 85(1986)47.
154. K. Kudaka, K. Ilzumi, K. Sasaki; Am. Ceram. Soc. Bull.; 61(1982)1236.
155. T.T. Fang, H.B. Lin; J. Am. Ceram. Soc.; 72(1989)1899.
156. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, M. Tanada; Ceram. Int.; 11(1985)17.
157. D. Louër, M. Louër; J. Appl. Cryst.; 5(1972)271.
158. D. Louër, R. Vargas; J. Appl. Cryst.; 15(1982)542.
159. A. Boultif, D. Louër; in Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting; p. 135, Toulouse, France (16-7-1990).
160. A.D. Mighell, C.R. Hubbard, J.K. Stalik; NBS* AID80: a Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation; Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note 1141(1981).
161. Y. Dusauroy, J. Protas, J.C. Mutin, G. Watelle; Acta Cryst. Sect. B; 26(1967)1267.
162. J. Harada, T. Pedersen, Z. Barnes; Acta Cryst. Sect. A; 26(1970)236.
163. E. Tillmanns, W.H. Baur; Acta Cryst. Sect. B; 26(1970)236.

164. E. Tillmanns; Acta Cryst. Sect. B; 30(1974)2894.
165. V.W. Hofmeister, E. Tillmanns; Acta Cryst. Sect. B; 35(1979)1590.
166. W.H. Baur, A.A. Khan; Acta Cryst. Sect. B; 26(1970)1584.
167. Kenji Uchino, Eili Sadanaga, Terukiyo Hirose; J. Am. Ceram. Soc.; 72(1989)1555.
168. L.A. Xue, Y. Chen, E. Gilbert, R.J. Brook; J. Mat. Scien.; 25(1990)1423.
169. P.P. Phule, S.H. Risbud; J. Mat. Scien.; 25(1990)1169.
170. T.R. Armstrong, L.E. Morgens, A.K. Maurice, R.C. Buchanan; J. Am. Ceram. Soc.; 72(1989)605.
171. K.S. Mazdiyasn, L.M. Brown; J. Am. Ceram. Soc.; 55(1972)633.
172. Tsai-Fa Lin, Jieu-Lun Lin, Chen-Ti Hu, I-Nan Lin; J. Mat. Scien.; 26(1991)491.
173. T.R.N. Kutty, P. Murugaraj, J. Mat. Scien.; 22(1987)93652.
174. N.C. Sharma, E.R. McCartney; J. Aus. Ceram. Soc.; 10(1974)16.
175. R.A. Young; NBS Spec. Publ. 567; p. 143 (1980).
176. J.M. Stewart, F.A. Kundell, J.C. Baldwin; University of Maryland, (1970).
177. J.M. Criado, M. González, C. Real; J. Mat. Scien. Letters; 5(1986)467.
178. J.M. Criado, C. Real; Mat. Scien. Monographs; 28B(1985)746.
179. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; Pure Appl. Chem.; 57(1985)603.
180. J.M. Criado, A. Ortega; Therm. Acta; 44(1981)239.

181. J.M. Criado; J. Therm. Anal.; 20(1980)487.
182. J.M. Criado, A. Ortega; Therm. Acta; 75(1984)161.
183. A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, L.E. Cross; Am. Ceram. Soc. Bull.; 66(1987)671.
184. J.M. Criado, C. Real; J. Chem. Soc., Faraday Trans.; 79(1983)2765.

