

## USO DE MICROSCOPIAS ELECTRÓNICAS EN EL ESTUDIO DE MECANISMOS DE REACCIONES HETEROGENEAS SÓLIDO-GAS

Georgina De Micco (1,2), Cristina N. Guibaldo (1), Juan P. Gaviría (1,2), Daniela Nassini (2), Gastón G. Fouga (1,2,3), Federico J. Pomiro (1), Ana E. Bohé (1,2,4) .

(1) CNEA, Bariloche, Argentina. (2) CONICET, Bariloche, Argentina. (3) UNRN, Bariloche, Argentina. (4) CRUB, Bariloche, Argentina.

Email: crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar

Las reacciones heterogéneas son aquellas que involucran distintas fases por lo que la interacción entre los reactivos tiene lugar en una interfase. Los sistemas de reacción sólido-gas tienen importancia social y económica debido a su relevancia en un amplio rango de procesos industriales, incluyendo reducción de óxido de hierro, gasificación de combustibles sólidos e incineración de residuos. Para este tipo de reacciones, el estudio del mecanismo de reacción involucra la determinación de la ecuación de velocidad del proceso químico, los parámetros intrínsecos de la constante de velocidad, como energía de activación y dependencia de la presión parcial del gas, y un modelo de evolución del sólido, además de la identificación de las etapas elementales a través de las cuales tiene lugar la reacción global. La microscopía es una herramienta fundamental en estos estudios, no sólo para la caracterización de productos y reactivos, la cual es fundamental para entender el sistema de reacción, sino también para dilucidar los procesos que tienen lugar durante la reacción tales como el crecimiento de cristales, el transporte en fase gaseosa, el ataque de superficies, etc. En el presente trabajo se muestran varios casos que ejemplifican el uso de la microscopía en el estudio de reacciones heterogéneas. Caso 1: Cloración de  $Y_2O_3$ . El cambio de masa observado en las termogravimetrías y el análisis por DRX mostraron que la reacción de cloración ocurre según:  $Y_2O_3(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2YOCl(s) + 1/2O_2(g)$ . Las imágenes MEB mostraron que la nueva fase se manifiesta en las partículas parcialmente reaccionadas como zonas con diferente morfología que la del óxido de partida, las cuales cubren una fracción de la superficie del sólido (Fig. 1a). A medida que la reacción progresa, los núcleos de YOCl crecen en todo el volumen y se observan cristales bien definidos (Fig. 1b). Por lo tanto, las curvas de conversión fueron ajustadas según el modelo de nucleación y crecimiento de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Se observó en las micrografías que el crecimiento de los núcleos de YOCl ocurre en forma anisotrópica hasta que el  $Y_2O_3$  es consumido totalmente. Esta observación permitió darle un sentido físico al exponente calculado del modelo de JMA, el cual es que el crecimiento de los cristales de YOCl está controlado por la difusión atómica de  $O_2$  y  $Cl_2$ , y que la forma de crecimiento de las partículas es anisotrópica. Caso 2: Cloración de  $RuO_2$ . Se estudió la reacción de cloración del  $RuO_2$ . La información existente en la literatura acerca de los productos de esta reacción es escasa y poco precisa. El producto principal de la reacción observado por DRX es un oxiclورو de rutenio ( $Ru_xO_yCl_z$ ) amorfo; sin embargo, por análisis de MET se observaron aglomerados de partículas en cuyos bordes se identificaron planos de partículas individuales con tamaños del orden de los 2 nm (Fig. 1c). El tamaño de los cristales explica que la muestra, aun siendo cristalina, no presente reflexiones en el patrón de DRX. El  $\beta$ - $RuCl_3$  se forma por cloración del oxiclورو, el mismo se transforma a la fase  $\alpha$  por tratamiento térmico en atmósfera de  $Cl_2$ . La fase alfa es muy estable y cristaliza en forma de placas hexagonales micrométricas como puede observarse en las imágenes de MEB (Fig. 1d). Caso 3: Gasificación de asfaltitas. La gasificación de las asfaltitas involucra dos etapas. En la primera, pirólisis, los componentes volátiles del material de partida son liberados a temperaturas entre 300 y 500°C dejando un residuo sólido combustible, llamado char, y materia mineral como subproductos. El segundo paso, conversión del char, involucra la gasificación del mismo y representa el paso limitante de la reacción global. Estudios recientes demostraron que la reactividad del char frente a los agentes gasificantes depende fuertemente de sus condiciones de formación. Mediante observaciones HR-TEM de algunas muestras se confirmó el ordenamiento estructural del char derivado de las asfaltitas a alta temperatura. La Fig.1e muestra el material de partida y la Fig.1f es un char preparado a 950°C usando una velocidad lineal de calentamiento de 2°C/min y un tiempo de pirólisis de 60 minutos a dicha temperatura. En esta última imagen se observa la formación de planos grafiticos alineados mientras en el material de partida se encuentran desordenados y una mayor proporción de carbono amorfo. Este reordenamiento y aumento de la fase cristalina se analizó con DRX y puede ser el responsable de la menor

## 4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

reactividad observada en estos chars preparados en condiciones extremas. Caso 4: Sistema  $Fe_2O_3-Ti-Cl_2$ . Se estudió la reacción entre  $TiCl_4$  generado in situ con  $Fe_2O_3$  en polvo, en un sistema cerrado, a temperaturas entre 500 y 800 °C y presión de  $Cl_2$  33 kPa. El mecanismo global de este proceso involucra diferentes etapas químicas y de transporte de materia entre fases condensadas a través de la fase gaseosa. La etapa inicial es la generación del  $TiCl_4$  gaseoso el cual reacciona con el  $Fe_2O_3$  dando lugar a la formación de distintos óxidos y a la generación de otros agentes clorantes, los cuales intervienen en la etapa posterior de generación del  $TiCl_4$ . En las Fig. 1h y 1i se observan diferentes estadios de las reacciones. Caso 5: Carbocloración de  $MoO_3$ . Se estudió la carbocloración del  $MoO_3$  con carbón de sucrosa como agente reductor. El mecanismo de estos procesos es complejo y dependiente de varios factores, tales como la temperatura y la interacción carbón-óxido, la observación de los cambios que ocurren en la superficie del carbón, brindó información acerca del mecanismo de reacción involucrado. En las imágenes MEB se visualizan concavidades en el óxido, evidenciando el ataque químico, y dos piezas de carbón dentro de las mismas, (Fig1.g), lo cual permite suponer que el contacto entre los sólidos es necesario para que ocurra la reacción. Basado en esta evidencia y en el comportamiento cinético de la reacción, se propuso la formación de un intermediario activado en la interfase entre el carbón y el óxido que subsecuentemente genera  $MoO_2Cl_2$  y un radical oxígeno.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los Laboratorios de Caracterización de Materiales y Metales (CAB) por el uso de las facilidades y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT PICT-2012-2475) que proveyó financiación.

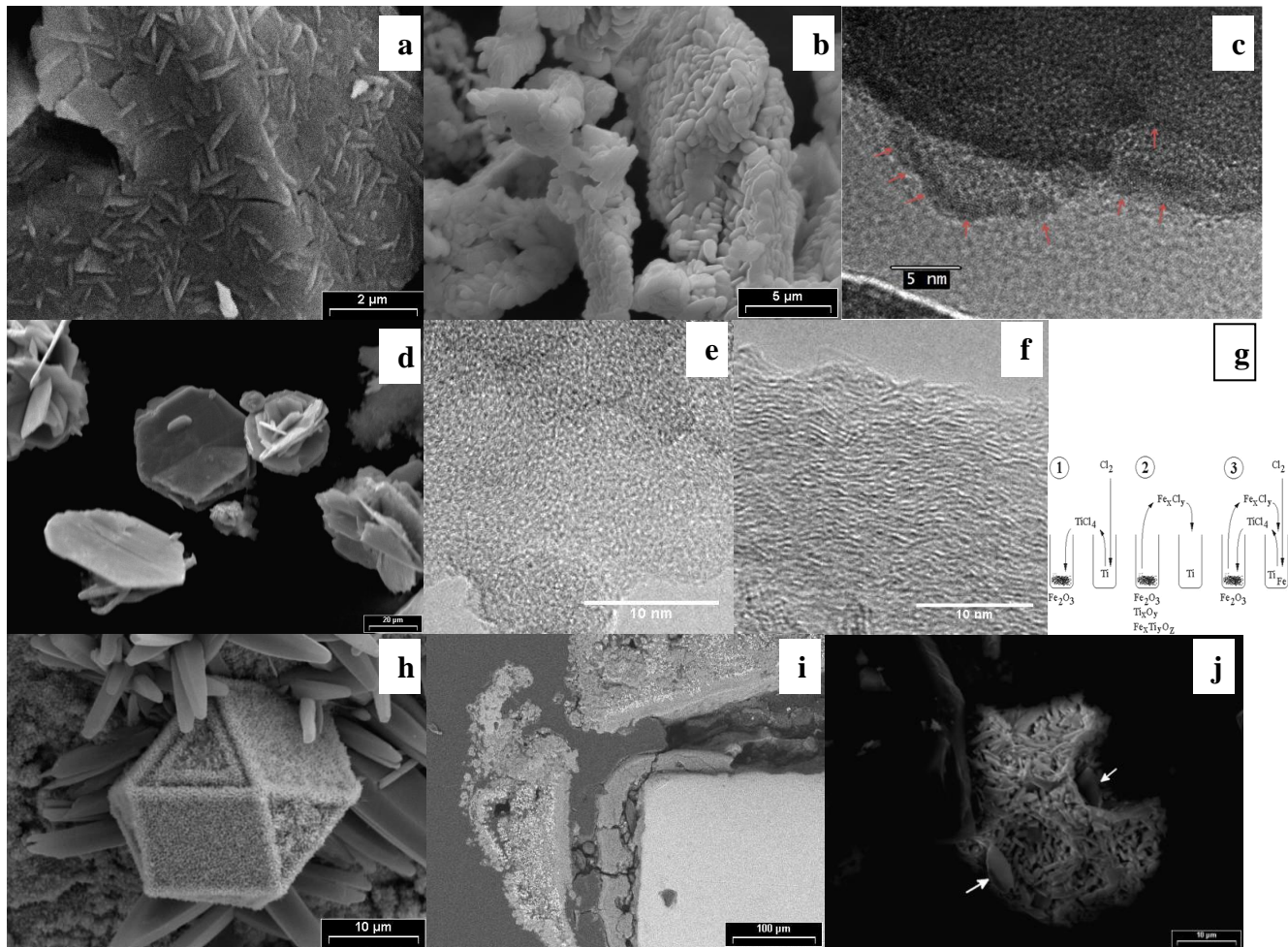


Figura 1: a)MEB: superficie de una partícula de  $Y_2O_3$  parcialmente reaccionada, b)MEB: Cristales de  $YOCl$ , c)MET: nano partículas de  $Ru_xO_yCl_z$ , d)MEB:  $RuCl_3$  formado por cloración de  $RuO_2$ , e)MET: Asphaltita inicial, f)MET: Char obtenido de la pirólisis, g)esquema del sistema de reacción  $Fe_2O_3-Ti-Cl_2$ , h)MEB: cristales de  $Fe_2O_3$  formados en fase gaseosa, i)MEB: imagen de electrones retrodifundidos de la placa de  $Ti$  y productos, j)MEB: ataque químico en partícula de  $MoO_3$  y carbón.