



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

**“MODELOS, SINTESIS Y
CARACTERIZACION DE
SOLIDOS POROSOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA EL

M. en I. JOSE G. SALMONES BLASQUEZ

MEXICO, D. F., OCTUBRE DE 1998

**“MODELOS, SINTESIS Y
CARACTERIZACION DE SOLIDOS
POROSOS”**

AGRADECIMIENTOS

Antes de manifestar mi agradecimiento para mis amigos quiero dedicar muy especialmente esta tesis a mi profesor y amigo el Dr. Vicente Mayagoitia Vásquez, quien con su presencia supo encausar a un grupo brillante, que formó primordialmente en la UAM-I, para posteriormente alcanzar nuevas fronteras en otros lugares tales como el IMP, UNAM, IPN, y en el extranjero solo por mencionar: Argentina, España, Inglaterra y Francia.

Agradezco muy particularmente al Dr. Fernando Rojas González, estimado maestro, excelso amigo, entusiasta director y apasionado visionario de las estructuras de sólidos porosos, por su paciencia, enseñanzas e interesantes discusiones que permitieron enriquecer notablemente el desarrollo de ésta tesis y muy particularmente por aceptar la dirección de la misma al fallecer el Dr. Mayagoitia. Agradezco al grupo de Fisicoquímica de Superficies de la UAM-Iztapalapa el cual me ha permitido entender y encontrar la respuesta apropiada a una serie de interrogantes, además de dispensarme su amistad y aprecio.

Igualmente agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo, en particular a la Subdirección de Transformación Industrial, por las facilidades concedidas para llevar a cabo esta propuesta doctoral que ahora culmina. Deseo agradecer a la Quim. Emma Garcia-Figueroa, al M. en C. Armando Vázquez Rodríguez, y al Ing. Víctor Hugo Lara, por sus atenciones y atinadas discusiones derivadas de las caracterizaciones efectuadas a estos materiales catalíticos.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, particularmente al Área de Energía, de la cual formo parte, dado que me permitió concederme una licencia sin salario para efectuar los estudios mencionados.

Al Sistema Nacional de Investigadores, institución que me ha otorgado el reconocimiento a través de los años para que en la medidas de mis posibilidades incida en el área de mi disciplina, particularmente en el campo de la catálisis.

A todos mis amigos, que de alguna manera me han apoyado, con efecto de no omitir nombres, me permitiré citarlos por instituciones en las que se encuentran, UNAM, IPN, UV, BUAP, UAZ, ITRM, etc.

Agradezco muy particularmente a los revisores y sinodales por su tiempo, dedicación e interesantes discusiones sostenidas; Dr. Gelacio Aguilar Armenta; de la BUAP, Dr. Antonio Campero Celis; de la UAM-I, Dr. Miguel Costas Basin; de la UNAM, Dr. Armando Domínguez Ortiz; de la UAM-I, Dr. José Luis Riccardo; de la Universidad Nacional de San Luis y Dr. Fernando Rojas González; de la UAM-I.

Finalmente y no por ello menos importante deseo manifestar mi agradecimiento a mi familia: Matilde, Marisol y José Luis por todos los momentos agradables que me han permitido compartir, por enseñarme y fomentarme los lazos de unión y respeto, por el sentimiento de amor que me han dispensado. En especial a ti esposa que me has permitido conocer la sal y la luz en nuestro matrimonio.

Mi agradecimiento a mis padres José Luis y Elena que me formaron y permitieron educarme a través de los años, gracias por su apoyo, paciencia, amor y respeto, ya que son guías permanentes con su ejemplo.

A mis hermanas y familiares que me han fomentado con su cariño con su atención y respeto a lo largo de toda mi vida.

CONTENIDO

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL	1
1.1.- Generalidades del método sol-gel	3
1.2 – Generalidades sobre alúminas	8
1.3.- Generalidades sobre el sistema ZrO_2-SiO_2	12
1.4.- Generalidades sobre el sistema $NiO-SiO_2$	14
CAPITULO 2. DESCRIPCION Y DETERMINACION DE LA TEXTURA DE REDES POROSAS POR ADSORCION FISICA DE VAPORES	17
2.1.- Clasificación de sólidos porosos	18
2.1.1 Morfología de sólidos porosos corpusculares	20
2.1.2 Modelo de capilares cilíndricos	23
2.1.3 El modelo globular	24
2.2.- Descripción de redes porosas	25
2.3.- Modelos de redes porosas utilizados con base a la descripción de los fenómenos capilares que ocurren dentro de ellos.	28
2.4.- Modelo de la red porosa. descripción dual de la topología de medios porosos.	31
2.5.- El papel de los meniscos en fenómenos capilares dentro de redes porosas.	38
2.6 Fundamentos de la caracterización textural de sólidos porosos a partir de datos de adsorción de vapores	43
2.6.1 Textura de medios porosos y aspectos importantes de su determinación por la adsorción de vapores	43
2.6.2 Análisis de la estructura porosa.	45

2.7 Diagramas de compleción de dominios	47
2.7.1 Caso de la curva límite ascendente	47
2.7.2 Ecuaciones generales para la condensación capilar	48
a) Tratamiento de los sitios	48
b) Tratamiento de los enlaces	49
2.7.2.1 Ecuaciones particulares y comportamientos típicos de acuerdo al tipo de estructura porosa.	50
Tratamientos generales para translape cero. Tipos I, II y III de estructuras porosas.	50
Tratamiento particular para translape uno. Tipo IV de estructuras porosas	52
2.7.3 Caso de la curva límite descendente	53
a) Tratamiento de los sitios	53
b) Tratamiento de los enlaces	54
2.7.4.1 Ecuaciones particulares y casos típicos de comportamiento	55
2.7.5 Curvas de barrido primario ascendentes	57
a) Tratamiento de los sitios	57
b) Tratamiento de los enlaces	58
2.7.6 Curvas de barrido primario descendentes	59
a) Tratamiento de los sitios	59
b) Tratamiento de los enlaces	59

CAPITULO 3. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ALUMINAS

3.1 Síntesis de alúminas	64
3.1.1. Síntesis a partir de aluminio metálico	65
3.2 Caracterización	67
3.2.1 Difracción de rayos X.	67
3.2.2 Adsorción de nitrógeno sobre alúminas.	68
3.2.3 Microscopía Electrónica	76

3.3 Conclusiones	85
------------------	----

CAPITULO 4. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DIOXIDO DE ZIRCONIO

4.1 Sistema ZrO_2SiO_2: Materiales y metodología experimental	87
a) Síntesis	88
b) Caracterización de sitios ácidos	89
4.2 Caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica	90
4.2.1 Difracción de rayos X	91
4.2.2 Termodesorción programada de amoníaco	91
4.2.3 Espectroscopía Infrarroja	92
4.2.4 Microscopía Electrónica	92
4.2.5 Adsorción física de nitrógeno.	92
4.2.6 Evaluación catalítica	93
4.2.7 Caracterización de la morfología	96
4.2.7.1 Difracción de rayos X	96
4.2.7.2 Caracterización FDR de las muestras	97
4.2.7.3 Dispersión Central de rayos X	99
4.2.7.4 Resultados de acidez mediante la adsorción de piridina	100
4.2.7.5 Termodesorción programada de amoníaco	102
4.2.7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión	104
4.4 Textura de muestras de Dioxido de Zirconio (ZrO_2) obtenidas mediante el procedimiento Sol-gel.	111
4.5 Conclusiones	126

CAPITULO 5. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS MIXTOS DE NIQUEL PREPARADOS SOBRE MATRIZ DE SiO_2 .

5.1 Experimental	128
a) Preparación del catalizador	128

b) Evaluación del catalizador	129
c) Adsorción física BET	129
d) Microscopía Electrónica de Transmisión MET	130
5.2. Resultados y Discusión	130
5.2.1 Difracción de rayos X	132
5.2.2 Difracción Central de rayos X	133
5.2.3 Caracterización FDR de las muestras	136
5.3 Conclusiones	149
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	
a).- Modelos	152
b).- Síntesis	154
c).- Caracterización	156
Anexo 1	

INDICE DE TABLAS

Tablas	Descripción	Páginas
2.1	Principales modelos de los materiales porosos según Karnaukov.	19
3.1	Condiciones de síntesis de alúminas con diferentes propiedades texturales.	66
4.1	Condiciones de síntesis de dióxido de zirconio en matriz de sílice con diferentes propiedades texturales.	88
4.2	Mediciones de la fuerza ácida del sistema dióxido de zirconio en matriz de sílice.	90
4.3	Efecto del contenido de ZrO_2 sobre la actividad catalítica de $Pt/(SO_4)-ZrO_2.SiO_2$.	94
5.1	Condiciones de síntesis de óxidos mixtos de níquel-sílice con diferentes propiedades texturales.	129
5.2	Características de los catalizadores preparados vía sol-gel.	132
5.3	Resultados obtenidos con difracción central de rayos X.	135

INDICE DE FIGURAS

Figuras	Descripción	Páginas
1.1	Esquema de la metodología empleada para identificar los efectos, sobre la estructura física y el comportamiento químico, de diversas variables de la síntesis sol-gel de catalizadores metálicos.	2
1.2	Diagrama esquemático del método sol-gel.	4
1.3	Formación de las diferentes fases de alúminas.	9
2.1	Clasificación de los sistemas coloidales según Heller.	22
2.2	Clasificación de las estructuras porosas con base a la posición relativa de las distribuciones de tamaños de sitios y de enlaces.	37
2.3	Configuraciones adoptadas por los meniscos durante la condensación capilar en diversos tipos de uniones de los enlaces.	42
3.1	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de alúminas sintetizadas 1, 5 y 9, indicando la cristalinidad de las fases presentes (δ y θ), obtenidas a $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.	68
3.2	Ciclos de histéresis de alúminas sintetizadas por sol-gel.	69
3.3	Isoterma de adsorción de muestra 4 a 76 K mostrando una escala amplificada con respecto a la Figura 3.2.	73
3.4	Estructura tipo V correspondiente a la muestra 4. Las distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O) de los datos ABC, (■), de los datos DBC.	73
3.5	Isoterma de adsorción de muestra 8 a 76 K mostrando una escala amplificada con respecto a la Figura 3.2.	74
3.6	Estructura tipo V correspondiente a la muestra 8. Las	74

distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O) de los datos ABC, (□), de los datos DBC.

3.7	Estructura tipo II correspondiente a la muestra 3. Las distribuciones estimadas (O) de los datos ABC, (■), de los datos DBC, se muestran en el texto.	75
3.8	Imagen de MET obtenida para la muestra 1 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549 °C, a 200,000 aumentos.	77
3.9	Imagen de MET obtenida para la muestra 2 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000 aumentos.	77
3.10	Imagen de MET obtenida de la muestra 3 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 900 °C, a 400,000 aumentos.	78
3.11	Imagen de MET obtenida para la muestra 5 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549 °C, a 400,000 aumentos.	79
3.12	Imagen de MET obtenida para la muestra 6 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000 aumentos.	80
3.13	Imagen de MET obtenida para la muestra 7 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 900 °C, a 400,000x.	80
3.14	Imagen de MET obtenida para la muestra 8 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 1075 °C, a 400,000 aumentos.	81
3.15	Imagen de MET obtenida para la muestra 9 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549 °C, a 400,000 aumentos.	83
3.16	Imagen de MET obtenida para la muestra 10 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000 aumentos.	83
3.17	Imagen de MET obtenida para la muestra 11 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 900 °C, a 400,000 aumentos.	84
3.18	Imagen de MET obtenida para la muestra 12 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 1075 °C, a 400,000 aumentos.	84
4.1	Desactivación del catalizador sulfatado en la reacción de hidroisomerización de n-pentano.	95

4.2	Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas, indicando la cristalinidad de las fases presentes obtenidas a 550 °C	96
4.3	Espectros FDR de las muestras de dióxido de zirconio sílice.	98
4.4	Espectro para las muestras ZrO ₂ -SiO ₂ , obtenidos por DCRX.	99
4.5	Espectros FTIR de piridina adsorbida en óxidos mixtos sulfatados con un contenido de 10 % peso de dióxido de zirconio y sílice desgasificados a diferentes temperaturas de desorción.	101
4.6	Determinaciones desorción térmica programada TPD de soportes de óxidos mixtos sulfatados de dióxido de zirconio sílice con y sin Pt.	103
4.7	Imagen de MET obtenida de la muestra 5%ZrO ₂ -95%SiO ₂ , 400° C, 400000 aumentos.	105
4.8	Imagen de MET obtenida de la muestra 10%ZrO ₂ -90%SiO ₂ , 400° C, 400000 aumentos.	106
4.9	Imagen de MET obtenida de la muestra 15%ZrO ₂ -85%SiO ₂ , 400° C, 400000 aumentos.	107
4.10	Imagen de MET obtenida de la muestra 20%ZrO ₂ -80%SiO ₂ , 400° C, 400000 aumentos.	108
4.11	Imagen de MET obtenida de la muestra 25%ZrO ₂ -75%SiO ₂ , 400° C, 400000 aumentos.	109
4.12	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 5%ZrO ₂ -95%SiO ₂ .	113
4.13	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 10%ZrO ₂ -90%SiO ₂ .	114

4.14	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 15%ZrO ₂ -85%SiO ₂ .	115
4.15	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 25%ZrO ₂ -75%SiO ₂ .	116
4.16	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 50%ZrO ₂ -50%SiO ₂ .	117
4.17	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por óxido de sílice pura.	118
4.18	Funciones de distribución determinadas en volumen y número para la muestra 5%ZrO ₂ -95%SiO ₂ .	121
4.19	Funciones de distribución determinadas en volumen y número para para la muestra 10%ZrO ₂ -90%SiO ₂ .	122
4.20	Funciones de distribución determinadas en volumen y número para la muestra 15%ZrO ₂ -85%SiO ₂ .	123
4.21	Funciones de distribución determinadas en volumen y número para la muestra 25%ZrO ₂ -75%SiO ₂ .	124
4.22	Funciones de distribución determinadas en volumen y número para la muestra 50%ZrO ₂ -50%SiO ₂ .	125
5.1	Conversión de n-Hexano sobre prototipos NiO-SiO ₂ .	131
5.2	Patrones de difracción de rayos X de las muestras de níquel sintetizadas. Cristalinidad de las fase presente a 400 °C.	133
5.3	Determinación del tamaño de cristal con DRX de muestras de NiO-SiO ₂ obtenidos mediante SOL-GEL.	134
5.4	Espectros FDR de los prototipos níquel sílice.	137
5.5	Microfotografía de transmisión de Ni-SiO ₂ composición 5% NiO-	139

95%SiO₂.

5.6	Microfotografía de transmisión de Ni-SiO ₂ composición 10% NiO-90%SiO ₂ .	140
5.7	Microfotografía de transmisión de Ni-SiO ₂ composición 20% NiO-80%SiO ₂ .	141
5.8	Microfotografía de transmisión de Ni-SiO ₂ composición 40% NiO-60%SiO ₂ .	142
5.9	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por 5% NiO-95%SiO ₂ .	144
5.10	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por 10% NiO-90%SiO ₂ .	145
5.11	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por 20% NiO-80%SiO ₂ .	146
5.12	Isoterma de adsorción para la muestra constituida por 40% NiO-60%SiO ₂ .	147
5.13	Funciones de distribución en volumen, F _V , y número, F _N , para la muestra 40% NiO-SiO ₂ .	148

LISTA DE SIMBOLOS

A	Letras Latinas	Páginas
MET	Microscopía electrónica de transmisión.	2
DRX	Difracción de rayos X.	2
DCRX	Difracción central de rayos X.	2
SAXS	Difracción central de rayos X a ángulos pequeños.	2
FTIR	Análisis espectroscópico Infra-Rojo por Transformada de Fourier.	13
TPD	Desorción térmica programada.	14
BET	Adsorción física.	14
R	Radio de poros.	18
N	Número de contactos entre primeros vecinos.	24
D	Diámetro de glóbulo.	24
C	Conectividad.- número de enlaces que conectan a la cavidad.	24
S	Número de sitios.	26
B	Número de enlaces.	26
B&S	Modelo de sitios y de enlaces.	26
C _s	Conectividad de sitios.	31
C _B	Conectividad de enlaces.	26
R	Tamaño o radio sitios considerado como esfera hueca; mientras que para enlaces, idealizados como cilindros huecos abiertos en ambos extremos, R es el radio del cilindro.	31

$F_S(R)$ y $F_B(R)$	$F_S(R)$ y $F_B(R)$ Son las funciones de densidad de probabilidad de distribución de tamaños de sitios y enlaces, respectivamente, establecidas de manera normalizada sobre una base de número de elementos.	32
$S(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R .	33
$B(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R .	33
P_V / P_0	Presión relativa.	39
R_g	Constante de los gases.	39
T	Temperatura absoluta.	39
σ	Tensión superficial.	39
V_L	Volumen molar del adsorbato.	39
ABC	Curva límite ascendente.	44
DBC	Curva límite descendente.	43
$V_S(R)$	Volumen de un sitio de tamaño R .	45
$V_B(R)$	Volumen de un enlace de tamaño R .	45
$A_S(R)$ y $A_B(R)$	Áreas correspondientes a los sitios y enlaces.	46
N_S y N_B	Números totales de sitios y enlaces.	46
V^p y V^s	Volúmenes totales de poros y del sólido.	46
I	Probabilidad, de que un enlace lleno con condensado capilar esté unido a un sitio de tamaño R_S , ecuación 2.13	48
J	Probabilidad, de que un enlace dado R_B , haya sido o esté siendo invadido con condensado a partir de un sitio de	50

tamaño $R_S \leq R_C$.

BJH	Método de Brunauer Joyner y Halenda.	71
BET	Método de Brunauer Emmett y Halenda.	84
FDR	Función de distribución radial.	97
$F_V \textcircled{R}$	Funciones de distribución en número de sitios y enlaces.	121
$F_N \textcircled{R}$	Funciones de distribución en volúmenes totales de sitios y de enlaces.	121

B	Letras Griegas	Páginas
$\alpha\beta$	Interfase entre dos fluidos.	27
$F(R_S \cap R_B)$	Densidad de probabilidad.	33
ϕ	Función de correlación entre el tamaño de un sitio y el tamaño de un enlace vecino.	33
θ_V	Grado de llenado con líquido del espacio hueco en volumen..	45
$\theta_S(R)$ y $\theta_B(R)$.	Grados de llenado de sitios y enlaces de tamaño R.	45
ε	Porosidad del sólido.	46
$\theta_S(R) F_S(R) dR$	Fracción de elementos llenos de ese tamaño, para sitios.	45

$\theta_B(R) F_B(R) dR$	Fracción de elementos llenos de ese tamaño, para enlaces.	45
$\theta_S(R)$.	Grados de llenado de sitios para curvas de barrido de tamaño R_C y R_C^*	57
$\theta_B(R)$.	Grados de llenado de sitios para curvas de barrido de tamaño R_C y R_C^*	58

Objetivo:

Aplicación de los métodos estadísticos a la descripción de las redes porosas y al estudio de los procesos que se realizan en tales sistemas, tales como: adsorción, difusión y actividad catalítica. Adicionalmente aportar conocimiento sobre el efecto del método de preparación sol-gel del soporte y de los catalizadores de Zirconia-silice, níquel-silice, y alúminas.

CAPITULO 1. INTRODUCCION GENERAL

La ciencia de los materiales es una de las primeras desarrolladas por la humanidad. Sin embargo, su evolución ha sido lenta al limitar su tecnología al proceso de fabricación de óxidos metálicos mediante la compactación de polvos a elevada temperatura (síntesis física). En efecto, tradicionalmente los cerámicos se han obtenido a partir de polvos finos de origen natural o sintético, los cuales son compactados a altas temperaturas para obtener sustancias amorfas, como en el caso de los vidrios¹.

Sin embargo, existen materiales cerámicos cuya utilidad demanda un elevado control morfológico, por ejemplo los materiales usados en catálisis, en los que se incorpora la reactividad química de los compuestos metálicos desde el momento mismo de su síntesis. Nuestro trabajo se sitúa en este contexto, en la parte de la síntesis de los sistemas de alúminas, dióxido de zirconio-sílice y óxido de níquel-sílice por el método sol-gel. Las consecuencias de diversas variables fueron analizadas con diferentes técnicas experimentales, en la figura 1 se resume la metodología empleada para identificar los efectos de temperatura, pH y reactivos, sobre las características físicas y químicas de los compuestos metálicos.

Esta tesis está dividida en seis capítulos; en el primero se desarrollan los conceptos esenciales para comprender el escenario y la necesidad de nuestro trabajo; en los capítulos 3, 4 y 5 se detallan respectivamente, tanto la síntesis como la caracterización química y física de las alúminas, del sistema ZrO_2-SiO_2 y del sistema $NiO-SiO_2$. En la caracterización física, se ha realizado un esfuerzo especial por interpretar la textura de los sólidos a partir de los datos generados por la adsorción isotérmica de nitrógeno, este estudio es presentado en detalle

en el capítulo 2. Finalmente en el capítulo 6, se presentan las conclusiones y perspectivas de esta tesis, notablemente en este trabajo se muestra que empleando el método de preparación sol-gel es posible controlar en cierta medida las propiedades superficiales y estructurales de los sólidos sintetizados.

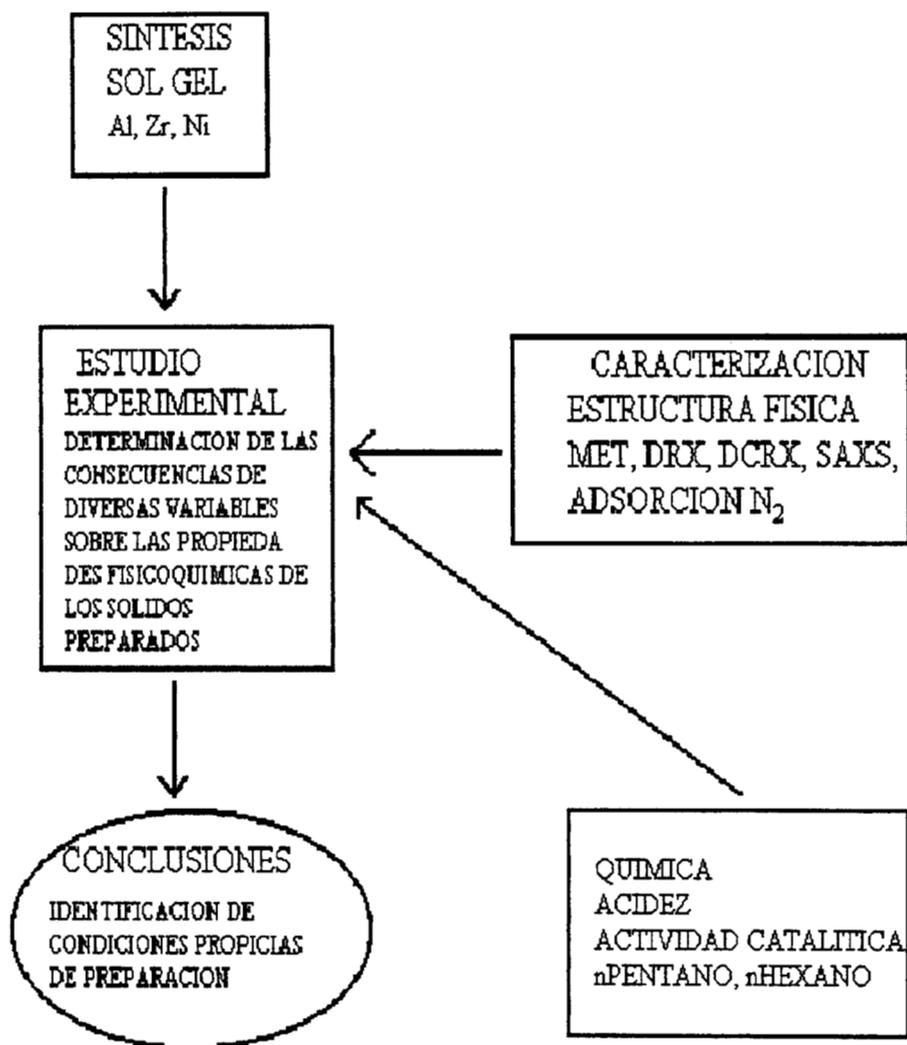


Figura 1.1.- Esquema de la metodología empleada para identificar los efectos, sobre la estructura física y el comportamiento químico, de diversas variables que intervienen en la síntesis sol-gel de catalizadores metálicos.

1.1.- Generalidades del método sol-gel

Un estudio bibliográfico extenso y detallado sobre el método sol-gel puede encontrarse en los libros de Zelinski et al¹ y en Brinker y Scherer², aquí se citarán solamente los elementos necesarios para la presentación de nuestro trabajo.

De modo general los óxidos metálicos, también llamados cerámicos, siguen un procesamiento convencional o químico para su obtención. El primero, llamado *síntesis física*, se refiere al procedimiento mediante el cual los cerámicos tradicionales son obtenidos a partir de la consolidación de sus componentes en forma de polvos, ya sea por aumento de presión o elevación de temperatura.

El segundo, la *síntesis química*, se refiere a la gelación o a la precipitación de una suspensión coloidal (para definiciones ver anexo 1). La precipitación se refiere al proceso en el cual la fase líquida de una suspensión estable de partículas, con una distribución de diámetros entre 1 y 100 nm, es evaporada para producir aglomerados o vidrios de mala calidad (Brinker y Scherer²). Por su parte la gelación constituye el propósito de este trabajo y será analizada enseguida con el nombre genérico de sol-gel. El método sol-gel consiste en una reacción de hidrólisis y otra de condensación a partir de alcóxidos. Desde un punto de vista experimental, la síntesis se divide en: (1) preparación del gel y, (2) postgelación o secado y calcinación. La primera de estas etapas se inicia con la preparación de los alcóxidos metálicos. La síntesis de los alcóxidos parte de las sales metálicas y del respectivo disolvente, éstos se hacen reaccionar con agua para producir el gel según se representa en la Figura 1.2.

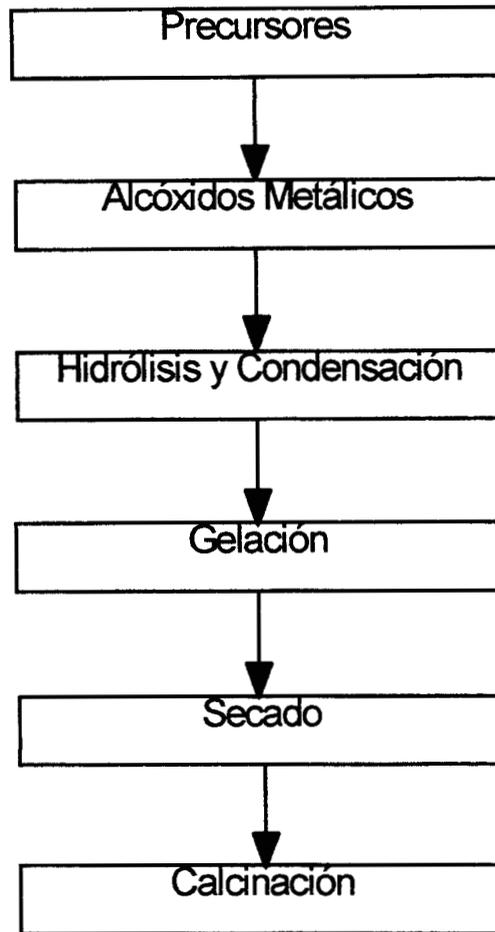


Figura 1.2.- Diagrama esquemático del método sol-gel.

Por ejemplo, los precursores comunes para óxidos de aluminio incluyen sales inorgánicas como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y compuestos orgánicos como $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Los alcóxidos de metal son precursores populares porque reaccionan rápidamente con agua. La reacción se llama hidrólisis porque un ión hidroxilo se liga a un átomo metálico o no metálico; en el caso particular de silicio la reacción se escribe:



R representa a un protón o cualquier otro ligando y **ROH** un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (todos los ligandos **OR** son reemplazados por grupos **OH**):

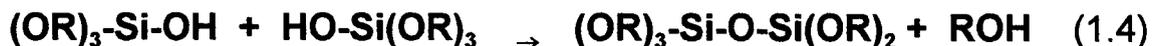


o detenerse mientras el metal se hidroliza parcialmente, i.e. $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$.

La condensación es la unión de dos moléculas parcialmente hidrolizadas. Para el caso particular de los compuestos de silicio la reacción de condensación se escribe:



o bien como:



Por definición la condensación libera una molécula pequeña, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar (polimerización) hasta construir moléculas de elevada masa molecular. La polimerización del alcóxido de silicio puede conducir ya sea a estructuras poliméricas muy ramificadas (ya que el monómero totalmente hidrolizado es tetrafuncional), o por otra parte (bajo ciertas condiciones) menos de cuatro ligandos pueden condensar para producir

cadena polimérica poco ramificadas (por ejemplo, a bajas concentraciones de H₂O).

Las reacciones involucradas en el método sol-gel pueden ser catalizadas por ácidos o por bases y tienen lugar de manera simultánea (Tanabe³). Por ello, variables experimentales como el pH, la naturaleza de los precursores, la temperatura de reacción, el tipo de disolvente, cantidad de agua, etc., afectan las características del producto de manera no lineal.

La segunda etapa (postgelación), tiene lugar después de que la gelación ha ocurrido, y contempla los fenómenos acaecidos durante el secado y calcinado del hidróxido: la evaporación del agua y del disolvente, así como la eliminación de residuos orgánicos, esta última es responsable de cambios tanto estructurales como microestructurales^{4,5}.

Durante el secado el gel se transforma en un sólido poroso llamado xerogel, simultáneamente ocurre una contracción considerable de la estructura que tiene como consecuencia el aumento de la resistencia mecánica del sistema. Finalmente el xerogel será calcinado a temperaturas de 200 hasta 900 °C para formar la cerámica.

Esta nueva ruta de preparación de cerámicas ha permitido la obtención de materiales con propiedades únicas, como la producción de monolitos de sílice de baja densidad y la fabricación de piezas monolíticas de alúmina⁶. Las principales ventajas técnicas del método son:

- 1). Obtención de materiales con un elevado control de morfología microscópica y molecular.

- 2). Síntesis a temperaturas menores de las requeridas en los procesos de estado sólido.
- 3). Posibilidad de incorporar diferentes metales en la superficie y red de los compuestos.

Por otra parte, McKensie^{7, 8} discute las ventajas y las desventajas económicas relacionadas con el método sol-gel.

Abordemos ahora las reacciones factibles de ser efectuadas y catalizadas sobre óxidos alcalinotérreos, ellas son (McKensie⁷):

- Isomerización del doble enlace: olefinas, alcanos, alquenos,
- Compuestos insaturados con heteroaniones.
- Hidrogenación, aminación, adición de aldol.
- Descomposición: alcoholes, aminas. alcanos halogenados.
- Alquilación: fenoles, anilina.
- Esterificación: aldehidos.
- Intercambio: olefinas-D₂, - H₂.

Todas estas reacciones se inician por la substracción de un H⁺ de los reactantes para formar intermediarios aniónicos. Los iones O²⁻ de la superficie substraen un H⁺ y los cationes del metal estabilizan a los intermediarios aniónicos. La isomerización de n-hexano sobre óxidos alcalinotérreos se ha estudiado extensamente, Burch et al⁶ y Ebitani et al⁹ reportan que la actividad y la selectividad en la isomerización son función de la temperatura de pretratamiento.

Dentro de los mecanismos que justifican la generación de acidez en los óxidos metálicos, Tanabe et al³ han propuesto que la generación de la acidez es

causada por un exceso de carga (negativa o positiva) en la estructura del óxido. La estructura modelo se esboza de acuerdo a los siguientes postulados:

1. Los números de coordinación de un elemento electropositivo de un óxido metálico y el de un segundo óxido metálico se mantienen aún cuando se mezclen.
2. El número de coordinación de un elemento electronegativo (oxígeno) o del componente principal del óxido se mantiene para todos los oxígenos en el óxido binario.

La hipótesis es aplicable a óxidos binarios mezclados químicamente y no aplica a mezclas mecánicas. Con respecto a la fuerza ácida de los óxidos binarios, las fuerzas ácidas más grandes se logran al aumentar las electronegatividades de los cationes ¹⁰.

1.2.- GENERALIDADES SOBRE ALUMINAS.

En los métodos tradicionales de preparación, la alúmina es obtenida por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{3+} , seguido de filtrado, lavado y secado a diversas temperaturas. El producto obtenido⁴ Al_2O_3 durante el secado y activación pasa a través de diversos estados de deshidratación correspondientes a las fases: bayerita y gibbsita o boehmita, de particular interés cada una de ellas (Figura 1.3).

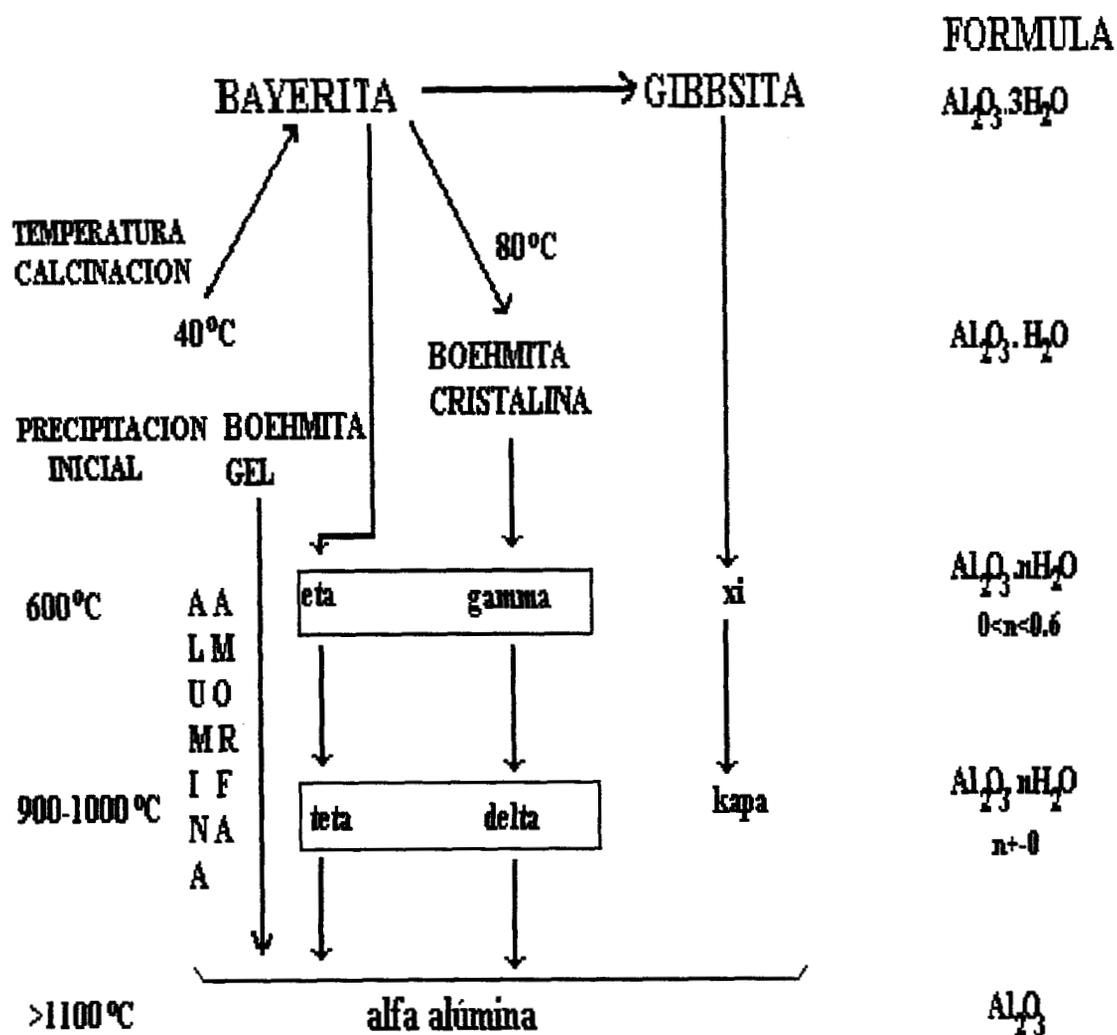
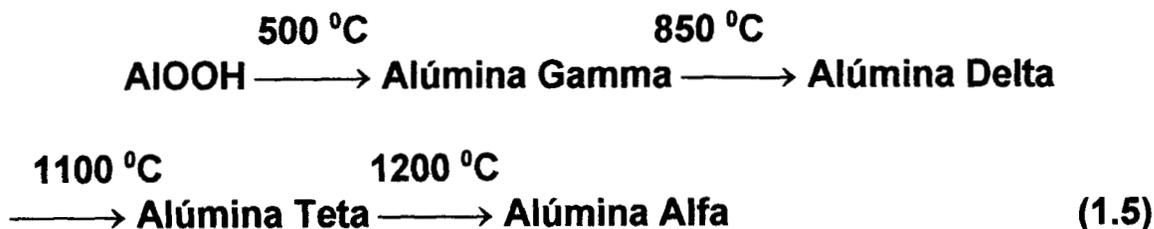


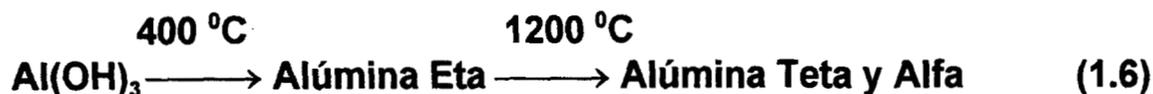
Figura 1.3.- Formación de las diferentes fases de alúminas.

De manera general la evolución estructural en los sistemas cristalinos esta asociada con la deshidratación⁵. El método de deshidratación mayormente estudiado es el desarrollado por Yoldas^{11, 12, 13}. Mediante este método los xerogeles, transparentes y típicamente compuestos de boehmita o pseudoboehmita (una boehmita bien cristalizada contiene 1.7 H₂O/Al) son

calentados, produciéndose una serie de transiciones de fases cristalinas hasta finalmente obtener la alúmina alfa. Una secuencia típica determinada por rayos X es la siguiente^{14, 15}:



Antes del secado, los geles de pseudoboehmita obtenidos a temperatura ambiente, se identifican con bayerita bien cristalizada, $\text{Al}(\text{OH})_3$. La secuencia típica de bayerita a alúmina alfa es según Gates⁴:



Diversas investigaciones sobre los cambios estructurales y morfológicos que acompañan a estas transformaciones por técnicas de MET^{16, 17} y DRX^{14, 15}, han mostrado que los geles de boehmita están compuestos de fibras o cristales parecidos a agujas, de tamaños comprendidos entre 5-10 nm por 50-100 nm, que muestran una orientación preferencial cuando los geles se transforman en estructuras de placas paralelas¹¹. En contraste se sabe que los geles de bayerita están compuestos por cristales grandes del orden de 250 nm.

Las áreas superficiales y las formas porosas de diversas boehmitas y geles de bayerita han sido estudiadas y reportadas por Yoldas¹³. Yoldas^{11,12} ha mostrado que el área superficial de los geles de boehmita son función de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ fijada durante el procedimiento de síntesis, así como también ha

publicado que ha obtenido una boehmita de baja densidad 2.2 g/cm^3 obtenida a partir de isobutanol, netamente inferior a la densidad de 3.014 g/cm^3 asociada a la boehmita cristalina; esto significa que la fase boehmita preparada por Yoldas¹³ contiene 27% de volumen poroso no accesible a la molécula de isobutanol.

En la boehmita los oxígenos están arreglados en una configuración octahédrica alrededor del aluminio y están organizados en capas paralelas unidas por enlaces de hidrógeno, cada capa de octahedros comprende dos subcapas.

Pierre y Uhlmam¹⁸ han mostrado a partir de los patrones de DRX que los geles de boehmita peptizada sintetizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ son esencialmente idénticos para $2\theta < 10$ grados. A este tipo de geles se les ha llamado superamorfo, éstos presentan cuando se dan fallas de empaquetamiento, que conducen a capas donde se intercala agua en la estructura.

Por otra parte el calentamiento a temperatura entre 50 y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹² de geles de boehmita produce una pérdida de masa sustancial, asociada con una pérdida de agua estructural e intercalada, la cual gradualmente se transforma en alúmina gamma; esta transformación topotáctica es acompañada por una transformación interna de protones y grupos hidróxilo entre capas de boehmita que remueven los oxígenos causando un colapso, para posteriormente rearreglarse los oxígenos en fases cúbicas cerradas¹⁴.

La formación de una alúmina porosa transparente sintetizada a partir del alcóxido de aluminio, ha sido reportada por Yoldas¹³. Durante el proceso de síntesis, el material es hidrolizado y el hidróxido resultante es peptizado creando un sol claro, luego el sol es gelado y pirolizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con la finalidad de obtener el óxido de aluminio.

Por otro lado, sistemas como el de trietóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ e isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, han sido usados para preparar geles de alúmina pura^{12, 13}. Estos geles son considerados amorfos y están compuestos de pequeñas partículas esféricas, las cuales están químicamente asociadas con el agua. La deshidratación de tales geles usualmente produce alúminas amorfas, caracterizados por tamaños de partículas pequeñas y grandes áreas superficiales.

El alcóxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OR})_3$, es rápidamente hidrolizado produciendo mono o trihidróxido de aluminio. Solamente los monohidróxidos formados pueden peptizarse y conducir a la formación de un sol claro; el cual bajo estas condiciones de pirolizado genera monolitos de alúmina.

En el capítulo 3 se presentan la síntesis y caracterización de una serie de alúminas preparadas por el método sol-gel, las cuales han sido estudiadas por MET, DRX y Adsorción.

1.3 GENERALIDADES SOBRE EL SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Dentro de los compuestos sólidos de mayor aplicación tecnológica destacan los materiales ácidos utilizados como soportes y catalizadores en una gran variedad de procesos, particularmente aquellos utilizados en la industria del petróleo. Un ejemplo importante lo constituyen los materiales zeolíticos y en general los aluminosilicatos y otros óxidos heterometálicos cuyos precursores contribuyen de manera significativa en las propiedades de acidez de los óxidos mixtos resultantes, tal y como es el caso de materiales con acidez igual o mayor a la correspondiente al 100% de H_2SO_4 . A este último tipo de compuestos se les conoce como sólidos superácidos y su obtención se constituye en un rico campo de investigación debido

a que además de ser de gran utilidad como catalizadores en reacciones de isomerización, deshidratación, cracking,... etc., son materiales que se espera sustituyan competitivamente, en catálisis heterogénea, a los ácidos fuertes que se utilizan en procesos de catálisis homogénea tan importantes como el que se requiere para la obtención de gasolinas ecológicas o de alquilación¹⁹.

La sustitución de ácidos en fase líquida por sólidos superácidos, tiene como principal ventaja evitar todos aquellos problemas de contaminación que se originan al utilizar ácidos altamente corrosivos y generadores de gases tóxicos como el fluorhídrico y sulfúrico²⁰.

El procedimiento de síntesis química sol-gel ha merecido especial atención debido a sus ventajas inherentes tales como la obtención de productos con un elevado control morfológico atómico/molecular, elevada superficie y pureza²¹. Así, aún cuando han sido reportadas en la literatura diferentes metodologías de síntesis de sólidos superácidos, tales como la mezcla de sales de haluros metálicos, la intercalación de metales en grafito, el uso de resinas y el uso de síntesis física de óxidos metálicos sulfatados-soportados²¹, en el procedimiento de obtención de sólidos superácidos a partir de alcóxidos, las condiciones óptimas de hidrólisis, condensación y sulfatación (en el caso de óxidos metálicos soportados sulfatados), aún no han sido establecidas.

En el capítulo 4 se presenta un estudio experimental de la influencia del método de sulfatación en la síntesis sol-gel de $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2)$ con acidez controlada. Se muestran también las características fisicoquímicas de estos materiales, las cuales fueron determinadas: 1) utilizando indicadores tipo Hammet para obtener información sobre la magnitud en la fuerza ácida, 2) a partir del estudio de la adsorción/desorción de piridina (a diferentes temperaturas) mediante el análisis espectroscópico Infra-Rojo por Transformada de Fourier (FTIR) para el análisis de

la naturaleza de los sitios ácidos y 3) estudio de la distribución de sitios ácidos realizado mediante la desorción térmica programada (TPD) usando hidrógeno.

1.4 GENERALIDADES SOBRE EL SISTEMA NiO-SiO₂.

Se sabe que un óxido metálico sulfatado conduce a la formación de materiales con elevada área superficial y alta acidez cuando se compara con aquellos óxidos sin sulfatar²¹. Ambos factores acidez y superficie hacen que estos materiales sean muy activos en catálisis, cuando se les usa en reacciones que son o pueden ser catalizadas por ácidos. Sohn y Jang²² han estudiado el sistema ZrO₂-SiO₂ sulfatado o sin sulfatar en la reacción de deshidratación de 2-propanol y la desalquilación de cumeno. Para ambos casos ellos encuentran una alta actividad que asocian con la sulfatación de las muestras. Recientemente se ha reportado que la adición de un metal tal como Pt, Rh, o Ni a la zirconia sulfatada eleva la actividad²², así, también se inhibe la desactivación cuando se usa hidrógeno²³.

En este sentido, incursionamos en la síntesis sol-gel de prototipos de base níquel sílice, los cuales han sido sulfatados *in situ* intentando variar el grado de acidez, y así modificar sustancialmente la distribución de productos en la reacción de aromatización de n-hexano.

En el capítulo 5 se describe: en 5.1 el procesamiento sol-gel para el sistema ZrO₂-SiO₂, en 5.2 se describen los óxidos metálicos de Ni preparados sobre una matriz de SiO₂ y la metodología experimental del sistema ZrO₂-SiO₂, en 5.2.1 se describe la parte experimental, a partir de la preparación, evaluación del catalizador y adsorción física BET y microscopía electrónica de transmisión MET. En la sección 5.3 se muestran los resultados de difracción de rayos X,

estudios de dispersión central de rayos X (DCRX) en 5.3.2, en la sección 5.3.3. La caracterización FDR de las muestras, finalmente se presentan algunas de las estructuras obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y en 5.4 unas conclusiones generales sobre los prototipos sintetizados.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones generales sobre a).- los modelos, b).- sobre la síntesis de los materiales y c).- sobre la caracterización de los mismos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Zelinski, B. J. J., Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R., *Materials Research Symposium Proceedings, Volumen 180 Pittsburgh, Pennsylvania, 1990.*
- 2.- Brinker, C. J., Scherer. G. W., *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, ed. Academic Press, San Diego, California, 1990.
- 3.- Tanabe, K., Misno, M., Ono, Y. y Hatorri, H., en *New Solid Acid and Bases* ed. Delmon, B., y Yates, J. T., *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 51, (Elsevier Holland), 1989.
- 4.- Gates, B. C. *Chemistry of Catalytic Processing*, ed. Mc- Graw Hill, 249 251, 1979.
- 5.- Dynys, F. W., Ljungberg, M., Halloran, J. W., en *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark y Ulrich, D. R. (Elsevier North Holland, New York), pp. 321-336, 1984.
- 6.- Burch, R., Garcia, L.C., *J. Catal.*, 76, 20 (1982).
- 7.- Mc-Kensie, J. D., *Journal of Non-Cryst. Solids* 1982, 41, 1 (1982).
- 8.- Mc-Kensie, J.D., *Ultrasonic Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley New York, p. 15, 1984.

- 9.- Ebitani, K., Onishi, J. Y Hattori, H., J. Catal., 130, 257 (1991).
- 10.- Arata, K., Solid Superacids, en Advances in Catalysis, 37. 165-211
Academic Press, New York. 1990.
- 11.- Yoldas, B. E., Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 479 (1980).
- 12.- Yoldas, B. E., Am. Ceram. Soc. Bull. 54, pag. 286-288 (1975).
- 13.- Yoldas, B. E., J. Mater. Sci. 10, pag. 1856-1860 (1975).
- 14.- Dwivedi, R. K., Gowda, G., J. Mat. Sci. Lett., 4, pag. 331-334 (1985).
- 15.- Saraswati, V, Rao G. V. N., Rao, G. V. R., J. Mater. Sci., 22, 2529
2534 (1987).
- 16.- Hattori, H. New Aspects of spillover effect in Catalysis. ed.
(Elsevier Science Publ. B. V) 69-76, 1983.
- 17.- Clinton, J.D., Biological Technique for Transmission and Scanning Electron
Microscopy, . Ladd Research Industries, Inc. 1980.
- 18.- Pierre, A.C., Uhlmann D. R., en Better Ceramics Through Chemistry,
eds. C. J. Brinker, D. E. Clark y Urich, D. R. (Elsevier North Holland, New
York), pag. 119-124(1984).
- 19.- Leach, B. E., Applied Industrial Catalysis, 3, (Academic Press, New
York) 1984.
- 20.- Tanabe, K., en "Solid Acid and Bases, (Academic Press, New York)
1987.
- 21.- Hashimoto, K., Masuda, T., Motoyama, H., Yajkushiji, H. y Ono, M.,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 243-250, 1986.
- 22.- Sohn, J. R., Jang, H. J., J. Mol. Catal. 64, pag. 349 (1991).
- 23.- Ebitani, K. Salama, T., Hattori, H., React. Kinet. Catal. Lett., 46, pag.
331 (1991).

CAPITULO 2

DESCRIPCION Y DETERMINACION DE LA TEXTURA DE REDES POROSAS POR ADSORCION FISICA DE VAPORES

En forma tradicional los datos provenientes del estudio de un fenómeno capilar (competición entre dos o más fluidos por la ocupación del espacio poroso) son utilizados para caracterizar la textura (propiedades que describen la estructura) de un sólido poroso. Es oportuno remarcar, que los tratamientos de los datos comúnmente empleados para interpretar la información experimental recabada, no consideran de manera explícita la morfología del espacio poroso. Ello representa una seria limitación y las interpretaciones así realizadas deben tomarse con reserva. Un tratamiento correcto de los datos experimentales, debe considerar de manera explícita la morfología del espacio poroso. Así, si un sólido corresponde a un empaquetamiento de glóbulos o a un conjunto de placas paralelas, el tratamiento de los datos experimentales, provenientes de algún proceso capilar, debe ser diferente si se quiere obtener información fiable sobre la textura de cada sólido. Por otra parte, la simulación numérica de procesos capilares ha traído consigo la necesidad de modelar adecuadamente el conjunto de condiciones de frontera que representan matemáticamente la red porosa durante la evolución de un proceso capilar.

En este capítulo se tratarán los siguientes temas: (i) clasificación, modelado y consideración adecuada de la morfología de un sólido poroso, (ii) descripción de redes porosas realizadas por autores anteriores, y (iii) utilización de un modelo realista para interpretar la fenomenología de un proceso capilar, particularmente la condensación y la evaporación capilar, dentro de un sólido poroso. Para obtener resultados cuantitativos sobre los parámetros relacionados con la textura de un sólido poroso, se trabajará primordialmente con las curvas

límites del ciclo de histéresis y de manera preliminar con los procesos de barrido primario ascendentes y descendentes de las isothermas de adsorción.

2.1.- CLASIFICACION DE SOLIDOS POROSOS.

Dubinin¹ clasificó a los poros en macroporos, mesoporos y microporos. Los *macroporos* tienen un tamaño r , (radio inscrito), siendo $r > 50$ nm; los *mesoporos* se caracterizan por presentar tamaños entre 2 nm y 50 nm y los *microporos* se caracterizan por $r < 2$ nm. La IUPAC ha homologado oficialmente esta clasificación.

De acuerdo a la clasificación de Kiselev², los sólidos porosos pueden ser *corpúsculares* o *esponjosos*. Cuando los poros corresponden a los intersticios entre partículas sólidas, se denominan corpúsculares. En tales estructuras la forma del poro depende de la geometría de las partículas y de la forma en que se arreglan, es decir las dimensiones de los poros son condicionadas por la morfología de las partículas y la densidad de su empaquetamiento. En el caso más simple de sólidos corpúsculares (muchos xerogeles amorfos, carbones, aerosiles) las partículas son de forma cuasiesférica y forman una estructura globular. En la estructura esponjosa los poros representan canales, huecos o cavidades inmersos dentro del cuerpo sólido consolidado. En la mayoría de ellas las cavidades porosas están interconectadas mediante pasajes estrechos (poros en forma de tintero). Muy frecuentemente se observa en tales estructuras una conectividad múltiple, es decir una cavidad se comunica con sus vecinas a través de varios cuellos estrechos. Los vidrios porosos son los casos más representativos de esta clase de sólidos porosos.

Otra clasificación es debida a Karnaukhov³. En la Tabla 2.1 se presentan los modelos de esta clasificación para representar la estructura de los materiales porosos reales.

Modelo	Sistema descrito
Globular	Carbones (negros de humo), aerosiles, aerogeles, diferentes xerogeles con partículas amorfas, xerogeles cristalinos, bayerita y bayerita deshidratada (poros secundarios), películas metálicas evaporadas, cristales porosos, arena, suelos, ladrillo, concreto y otros sistemas.
Poros entre placas	Caolinita, micas, hidromicas, montmorillonita, vermiculita, negro de humo (poros dentro de las partículas), carbón activado (microporos), óxido de hierro (microporoso), η - Al_2O_3 (poros primarios), grafito, polvo de cristales laminares.
Poros entre rodillos	Geles de pentóxido de vanadio, boehmita, γ Al_2O_3 , α - Fe_2O_3 (poros secundarios), geles de óxido de tungsteno, dióxido de zirconio, asbestos, papel, filtros.
Capilares cilíndricos	Endelita (poros primarios), películas anódicas de óxido de aluminio, vasculares de organismos vegetales y animales, sólidos microporosos de sílice.
Poros en forma De tintero	Vidrios porosos, carbón activado (mesoporos y macroporos), óxido de hierro reducido.

Tabla 2.1.- Principales modelos de los materiales porosos según Karnaukhov³.

Una representación racional del espacio poroso es de particular importancia para desarrollar la teoría de los fenómenos y procesos capilares que ocurren en los sistemas reales. Debido a la diversidad de las estructuras porosas existentes, el problema de partida para modelar la estructura de un sólido poroso es la elección de un modelo que sea similar al sistema poroso real.

Hasta hace dos o tres décadas fue común el uso del *modelo de capilares cilíndricos* y prácticamente no hubo información relevante sobre la estructura de

materiales porosos. La aplicación de este modelo simple dió una cierta idea cuantitativa de la distribución y de la dimensión de los poros contenidos en un sólido. Sin embargo, cuando se han intentado desarrollar teorías acerca de la adsorción, condensación y evaporación capilares, así como de procesos de transferencia de masa, el modelo de capilares cilíndricos ha fracasado debido a sus grandes diferencias con respecto a la mayoría de las estructuras porosas reales.

El presente estado de conocimiento de la estructura porosa de diversos materiales y la disponibilidad de métodos modernos de investigación (incluyendo microscopía electrónica) permiten modelar más adecuadamente los sólidos porosos, puesto que se parte de modelos más realistas. La descripción teórica de los materiales porosos puede ser considerablemente mejorada al usar los 5 modelos de Karnaukhov. Con ellos se cubren prácticamente las formas más comunes de poros y se cuenta con una descripción geométrica simple de los mismos.

A continuación se darán algunas ideas básicas sobre la estructura de: (a) los sólidos corpusculares, (b) del modelo de capilares cilíndricos y (c) de modelos en relación con los materiales porosos.

2.1.1 Morfología de sólidos porosos corpusculares.

Un *sólido poroso* es un coloide, en donde la fase dispersa (poros de tamaños entre 1 nm y 1 μm) se encuentra diseminada dentro de un medio de dispersión (matriz sólida o partículas sólidas). Es importante mencionar que las partículas sólidas que conforman un sólido poroso pueden estar en forma de *agregados* o *conglomerados*⁴. En el primer caso las partículas no se encuentran rígidamente ensambladas, y en el segundo sí.

Los sistemas precursores de los agregados son los *coacervados* y los *tactoides* (Figura 2.1). Los coacervados son arreglos desordenados de partículas coloidales, que se encuentran ubicadas aún dentro del medio de dispersión, un ejemplo lo constituyen los látexes poliméricos diluídos. Por su parte los tactoides involucran también partículas dispersas en un medio líquido, pero arregladas regularmente, un ejemplo lo constituyen también los látexes poliméricos concentrados, en donde las fuerzas de repulsión entre partículas las obligan a ordenarse de forma regular a través del medio de dispersión. Finalmente las partículas que forman estos sistemas coloidales pueden, en general, considerarse como rodillos, placas y esferas.

Cuando se elimina el medio de dispersión se forma un sólido corpuscular, el cual será catalogado como cristaloides o flóculo (Heller⁵). Los cristaloides son arreglos ordenados de partículas coloidales; ejemplos son los sólidos obtenidos de soles y látexes monodispersos. Los flóculos, en cambio, son arreglos desordenados de partículas coloidales.

Las diversas estructuras se presentan en la Figura 2.1, la columna de flóculos ilustra los agregados típicos formados por una rápida coagulación. La tercera columna muestra los cristaloides más comunes de agregados formados por una coagulación lenta. Los coacervados y tactoides son los precursores de los flóculos y cristaloides, respectivamente.

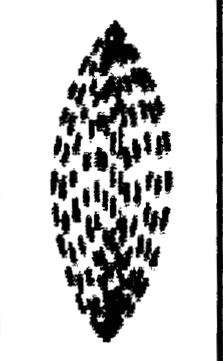
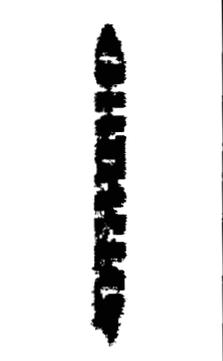
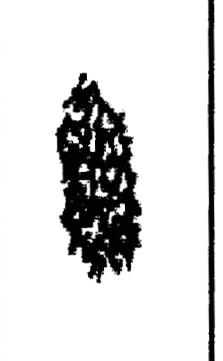
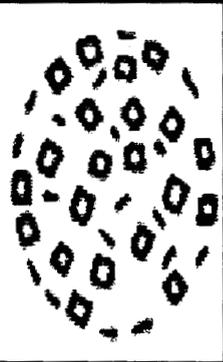
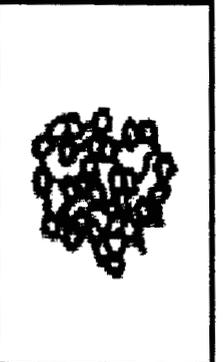
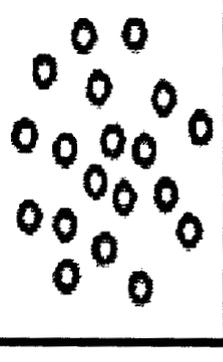
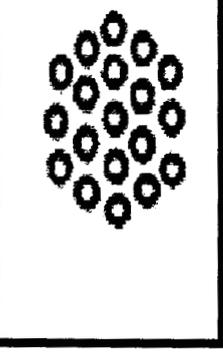
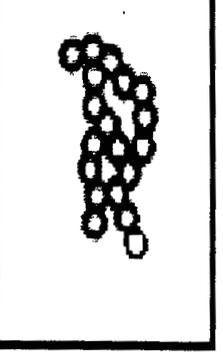
	COACERVADOS	TACTOIDES	CRISTALOIDES	FLOCOLOS
AGUJAS				
PLACAS				
ESFERAS				

Figura 2.1 Clasificación de los sistemas coloidales, según Heller⁵.

2.1.2. Modelo de capilares cilíndricos

Este modelo considera que los sólidos porosos pueden idealizarse como un conjunto de capilares cilíndricos paralelos (i.e. no interconectados), y constituye (junto con el globular) uno de los modelos de red porosa más utilizado en la literatura. Los estudios clásicos sobre la histéresis en poros de geometría simple como cilindros, desarrollados por Cohan⁶, dieron lugar a esta concepción de la estructura de redes porosas. Posteriormente Broekhoff y de Boer⁷, determinaron la isoterma “estándar” de nitrógeno en poros cilíndricos. Everett y Haynes⁸ explicaron con todo detalle la termodinámica y la mecánica de los procesos de condensación y de evaporación capilar al interior de un capilar cilíndrico.

Recientemente Naono et al⁹ han logrado preparar estructuras de capilares cilíndricos de radios entre 1 y 2 nm. Estos poros están incrustados en una matriz de sílice y corren paralelos a lo largo del espesor de la muestra, en un arreglo hexagonal

Dollimore y Heal¹⁰ han establecido que si no se tiene una noción clara sobre la forma de los poros, el modelo cilíndrico proporciona, a través del análisis de las isotermas de adsorción, valores de parámetros de la estructura similares a los obtenidos por otras técnicas. Philip¹¹ ha calculado el potencial de adsorción en poros de diversas geometrías, inclusive los capilares cilíndricos.

En cuanto a redes interconectadas de capilares cilíndricos, algunas de estas estructuras se describirán más adelante en la sección 2.4.

2.1.3. El modelo globular.

El modelo globular consiste en una colección de partículas esféricas monodispersas y en contacto. El diámetro del glóbulo, D , y el número de contactos entre primeros vecinos, n , son los principales parámetros de este modelo. En cualquier sistema corpuscular, los intersticios entre las partículas forman un espacio poroso tortuoso alternándose los poros anchos con los estrechos. El sólido poroso puede ser dividido en celdas elementales, de forma poliédrica. El número de celdas es igual al de cavidades porosas, y el número de caras de cada celda poliédrica corresponde a la conectividad C o sea el número de cuellos (enlaces) que conectan a la cavidad con las celdas vecinas.

Para realizar una descripción matemática simple de este sistema formado por un gran número de poliedros de diferentes formas, se utiliza un modelo de empaquetamiento específico de glóbulos idénticos. Como primera aproximación se puede utilizar alguno de los modelos con empaquetamientos regulares más conocidos¹² tales como: cúbico ($n = 6$), ortorrómbico ($n = 8$) y romboédrico ($n = 12$). Es posible construir una curva que relacione la porosidad del sólido globular con n . La porosidad varía desde 1 para $n = 2$ hasta 0.25 para $n = 12$; y decae de una manera aproximadamente exponencial con n . Otra propiedad importante es la correlación existente entre el diámetro promedio de las ventanas que comunican a las cavidades, d , respecto al diámetro de las partículas, D . Para un número de coordinación $n = 4$ se ha encontrado que $d/D \approx 1$, y para $n = 12$, $d/D \approx 0.15$. En un empaquetamientos al azar de esferas es común suponer que $n = 4$, y que los poliedros que conforman la estructura porosa son tetraedros deformados¹³. En este caso y dado que los tamaños de las partículas son

similares a los tamaños de las cavidades, éstas últimas y los cuellos que las comunican, son de dimensiones parecidas.

2.2. - DESCRIPCION DE REDES POROSAS.

Antes de estudiar cualquier proceso capilar (imbibición, drenaje, penetración, retracción, desplazamiento inmiscible, condensación y evaporación capilares) es imprescindible establecer un modelo conveniente para describir la red porosa en la que se va a efectuar dicho proceso. Este paso previo ha sido descuidado por diversos autores que ofrecen una visión pobre de la red porosa, ello conduce a resultados deficientes o limitados, particularmente en el tratamiento de la histéresis inherente a los procesos capilares.

Es razonable suponer una relación estrecha entre la propiedad con que se describe a un material poroso, y la capacidad del modelo para describir el comportamiento de los procesos que se van a efectuar en éste. En toda red porosa se pueden reconocer, a veces inequívoca y fácilmente, en otras en forma artificial e insatisfactoria, ciertos volúmenes huecos delimitados por estrecheces o mínimos en la sección transversal del espacio hueco. Dichos volúmenes se denominarán "*sitios*", y las estrecheces, cada una de ellas comunicando dos sitios se llamarán "*enlaces*".

El número medio de enlaces que convergen en un sitio es la conectividad C de la red. Doe y Haynes¹⁴ consideran que dos modelos extremos son posibles, desde el punto de vista de la repartición del volumen poroso entre sitios y enlaces:

- *el modelo de "sitios"*, que asocia a los poros o huecos con los sitios, dotados de volumen y delimitados cada uno por C enlaces desprovistos de volumen, y
-
- *el modelo de "enlaces"*, que asocia el volumen de los poros o huecos con los enlaces, mientras que los sitios no tienen volumen y son meramente el punto de reunión de C enlaces.
-

Si se comparan los tamaños de los sitios y sus C enlaces, tres situaciones son posibles:

- 1.- Para todo sitio de la red el tamaño del sitio es mucho mayor que el de cualquiera de sus enlaces, entonces el volumen de los enlaces es despreciable con respecto al de los sitios; el modelo de sitios (S) es esta vez el apropiado.
- 2.- Para algunos sitios su tamaño es muy similar al tamaño de sus enlaces, para otros es mayor, y para otros es mucho mayor, por lo tanto es necesario considerar el volumen de todos los elementos de la red, y se debe adoptar un modelo de "sitios" y "enlaces" (B & S).
- 3.- Para todo sitio de la red, el tamaño del sitio es tal que se confunde con el de sus enlaces, en este caso se puede adoptar el modelo de enlaces (B), siendo el sitio únicamente el lugar donde se realiza la unión de enlaces.

Evidentemente el modelo de "sitios" y "enlaces" (B & S) es el más general.

El tamaño de un elemento se puede definir de varias maneras, todas arbitrarias y no siempre satisfactorias. El "radio" de un sitio o de un enlace R, se puede hacer equivalente al valor crítico del radio medio de curvatura

(correspondiente al último menisco estable alojado en el elemento, según una relación del tipo Young-Laplace, o Kelvin, de acuerdo al proceso capilar considerado) de la interfase entre dos fluidos α y β .

Tanto en el modelo S como en el B & S, se deben considerar las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces. Para que un menisco $\alpha\beta$ acceda a un sitio dado, inicialmente ocupado por el fluido α , dos condiciones son necesarias: (i) al menos un sitio vecino (vecino de primer orden) debe estar lleno del fluido β (y esto depende, aunque desde luego no exclusivamente, del tamaño del sitio vecino), y (ii) además el menisco debe poder atravesar el enlace entre este vecino y el sitio en cuestión, evento que está condicionado por el tamaño del enlace, una vez cubierto el primer requisito.

En cambio en el modelo B, sólo el tamaño de los enlaces es importante. Para que un menisco $\alpha\beta$ atraviese un enlace dado, inicialmente ocupado por α , dos condiciones son necesarias: (i) al menos un enlace vecino debe estar lleno de β (lo cual depende, aunque no exclusivamente, del tamaño del enlace adyacente), y (ii) el mismo menisco debe atravesar el enlace en cuestión (lo cual depende del tamaño del propio enlace). Por lo tanto en el modelo B no es apropiado hablar del tamaño de los sitios, y solo se considera la función de distribución del tamaño de enlaces. El modelo B, ha sido utilizado por diversos autores como un modelo simple para estudiar diversas situaciones de flujo, aplicando por ejemplo ecuaciones de Knudsen o de Hagen Poiseville, etc. a los diversos enlaces de la red.

2.3.- MODELOS DE REDES POROSAS UTILIZADOS CON BASE EN LA DESCRIPCIÓN DE LOS FENÓMENOS CAPILARES QUE OCURREN DENTRO DE ELLOS.

La estructura porosa puede visualizarse como el conjunto formado por una red irregular tridimensional, la cual posee canales y cavidades de forma geométrica compleja. Ahora bien durante un proceso capilar, una distribución espacial de dos fluidos en una red porosa interconectada, depende de las propiedades geométricas asociadas estadísticamente a la red, así como de los mecanismos asociados al transporte de los fluidos.

Ksenschek¹⁵ fue el creador de un método probabilístico, que permite analizar el comportamiento de los fluidos dentro de una red porosa cuyos poros están ordenados por niveles de penetración en un arreglo cúbico tridimensional. Esta red semiinfinita corresponde al modelo S, puesto que los poros están identificados con los sitios, cada uno delimitado por C enlaces sin volumen. Ksenschek estudió el proceso de penetración de un fluido que no moja las paredes del sólido, visualizándolo como formado por dos eventos coordinados estrechamente: i).- pasaje de un nivel dado de penetración a uno más profundo, y ii).-desparramamiento del fluido en un mismo nivel, a partir de un nodo fuente, alimentado desde un nivel superior. Ksenschek predijo que el desplazamiento ocurriría de manera repentina a una cierta presión crítica, ocasionando una distribución espacial compleja de las dos fases, a través del sólido poroso.

En cuanto al modelo de Ksenschek, es importante hacer notar que su modelo de red porosa constituida por tubos huecos de diferentes tamaños es inverosímil; ya que los tamaños de los enlaces no estarían correlacionados en absoluto, mientras que los sitios experimentarían fuertes correlaciones de tamaños. Las limitaciones de este tratamiento fueron analizadas por Mayagoitia

y Salmones¹⁶ quienes propusieron y realizaron las modificaciones necesarias para la aplicación correcta de esta metodología.

Nicholson¹⁷ extendió el tratamiento de Ksenshek al caso de la desorción capilar. Calculó las curvas límite ascendente y descendente para diversas redes tridimensionales de cilindros circulares que se intersectan en nodos, además propuso el uso de distintas funciones de distribución de tamaños de poros y conectividades.

Schopper¹⁸ calculó algunas propiedades en los sistemas porosos, tales como: factores de formación, permeabilidad y porosidad, basándose en un modelo de red. Además derivó ecuaciones y propuso el uso de algunos parámetros estadísticos como la distribución de tamaño de poros. Un aspecto importante en este tratamiento, es el de reducir los parámetros estadísticos utilizados en la simulación de la red a cantidades susceptibles a ser medidas en experiencias de adsorción.

Doe y Haynes¹⁴ realizaron la simulación de una red considerando en su tratamiento que para que un proceso de desorción de un fluido ocurra en un sitio, se deben cumplir dos condiciones simultáneamente: i).- el sitio debe poseer un radio mayor al radio crítico capilar a considerarse ii).- al menos este sitio debe tener uno de sus C enlaces vacío de ese fluido. Se puede inferir que el modelo anterior es característico para sitios, aunque su tratamiento corresponda a un modelo de enlaces.

Por otra parte, en la literatura se encuentran simulaciones de Monte Carlo aplicadas a diversos procesos capilares, tales como: i) la evaporación capilar y la intrusión de mercurio¹⁹; la morfología de las fases durante el desplazamiento inmiscible²⁰, el comportamiento de las fases atrapadas²¹ y el flujo simultáneo de

fluidos inmiscibles²². En todos estos casos se han utilizado micromodelos, es decir, redes físicas de poros que poseen una geometría determinada o controlada²⁰. En general los tamaños de los elementos de la red son asignados aleatoriamente de acuerdo a distribuciones de tamaños previamente impuestas para sitios y enlaces (algunos autores sólo consideran una de las distribuciones). El proceso del desplazamiento de un fluido puede entonces modelarse aplicando condiciones adecuadas para el acceso del fluido invasor y la salida del fluido desplazado en cada punto de la red.

La aplicación de modelos de red a problemas de flujo (teoría de percolación) comenzó en la década de los 50²³. A partir de entonces se ha establecido que los procesos de percolación están relacionados con un flujo determinístico en un medio aleatorio, en contraste con los procesos de difusión que conciernen con un flujo aleatorio en un medio determinístico²⁴. De acuerdo con esto, el mecanismo aleatorio que gobierna la propagación de un fluido hipotético en un medio, solo puede ser de dos tipos. Si la aleatoriedad se le atribuye al fluido, se tiene un proceso de difusión; en cambio si se le asigna al medio se tiene un proceso de percolación²⁵.

Fatt²⁶, al estudiar la penetración capilar cuasiestática en una red porosa bidimensional, problema asociado al desplazamiento del petróleo depositado o atrapado en una red rocosa, encontró un valor crítico (umbral de percolación) en el cual ocurre un cambio abrupto en las propiedades del sistema.

En conclusión la complejidad geométrica de los medios porosos reales ha conducido a diferentes descripciones las cuales son obviamente incompletas, y las relaciones entre ellas son difíciles de averiguar. La caracterización textural de los materiales depende fuertemente del modelo de su estructura porosa. Asimismo, se infiere que la distribución de la forma de poro es una información

cualitativa que podría extraerse de estos métodos. En cuanto a la descripción topológica de la red, se contemplan usualmente los nombres de sitios y enlaces en los trabajos que describen estadísticamente los medios porosos.

2.4.- MODELO DE LA RED POROSA. DESCRIPCIÓN DUAL DE LA TOPOLOGÍA DE MEDIOS POROSOS²⁷.

Como se ha dicho anteriormente, una red porosa puede ser modelada a partir de la interconexión de dos clases de elementos huecos. Estas dos clases de elementos son: los *sitios* (cavidades o antros) y los *enlaces* (capilares o cuellos), que se interconectan alternada e inevitablemente entre sí para formar una red comunicada de huecos.

La conectividad es un parámetro que describe el número de uniones entre los elementos. Se pueden definir dos tipos de conectividades: la conectividad de sitios, C_S , (número de enlaces que confluyen en un sitio) y la conectividad de enlaces C_B (número de enlaces que se conectan con un sitio dado en ambos extremos de éste). La relación entre ellos se representa por:

$$C_B = 2(C_S - 1) \quad (2.1)$$

en las estructuras irregulares, cabe esperar diferentes conectividades para cada elemento. Sin embargo, para mantener un discurso nítido, una sola conectividad, la conectividad media será considerada constante. En las ecuaciones para describir la red porosa se considerará a C_S , asignándole el símbolo C .

También por simplicidad, el tamaño de cada entidad porosa puede ser expresada mediante una única cantidad, R , definida de la siguiente manera:

para sitios, considerados como esferas huecas, R es el radio de la esfera; mientras que para enlaces, idealizados como cilindros huecos abiertos en ambos extremos, R es el radio del cilindro. El conjunto de sitios y enlaces "construcción de la red" se puede visualizar como una colección de esferas y cilindros alternados.

En vez de considerar, como tradicionalmente se ha hecho, solamente la distribución de tamaños de poros sin especificar a que clase de elemento hueco pertenecen, parecería más apropiado establecer una *distribución dual* de tamaños de elementos vacíos. Bajo este esquema, $F_S(R)$ y $F_B(R)$ son las funciones de densidad de probabilidad de distribución de tamaños de sitios y enlaces, respectivamente, establecidas de manera normalizada sobre una base de número de elementos. De esta manera las probabilidades de encontrar un sitio o un enlace que tuvieran un tamaño R o menor son, respectivamente:

$$S(\mathbf{R}) = \int_0^{\mathbf{R}} F_S(R) dR \quad ; \quad B(\mathbf{R}) = \int_0^{\mathbf{R}} F_B(R) dR \quad (2.2)$$

De las definiciones de sitio y enlace surge, de una manera natural, el siguiente *Principio de Construcción*: el tamaño de cualquier enlace es más pequeño o igual al tamaño del sitio al cual esta conectado. Este principio es de la más alta importancia cuando el traslape entre las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces es considerable. En tal caso, que es quizá el más frecuente, algunos enlaces son más grandes que algunos sitios, pero estos elementos nunca serán primeros vecinos (no habrá posibilidad de que estén directamente unidos); esta restricción es la causa de correlaciones de tamaño entre elementos vecinos.

Dos leyes de autoconsistencia garantizan el cumplimiento del Principio de Construcción. La *Primera Ley* establece que para que una red pueda ser construída a partir de una distribución dual determinada, la fracción de sitios $S(\mathbf{R})$, con tamaños menores o iguales a un cierto tamaño \mathbf{R} , debe ser menor que la fracción correspondiente de enlaces $B(\mathbf{R})$; i.e. para cada valor de \mathbf{R} , la distribución dual de tamaños debe contar con una proporción mayor de enlaces que de sitios. Esto introduce una restricción sobre el establecimiento de la distribución dual de tamaños a partir de la cual se generaría una red interconectada, de tal forma que:

$$\text{(Primera Ley)} \quad B(\mathbf{R}) \geq S(\mathbf{R}) \quad \text{para toda } \mathbf{R} \quad (2.3)$$

Esta ley constituye una condición necesaria pero no suficiente y por lo tanto se requiere de una *Segunda Ley* ya que, cuando las distribuciones de sitios y enlaces se translanan, existen correlaciones de tamaño entre elementos vecinos. En consecuencia, el evento conjunto de encontrar un sitio de tamaño R_s con uno cualquiera de sus C enlaces de tamaño R_B , tiene una densidad de probabilidad de ocurrir dada por:

$$F(R_s \cap R_B) = F_s(R_s) F_B(R_B) \phi(R_s, R_B) \quad (2.4)$$

donde ϕ es una función de correlación entre el tamaño de un sitio y el tamaño de un enlace vecino, cuya forma se explicará después. La *Segunda Ley* tiene un carácter local y previene la unión directa de sitios y enlaces que violara el Principio de Construcción.

La Segunda Ley puede expresarse de la siguiente manera:

$$\text{(Segunda Ley)} \quad \phi(R_s, R_B) = 0 \quad \text{para } R_B > R_s \quad (2.5)$$

Si cuando se construye una red porosa, la aleatoriedad sobre la asignación topológica de tamaños de sitios y enlaces se maximiza, bajo la restricción impuesta por el Principio de Construcción, la forma más verosímil de ϕ , para el caso correcto en que $R_B \geq R_S$ es obtenida²⁷:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)}. \quad (2.6)$$

Las correlaciones de tamaño introducidas por ϕ promueven un efecto de *segregación de tamaños* en el cual los sitios y los enlaces de los tamaños más grandes tenderán a conectarse, para formar regiones de poros grandes, mientras que a su vez los elementos con los tamaños más pequeños se reunirán para constituir dominios de poros pequeños. La segregación de tamaños se intensifica con el traslape entre las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces. Cuando el traslape es casi total, la segregación es extrema. Por el contrario cuando el traslape es cero, $\phi = 1$ y en consecuencia los elementos se conectan aleatoriamente, ya que en este caso el Principio de Construcción nunca será violado. Las consecuencias de la segregación de tamaños, son de gran importancia en el desarrollo de los procesos capilares en medios porosos.

Basándose en las posiciones relativas de las distribuciones de sitios y enlaces, ha sido propuesta una clasificación de las estructuras porosas²⁸ en cinco tipos (Figura 2.2). El Tipo I corresponde al caso de traslape cero, con distribuciones de sitios y enlaces muy alejadas entre sí; el sitio más pequeño (ss) es al menos igual al doble del tamaño del enlace más grande (bb). El Tipo II

es un caso más general de translape cero, con cierta separación entre las distribuciones, el sitio ss es esta vez menor que el doble del bb . El Tipo III es un caso extremo de translape cero; las distribuciones se encuentran muy cerca una de otra, el tamaño del sitio más grande (bs) es menor o a lo más igual al doble del tamaño del enlace más pequeño (sb). El Tipo IV es el caso más general de translape intermedio, existen sitios más pequeños que algunos enlaces; elementos que desde luego no pueden encontrarse interconectados entre sí por violar el Principio de Construcción. El Tipo V se presenta cuando el translape entre las distribuciones está muy próximo a completarse, el efecto de segregación inducido por ϕ es máximo y la red se estructura en dominios homogéneos en los cuales los elementos poseen casi el mismo tamaño.

Cada uno de los tipos presenta un comportamiento particular durante el curso de los procesos capilares que en ellos se desarrollan. La morfología de las fases o fluidos confinados es asombrosamente característica de cada tipo de estructura, especialmente cuando la fase mojante es la fase invasora (como en condensación capilar o imbibición). La huella digital de la morfología porosa, controlada por ϕ está siempre presente en toda clase de procesos capilares²⁹.

Mayagoitia y Kornhauser³⁰ estudiaron las características topológicas de redes porosas construidas a partir de una doble distribución de dominios (sitios y enlaces). Estos autores obtuvieron correlaciones entre los tamaños de los elementos, y mostraron fehacientemente que la primera interacción de dominios que se presenta en cualquier proceso capilar es la interacción topológica de los elementos de red. Las interacciones topológicas aparecen necesariamente cuando hay un cierto grado de translape entre las distribuciones de tamaños de sitios y de enlaces. En los casos extremos, (el translape es cero o uno) estas constricciones topológicas dejan de gobernar el fenómeno, de manera tal que

pueden considerarse estructuras en las que el tamaño de los elementos esta distribuido aleatoriamente a través de toda la red.

Algunas reflexiones son pertinentes respecto a los modelos asociados a un medio poroso. Como se sabe resulta muy complicado, por ejemplo, definir el tamaño de un elemento, dado que puede poseer una forma muy irregular.

Para evaluar su magnitud se requieren varias mediciones de su tamaño, además de información sobre las particularidades del fenómeno a estudiar. No obstante, durante un proceso capilar, la medida más importante para caracterizar todo elemento de la red es el radio crítico, R_c , que corresponde al radio medio de curvatura, R , correspondiente al menisco menos estable, dado que este radio gobierna el paso del fluido al siguiente elemento.

La progresión de la superficie a través de los elementos de la red, depende de los valores que asuma el radio crítico de curvatura en las diversas entidades.

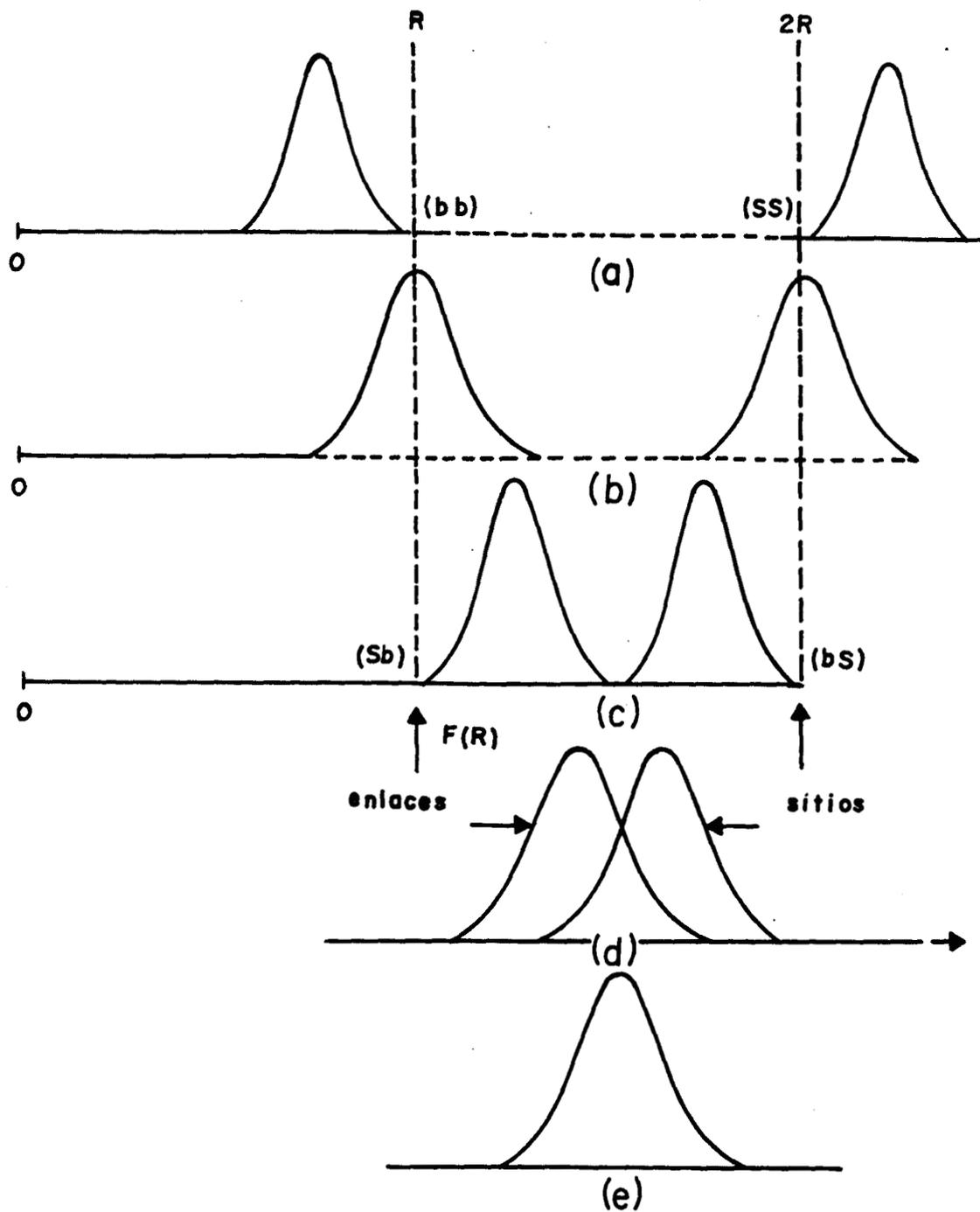


Figura 2.2 Clasificación de las estructuras porosas con base a la posición relativa de las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces. (a) Tipo I, (b) Tipo II, (c) Tipo III, (d) Tipo IV, (e) Tipo V. Los tres primeros tipos corresponden a un traslape cero y se distinguen por la posición de las distribuciones con respecto a una banda arbitraria $R - 2R$. Mayagoitia et al²⁹.

Por otra parte aparecen nuevas dificultades al definir el volumen de los elementos de la red. Estas pueden depender de las características del estudio, y de las propiedades de los fluidos que pasan a través del elemento, tales como los ángulos de contacto. Por otra parte, dado que el volumen es función de la forma, un solo parámetro de tamaño es insuficiente para definirlo integralmente. Sin embargo es razonable suponer que entre más extensa sea la cavidad, el volumen será mayor. Se asume por lo tanto; que el volumen de un elemento, sitio o enlace, dependerá de su tamaño. Una hipótesis cuestionable pero muy útil, es asumir que existe una función única que expresa mediante una correlación matemática, el volumen medio, $V(R)$ de todas las cavidades de tamaño R .

2.5.- EL PAPEL DE LOS MENISCOS EN FENOMENOS CAPILARES DENTRO DE REDES POROSAS.

Everett³¹ fue el primer autor que consideró y comprendió la importancia de la histéresis en redes porosas; para ello desarrolló un análisis sobre la estabilidad de los meniscos formados en los poros individuales de (supuso geometrías simples) y subsecuentemente realizó un tratamiento extensivo a toda la estructura. Basándose en este trabajo se discutirá acerca de la estabilidad de los meniscos, pero en vez de considerar meniscos aislados en poros individuales, se estudiará el comportamiento de los meniscos en el punto de encuentro de los enlaces y sus interacciones.

Tradicionalmente, el interés en los efectos cooperativos en redes se ha centrado en la evaporación o en los procesos descendentes, relacionándose a R con los meniscos esféricos. Sin embargo en la condensación capilar, los meniscos que van a condensar en los enlaces son de naturaleza cilíndrica,

aunque como se mostrara más adelante algunas veces son de naturaleza hemisférica. Así pues, en un tratamiento más general, los meniscos que llegarán a la condensación serán de naturaleza anticlástica, dado que los enlaces corresponden a mínimos en la sección transversal de espacio vacío. Siendo posible definir para ellos un radio formal de curvatura, R:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (2.7)$$

si el centro de curvatura reside del lado de la fase vapor³¹ R_1 y R_2 son los radios que se encuentran en la parte más estrecha del enlace, donde se espera el comienzo de la condensación. Para simplificar se considera normalmente que $|R_2| \gg R_1$, teniéndose entonces que en los capilares cilíndricos, con un radio crítico para la condensación, $R_c = 2R_1$.

A una presión relativa P_v/P_0 (siendo P_v la presión de equilibrio en la fase vapor y P_0 la presión de saturación del vapor), el valor crítico del radio medio de curvatura R_c puede expresarse en términos de una forma simplificada de la ecuación de Kelvin³².

$$R_g T \ln \left[\frac{P_0}{P_v} \right] = 2\sigma V_L / R_c \quad (2.8)$$

En la ecuación 2.8, R_g es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, σ y V_L son la tensión superficial y el volumen molar del adsorbato, respectivamente. También se asume un mojado completó (ángulo de contacto igual a cero). Además se supone que el espesor de la capa adsorbida es despreciable con respecto al valor de R_c .

Los enlaces individuales comienzan a llenarse del más pequeño al más grande, conforme se incrementa la presión relativa, de acuerdo a un mecanismo similar al de los poros cilíndricos abiertos en ambos extremos, los cuales han sido estudiados teórica y experimentalmente por Everett y Haynes⁸.

En el caso de que varios enlaces se encuentren en un sitio común de tamaño R_s y adicionalmente estén llenos de condensado, algunas situaciones pueden aparecer conforme se incrementa la presión relativa, de acuerdo con las geometrías de sitios y de enlaces. Los mecanismos de interacción obedecen la regla de que en la condensación, el radio medio de curvatura en la interfase l_g (líquido-gas) no puede ser mayor que R_c . La condición recíproca provoca el movimiento de la interfase, de acuerdo con el análisis de estabilidad realizado por Everett y Haynes³³. En la Figura 2.3³⁴ se presentan varias configuraciones que pueden adoptar los meniscos durante la condensación capilar en diversos tipos de uniones de los enlaces. Las áreas negras representan a la matriz sólida, la fase g se sitúa en la fase cóncava y la fase l en el extremo convexo del menisco en cuestión. El menisco precedente está representado por una serie de trazos alternados con puntos, el menisco actual por un trazo continuo y el posterior por un trazo discontinuo.

Las situaciones que se presentan son: (a) los meniscos no se tocan y la coalescencia no es posible bajo estas condiciones (Figura 2.3a); (b) varios meniscos apenas se ponen en contacto, pero sus curvaturas disminuyen si la coalescencia aparece; motivo por el cual el fenómeno no procede (Figura 2.3b); (c) la coalescencia ocurre y un menisco avanzará e invadirá una cierta porción del sitio. Su movimiento continuará mientras el radio de curvatura permanezca menor o igual a R_c . Por lo que pueden presentarse o seguir tres posibles trayectorias; (C_1) si más de uno de los enlaces no está lleno (Figura 2.3 C_{11}) o,

$R_C < R_S$ (Figura 2.3 C_{12}) entonces el menisco se detendrá y éste se llenará parcialmente; (C_2) se presenta si todos los enlaces están llenos, y posteriormente R_C alcanza el valor de R_S , caso para el cual la condensación ocurrirá en todo el sitio (Figura 2.3 C_2); (C_3) si $(C_S - 1)$ enlaces está llenos y $R_C > = R_S$, entonces ocurrirá una condensación irreversible en el poro y en el enlace remanente. Esta es una situación interesante, y es responsable de las interacciones asistidas o ayudadas que ocurren durante la condensación. De esta manera los enlaces están llenos y cooperan causando la condensación en sus primeros vecinos que no alcanzan a ser llenados (Figura 2.3 C_3). En otras palabras, esta interacción es capaz de actuar a través de toda la red.

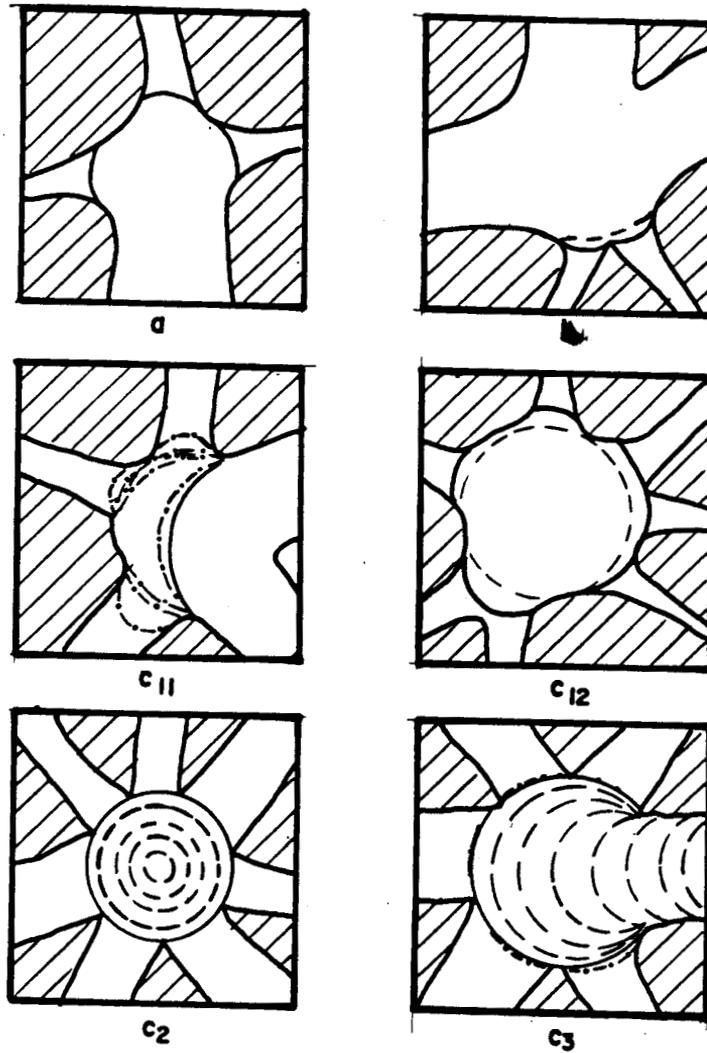


Figura 2.3 Configuraciones adoptadas por los meniscos durante la condensación capilar en diversos tipos de uniones de los enlaces Mayagoitia et al³⁴.

2.6 FUNDAMENTOS PARA LA CARACTERIZACION TEXTURAL DE SOLIDOS POROSOS A PARTIR DE DATOS DE ADSORCIÓN DE VAPORES

2.6.1 Textura de los medios porosos y aspectos importantes de su determinación por la adsorción de vapores.

La textura de un sólido poroso se puede definir como el conjunto de características que proporcionan información sobre la disposición o manera de unión de las entidades porosas dentro del cuerpo sólido, para obtener un esquema básico de orden global sobre la estructura de dicho material.

La estructura de los medios porosos con entidades huecas de tamaños comprendidos entre 2 y 100 nm¹ puede ser expresada con base en diversos parámetros. Entre ellos se encuentra la distribución de tamaño de poro, a partir de la cual pueden ser calculadas una serie de propiedades importantes tales como el área superficial, el radio medio de poros, el volumen medio de poros, etc. Wheeler³⁵ propuso una estimación de la distribución de tamaños de poros a partir de un balance de masa de condensado, el cual (comenzando con la estructura porosa saturada con líquido) se supone abandona a la red porosa (conforme disminuye la presión del adsorativo) de manera secuencial (los poros grandes se vacían primero, seguidos de los de tamaño intermedio, etc.) a lo largo de la curva límite descendente (DBC) asociada a la evaporación capilar o rama de desorción. El tamaño del poro se obtiene mediante la ecuación de Kelvin para cada valor de presión relativa del adsorativo, suponiendo para la desorción un menisco hemiesférico. Los primeros cálculos para explicar este comportamiento durante la desorción capilar fueron desarrollados por Shull³⁵ en 1948 y complementados por los estudios de Barrett, Joyner y Halenda³⁶ en 1951. A partir de entonces muchos autores han desarrollado una serie de refinamientos con respecto al tratamiento de esta teoría³⁷. Cabe mencionar que inicialmente se pensó que la DBC proporcionaba mejores resultados que aquellos que provenían del análisis de la curva de adsorción o de condensación

capilar (ABC) correspondientes a la rama de adsorción. Esta suposición es razonablemente aceptada debido a que los meniscos hemisféricos de la DBC son más estables que los cilíndricos correspondientes a la ABC; la distinción entre ambos meniscos constituye la base de la teoría del menisco retrasado de Foster y Cohan³⁸. Sin embargo, Cranston e Inkley³⁹, probaron que la ABC proporcionaba mejores resultados, para ello tomaban como criterio de consistencia los valores más cercanos que se obtenían con la ABC entre las áreas BET y las áreas superficiales "acumuladas".

Como una consecuencia de lo anteriormente expuesto se hizo evidente la existencia de un *efecto de bloqueo de poros* durante la evaporación capilar lo cual genera una distorsión en los resultados de la distribución de tamaños de poros obtenida mediante la DBC. Everett³¹ y Barker⁴⁰ analizaron las causas del efecto de bloqueo de poros y como una consecuencia de ello se comenzaron a estudiar los procesos de percolación para los cuales el vapor invade la estructura originalmente llena de líquido. Morioka y Kobayashi⁴¹ fueron los primeros en considerar efectos cooperativos durante la condensación. De hecho estimaron la importancia de estos fenómenos a partir de una simulación de Monte Carlo. Desde luego, estos estudios no excluyen el estimar distribuciones de tamaños de poros a partir de datos de ABC²⁸.

Otro efecto importante que sucede a menudo durante la desorción capilar, es la desorción súbita de adsorbato a una presión relativa dada. Para nitrógeno a $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$, si la DBC aún no coincide con la ABC a presiones relativas entre 0.39 y 0.44 se observa una discontinuidad en la DBC de tal forma que, en ausencia de microporos, coincide con la ABC, i.e. se cierra el ciclo de histéresis. A esto se le llama *el efecto del esfuerzo tensil*⁴², puesto que el adsorbato está sometido a una diferencia de presión negativa muy alta debida a la alta curvatura que alcanzan los meniscos. La ecuación de Young - Laplace permite evaluar esta diferencia de presión. Debe mencionarse también que la presión a la cual ocurre

esta desorción súbita depende más bien del adsorbato y poca es la influencia de las características del sólido mesoporoso.

Todo lo anteriormente expuesto permite puntualizar lo que se podría obtener a partir del análisis de los datos experimentales de adsorción - desorción o de evaporación - condensación para una muestra dada; esta discusión se presentará más adelante. De hecho lo que se pretende elucidar es que clase de información estructural fiable (cualitativa y cuantitativa) se puede conocer sobre una red porosa dada, a partir de datos de adsorción física y adicionalmente como este conocimiento puede ser considerado en un tratamiento para simular la estructura porosa del material.

2.6.2. Análisis de la estructura porosa.

A partir de los datos experimentales de una isoterma de adsorción, en donde se tiene el grado de llenado con líquido del espacio hueco en volumen, θ_v , en términos de la presión relativa (p/p_0), es inmediato, por medio de la ecuación de Kelvin, pasar de $\theta_v(p/p_0)$ a la forma $\theta_v(R_c)$ para ambas ABC y DBC.

θ_v para toda la red está relacionado con los grados de llenado de sitios y enlaces de tamaño R , $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$, los cuales están expresados con base en el número de elementos de ese tamaño, por medio de la siguiente ecuación:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} \theta_b(R) V_b(R) F_b(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^{\infty} V_b(R) F_b(R) dR} \quad (2.9)$$

en donde C es la conectividad, $V_s(R)$ es el volumen de un sitio de tamaño R y $V_b(R)$ es el volumen de un enlace de tamaño R .

El problema de la determinación de la textura de los materiales porosos a partir de los métodos de adsorción consiste, en síntesis, en la estimación de las funciones de distribución F_S y F_B en función de R por medio de la ecuación anterior, dado que θv es una cantidad mensurable. La solución general es intrincada, puesto que como se ha mencionado anteriormente durante la adsorción se presentan efectos relevantes que influyen substancialmente en la interpretación de los resultados para obtener la distribución dual, $F_S(R)$ y $F_B(R)$, de tamaño de poros.

Conociendo las expresiones de F_S y F_B en función de R , es posible calcular los siguientes parámetros estructurales de la red porosa:

(i) área de la superficie del sólido

$$A^S = N_S \int_0^{\infty} A_S(R) F_S(R) dR + N_B C \int_0^{\infty} A_B(R) F_B(R) dR \quad (2.10)$$

donde $A_S(R)$ y $A_B(R)$ son las áreas correspondientes a los sitios y enlaces de tamaño R , mientras que N_S y N_B son los números totales de sitios y enlaces respectivamente (Recordando que $N_B = 2 N_S$). El área de la superficie sólida corresponde a un segundo momento de la distribución de tamaños, dado que para un sitio (supuesto esférico) su área es proporcional a R^2 y para un enlace (supuesto cilíndrico) el área es proporcional al producto del radio por la longitud.

(ii) porosidad del sólido, ε

$$\varepsilon = \frac{V^p}{V^p + V^s} = \frac{N_S \int_0^{\infty} V_S(R) F_S(R) dR + N_B C \int_0^{\infty} V_B(R) F_B(R) dR}{N_S \int_0^{\infty} V_S(R) F_S(R) dR + N_B C \int_0^{\infty} V_B(R) F_B(R) dR + V^s} \quad (2.11)$$

donde V^p y V^s son los volúmenes totales de poros y del sólido respectivamente, $V_S(R)$ y $V_B(R)$ representan los volúmenes de los sitios y enlaces en función de su

tamaño. La porosidad corresponde así a un tercer momento de la distribución.

Cualquier otra propiedad textural, como por ejemplo la permeabilidad (determinable a partir del cuarto momento de la distribución dual), puede ser calculada como un momento de la distribución dual de tamaños.

2.7 DIAGRAMAS DE COMPLEXION DE DOMINIOS.

Everett³¹ introdujo, para el caso de la adsorción física, el concepto de compleción de dominios. En esencia un dominio se asocia a una entidad porosa, por ejemplo a un sitio o a un enlace. El diagrama de compleción de dominios describe el estado de un sistema en donde se desarrolla un proceso capilar. Por ejemplo, para la condensación capilar, se indica el número de dominios que están llenos con condensado capilar dentro del gráfico de la función de distribución dual de tamaño de poros. De esta forma se pueden identificar también los dominios que permanecen vacíos en un cierto estado del sistema. Es decir se grafican F_S y F_B en función de R , y para un tamaño dado se marca la fracción de elementos llenos de ese tamaño, $\theta_S(R) F_S(R) dR$ para sitios y $\theta_B(R) F_B(R) dR$, para enlaces. Esto permite además identificar claramente los fenómenos cooperativos, de bloqueo de poros o de percolación que ocurren durante los procesos de sorción.

2.7.1 Caso de la curva limite ascendente

Para considerar la ocurrencia de la condensación capilar en medios porosos, es necesario primero establecer que en una red interconectada existirán diversas situaciones, las cuales se analizarán a continuación. Teniendo un poro aislado de geometría dada, es necesario que el vapor alcance una

presión relativa crítica $(p/p_0)_c$ (siendo p la presión de equilibrio en la fase vapor y p_0 la presión de saturación del vapor), para que ocurra un cambio de fase dentro de esta entidad hueca. A esta presión corresponde un radio crítico medio de curvatura R_c , el cual puede expresarse en términos de una forma simplificada de la ecuación de Kelvin:

2.7.2 Ecuaciones generales para la condensación capilar

Los grados de llenado globales por condensación capilar de sitios y enlaces, θ_s y θ_B respectivamente, se pueden expresar en términos de $\theta_s(R)$ y $\theta_B(R)$. De esta manera:

$$\theta_s = \int_0^\infty \theta_s(R) F_s(R) dR ; \quad \theta_B = \int_0^\infty \theta_B(R) F_B(R) dR \quad (2.12)$$

a) Tratamiento de los sitios

Los sitios idealizados como esferas huecas cuentan con un menisco crítico para la condensación de la misma geometría, teniendo un radio medio de curvatura del mismo tamaño, tal que entidades de tamaño $R \leq R_c$ podrían en principio ser llenadas de condensado capilar. Sin embargo los enlaces que son idealizados como cilindros, poseen un menisco crítico para la condensación asociado en principio con la geometría cilíndrica y teniendo entonces un radio medio de curvatura que es dos veces su propio radio; así los enlaces que tienen un tamaño $R \leq R_c/2$ están llenos de líquido. La probabilidad, I , de que un enlace lleno con condensado capilar esté unido a un sitio de tamaño R_s , está dada por:

$$I = \int_0^{R_s} \theta_B(R_B) \phi(R_s, R_B) F_B(R_B) dR_B \quad (2.13)$$

entonces I^C es la probabilidad de tener un sitio con sus C enlaces llenos; I^{C-1} es la probabilidad de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos; $I^{C-1}(1-I)$ es la probabilidad de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío; $CI^{C-1}(1-I)$ son las C formas de tener un sitio con $C-1$ enlaces llenos y uno vacío. Por lo tanto el grado de llenado de sitios de acuerdo a su tamaño es:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} I^C + CI^{C-1}(1-I) & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (2.14)$$

El grado de llenado total de sitios sería:

$$\theta_s = \int_0^{R_c} [I^C + CI^{C-1}(1-I)] F_s(R_s) dR_s \quad (2.15)$$

b) Tratamiento de los enlaces

Los enlaces con un tamaño menor o igual que $R_c/2$ están llenos, tal que $\theta_B(R \leq R_c/2) = 1$; mientras que los enlaces que tienen un tamaño mayor que R_c están vacíos $\theta_B(R > R_c) = 0$; los enlaces con tamaños intermedios, entre $R_c/2$ y R_c pueden ser auxiliados en su llenado por los sitios que se están llenando, como se mencionó anteriormente.

Para describir la forma en que se llenan los enlaces de tamaños intermedios, es necesario definir la probabilidad, J , de que un enlace dado R_B , haya sido o esté siendo invadido con condensado a partir de un sitio de tamaño $R_s \leq R_c$ y teniendo además sus otros $C-1$ enlaces ya llenos con condensado, como:

$$J = \int_{R_B}^{R_C} I^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (2.16)$$

Entonces $(1-J)$ es la probabilidad de que el enlace no sea invadido; $(1-J)^2$ es la probabilidad de que el enlace no sea invadido por ninguno de los dos sitios unidos a sus extremos; y $1-(1-J)^2$ es la probabilidad de que el enlace sí sea llenado por alguno o por los dos sitios unidos a él. Entonces el grado de llenado de los enlaces, está representado por:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_C / 2 \\ [1 - (1-J)^2] & R_C / 2 < R \leq R_C \\ 0 & R > R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (2.17)$$

Y el grado total de llenado de estos elementos está dado por la suma de:

$$\theta_B = \int_0^{R_C/2} F_B(R) dR + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1-J)^2] F_B(R) dR \quad (2.18)$$

o

$$\theta_B = B(R_C / 2) + \int_{R_C/2}^{R_C} [1 - (1-J)^2] F_B(R) dR \quad (2.19)$$

2.7.2.1 Ecuaciones particulares y comportamientos típicos de acuerdo al tipo de estructura porosa.

Tratamiento general para traslape cero. Tipos I, II y III de estructuras porosas.

Cuando el traslape es cero, se tiene que $S(R_B) = 0$ para todo el conjunto de tamaños correspondientes a la distribución de enlaces; mientras que $B(R_S) = 1$

para todo radio de sitio. Bajo estas circunstancias, de la ecuación (2.4) se obtiene que $\phi = 1$; lo cual indica una ausencia de correlaciones de tamaños entre los elementos. La expresión (2.13) se convierte en:

$$I = \int_0^{R_s \approx \infty} \theta_B(R_B) F_B(R_B) dR_B = \theta_B \quad (2.20)$$

y la expresión (2.16) se transforma en:

$$J = \theta_B^{C-1} \int_{R_B}^{R_C} F_S(R_S) dR_S = S(R_C) \theta_B^{C-1} \quad (2.21)$$

Al introducir la ecuación (2.20) en la (2.14) da:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} \theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1-\theta_B) & \text{para } R \leq R_C \\ 0 & \text{para } R > R_C \end{cases} \quad (2.22)$$

mientras que (2.15) y (2.20) conducen a:

$$\theta_s = S(R_C) [\theta_B^C + C\theta_B^{C-1}(1-\theta_B)] \quad (2.23)$$

Las expresiones correspondientes para los enlaces se obtienen de las ecs. (2.17) y (2.21):

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c / 2 \\ 1 - [1 - S(R_c)\theta_B^{c-1}]^2 & R_c / 2 < R \leq R_c \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (2.24)$$

y de las ecs. (2.19) y (2.24):

$$\theta_B = B(R_c / 2) + [B(R_c) - B(R_c / 2)] \left\{ 1 - [1 - S(R_c)\theta_B^{c-1}]^2 \right\} \quad (2.25)$$

Dado que para traslape cero, $B(R_c) = 1$ si $S(R_c) > 0$, la ecuación 2.25 se simplifica a:

$$\theta_B = B(R_c / 2) + [1 - B(R_c / 2)] \left\{ 1 - [1 - S(R_c)\theta_B^{c-1}]^2 \right\} \quad (2.26)$$

Tratamiento particular para traslape uno. Tipo V de estructuras porosas.

En este caso de traslape es total o completo entre las distribuciones de sitios y de enlaces se tiene que: $F_S(R) = F_B(R) = F(R)$ y $\theta_S(R) = \theta_B(R) = \theta(R)$; para condensación. Por lo tanto para enlaces:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R \leq R_c / 2 \\ 0 & R > R_c \end{cases} \quad (2.27)$$

Como los sitios se llenan concurrentemente con los enlaces $\theta_S(R) = \theta_B(R)$.

2.7.3 Caso de la curva limite descendente.

2.7.4 Ecuaciones generales para la evaporación capilar.

El liquido contenido en un sitio o enlace, puede evaporarse únicamente si un menisco líquido-vapor, proveniente de entidades próximas, es capaz de invadir este elemento. Esto quiere decir que deberá existir una trayectoria continua del vapor desde la fase gaseosa que rodea al sólido poroso hasta el elemento en donde se llevará al cabo la evaporación.

a) Tratamiento de sitios

La probabilidad de que un sitio de tamaño R_s esté lleno de condensado es $\theta_s(R_s)$. Si se tiene un enlace con un tamaño preciso R_B , entonces la probabilidad de que esté unido a un sitio de tamaño adecuado y que este último además posea condensado capilar, es (tomando en cuenta las correlaciones topológicas necesarias de tamaño entre ambos elementos):

$$\int_{R_B}^{\infty} \theta(R_s) \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \quad (2.28)$$

en donde el limite inferior para el tamaño del sitio es R_B . Se considerará ahora la invasión por vapor de un sitio de tamaño R_s a partir de un menisco dado proveniente de uno de sus enlaces. Para que este menisco alcance efectivamente el sitio de interés, el sitio vecino de primer orden debe estar vacío y el enlace unido a este sitio debe tener la habilidad de dejarlo pasar; es decir, debe ser igual o mayor en tamaño que el radio crítico R_c . La probabilidad para esta invasión de el vapor sobre el sitio R_s se expresa (tomando en cuenta las correlaciones topológicas, las cuales suministran consistencia a la red porosa) como:

$$K = \int_{R_c}^{R_s} \left(1 - \int_{R_B}^{\infty} \theta_s^{\frac{C-1}{C}}(R_s) \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \right) \phi(R_B, R_s) F_B(R_B) dR_B \quad (2.29)$$

Así la probabilidad de que un sitio de tamaño $R_s \geq R_c$ permanezca lleno con condensado, es igual a que se impida la entrada de un menisco de líquido-vapor desde cualquiera de sus C enlaces; mientras que si $R_s < R_c$ el elemento continúa lleno y es claramente inaccesible al vapor:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} (1-K)^C & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & R < R_c \end{cases} \quad (2.30)$$

El grado total de llenado de sitios a lo largo de la curva límite descendente es consecuentemente:

$$\theta_s = S(R_c) + \int_{R_c}^{\infty} [1-K]^C F_s(R_s) dR_s \quad (2.31)$$

b) Tratamiento de enlaces

Un enlace de tamaño $R_B \geq R_c$ permanece lleno si ninguno de los dos sitios que lo delimitan permite la invasión del vapor; si, $R_B < R_c$ la evaporación de este condensado es imposible:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} (1-L)^2 & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & R < R_c \end{cases} \quad (2.32)$$

la probabilidad de invasión para un enlace por vapor L , cuando $R_B \geq R_C$ desde uno de los dos sitios que lo delimitan es:

$$L = \int_{R_B}^{\infty} \left[1 - \left(\int_0^{R_S} [1-L] \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right)^{C-1} \right] \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (2.33)$$

Finalmente, la probabilidad global para que un enlace se llene de condensado es:

$$\theta_B = B(R_C) + \int_{R_C}^{\infty} (1-L)^2 F_B(R_B) dR_B \quad (2.34)$$

2.7.4.1 Ecuaciones particulares y casos típicos de comportamiento.

Tratamiento general para traslape cero. Tipos I, II y III de estructuras porosas.

Dado que para traslape cero $\phi = 1$, la ecuación 2.29 se simplifica apreciablemente:

$$K = \int_{R_C}^{R_S} \left(1 - \theta_S \frac{C-1}{C} \right) F_B(R_B) dR_B = (1 - \theta_S \frac{C-1}{C}) [1 - B(R_C)] \quad (2.35)$$

mientras que la ecuación (2.33) conduce a:

$$L = \int_{R_C}^{\infty} \left(1 - \theta_B \frac{C-1}{2} \right) F_S(R_S) dR_S = (1 - \theta_B \frac{C-1}{2}) \quad (2.36)$$

sustituyendo (2.35) en (2.31), y considerando que para traslape cero $R_s > R_c$ desde el comienzo de la evaporación (el cual requiere que $S(R_c) = 0$), se obtiene:

$$\theta_s = \left[1 - (1 - \theta_s^{\frac{c-1}{c}}) [1 - B(R_c)] \right]^c \quad (2.37)$$

el cual puede también presentarse en la forma:

$$B(R_c) = \frac{\theta_s^{\frac{1}{c}} - \theta_s^{\frac{c-1}{c}}}{1 - \theta_s^{\frac{c-1}{c}}} \quad (2.38)$$

En este caso de traslape cero los tamaños de los elementos están distribuidos completamente al azar y el grado de llenado de sitios es el mismo para todos los tamaños de sitios.

Para enlaces, las ecs. (2.37) y (2.35) conducen a:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} \theta_B^{c-1} & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & \text{para } R < R_c \end{cases} \quad (2.39)$$

Así, todos los enlaces más grandes que R_c tienen la misma probabilidad de ser invadidos de vapor, independientemente de su tamaño. Por lo tanto el grado global de llenado de los enlaces está dado por:

$$\theta_B = B(R_c) + [1 - B(R_c)] \theta_B^{c-1} \quad (2.40)$$

o en forma alternativa:

$$B(R_c) = \frac{\theta_B - \theta_B^{C-1}}{1 - \theta_B^{C-1}} \quad (2.41)$$

Tratamiento particular para traslape uno. Tipo V de estructuras porosas.

En este caso de traslape es total o completo entre las distribuciones de sitios y de enlaces, se tiene también para la CLD que: $F_s(R) = F_B(R) = F(R)$ y $\theta_s(R) = \theta_B(R) = \theta(R)$; para evaporación, como para condensación

$$\theta_B(R) = \begin{cases} \theta_B^{C-1} \\ 1 \end{cases} \quad \text{para} \quad \begin{cases} R \geq R_c \\ R < R_c \end{cases} \quad (2.42)$$

Los sitios y los enlaces se vacían por igual.

2.7.5 Curvas de barrido primarias ascendentes

Para construir los diagramas de complejión de dominios de las curvas de barrido primarias ascendentes se utilizan ecuaciones similares a las obtenidas para la curva límite ascendente. El punto de inversión se denotará por un asterisco (*), de esta manera R_c^* es el radio de curvatura crítico en este punto.

a) Tratamiento de los sitios

El grado de llenado de los sitios de acuerdo a su tamaño es:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 1 \\ \theta_s^*(R) + [(1 - \theta_s^*(R)) [I^C + CI^{C-1}(1 - I)]] \\ \theta_s^*(R) \end{cases} \quad \text{para} \quad \begin{cases} R < R_c^* \\ R_c^* \leq R \leq R_c \\ R > R_c \end{cases} \quad (2.43)$$

Todos los sitios con radios menores a R_C^* permanecen completamente llenos de condensado debido a su pequeño tamaño, los sitios de tamaño mayor al radio crítico R_C^* se quedan en el mismo estado que en el punto de inversión ya que no han podido llenarse de nuevo y los sitios de tamaño intermedio que en la inversión estaban vacíos pueden llenarse de nuevo durante el proceso ascendente por un mecanismo cooperativo entre meniscos. El grado global de llenado de los sitios es:

$$\theta_s = S(R_C^*) + \int_{R_C^*}^{R_C} (\theta_s^*(R) + [(1 - \theta_s^*(R)) I^C + CI^{C-1}(1 - I)]) F_s(R) dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_s^*(R) F_s(R) dR \quad (2.44)$$

b) Tratamiento de los enlaces.

Los enlaces que estaban llenos en el punto de inversión permanecen llenos, los de tamaño mayor a R_C^* quedan en el mismo estado y los de tamaño intermedio que estaban vacíos en R_C^* pueden llenarse de nuevo:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 1 & R < R_C \\ \theta_B^*(R) + [(1 - \theta_B^*(R)) [1 - (I - J)^2]] & R \leq R \leq R_C \\ \theta_B^*(R) & R > R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (2.45)$$

El grado global de llenado de enlaces es:

$$\theta_B = B(R) + \int_{R_C^*}^{R_C} (\theta_B^*(R) + (1 - \theta_B^*(R)) [1 - (I - J)^2]) F_B(R) dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_B^*(R) F_B(R) dR \quad (2.46)$$

2.7.6 Curvas de barrido primario descendentes

a) Tratamiento de los sitios

Partiendo de la ABC los sitios de tamaño menor a R_C^* están vacíos, los sitios de tamaños mayores a R_C permanecen en el mismo estado en el que se encontraban en el punto de inversión y los de tamaño entre R_C y R_C^* pueden evaporar su condensado si en el punto anterior estaban llenos:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 0 & R > R_C^* \\ \theta_s^*(R)(1-K^*)^C & R_C^* \geq R \geq R_C \\ \theta_s^*(R) & R < R_C \end{cases} \quad \text{para} \quad (2.47)$$

En donde K^* está dada por:

$$K^* = \int_{R_C}^{R_S} \left(1 - \int_{R_B}^{\infty} \theta_s^{C-1}(R_S) \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S' \right) \frac{\theta_B^*(R_B)}{\theta_B^*} \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \quad (2.48)$$

La presencia de $\theta_B^*(R_B)$ en la ecuación anterior se debe a que los sitios llenos en el punto de inversión de tamaños entre R_C^* y R_C sólo pueden estar conectados a enlaces llenos en ese mismo punto.

$$\theta_s = \int_0^{R_C} \theta_s^*(R) F_S(R) dR + \int_{R_C}^{R_C^*} \theta_s^*(R) (1-K^*)^C F_S(R) dR \quad (2.49)$$

b). Tratamiento de los Enlaces

Los enlaces están en los siguientes estados de acuerdo a sus tamaños:

$$\theta_B(R) = \begin{cases} 0 & R > R_C^* \\ J^{*2} & R_C^* \geq R \geq R_C \\ \theta_B^*(R) & R_C > R > R \\ 1 & R < R \end{cases} \quad \text{para} \quad (2.50)$$

donde R es $R_C^*/2$ o R_C el menor valor de entre ellos.

El grado de llenado global será entonces:

$$\theta_B = B(R) + \int_{R_C^*}^{R_C} \left[\theta_B^*(R) + (1 - \theta_B^*(R)) [1 - (1 - J)^2] \right] F_B(R) dR + \int_{R_C}^{\infty} \theta_B^*(R) F_B(R) dR \quad (2.51)$$

Todas las expresiones anteriores son aproximadas, puesto que toman en cuenta interacciones entre primeros vecinos, tanto para la condensación como para la evaporación. Sin embargo deberían proporcionar mejores resultados que un análisis tradicional en el que se descartan normalmente los efectos cooperativos y de bloqueo de poros. Una mejor determinación de la textura se logrará con el uso de estas ecuaciones.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pure & Appl. Chem. 31, 578, (1972).
- 2.- Kiselev, A. V. citado por A. P. Karnaukhov en "Pore Structure and Properties of Materials". Ed. S. Modrý, Academia, Praga 1973, pp. A-1, A-33.
- 3.- Karnaukhov, A. P. en "Pore Structure and Properties of Materials". Ed. S. Modrý, Academia, Praga 1973, pp. A-1, A-33.
- 4.- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Sieniewska. Pure and Appl. Chem, 57, 603-619, (1985).
- 5.- Heller, W., Polymer Colloids, ed. R.M. Fitch, Plenum Press, Nueva York 1978, p. 153.
- 6.- Cohan, L. H., J. Am. Chem. Soc. 66, 98 (1944).
- 7.- Broekhoff, J. C. P y de Boer, J. H., J. Catalysis 9, 8 (1967).
- 8.- Everett, D. H. y Haynes, H. M., J. Colloid Interface Sci.38,125 (1972).
- 9.- Naono, H., Hakuman, M. Shiono, T., J. Colloid Interface Sci. 186, 360 (1997).
- 10.- Dollimore, D, y Heal, G. R. J. Applied Chemistry 14, 109 (1964).
- 11.- Philip J. R, J. Chem. Phys. 67, 1732 (1977).
- 12.- Graton, L. C, y Fraser, N. J, J. Geol. 43, 785(1935).
- 13.- Mason, G. J. Colloid Int. Sci 35,279, (1971).
- 14.- Doe, P. H. y J. Haynes en Characterisation of porous solids, S. J. Gregg, K. S. W. Sing y H. F. Stoeckli, eds. Soc. Chem. Ind., p. 253 Londres, (1979).
- 15.- Ksenshek, O. S. Russ. J. Phys. Chem., 37, 691, (1963).
- 16.- Mayagoitia, V., Salmones, J., Reporte Proyecto PCCBNAL 790394 No. 1 Anexo B, CONACYT-UAM (1980).
- 17.- Nicholson, D., Trans. Faraday Soc. 34, 3416, (1968).
- 18.- Schoper, J. R., Geophys. Prosp. 15, 262, (1967).
- 19.- Wall, G. C., y Brown, R. J. C., J. Colloid. Int. Sci. 82, 141, (1981).
- 20.- Lenormand, R., These, Docteur et Sciences, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1981).9, 143.

- 21.- Payatakes, A. C., Chi, T., Turian, R. M., AICHE J., 19, 58, (1973).
- 22.- Dias, M. M., Payatakes, A. C., J. Fluid Mechan.,164, 305, (1985).
- 23.- Broadbent, S. R., y Hammersley, J. M., Proc. Camb. Phil. Soc. 13, 629, (1957).
- 24.- Domb, C., en Percolation structures and processes, R. Weill, ed. en jefe G. Deutcher, R. Zallen y J. Adler, eds., Annals of the Israel Physica Society, Vol. 5, p. 17, (1983).
- 25.- Hammersley, J. M., y Handscomb, D. C., Monte Carlo Methods, Chapman and Hall, Londres-Nueva york, (1963).
- 26.- Fatt, I.,Trans. AIME (Petrol. Div.), 207, 144, (1956).
- 27.- Mayagoitia, V., Cruz, M. J., y Rojas, F., J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 85(8), 2071, (1989).
- 28.- Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 84, 785 (1988).
- 29.- Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., Zgrablich, G., Riccardo, J. L. En Characterization of Porous Solids III (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 87)., Rouquerol, J., Rodríguez-Reinoso, F., Sing, K. S. W., Unger, K. K., Eds., Elsevier: Amsterdam, 1994., p. 141.
- 30.- Mayagoitia, V., Kornhauser, I., en Principles and applications of pore structural characterization, J. M. Haynes y P. Rossi-Doria, eds. p. 15, J. W. Arrowsmith, Bristol, (1985).
- 31.- Everett, D. H., en The solid-gas interface, Vol 2. pp. 1055-1113, Marcel Dekker, Nueva York, (1967).(Incompleto)
- 32.- Thomson, W., Philos Mag., 42, 448(1871).
- 33.- Everett, D. H., y Haynes, J. M., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 82, 368 (1972).
- 34.- V. Mayagoitia, F. Rojas e I. Kornhauser, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 81,, 2931, (1985).
- 35.- Shull, C. G. J., Am. Chem. Soc. 70, 1405(1948).
- 36.- Barrett, E. P., Joyner, L. G. y Halenda, P. P. J. Am. Chem. Soc. 73, 373(1951).
- 37.- Wheeler, A. Catalysis Vol. II, p. 118 Reinhold, N. Y.(1955).

- 38.- Foster, A. G. Trans. Faraday Soc. 28, 645(1932)., Cohan, L. H., J. Am. Chem. Soc. 66, 98(1944).
- 39.- Cranston, R. W., Inkley, F. A., Advances in Catalysis, 9 ,143(1957).
- 40.- Barker, J. A., en Colston Papers, Vol. X: Structure and properties of porous materials, Everett, D. H., y Stone, F. S., eds. P. 125, Butterwoths, Londres.(1958).
- 41.- Morioka, I., y Kobayashi, J. J., Chem. Soc. JPN; 2, 157(1979).
- 42.- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Londres(1967).

CAPITULO 3.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ALUMINAS.

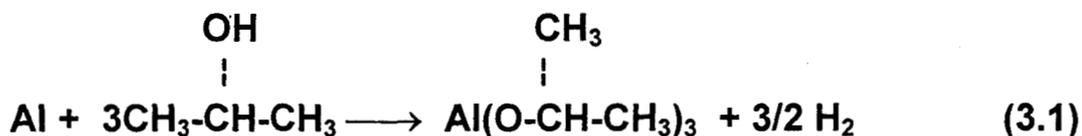
3.1. SINTESIS DE ALUMINAS.

La síntesis de alúmina por el método sol-gel consta de tres pasos:

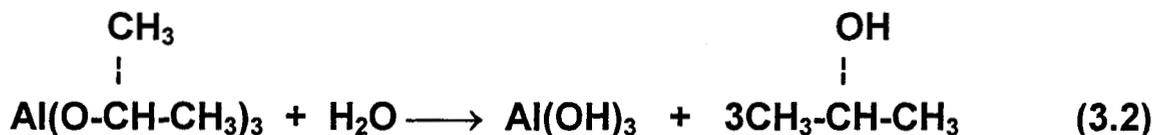
i).- Se inician las reacciones con la síntesis del alcóxido a partir de isopropanol con aluminio metálico (3.1). ii).- A continuación se realiza una reacción de hidrólisis, la cual conduce al hidróxido de aluminio (3.2) y, iii) - finalmente, el hidróxido de aluminio se descompone por tratamiento térmico, generándose diversas transformaciones de fase cristalinas asociadas a la alúmina hasta la obtención de la fase boehmita.

El esquema global de las reacciones asociadas al proceso sol-gel se indican a continuación:

Obtención del alcóxido:



Reacción del isopropóxido de aluminio con cantidades predeterminadas de agua/ácido para sintetizar hidróxido de aluminio de acuerdo con la reacción:



Es oportuno, señalar, que la cantidad de electrolito presente en el sol, determina el punto de gelación del sistema, así como otras propiedades del óxido

resultante. Por otra parte la adición de ciertos electrolitos ácidos como el HNO₃ o el HCl produce la peptización del hidróxido a un sol claro^{1,2}.

La estructura tridimensional -Al-O-Al-, engloba el agua excedente y el isopropanol producido. Deberá notarse que las reacciones de hidrólisis y peptización no ocurren por separado sino que son reacciones sucesivas y simultáneas, generándose³:



La síntesis del producto final se obtiene mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada.

3.1.1. Síntesis a partir de Aluminio metálico.

En el caso de la obtención del isopropóxido a partir de aluminio metálico^{4,5} e isopropanol, las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio pyrex de cuatro bocas provisto de embudo de adición, agitador mecánico, termómetro y refrigerante. En él se colocaron 10 g (0.37 moles) de granalla de aluminio, reactivo Aldrich 7429-90-5, 99.999 % y 200 ml (2.61 moles) de isopropanol, reactivo Aldrich 27049-0, grado HPLC, 99.5 %, manteniéndose el sistema en agitación constante de 300 rpm. El sistema experimental fue operado en condiciones de reflujo total a la temperatura de ebullición del isopropanol (77-78 °C) a las condiciones de presión de la ciudad de México (585 Torr), durante un tiempo de reacción de 24 h o hasta la obtención del isopropóxido de aluminio.

Tabla 3.1 Condiciones de síntesis de alúminas con diferentes propiedades texturales.

Muestra	Rel. Molar H ₂ O: HCl: alcóxido=x:y:z	Temperatura activación/°C	Area Superficial m ² g ⁻¹ ± 1.0	Volumen de Poro cm ³ g ⁻¹ ± 0.001
1	11.11:0.146:1	549	151.85	0.2138
2	11.11:0.146:1	698	121.35	0.21842
3	11.11:0.146:1	900	75.76	0.2042
4	11.11:0.146:1	1075	10.69	0.0307
5	5.55:0.146:1	549	107.08	0.1626
6	5.55:0.146:1	698	127.03	0.1972
7	5.55:0.146:1	900	91.33	0.1839
8	5.55:0.146:1	1075	11.23	0.1117
9	11.11:0.292:1	549	89.26	0.1768
10	11.11:0.292:1	698	91.90	0.2098
11	11.11:0.292:1	900	66.34	0.1976
12	11.11:0.292:1	1075	7.43	-----

Para la síntesis del hidróxido de aluminio (3.2) dos procedimientos fueron estudiados: (a) adición lenta de agua (11.11, 5.55 y 11.11, mol H₂O/mol alcóxido), agitando vigorosamente durante 15 min. y (b) ácido clorhídrico como agente peptizante, (de gelación) con adición controlada de 30, 30 y 60 ml, correspondientes a 0.146, 0.146 y 0.292 mol HCl/mol alcóxido. En ambos casos se mantiene la temperatura de reflujo (T = 78 °C) y la agitación mecánica igual a 300 rpm hasta la gelación del sistema, lo cual ocurre en un lapso de dos horas en promedio. El material así sintetizado se sometió a una etapa de añejamiento, con el objeto de remover el exceso de alcohol, agua y ácido. El hidróxido de aluminio obtenido como producto es secado a 100 °C bajo vacío mecánico durante 24 h a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Finalmente, para obtener la alúmina en la fase deseada,

se realizó un estudio con difracción de rayos X con el objeto de determinar las temperaturas de síntesis a las cuales ocurren los cambios de fase (ver párrafo 3.2.1).

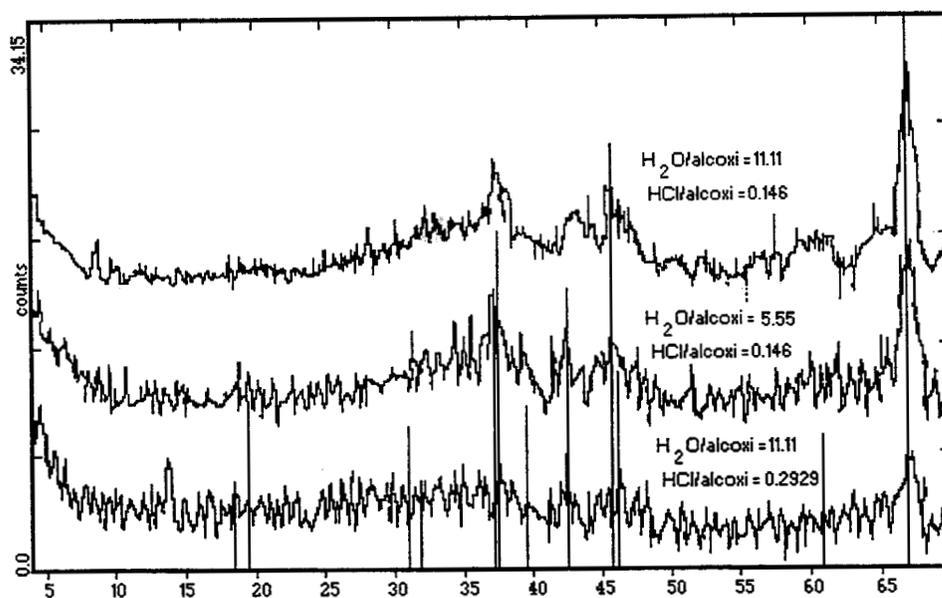
Abordemos finalmente la cinética de la gelación. La cinética de la gelación es de orden -1 con respecto a la cantidad de agua y de ácido, por ejemplo: la muestra 1 geló en dos h mientras que la muestra 5 (con la mitad del contenido de agua) geló en aproximadamente 1 h. Por otra parte se tiene que cuando la concentración de ácido se duplica, el tiempo de gelación también se duplica (pasa de 2 a 4 h).

Con esta información la síntesis final de las alúminas se realizó en una mufla Ney de temperatura programable, (correcto control de calentamiento/enfriamiento) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. También, se realizaron calcinaciones a temperaturas constantes de 698, 900 y $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es oportuno mencionar que todos los programas de calcinación se efectuaron en el mismo equipo físico sujeto a idénticas condiciones de programación.

3.2. CARACTERIZACION.

3.2.1 Difracción de rayos X.

La identificación de los cambios estructurales y de fase observados en los termogramas se realizó por difracción de rayos X, en un sistema D-500 Siemens. Las condiciones de operación fueron las siguientes: corriente de 35 KV, aceleración de 25 mA, a una longitud de onda de cobre igual a 1.54 nm^{-1} y con una velocidad de barrido de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las evaluaciones se realizaron para compuestos sintetizados por sol-gel en función de la temperatura de calcinación de 550 y hasta $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$.



20

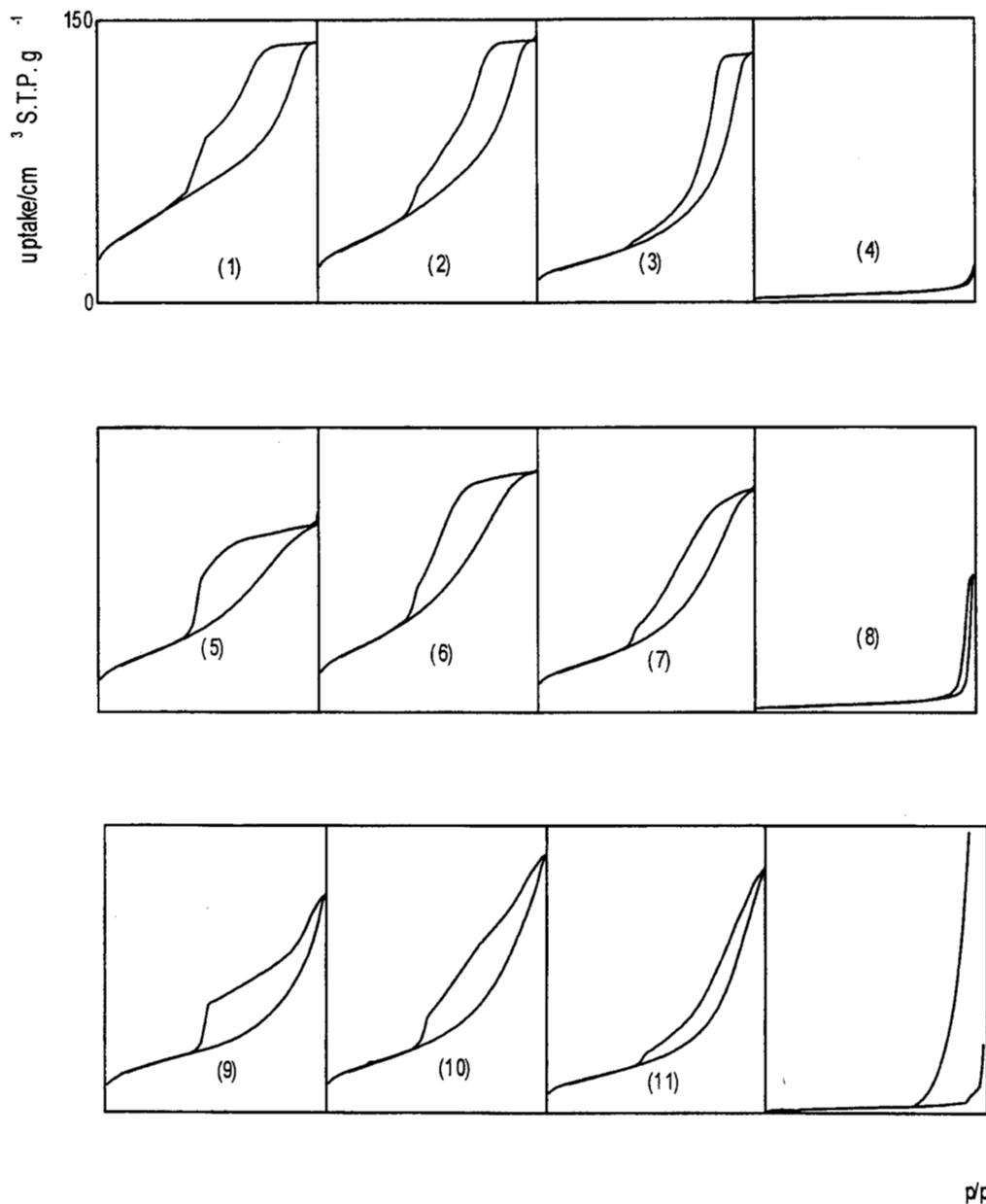
Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de alúminas sintetizadas 1, 5 y 9, mostrando la cristalinidad de las fases presentes (δ y θ), obtenidas a $T = 549$ °C.

La cristalinidad de los xerogeles se determinó por comparación con las tarjetas del JCPDS Powder Diffraction File, correspondientes a boehmita "21-1307", Al_2O_3 Gama "10-425", Al_2O_3 Delta "16-394", Al_2O_3 Teta "11-517", Al_2O_3 Kapa "4-788", Al_2O_3 Alfa "10-173".

3.2.2 Adsorción de nitrógeno sobre alúminas.

Los ciclos de histéresis para adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C sobre muestras de alúmina fueron determinados en un instrumento volumétrico automático ASAP 2100 de Micromeritics Instrument Corp., tal como ha sido descrito por Lippens⁶. Esta serie de ciclos se muestra en la Figura 3.2 (1) a 3.2 (12), y cubren un amplio espectro de morfologías. En la Figura se utilizó la misma escala para todas las isotermas y existe una correspondencia directa entre la Figura 3.2 y el número de muestra de la Tabla 3.1. Los datos de adsorción de estos ciclos de

histerésis serán interpretados de acuerdo a la teoría de la descripción dual de medios porosos⁹. Los ciclos de histerésis de las muestras 4 y 8 que son difíciles de apreciar en la figura 3.2 se muestran magnificados en las Figuras 3.3 y 3.5 respectivamente.



Figuras 3.2 Ciclos de histerésis de alúminas sintetizadas por sol-gel

De acuerdo con la información experimental obtenida, ciertos resultados pueden ser explicados. Los xerogeles blandos (no consolidados) fueron obtenidos debido a una cantidad insuficiente de agua y grandes cantidades de HCl (agente peptizante), ambos parámetros fueron modificados respecto al método original de Arata⁷. *Las estructuras porosas poseen menor rigidez* conforme se analiza de arriba hacia abajo en la Figura 3.2, como se explicará a continuación. Las muestras 5, 6 y 7 presentan *una pendiente inicial positiva en su DBC*. Esto se relaciona con una compactación (o encogimiento) de la estructura porosa en virtud del cambio en el estado de tensión del condensado. Esta etapa de despresurización-compactación se sigue a lo largo de esta curva límite. Por el contrario, cada una de las muestras 1 a 3 poseen una *meseta bien definida* en su DBC no solamente debido al efecto de bloqueo de poros, sino que este comportamiento revela también la rigidez de estos materiales. La compresibilidad de las muestras 9 a 11 (Figuras 3.2, 8 a 12) es realmente importante, ya que están formadas de *estructuras suaves* asociadas con placas paralelas, en donde el hinchamiento (movimiento de las placas entre sí por la introducción de un fluido entre ellas⁸) es intenso.

Las muestras que están más próximas al lado izquierdo de la Figura 3.2, i.e. aquellas preparadas a las temperaturas de calcinación más bajas, contienen mesoporos que *inducen la ruptura mecánica* del condensado capilar (i.e. efecto del esfuerzo tensil), evidenciado por un descenso brusco en su DBC a presiones relativas cercanas a 0.4. *Los efectos mecánicos asociados a este tipo de estructuras hacen realmente imposible el análisis riguroso de la estructura porosa*. El análisis mediante la ecuación de Kelvin para estas muestras es pues impracticable a presiones relativas inferiores a 0.4. En estos casos existe un bloqueo de poros a través de su DBC (a lo largo de toda esta curva la pendiente es positiva, es decir la estructura se está contrayendo en forma continua) cuando se produce la ruptura del condensado (después de esta falla mecánica la estructura se expande abruptamente). La muestra 12, en cambio, está constituida de una colección de

cristales de fase- α de aspecto vermicular, los cuales están totalmente separados formando una estructura abierta y que originan que la ABC nunca termine, puesto que corre asintóticamente a lo largo del eje de volumen adsorbido conforme la presión se aproxima a la de saturación. Estos fenómenos impiden obtener alguna información relevante a partir de la ABC, ya que las partículas están constantemente cambiando sus posiciones relativas debido al condensado que aparece entre ellas. El condensado capilar yace entre los tremendos huecos de tamaño cambiante que se dan entre las partículas del medio poroso.

Sin embargo para casos de ciclos de histéresis tales como los mostrados en la parte superior derecha de la Figura 3.2, es posible evaluar de manera confiable los parámetros cuantitativos de la estructura porosa. Las muestras 4 y 8 fueron calcinadas a temperaturas altas, y su rigidez mecánica es incuestionable. Mayagoitia et al¹⁰ y Salmones¹¹ han puntualizado que este tipo de estructuras corresponden a un tipo V dentro de su clasificación, o sea aquel en el cual el traslape entre las distribuciones de sitios y enlaces es prácticamente total. En este caso, cualesquiera elementos vecinos poseen aproximadamente los mismos tamaños, por lo que el bloqueo de poros está totalmente ausente. Este es el único caso donde el análisis BJH¹² es válido. Las figuras 3.4 y 3.6 muestran el grado de concordancia entre la distribución única de sitios y de enlaces (en este caso una distribución monotónica y no dual) calculada de las curvas ABC y DBC para las muestras 4 y 8, lo cual provee una prueba estricta de la premisa anterior.

Las distribuciones mostradas en las figuras 3.4 y 3.6 se calculan de acuerdo al método BJH¹² y bajo las siguientes suposiciones. La ecuación de Kelvin, considerando el espesor de la capa adsorbida y el potencial de adsorción (Mayagoitia et al¹³), permiten predecir la presión relativa crítica a la cual un poro de cierta geometría es invadido por condensado capilar (curva límite ascendente) o por vapor (curva límite descendente). Para obtener la distribución de tamaños se determina el volumen de un "multiplex" (i.e. un sitio rodeado por C medios enlaces,

dado que cada enlace es compartido por dos sitios) considerando al sitio como esférico y a sus enlaces como cilindros de longitud igual a su radio. Durante el análisis BJH al volumen desorbido, durante un intervalo de presiones relativas, se le divide entre el volumen del multiplex correspondiente a un cierto radio R (para estructuras tipo V, $R = R_S = R_B$) y entonces se tiene que:

$$F_s (R) = F_B (R) = F(R) = \frac{d(N/N_0)}{dR} \quad (3.4)$$

siendo N el número de elementos (multiplexes) de tamaño R y N_0 el número total de elementos porosos (multiplexes) en toda la estructura

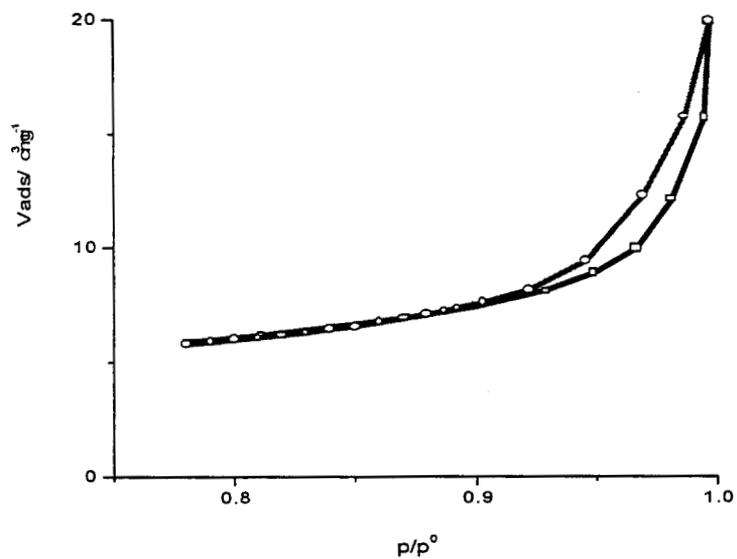


Figura 3.3 Isotherma de adsorción de muestra 4 a 76 K mostrando una escala amplificada con respecto a la figura 3.2 (O) datos ABC, (□), datos DBC.

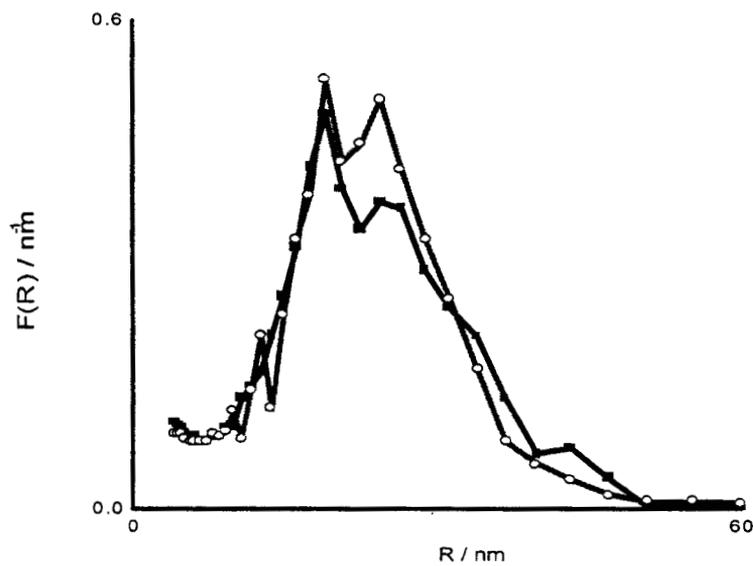


Figura 3.4 Estructura tipo V correspondiente a la muestra 4. Las distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O), de los datos ABC, (■), de los datos DBC.

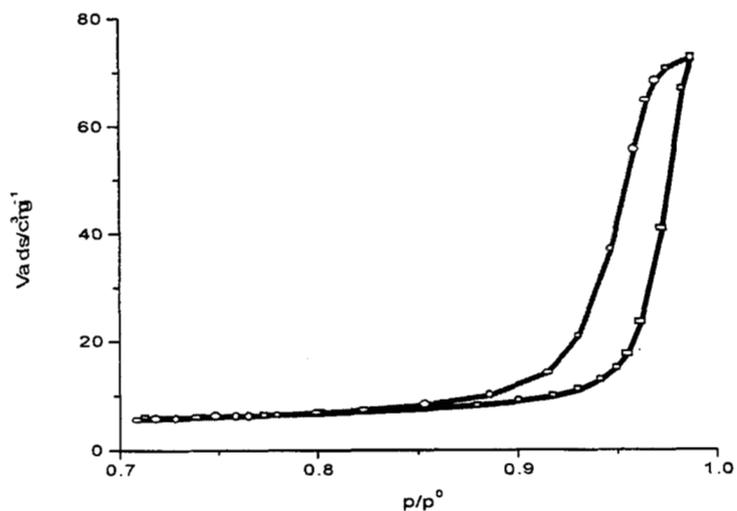


Figura 3.5 Isotherma de adsorción de muestra 8 a 76 K mostrando una escala ampliada con respecto a la figura 3.2 (O) datos ABC, (□), datos DBC.

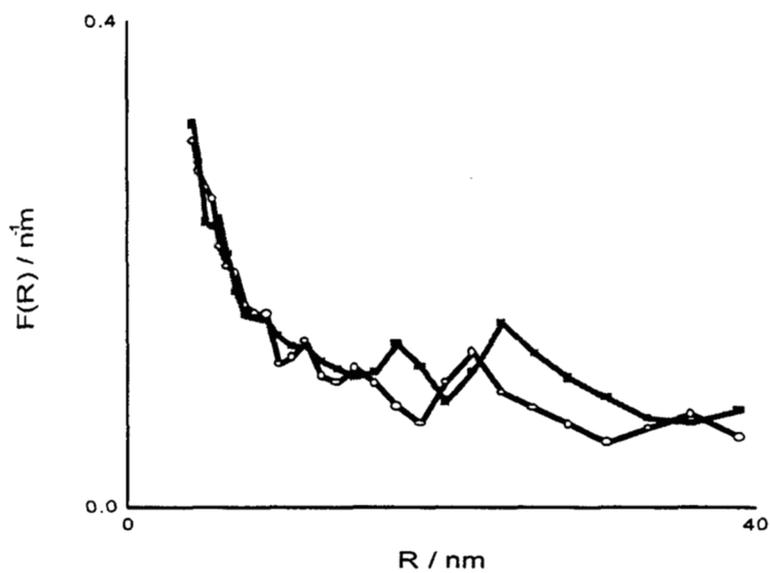


Figura 3.6 Estructura tipo V correspondiente a la muestra 8. Las distribuciones de sitios y de enlaces coinciden con una curva única (O) de los datos ABC, (□), de los datos DBC.

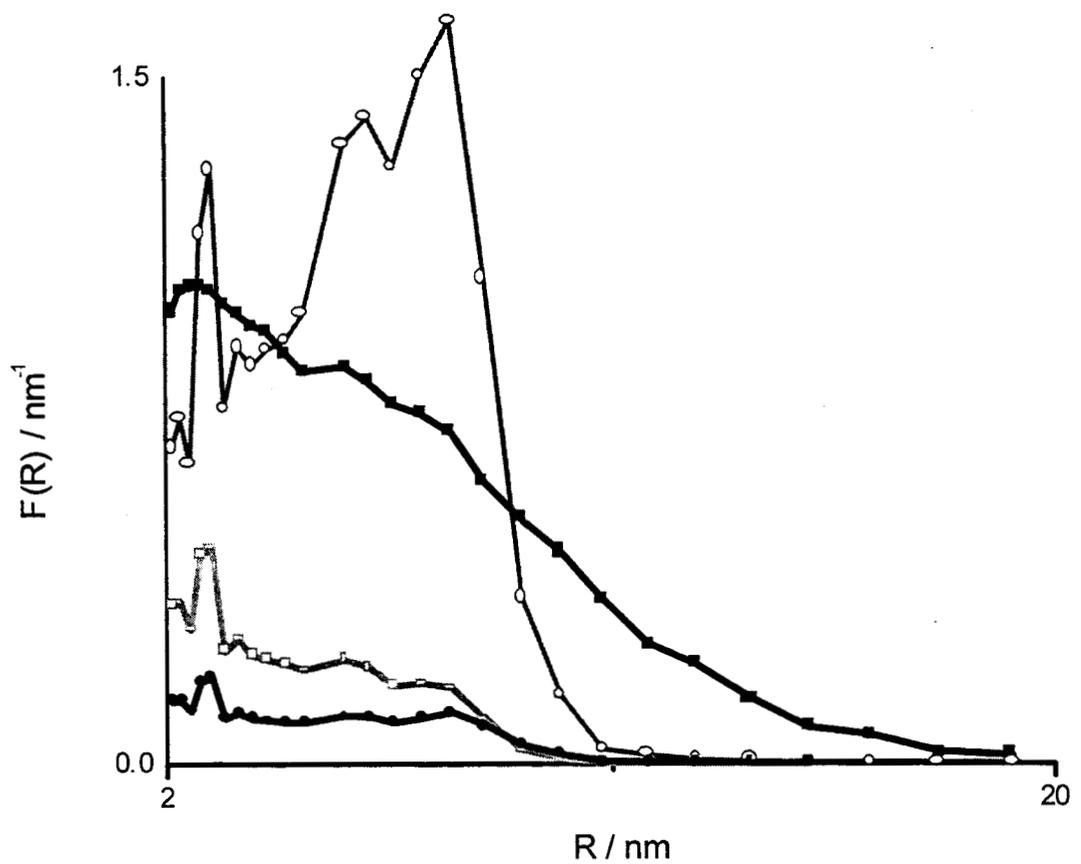


Figura 3.7 Estructura tipo II correspondiente a la muestra 3. Las distribuciones estimadas (O), de los datos ABC, (■), de los datos DBC, se muestran en el texto. En una escala diferente, resultados de DBC, considerando el bloqueo de poros y $C=4$, se muestra parte de la reconstrucción de la curva para sitios(O), y enlaces (●).

3.2.3 Microscopía Electrónica.

El análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM, se realizó en un equipo Jeol 100CX-II. El análisis morfológico es una identificación basada en características microscópicas y fácilmente observables.

Para la observación en el microscopio, la muestra se presenta necesariamente en la forma de una película muy delgada de aproximadamente 100 Å de espesor. Por otro lado, es necesario un soporte para detener y mantener la preparación en el plano del equipo. El soporte de la muestra debe satisfacer tres condiciones: a).- ser transparentes al haz de electrones, b).- soportar el bombardeo del haz y c).- no introducir perturbaciones en la imagen. Los soportes están generalmente constituidos por membranas delgadas y amorfas constituidas de elementos ligeros como carbono o materiales plásticos. Estas membranas se soportan a su vez, sobre rejillas muy delgadas de metal (cobre para las utilizaciones más comunes) y de un diámetro estándar de alrededor de 3 nm.

Las muestras se molieron y dispersaron en etanol mediante un baño ultrasónico. Una gota de esta dispersión se depositó sobre una rejilla de cobre previamente recubierta por una película de formvar y una película de grafito evaporado a 10 mm Hg, sometido a una exposición de 50 Å durante un tiempo promedio de 0.5 a 1 min. En cuanto a las impresiones de las placas, éstas fueron realizadas mediante el uso de papel Kodabrome F-3 a 100,000X, con el objeto de apreciar detalles.

Las impresiones se realizaron a 2X, 4X, y 8X, esto es 200,000, 400,000 y 800,000 aumentos. Las microfotografías para estos detalles de magnificación se detallan en las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10.

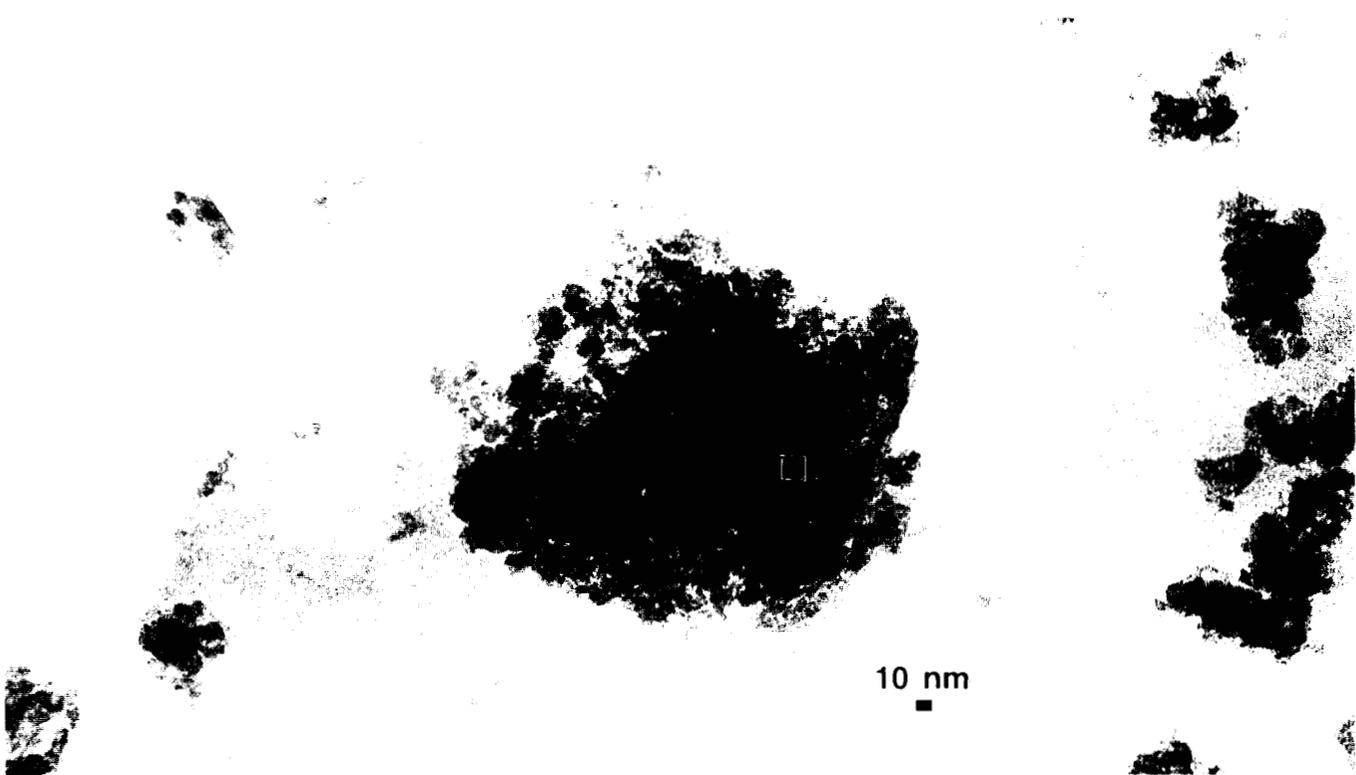


Figura 3.8 Imagen de MET obtenida para la muestra 1 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549 °C, 200,000 aumentos.

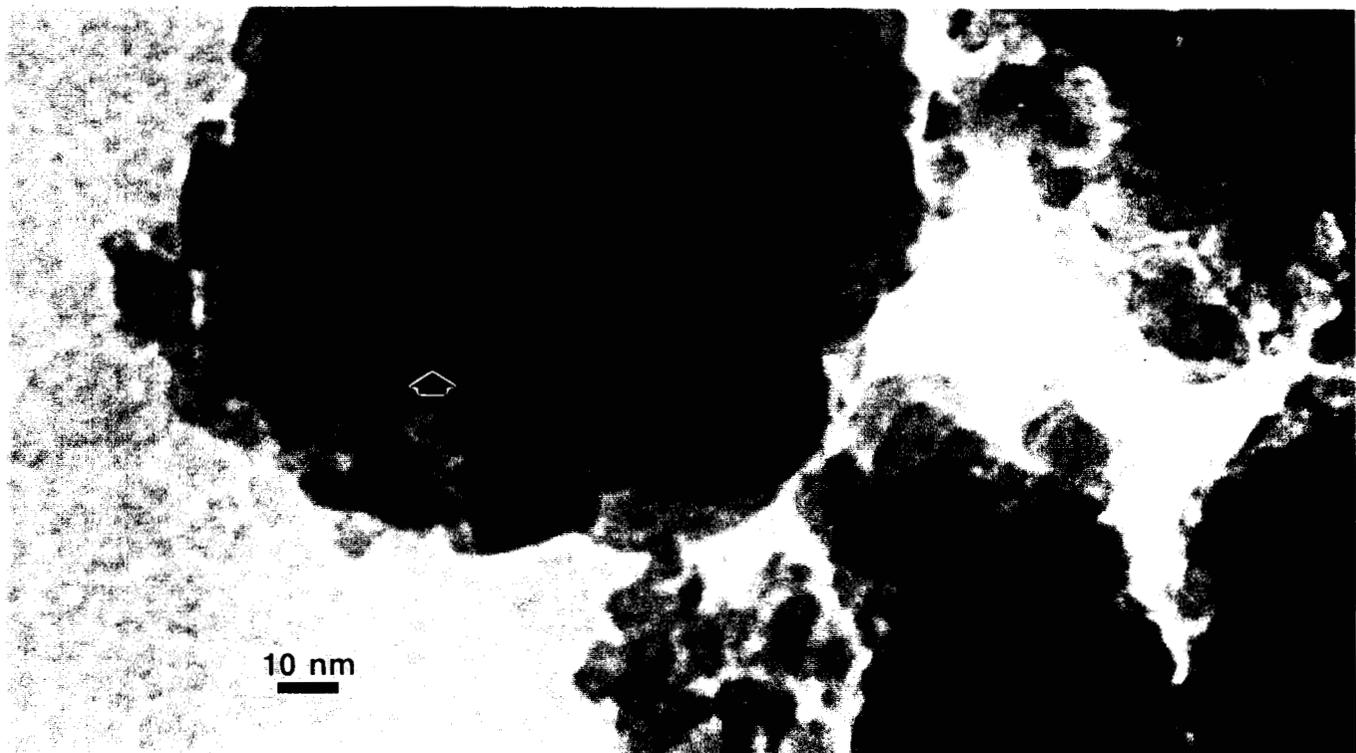


Figura 3.9 Imagen de MET obtenida para la muestra 2 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000 aumentos.

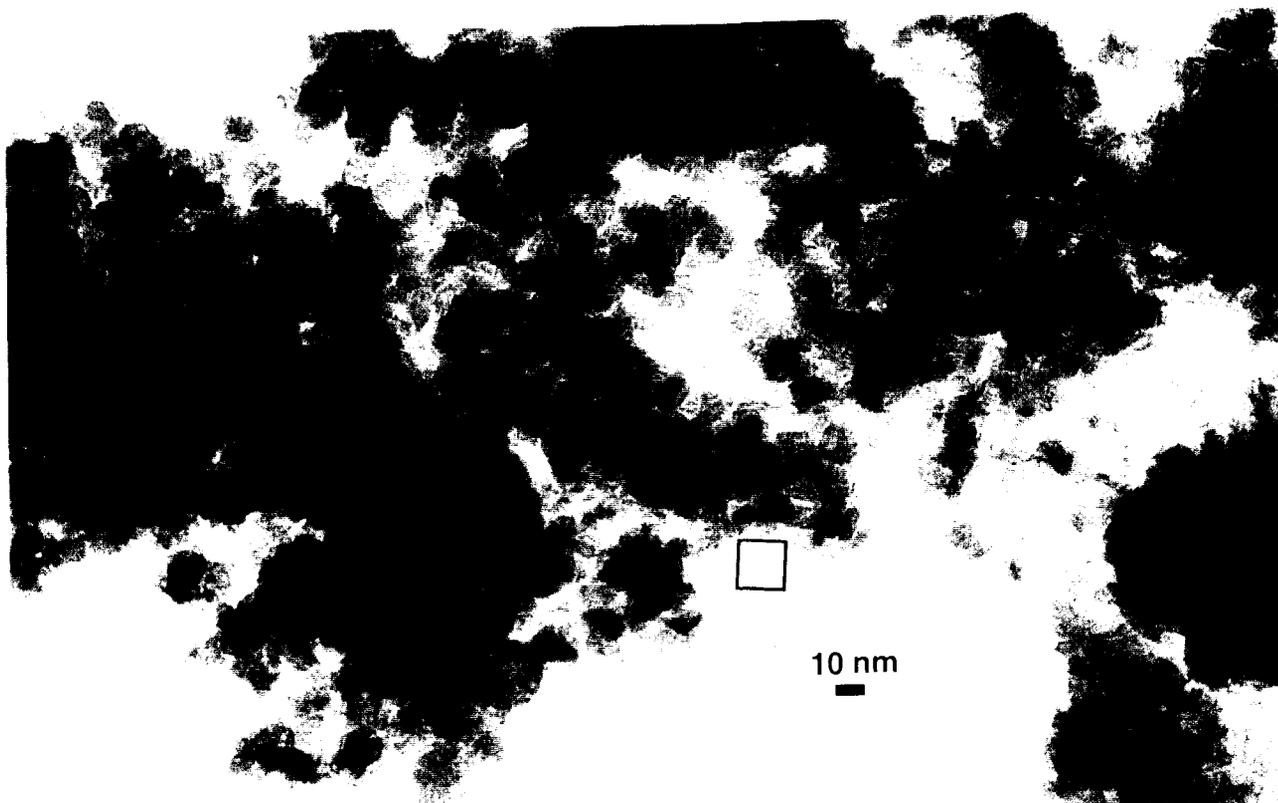


Figura 3.10 Imagen de MET obtenida para la muestra 3 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 900 °C, a 400,000 aumentos.

Discutiremos ahora los resultados, de las muestras 1, 2, 3 y 4. A 549 °C y 200,000X (Fig. 3.8), observamos que la muestra está constituida por cadenas de partículas pequeñas del orden de 10 nm de forma redondeada. Al incrementarse el tratamiento de temperatura a la muestra y alcanzar 900 °C y 400,000 aumentos (Fig. 3.10) vemos una mejor definición de los agregados de partículas, presentando estos una forma redondeada. Así mismo se observa la presencia de filamentos finos y el incremento de la cristalinidad; es más, se manifiesta la presencia de cierto grado de facetamiento.

Finalmente los resultados obtenidos para las muestras 1 a 3 correspondientes a las isotermas de adsorción (Figura 3.2) 2, 3, y 4 determinadas por BET, indican claramente que se rigen por el mismo comportamiento, es decir: la muestra ha aumentado en cristalinidad conforme se incrementa la temperatura, el área superficial por el contrario se ha visto disminuida sustancialmente. Parecería que este comportamiento es común en materiales cerámicos donde se produce un "bloqueo de

superficial por el contrario se ha visto disminuida sustancialmente. Parecería que este comportamiento es común en materiales cerámicos donde se produce un "bloqueo de poros" secuencial, asociado preferencialmente a presiones relativamente altas de adsorción de nitrógeno.

Las muestras 5 a 8 se analizarán y se discutirán a continuación: a 549°C y 400,000 aumentos (Fig. 3.11) correspondientes a la muestra 5 sintetizada bajo las condiciones dadas en la tabla 3.1, aparecen agregados de partículas y de placas pequeñas de forma irregular, sin embargo debemos mencionar que para fines de nuestro estudio, en comparación con los datos de adsorción esta estructura no forma poros que podamos cuantificar. A 900°C y 400,000 aumentos (Fig. 3.13) correspondiente a la muestra 7, se observa un cierto grado de facetamiento local, correspondiente a agregados de partículas de forma de placas irregulares de diferentes tamaños. Al parecer, este es el caso de un material policristalino constituido por cristales pequeños.



Figura 3.11 Imagen de MET obtenida para la muestra 5 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549°C , a 400,000 aumentos.

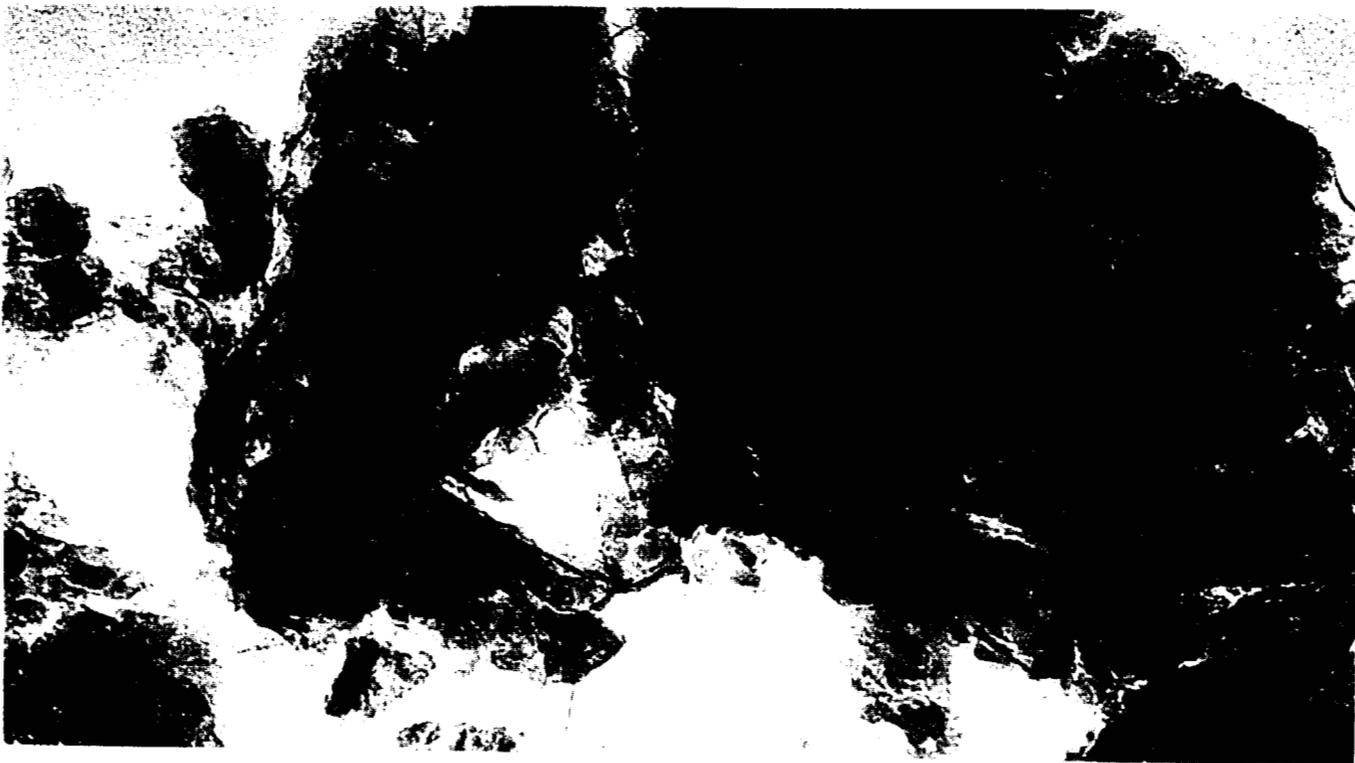


Figura 3.12 Imagen de MET obtenida para la muestra 6 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000 aumentos.

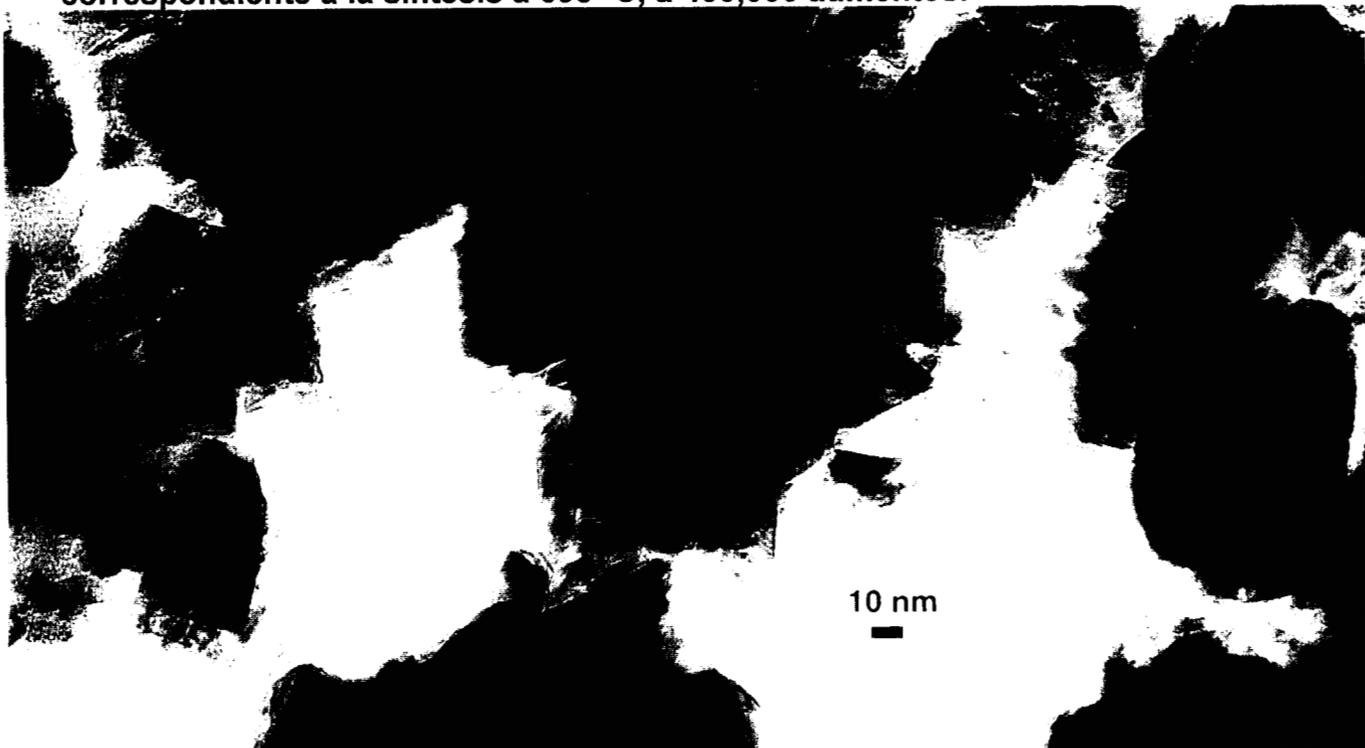


Figura 3.13 Imágen de MET obtenida para la muestra 7 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 900 °C, a 400,000 aumentos.

Finalmente, a 1075 °C parece ser que el tratamiento proporcionado a la muestra resulta drástico, pues para esta muestra (Fig. 3.14) obtenida a 400.000 aumentos se presentan partículas grandes no aisladas como los casos anteriormente mencionados correspondientes a las muestras 6 y 7. Es más se manifiesta que a esta temperatura a la cual se ha sometido la muestra, se produce un efecto de colapso de la estructura, sinterizándose macroscópicamente las placas y ocasionándose un crecimiento inusitado e irregular de los cristales. También se observa que este tipo de comportamiento ha creado poros de diversos tamaños en la estructura y de forma irregular, parecida a una estructura tipo queso Gruyère.



Figura 3.14 Imagen de MET obtenida para la muestra 8 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 1075 °C, a 400,000 aumentos.

Las muestras 9 a 12 se analizarán y se discutirán a continuación: a 549 °C y 400,000 aumentos (Fig. 3.15), aparece la evidencia de la formación de cristales de boehmita, junto con la coalescencia de una fase amorfa y de una textura muy fina correspondiente a poros muy pequeños de alrededor de 10 nm (asociados a la formación de la fase gamma). A 698 °C y 400,000 aumentos (Fig. 3.16) la cristalinidad de la muestra es manifiesta; el tamaño de los cristales es mayor y se asocia con el facetamiento correspondiente a las alúminas gamma y delta. A 900 °C, y 400,000 aumentos (Fig. 3.17), corpúsculos muy grandes forman una estructura lamelar asociada a las fases delta y teta. Finalmente a 1075 °C, y 400,000 aumentos (Fig. 3.18) la sinterización de la muestra se ha dado, formándose filamentos muy gruesos conectados. Dentro de estos filamentos los poros son bastante grandes y escasos, posiblemente se encuentren desconectados. En este punto es posible considerar a los poros constituido por tremendos huecos del orden de cientos de nm, los cuales se asocian con los espacios que rodean a la fase alfa, obtenida en el sinterizado final de las muestras. Todos los resultados obtenidos, están en acuerdo con las observaciones realizadas mediante la difracción de rayos X.



Figura 3.15 Imagen de MET obtenida para la muestra 9 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 549 °C, a 400,000x.

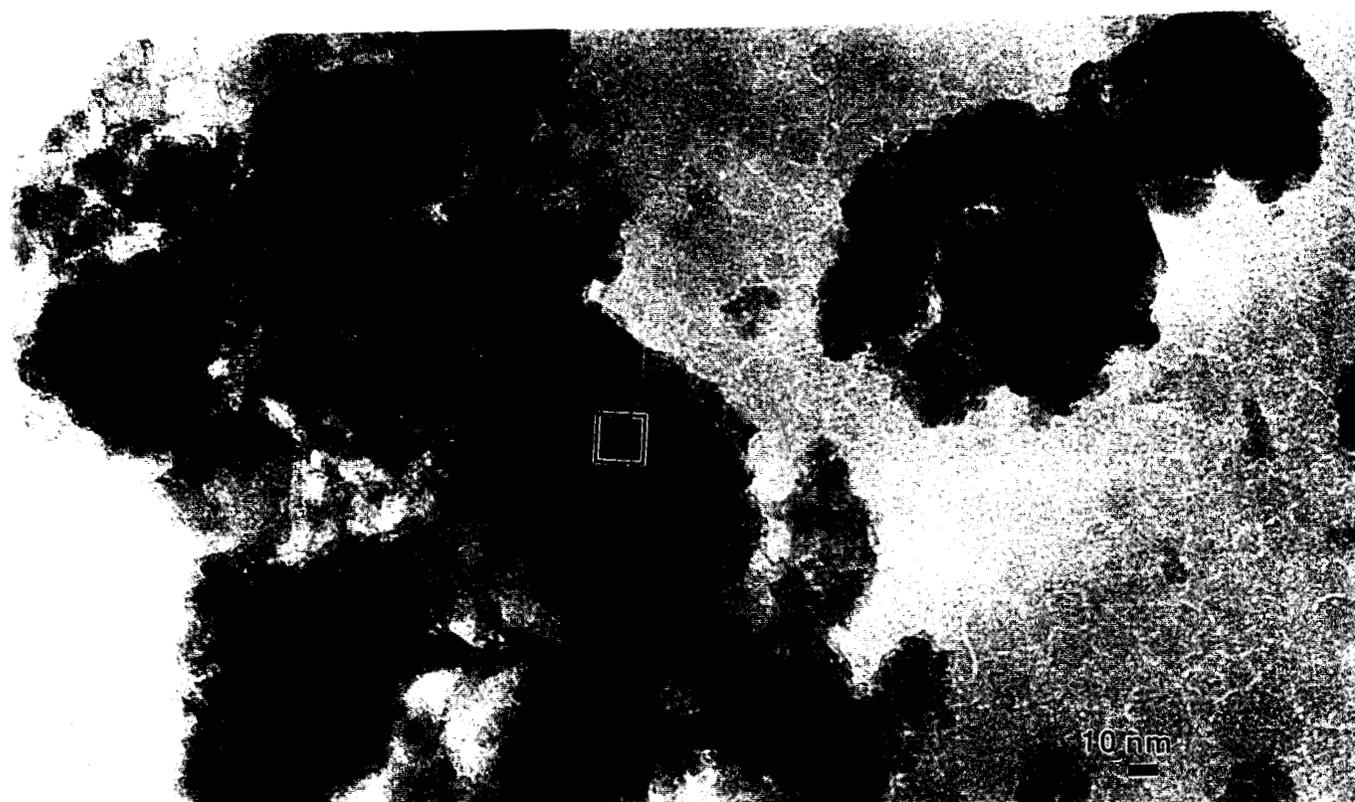


Figura 3.16 Imagen de MET obtenida para la muestra 10 de alúmina sol-gel correspondiente a la síntesis a 698 °C, a 400,000x.

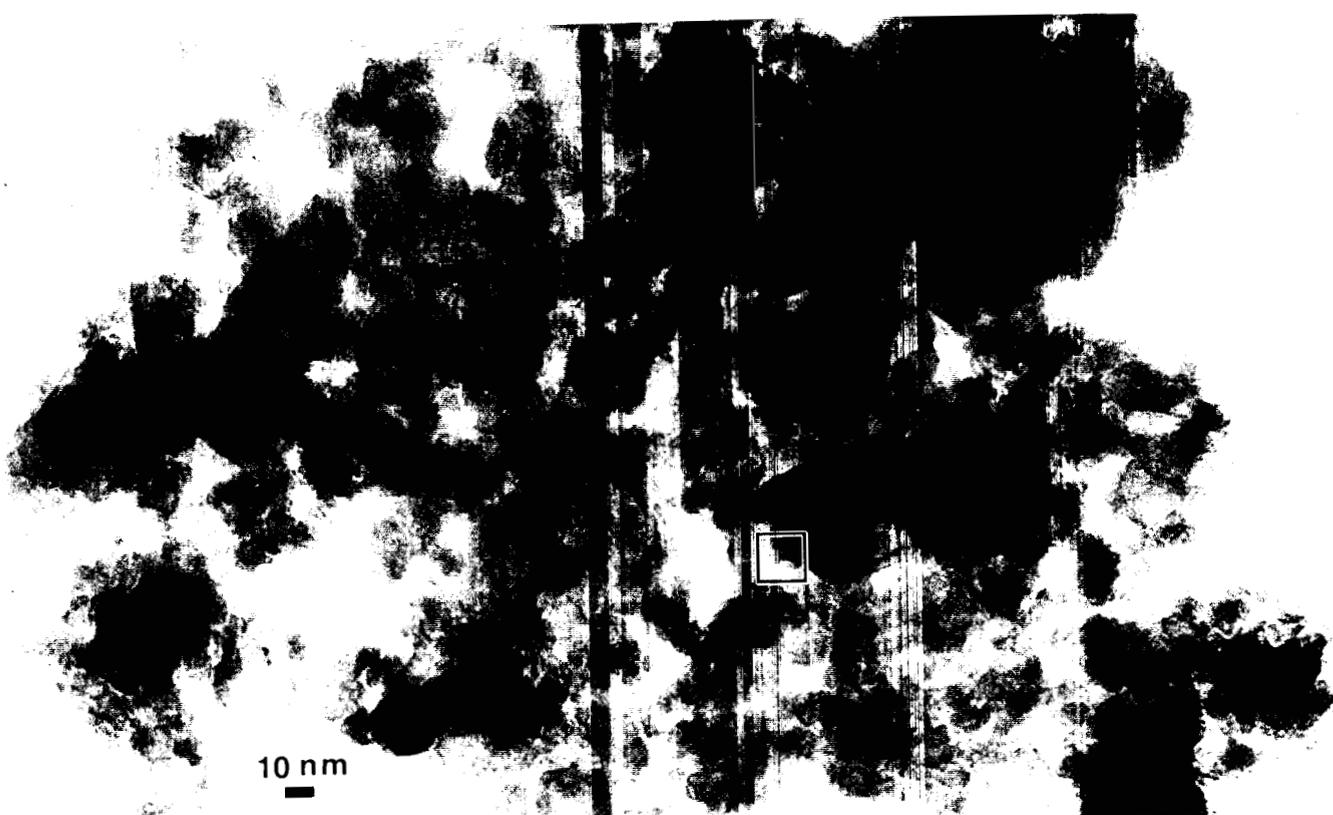


Figura 3.17 Imagen de MET obtenida para la muestra 11 de Al_2O_3 sol-gel correspondiente a la síntesis a 900°C , a $400,000\times$.

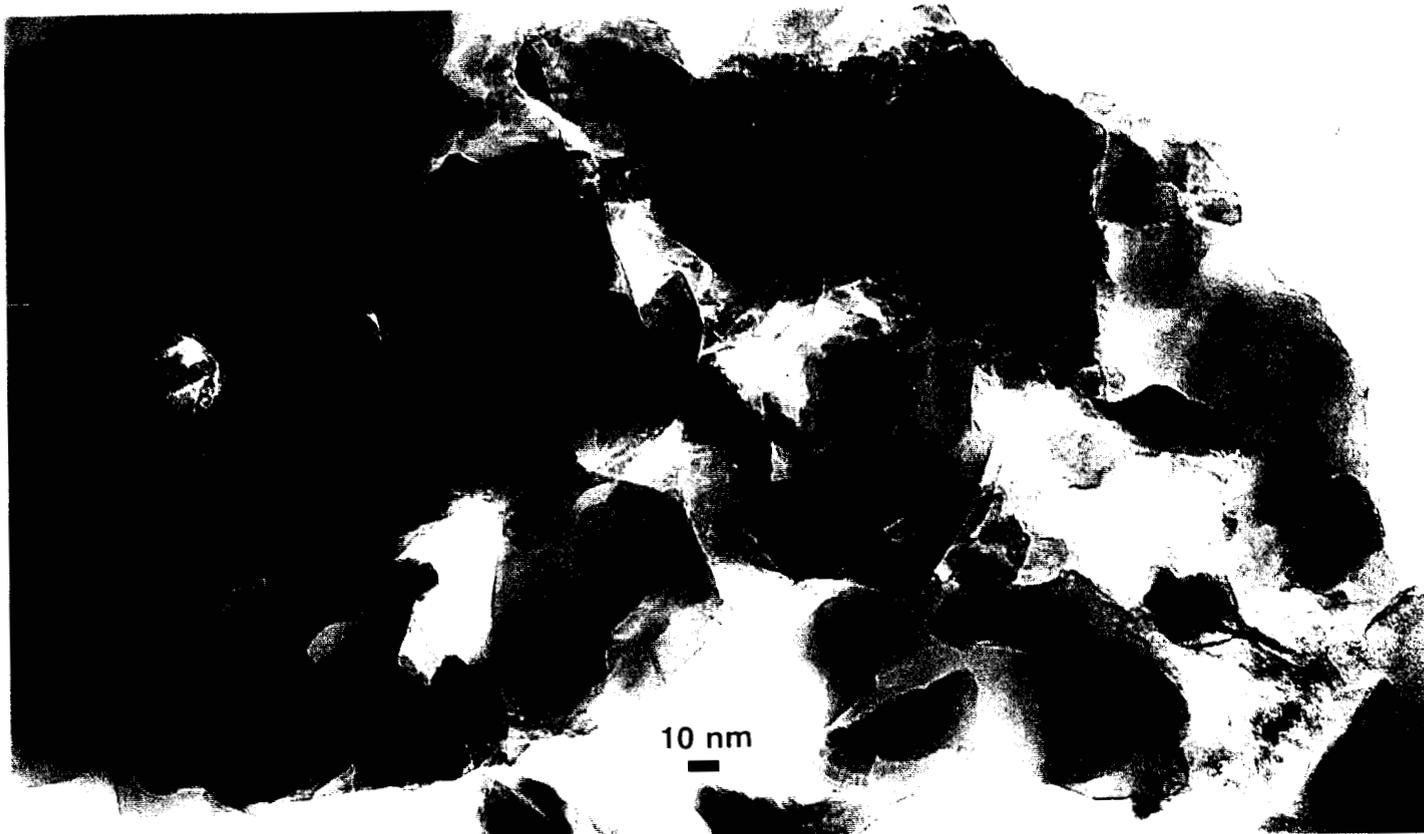


Figura 3.18 Imagen de MET obtenida para la muestra 12 de Al_2O_3 sol-gel correspondiente a la síntesis a 1075°C , a $400,000\times$.

3.3. CONCLUSIONES.

El proceso sol-gel para obtención de alúminas ha demostrado su factibilidad con la finalidad de obtener alúminas altamente consolidadas en su estructura. Los prototipos muestran muy poca diferencia estructural en comparación con el método tradicional de síntesis, lo cual se ha mostrado mediante el uso de metodología específicas de análisis, tales como: Microscopía Electrónica de Transmisión MET, Difracción de rayos-X DRX, Análisis Textural BET. Sin embargo, la importancia de incursionar en este tipo de tecnología redundante en una alta pureza del producto obtenido, así como en la temperatura baja de la síntesis. Aunado a lo anterior, se ha pretendido incursionar, en términos generales en el desarrollo de nuevos materiales no convencionales de estructura altamente definida.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Eberhart, J.P., Méthodes Physiques d'étude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin Editeurs, 1976. Paris.
- 2.- Yoldas, B. E., J. Appl. Chem. Biotech., 23, 803(1973).
- 3.- Gates, B. C., Chemistry of Catalytic Process. Mc Graw Hill (1979).
- 4.- Salmones, J., Limón, M. T., Navarrete, J., Morales. J y Acosta, D. R. Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, Vol. I, 133-136 (1992).
- 5.- Morales, J., Salmones, J., Limón, M.T., Navarrete, J., Actas del XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, Vol. I, 133-136 (1992).
- 6.- Lippens, B. C., Linsen, B.G., and De Boer, J. Catal. 3, 32 (1964).
- 7.- Arata. K., Solid Superacids, en Advances in Catalysis, 37, 165-211, Academic Press, 1990 New York.
- 8.- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Londres (1967).

- 9.- Salmones, J., Rojas, F., Mayagoitia, V. Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Concepción, Chile, Vol. III, 1675-1680 (1994).
- 10.- Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., Salmones, J., en 4th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids, BATH, U. K. COPS IV, Edited by McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquérol, Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger, 421-428, 1997.
- 11.- Salmones, J., Garcia-Figueroa E., Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., Adsorption Science & Technology, 15, 9, 1997.
- 12.- Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P., J. Amer. Chem. Soc. 73, 373 (1951).
- 13.- Mayagoitia, V., Kornhauser, I. Potencial de adsorción y capilaridad, Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, D.F., México, 225-229 (1980).

CAPITULO 4.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DIOXIDO DE ZIRCONIO.

4.1. Sistema ZrO_2-SiO_2 : materiales y metodología experimental.

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos que tienen un grupo alcoxi unido a un átomo metálico o metaloide. El ejemplo más común es el tetraetoxisilano o tetraortosilicato (TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$.

El método de síntesis sol gel se refiere a la hidrólisis de alcóxidos metálicos y a la condensación de las especies parcialmente hidrolizadas para formar enlaces M-O-M mediante reacciones de polimerización. Este procedimiento de síntesis química se basa en la existencia de alcóxidos metálicos los cuales pueden ser obtenidos por reacciones con compuestos metalorgánicos en el caso de alcóxidos monometálicos, o del mezclado de alcóxidos simples si de alcóxidos bimetálicos, mixtos o heterometálicos se trata. Es importante mencionar que cuando los alcóxidos heterometálicos contienen $Si(OR)_4$ como es el caso del sistema ZrO_2/SiO_2 , es necesaria la prehidrólisis del alcóxido de silicio con el propósito de obtener $Si(OR)_3OH$ y favorecer la interacción Zr-Si. En el caso del mezclado de alcóxidos de Si y de Zr, fue necesario considerar las velocidades de reacción de cada uno de los alcóxidos por separado con el propósito de completar la reacción de hidrólisis correspondiente. Es decir, se realizó un estudio del tiempo de gelación del sistema como función de la relación $H_2O/disolvente$ para encontrar condiciones adecuadas para una gelación total y formación del hidróxido resultante.

a). Síntesis

Esencialmente, la síntesis sol-gel de ZrO_2/SiO_2 por mezclado tiene lugar en un matraz de vidrio Pyrex de cuatro bocas, provisto de agitador, embudo de adición, refrigerante y termómetro. En él se colocan 70 ml de tetraetilortosilicato reactivo Aldrich 13,190-3, 99.999 %, y 3.7 ml de tetrabutóxido de zirconio reactivo Aldrich 33,708-0, 98 %, en 30 ml de alcohol etílico dejándose reaccionar durante 2 h a temperatura constante, manteniéndose el sistema en agitación constante de 300 rpm. El sistema experimental fue operado en condiciones de reflujo total a la temperatura de ebullición del etanol ($72-74\text{ }^\circ\text{C}$) a las condiciones de presión de la ciudad de México (585 Torr), durante un tiempo de reacción de 24 h. Enseguida, el sistema se enfría a $25\text{ }^\circ\text{C}$, agregándose lentamente 47 ml de agua bidestilada y peptizado con ácido clorhídrico bajo condiciones de agitación vigorosa durante el tiempo requerido para la gelación.

Tabla 4.1 Condiciones de síntesis de dióxido de zirconio en matriz de sílice, con diferentes propiedades texturales.

Muestra	Rel. Molar $H_2O:HCl:alcóxido$ x:y:z	Temperatura activación/ $^\circ\text{C}$	Area Superficial $m^2\text{ g}^{-1} \pm 1.0$	Volumen de Poro $cm^3\text{ g}^{-1}$ ± 0.001
100% SiO_2	1.2:0.018:1	400	149.205	1.0785
5% ZrO_2	1.2:0.018:1	400	192.55	0.2342
10% ZrO_2	1.2:0.018:1	400	142.97	0.2342
15% ZrO_2	1.2:0.018:1	400	346.80	0.2560
25% ZrO_2	1.2:0.018:1	400	90.926	0.2504

En este punto se procedió a sulfatar la muestra mediante el proceso que se describe a continuación:

Sulfatación por impregnación. El hidróxido resultante se seca a 100 °C durante 24 h a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y posteriormente se sulfata con 5 ml de H₂SO₄ por cada gramo de muestra a una temperatura de 50 °C hasta la eliminación total del agua. Finalmente, para obtener sólidos superácidos las muestras son calcinadas en atmósfera de O₂ a 400 °C durante 5 h.

Para el caso específico de caracterización mediante SAXS, los prototipos fueron calcinados a 900 °C, durante 10 h.

b). Caracterización de sitios ácidos

Como es bien conocido, la fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad de la superficie de convertir una base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Cuando la reacción se lleva a cabo por transferencia protónica de la superficie al adsorbato, la fuerza ácida, se expresa en términos de¹:

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+] \quad (4.1)$$

donde [B] es la concentración de la base neutra (indicador básico), [BH⁺] la concentración de su ácido conjugado y pK_a = pK_{BH⁺}. Así, con el cambio de coloración de indicadores adecuados adsorbidos en la superficie es posible determinar la fuerza ácida del material. Si el color es el de la forma ácida del indicador, entonces el valor de H₀ de Hammett es igual o mayor al del pK_a del ácido conjugado. Experimentalmente, en la determinación de la constante de Hammett se utilizan 2 gramos de muestra divididos en 10 partes iguales, cada una de las cuales es colocada en frascos separados y conectados entre sí a un

sistema de vacío (10^{-3} Torr). Las muestras depositadas en los frascos se calientan a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante un baño de sal, para eliminar el agua remanente y para que se les inyecte 1ml de n-heptano seco. Por otra parte, los indicadores Hammett utilizados, que comprenden valores de acidez que van desde $H_0 = +2.8$ (4-aminobenceno) hasta $H_0 = -13.75$ (2,4 dinitrotolueno), son preparados en disolución utilizando benceno seco como disolvente y agregados a cada una de las muestras en estudio. Los resultados mostrados en la tabla 3, indican que la fuerza ácida para los sólidos tratados con iones sulfato fue de $H_0 = -10.1$ para SiO_2/SO_4 y $H_0 = -12.7$ para $5\%\text{ZrO}_2$. También se muestra en esta tabla que los sólidos que contienen 10 15 y $25\%\text{ZrO}_2$ tienen una fuerza ácida $H_0 = -12.7$. El sólido de composición 15% presentó el valor más alto de acidez $H_0 = -13.75$.

Tabla 4.2 Mediciones de la fuerza ácida del sistema dióxido de zirconio en matriz de sílice,

Muestra	Indicador Hammett valor de pKa (H_0)		
	-10.1	-12.7	-13.75
100% SiO_2	+	-	-
5% ZrO_2	+	±	-
10% ZrO_2	+	+	±
15% ZrO_2	+	+	+
25% ZrO_2	+	+	±

4.2 Caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica.

En esta sección se hará una breve descripción de los equipos y procedimientos utilizados para la caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de los óxidos metálicos simples y mixtos.

4.2.1. Difracción de rayos X.

El análisis de los patrones de rayos X, ha permitido identificar las fases y paralelamente determinar los parámetros de celda. Estos estudios se han realizado con un equipo Siemens D-500 automatizado mediante el método DIFRACC/AT, con tubo de cobre y monocromador de haz secundario para obtener una radiación de $K_{\alpha} = 1.5426 \text{ \AA}$. Para el caso de la determinación de los parámetros de red se utilizó grafito como estándar interno, midiéndose los picos de difracción a una velocidad angular de 0.5 grados/min.

La difracción de rayos X ha sido utilizada tradicionalmente para identificar los compuestos presentes en mezclas policristalinas. Sin embargo, dependiendo del tamaño de los cristalitas además de las líneas de difracción, se observa una dispersión de los rayos X alrededor del haz directo, es decir una dispersión de éstos en los ángulos pequeños, también conocida como SAXS² (Small Angle X-Ray Scattering). Las intensidades fueron leídas en una computadora y analizadas con el programa ITP³-92.

4.2.2. Termodesorción Programada de Amoniaco.

Esta técnica es comúnmente usada para medir la acidez total y la distribución de los sitios ácidos en la superficie de los sólidos. Los soportes y catalizadores fueron primero saturados con amoniaco a temperatura ambiente, posteriormente se hace pasar un flujo de helio para eliminar el amoniaco adsorbido débilmente y se empieza el análisis de la termodesorción de amoniaco conforme se eleva la temperatura hasta 600 °C.

4.2.3 Espectroscopía Infrarroja.

Los sólidos sulfatados y calcinados a 500 °C se analizaron por espectroscopía infrarroja para identificar las bandas características de los diferentes grupos funcionales presentes en los sólidos.

La adsorción de piridina se llevó a cabo en un equipo FTIR/Nicolet 170-SX registrándose cambios en la región espectral de 1700 a 1400 cm^{-1} , ya que en este rango se encuentra las frecuencias de adsorción para la piridina coordinada como ión piridinio en los sitios Lewis y Bronsted.

4.2.4 Microscopía Electrónica.

La Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET) de campo claro, se empleó para estudiar la morfología y el estado de agregación de las muestras en forma de polvos a escala micropalante. Los estudios de MET fueron realizados con un microscopio JEOL 100CX.

En cuanto a la preparación de las muestras para ser utilizadas por MET, el protocolo consiste en moler finamente el polvo, procediendo luego a suspender el sólido mediante el uso de alcohol isopropílico para posteriormente introducir la suspensión resultante en un baño ultrasónico, vertiendo minúsculas gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre la cual previamente ha sido recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado.

4.2.5. Adsorción física de nitrógeno.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se midieron en equipo Asap 2100 de Micromeritics, a partir de las cuales se determinó el área superficial BET, la distribución de volumen de poro y el volumen total de poro.

Antes de realizar la fisisorción de nitrógeno, las muestras fueron pretratadas previamente para eliminarles los compuestos volátiles adsorbidos en la superficie. Las muestras se evacuaron a vacío de 10^{-4} Torr durante 3 horas.

4.2.6 Evaluación Catalítica.

El comportamiento catalítico de los óxidos metálicos simples, o mixtos, se evaluó con la reacción de isomerización de n-pentano: en ella se ha utilizado la molécula prueba con hidrógeno con objeto de determinar el grado de actividad de los prototipos catalíticos sintetizados.

Antes de efectuar la evaluación catalítica, los catalizadores fueron reducidos a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h con flujo de 2 l/h de hidrógeno. Es importante recalcar que la temperatura de activación fue escogida como la misma de calcinación, con la finalidad de evitar la pérdida de SO_4^{2-} a través del mecanismo $5\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$. Las condiciones de operación fueron mantenidas a un espacio velocidad (LHSV) de 11.06 h^{-1} . La reacción de hidroisomerización de n-pentano fue efectuada en un reactor de lecho fijo usando una presión parcial de 225 Torr de n-pentano. Los productos de reacción fueron analizados en línea mediante un cromatógrafo de gases Tracor 585Gas equipado con un detector de ionización de flama (FID), usando una columna capilar de sílice fundida SPB-1 de 60 m.

En la tabla 4.3 se enlistan los resultados de la actividad catalítica de los soportes $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ con iones sulfato. En ella observamos que la actividad catalítica aunque muy baja, se ve incrementada con respecto al contenido de ZrO_2 , obteniéndose un máximo de actividad para el sólido $15\%\text{ZrO}_2\text{-85}\%\text{SiO}_2$. Todos los sólidos presentan una completa selectividad hacia la formación de isopenteno.

Tabla 4.3. Efecto del contenido de ZrO₂ sobre la actividad catalítica de Pt/(SO₄²⁻)-(ZrO₂-SiO₂).

Soporte	Conversión de n-pentano (% molar)		
%ZrO ₂	Temperatura de reacción (°C)		
	200	250	300
0	2.13	3.05	3.27
5	8.50	8.96	14.42
10	9.36	12.65	16.68
15	10.13	14.85	14.90
20	8.62	9.88	15.63
25	8.52	12.60	19.69
100	9.50	10.16	10.60

En la figura 4.1 se comparan las conversiones en función del tiempo de reacción para los diferentes sólidos sulfatados y sin sulfatar, respectivamente. Se observa que para el sólido sulfatado con 15%ZrO₂-85%SiO₂-Pt, la conversión es la más alta, También se puede apreciar que para el sólido sulfatado con Pt-SiO₂, la conversión es más baja y finalmente para el caso del soporte sulfatado de SiO₂ se obtuvo la más baja actividad. En todos los casos de análisis, las muestras se han desactivado apreciablemente.

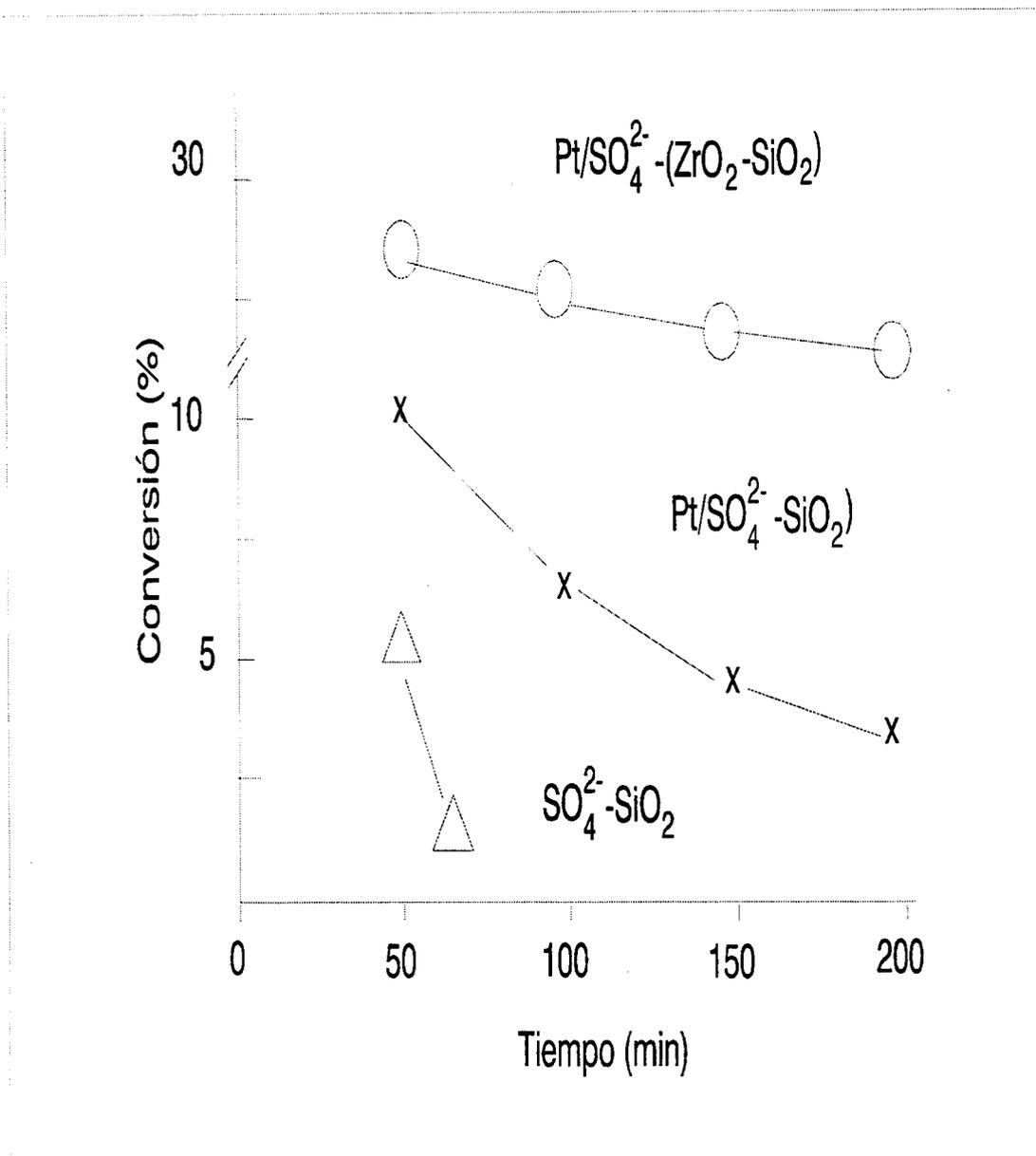


Figura 4.1. Desactivación del catalizador sulfatado en la reacción de hidroisomerización n-pentano.

4.2.7 Caracterización de la morfología.

4.2.7.1. Difracción de rayos X.

El análisis de los resultados obtenidos a partir de los patrones de rayos X, permitió hacer la identificación de las fases presentes, constituidas básicamente por sílice y ZrO_2 . La figura 4.2 indica claramente que la cristalinidad de la muestra aumenta conforme se incrementa el contenido de sílice, también se indica el pico de difracción característico asociado de óxido de zirconio.

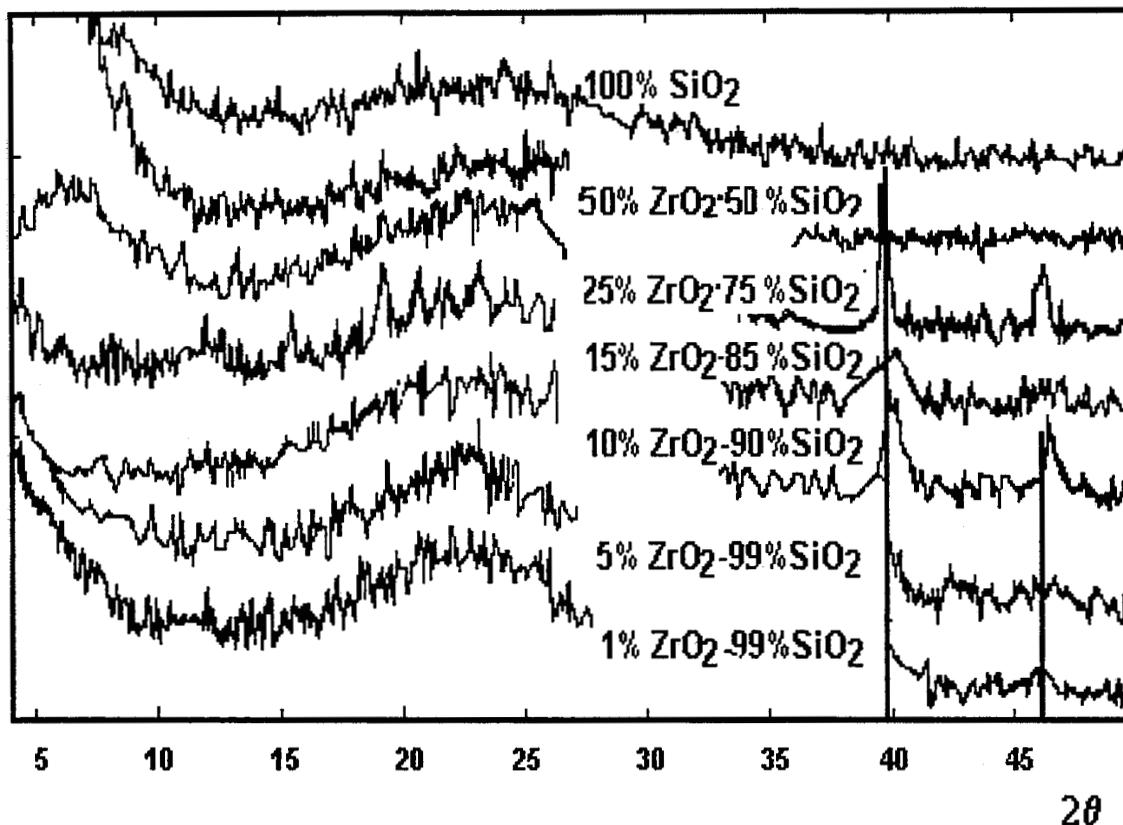


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas, indicando la cristalinidad de las fases presentes obtenidas, a $T=550^\circ C$.

Observamos que los picos de zirconio presentan un ensanchamiento de las bandas, por lo cual se presenta el fenómeno llamado "efecto del tamaño de cristal" característico de muestras microcristalinas. Tomando como referencia la

reflexión (1,1,1) en la Figura 4.5 se presentan las distribuciones de tamaño para las muestras seleccionadas previamente con las composiciones óptimas de zirconio correspondientes a 10 y 15% ZrO_2 . (Estas experiencias se derivaron debido a que la actividad catalítica en este sistema fue máxima para estas conversiones).

4.2.7.2. Caracterización FDR de las muestras-

En un cristal, el arreglo de los átomos se repite a intervalos regulares en las tres dimensiones mediante coordenadas referidas al origen. La FDR típica proviene de una sílice con estructura tipo espinela desordenada en la que se presenta el SiO_2 ver (Figura 4.5). El primer pico en $R=1.60 \text{ \AA}$ corresponde a la longitud de enlace Si-O, la segunda longitud de enlace se presenta a los $2,65 \text{ \AA}$ y se asocia con el enlace Si-Si, el tercer enlace corresponde a un radio de 3.1 \AA de Si-O o O-O. Los radios restantes a largo alcance corresponden a enlaces Si-O, O-O y Si-Si.

Para el caso de $10\%ZrO_2-90\%SiO_2$ se presenta un radio a 2.3 \AA , que corresponde a Zr-O, el segundo radio a 2.8 \AA corresponde a Zr-Zr, el tercer radio se presenta a los 3.4 \AA y se asocia con el enlace Zr-O y los radios a largo alcance restantes $5.5, 6.6, 7, 7.7$ y 8 \AA se infiere que son enlaces débiles.

La muestra de $15\%ZrO_2-85\%SiO_2$ presenta un comportamiento muy semejante al obtenido con el prototipo con 10%, de hecho las diferencias indicadas en los espectros FDR no son significativamente diferentes, lo que desde el punto de vista muy particular de esta metodología no indica cambios en su constitución.

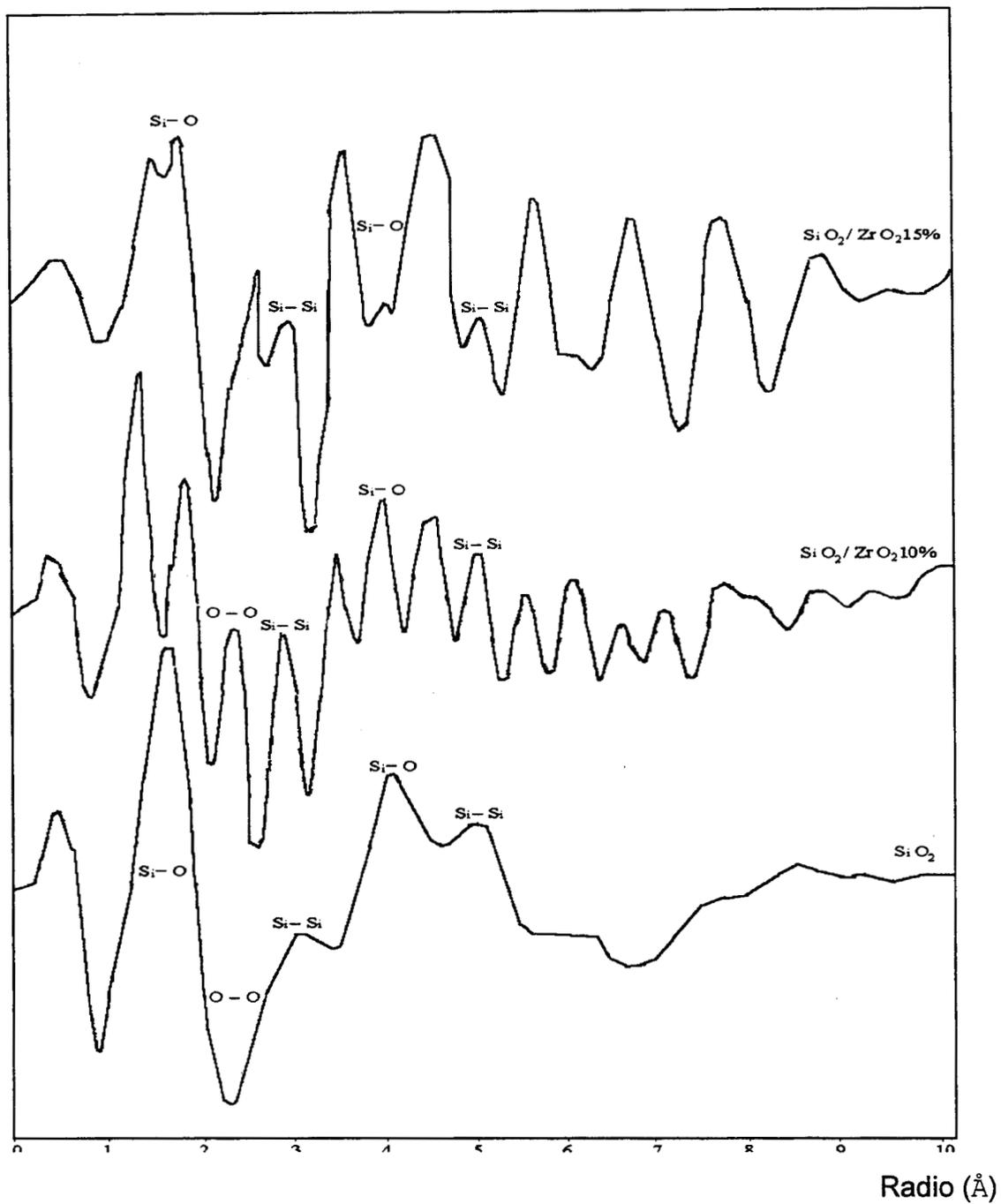
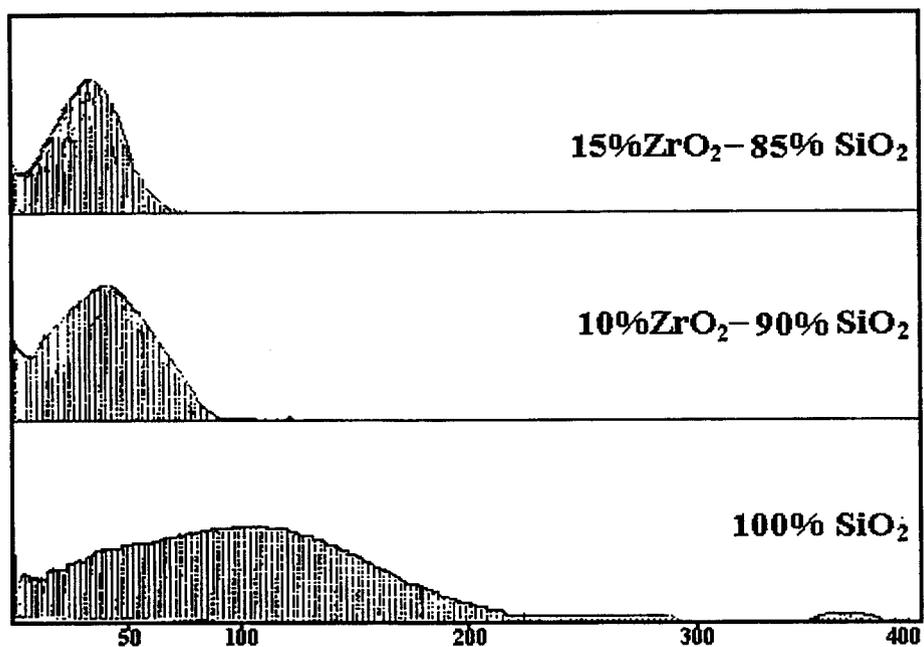


Figura 4.3 Espectros FDR para las muestras ZrO₂SiO₂.

4.2.7.3. Dispersión Central de rayos X.

Esta técnica relaciona la curva de dispersión de rayos X, en la zona de ángulos pequeños, con la distribución de heterogeneidades. Las muestras caracterizadas mediante esta técnica (figura 4.4) indican que el diámetro promedio de partícula determinado entre 300 y 500 puntos, corresponden a un diámetro promedio del orden de 54.6 Å, lo cual concuerda con los diámetros de cristal, obtenidos por difracción de rayos X.



R(Å)

Figura 4.4 Espectros para las muestras ZrO₂ SiO₂ por DCRX.

4.2.7.4 Resultados de acidez mediante la adsorción de piridina.

La termodesorción de piridina se ha realizado previa activación térmica y después de someterlas a un flujo de piridina arrastrada por nitrógeno. El proceso se realiza suspendiendo el flujo de piridina y manteniendo condiciones de alto vacío, seguido del incremento de temperatura en intervalos programados cada 30 minutos, para eliminar la piridina en exceso hasta una temperatura de 400 °C.

Los espectros de infrarrojo de los sólidos sulfatados se muestran en la figura 4.2 en ella se representan las bandas características de piridina adsorbida sobre los diferentes tipos de sitios ácidos. Las bandas de adsorción a 1450 y 1540 cm^{-1} son atribuidas a la piridina adsorbida sobre los sitios Lewis y Bronsted, respectivamente.

Respecto a la acidez Lewis, el comportamiento de la banda que aparece en la frecuencia de 1450 cm^{-1} es variable en la muestra analizada, observándose que en algunos espectros la banda es más intensa.

En el caso de sílice o de los óxidos con alto contenido, es difícil distinguir entre la banda de adsorción de SiO_2 y aquellas del ión sulfato, debido a que sus bandas se traslapan al tener las mismas frecuencias de vibración. Se puede apreciar una pequeña señal a 590 cm^{-1} , la cual es debida al ión sulfato presente en la superficie del sólido.

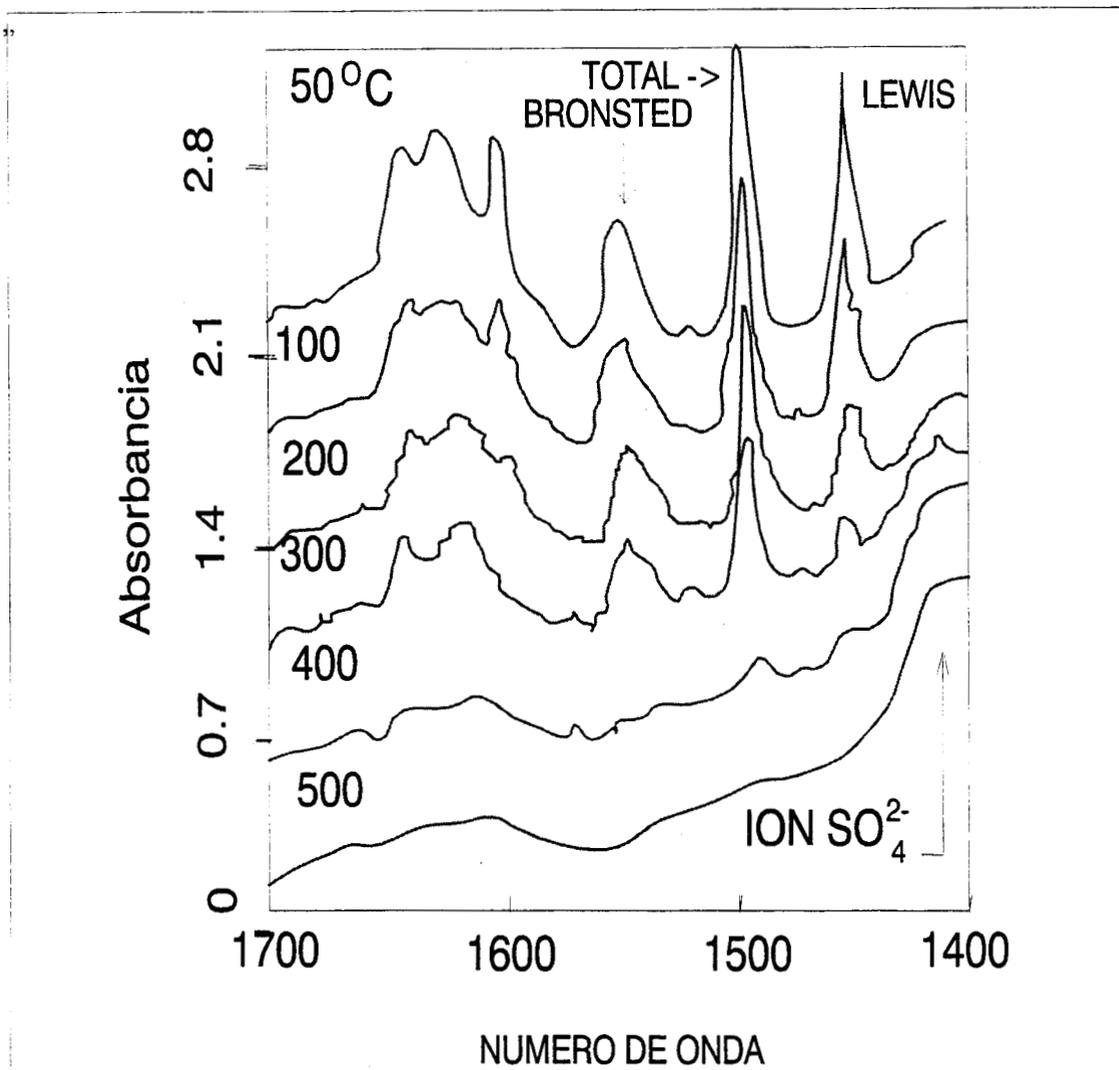


Figura 4.5. Espectros FTIR de piridina adsorbida en óxidos mixtos sulfatados con un contenido de 10 % peso de dióxido de zirconio y sílice, desgasificados a diferentes temperaturas de desorción.

4.2.7.5 Termodesorción Programada de Amoniac.

Esta técnica es comúnmente usada para medir la acidez total y la distribución de los sitios ácidos en la superficie de los sólidos. Los materiales fueron primero saturados con amoniac a temperatura ambiente, posteriormente se hace pasar un flujo de helio para eliminar el amoniac adsorbido débilmente y se empieza el análisis de la termodesorción de amoniac conforme se eleva la temperatura hasta alcanzar 600 °C.

En la figura 4.6 se muestran los perfiles de la termodesorción programada, dados por la serie de muestras sulfatadas y calcinadas a 500 °C. En ella se observa que la sílice sulfatada presente sitios ácidos débiles, los cuales están comprendidos entre 200-400 °C; conforme se va incorporando ZrO_2 en los sólidos y se les trata con iones sulfato, se observa que se generan sitios ácidos fuertes en el rango de 400-600 °C, disminuyendo los sitios ácidos débiles.

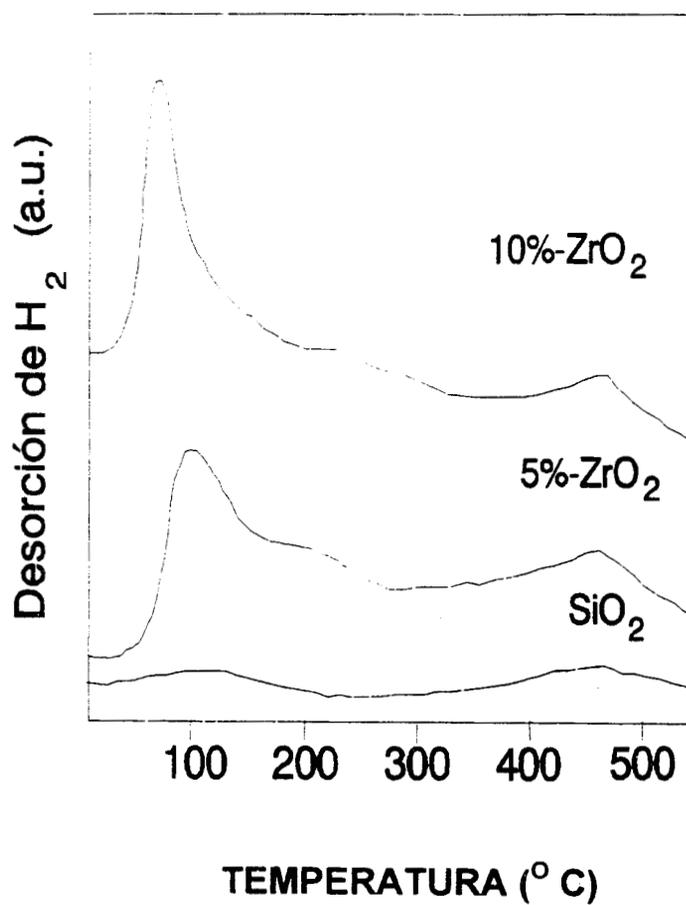


Figura 4.6. Determinaciones desorción térmica programada (TPD) de soportes de dióxidos mixtos sulfatados de dióxido de zirconio - sílice con y sin Pt.

4.2.7.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.

El uso de esta técnica permitió observar la morfología de las partículas y de los aglomerados. La morfología de la muestra se representa por dos zonas típicas. En una se observa que el tamaño y forma de las partículas y aglomerados es muy heterogénea, la mayor parte de la muestra está compuesta por partículas del orden de 20 Å. También observamos la existencia de otra zona de grandes aglomerados de bordes irregulares característicos, en un estado microcristalino. Otra zona presenta otro tipo de aglomerado altamente poroso, con un diámetro de partícula entre 20 y 80 Å.

En cuanto a las impresiones de las placas éstas fueron realizadas mediante el uso de papel Kodabrome F-3 a 100,000X, con el objeto de apreciar detalles.

Las impresiones se realizaron a 4X, esto es 400,000 aumentos, las microfotografías para estos detalles de magnificación se detallan en las figuras 4.7, 4.8, 4.9 4.10 y 4.11.

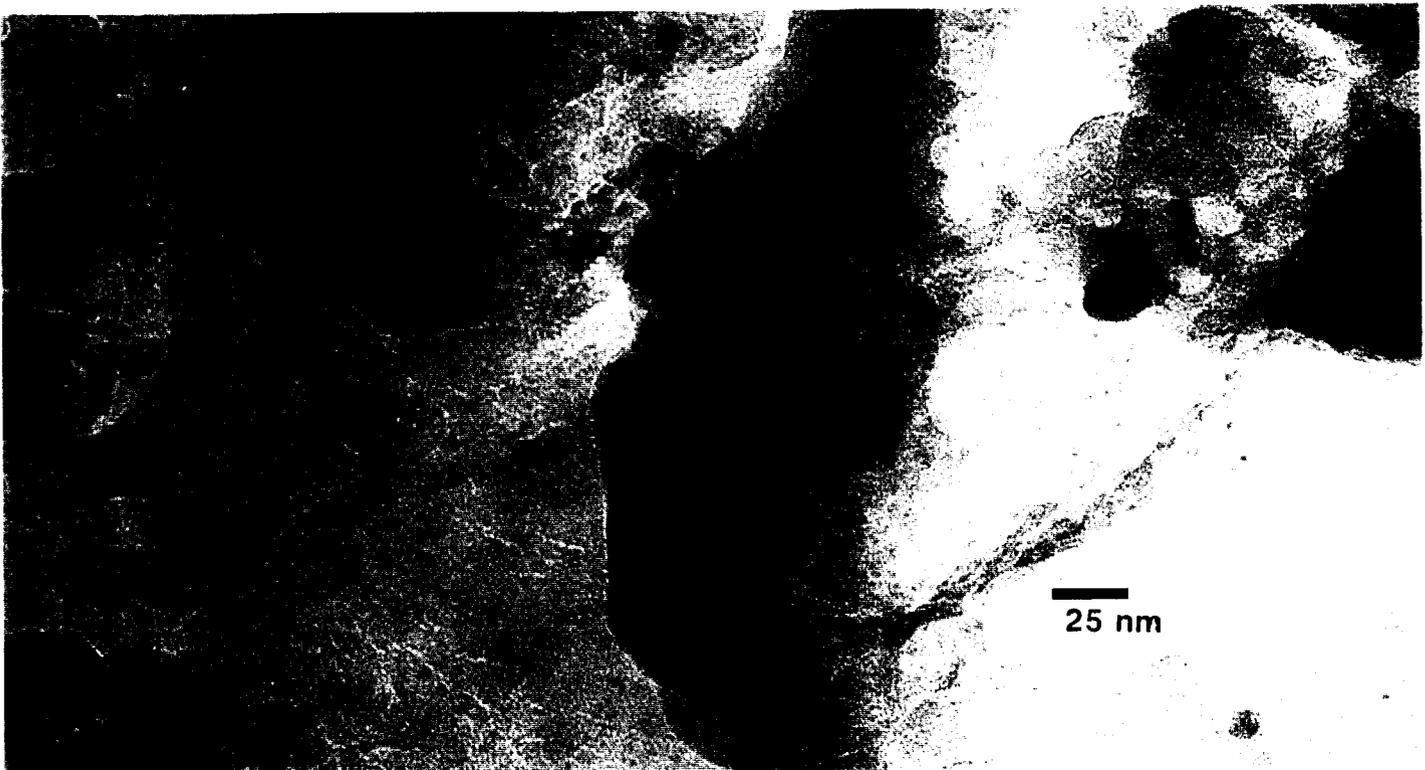
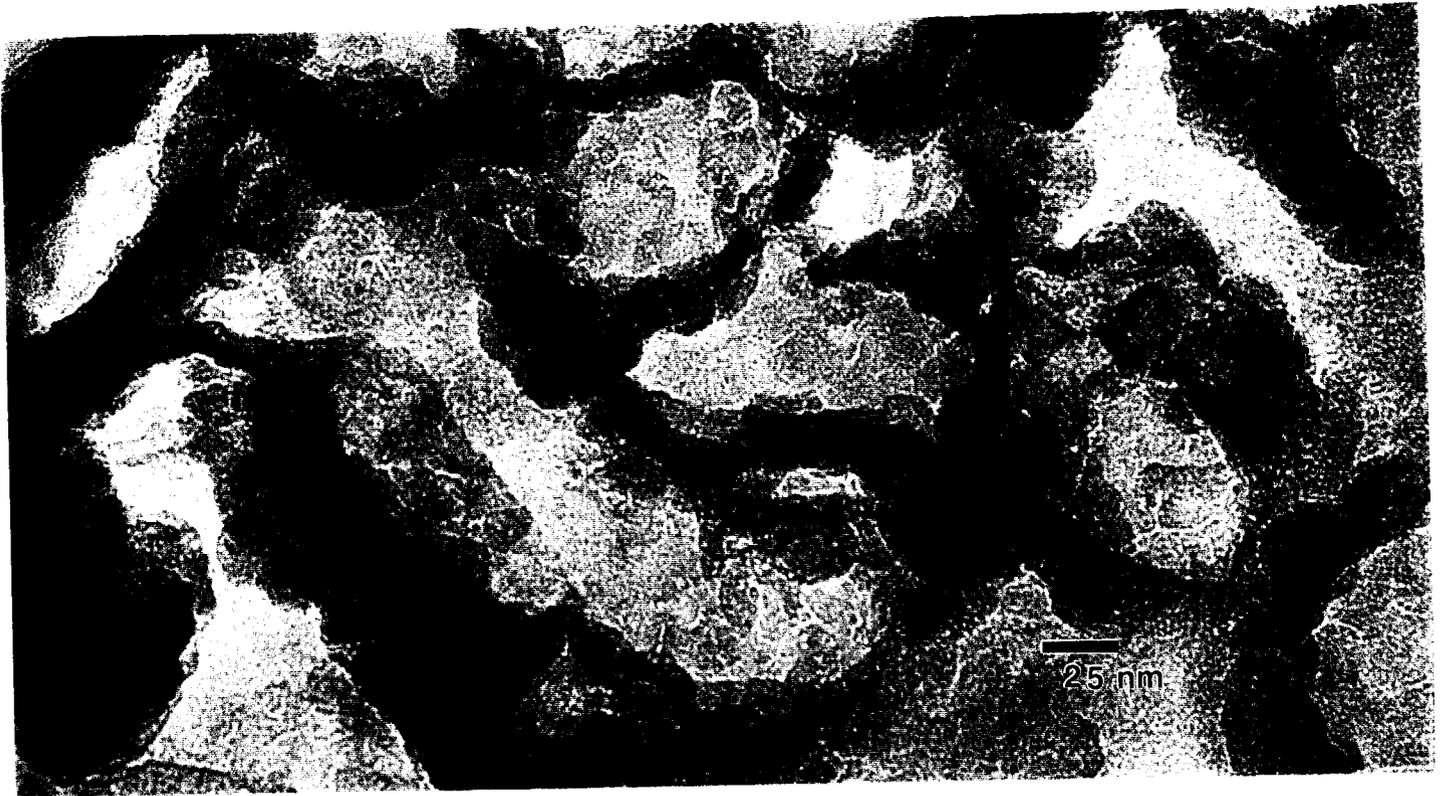


Figura 4.7 Imagen de MET obtenida para la muestra $5\%ZrO_2-95\%SiO_2$ correspondiente a la síntesis a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 400,000 aumentos.



Figura 4.8 Imagen de MET obtenida para la muestra 10%ZrO₂-90%SiO₂ correspondiente a la síntesis a 400 °C, 400,000 aumentos.

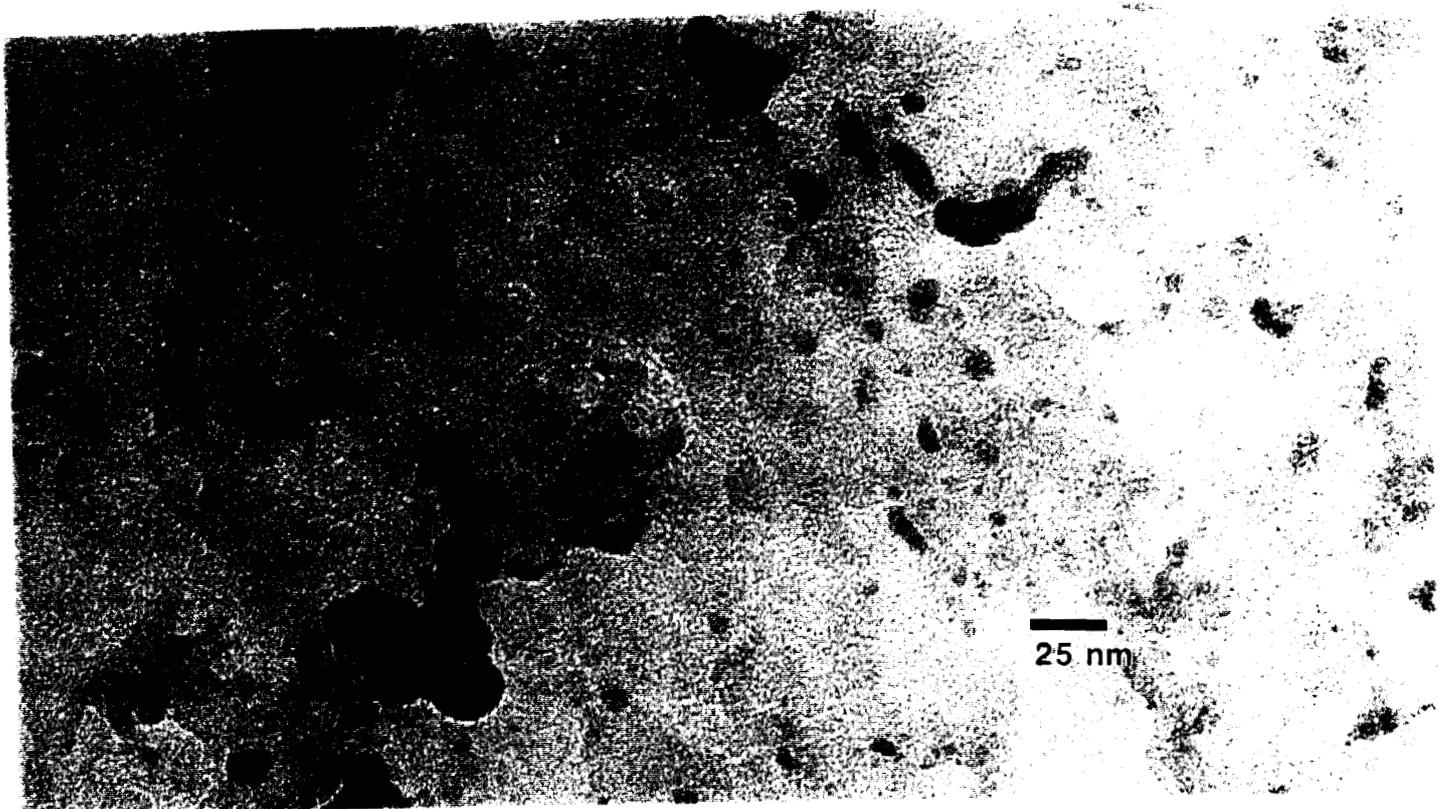


Figura 4.9 Imagen de MET obtenida para la muestra $15\%ZrO_2-85\%SiO_2$ correspondiente a la síntesis a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 400,000 aumentos.

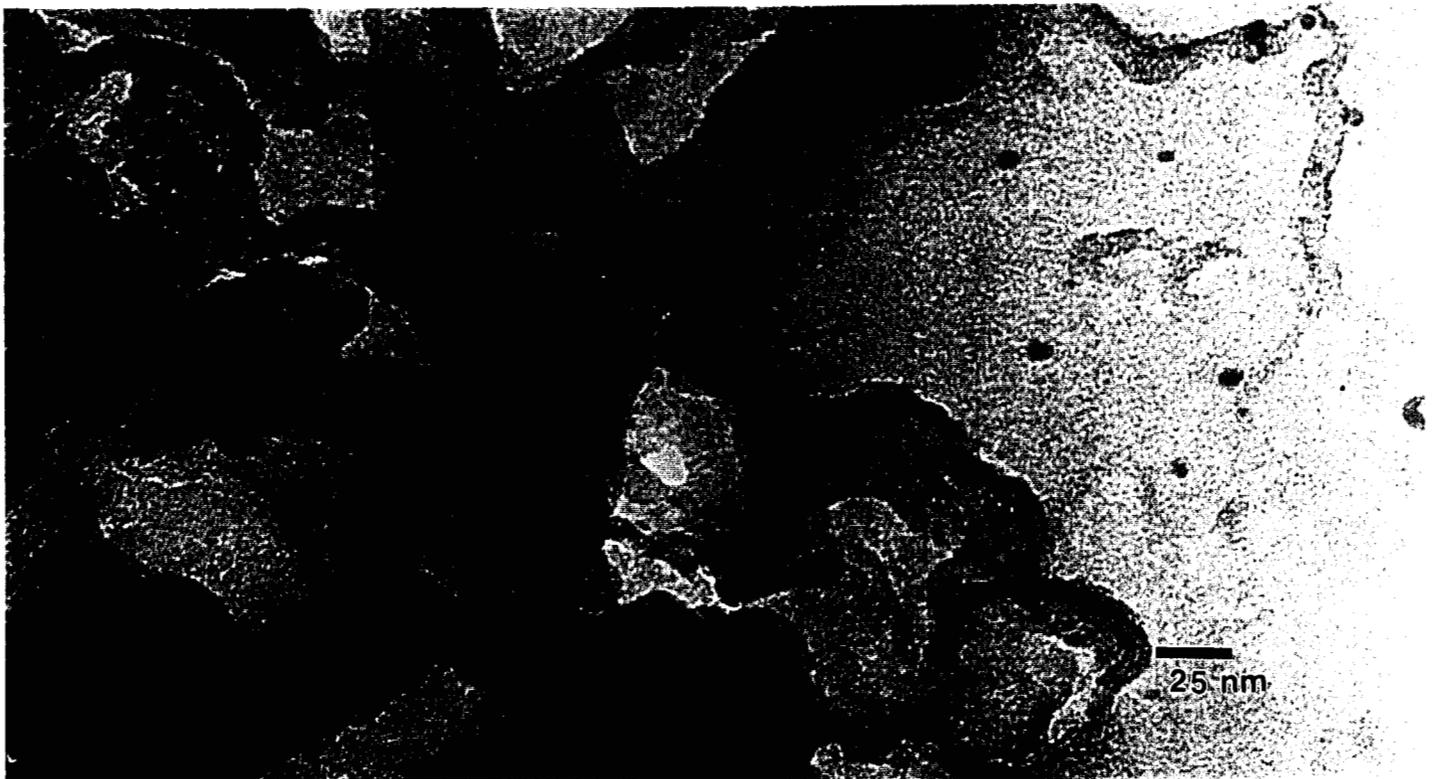
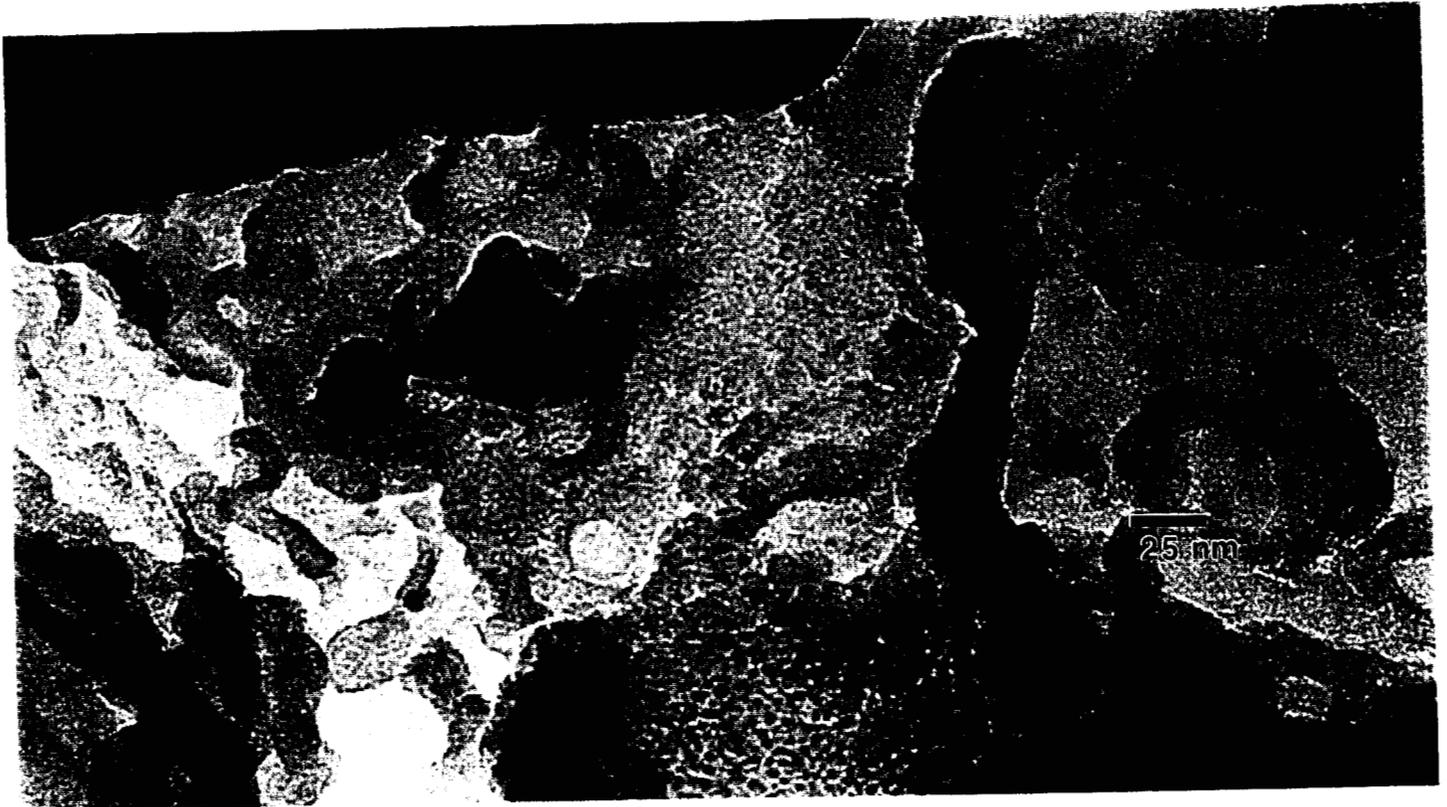


Figura 4.10 Imagen de MET obtenida para la muestra $20\%ZrO_2-80\%SiO_2$ correspondiente a la síntesis a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 400,000 aumentos.

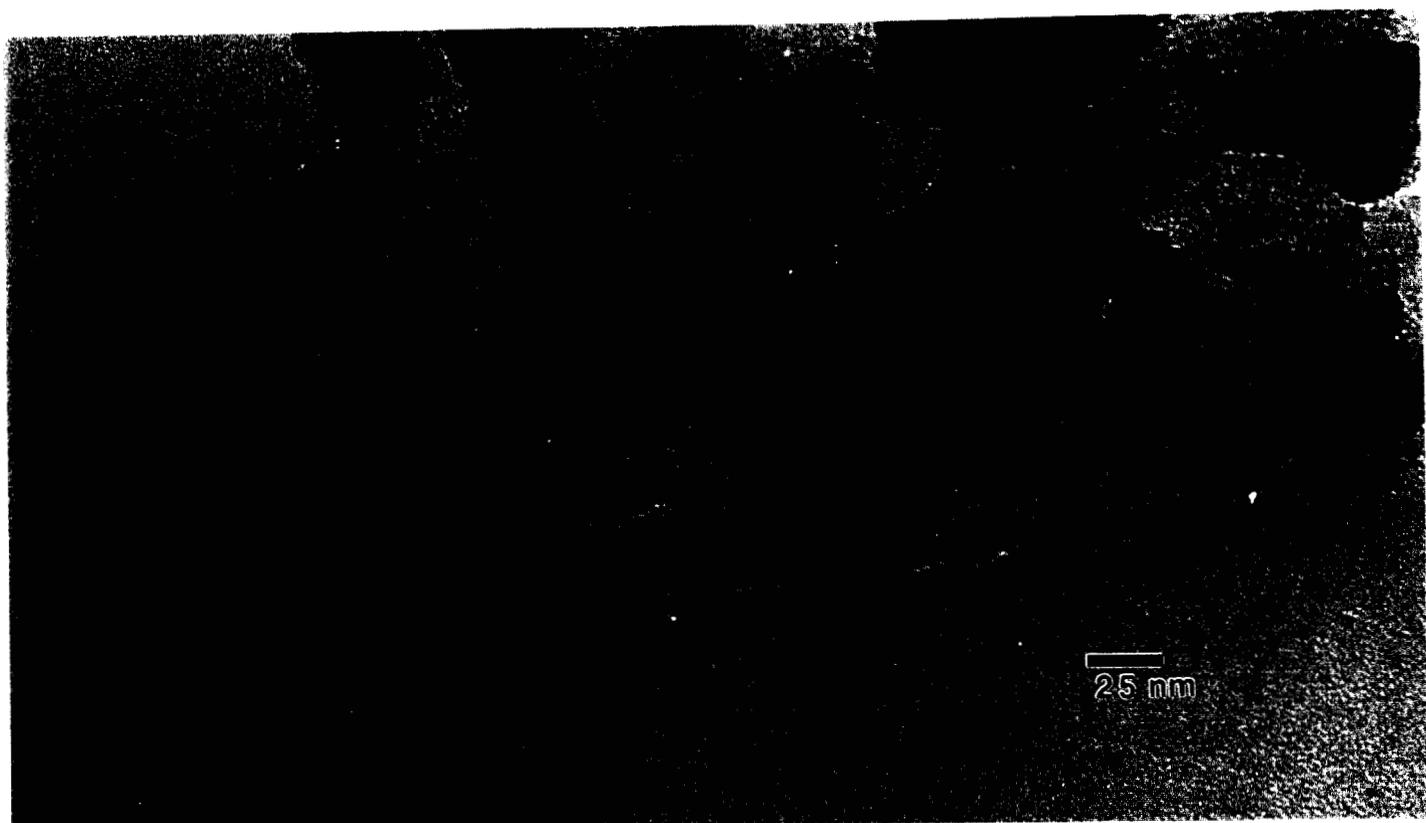


Figura 4.11 Imagen de MET obtenida para la muestra $25\%ZrO_2-75\%SiO_2$ correspondiente a la síntesis a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 400,000 aumentos.

Con las magnificaciones de las microfotografías a 400,000 aumentos (Figuras. 4.7 a 4.11), correspondientes a las muestras sintetizadas, se observa básicamente lo siguiente:

La muestra 4.7 está constituida por dos tipos de agregados, uno en forma de placas con poros de 12.5 a 25 Å, y otro en forma de rodillos con poros de 12.5 a 87.5 Å.

La muestra 4.8 está constituido de agregados en forma de placas, con poros de 12.5 a 25 Å.

La muestra 4.9 constituida por dos tipos de agregados, uno en forma de placas con poros de 12.5 a 25 Å, y otro en forma alargada con poros entre 12.5 a 187.5 Å.

La muestra 4.10 constituida por dos tipos de agregados, uno en forma de placas con poros de 12.5 a 25 Å, y en forma alargada con poros entre 12.5 a 62.5 Å.

De forma general, se puede concluir que las muestras preparadas han alcanzado un cierto grado de facetamiento local, correspondiente a agregados de partículas con diferentes tamaños en forma de placas irregulares. Se cree haber obtenido un material policristalino constituido de cristales pequeños.

Además se manifiesta que la temperatura de calcinación, a la cual se ha sometido a las muestras, ha ocasionado un efecto de colapso "parcial" de la estructura, sinterizando macroscópicamente a las placas y ocasionando un crecimiento inusitado e irregular de los cristales. Como consecuencia, de ésto se observan poros de diversos tamaños en la estructura, de forma irregular, parecida a una estructura tipo queso Gruyère. Los resultados obtenidos, están

en acuerdo con las observaciones realizadas mediante la difracción de rayos X a ángulos pequeños.

4.3. TEXTURA DE MUESTRAS DE DIOXIDO DE ZIRCONIO (ZrO_2) OBTENIDAS MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO SOL GEL.

Fueron obtenidas isotermas de adsorción a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ también en el mismo aparato automático de sorción Micromeritics ASAP 2000, para el caso de muestras de dióxido de zirconio preparadas mediante el procedimiento sol-gel. Las isotermas de las diversas muestras se presentan en las Figuras 4.12, a 4.16. Los ciclos de histéresis son en general algo estrechos; no existen mesetas o zonas planas, por lo que no es evidente que exista un efecto fuerte de bloqueo de poros. Asimismo las isotermas no presentan rompimiento súbito del adsorbato a presiones relativas cercanas a 0.4. Como se detalló en la sección 4.2.4.4 los cristales de dióxido de zirconio rodean a los glóbulos de sílice, intercalándose entre ellos y previniendo la sinterización del SiO_2 durante el tratamiento térmico, de acuerdo a los resultados de SAXS³. Una vez más, dado que la estructura de este sólido se mantiene abierta y por lo tanto el tamaño de sitios y enlaces vecinos es muy parecido, se tiene una estructura tipo V para algunas de estas muestras, particularmente la muestra con composición 25% ZrO_2 -75% SiO_2 , la cual ajusta preferentemente, “dentro de los intervalos permitidos $\sim 5\%$ error” la distribución en número y en volumen.

De acuerdo a lo que se conoce de estructuras globulares, las muestras de dióxido de zirconio tienen en promedio un número de coordinación de cuatro y el tamaño de las cavidades y las ventanas que las intercomunican son muy parecidas. Por lo tanto el análisis de las curvas límite ABC y DBC debería conducir a la misma función unimodal de distribución y la histéresis sería asociada solamente con las diferentes geometrías de los meniscos durante los procesos de adsorción y desorción. Para fines de cálculo y por simplicidad se

asocia a los sitios la forma de esferas huecas y a los enlaces la forma de capilares cilíndricos abiertos en sus extremos. Las funciones de distribución de tamaño tanto en número como en volumen se expresarán en la forma:

$$F_N(R) = \frac{d(N/N_0)}{d(\log R)} ; \quad F_V(R) = \frac{d(V/V_0)}{d(\log R)}$$

Siendo N y V respectivamente el número y el volumen de elementos porosos (multiplexes) de tamaño R, mientras que N_0 y V_0 son a su vez el número total y el volumen total de los elementos porosos (multiplexes) en la estructura.

Particularmente se analiza el comportamiento de las estructuras sintetizadas de ZrO_2 sobre la matriz de sílice al incrementarse el contenido de Zr. La muestra constituida por 5% ZrO_2 -95% SiO_2 (Figura. 4.12), posee partículas más chicas en comparación con la matriz de sílice, (Figura 4.17), el óxido de zirconio hace que las partículas de sílice se diluyan. En cuanto a la distribución en volumen y en número total de poros de tamaño R (Figura 4.18), determinado por el tratamiento de las ABC y la DBC se muestra fehacientemente que ambas coinciden muy aceptablemente, por lo que en este caso en particular se puede confiar en cualesquiera de ambas distribuciones para obtener una distribución representativa del tamaño de poros de esta muestra.

Parece ser que la muestra es suficientemente rígida, ideal para analizarse, y es preferencialmente mesoporosa. También debemos mencionar que no existe bloqueo de poros, no hay efecto tensil y no hay percolación debido a la carencia de mesetas o saltos que evidencian estos efectos.

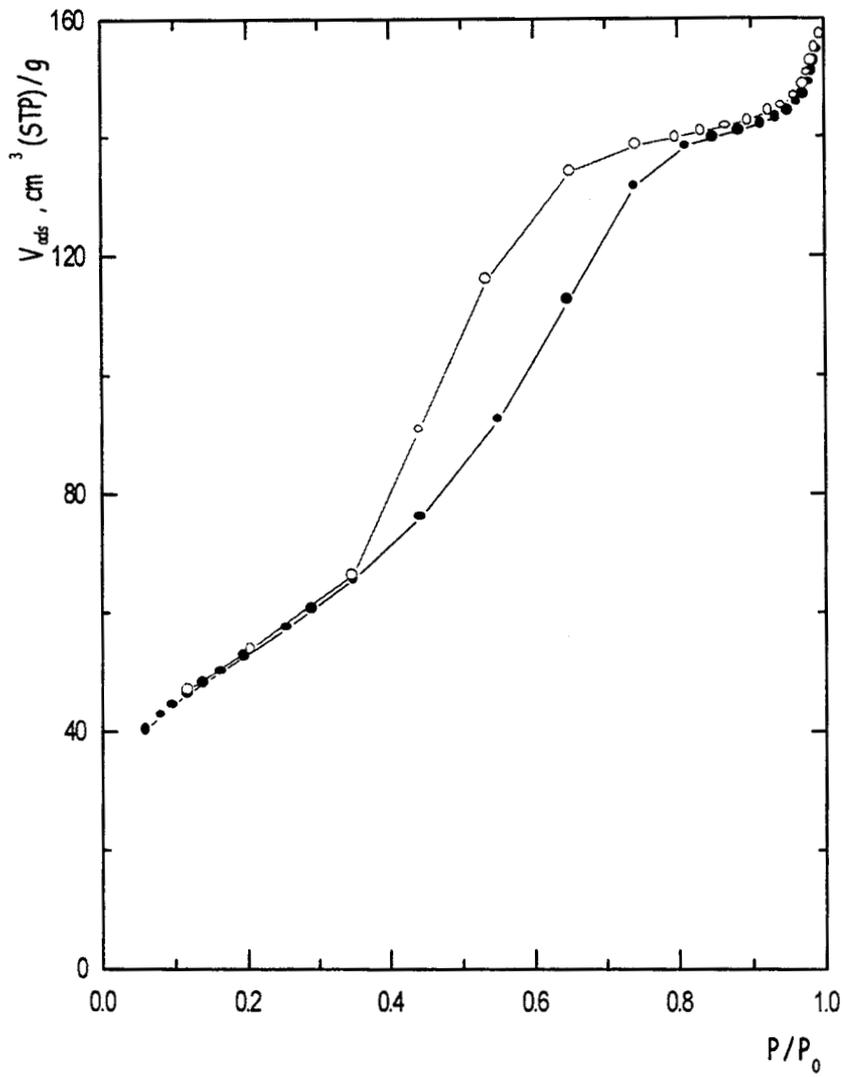


Figura 4.12 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 5%ZrO₂-95%SiO₂.

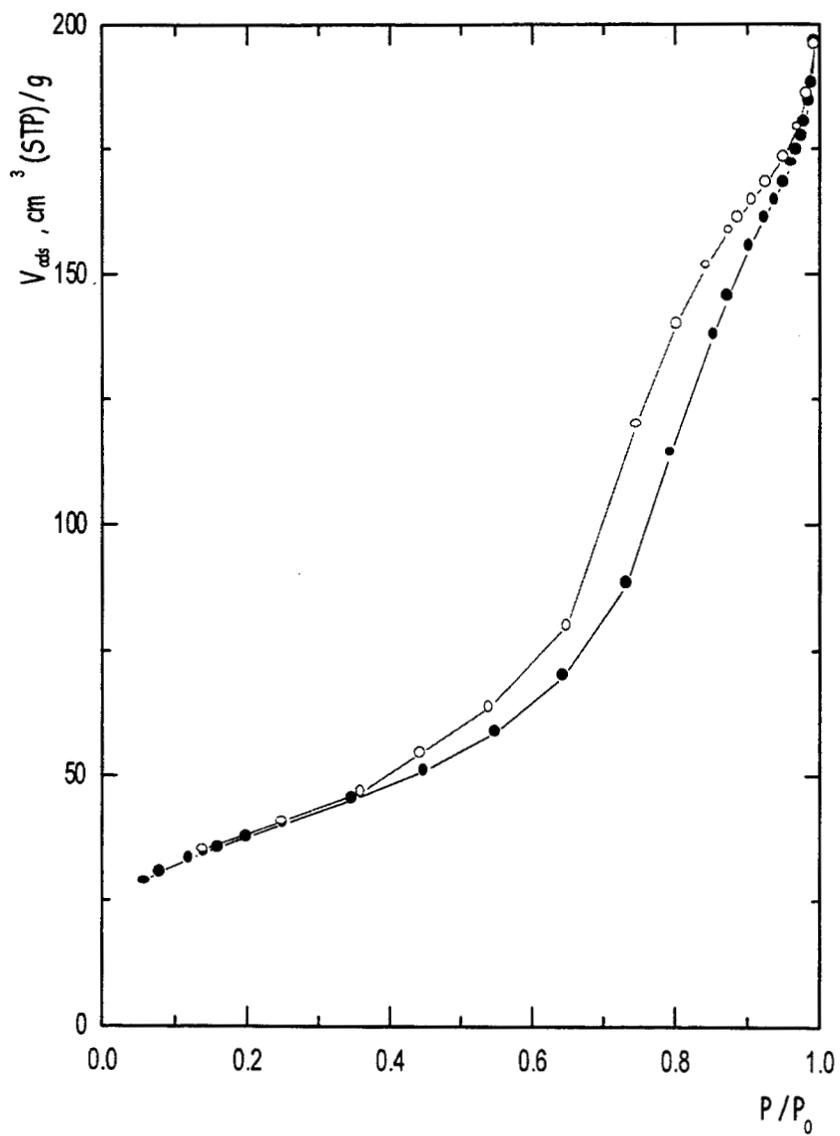


Figura 4.13 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 10%ZrO₂-90%SiO₂.

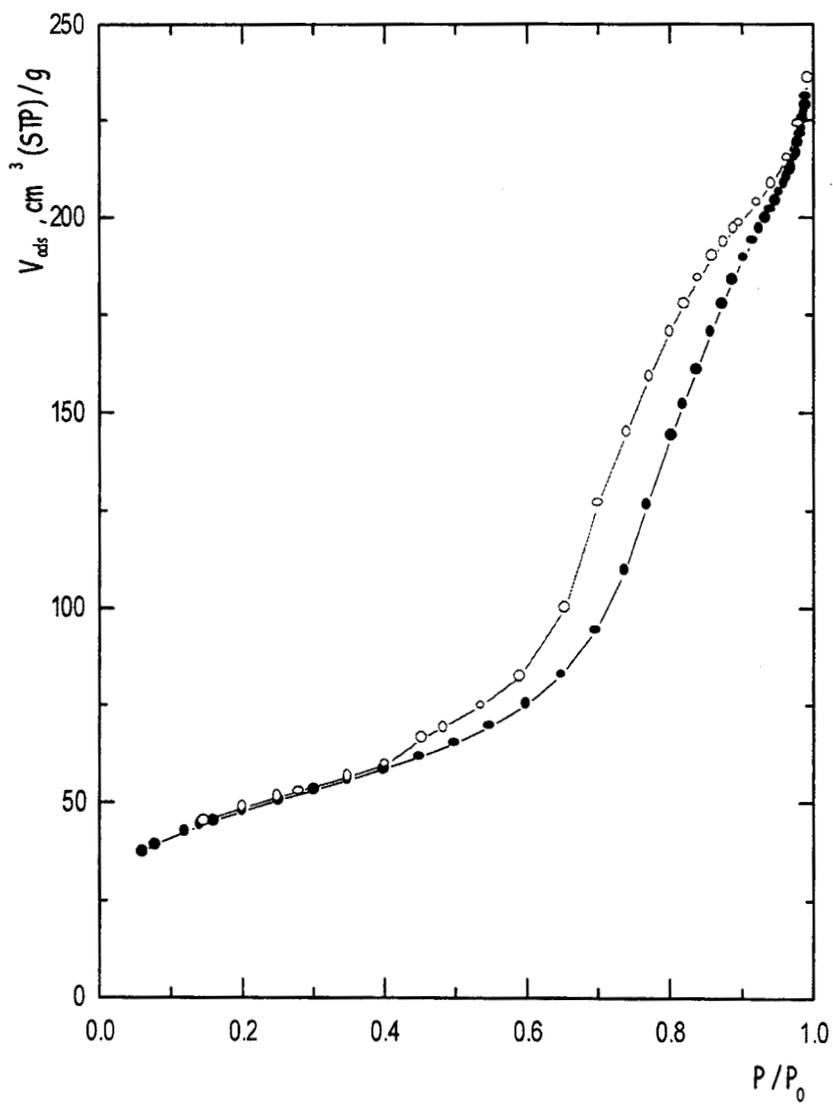


Figura 4.14 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 15%ZrO₂-85%SiO₂.

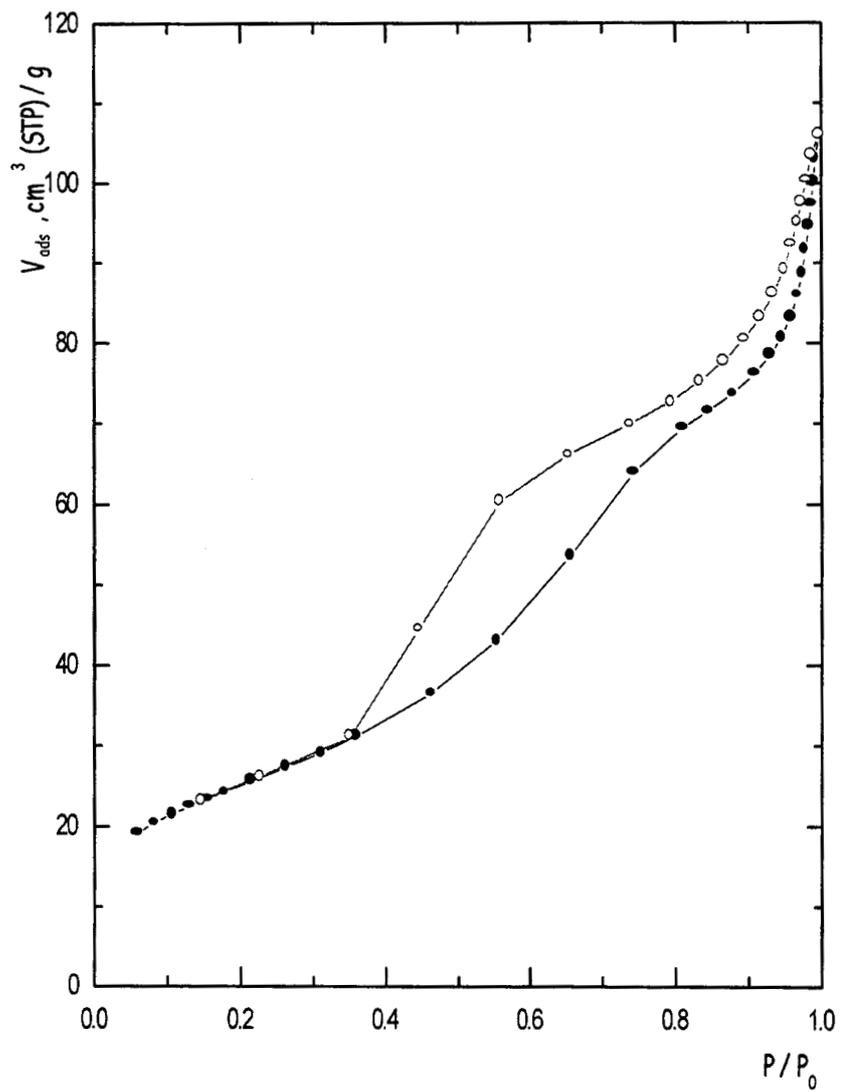


Figura 4.15 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 25%ZrO₂-75%SiO₂.

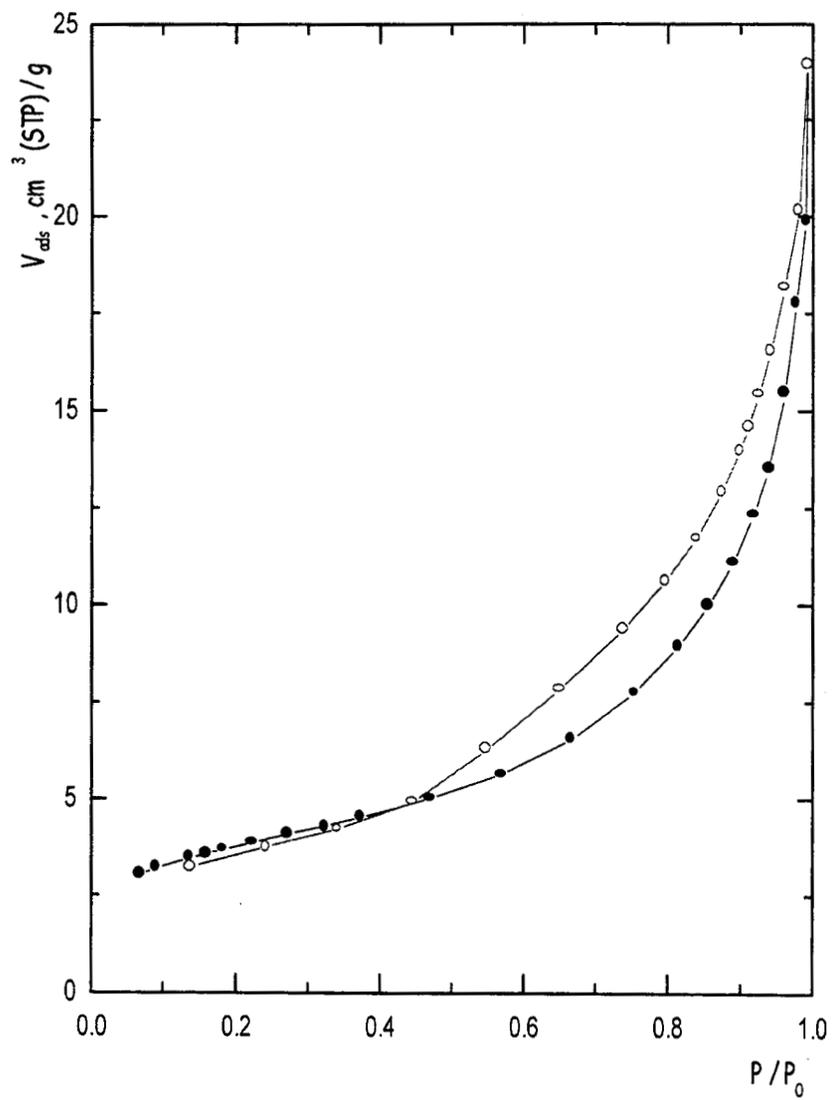


Figura 4.16 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por dióxidos de zirconio y sílice 50%ZrO₂-50%SiO₂.

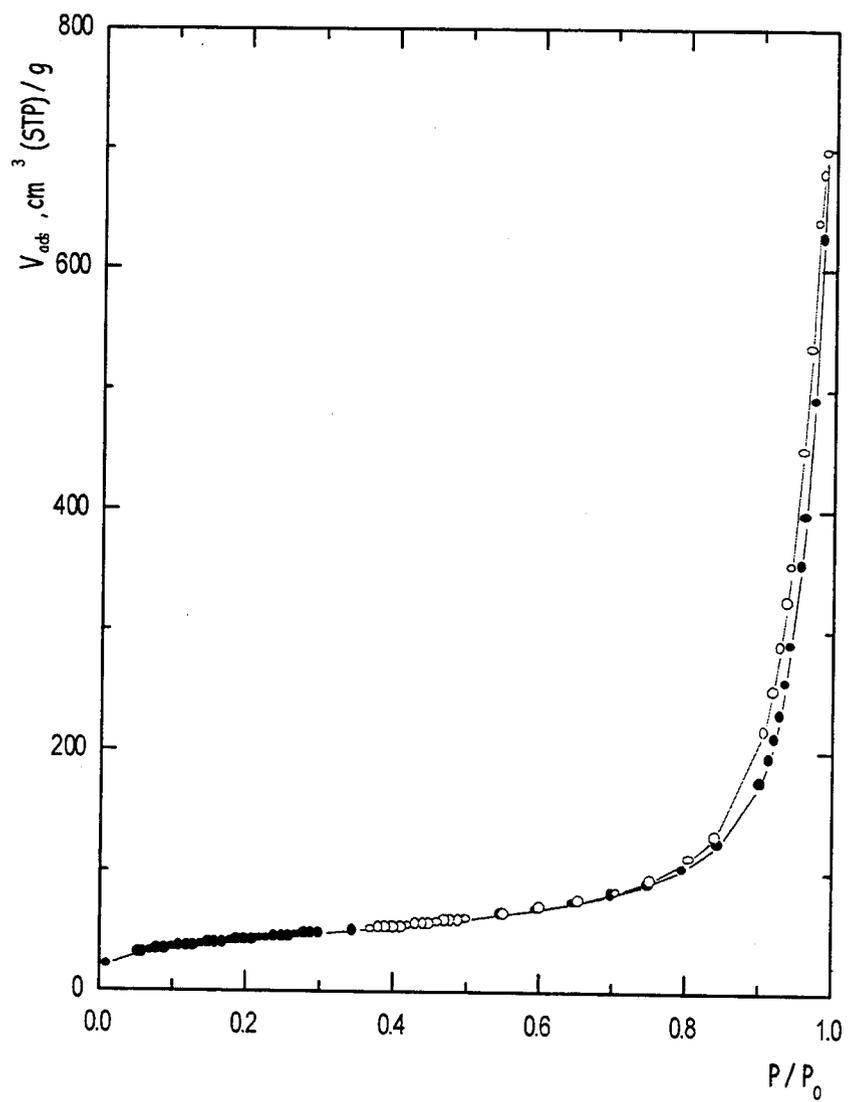


Figura 4.17 Isotherma de adsorción para la muestra constituida por sílice pura.

Respecto a la muestra 10%ZrO₂-90%SiO₂ correspondiente a la isoterma (Figura 4.13), la distribuciones de tamaño en número y volumen se muestran en la Figura 4.19 en donde es evidente que existe un máximo. En el caso de las distribuciones en volumen éstas empalman mejor. Un caso análogo al comportamiento mostrado por esta muestra, lo constituye la de composición 15%ZrO₂-85%SiO₂ ilustrado por la Figura 4.14. Para este material, particularmente a altas presiones, parece ser que el espacio poroso comienza a incluir no solo las cavidades entre glóbulos sino también placas, además que se daría un bajo bloqueo de poros. En cuanto a las distribuciones en número y volumen (Figura 4.20), ésta proporciona un buen acuerdo entre la ABC y la DBC. También se presenta un valor de volumen de poro considerable, teniéndose en la saturación valores de alrededor de 0.23 cm³/g. STP.

Si la composición se fija ahora en 25%ZrO₂-75%SiO₂ el resultado en cuanto a la isoterma se refiere (Figura 4.15), nos indica nuevamente dos zonas de comportamiento tanto en la ABC como en la DBC. En este caso el volumen adsorbido es apreciablemente menor respecto a la muestra anterior, cercano su valor a la mitad de aquel en donde se inicio el dopaje con dióxido de zirconio, y correspondiente a la composición de 5%. Aún más, se cree que para este caso, el dióxido de zirconio se segrega. Recuérdese, de los estudios de MET, que la muestra constituida por placas, genera una distribución uniforme (Figura 4.20) para el caso del análisis en volumen, la distribución estaría asociada con la distribución de cavidades mesoporosas entre glóbulos de sílice, separadas por ZrO₂ y placas de ZrO₂. Las distribuciones en volumen y número concuerdan satisfactoriamente, por lo que será indistinto usar una u otra para incluir la función de distribución de tamaño.

Nuevamente se analiza la distribución en número y volumen, (Figura 4.22) para el caso de composición 50%ZrO₂-50%SiO₂. La segregación de dióxido de zirconio se incrementa notablemente, el volumen adsorbido disminuye

drásticamente tal como se indica en la isoterma. Por otro lado, el mejor acuerdo se reporta para la distribución en número. Parecería que existieran placas no aglomeradas en gran proporción entre glóbulos muy separados como ha propuesto Karnaukhov⁶ en su descripción de sólidos porosos.

También se muestra la isoterma para el caso de la sílice pura (Figura 4.17); muestra constituida por un material poco poroso, es prácticamente una superficie plana constituida por grandes macroporos y mesoporos, parecería que la sílice pura, al menos en este caso, se encuentra sinterizada en gran medida.

De manera general, concluimos que las distribuciones en número y volumen correspondientes a las ABC y DBC para la sílice pura concuerdan apreciablemente. Siguen el comportamiento de sólidos no porosos, el fenómeno de adsorción-desorción del proceso de adsorción se desarrolla en forma muy parecida a aquél que se evalúa sobre una superficie plana.

Recordemos que para este tipo de sólidos correspondientes al Tipo V, $F_S(R) = F_B(R) = F(R)$ y $\Theta_S(R) = \Theta_B(R) = \Theta(R)$ tanto para la condensación como para la evaporación. Estas relaciones, junto con un tratamiento computacional apropiado, pueden finalmente llevarnos a describir la estructura de éstos u otro tipo de sólidos.

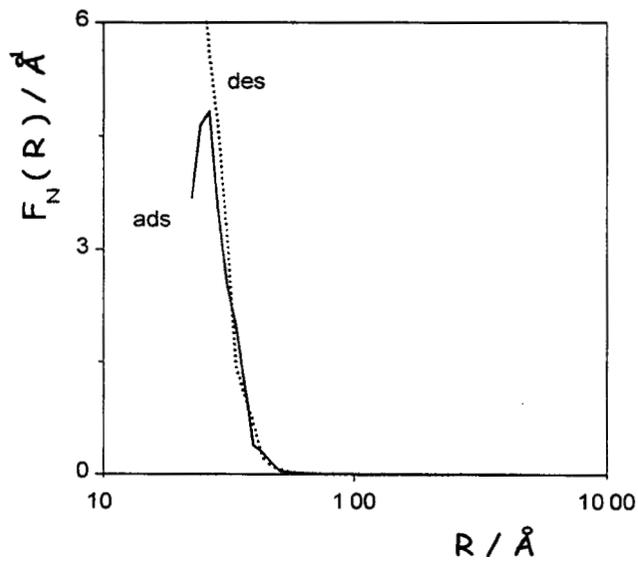
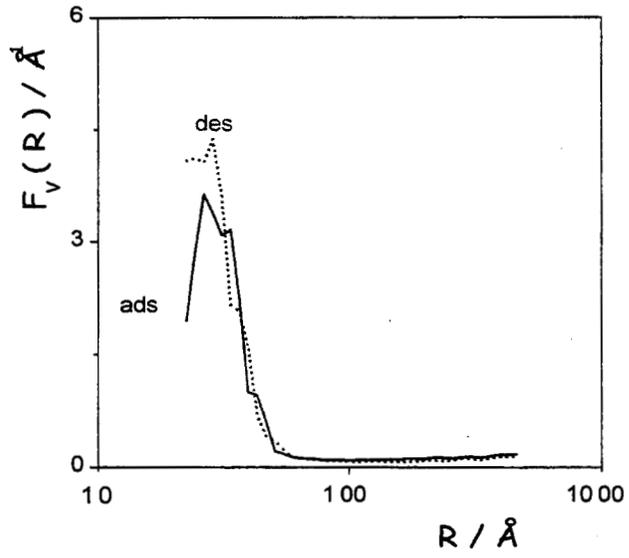


Figura 4.18 Funciones de distribución en volumen, F_V , y en número F_N , para la muestra $5\%ZrO_2-95\%SiO_2$.

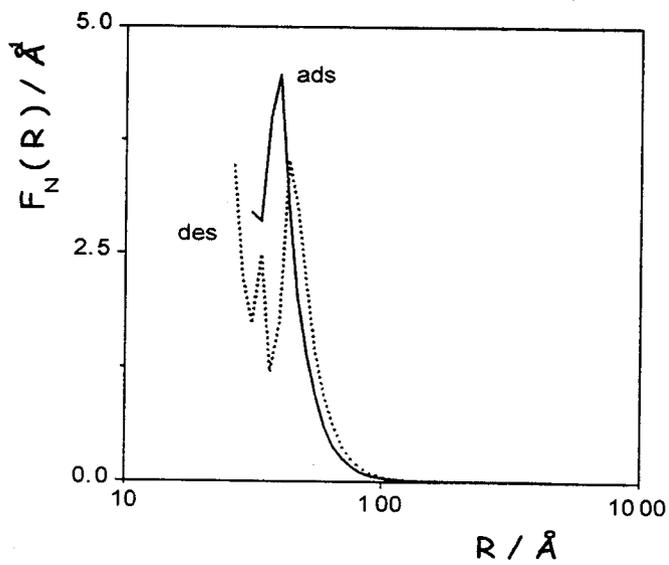
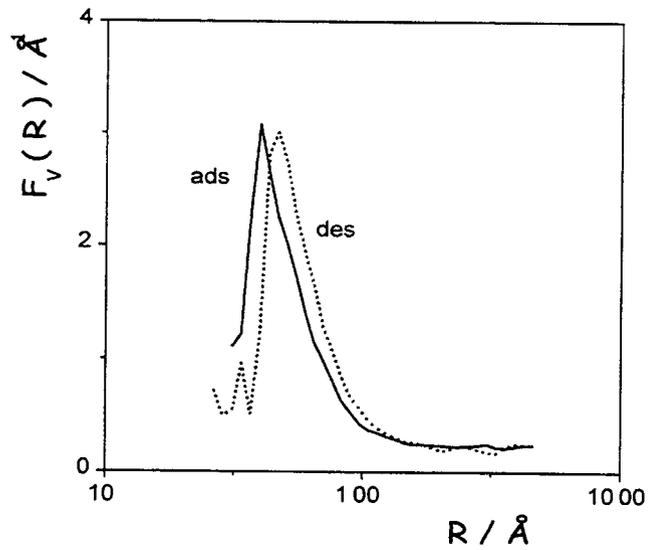


Figura 4.19 Funciones de distribución en volumen, F_v , y en número F_n , para la muestra 10%ZrO₂-90%SiO₂.

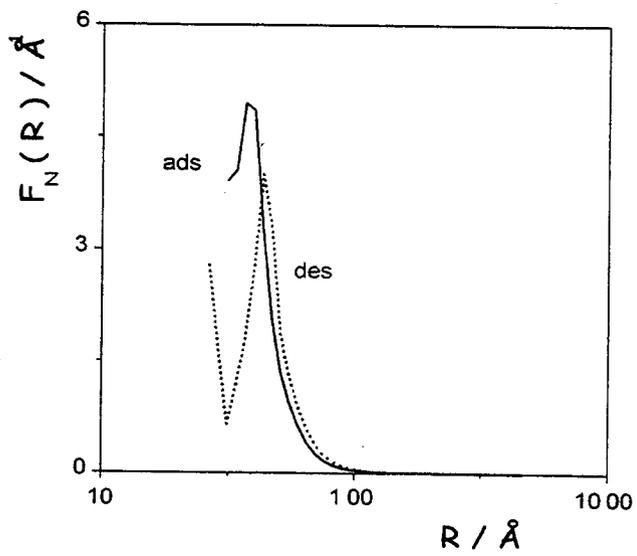
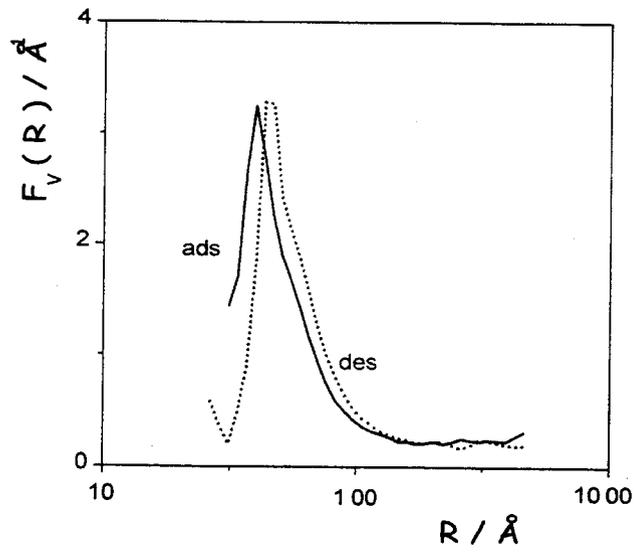


Figura 4.20 Funciones de distribución en volumen, F_v , y en número F_n , para la muestra $15\%ZrO_2-85\%SiO_2$.

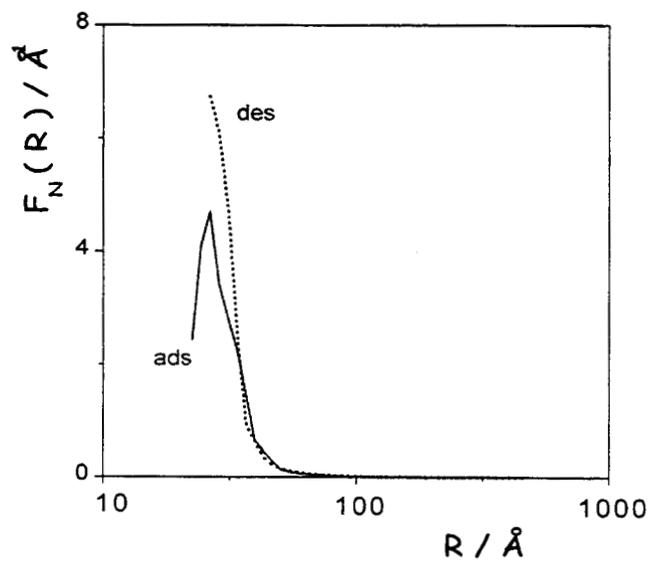
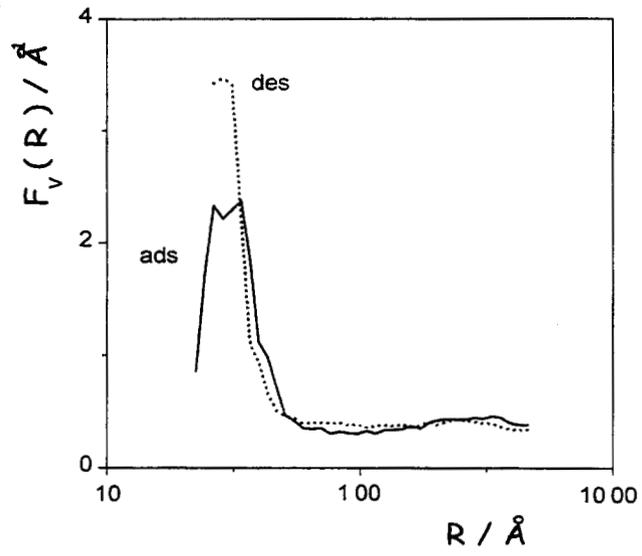


Figura 4.21 Funciones de distribución en volumen, F_v , y en número F_n , para la muestra $25\%ZrO_2-75\%SiO_2$.

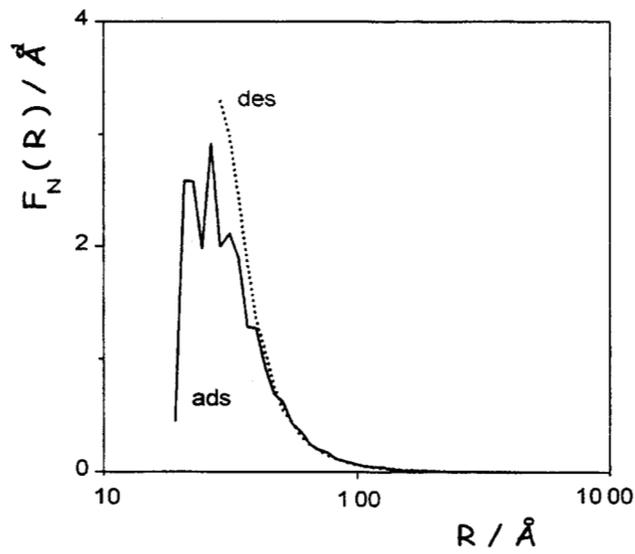
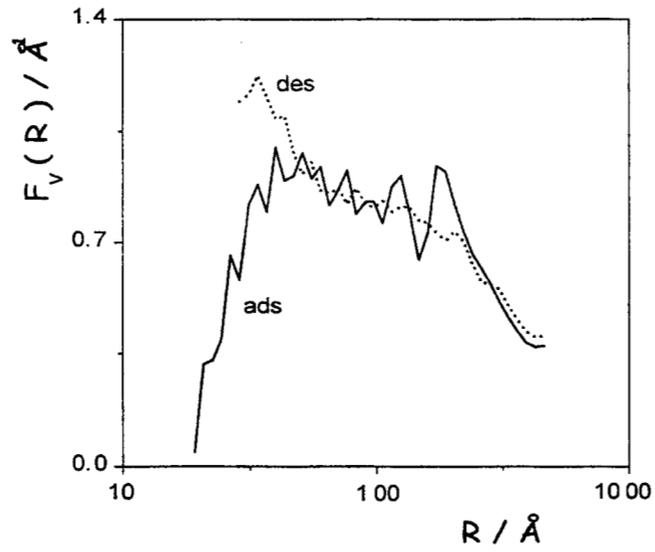


Figura 4.22 Funciones de distribución en volumen, F_v , y en número F_N , para la muestra 50% ZrO_2 -50% SiO_2 .

4.4 CONCLUSIONES.

La primera conclusión importante que resulta de esta parte del trabajo está relacionada con la magnitud de la fuerza ácida cuando se tiene el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. La fuerza ácida del material, aunque elevada, no alcanza a ser considerada como en el intervalo de la superacidez, no así el sistema $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2)$ el cual tiene una fuerza ácida superior a la del H_2SO_4 al 100%. En el sistema sulfato/(dióxido de zirconio-silice) se tiene un 95% de SiO_2 y solamente un 5% de ZrO_2 lo cual indica un aumento en la densidad de sitios ácidos debido a que el soporte (sílice) aumenta considerablemente la superficie del material. Es decir, de los resultados TPD, el aumento en la distribución de sitios ácidos cuando se tiene el sistema dióxido de zirconio-sílice sulfatado respecto de dióxido de zirconio sulfatado indica que el procedimiento sol gel aumenta considerablemente el área superficial del soporte ayudando con ello a una mayor distribución del óxido metálico a sulfatar. Por otra parte, una combinación entre el análisis de los resultados FTIR y TPD del compuesto $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2)$ permite concluir que la superacidez que se genera con óxidos metálicos sulfatados es puramente superficial, de ahí su importancia en catálisis. En resumen, el procedimiento químico de síntesis de materiales superácidos constituye una interesante alternativa cuando se desean preparar materiales con un control adecuado de la distribución de sitios así como con magnitudes de fuerza ácida en el rango de la superacidez.

Bibliografía:

- 1.- Hashimoto, K., Masuda, T., Motoyama, H., Yajkushiji, H. y Ono, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 243-250 (1986).
- 2.- Magini, M., Cabrini, A., *J. Appl. Cryst.* 5,14-18 (1972).
- 3.- Glatter, O. *J. Appl. Cryst.* 13, 577-584 (1980).
- 4.- Salmones, J., Licona, R., Navarrete, J., Salas, P., Morales, J. *Catalysis Letters* 36, 135-138 (1996).
- 5.-Tanabe, K., Misno, M., Ono, Y. y Hatorri, H., en *New Solid Acid and Bases* Delmon, B. y Yates, J. T. eds, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 51, Elsevier, Amsterdam Holland (1989).
- 6.- Karnaukhov, A. P. en *Pore Structure and Properties of Materials* . S. Modry, ed. Academia Praga, pp. A-1, A-33 (1973).

CAPITULO 5.

5.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDO METALICO DE NIQUEL PREPARADOS SOBRE MATRIZ DE SiO₂.

Se sabe que la interacción óxido-metal-sulfatado conduce a la formación de materiales con área superficial elevada y acidez más alta cuando se compara con óxidos sin sulfatar¹. Ambos factores, acidez y superficie hacen que éstos materiales superácidos sean muy activos en catálisis, cuando se les usa en reacciones que son o pueden ser catalizadas por ácidos². Sohn y Jang³ han estudiado el sistema ZrO₂-SiO₂ sulfatado o sin sulfatar en la reacción de deshidratación de 2-propanol y la dealquilación de cumeno. Para ambos casos ellos encuentran una alta actividad la cual la asocian con la sulfatación de las muestras. Recientemente, se ha reportado que la adición de un metal, tal como Pt, Rh, o Ni al material de dióxido de zirconio sulfatado, eleva la actividad⁴, e inhibe la desactivación cuando se usa hidrógeno⁵. En este sentido, se incursiona en la síntesis sol-gel de prototipos de base níquel-sílice, los cuales se han sulfatado *in situ* intentando variar el grado de acidez; el cual esperamos modifique sustancialmente la distribución de productos en la reacción de aromatización de hexano.

5.1.1. Parte Experimental.

a) Preparación del catalizador.

Los soportes de Ni/SiO₂ fue preparado por el método sol-gel, obtenido de la reacción de tetraetilortosilicato, TEOS Reactivo Aldrich 13,190-3 con etanol como solvente y sulfato de amonio níqueloso hexahidratado Reactivo Aldrich 22,767-6 99%, manteniéndose el sistema en agitación a 300 rpm. El sistema experimental fue operado en condiciones de reflujo total a la temperatura de

ebullición del etanol (72-74 °C) a las condiciones de presión de la ciudad de México (585 Torr).

La síntesis del producto final se obtiene mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada.

Tabla 5.1 Condiciones de síntesis de óxidos mixtos de níquel-sílice con diferentes propiedades texturales.

Muestra	Rel. Molar H ₂ O:HCl:alcóxido X:y:z	Temperatura activación/°C	Area Superficial m ² g ⁻¹ ± 1.0	Volumen de Poro cm ³ g ⁻¹ ± 0.001
100%SiO ₂	1.2:0.018:1	400	149.205	1.0785
5% NiO	1.264:0.018:1	400	410.91	0.3171
10% NiO	1.198:0.018:1	400	336.98	0.2504
20% NiO	1.065:0.018:1	400	286.65	0.2342
40% NiO	1.567:0.018:1	400	203.85	0.2463

Para la síntesis se realizó una adición lenta de agua (1.2 mol H₂O/mol alcóxido), agitando vigorosamente durante 15 min junto con una adición controlada de ácido clorhídrico (0.018 mol HCl/mol alcóxido) como agente peptizante, (i.e. de gelación). Después las muestras fueron sulfatadas con ácido sulfúrico 1 N lográndose la gelación del producto en dos horas. Posteriormente, el catalizador se somete a una etapa de secado a 50 °C durante 10 a 16 h, finalmente se procedió a la calcinación de la muestras en aire a 400 °C durante 5 h. (Véase la tabla 5.1)

b) Evaluación del catalizador.

El catalizador fue reducido *in situ* a 773 K durante 1 hora, con flujo de hidrógeno 2 L/h. Las condiciones de reacción fueron, mantener un LHSV de 8 h⁻¹, mediante un sistema de saturación operado a 15 °C y una masa de

catalizador de 0.1 g. La reacción de alquilación se efectuó en un reactor de lecho fijo operado a diferentes temperaturas 450, 475, 500 y 525 °C , con una presión inicial de saturación de 100.88 Torr. Los productos de reacción fueron analizados en línea de la microplanta mediante un cromatógrafo de gases Tracor 585 equipado con FID, usando una columna de separación cromatográfica SPB-1 de silica fundida de 60 metros.

c) Adsorción Física BET.

La porosidad de las muestras fue determinada usando la técnica de adsorción de nitrógeno mediante un equipo Micromeritics ASAP 2100. Previo desgasificado de las muestras a 200 °C, se procedió a determinar las isothermas de adsorción/desorción mediante una serie de determinaciones a la presión de saturación, consecuentemente se ha procedido a determinar las áreas superficiales de los materiales.

d) Microscopia Electrónica de Transmisión MET.

La determinación de la textura se realizó mediante un microscopio Jeol 100 CX-II. Las muestras fueron recubiertas con carbón evaporado a 10^{-6} Torr, 50 A y amplificadas a 100,000X, con el objeto de apreciar detalles. Las impresiones se realizaron a 4X, esto es 400,000X.

5.2. RESULTADOS y DISCUSION.

Como es conocido, la actividad catalítica de los óxidos metálicos depende fuertemente de la temperatura de calcinación de la muestra^{6,7}. Se ha reportado que la sílice sulfatada es un catalizador superácido cuya particularidad es una

rápida desactivación⁸ motivo por el cual se asumió que el $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}(\text{SiO}_2)$ sigue el mismo comportamiento.

Los resultados de la Figura 5.1 indican que la actividad catalítica del $\text{Ni}/(\text{SO}_4^{2-}\text{SiO}_2)$ en el intervalo de 723-823 K, es mayor que la de los catalizadores Ni/SiO_2 . Se observa que la actividad crece con el contenido de Ni y es máxima para un valor de 10 % en masa. El contenido límite de níquel está determinado por la estequiometría hasta donde es posible obtener una mezcla homogénea $\text{Ni}-\text{SiO}_2$. Para valores $>10\%$ NiO, es de esperarse que ocurra una segregación de fases entre ambos óxidos, con lo cual la actividad catalítica decrece por debajo de la actividad de las mezcla homogéneas.

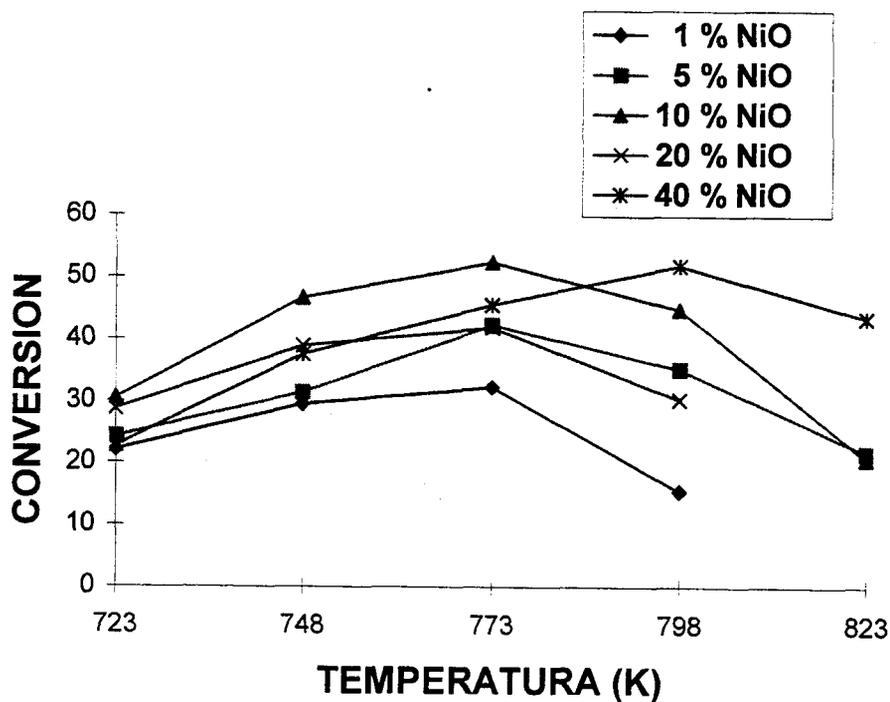


Figura 5.1. Conversión de n-Hexano sobre prototipos $\text{Ni}-\text{SiO}_2$

Con la finalidad de caracterizar físicamente a las muestras, se procedió a determinar el área superficial y conocer el radio promedio de poro. Los resultados de las determinaciones BET se dan en la Tabla 5.1. En ella se observa claramente que el radio de poro y tamaño de cristal permanecen constantes hasta 10% Ni, el área superficial disminuye, conforme se incrementa el contenido de níquel, siendo este mínimo para la muestra que corresponde a 40%NiO60%SiO₂, y máximo para contenidos de 1 % del metal dopante.

Tabla 5.2 CARACTERISTICAS DE LOS CATALI-ZADORES PREPARADOS VIA SOL GEL

Muestras	Area superficial m ² g ⁻¹	Radio de Poro BET(Å)	Tamaño promedio de cristal MET (Å)
1%NiO-99SiO ₂	562.79	22.537	12.5-25.0
5%NiO-95SiO ₂	410.91	25.581	12.5-25.0
10%NiO-90SiO ₂	336.98	21.696	12.5-25.0
20%NiO-80SiO ₂	286.65	24.459	12.5-87.5
40%NiO-60SiO ₂	203.85	48.326	12.5-187.5

5.2.1. Difracción de rayos X.

El análisis de los resultados obtenidos a partir de los patrones de rayos X, nos ha permitido identificar las fases presentes, constituidas básicamente por sílice y NiO. La Figura 5.2 indica que la cristalinidad de la muestra aumenta conforme se incrementa el contenido de sílice, también se indica el pico de difracción característico asociado al óxido de níquel. Los picos de NiO presentan un ensanchamiento de las bandas, presentandose el fenómeno llamado "efecto del tamaño de cristal" característico de muestras microcristalinas, tomando como referencia la reflexión (1,1,1).

En la Figura 5.2 se presenta las distribuciones de tamaño para las muestras seleccionadas previamente con las composiciones óptimas de níquel

correspondientes a 10 y 15% (Estas experiencias se derivaron debido a que la actividad catalítica en este sistema fue máxima para estas conversiones).

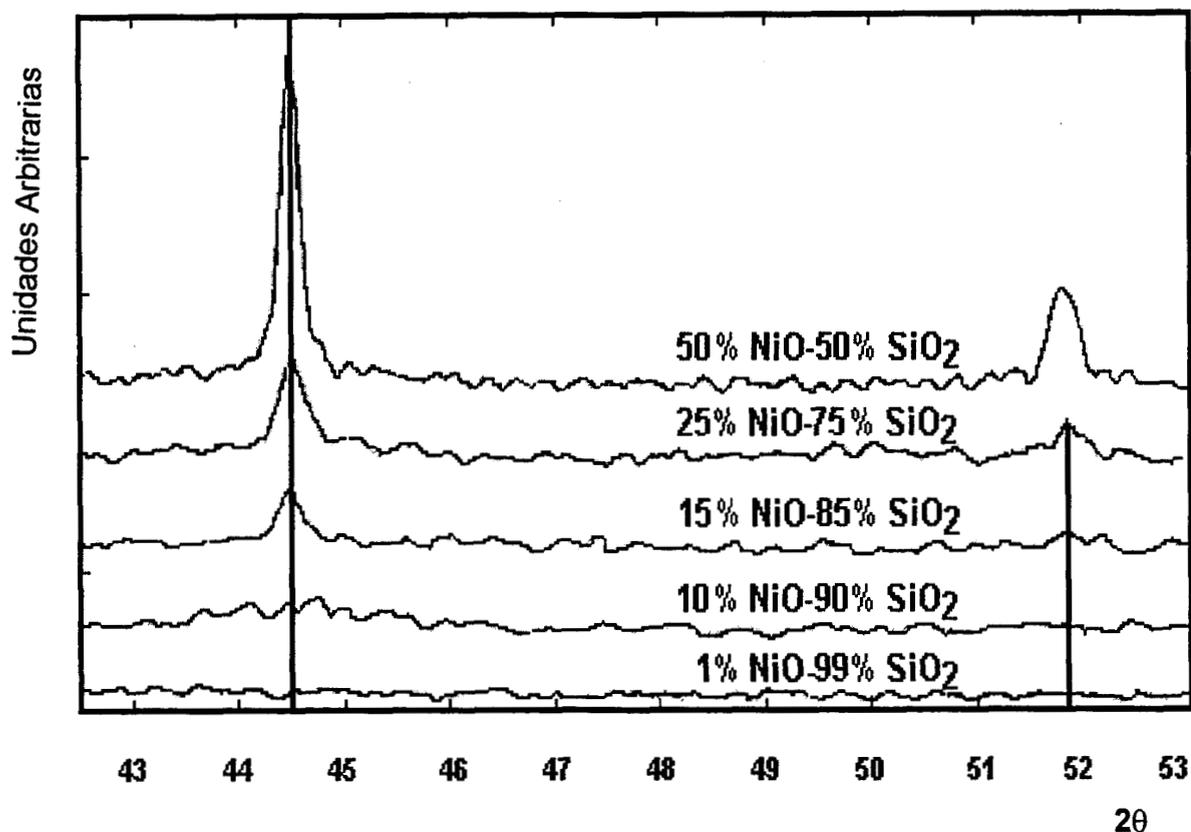


Figura 5.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Níquel sintetizadas. Cristalinidad de las fases presentes obtenidas a T= 400 °C.

5.2.2 Difracción Central de rayos X(DRX).

Paralelamente mostramos los resultados de difracción central de rayos X (Tabla 5.2, Figura 5.3) técnica utilizada para determinar la distribución de tamaños de cristal. Para los casos de contenidos bajos de níquel las muestras presentan microcristales del orden de 20.47 Å. con una distribución de tamaños de 0 a 45 Å. Al aumentar la composición del metal se incrementa el tamaño de cristal, tal como es indicativo en la tabla correspondiente. Así cuando la concentración es de 20 % de níquel, la banda de distribución de tamaños es más amplia alcanzando valores hasta de 45 Å y en valores de 40 % Ni, la curva de distribución es la más amplia, alcanzando valores hasta de 200 Å, en

promedio. Estos resultados son particularmente interesantes, pues nos permiten explicar el grado de conversión alcanzado por la reacción, el cual ha sido presentado en la figura 5.1 y discutido anteriormente.

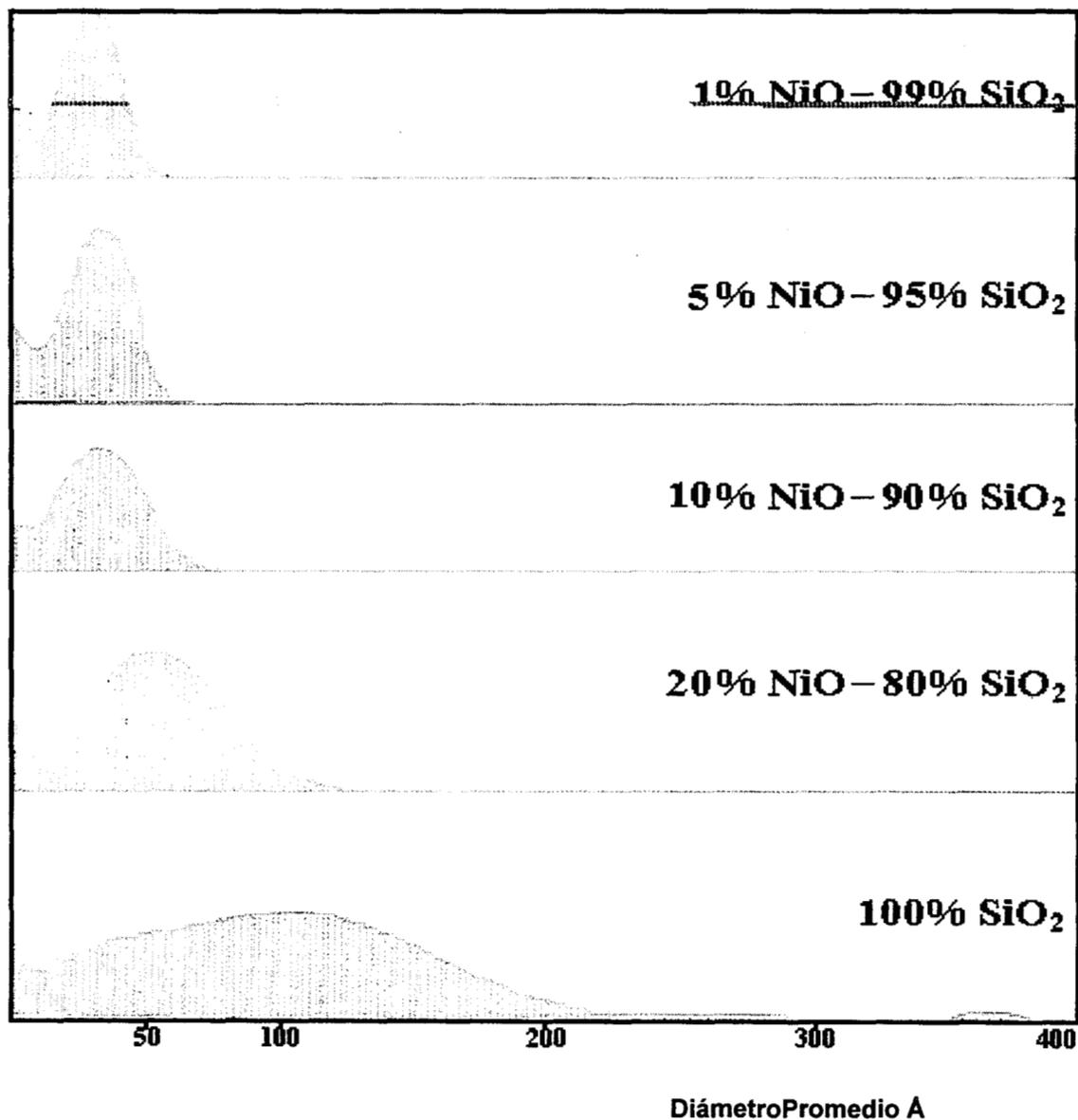


Figura 5.3. Determinación del tamaño de cristal con DRX de muestras de Ni-SiO₂

Tabla 5.3 RESULTADOS OBTENIDOS CON DIFRACCIÓN CENTRAL DE RAYOS x.

1%NiO-99SiO ₂	O	NiO	
	R	Ni	max. 20.27
			D=0→44.8
5%NiO-95SiO ₂	O	NiO	
	R	Ni	max. 24.04
			D=0→46.8
10%NiO-90SiO ₂	O	NiO	
	R	Ni	max. 26.74
			D=0→61.1
20%NiO80SiO ₂	O	NiO	
	R	Ni	max. 45.26
			D=0→325.78
40%NiO-60SiO ₂	O	NiO	
	R	Ni	max. 148.75
			D=0→201.5
			297.2→317.
			6

O = Muestras oxidadas 700 °C. R = Muestras reducidas 500 °C..

5.2.3. Caracterización FDR de las muestras.

La FDR típica proviene de una sílice con estructura tipo espinela desordenada es la que presenta la SiO_2 (Figura 5.4). El primer pico en $R = 1.60 \text{ \AA}$ corresponde a la longitud de enlace Si-O; la segunda longitud de enlace se presenta a los 2.68 \AA la cual se asocia con el enlace O-O; el tercer enlace corresponde a un radio de 3.4 \AA que se asocia con el enlace Si-Si y el cuarto pico asociado al enlace Si-O se encuentra a 4.3 \AA , los radios restantes a largo alcance corresponden a enlaces Si-O, O-O y Si-Si.

Para el caso de $20\% \text{NiO}-80\% \text{SiO}_2$ se presenta un radio a 1.54 \AA , que corresponde a Ni - O, el segundo radio a 2.7 \AA corresponde a O - O, el tercer radio se presenta a los 3.4 \AA y se asocia con el enlace Si - Si, el cuarto radio correspondiente a 4.3 \AA se asocia con el enlace Si - O y se infiere que los radios a largo alcance restantes $5.5, \dots \text{ \AA}$, son enlaces débiles. Se reporta una señal más significativa para la muestra de mayor contenido de níquel, que corresponde a 40%. Las diferencias indicadas en los espectros FDR no son sustantivamente diferentes, lo que desde el punto de vista muy particular de esta metodología no indica cambios en su constitución.

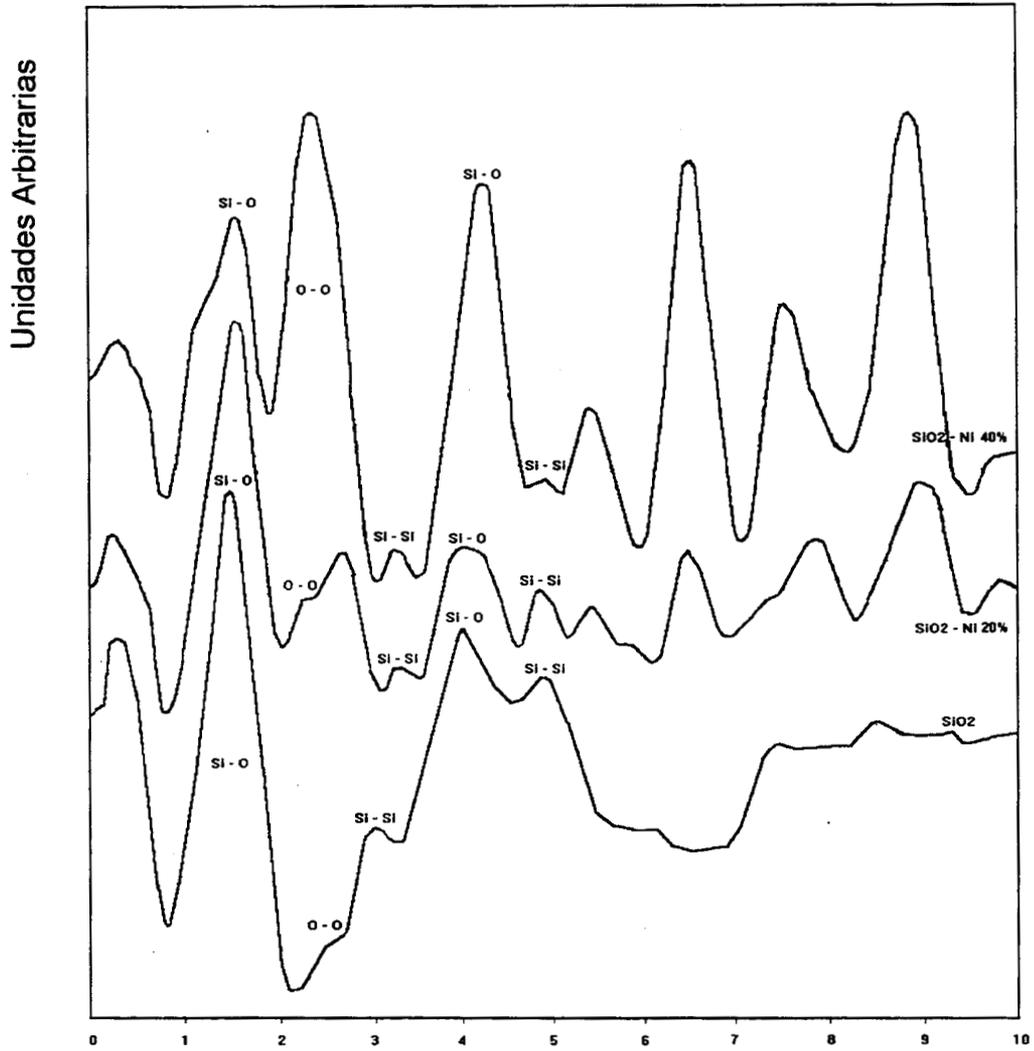


Figura 5.4 Espectros FDR de las muestras Ni-SiO₂

5.2.4 Resultados de microscopía electrónica.

Uno de los aspectos experimentales de la microscopía electrónica que no brindan las técnicas de rayos X, es la posibilidad de apreciar directamente la forma de las partículas metálicas (Figuras 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8). En este caso las partículas de las muestras presentan facetas que muestran su alta cristalinidad⁸. Siendo el diámetro de este tipo de partículas igual al que se obtiene por difracción de rayos X.

En términos generales la identificación de las partículas soportadas es fácil debido al poco contraste entre partícula y soporte.

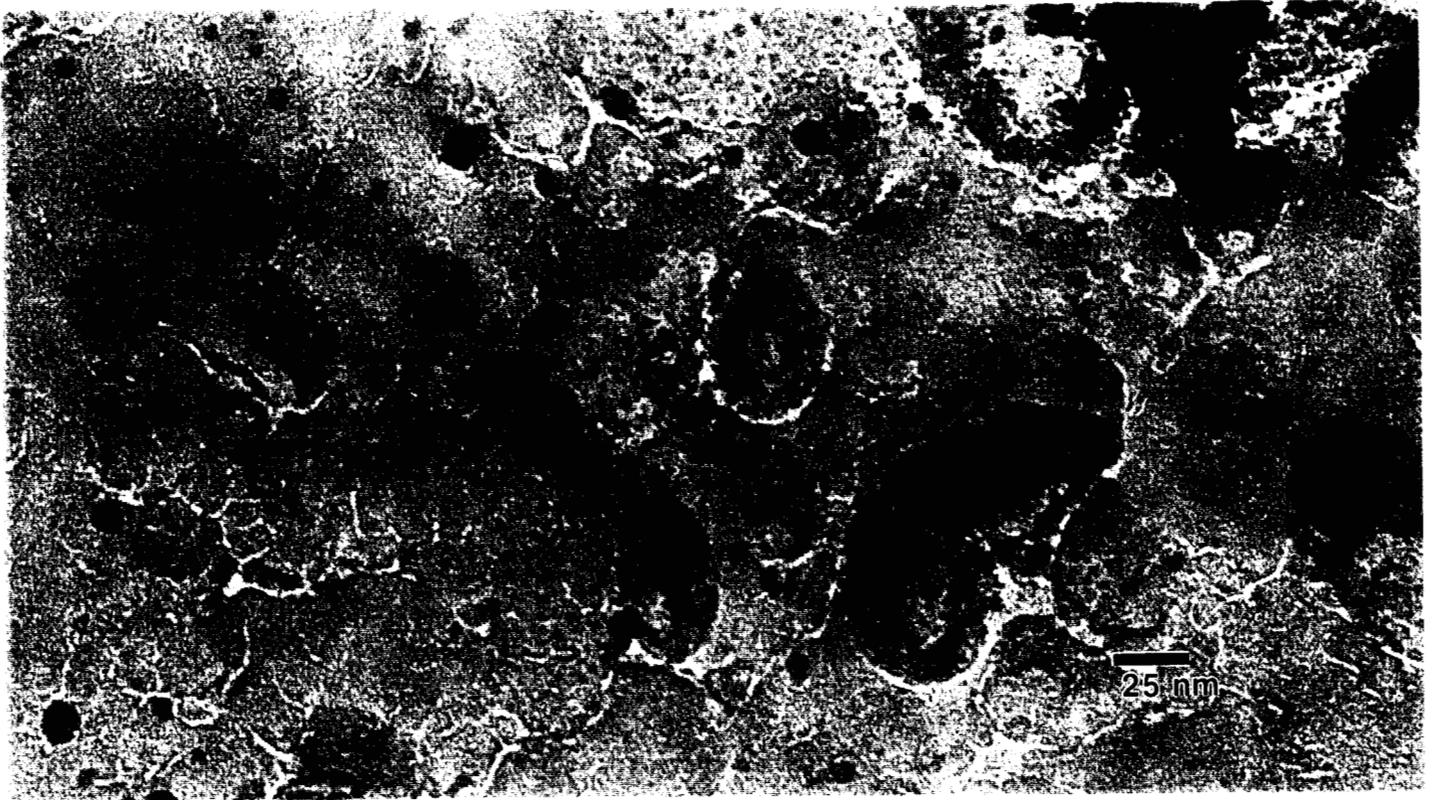


Figura 5.5. Microfotografía de Transmisión de Ni-SiO₂ composición 5%NiO-95SiO₂ obtenida a 400000 aumentos.



Figura 5.6 Microfotografía de Transmisión de Ni-SiO₂ composición 10%NiO-90SiO₂ obtenida a 400000 aumentos.

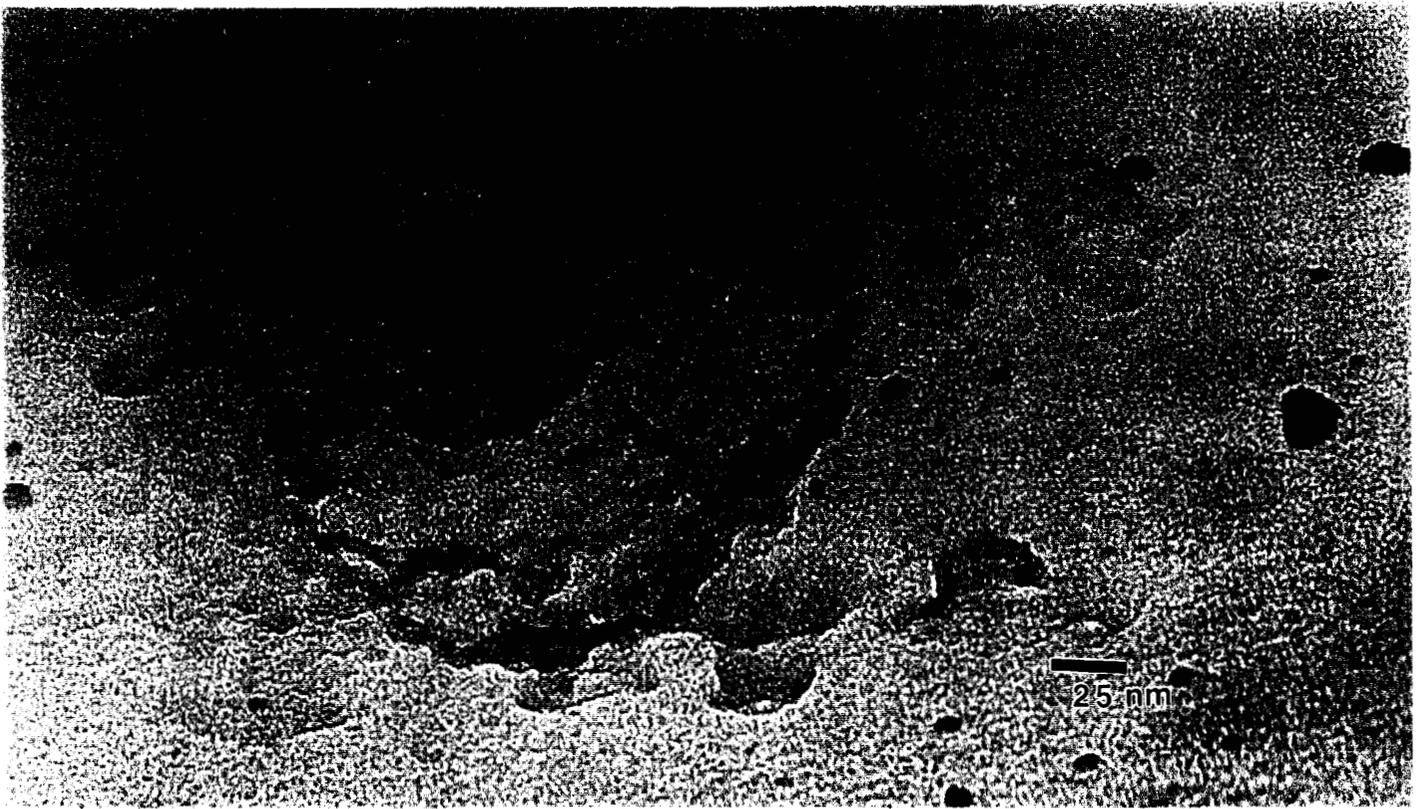


Figura 5.7. Microfotografía de Transmisión de Ni-SiO₂ composición 20%NiO-80SiO₂ obtenida a 400000 aumentos.



Figura 5.8. Microfotografía de Transmisión de Ni-SiO₂ composición 40%NiO-60SiO₂ obtenida a 400000 aumentos.

5.2.5 Resultados de textura

Las muestras 5%NiO-95%SiO₂, 10%NiO-95%SiO₂ y 20%NiO-80%SiO₂, son adsorbentes microporosos y que tienen ciclos pequeños de histéresis en los cuales se observa el efecto del esfuerzo tensil, ya que a presiones relativas cercanas a 0.4 se llega a la conclusión del fenómeno de histéresis. No es posible determinar confiablemente las distribuciones de tamaños correspondientes a estas muestras debido a las razones anteriores.

En la muestra de composición 10%NiO-95%SiO₂ ilustrado por la isoterma Figura 5.10, parece ser que el espacio poroso comienza a incluir no solo las cavidades entre glóbulos sino también poros entre placas, es evidente un bajo bloqueo de poros, debido a que predominan los microporos sobre los mesoporos.

Si la composición se fija ahora en 20%NiO-80%SiO₂ el resultado en cuanto a la isoterma se refiere (Figura 5.11), indica nuevamente dos zonas de comportamiento tanto en la ABC como en la DBC, que evidencian la presencia de microporos y de algunos mesoporosos. En este caso el volumen adsorbido es parecido respecto al valor de la muestra anterior, se piensa que el níquel comienza a segregarse. Recordando de los estudios de MET que la muestra está constituida por placas, se piensa que los mesoporos están asociados con una distribución de cavidades mesoporosas formadas entre glóbulos y placas de sílice, separadas por partículas de NiO.

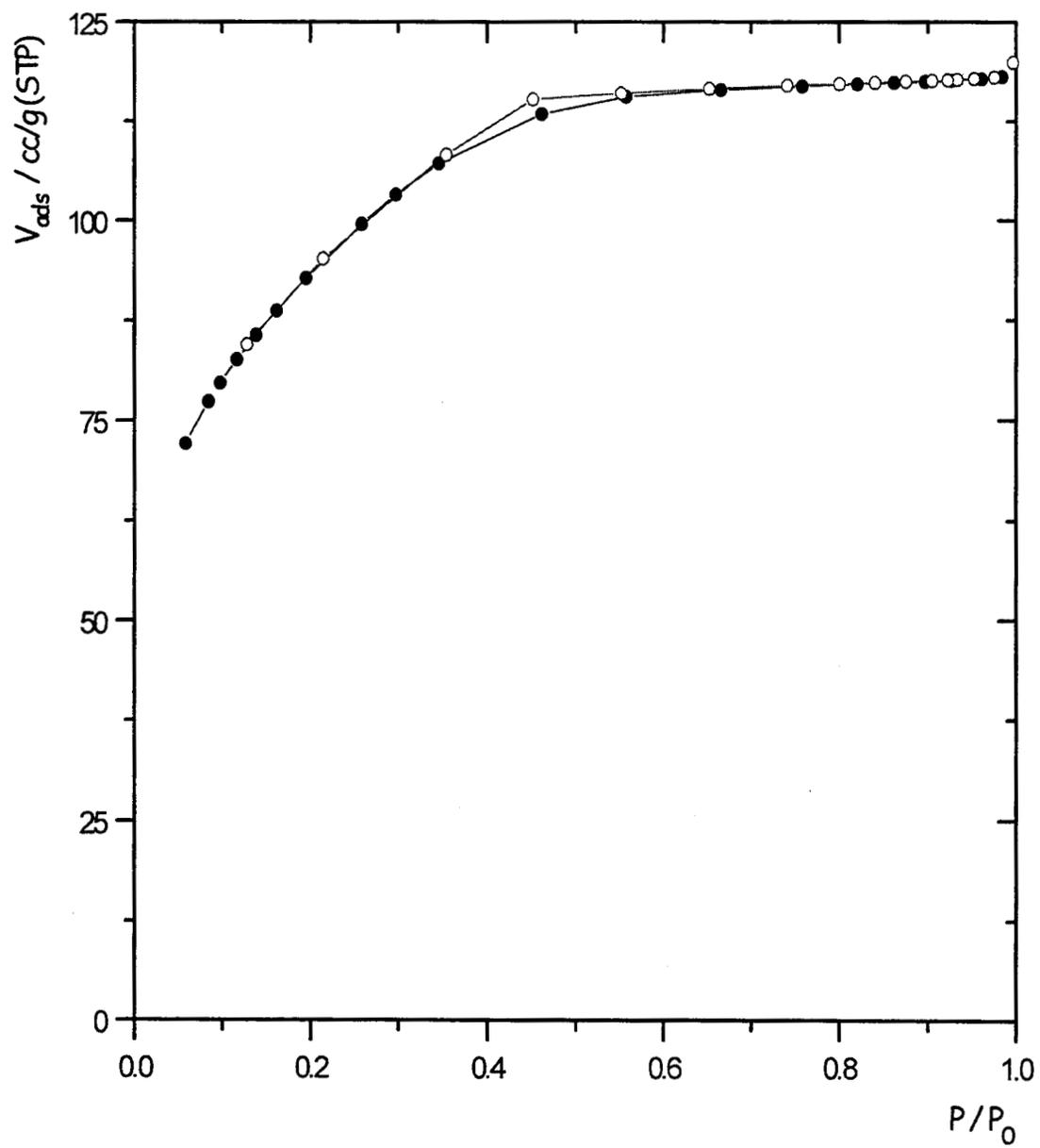


Figura 5.9 Isotherma de adsorción de nitrógeno para la muestra constituida por 5%NiO-95%SiO₂.

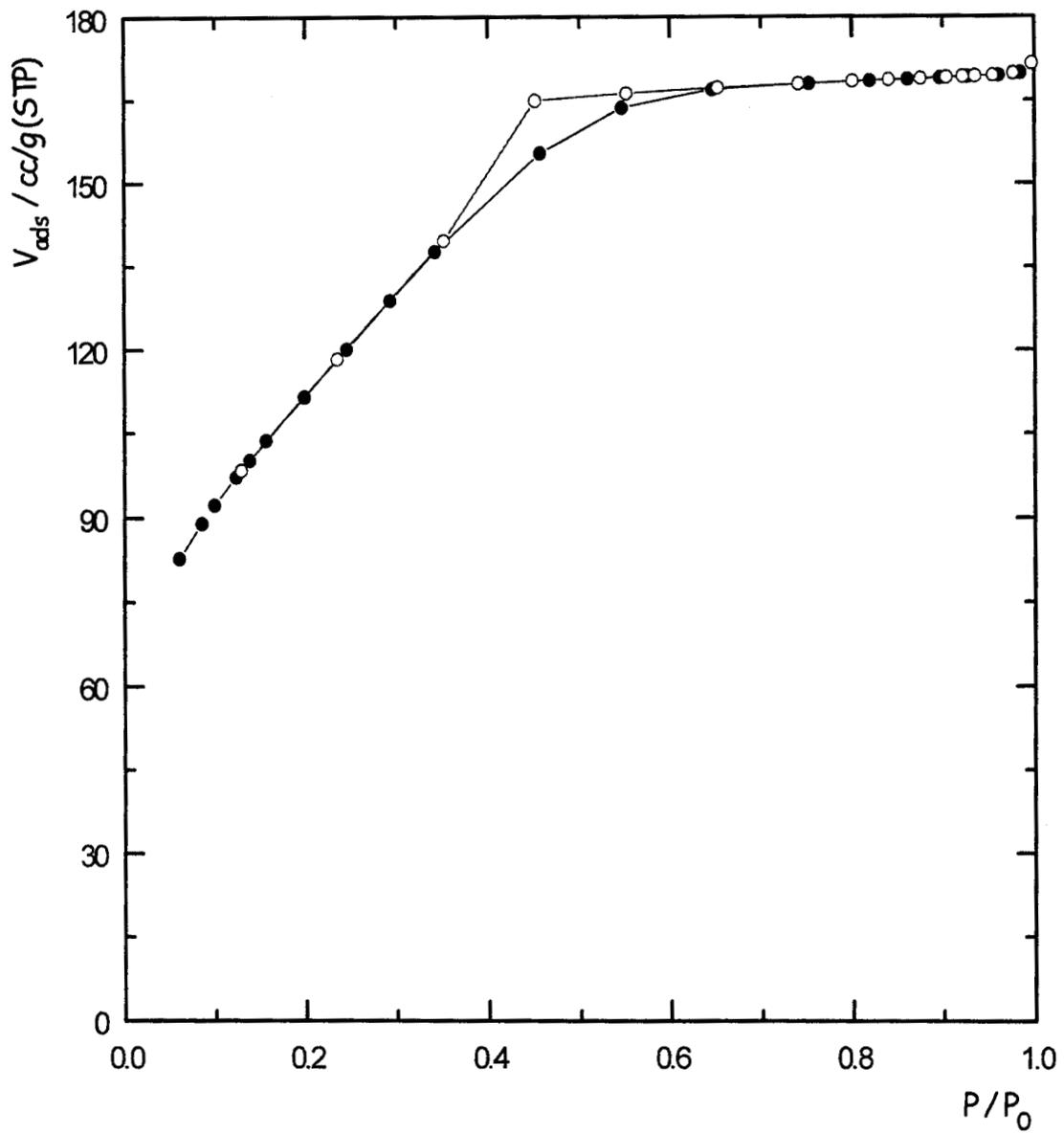


Figura 5.10 Isotherma de adsorción de nitrógeno para la muestra constituida por 10%NiO-90%SiO₂.

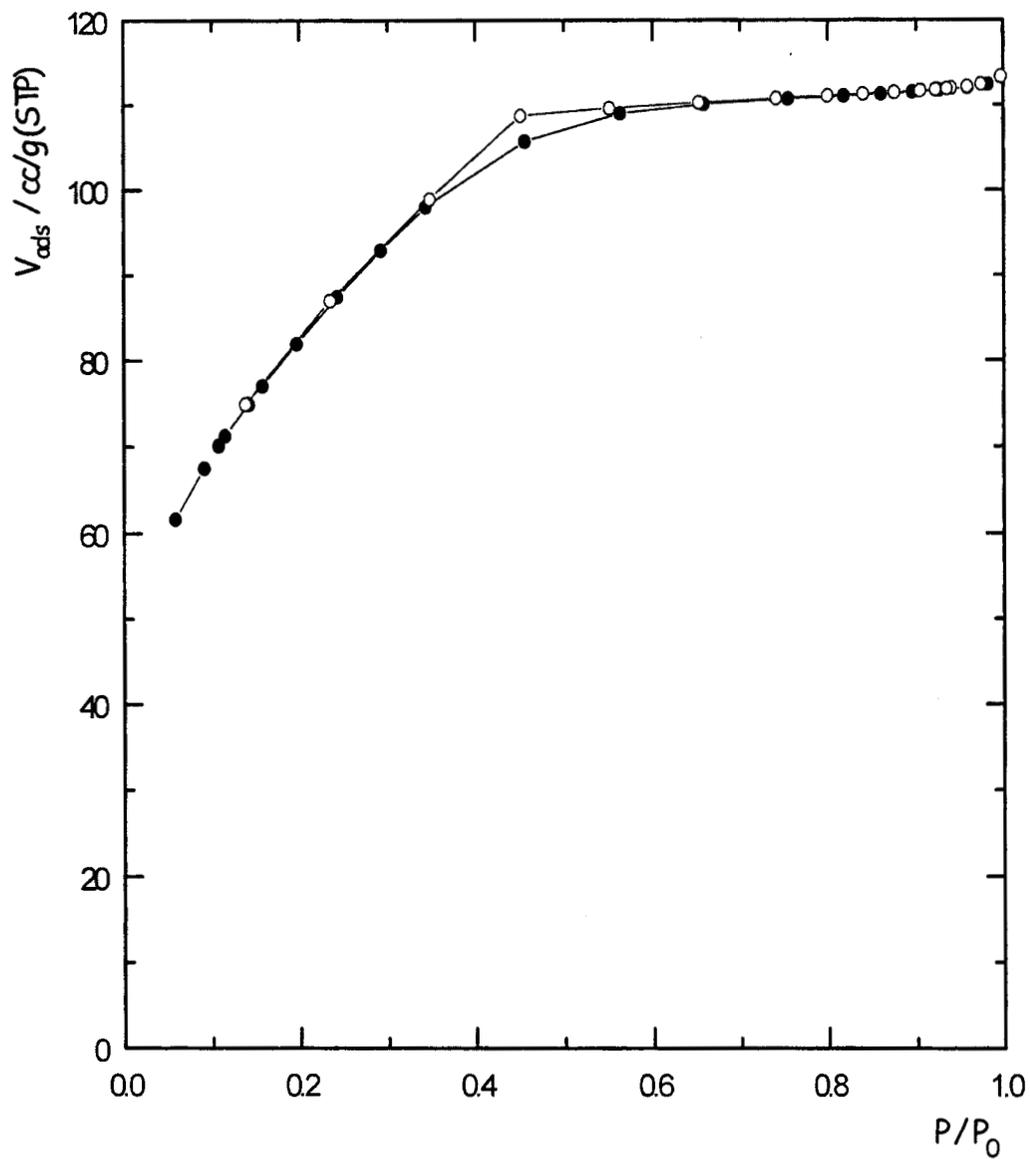


Figura 5.11 Isotherma de adsorción de nitrógeno para la muestra constituida por 20%NiO-80%SiO₂.

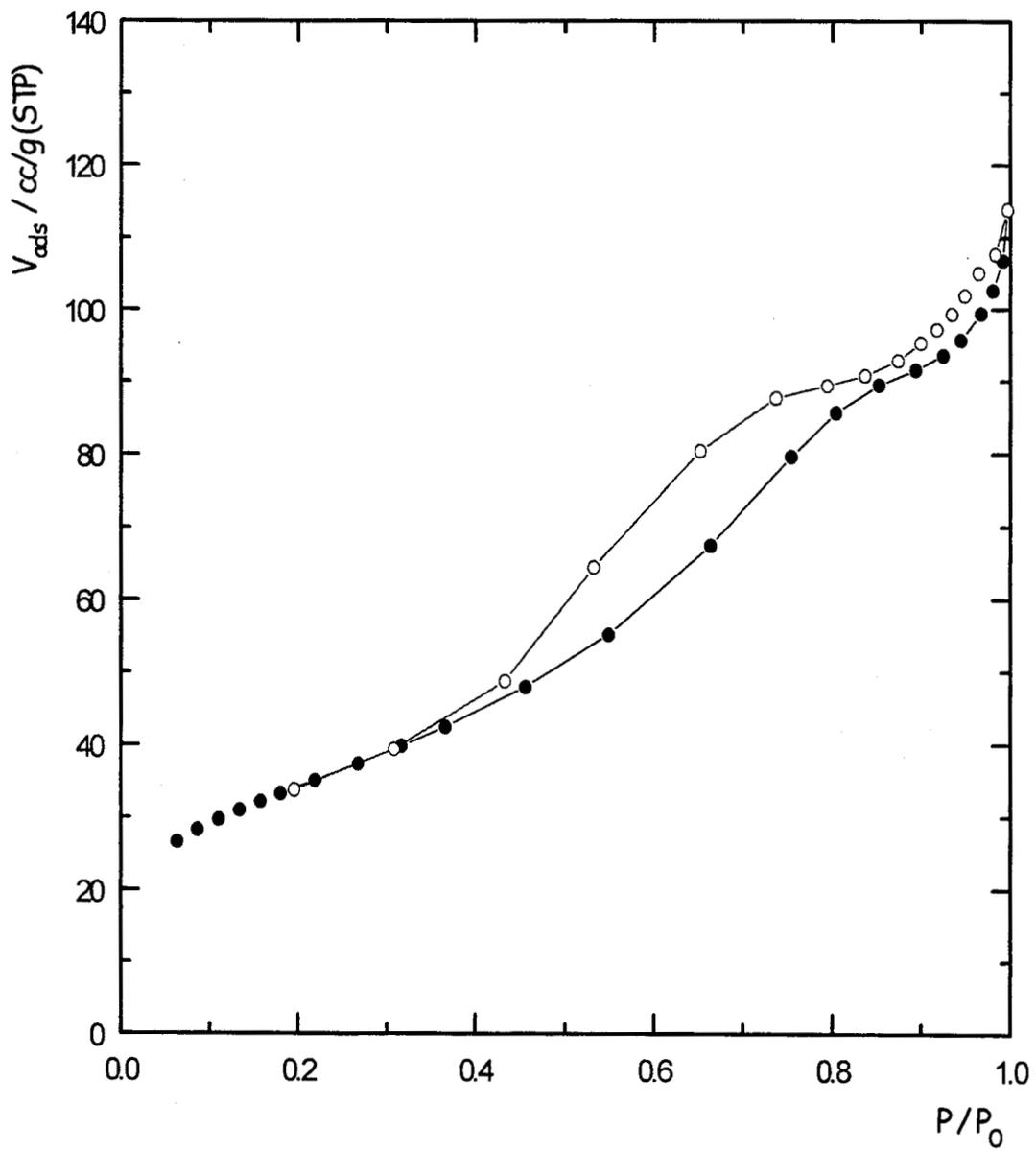


Figura 5.12 Isotherma de adsorción de nitrógeno para la muestra constituida por 40%NiO-60%SiO₂.

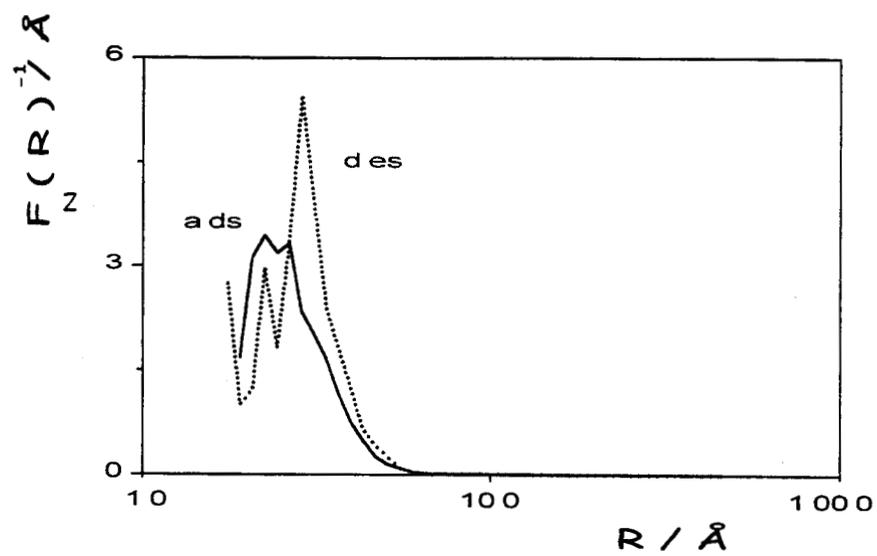
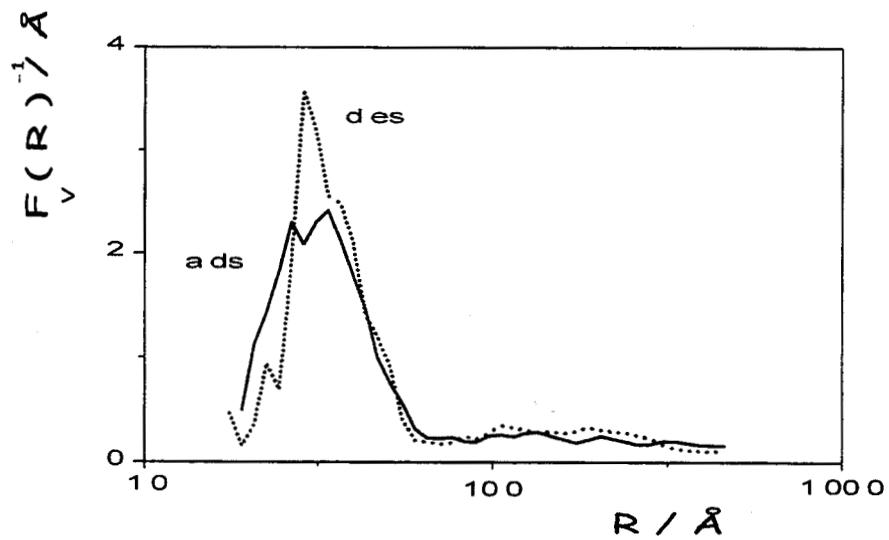


Figura 5.13 Funciones de distribución en volumen, F_v , y en número para la muestra 40%NiO-60%SiO₂.

Se analiza ahora la distribución en número y volumen (Figura 5.13) para el caso de composición 40%NiO-60%SiO₂. En este caso la isoterma es muy distinta a las anteriores el ciclo de histéresis es mucho más extenso, evidenciando la presencia de mesoporos. Además el efecto del esfuerzo tensil es muy reducido, por lo que es apropiado realizar un ejercicio de determinación de la textura del sólido poroso. En la parte superior del ciclo de histéresis se encuentra una zona que podría indicar la presencia de placas, mientras que en las partes intermedias y bajas de este ciclo se pudiera inferir la presencia de glóbulos y partículas de diversa forma.

Parece ser sustentable que cuando la segregación de Ni se incrementa notablemente, el volumen adsorbido disminuye drásticamente tal como se ve en la isoterma representada en la Figura 5.12. La causa puede ser la ausencia de microporos en esta muestra comparada con las anteriores.

5.3. CONCLUSIONES.

En las condiciones de operación el níquel actúa en esta reacción como catalizador con alta conversión y selectividad media. El contenido de níquel es determinante así como el grado de dispersión metálico alcanzado para cada muestra. Los resultados son indicativos de que la reacción es demandante con respecto a la fase, concentración y dispersión metálica. Asimismo, del trabajo presentado concluimos que existe un alto grado de correlación de las técnicas de difracción central de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión.

Las conclusiones están acorde a los resultados obtenidos por Kuo⁹ en cuanto al grado de sinterización de las muestras y con Montes¹⁰ en cuanto a dispersión metálica se refiere, difiriendo en cuanto a área superficial y acidez se

refiere. Estas divergencias se pueden explicar por las diferencias en las preparaciones de los catalizadores.

En cuanto a la microscopía de transmisión se refiere, los resultados indican que la distribución de tamaños de partícula metálica para la muestra de 5 %NiO-95 %SiO₂ están en 20 Å, con una dispersión metálica de 85.4 % y partículas de 40 Å, con un 4.3 %, partículas de 60 Å, con un 3 %. Para el caso de 10 %NiO-90 %SiO₂ están en 20 Å, con un 89.9 % y partículas de 40 Å, con un 5.0 %, de 60 Å, con 1.7 %. Para la muestra de composición 20 %NiO-80 %SiO₂ están en 20 Å, con un 86.5 % y partículas de 40 Å, con un 13.5 %. Un caso similar se presenta al analizar la muestra de 40 %NiO-60 %SiO₂, para la cual se han obtenido tamaños de partícula de 20 Å, con un 87.5 % y partículas de 40 Å, con un 11.1 %. Resulta claro que de acuerdo a los resultados de tamaño de cristal, determinados por difracción central de rayos X, los datos no concuerdan del todo por lo predicho por microscopía. Finalmente se corrobora la alta homogeneidad de los tamaños de cristal de las muestras Ni-SiO₂ preparadas por la síntesis sol gel.

BIBIOGRAFIA.

- 1).- Arata. K., Solid Superacids, in Advances in Catalysis, 37, 165 1990.
- 2).- Tanabe, K., "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York. 1987.
- 3).- Sohn, J. R. y Jang, H. J. Journ. Mol. Catal. 64, 349 1991.
- 4).- Ebitani, K., Onishi, J. y Hattori. H., J. Catal., 130, 257 1991.
- 5).- Hattori, H., in "New Aspects of spillover effect in Catalysis.", 69-76, Elsevier Science Publ. B. V. 1983.
- 6).- Burch, R. y Garcia, L.C., J. Catal., 76, 20 1982.
- 7).- Ebitani, K. Salama, T y Hattori H., React. Kinet. Catal. Lett., 46, 331 1991.
- 8).- Bartholomew, C. H., J. Catal., 45, 41-53 1976.
- 9).- Kuo, H. K., Ganesan, P, y de Angelis, R. J. J. Catal., 64, 303, 319 1980.

10).- Montes, M., Ch. Penneman de Bosscheyde, B..K . Hodnett, F.
Delannay., P.Grange, y B. Delmon. Applied Catalysis.12, 309-330 1984.

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES.

a).- *Modelos.*

Con el objeto de visualizar de manera satisfactoria la morfología de un sólido poroso se ha utilizado la teoría dual para la descripción de tales medios. Se han establecido expresiones analíticas que describen las diversas curvas de sorción dentro del ciclo de histéresis de una isoterma de adsorción. Curvas límites (ABC y DBC) y de barrido primario (ascendente y descendente) son las que específicamente se han descrito en el Capítulo 2.

En este trabajo con el fin de determinar la distribución de tamaño de poros, se ha aplicado a las diferentes muestras sintetizadas el método de Barrer, Joyner y Halenda (BJH), apropiado únicamente para el caso de estructuras tipo V. Es decir una muestra será adecuada para ser sometida a esta clase de análisis, sólo si no se presentan fenómenos tales como: bloqueo de poros, fenómenos capilares cooperativos y efectos tensiles que ocasionen la ruptura anticipada de la interfase líquido-gas. Además el adsorbente debe ser rígido e inerte con respecto a la interacción con las moléculas a adsorberse. Por lo tanto sólo las muestras que cumplieron con las anteriores condiciones, incluyendo la de ser tipo V, permitieron obtener una distribución única de tamaños a partir del análisis de las curvas límites de adsorción y desorción. Ahora bien, en cuanto a las estructuras porosas tipo III asociadas con sílice globular (muy ordenadas), es posible calcular las distribuciones de sitios F_S y de enlaces F_B a partir de simular las curvas de barrido ascendente (ABC) y/o descendente (DBC). Debido a que existen efectos de bloqueo de poros sobre sitios en los cuáles la condensación ocurre en la estructura porosa, los parámetros de interés a ser simulados pueden ser determinados; en principio, a partir de datos experimentales y con el uso de las ecuaciones apropiado de barrido.

En general, el realizar el análisis de la textura de un sólido poroso resulta tan difícil, que desde un punto de vista práctico, sería deseable y aconsejable el siguiente procedimiento: 1) primero asignar y decidir a que tipo de estructura porosa se asemeja dicho sólido, y 2) entonces proseguir el análisis de acuerdo a las expresiones analíticas particulares para el tipo de curva de sorción que se esté tratando, y las cuales se han presentado en el Capítulo 2.

Los resultados estructurales para prototipos de alúmina (en el Capítulo 3), para dióxidos de zirconio dopada con sílice (Capítulo 4) y para óxidos de níquel en sílice (Capítulo 5), permiten observar las limitaciones que se tienen todavía para poder determinar con precisión los parámetros estructurales de las redes porosas reales. Como se ha analizado solo en los casos tipo V es posible conocer los parámetros estructurales que gobiernan el proceso de sorción.

Un aspecto importante que ha sido considerado por Mayagoitia et al (Characterisation of Porous Solids IV, The Royal Society of Chemistry, 1997, pp. 421 – 428), es en cuanto a que la distribución de tamaños de sitios no puede ser determinada a partir de las *curvas límite* para el caso de ciertas estructuras porosas como por ejemplo las *correspondientes al tipo III*. Sin embargo datos procedentes de curvas de barrido podrían aportar la información faltante, si tan sólo se observan las expresiones analíticas correspondientes en el capítulo 2.

Un renglón aparte, fuera de la discusión para estas u otras muestras lo constituye el hecho de que el trabajo presentado es de los pocos que incluyen familias completas de sólidos sintetizados y caracterizados, en donde se varía la composición nominal o real y se alcanza conocimiento sobre este fenómeno físico de adsorción, tan particular y a la vez tan interesante e inquietante.

b).- **Síntesis.**

Es de esperar que este tipo de materiales catalíticos obtenidos mediante el proceso de síntesis sol gel, permitan no sólo el control de la estructura microscópica del material, sino también incorporar mejoras dependientes de la utilidad específica del compuesto a consideración.

En este sentido, el control de las propiedades de la superficie e interfase de los materiales durante las primeras etapas de la síntesis, parece ser la clave a resolver en el futuro próximo. Esto significa que para obtener materiales con propiedades específicas es necesario incorporar en la síntesis los preceptos más elementales de la química dejando en segundo término la fundamentación física que sirve de base a modelos de densificación de estado sólido que utilizan las técnicas tradicionales de fabricación de cerámicas.

Los materiales como alúminas junto con los dióxidos de zirconio y óxidos mixtos de níquel dopados con sílice, conforman quizás el tipo de cerámicas más abundantes en la naturaleza, por lo que resulta importante explicar y desarrollar metodologías de síntesis para estos óxidos que permitan controlar propiedades tales como la porosidad y distribución de poros, composición, resistencia, forma, etc,... que demandan las industrias de catalizadores y de transformación industrial modernas.

Concluimos que en los materiales sintetizados (alúminas, dióxido de zirconio y óxido metálicos de níquel) por el método sol-gel, la hidrólisis de los alcóxidos tiene un fuerte efecto sobre las propiedades de superficie. En medio ácido se sintetizaron óxidos mixtos que presentaron considerables superficies específicas, debido a que se favorece la hidrólisis sobre la condensación, dando como resultado óxidos con pocas reticulaciones y mayor área y una distribución de diámetros de poros en la región mesoporosa.

Particularmente se ha obtenido una familia de alúminas (Capítulo 3), a partir de hidróxido de aluminio variando inicialmente la cantidad de agua y ácido durante la reacción. Los diferentes alcóxidos conducen a diferentes tiempos de gelación, dependiendo de la cantidad de agua y de ácidos utilizados en la peptización.

También se han sintetizado el sistema de ZrO_2-SiO_2 (en diversas composiciones), material que ha demostrado su factibilidad en cuanto a ser capaz de substituir a un ácido, tal como el sulfúrico e incluso superarlo (Capítulo 4).

La sulfatación con ácido sulfúrico, del dióxido de zirconio produjo un incremento de la acidez originada por la labilización del hidrógeno de los OH_s superficiales por el ión sulfato. La modificación de la acidez en este tipo de materiales, induce a un aumento en la densidad superficial de los sitios ácidos. Las muestras sulfatadas generaron considerable acidez fuerte del tipo Bronsted y Lewis. La fuerte acidez se correlaciona con las altas actividades demostrada por estos materiales en la hidroisomerización de n-pentano.

Desde el punto de vista estructural se ha obtenido materiales (catalizadores) que muestran repetidamente una alta concordancia en cuanto a la estructura se refiere, Aún más, las muestras asignadas con composiciones de $25\%ZrO_2-75\%SiO_2$, y la de $50\%ZrO_2-50\%SiO_2$ parecen ser las ideales estructuras tipo V, para las que el grado de translope en las distribuciones es alto.

Un último caso presentado en el Capítulo 5 con respecto a la síntesis de $NiO-SiO_2$, muestra características idóneas y análogas a los prototipos sintetizados mediante sol-gel de ZrO_2-SiO_2 , muestras que son capaces de ser analizadas y tipificadas como materiales porosos tipo V. El mejor grado de

concordancia en cuanto a la distribuciones en número F_N y volumen F_V en se ha encontrado para la composición 40%NiO-60%SiO₂

c).- Caracterización.

La identificación de las fases cristalográficas presentes ha sido realizada para el caso de alúminas (Capítulo 3) mediante la difracción de rayos X. Las determinaciones de área superficial, volumen y tamaño de poro se realizaron mediante el método BJH. El análisis de microscopía electrónica de transmisión ha permitido observar la constitución microscópica de las muestras en detalle.

Se han mostrado también las características fisicoquímicas del sistema ZrO₂-SiO₂ (Capítulo 4), las cuales fueron determinadas utilizando diversos métodos como: 1) el uso de indicadores tipo Hammet para obtener información sobre la magnitud de la fuerza ácida, 2) la adsorción y desorción de piridina mediante el análisis espectroscópico infrarojo por transformada de Fourier (FTIR) para el estudio de la naturaleza de los sitios ácidos y 3) el estudio de la distribución de sitios ácidos mediante la desorción térmica programada (TPD) utilizando amoníaco.

Paralelamente se ha realizado una identificación de los compuestos mediante difracción de rayos X, con la finalidad de establecer la morfología, la función de distribución radial (FDR) con el objeto de establecer el tipo de enlace Si-O, Si-Si, O-O y la difracción central de rayos X (DCR X) para establecer el diámetro promedio de partícula. Finalmente se han caracterizado las muestras por microscopía electrónica de transmisión (MET) para observar la morfología de las partículas y de los aglomerados. En general el tamaño de partícula obtenido mediante MET y por DCRX, concuerdan satisfactoriamente siendo de aproximadamente 60 Å para el caso de las muestras de dióxido de zirconio-sílice (Capítulo 4) y de 44-50 Å para las muestras de níquel-sílice (Capítulo 5).

De manera resumida y como conclusión general, se puede mencionar que la presente investigación ha sido una contribución en el campo de la síntesis de materiales porosos con especial énfasis en catalizadores, que ha permitido conocer en detalle la influencia de ciertos parámetros que controlan la estructura específica. Estos materiales han sido caracterizados y evaluados por diversas metodologías y en lo particular, mediante el proceso de sorción de nitrógeno y el uso de la teoría de la doble distribución, se ha podido identificar el tipo de estructura que permite el análisis cuantitativo de su textura y su influencia sobre los procesos que controlan cada uno de los casos mostrados.

Anexo 1

Es oportuno dar algunas definiciones simples, pero esenciales para este trabajo:

Coloide, suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña ($\approx 1-1000$ nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de van der Waals. La inercia de la fase dispersa es tan pequeña que presenta movimiento Browniano (difusión Browniana), un camino aleatorio que se dirige por momentos impartidos por moléculas del medio de suspensión.

Sol-gel, se define sol-gel como la preparación de materiales a partir de un sol, gelación del sol y eliminación del solvente.

Sol suspensión coloidal en un líquido.

Sol polimérico es aquel en que la fase sólida contiene partículas no densas entre 1 nm y $1\mu\text{m}$.

Aerosol suspensión coloidal de partículas sólidas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas).

Emulsión suspensión de gotas líquidas de tamaño coloidal en otro líquido.

Cerámico es un compuesto no metálico e inorgánico.

Por otro lado es oportuno recordar que: *alcano* es una molécula que contiene solamente carbón e hidrógeno ligado y unida exclusivamente a través de un sólo enlace como metano (CH_4) y etano (C_2H_6). La fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Alquil ligando formado separando un hidrógeno (protón) de una molécula de un alcano produciendo, por ejemplo metilo ($\blacklozenge\text{CH}_3$) o etilo ($\blacklozenge\text{C}_2\text{H}_5$), donde el punto indica el electrón que está disponible para formar el enlace.

Alcohol molécula formada agregando un grupo hidroxilo (OH) a una molécula alquilo u otra, como en metanol (CH_3OH) o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Alcoxi ligando formado separando un protón del hidroxilo en un alcohol, como en metoxi ($\blacklozenge\text{OCH}_3$) o etoxi ($\blacklozenge\text{OC}_2\text{H}_5$).

Como su nombre lo indica, los alcóxidos metálicos son compuestos que poseen grupos - OR enlazados con un metal. Por esta razón, las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos son fuertemente dependientes del carácter iónico del enlace M - O en el alcóxido.

Los *alcóxidos* metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos que tienen un ligando unido a un átomo *metálico* o *metaloide*. El ejemplo más común es el tetraetoxisilano o tetraortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Fundamentalmente existen seis métodos de síntesis de alcóxidos, a partir de los alcoholes y:

- metales
- halogenuros metálicos,
- hidróxidos y óxidos metálicos y
- dialquilaminas,

por reacciones de:

- 1). reacciones de transesterificación, o de
- 2). Intercambio de alcoholes.