

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIACRILONITRILLO

COMO PRECURSORAS DE SOLIDOS POROSOS

Y

AVANCES EN LA DETERMINACION DE LA TEXTURA DE ADSORBENTES

TESIS QUE PRESENTA:

ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA

NOVIEMBRE DE 1990

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO BAJO LA DIRECCION DEL DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ EN EL AREA DE FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES.

AGRADEZCO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT), SU APOYO FINANCIERO A ESTE TRABAJO AL TRAVES DEL CONVENIO UAM - CONACYT PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA MAESTRIA EN QUIMICA, 1988 - 1990 (2115 - 00 - 7931, 2115 - 00 - 8868). ASI MISMO A LA SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA, POR EL APOYO ECONOMICO PRESTADO AL TRAVES DE LOS PROYECTOS C - 87 - 01 - 0116 Y C 90 - 01 - 0284.

AGRADEZCO AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS (I.I.E.), EL ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION CON EL EQUIPO JEOL-200CX. EN ESPECIAL AL M. EN C. DAVID LOPEZ LOPEZ, QUE REALIZO ESTA LABOR DE UNA FORMA EXCELENTE.

INTRODUCCION	06
CAPITULO I. SISTEMAS COLOIDALES	
1.1 DEFINICION Y PROPIEDADES	07
1.2 CLASIFICACION	07
1.3 ANTECEDENTES	08
1.4 COLOIDES Y SOLIDOS POROSOS	09
1.5 DISPERSIONES COLOIDALES COMO PRECURSORAS DE SOLIDOS POROSOS	10
1.5.1 PROCESO SOL - GEL	10
1.5.2 CARBON GLOBULAR A PARTIR DE LATEXES POLIMERICOS	10
1.6 ESTABILIDAD COLOIDAL	12
1.6.1 SEDIMENTACION	12
1.6.2 AGREGACION	13
1.6.3 POTENCIAL ATRACTIVO	13
1.6.4 ESTABILIDAD POR CARGA ELECTRICA	13
1.6.5 ESTABILIDAD POR ADSORCION DE MACROMOLECULAS	14
1.6.6 ESTABILIDAD POR COMBINACION DE POTENCIALES REPULSIVOS	15
1.6.7 COAGULACION Y FLOCULACION	15
1.7 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD COLOIDAL	15
1.7.1 ESCALA TEMPORAL DE ESTABILIDAD	16
1.7.2 CONCENTRACION IONICA CRITICA DE COAGULACION	16
1.7.3 RADIO DE ESTABILIDAD	16
1.7.4 GRADO DE ESTABILIDAD	17
1.8 PREPARACION DE DISPERSIONES POLIMERICAS	18
1.8.1 INICIACION POR RADICALES LIBRES	18
1.8.2 FORMAS DE PREPARACION	20
1.8.2.1 POLIMERIZACION EN EMULSION	20
1.8.2.2 POLIMERIZACION EN DISPERSION	20
1.8.2.3 POLIMERIZACION EN SUSPENSION	20
1.9 PURIFICACION	21
1.9.1 DIALISIS	21
1.9.2 INTERCAMBIO IONICO	21
1.10 CARACTERIZACION	21
1.10.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA	22
1.10.2 DISPERSION DE LUZ	23
FIGURAS	25

CAPITULO II. DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIACRILONITRILO

PREPARACION, RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 ANTECEDENTES	28
2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.3 PREPARACION EN MEDIO ACUOSO Y EFECTO DE ADITIVOS	31
DISCUSION DE RESULTADOS	
2.4 PREPARACION CON SURFACTANTES	34
DISCUSION DE RESULTADOS	
2.5 POLIMERIZACION SIEMBRA	38
DISCUSION DE RESULTADOS	
FIGURAS y FOTOGRAFIAS	40

CAPITULO III. MEDIOS POROSOS

ESTRUCTURAS Y MODELOS

3.1 MEDIOS POROSOS	55
3.1.1 TAMAÑO DE PORO	55
3.1.2 CLASIFICACION DE POROS	56
3.2 PROCESOS CAPILARES	57
3.3 CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA POROSA	57
3.3.1 METODOS ESTEREOLOGICOS	57
3.3.2 POROSIMETRIA DE MERCURIO	58
3.3.3 METODOS CALORIMETRICOS	58
3.3.4 METODOS DE ADSORCION	58
3.4 CAPILARIDAD Y POTENCIAL DE ADSORCION	59
3.4.1 ADSORCION EN UN PORO ESFERICO	61
3.4.2 ADSORCION SOBRE GLOBULOS ESFERICOS	62
3.4.3 ADSORCION EN UNA CAVIDAD CILINDRICA DE SECCION CIRCULAR	62
3.4.4 ADSORCION SOBRE UN CILINDRO DE SECCION CIRCULAR	62
3.4.5 ADSORCION SOBRE DOS CILINDROS EN CONTACTO LONGITUDINAL	63
3.5 MODELOS ESTOCASTICOS DE LA ESTRUCTURA POROSA	63
3.5.1 EL MODELO DE LA DOBLE DISTRIBUCION	64
3.5.1.1 CLASIFICACION DE ESTRUCTURAS POROSAS	69
3.5.1.2 REDES DE CONECTIVIDAD VARIABLE	70
3.5.1.3 SIMULACION DE ISOTERMAS DE ADSORCION	72
3.6 MODELOS EXPERIMENTALES	75
FIGURAS	77

CONCLUSIONES

84

REFERENCIAS

86

GLOSARIO DE SIMBOLOS

94

INTRODUCCION

La enorme variedad de materiales porosos que constituyen el ambiente, justifica sobradamente el estudio de éstos y de los procesos capilares que tienen lugar en sus entrañas. Las formas naturales o las creadas por el hombre presentan estructuras porosas de características geométricas y topológicas complejas, que no pueden ser descritas adecuadamente mediante modelos analíticos. El área de Fisicoquímica de superficies de la UAMI, dirigida por el Dr. V. Mayagoitia, ha dado forma a una teoría de dominios interdependientes para la descripción de estos medios y de los fenómenos capilares que ocurren dentro de ellos, esta teoría así como sus aplicaciones y situación se presentan en el capítulo III.

Cualquier desarrollo abstracto requiere ser normado por la experiencia. La fabricación de modelos experimentales de sólidos porosos ha encontrado un gran respaldo en la ciencia coloidal. En el capítulo I, se presentan los términos relevantes de esta ciencia, así como su estrecha relación con los medios porosos formados por el empaquetamiento regular de partículas coloidales. La escuela de Química de la universidad de Bristol ha obtenido sólidos de carbón globular, a partir de látexes de polímeros capaces de ser degradados térmicamente sin una deformación importante de las partículas coloidales. Látexes de poliacrilonitrilo preparados en medio orgánico han mostrado ser adecuados para este fin, sin embargo su preparación resulta onerosa, dilatada y bastante elaborada. La preparación de dispersiones de poliacrilonitrilo en medio acuoso ofrece una alternativa versátil. En el capítulo II se presentan diferentes preparaciones acuosas, analizando los efectos de los diversos reactivos sobre las características de la dispersión resultante.

CAPITULO I

SISTEMAS COLOIDALES

1.1 Definición y propiedades

Las dispersiones coloidales son sistemas generalmente bifásicos constituidos por el medio de dispersión y la fase dispersa formada por partículas cuyas dimensiones oscilan entre 1 nm y 1 μm .

La característica fundamental de estos sistemas es la gran superficie de la fase dispersa en comparación con la misma cantidad de material ordinario. Por ejemplo un cubo de 1 cm de arista de algún material posee un área superficial de 6 cm^2 , pero cuando el mismo material se divide en pequeños cubos con arista de 10 nm, el área superficial total de los 10^{18} cubos resultantes es de $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$. Otras características de estos sistemas son que presentan sedimentación y difusión particular lentas y además exhiben dispersión de luz¹.

1.2 Clasificación

Los coloides abarcan un espacio amplio en la naturaleza y se han clasificado con base en los estados físicos de sus fases constituyentes^{2a}:

Tabla 1.1 Clasificación física de sistemas coloidales

FASE DISPERSA	MEDIO DE DISPERSION	NOMBRE	EJEMPLO
líquido	gas	aerosol líquido	niebla, pulverizado líquido
sólido	gas	aerosol sólido	humo, polvo .
gas	líquido	espuma	espumas de todo tipo
líquido	líquido	emulsión	leche .
sólido	líquido	sol, látex	sol de Au, látexes de poliestireno
gas	sólido	espuma sólida	sólidos porosos
líquido	sólido	emulsión sólida	mantequilla .
sólido	sólido	suspensión sólida	vidrio coloreado

1.3 Antecedentes

Desde tiempos prehistóricos el ser humano se ha familiarizado con las propiedades de las dispersiones coloidales y sus transformaciones, la leche que cuaja y la sangre que coagula son cosas que seguramente conocieron nuestros antepasados más remotos.

En la antigüedad egipcios y chinos preparaban en forma mecánica dispersiones de carbón negro y otros pigmentos, molturándolos y mezclándolos con goma arábiga o resinas naturales³. Durante la edad media los coloides sintetizados químicamente como el *aurum potabile*, se lograron de muy diversas maneras, si bien transitoria o accidentalmente, en operaciones realizadas por alquimistas, iatroquímicos y químicos⁴. Entre los primeros trabajos reportados en relación a sistemas coloidales sobresale el publicado en 1781 por el científico sueco Carl Wilhelm Scheele; Scheele describe la preparación de una dispersión de dióxido de manganeso en ácido clorhídrico, también observa que el color pardo característico de ésta débese a partículas finísimas de dióxido de manganeso suspendidas sin las cuales la solución se torna roja, y finalmente señala: "El dióxido de manganeso se adhiere tan débilmente al ácido que puede ser precipitado por la adición de agua, y este precipitado se comporta como el dióxido de manganeso ordinario"⁴. Paralelamente se desarrollaba la comprensión de los fenómenos coloidales, en el renacimiento europeo Leonardo da Vinci observó la presencia del color azul cielo en humos, con base en ésto Isaac Newton atribuyó el color azul del cielo a la interferencia de pequeñísimas entidades de vapor condensado, dispersas en el aire; no obstante este intento, el color y la polarización de la luz del cielo permanecieron sin una explicación satisfactoria durante largo tiempo.

En 1868 John Tyndall retomó la idea de Newton, al observar el color azul cielo en un rayo de luz que utilizaba para fabricar fotoquímicamente un aerosol. En una serie de célebres experimentos con aerosoles, Tyndall demostró que en sistemas diluidos con partículas suficientemente finas la luz emitida lateralmente es de color azul y la emitida perpendicularmente respecto al rayo de luz incidente, se encuentra totalmente polarizada sin importar que material constituya las partículas. Con base en estas experiencias, infirió que el color del cielo y la polarización de la luz celestial se deben a la dispersión de luz solar causada por pequeñas partículas suspendidas en el aire⁵.

Lord Rayleigh (John William Strutt) objetó los argumentos de Tyndall al observar que los gases puros constituyentes de sus aerosoles eran vacíos ópticos, es decir entes incapaces de dispersar luz, no así la mezcla de sustancias que componían el aire. En 1899 demostró que aún en ausencia de microentidades sólidas, el aire dispersa la luz solar, por lo que concluyó que

el color celestial es debido principalmente a la dispersión provocada por las moléculas que lo componen; años más tarde Jean Cabannes, estudiante de Charles Fabry dio la razón a Rayleigh, al comprobar experimentalmente la existencia de la dispersión molecular de la luz^{6,7}.

El trabajo pionero de Scheele no encontró eco en los químicos de la época, debido a que entre 1770 y 1840 los mejores esfuerzos de los químicos se dirigieron hacia los terrenos vírgenes de la química orgánica y la química inorgánica, obteniéndose un gran desarrollo bajo la influencia de hombres como Lavoisier, Berzelius, Liebig, Wöhler, Dalton, Avogadro y el mismo Scheele⁸.

Los inicios de la ciencia coloidal se sitúan en la mitad del siglo pasado con la síntesis y observación de pseudosoluciones ("DEMULSIONES" como las llamó Selmi) de algunos sulfuros, cloruro de plata y azul prusiano, realizadas por Selmi en 1845^{1,8}.

En 1857 Michael Faraday da el toque de espectacularidad al mostrar y describir la interacción con la luz de sus famosos soles (coloides de oro), los cuáles todavía hoy en día son estables (se guardan en el Museo Británico de Ciencia, en Londres, Inglaterra), además Faraday describió los efectos que los métodos de preparación, coagulación, ebullición, etc. tienen sobre las propiedades ópticas de los soles⁹.

Thomas Graham, considerado el padre de la Química Coloidal, estructuró en los años sesentas del siglo pasado las bases de esta ciencia, describió la preparación y propiedades de numerosos coloides orgánicos e inorgánicos, acuñó en 1861 los términos: "COLOIDE" (de naturaleza semejante al pegamento cola), "HIDROSOL" (dispersión coloidal acuosa) e "HIDROGEL" (jalea derivada del hidrosol), así como el término "DIALISIS" para denominar la técnica de purificación por difusión desarrollada por él mismo¹⁰.

La invención del ultramicroscopio por Siedentopf y Zsigmondy en 1903, permitió visualizar a las partículas coloidales, demostrando la naturaleza heterogénea de los sistemas coloidales^{4,8}.

En el presente siglo, debido a su inmediata utilidad tanto básica como aplicada, la ciencia coloidal se ha desarrollado enormemente, por medio de los inmensurables recursos técnicos de nuestro tiempo y con las contribuciones de investigadores de todas partes del mundo.

1.4 Coloides y sólidos porosos

La ciencia coloidal y las estructuras porosas presentan varias características en común, como una superficie específica relativamente grande, por lo que presentan amplias interfases en donde los efectos relacionados con la curvatura juegan un papel relevante¹¹. Además los sólidos con una

estructura porosa inconexa son clasificados como coloides y en reciprocidad una emulsión sólida o una espuma sólida puede ser considerada como un sólido poroso.

1.5 Dispersiones coloidales como precursoras de sólidos porosos

Desde el inicio de la primera guerra mundial hasta la fecha, la preparación de sólidos porosos se ha tornado relevante debido a la gran utilidad tecnológica, militar y científica de éstos como adsorbentes y recubrimientos protectores^{12,13a}. Entre los métodos de preparación existen algunos que consisten en la utilización de dispersiones coloidales como precursoras de sólidos porosos globulares. Estos procesos se pueden dividir en dos grandes grupos, el método sol - gel y la preparación de sólidos porosos globulares de carbón a partir de látexes poliméricos.

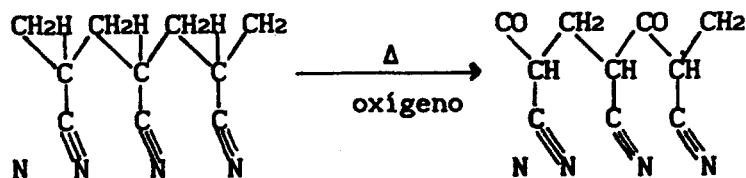
1.5.1 Proceso sol - gel

Este consiste primeramente en la preparación química de soles constituidos de partículas integradas de polímeros inorgánicos, para posteriormente provocar la gelificación de la dispersión coloidal con el fin de obtener un sólido poroso. Por medio de este proceso son obtenidos sólidos como los geles de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicoaluminatos y otros más^{14,15}.

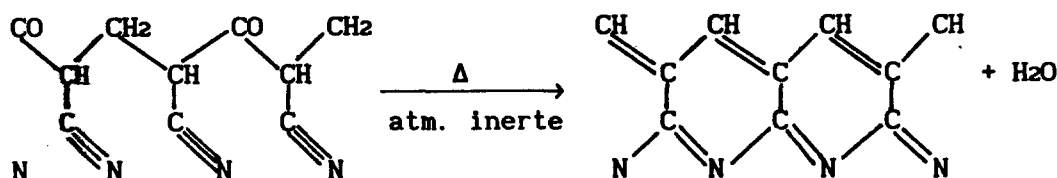
1.5.2 Carbón globular a partir de látexes poliméricos.

En la degradación térmica de polímeros uno de dos eventos tiene lugar: la ruptura de enlaces en la estructura primordial del polímero o la formación de otros en la misma. Los polímeros que sufren rupturas usualmente gasifican parcialmente dejando residuos grafiticos nada apreciables, ya que cada ruptura representa una fuerte disminución de la masa molar, hasta que casi toda la cantidad inicial del polímero vaporiza. Por otra parte existen polímeros en los que se promueve la formación de enlaces con otras cadenas poliméricas, produciéndose materiales térmicamente muy estables, de estructuras insolubles, rígidas y de porosidad prácticamente nula¹⁶. Uno de ellos es el poliacrilonitrilo (PAN), que presenta el siguiente (posible) mecanismo para su conversión a carbón^{17,18}:

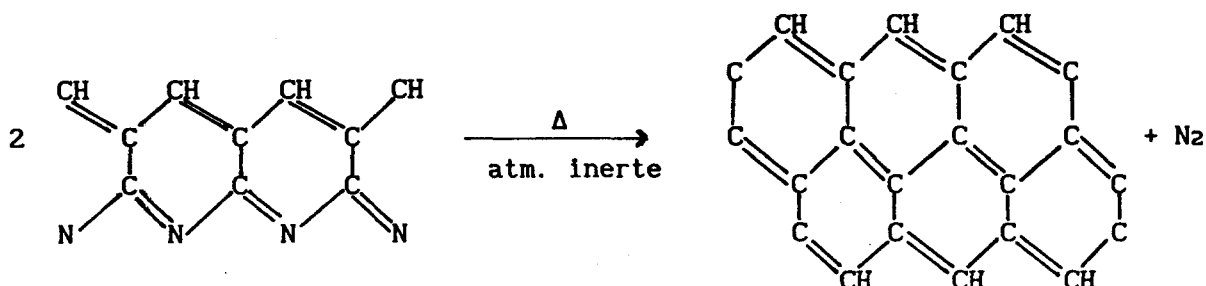
a) La preoxidación del PAN en presencia de oxígeno a una temperatura entre 200 °C y 300 °C.



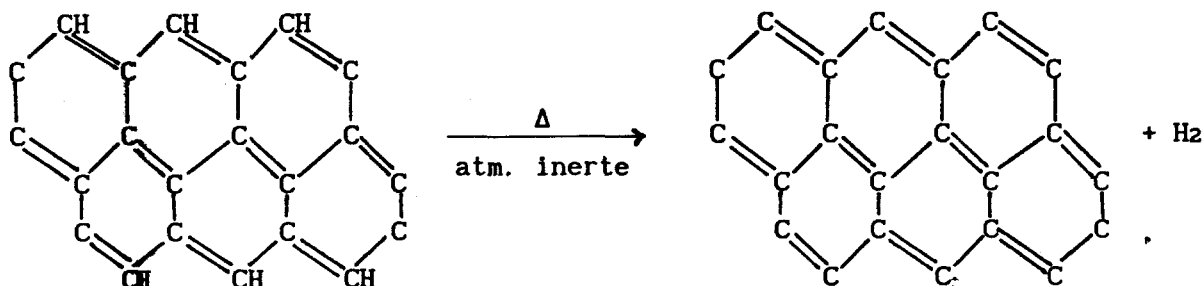
b) El posterior tratamiento térmico deshidratante en atmósfera inerte a temperaturas entre 300 °C y 600 °C.



c) La reacción intermolecular de los grupos ciano con desprendimiento de N₂, a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 1000 °C, en atmósfera inerte.



d) La degradación total del polímero a carbón, mediante el tratamiento a temperaturas superiores a 1000 °C, bajo atmósfera inerte.



Durante el tratamiento térmico se presentan dos fenómenos simultáneos y competitivos entre sí, por una parte se rebasa sobradamente la temperatura de transición vítrea con lo que la viscosidad del polímero decrece permitiéndose una mayor difusión, y como consecuencia la coalescencia de las partículas (sinterización)¹⁹; las consecuencias de la sinterización son la disminución de la porosidad del material y cambios no deseables en las formas particulares. Y

por la otra parte, la gradual oxidación del polímero genera estructuras cada vez más rígidas. En el caso del PAN se ha mostrado experimentalmente que la densidad de la estructura de carbón resultante decrece a medida que la temperatura de degradación se incrementa hasta 1500 °C. A partir de esta temperatura toma prácticamente un mismo valor²⁰. Este hecho señala que las partículas de PAN sufren una sinterización parcial antes de transformarse totalmente en carbón, sin embargo observaciones por microscopía electrónica señalan que estas deformaciones son irrelevantes²¹.

Para producir un sólido poroso ordenado, el coloide precursor debe reunir las condiciones siguientes²²: i) monodispersidad, la presencia de partículas de distintas formas y tamaños, afecta considerablemente el orden del arreglo; ii) estabilidad, la dispersión debe ser lo suficientemente estable para no permitir que la agregación sea controlada por la difusión de las partículas. Estas deben sufrir un alto número de colisiones, de las cuales solo serán efectivas aquellas que permitan a las partículas colocarse en las posiciones que correspondan a los mínimos de energía del arreglo tridimensional; iii) colisión anisotrópica, es esencial que las colisiones efectivas también produzcan la disminución mayor de la energía de exceso interfacial. En el caso de partículas esféricas esta condición no tiene importancia, pero en sistemas constituidos por placas, partículas cilíndricas o elípticas se torna importantísima. La figura 1.1 esquematiza los diferentes arreglos coloidales.

La síntesis de carbón globular se resume en la preparación de dispersiones poliméricas de una gran estabilidad coloidal, que permita un arreglo regular en el posterior empaquetamiento de las partículas poliméricas y finalmente la conversión de polímero a carbón mediante un tratamiento térmico con sinterización limitada²³.

1.6 Estabilidad coloidal.

En ciencia coloidal la palabra estabilidad significa la capacidad del sistema para oponerse a los procesos de agregación y sedimentación que generan la segregación de fases^{24a}.

1.6.1 Sedimentación

Por lo general las partículas coloidales poseen una densidad mayor a la del medio de dispersión, lo que las hace tender a acumularse en el fondo del sistema bajo la acción del campo de gravedad. Sin embargo la velocidad de sedimentación para partículas de diámetro no mayor a 1 μm , es baja y es contrarrestada parcialmente por la convección térmica generada a temperatura ambiente²⁵.

1.6.2 Agregación

Las dispersiones poliméricas como todos los sistemas liófilos son termoestáticamente inestables, ya que su amplia interfase implica una gran energía de exceso²⁶. La inestabilidad se manifiesta en fuerzas de atracción entre partículas (fuerzas de van der Waals), estas fuerzas conducen a la agregación de partículas y en consecuencia a la disminución de la contribución energética superficial^{24b}. Un sistema liófilo para ser estable respecto a la agregación, necesita adquirir fuerzas de repulsión interpartícula que contrarresten las fuerzas de van der Waals y éstas son de origen eléctrico y/o estérico.

1.6.3 Potencial atractivo

Hamaker calculó el potencial atractivo entre dos partículas esféricas de radio a , a la distancia H (distancia entre centros = $2a + H = r$),

$$V_A = - \frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (1.1)$$

donde la constante de Hamaker A , depende de las características del material que forma las partículas y del medio de dispersión^{27a}. Se asume que las partículas coloidales están sujetas a fuerzas atractivas obtenidas a partir de la ec. 1.1.

1.6.4 Estabilidad por carga eléctrica

La repulsión eléctrica se origina por cargas localizadas en la superficie de las partículas, las cargas se producen por la disociación de moléculas ubicadas en la superficie particular o por adsorción de especies cargadas (surfactantes iónicos). La energía potencial entre partículas coloidales cargadas no puede ser descrita acertadamente por la ley de Coulomb, debido a la presencia de contraiones en solución, que se distribuyen alrededor de las partículas cargadas, de manera tal, que el arreglo de iones se representa por el modelo de la doble capa eléctrica^{28,29,30}. Al aproximarse entre sí dos entidades cargadas sus dobles capas eléctricas se traslapan, por lo que la una siente la influencia electrostática de la otra. Para cargas del mismo signo la interacción es siempre repulsiva y para esferas de radio a , esta dada de manera aproximada por la expresión³¹:

$$V_E = 2 \pi \epsilon \epsilon_0 a \phi_0^2 \exp(-kH) \quad (1.2)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ es la permitividad relativa del

medio de dispersión, ϕ_0 es el potencial superficial por partícula y k es la inversa de la longitud de Debye-Hückel, dada por:

$$k = \left[\frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R T} \right]^{1/2} \quad (1.3)$$

donde F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta, c_i y z_i son respectivamente la concentración y valencia del ión i . Obsérvese que el incremento en la concentración o valencia del electrólito compacta la doble capa eléctrica, es decir disminuye el alcance del potencial repulsivo.

Las características generales de la curva de la energía potencial de interacción $V = V_A + V_E$ en función de la separación interparticular H se presentan en la fig. 1.2. A separaciones pequeñas la combinación de potenciales producen un mínimo denominado "mínimo primario", la posición de éste determina la aproximación máxima. A separaciones intermedias la repulsión eléctrica se torna dominante, presentándose un máximo en la curva de energía. Finalmente a distancias mayores la energía eléctrica repulsiva decae más rápidamente que el potencial atractivo produciéndose otro mínimo denominado "mínimo secundario"^{31,32}.

1.6.5 Estabilidad por adsorción de macromoléculas

Si las superficies particulares son cubiertas por moléculas voluminosas (surfactantes no iónicos), se genera un potencial repulsivo V_s . Tales surfactantes son usualmente cadenas poliméricas de longitud relativamente grande, compuestas básicamente de dos partes, una llamada "ancla", la cual se adsorbe fácilmente al polímero, y la "cadena", que es soluble en el medio de dispersión, por lo cual estas moléculas se sitúan sobre la partícula, proveyéndola de una capa de flagelos³³. Cuando dos partículas coloidales, cada una con sus moléculas adsorbidas, se aproximan una a la otra al grado que sus capas estabilizadoras se traslapan, se presentan dos efectos repulsivos, uno llamado "repulsión osmótica", generado por la alta concentración local de moléculas estabilizantes en la región de traslape (fig. 1.3a); y otro de menor magnitud llamado "impedimento estérico", que se produce cuando la distancia interpartícula es menor que la longitud de las moléculas estabilizantes, por lo que éstas funcionan como topes que impiden la agregación (fig. 1.3b).

La combinación del potencial de van der Waals y la repulsión causada por moléculas adsorbidas se muestra esquemáticamente en la fig. 1.4a, a distancias

pequeñas la presencia de una capa adsorbida impide la existencia de un mínimo primario, pero a separaciones grandes la ausencia de un potencial repulsivo que contrarreste al potencial atractivo genera un mínimo secundario^{31,32}.

1.6.6 Estabilidad por combinación de potenciales repulsivos

Es frecuente el uso de combinaciones de surfactantes iónicos con aliónicos para estabilizar dispersiones acuosas, en estos casos la energía de interacción presenta las tres contribuciones $V = V_A + V_s + V_E$, la fig. 1.4b esquematiza el potencial total de interacción. A separaciones pequeñas el término dominante es V_s lo que produce la desaparición o desplazamiento del mínimo primario a distancias intermedias, en donde el término V_E es dominante, lo cual genera que el mínimo primario sea inaccesible. Finalmente a separaciones mayores las fuerzas de atracción no tienen competencia alguna, produciéndose el mínimo secundario^{31,32}.

1.6.7 Coagulación y floculación

Las figuras 1.2 y 1.4 presentan los aspectos potenciales de la interacción coloidal, sin embargo dada la metaestabilidad de las dispersiones liófilas las contribuciones cinéticas (movimiento browniano o térmico) juegan un papel importante en la estabilidad coloidal. A nivel energético existen al menos dos formas distintas de agregación³², una de ellas es la coagulación, asociación particular en el mínimo primario, i.e. separación interparticular de dimensiones atómicas o formación de una estructura compacta con pérdida de la identidad particular; la barrera de energía cinética involucrada en la coagulación, es representada en la fig. 1.2 por ΔV_r y la energía involucrada en la redispersión a partir del mínimo primario con ΔV_b , como $\Delta V_b > \Delta V_r$ la coagulación es un proceso irreversible. El segundo tipo de agregación es la floculación, asociación particular en el mínimo secundario, i.e. agrupación reversible de partículas a separaciones que permiten mantener la identidad particular; un sistema liófilo para ser estable frente a la floculación debe presentar un mínimo secundario con energía equiparable a la energía térmica de las partículas de manera que permita la redispersión de las partículas que hubieran floculado.

1.7 Determinación experimental de la estabilidad coloidal

La evaluación de la estabilidad se basa en la destrucción controlada de la misma, asociándola con alguna variable del sistema que permita asignar valores numéricos y efectuar comparaciones. Este párrafo se refiere a algunos de los parámetros empleados en la estimación experimental de la estabilidad coloidal.

1.7.1 Escala temporal de estabilidad

Un método pasivo y frecuentemente utilizado es la determinación del lapso entre la preparación de la dispersión y la separación macroscópica de las fases constituyentes^{34,35}, es el método más antiguo, es el más dilatado e impreciso que se utiliza hoy en día.

1.7.2 Concentración iónica crítica de coagulación

Un parámetro bastante empleado es la concentración iónica crítica requerida para la coagulación de la dispersión (ccc), la adición de electrólitos provoca el compactamiento del potencial repulsivo de la doble capa eléctrica, por lo que la barrera de energía contra la coagulación decrece a medida que la fuerza iónica se incrementa y finalmente se extingue al alcanzarse la ccc. Existen diferentes formas para la evaluación de este parámetro, una de las más simple es la serie de precipitación de Schulze - Hardy^{27b,36}, que consiste en un conjunto de tubos de ensaye conteniendo la muestra a estudiar, a los que se les agregan cantidades progresivas de sal para una serie de concentraciones iónicas distintas. Después de mezclar perfectamente y de esperar un lapso arbitrario pero constante en todos los casos, se analizan visualmente los tubos en busca de huellas de precipitación. Por lo general se observan evidencias claras de sedimentación causada por la coagulación particular en los tubos con mayor concentración iónica, estas huellas decrecen hasta desaparecer conforme la fuerza iónica se debilita en la serie. Se escoge el intervalo de concentraciones en donde se observa la transición precipitado - no precipitado y se repite el experimento en forma cada vez más fina, hasta aproximarse satisfactoriamente a la ccc.

1.7.3 Radio de Estabilidad

Este parámetro se origina de la observación de que para todo látex el valor de la constante de velocidad de coagulación k se incrementa con la concentración de electrólito, hasta alcanzar un valor máximo k_0 , después del cual un nuevo incremento en la concentración de iones en solución no tiene ningún efecto sobre la constante de velocidad de coagulación. Se define:

$$\text{" RADIO DE ESTABILIDAD " } = W = \frac{k_0}{k} \quad (1.4)$$

Cuanto más grande es el valor de W , mayor es la estabilidad coloidal, y a medida que W tiende a 1, el sistema se torna cada vez más inestable. Un ejemplo de las curvas obtenidas al graficar los valores experimentales de logaritmo W en función del logaritmo de la concentración de electrólito (C_e)

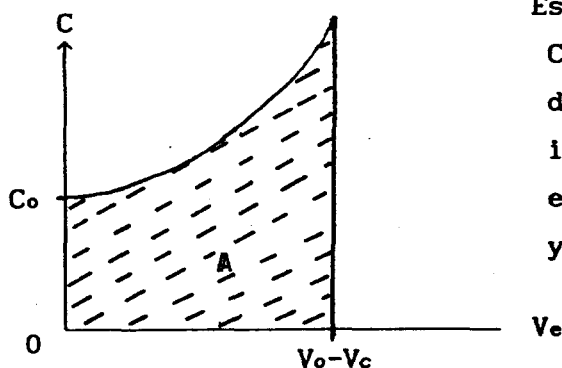
se muestra en la fig. 1.5, las curvas son aproximadamente lineales y pueden ser representadas por la ecuación:

$$\log W = m \log C_e + b \quad (1.5)$$

donde m representa la pendiente y b la ordenada al origen; los valores de ccc son determinados por la extrapolación de $\log W$ al valor de $W = 1$ y tomando el valor de la intersección^{37,38}.

1.7.4 Grado de estabilidad

Una nueva manera de evaluar la estabilidad es sometiendo la muestra a un proceso de evaporación isotérmica de la fase continua. Durante la evaporación se produce un incremento gradual tanto en la concentración de partículas coloidales como en la concentración de iones en solución, con la consiguiente disminución de la estabilidad coloidal. Este comportamiento continua hasta que al evaporar un volumen $V_o - V_c$ se alcanza la ccc , presentándose la separación de fases, en el esquema 1.a se representa este proceso. El área bajo la trayectoria de evaporación esta dada por:



Esquema 1.a Proceso de evaporación.

$C = \frac{n}{V}$, en donde: n es el número de partículas, V_o es el volumen inicial, V_c es el volumen al cual el sistema se separa en dos fases, y V_e es el volumen evaporado.

$$A = \int_0^{V_o - V_c} \frac{n}{V_o - V_e} dV_e \Rightarrow -\frac{A}{n} = \ln \frac{V_c}{V_o} \quad (1.6)$$

$$\text{Sea "GRADO DE INESTABILIDAD" } = GI = \exp \left[-\frac{A}{n} \right] = \frac{V_c}{V_o} \quad (1.7)$$

como $V_c \leq V_o$, $GI \in [0,1]$. Se define:

$$\text{"GRADO DE ESTABILIDAD" } = GE = 1 - GI \quad (1.8)$$

- si $V_c = V_o$ Separación de fases inmediata, $GE = 0$

- si $V_c = Q\%$ $0 < Q < 1$, $GE = 1 - Q$
- si $V_c = 0$ No presenta separación de fases, $GE = 1$

La escala GE ha sido empleada en sistemas liófilos como hidrosoles³⁹ metálicos y látexes poliméricos^{40,41}. Esta escala proporciona valores equiparables por su utilidad y precisión a los aportados por las series de precipitación o el radio de estabilidad.

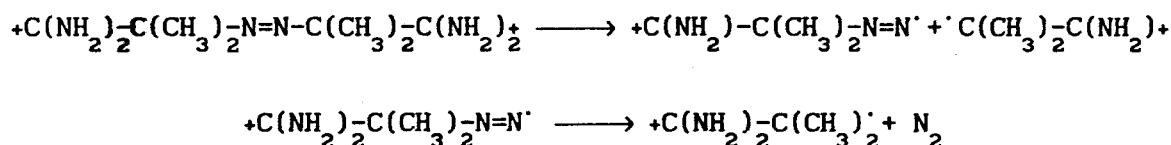
1.8 Preparación de dispersiones poliméricas.

Los látexes poliméricos monodispersos son preparados principalmente por procesos de polimerización en cadena de monómeros vinílicos⁴², los componentes esenciales de una preparación son: monómero, iniciador, estabilizante (en ocasiones dispensable^{43,44}) y el medio de dispersión. En general los monómeros se unen entre sí por la conversión de un doble enlace en un enlace sencillo, el calor de polimerización es del orden de 20 kcal/mol⁴⁵.

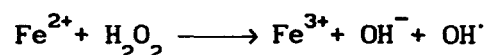
1.8.1 Iniciación por radicales libres

La polimerización se inicia con la creación de centros activos por la presencia de radicales libres, los cuales pueden ser generados por descomposición térmica de peróxidos, persulfatos, compuestos azo o diazo (iniciadores), además de la generación de radicales por la descomposición de iniciadores por fotólisis, métodos electroquímicos y reacciones redox^{46,47,48}. R.G. Gilbert et al han estudiado el efecto de la carga del radical libre en la formación de latexes de poliestireno en medio acuoso⁴⁹, los sistemas estudiados son :

- Un iniciador de radicales libres con carga positiva conocido comercialmente como V-50, el cual se descompone térmicamente según la reacción:

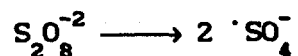


- Un iniciador como el sistema Fe^{2+}/H_2O_2 , que proporciona radicales libres sin carga según la reacción:



- Un iniciador de radicales libres con carga negativa como el anión

persulfato:



El desempeño de los radicales libres en la formación de latexes presenta tres etapas críticas:

i) La formación de especies oligómero-radical libre a partir del iniciador.

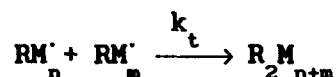


La tabla 1.2 muestra una significativa dependencia sobre la naturaleza estereoquímica del iniciador, esta observación se racionaliza en términos de la lenta adición de monómero al radical libre de estructura más compleja, que es el grupo alquilo generado por el V-50. Por otra parte se aprecia que los radicales libres generados por el persulfato son varias veces más activos que los generados por el peróxido.

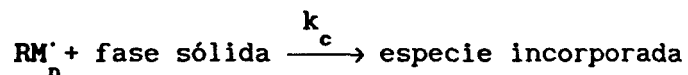
Tabla 1.2 Efecto de la carga eléctrica del radical en la iniciación

	V-50	$K_2S_2O_8$	Fe^{2+}/H_2O_2
k_i/k_d	0.013	0.23	0.024

ii) La dimerización de especies en fase acuosa.



iii) La incorporación de las especies oligómero-radical libre a los centros de nucleación o partículas del látex.



La tabla 1.3 muestra que las etapas ii y iii no presentan dependencia significativa con respecto a la carga eléctrica de los radicales, este comportamiento se debe a que la actividad radical libre se ubica en el extremo hidrófilo de la especie oligómero-radical libre y el proceso de incorporación está dominado por la parte hidrófoba de la especie. El extremo hidrófilo se orienta preferentemente hacia el medio acuoso, con lo que en caso de un extremo iónico, la partícula adquiere una cierta carga superficial que dadas

las condiciones estabiliza el sistema.

Tabla 1.3 Efecto de la carga del radical en la incorporación y la terminación

	V-50	$K_2S_2O_8$	Fe^{2+}/H_2O_2
$k_t k_i / k_c^2$	$0.64 * 10^{-11}$	$0.20 * 10^{-10}$	$0.21 * 10^{-10}$

De las observaciones anteriores se concluye que los iniciadores más adecuados para la producción de látexes poliméricos son aquellos que generan radicales libres con carga negativa, como es el caso del persulfato.

1.8.2 Formas de preparación

De acuerdo a las características de solubilidad del monómero e iniciador, las preparaciones se clasifican en tres tipos, polimerización en emulsión, polimerización en dispersión y polimerización en suspensión.

1.8.2.1 Polimerización en emulsión

El monómero insoluble es emulsificado por la presencia de algún surfactante, la polimerización se inicia con la adición del iniciador, soluble en el medio de dispersión. Primeramente se forman cadenas de monómeros llamadas oligómeros, los que al llegar a un cierto tamaño crítico nuclean formando las llamadas partículas primarias cuyo diámetro es menor a 10nm, posteriormente estas partículas coagulan unas con otras para formar partículas coloidales. Finalmente la polimerización continua con el crecimiento de las partículas coloidales, repartidas homogéneamente en el medio de dispersión, hasta que el monómero emulsificado se agota^{50,51,52}.

1.8.2.2 Polimerización en dispersión

En este proceso, el monómero, iniciador, estabilizador y solvente forman inicialmente una solución. La polimerización se inicia con la creación de centros reactivos en la solución, los cuales crecen para formar oligómeros, los que al llegar a un tamaño crítico precipitan en entidades llamadas semillas coloidales, que crecen dispersadas homogéneamente, hasta que el monómero en solución se agota^{53,54,55}.

1.8.2.3 Polimerización en suspensión

El monómero insoluble es dispersado utilizando algún emulsificante. La diferencia esencial con respecto a la polimerización en emulsión, es que el

iniciador utilizado es más soluble en el monómero que en la fase continua, por lo que la polimerización se lleva al cabo dentro dentro de las gotas de monómero, y éstas son gradualmente convertidas en partículas poliméricas^{53,56}.

1.9 Purificación.

Las dispersiones poliméricas en virtud de su preparación, suelen ir acompañadas de iones u otros componentes solubles de masa molar relativamente pequeña que afectan la estabilidad del sistema, por lo que es recomendable eliminarlos de la dispersión.

1.9.1 Diálisis

Graham desarrolló una técnica de purificación a la que llamó diálisis. Este método se basa en la gran diferencia de tamaños entre las partículas coloidales y las especies en solución, por lo que estas últimas pueden atravesar membranas impermeables a las entidades coloidales¹⁰. En el proceso de diálisis se introduce la dispersión en un recipiente cuyo fondo o paredes son membranas semipermeables. Inmediatamente después el recipiente se sumerge en un líquido desionizado, que es renovado frecuentemente, los componentes de masa molar baja se difunden atravesando la membrana, con lo cual son eliminados del sistema⁵⁷. Esta forma de purificación es eficaz, pero tiene el inconveniente de ser sumamente lenta.

1.9.2 Intercambio iónico

El intercambiador iónico es una resina porosa eléctricamente cargada, puede ser catiónica (grupos SO_3^- o COO^- en la superficie) o aniónico (grupos tales como el NH_3^+ en la superficie)^{2b}. Imaginemos una superficie cargada sumergida en una solución de dos tipos de contraiones. Estos compiten por la posición inmediata a la superficie a manera de interaccionar con ella, finalmente la especie con mayor carga y concentración será la que obtenga la posición y podrá ser adsorbida por la superficie, quedando así eliminada de la solución. De esta forma el intercambio iónico remueve de la fase dispersa los iones no deseados (los de mayor carga) transfiriéndolos al intercambiador iónico, el cual los acepta cediendo un número equivalente de iones de una especie menos indeseable que se encuentra almacenada en el esqueleto del intercambiador⁵⁸. Este método ha demostrado ser eficaz y rápido, pero la preparación de la resina ha de realizarse con extremo cuidado⁵⁹.

1.10 Caracterización.

Las propiedades físicas de las dispersiones poliméricas presentan una

fuerte relación con el tamaño y forma de partícula, los métodos de determinación de tamaño de partícula, su distribución y finalmente la forma de partícula han sido desarrollados a la par del enorme crecimiento electrónico del siglo XX. Los métodos clásicos de determinación del tamaño de partícula se basan en estudios de adsorción, capacidad de dispersión, velocidad de sedimentación, equilibrio de sedimentación, electroforésis, dispersión de luz, dispersión de rayos-x de bajo ángulo y efecto de campos ultracentrífugos. Estos métodos proporcionan generalmente el tamaño promedio de partícula y su distribución, sin embargo, la forma de partícula debe ser inferida. Es aquí donde un enfoque relativamente nuevo, ofrecido por la naturaleza ondulatoria del electrón se torna ventajoso. La construcción de un microscopio basado en un haz de electrones en lugar de un rayo de luz, se realizó gracias a las propiedades análogas a las lentes ópticas que presentan los campos eléctricos y magnéticos. Este instrumento ha permitido la visualización directa de la forma de partícula. Dos de las técnicas más empleadas para caracterizar dispersiones poliméricas son la dispersión de luz y la microscopía electrónica de transmisión.

1.10.1 Microscopía Electrónica

El microscopio óptico y el microscopio electrónico presentan un paralelismo total. El microscopio óptico utiliza las radiaciones electromagnéticas constituyentes de la luz visible y se compone básicamente de tres partes: la fuente de luz que ilumina el objeto via el condensador; el objetivo, que consta de varias lentes y forma una primera imagen ampliada del objeto; el ocular, que suele consistir en dos lentes convergentes, funciona como una lupa que da una imagen virtual y magnificada de la imagen real proyectada por el objetivo, además es el ocular quien transmite la imagen al observador, ya sea directamente o mediante una película fotográfica. En el microscopio electrónico, el rayo de luz es remplazado por un haz de electrones, las lentes del condensador y objetivo son sustituidas por lentes magnéticas o electrostáticas, y finalmente, la observación es hecha indirectamente por medio de una pantalla fluorescente o, con micrografías mediante placas fotográficas.

Para un microscopio ideal, la imagen de un punto del objeto es un punto, sin embargo, para un microscopio real debido a las aberraciones esféricas de las lentes y a los fenómenos de difracción, la imagen ampliada no es rigurosamente puntual. Esta limitación es caracterizada por el poder de resolución, el cual es la separación mínima que debe existir entre dos puntos

del objeto para que en la imagen amplificada aparezcan como dos puntos separados. La magnificación determina el tamaño de la imagen, pero el poder de resolución determina la percepción de detalle. Por otra parte el poder de resolución, esta limitado por la longitud de onda de la radiación empleada. Para que el poder de resolución de un microscopio permita la observación de materia con dimensiones coloidales, se requieren longitudes de onda del orden de décimas de angstrom. La razón básica de la utilidad del microscopio electrónico es su pequeña longitud de onda, y por ende superior resolución en comparación con otras formas de radiación, como se aprecia en la tabla 1.4⁶⁰.

Tabla 1.4 Radiaciones útiles en microscopía

Partícula	Longitud de onda	Energía cinética	Resolución
Fotones	4000 → 7000 Å ⁰	2 eV	0.5 μm
Rayos-x	0.05 → 12.5 Å ⁰	25 → 1 keV	1 μm
Electrones	1 → 3 * 10 ⁻² Å ⁰	0.1 → 1 MeV	2 Å ⁰
Protones	3 * 10 ⁻³ Å ⁰	10 → 100 keV	10 → 100 Å ⁰
Neutrones	1.5 Å ⁰	0.025 eV	1 μm
Iones	10 ⁻³ Å ⁰	10 keV	1 Å ⁰

La utilidad del microscopio electrónico en el estudio de dispersiones coloidales viene severamente limitada por el hecho de que los haces de electrones solo pueden ser controlados en alto vacío, por este hecho sistemas con una cierta presión de vapor han de ser desecados antes de observarse, alterándose sensiblemente el sistema, lo que con lleve posiblemente a interpretación errónea de los resultados. Finalmente, la mayor parte de los productos orgánicos o biológicos, en donde es muy factible que la radiación electrónica origine un rearrreglo atómico, presentan cierta inestabilidad a la intensidad de la irradiación electrónica, estos productos resisten una intensidad crítica que no debe ser alcanzada (menor a 3000 electrones por (Å⁰)²), ya que ello implica la observación de los restos de la muestra original destruida por una irradiación mas que adecuada^{61,62}.

1.10.2 Dispersión de luz

El análisis de sistemas coloidales mediante la dispersión de alguna forma de radiación presenta varias ventajas: la información obtenida es estadística, la perturbación aplicada al sistema es usualmente pequeña, por lo que las

muestras pueden ser observadas durante largos lapsos sin sufrir daño , además existe una amplia variedad de detectores y radiaciones útiles de distintas longitudes de onda como se aprecia en la tabla 1.4. Por lo que estas técnicas son sumamente versátiles.

Desde los trabajos pioneros de Raleigh en la segunda mitad del siglo pasado, hasta nuestros días, pasando por las notables contribuciones de Mie, Smoluchowski y Einstein entre otros, la dispersión de luz visible ha sido reconocida como una valiosa herramienta para el análisis del tamaño, forma, masa e interacción de partículas grandes disueltas o dispersas en un líquido.

La luz dispersada proviene de fluctuaciones en la constante dieléctrica del medio, originadas por los movimientos térmicos de las partículas. En los experimentos de dispersión de luz, el haz de luz incidente debe ser suficientemente débil como para asumir una respuesta lineal por parte de los centros dispersores, así también el sistema debe estar tan diluido que garantice la no interacción partícula-partícula. Bajo estas condiciones, para partículas con movimiento Browniano, la función de correlación de primer orden del campo eléctrico dispersado esta dada por :

$$\|g^1(\kappa, \tau)\| = \exp \{- D_T \kappa^2 \tau \} \quad (1.9)$$

Donde κ es el vector de dispersión, τ es el tiempo de relajación de la luz dispersada y D_T es el coeficiente de difusión traslacional de la partícula, que esta dado por la ecuación de Stokes - Einstein:

$$D_T = kT/6\pi\eta R_h \quad (1.10)$$

Donde k es la cte. de Boltzman, R_h es el radio hidrodinámico de la partícula, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del solvente. De esta forma la medida del coeficiente de difusión traslacional a través de la correlación fotónica provee de un método para determinar el tamaño de partícula^{63, 64}. La dispersión de luz es una técnica adecuada cuando se requiere información a la escala de las partículas coloidales, como son el tamaño de partícula y la masa molar. Sin embargo al requerirse información relativa a partes de la partícula coloidal, la dispersión de radiaciones con longitudes de onda menores se torna ventajosa. La dispersión de neutrones ha sido empleada con bastante éxito en el estudio de partículas coloidales constituidas heterogéneamente (partículas núcleo - cáscara) y en el estudio de moléculas adsorbidas sobre las partículas⁶⁵.

Figuras.

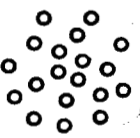
	COACERVADOS	TACTOIDES	CRISTALOIDES	FLOCULOS
CILINDROS				
PLACAS				
ESFERAS				

fig. 1.1 Arreglos de agregados de partículas coloidales rígidas (ref. 22).

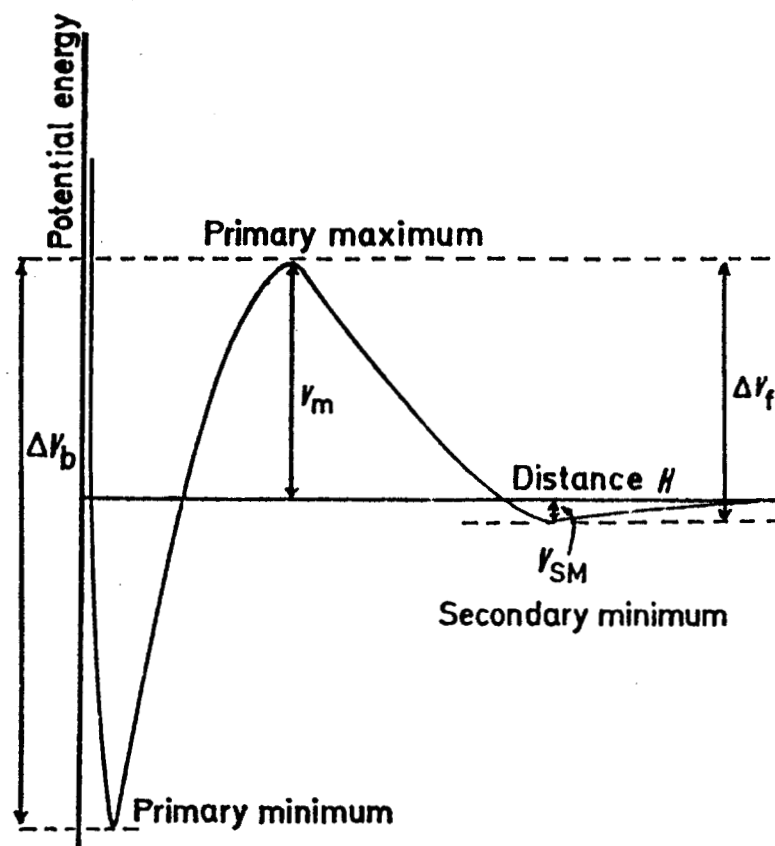


fig. 1.2 Curva esquemática de la energía potencial ($V = V_A + V_E$) vs separación interparticular (ref. 32)

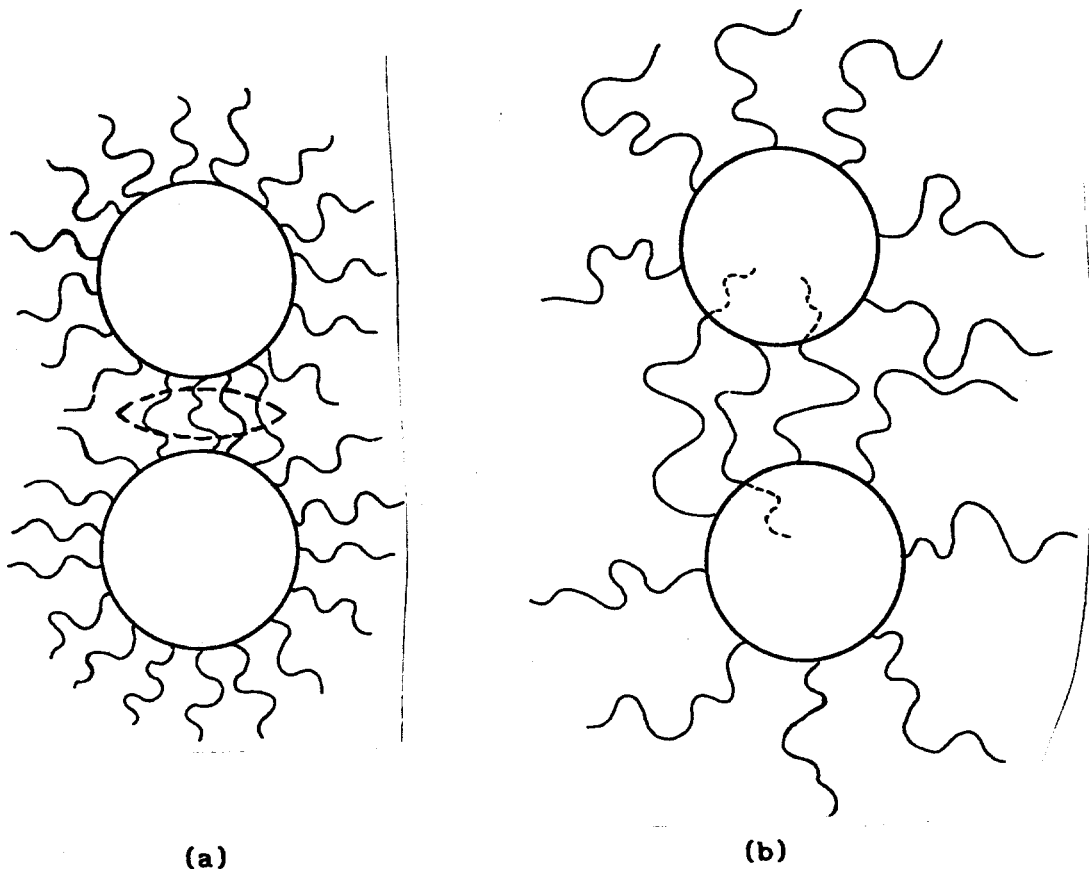


fig. 1.3 Efectos repulsivos por adsorción de macromoléculas, a) repulsión osmótica; b) impedimento estérico.

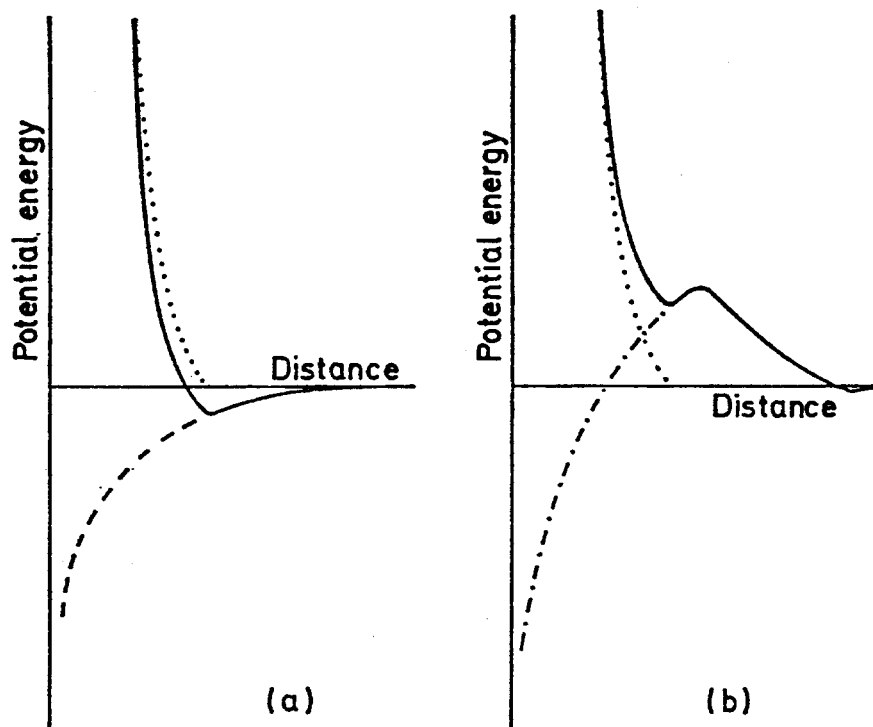


fig. 1.4 Estabilización por adsorción de macromoléculas, V_s . Curva de energía potencial vs distancia para la interacción de dos partículas, a) en ausencia de repulsión electrotática ($V = V_A + V_s$), b) en presencia de repulsión electrostática (ref. 32).

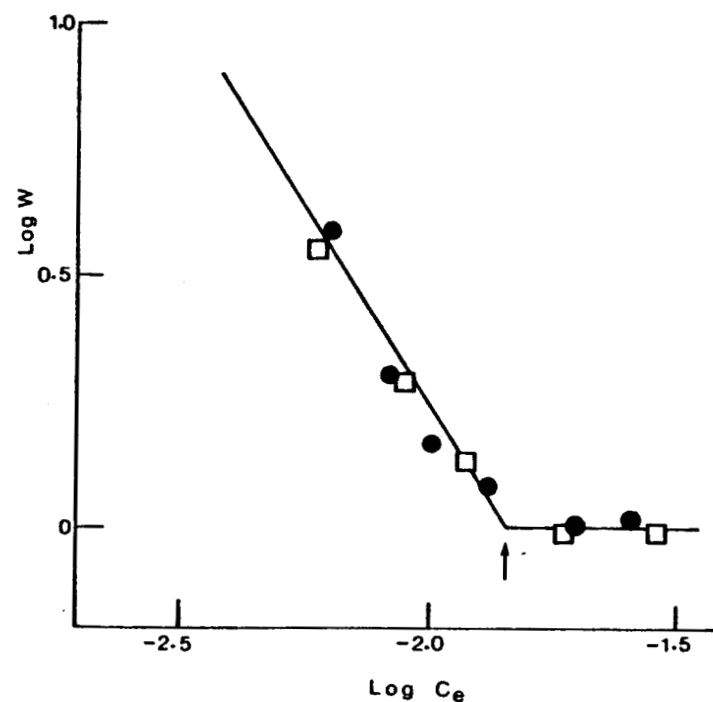


fig. 1.5 Curva de $\log W$ vs C_e , para látexes de poliestireno ($a = 0.21 \mu m$), en solución de nitrato de bario, o resultados obtenidos por dispersión de luz; ■ otras técnicas; ↑ valor de ccc (ref. 38).

CAPITULO II

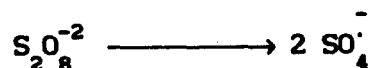
DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIACRILONITRILO PREPARACION, RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 Antecedentes

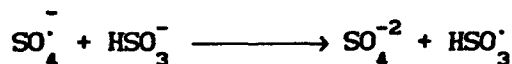
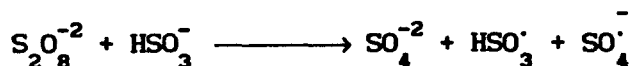
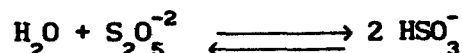
Látexes monodispersos de poliacrilonitrilo (PAN) han sido preparados por polimerización en dispersión utilizando como medio de dispersión n-hexano u otros alcanos^{21,66}. El tipo de partícula obtenida se muestra en la fotografía 2.1. Este método de preparación involucra la síntesis de un copolímero en bloques que actúa como estabilizador al adsorberse en las partículas, sin embargo, dicha síntesis presenta los inconvenientes de ser onerosa, dilatada y sumamente elaborada. La preparación de sistemas coloidales de PAN en medio acuoso ofrece una alternativa interesante, ya que la estabilización por carga, efectiva en medios polares, es más versátil y sencilla de obtener, así también es posible utilizar surfactantes no iónicos y combinaciones de éstos con iónicos a fin de obtener las dos contribuciones estabilizadoras^{37,67}.

La característica distintiva del sistema AN-PAN-H₂O, es la gran solubilidad del acrilonitrilo (AN) en agua y la insolubilidad del polímero en el monómero o en agua y en casi cualquier solvente^{68,69}. Debido a estas características, la preparación de látexes acuosos de PAN se sitúa como una polimerización en dispersión, en donde el calor de polimerización es 18.4 kcal/mol. En ésta se presentan dos fases, una continua integrada por el medio de dispersión y otra discontinua constituida por las partículas. Recientemente se ha propuesto⁷⁰ el mecanismo de polimerización representado en la fig. 2.1. En el caso de la presencia de surfactantes en cantidades superiores a su concentración micelar crítica (cmc), es necesario incluir otra fase discontinua formada por las micelas del surfactante y si el monómero se halla en cantidades superiores a su solubilidad, una tercera fase discontinua se presenta, ésta integrada por las gotas de monómero.

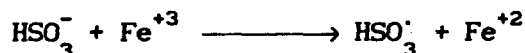
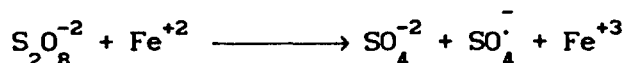
La preparación se inicia con la creación de radicales libres debida a la descomposición de algún iniciador. Un reciente estudio ha demostrado experimentalmente que los iniciadores más adecuados son aquellos que producen especies radicales con carga negativa⁴⁹. En la polimerización en dispersión acuosa de poliacrilonitrilo, el generador de radicales debe ser sumamente soluble en agua, los iniciadores más utilizados son los persulfatos de metales alcalinos. La forma más simple de producir radicales libres con carga negativa es mediante la descomposición térmica de los iones persulfatos:



Este sistema ha mostrado periodos de inducción dilatados, que pueden ser reducidos considerablemente mediante la adición de sustancias reductoras que producen una generación más violenta de radicales libres⁷¹. Estas sustancias reciben el nombre de "activadores", los iones metabisulfito han demostrado ser particularmente eficientes en la síntesis del poliacrilonitrilo:



En el lustro de 1940 a 1945 se descubrió simultánea e independientemente en Alemania, Estados Unidos e Inglaterra, que la coadición de agentes oxidantes y reductores para iniciar una polimerización vinílica, proveía una velocidad de polimerización no observada hasta entonces y con la ventaja de ser efectiva a temperatura ambiente o menor⁴⁷; sin embargo debido a las características bélicas de la época, la primera publicación apareció hasta 1945⁴⁶. En esta publicación R.G.R. Bacon señaló que los iones persulfatos eran capaces de iniciar la polimerización de ciertos monómeros vinílicos, entre ellos el acrilonitrilo, pero que además estos mismos iones acoplados a especies como la plata monovalente, el hierro divalente o el zinc divalente⁷², en presencia de iones metabisulfitos proveían de velocidades de polimerización magníficas, aún a 0 °C. Hoy en día este conjunto recibe el nombre de "sistema de reducción - activación". En caso de utilizar sales de hierro divalente, se ocasiona la producción de radicales libres con carga negativa a partir de iones persulfatos, la cual es catalizada por iones Fe^{+2} y activada por iones bisulfitos (obtenidos por la hidrólisis de iones metabisulfitos):



La polimerización en dispersión acuosa de acrilonitrilo cuando es iniciada térmicamente presenta una cinética de primer orden con respecto a la

concentración de monómero y la velocidad de reacción es proporcional a la temperatura de polimerización. Wilson et al⁵⁵ reportaron que en polimerizaciones ocurridas a 50 °C, la concentración de partículas es independiente de la concentración inicial de monómero e iniciador y el tamaño de partícula es directamente proporcional a la velocidad de reacción. Por su parte en el sistema de reducción - activación, la reacción es de orden tres medios respecto a la concentración inicial de monómero y la velocidad de polimerización es inversamente proporcional a la temperatura⁷². Finalmente en ambos casos la reacción es de orden un medio con respecto a la concentración de iniciador, el 90% de la polimerización ocurre en la primera hora de reacción y al menos durante este lapso solamente el tamaño de partícula cambia mientras que la concentración de partículas se mantiene constante.

2.2 Desarrollo experimental

En el presente estudio se preparan dispersiones acuosas de PAN, con concentraciones de monómero inferiores a la solubilidad del AN, que tiene un valor de 1.2 M a 25 °C⁶⁸. Se emplean dos sistemas iniciadores, 1) el de iniciación térmica: persulfato de potasio (iniciador) a temperaturas entre 50 °C y 60 °C, solo y en presencia de metabisulfito de sodio (activador) y el sistema de reducción - activación: persulfato de potasio (iniciador), metabisulfito de sodio (activador) y sal de Mohr que provee de iones hierro divalentes (catalizador).

Los reactivos requeridos en las diversas preparaciones son: acrilonitrilo (AN) (Aldrich, al 99%) sometido posteriormente a destilación fraccionada bajo flujo de nitrógeno; persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) recristalizado a partir de soluciones en agua desionizada, metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$), sal de Mohr (SM), metanol (MeOH), etanol (EtOH), n-propanol (n-PrOH), isopropanol (2-PrOH), n-butanol (n-BuOH), isobutanol (2-BuOH) y dimetilformamida (DMF) (todos éstos son Baker, grado reactivo); lauril sulfato de sodio (DSS) y polyoxietileno 4 lauril eter (Brij 30) (ambos Sigma, grado reactivo); cloruro de cetilpiridina monohidratada (CPCl) (Aldrich, grado reactivo); finalmente el agua utilizada fué previamente destilada y desionizada por intercambio iónico.

Se utilizó un equipo similar al diseñado por Barret y Thompson⁷³, el cuál se esquematiza en la figura 2.2. Para conseguir control sobre la temperatura el reactor se montó dentro de un baño térmico. Las preparaciones se agitaron de manera uniforme (aprox. 200 rpm.) con un agitador de vidrio con aspa de teflón. Se burbujeo nitrógeno seco al través del sistema 20 minutos antes de iniciar la polimerización, para remover el oxígeno presente en el reactor que

podiera inhibir la producción de radicales libres⁷⁴. Se colocaron trampas de agua a la entrada y salida del sistema para evitar la difusión del oxígeno hacia él. El reactor fué descargado 70 minutos después de adicionado el iniciador, cuando el contenido del reactor se había convertido en un látex blanco opaco.

En las tablas consignadas en este capítulo se presentan las concentraciones molares de los reactivos empleados en la síntesis de cada látex, así también se muestra la temperatura (T) a la que se efectúa la polimerización, el rendimiento de cada preparación (rend) (% en masa de monómero convertido a polímero), el grado de estabilidad (GE) (mínima fracción volumétrica del sistema que se debe evaporar para producir la separación macroscópica de fases), la forma de partícula: irregular (irreg), partículas carentes de simetría alguna; regular (regul), partículas semejantes a poliedros; buena (buena), partículas semejantes a esferas; ver fotografías referidas (micrografías de transmisión electrónica) y el diámetro de partícula (DP), determinado por microscopía electrónica. El medio de dispersión es agua en todos los casos.

2.3 Preparación en medio acuoso y efecto de aditivos. Discusión de resultados.

La tabla 2.1 y las fotografías correspondientes a estos 4 látexes muestran que el incremento de la concentración inicial de monómero produce un rendimiento mayor y partículas más grandes (preparaciones AD01 y AD02). También se aprecia en las micrografías que los látexes de PAN preparados en medio acuoso por iniciación térmica, presentan una distribución estrecha de tamaño de partícula pero la forma de la misma es irregular; estas observaciones concuerdan con los resultados de las referencias 75 y 76. Se considera que las partículas sufren desviaciones de la forma esférica debido a que en medio acuoso a 60 °C el PAN cristaliza parcialmente (la temperatura de transición vítrea del poliacrilonitrilo es 95 °C⁷⁷), para evitar esta rigidez se recurre a la adición del etanol y de la dimetilformamida que se piensa actúan como plastificantes⁷⁸, sin embargo mientras el etanol mejora considerablemente la forma particular y el tamaño de partícula, la dimetilformamida (que es una de la pocas sustancias capaces de disolver el poliacrilonitrilo⁶⁹), plastifica excesivamente al polímero, proveyendo partículas suaves que se deforman y coalescen al evaporar el medio de dispersión. Por otra parte con la adición de cualquiera de los plastificantes se observa una caída notable en el rendimiento y la estabilidad coloidal.

Tabla 2.1. Iniciación térmica, efecto de aditivos

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[EtOH] M	[DMF] M	Rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD01	60	0.60	0.51	----	----	9.3	0.2	100	regul	---
AD02	60	0.74	0.51	----	----	18.3	0.0	140	regul	2.a
AD03	60	0.76	0.60	0.53	----	5.2	0.0	243	buena	2.b
AD04	60	0.35	1.00	----	0.08	4.0	0.0	122	irreg	2.c

M = mol/l, mM = milimol/l

Tratando de encontrar el alcohol más adecuado, de manera que plastifique al PAN hasta producir partículas de superficies lisas, pero que a la vez le conceda la rigidez suficiente para resistir las fuerzas capilares que se presentan durante el empaquetamiento de las partículas, que son en buena medida culpables de la coalescencia de las mismas⁷⁹, se probaron diversos alcoholes. Las tablas 2.2 y 2.3 muestran que los isoalcoholes plastifican excesivamente, ya que en sus micrografías se presentan partículas irregulares y coalescidas. Se trata de entidades carentes de rigidez que se desparraman al ser evaporado el medio dispersión. Por su parte los n-alcoholes producen dispersiones más estables y con mejor forma particular que sus isoalcoholes correspondientes⁴¹.

Tabla 2.2 Iniciación térmica en presencia de propanol.

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[n-PrOH] M	[2PrOH] M	GE	DP nm	Forma	fot.
AD05	60	0.50	1.0	0.11	---	0.2	146	regul	2.d
AD06	60	0.50	1.0	----	.11	0.2	~122	irreg	2.e

Tabla 2.3 Iniciación térmica en presencia de butanol

Látex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[n-BuOH] M	[2-BuOH] M	GE	DP nm	Forma	fot.
AD07	60	0.50	1.0	0.11	----	0.2	158	regul	2.f
AD08	60	0.50	1.0	----	0.11	0.0	~195	irreg	2.g

En la tabla 2.4 se observan los efectos que ocasiona la adición de los cuatro n-alcoholes más ligeros. La preparación con metanol produce el menor rendimiento y su micrografía presenta evidencias claras de coalescencia, por

su parte las otras tres preparaciones muestran partículas bastante regulares sin evidencias de una coalescencia importante. En general la preparación con mejores resultados es la que contiene etanol, ya que muestra el mejor rendimiento, el mayor tamaño de partícula y la mejor estabilidad.

Tabla 2.4 Iniciación térmica en presencia de n-alcoholes

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[MeOH] M	[EtOH] M	[PrOH] M	[BuOH] M	rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD09	60	0.50	1.0	0.11	----	----	----	4.8	0.4	97	regul	2.h
AD10	60	0.50	1.0	----	0.11	----	----	14.0	0.4	193	regul	2.i
AD05	60	0.50	1.0	----	----	0.11	----	10.4	0.2	146	regul	2.d
AD07	60	0.50	1.0	----	----	----	0.11	9.2	0.2	158	regul	2.f

Por su parte en sistemas iniciados por reducción - activación, la tabla 2.5 muestra rendimientos muy superiores a los obtenidos por iniciación térmica (tabla 2.1), debido a la mejor generación de radicales en este sistema que conlleva a una reacción más energética. Por otra parte los sistemas son extremadamente estables, esto se explica en términos de un aumento en la densidad superficial de la carga eléctrica, ya que no solo resultan como grupos terminales los iones $-\text{SO}_4^-$ provenientes de los radicales $\text{SO}_4^{\cdot-}$, como es el caso de la descomposición del persulfato sin activador²⁹, también se tiene la presencia de iones $-\text{SO}_3^-$ heredados de las especies activadoras $\text{HSO}_3^{\cdot-}$. Por último la presencia de etanol en sistemas iniciados por reducción - activación, mejora la forma de partícula, pero en comparación con los sistemas iniciados térmicamente incrementa poco el tamaño de la misma y altera prácticamente en nada la estabilidad y el rendimiento de la preparación.

Tabla 2.5 Iniciación redox en presencia de etanol

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[Na ₂ S ₂ O ₅] mM	[SM] M*10 ⁻⁵	[EtOH] M	rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD11	40	0.30	1.2	0.42	2.0	----	67.0	1.0	117	regul	2.j
AD12	30	0.36	1.0	0.28	1.0	0.11	66.0	1.0	146	buena	2.k
AD13	10	0.50	1.0	0.35	1.0	----	51.0	1.0	146	regul	2.l

Resumiendo, tanto en sistemas de iniciación térmica, como en sistemas de iniciación redox, la presencia de alcohol y sobre todo etanol, incrementa el tamaño de partícula y plastifica adecuadamente el polímero mejorando

notablemente la forma particular. Por contra parte es posible la participación del alcohol en la reacción de polimerización alterando el producto e inhibiendo la conversión⁷⁸, así también genera cambios en la constante dieléctrica, densidad, tensión superficial y viscosidad del medio de dispersión afectando la estabilidad del sistema⁸⁰; no obstante en los sistemas de iniciación redox los efectos negativos son aparentemente nulificados.

2.4 Preparaciones con surfactantes. Discusión de resultados.

Las diversas aplicaciones de los surfactantes como estabilizadores, agentes tensoactivos, emulsificantes, floculantes, detergentes, etc..., tienen su origen en la capacidad de estas moléculas para adsorberse sobre diferentes superficies, con la consecuente alteración de las propiedades interfaciales⁸¹. Los primeros estudios concernientes al efecto de tensoactivos en la estabilidad coloidal, se realizaron en dispersiones de sustancias inorgánicas^{82,83}; posteriormente una considerable cantidad de trabajo experimental sobre la estabilidad de dispersiones de materiales orgánicos ha sido reportado^{84,85}, sin embargo la gran mayoría de éstos trabajos se llevaron al cabo en sistemas de poliestireno^{43,86}. Ottewill estudió exhaustivamente el efecto de surfactantes adicionados después de la preparación, sobre la estabilidad de látexes poliméricos⁸⁷. Hacia principios de los años setentas poca atención se había prestado a las consecuencias de la presencia de surfactantes durante el proceso de preparación. En el caso especial de la preparación de látexes acuosos de poliacrilonitrilo, Karpov et al^{88,89} utilizaron tensoactivos de diferente carga eléctrica en concentraciones menores a su concentración micelar crítica (cmc) y con cantidades de monómero inferiores a la solubilidad del mismo, i.e. no se presentaron en momento alguno gotas de monómero. Los tensoactivos empleados por Karpov fueron entre otros, uno aniónico, el laureato de potasio y uno catiónico, el cloruro de cetilpiridina. Contrario a la experiencia general con estireno, acetato de vinilo y metacrilato de metilo, las velocidades de polimerización fueron marcadamente mayores con el surfactante catiónico; además con el laureato de potasio se apreciaron coágulos en todos los casos. El número de partículas formadas en la preparación se encontró independiente de la velocidad de polimerización pero proporcional a la concentración de surfactante aniónico en aproximadamente una potencia de 0.6. Por otra parte con concentraciones altas del surfactante catiónico (alrededor del 0.5% en masa) la concentración de partículas se incrementó linealmente con la conversión, pero a bajas concentraciones la concentración de partículas permaneció constante.

Finalmente Karpov observó que la masa molar del polímero no varió sustancialmente con el tipo de surfactante o la concentración de monómero. O'Neill y Stannett⁹⁰ obtuvieron látexes totalmente filtrables con preparaciones de bajos rendimientos en presencia de lauril sulfato de sodio. Las velocidades iniciales de polimerización fueron mucho mayores a las registradas en ausencia de surfactantes iónicos. Además estos investigadores reportan que la masa molar del poliácrlonitrilo es esencialmente independiente de la concentración de surfactante y con un valor del orden de 10^6 g/mol. Recientemente se publicaron resultados interesantes que corroboran los datos cinéticos y los rendimientos de O'Neill y Stannet, pero observando que existe un evidente incremento en la conversión con la adición del lauril sulfato de sodio; comportamientos semejantes se observaron con el tetradecil sulfato de sodio y con el hexadecil sulfato de sodio⁷⁰. Desafortunadamente en toda esta literatura no se encuentra evidencia experimental (fotográfica) acerca de la forma de partícula, ni información detallada sobre la estabilidad coloidal de estas dispersiones.

En el presente trabajo se utilizarón tres distintos surfactantes. Un aniónico, el lauril sulfato de sodio que presenta una masa molar de 288 g/mol y una cmc de $8.1 \cdot 10^{-3}$ mol/l a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 50 °C⁹¹; un catiónico, el cloruro de cetilpiridina monohidratado cuya masa molar es 358 g/mol y su cmc es $9.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l a 25 °C⁹²; el tercer surfactante es no iónico y recibe el nombre polioxietileno 4 lauril eter, tiene una masa molar aproximada de 1489 g/mol y su cmc es aproximadamente $7.6 \cdot 10^{-5}$ mol/l a temperaturas comprendidas entre 25° y 30°C⁹³.

Considerando los rendimientos, los tamaños particulares y los grados de estabilidad reportados en la tabla 2.6, se concluye que en sistemas iniciados térmicamente en presencia de surfactantes y con o sin activador, la temperatura más adecuada para polimerizar se encuentra entre 55 °C y 60 °C, en esta zona los radicales causantes de la polimerización poseen una vida más activa y prolongada que a temperaturas menores, por lo que se logran los mejores rendimientos, tamaños y estabilidades. Por otra parte la adición de iones metabisulfitos activa la polimerización, resultando en mejores conversiones y mayores tamaños particulares; además de incrementar la estabilidad coloidal al generar un aumento en la carga eléctrica superficial. Finalmente las micrografías presentan una importante coalescencia y polidispersidad. Lo primero a causa de una plastificación excesiva y lo segundo debido a que para tener partículas de tamaño igual, es necesaria una etapa de nucleación breve, seguida de un crecimiento, progresivo de estos

núcleos sin la creación en etapas avanzadas de la reacción de nuevas entidades sólidas; el DSS se adsorbe en las nucleaciones tardías y las estabiliza, impidiendo su anexión a las entidades de mayor tamaño, promoviendo así la existencia cuerpos de diferentes tamaños⁹⁴.

Tabla 2.6 Iniciación térmica en presencia de DSS.

efecto del activador y la temperatura

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[Na ₂ S ₂ O ₅] M * 10 ⁻⁵	[DSS] mM	Rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD14	51	0.73	0.9	----	5.0	7.0	0.2	39	irreg	---
AD15	55	0.73	0.9	----	5.0	37.3	0.5	51	irreg	---
AD16	60	0.73	0.9	----	5.0	27.0	0.6	55	irreg	2.m
AD17	50	0.73	0.9	0.27	5.0	25.0	0.9	40	irreg	2.n
AD18	60	0.73	0.9	0.27	5.0	52.2	0.9	55	irreg	2.o

Los resultados de la tabla 2.7 señalan que tanto la estabilidad de la dispersión como el rendimiento de la misma son proporcionales a la concentración de DSS, la razón de la estabilidad es el incremento de la carga superficial de las partículas por la adsorción de moléculas del surfactante, ya que éste recubrimiento es proporcional a la concentración del surfactante en solución⁹². Por otra parte el DSS cataliza la polimerización, al estabilizar entidades de polímero, que en su ausencia coagularían, lo que resulta en un número de partículas más grande, entidades de talla menor y una etapa de nucleación excesivamente amplia, que produce sistemas polidispersos. A medida que disminuye la concentración de DSS las micrografías muestran menos coalescencia y las partículas se tornan monodispersas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Zuikov y Soloviev⁹⁵ para la polimerización en dispersión de monómeros polares como el metacrilato de metilo, el metacrilato de butilo y el acrilato de metilo.

Tabla 2.7 Iniciación térmica, efecto de la concentración de DSS

látex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[Na ₂ S ₂ O ₅] M * 10 ⁻⁵	[DSS] mM	Rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD18	60	0.73	0.9	0.27	5.0	52.2	0.9	55	irreg	2.o
AD19	60	0.50	0.9	0.34	3.0	30.6	0.7	51	irreg	---
AD20	60	0.73	0.9	0.34	1.0	30.5	0.3	80	regul	---
AD21	60	0.73	0.9	0.34	1.0	29.3	0.2	93	regul	2.p
AD22	60	0.73	0.9	0.34	0.5	33.5	0.1	100	regul	2.q

La aparente incapacidad del DSS para estabilizar ($GE = 1$) látexes de poliacrilonitrilo se explica en términos de las observaciones de Wolfram⁹⁶, quién en 1966 demostró que el área ocupada por una molécula de DSS (en general cualquier especie iónica)^{94,97} adsorbida en una superficie polimérica, es proporcional a la polaridad del adsorbente y a la densidad de carga eléctrica en la superficie del mismo. La razón son las interacciones extras a las fuerzas de dispersión presentes en toda fisisorción, como interacciones coulómbicas, enlaces de hidrógeno y momentos dipolares inducidos que pueden orientar horizontalmente a la molécula de surfactante respecto a la interfase. Por su parte los surfactantes no iónicos polares o no polares, en donde las interacciones coulómbicas están ausentes, a concentraciones superiores a su cmc respectiva, se orientan verticalmente a la superficie de la partícula⁹⁷. Con base en estos antecedentes se exploró la utilidad del polioxietileno 4 lauril éter (especie no iónica) y la combinación de surfactantes iónico (DSS) con aiónico, en una proporción 1:2 en masa recomendada por Ono et al³⁷ en látexes de poliestireno, para la producción y estabilización de látexes de poliacrilonitrilo.

Los resultados de la tabla 2.8 se obtuvieron a concentraciones 0.5 M de AN, 1 mM de persulfato, 0.35 mM de metabisulfito y 10^{-5} M de la sal de Mohr. Para favorecer la adsorción del surfactante en la superficie particular (los polioxietilenos alkyl eter prácticamente no se adsorben a temperaturas superiores a los 40 °C)^{33,98} se polimerizó por reducción activación a 10 °C. Estos resultados muestran que la presencia del surfactante catiónico (CPCl), inhibe el rendimiento al interaccionar atractiva y eléctricamente con los radicales aniónicos, dificultando su interacción con los monómeros; no obstante con este surfactante se observó la mayor velocidad inicial de reacción, tal y como lo reporta Karpov⁸⁸. Por otra parte se observa que la presencia de CPCl destruye la estabilidad coloidal, esto se debe a que el surfactante catiónico neutraliza la carga de los iones terminales³⁸ $-\text{SO}_4^-$ y $-\text{SO}_3^-$. Por su parte la preparación con surfactante no iónico produce dispersiones de cierta estabilidad, la forma de partícula es regular, el tamaño de la misma es el mayor de todos los obtenidos (experiencia contraria al estireno en donde las partículas más grandes son obtenidas sin surfactante, seguidas en tamaño por las preparadas con surfactantes no iónicos)⁹⁹. La combinación de surfactante aniónico con el aiónico presenta una cierta mejoría en la estabilidad con respecto al surfactante aniónico, pero al parecer el DSS presenta efectos dominantes durante la reacción, ya que las micrografías muestran partículas bastante pequeñas e irregulares, semejantes a las

obtenidas utilizando únicamente DSS como agente surfactante.

Tabla 2.8 Iniciación por reducción-activación en presencia de surfactantes

latex	T °C	[EtOH] mM	[DSS] mM	[CPCl] mM	[Brij 30] M • 10 ⁻⁵	Rend %	GE	DP nm	Forma	fot
AD13	10	---	---	---	---	51.0	1.0	146	regul	2.1
AD23	15	2.0	---	9.3	---	4.0	0.0	---	---	---
AD24	10	2.0	---	---	22.3	61.0	0.8	294	regul	2.r
AD25	10	2.0	0.3	---	15.6	44.0	0.9	56	irreg	2.s

$$[\text{AN}] = 0.5 \text{ M}, [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1 \text{ mM}, [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 0.35 \text{ mM}, [\text{SM}] = 10^{-5} \text{ M}$$

2.5 Polimerización Siembra.

La etapa de nucleación y los efectos que sobre ella tienen los surfactantes juegan un papel primordial en el tamaño, estabilidad y monodispersidad del látex resultante. Tratando de evitar las consecuencias de esta etapa¹⁰⁰, se exploró la polimerización siembra de AN sobre partículas de PAN. Esta consiste en la siembra de partículas coloidales monodispersas previamente sintetizadas, para su crecimiento por una nueva polimerización. A fin de obtener como producto un sistema monodisperso, es vital que la polimerización sea tan lenta como para permitir que las partículas sembradas absorban todo el polímero recién fabricado y no se formen entidades nuevas¹⁰¹. Mediante la figura 2.1, se visualiza este proceso, ya que la fase partícula puede representar tanto entidades de reciente nucleación como a partículas semillas.

Los resultados de la tabla 2.9 muestran que si no hay surfactantes, la ausencia de una cantidad adecuada de etanol produce sistemas polidispersos, ya que la violencia del sistema de reducción-activación, genera más oligómeros de los que las semillas pueden asimilar. El etanol de alguna forma inhibe la actividad del iniciador, equilibrando la producción de polímero y la absorción del mismo por las semillas, también genera partículas regulares que presentan una cierta coalescencia. La adición de DSS estabiliza a la dispersión, pero a la vez plastifica excesivamente al polímero, presentando partículas suaves parcialmente coalescidas. Finalmente la mezcla de surfactantes¹⁰² en una proporción 2:1 en masa a favor del surfactante aiónico, produce una estabilidad coloidal muy buena, una forma particular cuasiesférica sin evidencias claras de coalescencia, pero sí de una cierta polidispersidad, probablemente controlable con un incremento en la concentración de etanol o en la proporción de surfactante no iónico.

Tabla 2.9 Polimerización siembra por reducción-activación

latex	T °C	[EtOH] mM	[DSS] mM	[Brij 30] M * 10 ⁻⁵	Rend %	GE	DP nm	Forma	fot
S1/AD11	5	4.0	---	----	50	0.6	244-120	regul	2.t
S2/AD11	30	16.0	---	----	21	0.5	147	regul	2.u
S3/AD11	25	4.0	0.3	----	57	1.0	148	regul	2.v
S1/AD13	10	2.0	0.1	44.7	36	1.0	160	buena	2.w

[AN] = 0.35 M, [K₂S₂O₈] = 1 mM, [Na₂S₂O₅] = 0.35 mM, [SM] = 10⁻⁵ M

La descomposición térmica del iniciador, sin activador, produce velocidades de reacción menores a las del sistema de reducción-activación. Wilson et al¹⁰³ reportaron la preparación de sistemas de PAN monodispersos y estables, obtenidos por polimerización siembra iniciada térmicamente, en presencia de surfactantes aniónicos en cantidades inferiores a su cmc, sin presentar evidencia experimental (fotográfica) de sus observaciones. La tabla 2.10 señala que si bien la iniciación térmica produce partículas significativamente mayores, estos sistemas son marcadamente menos estables y las partículas no son esféricas.

Tabla 3.10 Siembra térmica

latex	T °C	[AN] M	[K ₂ S ₂ O ₈] mM	[EtOH] mM	Rend %	DP nm	GE	Forma	fot
S1/AD12	60	0.35	1.0	8.0	25	220	0.4	irreg	2.x
S2/AD12	60	0.36	1.0	---	44	195	0.7	polie	2.y

Los resultados en medio acuoso presentados en este capítulo señalan a la síntesis por polimerización siembra con iniciación catalizada por iones hierro, con mezcla de surfactantes y en presencia de etanol, como el sistema más prometedor para la preparación de látexes de poliacrilonitrilo adecuados para ser utilizados como precursores de sólidos porosos modelos. No obstante estas preparaciones no alcanzan las bondades de las obtenidas en medio orgánico para el fin antes citado.

Figuras y fotografías.

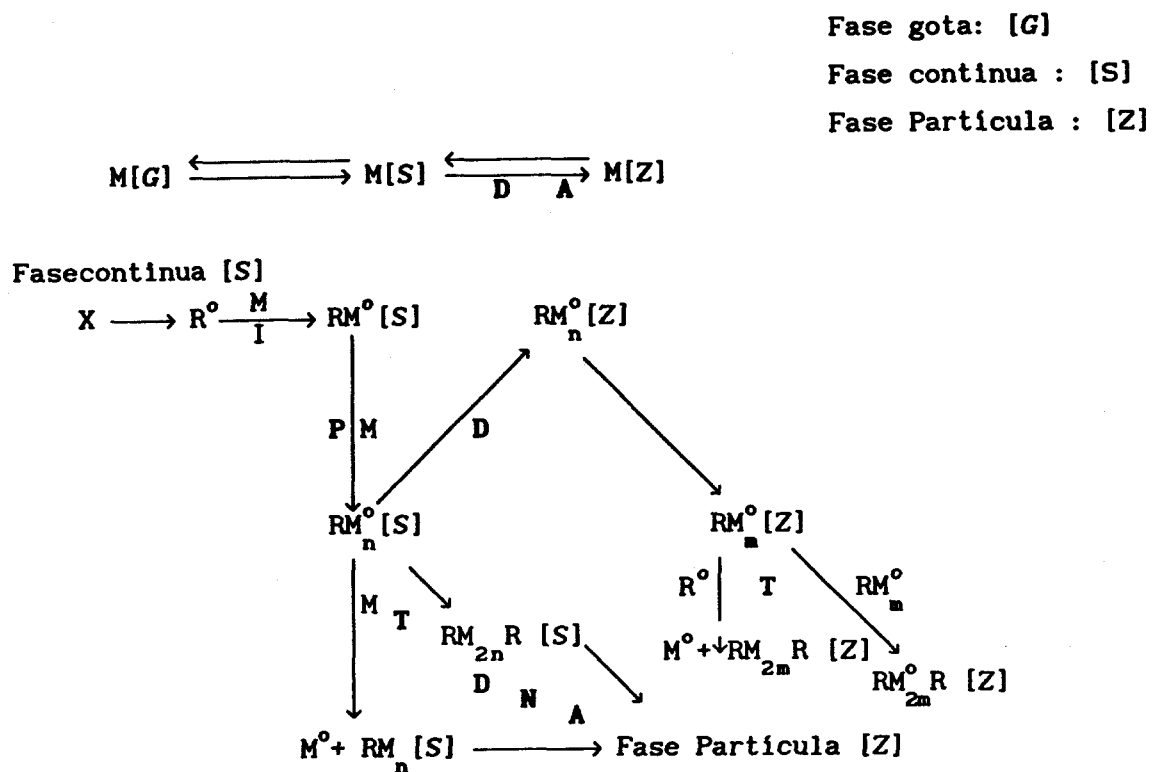


Figura 2.1 . Polimerización en dispersión.

Símbolos : M, monómero; X, iniciador; S, Fase continua; Z, Fase Partícula.

Eventos : I, iniciación; A, adsorción o anexión; N, nucleación; P, propagación; T, terminación; D, difusión.

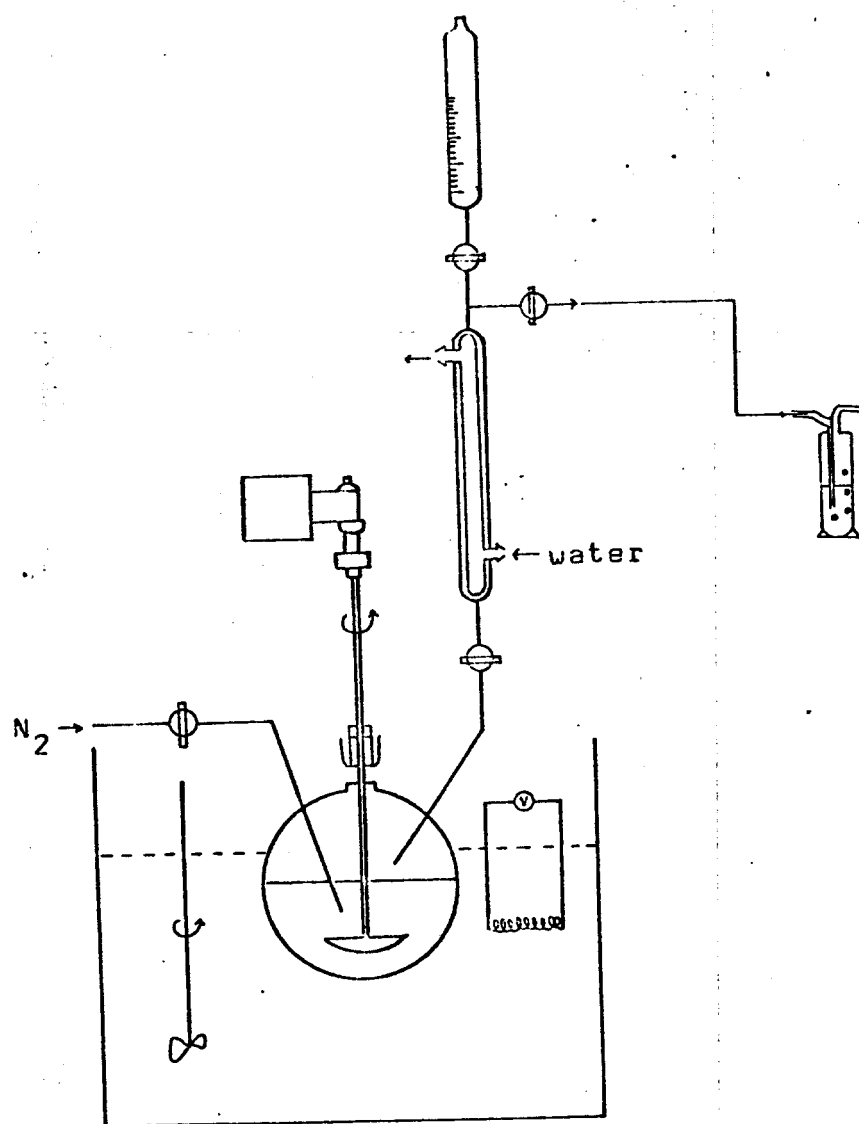
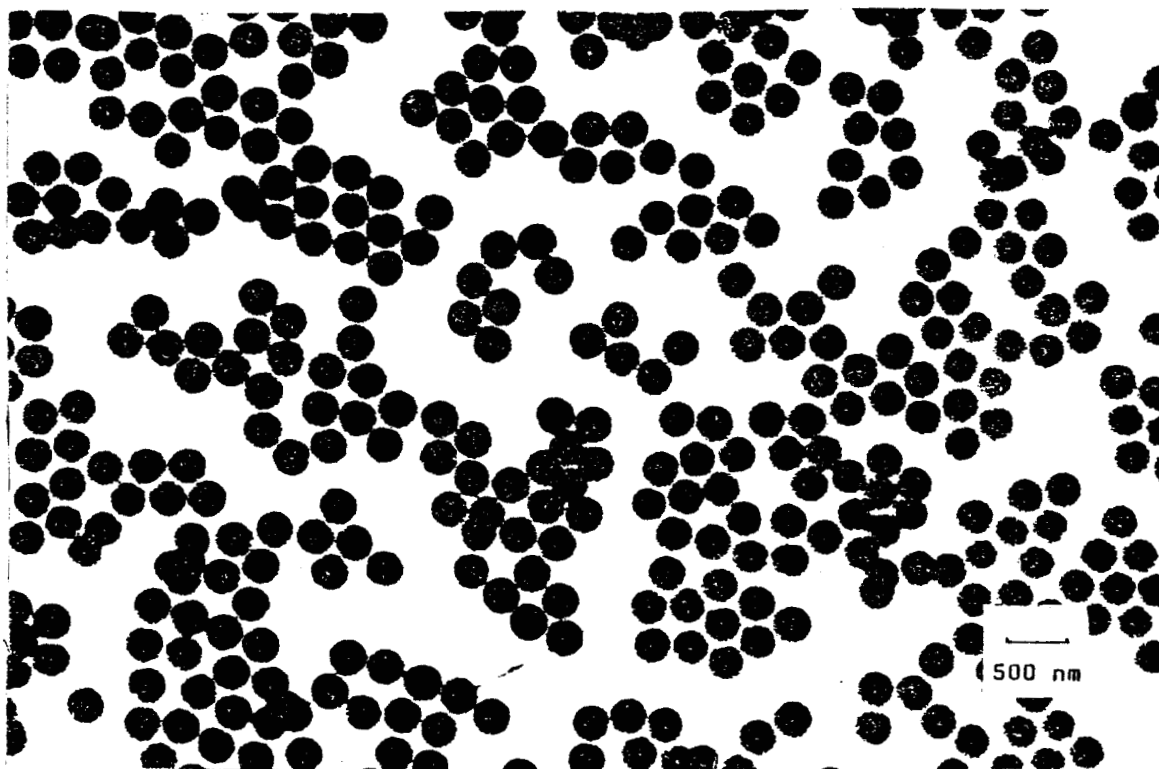
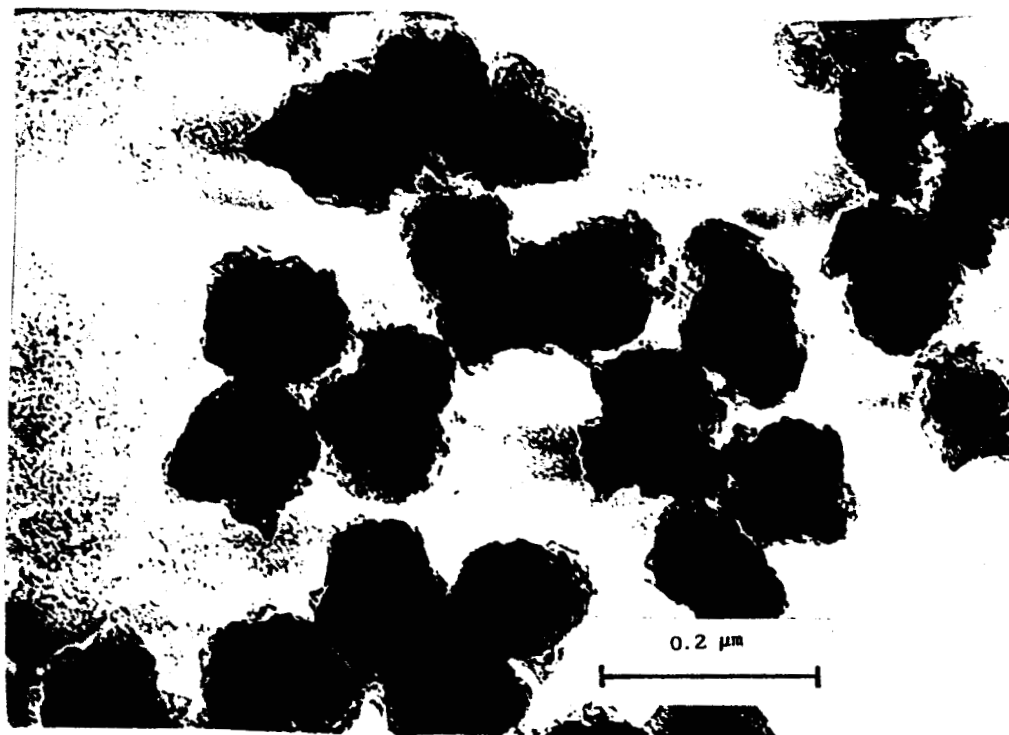


fig. 2.2 Equipo empleado para la polimerización en dispersión del AN.

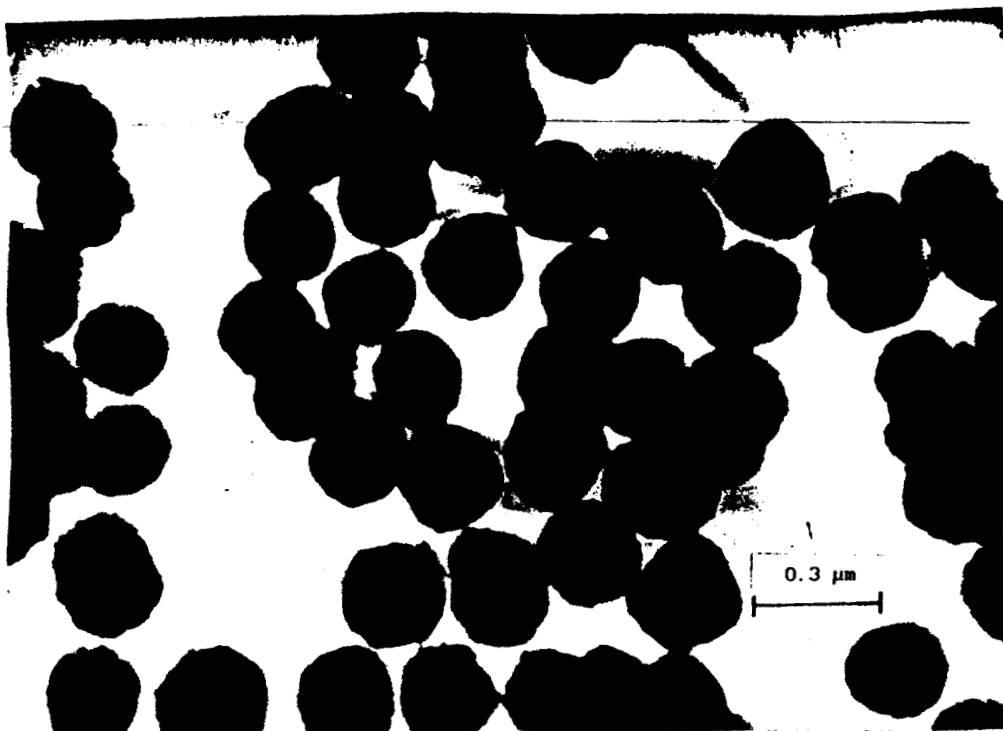
104455



fot. 2.1 Partículas monodispersas de PAN, obtenidas en medio orgánico (ref. 21)



fot. 2.a Partículas irregulares de PAN, obtenidas por iniciación térmica en medio acuoso.



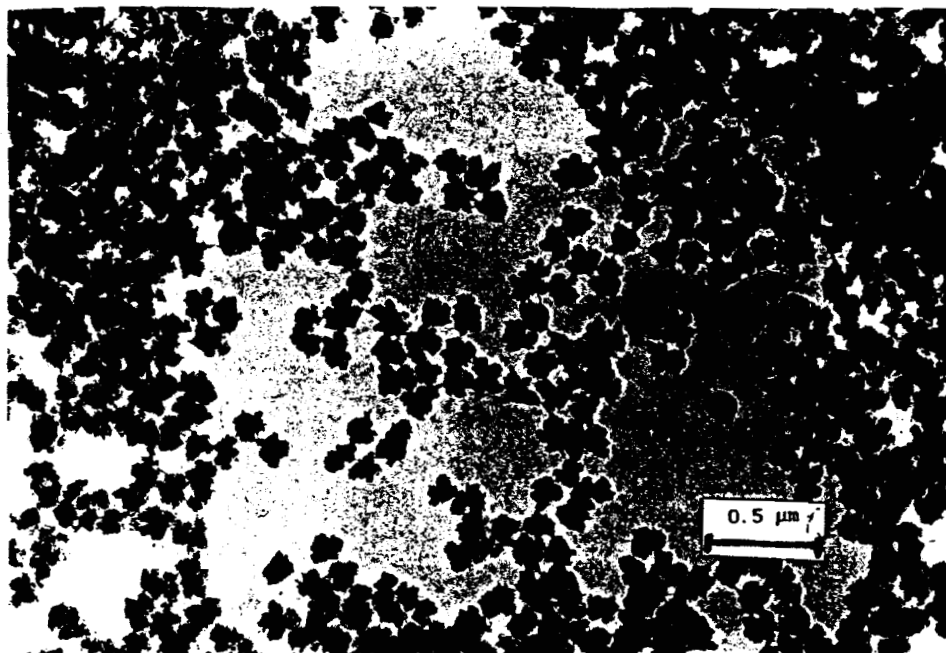
fot. 2.b Partículas cuasiesféricas de PAN, preparadas por iniciación térmica acuosa, en presencia de EtOH.



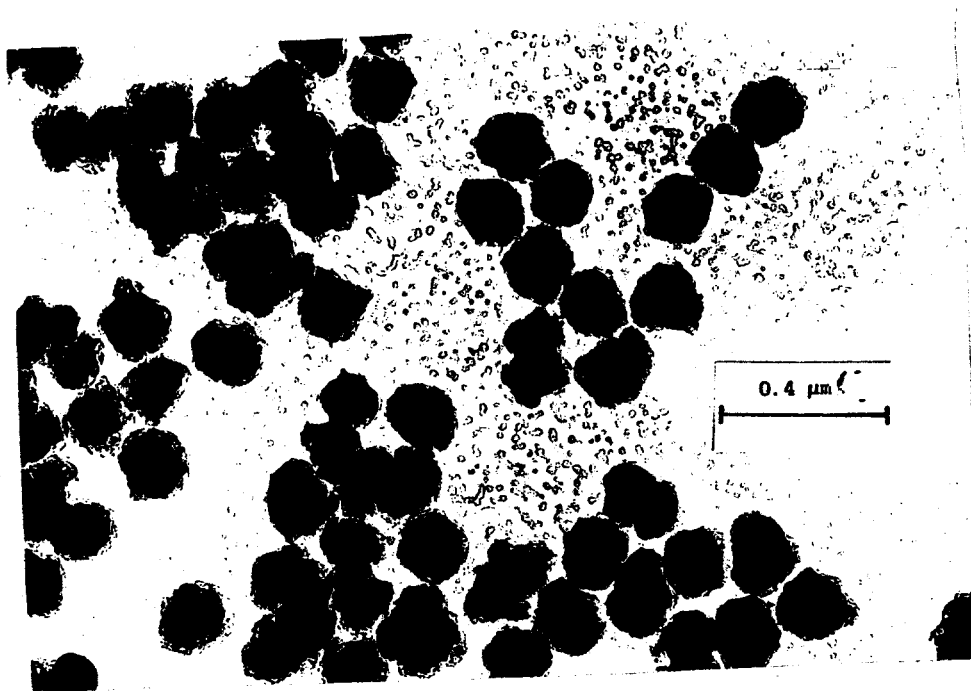
fot. 2.c Entidades irregulares de PAN, preparadas por iniciación térmica en medio acuoso y en presencia de DMF.



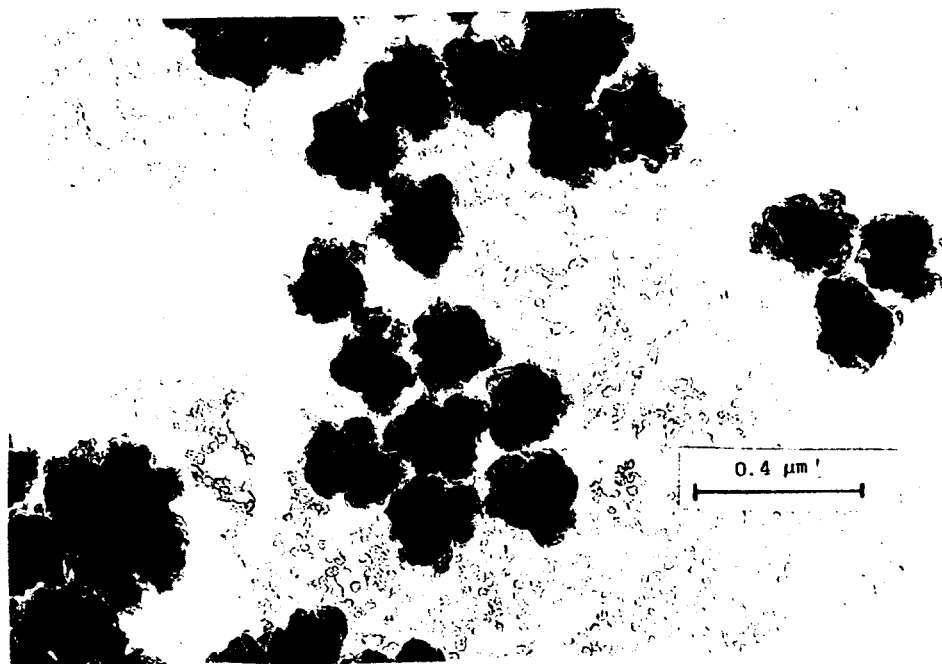
fot. 2.d Partículas de PAN, preparadas por iniciación térmica en medio acuoso, en presencia de n-PrOH.



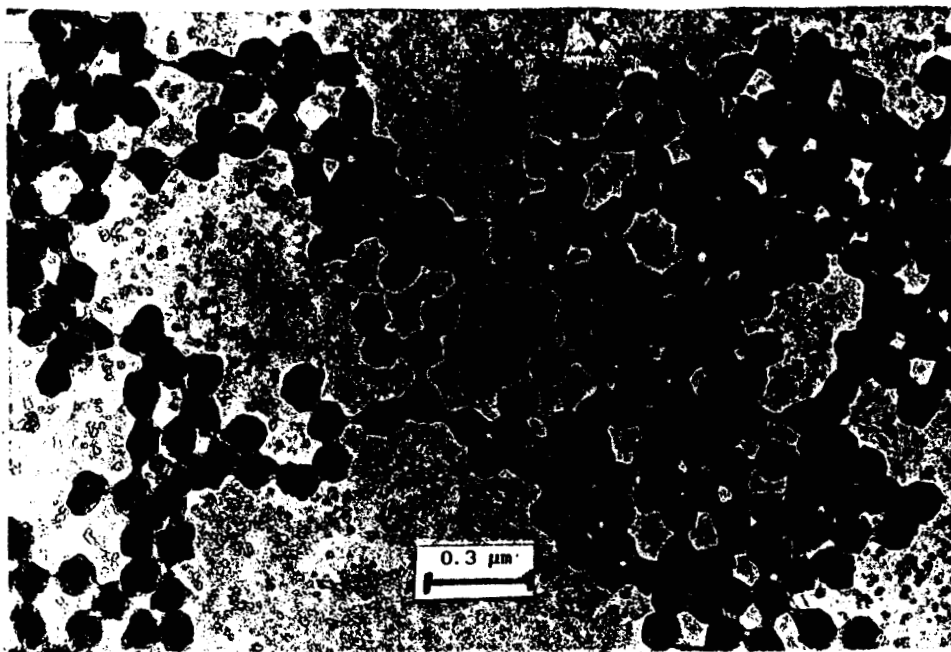
fot. 2.e Entidades muy irregulares de PAN, obtenidas por iniciación térmica en medio acuoso y en presencia de 2-PrOH.



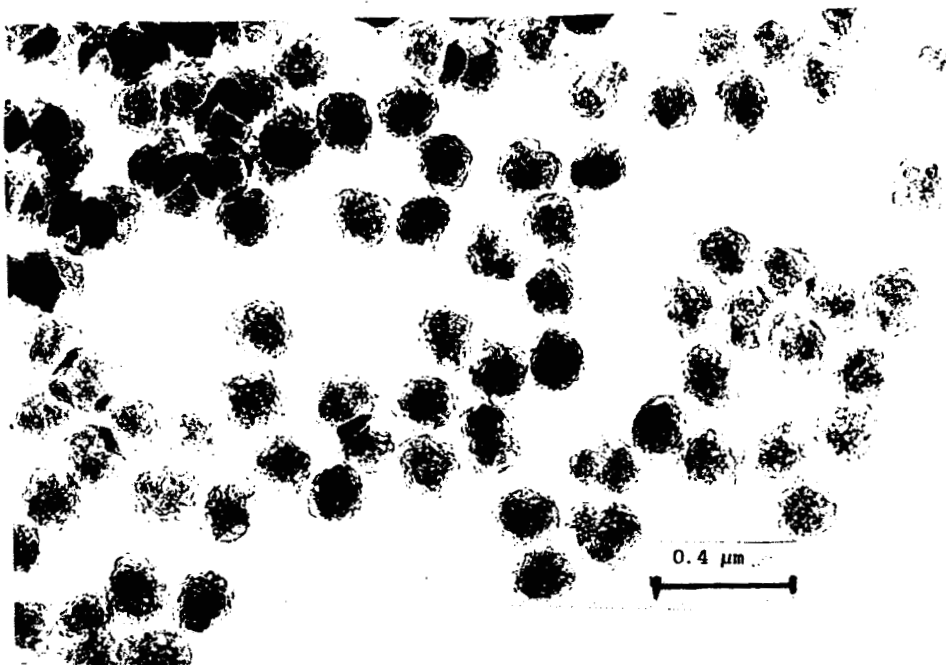
fot. 2.f Partículas de PAN, preparadas en medio acuoso por iniciación térmica y en presencia de n-BuOH.



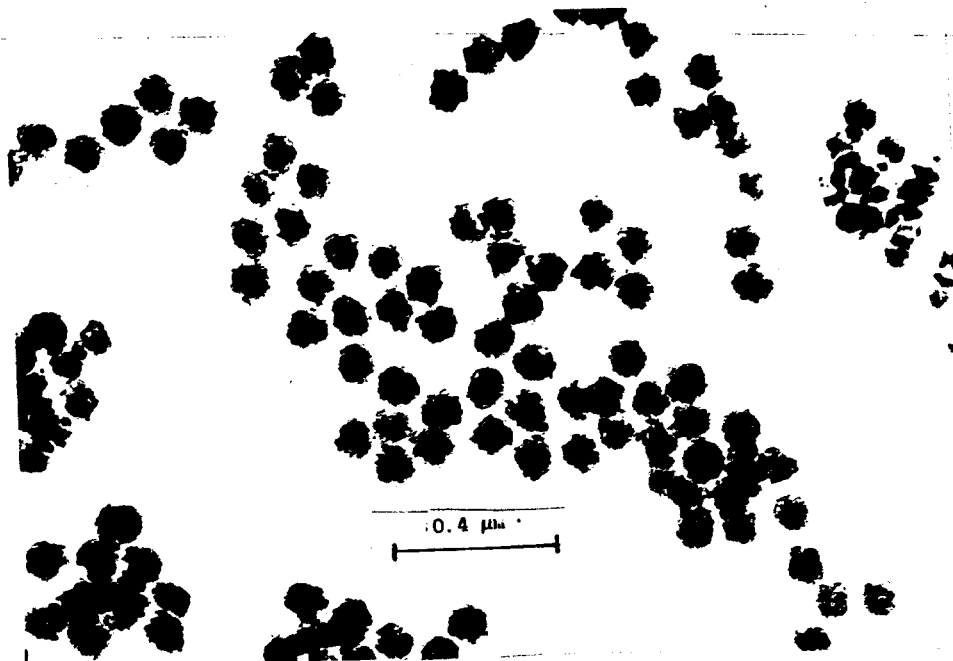
fot. 2.g Entidades irregulares de PAN, preparadas en medio acuoso, por iniciación térmica y en presencia de 2-BuOH.



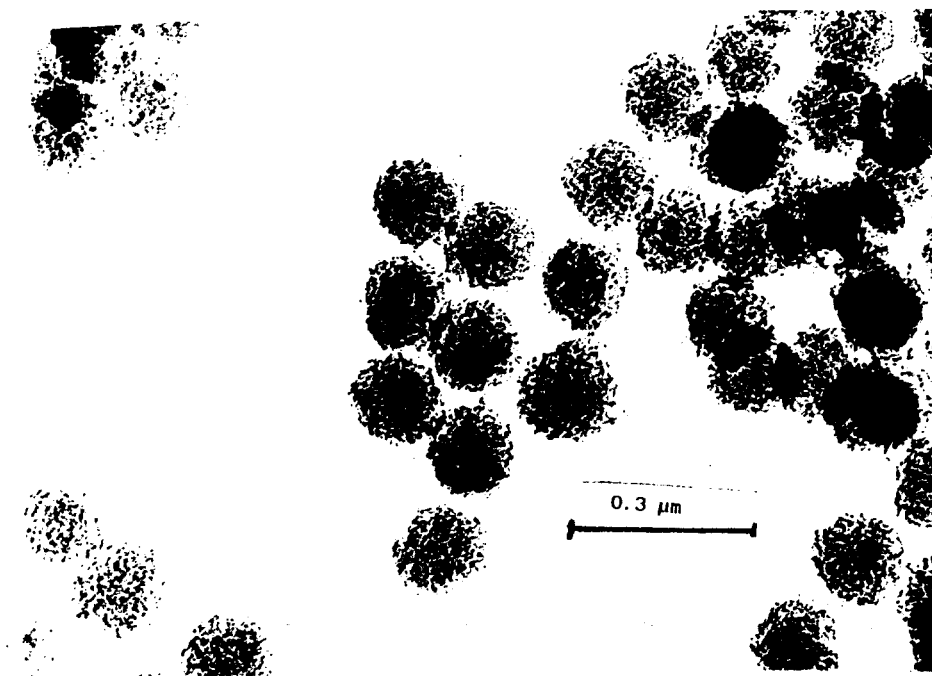
fot. 2.h Partículas de PAN, obtenidas por iniciación térmica en medio acuoso y en presencia de MeOH.



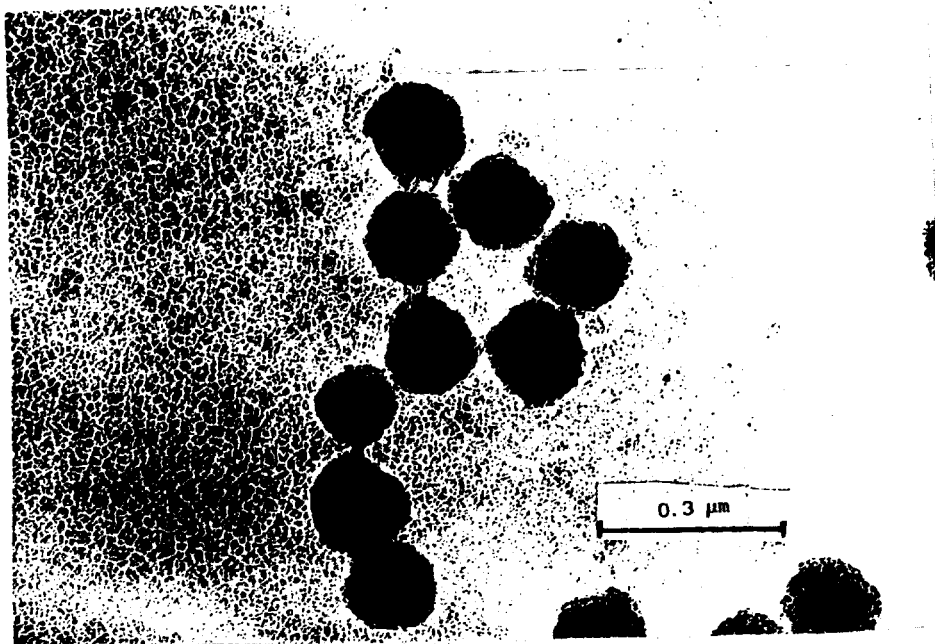
fot. 2.i Partículas de PAN, obtenidas por iniciación térmica en medio acuoso y en presencia de EtOH.



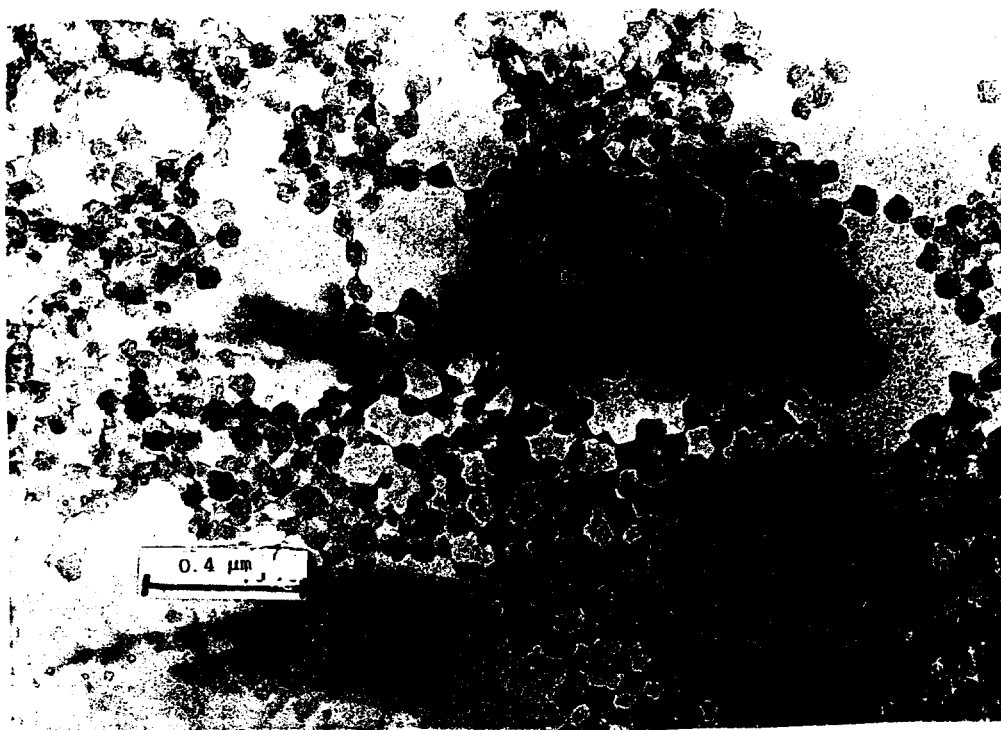
fot. 2.j Partículas de PAN, obtenidas por reducción-activación en medio acuoso.



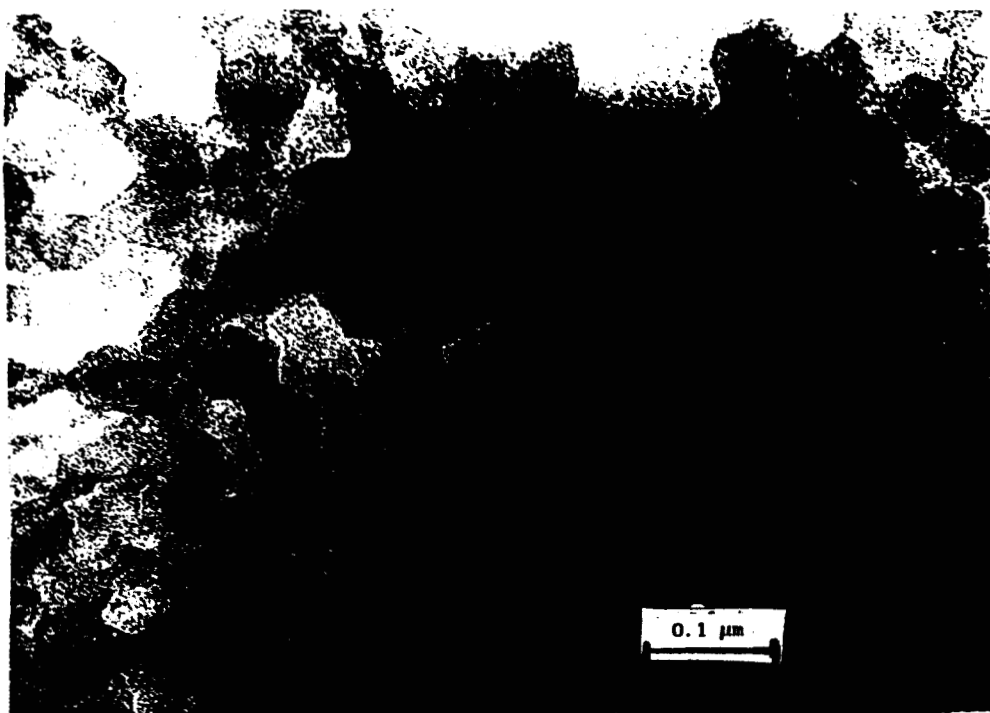
fot. 2.k Partículas de PAN, obtenidas por iniciación catalizada, en medio acuoso y en presencia de EtOH.



fot. 2.1 Partículas de PAN preparadas por iniciación catalizada en medio acuoso.



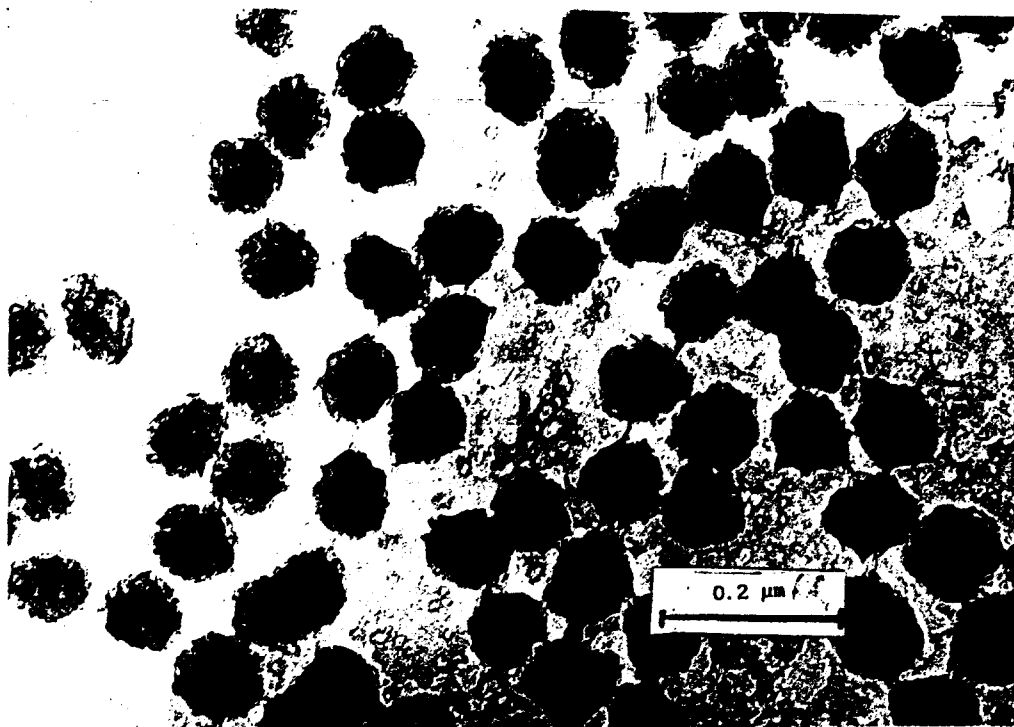
fot. 2.m Entidades de PAN, preparadas por iniciación térmica en medio acuoso y en presencia DSS.



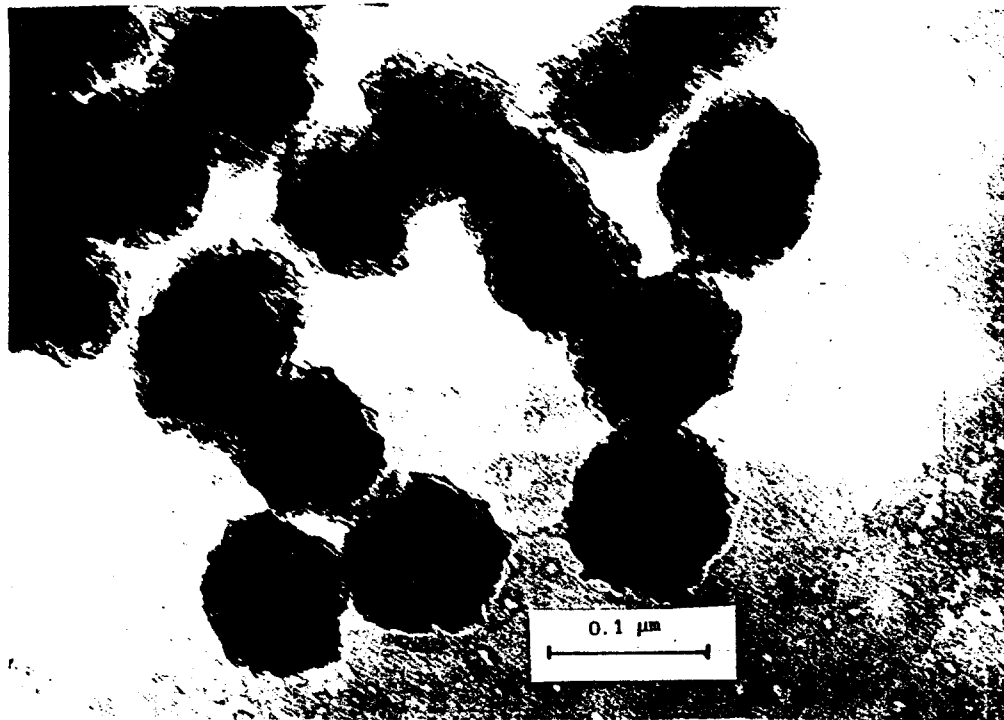
fot. 2.n Entidades de PAN preparadas por iniciación térmica activada en medio acuoso y en presencia de DSS.



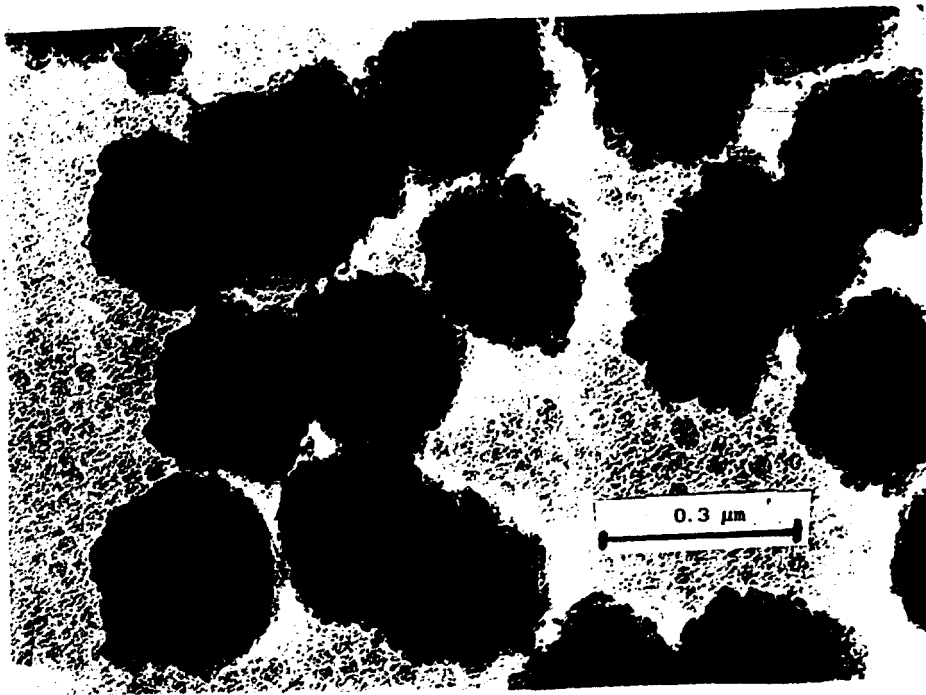
fot. 2.o Partículas de PAN, preparadas por iniciación térmica activada en medio acuoso y en presencia de DSS.



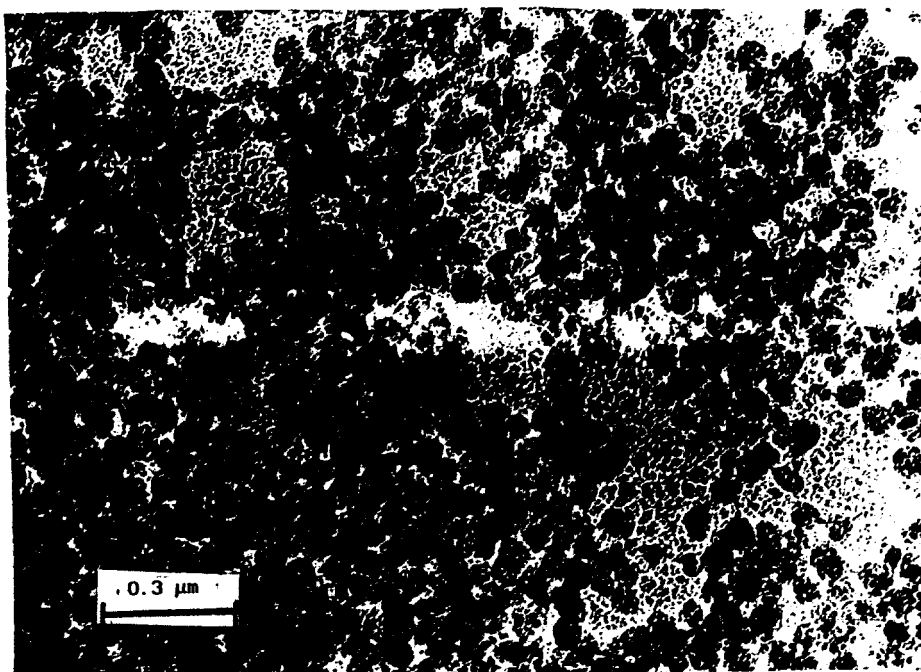
fot. 2.p Partículas de PAN, preparadas por iniciación térmica activada en medio acuoso y en presencia de DSS.



fot. 2.q Partículas de PAN, preparadas por iniciación térmica activada, en medio acuoso y en presencia de DSS.

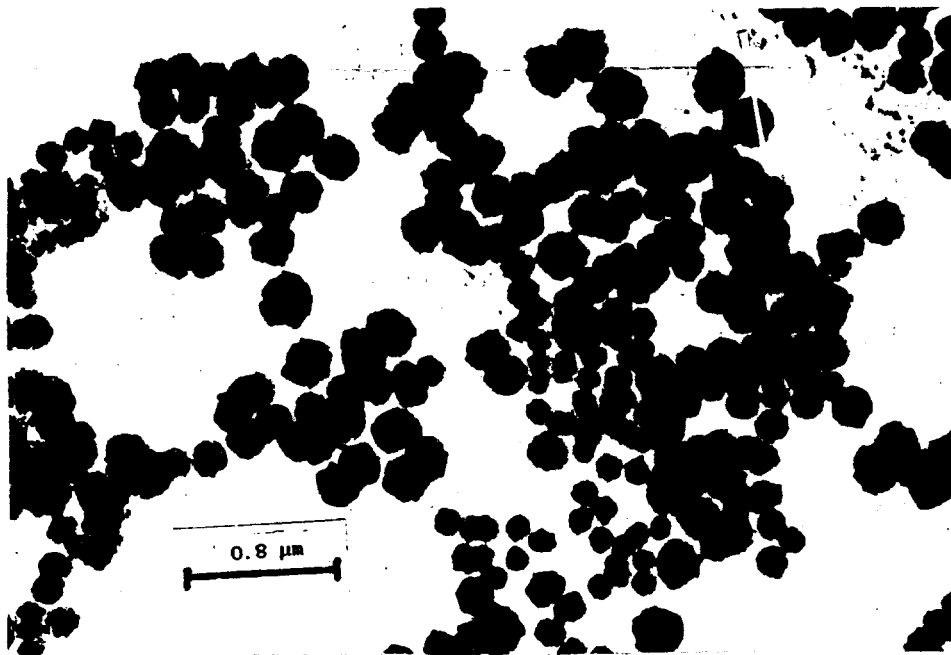


fot. 2.r Partículas de PAN, preparadas por iniciación catalizada, en medio acuoso y en presencia de Brij-30.

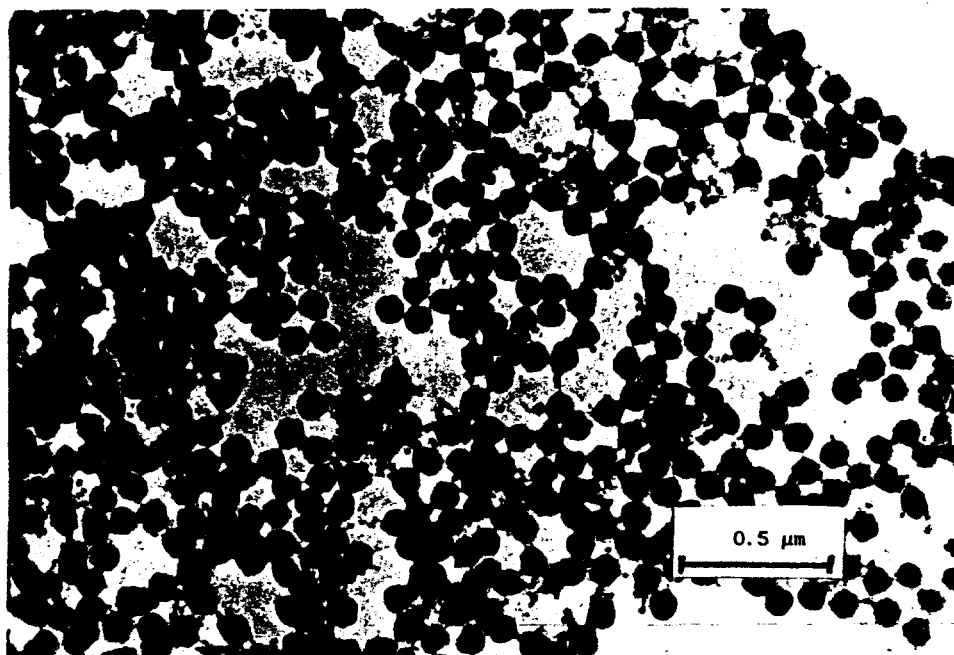


fot. 2.s Partículas de PAN, preparadas por iniciación catalizada, en medio acuoso y con mezcla de surfactantes.

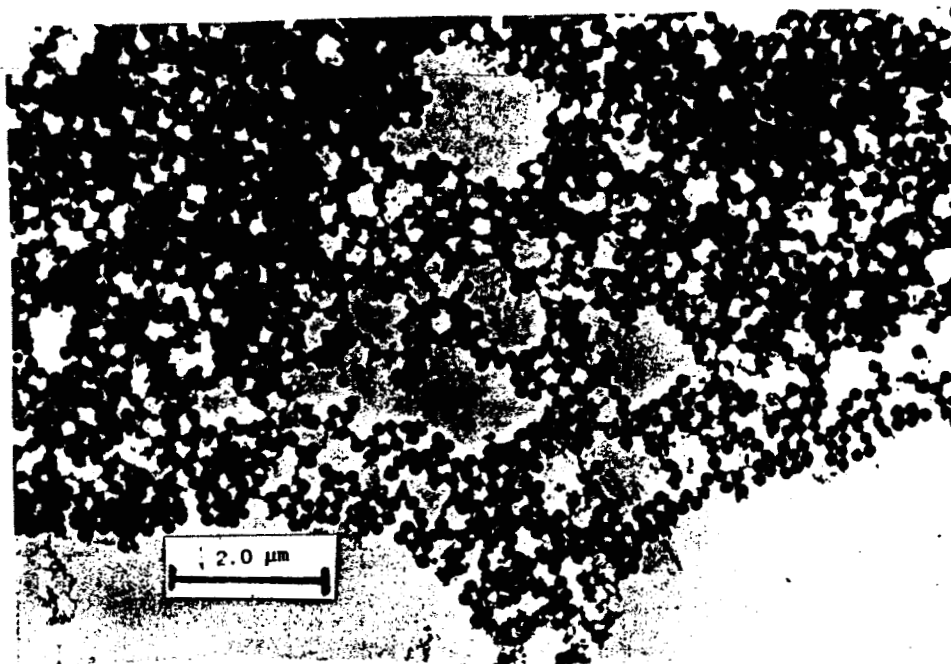
104455



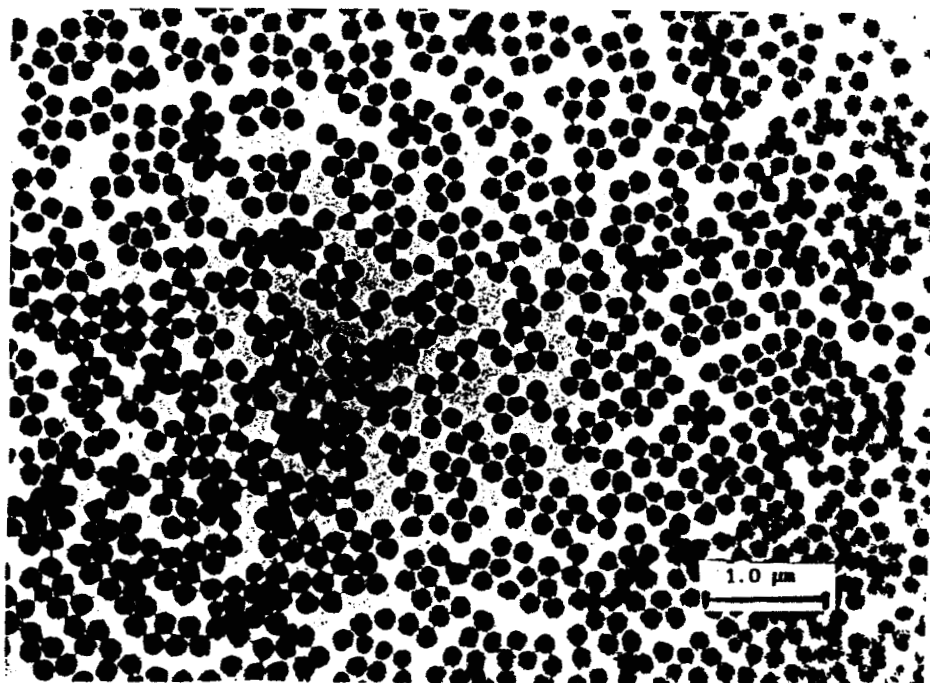
fot. 2.t Partículas polidispersas de PAN, obtenidas por polimerización siembra con iniciación catalizada, en medio acuoso.



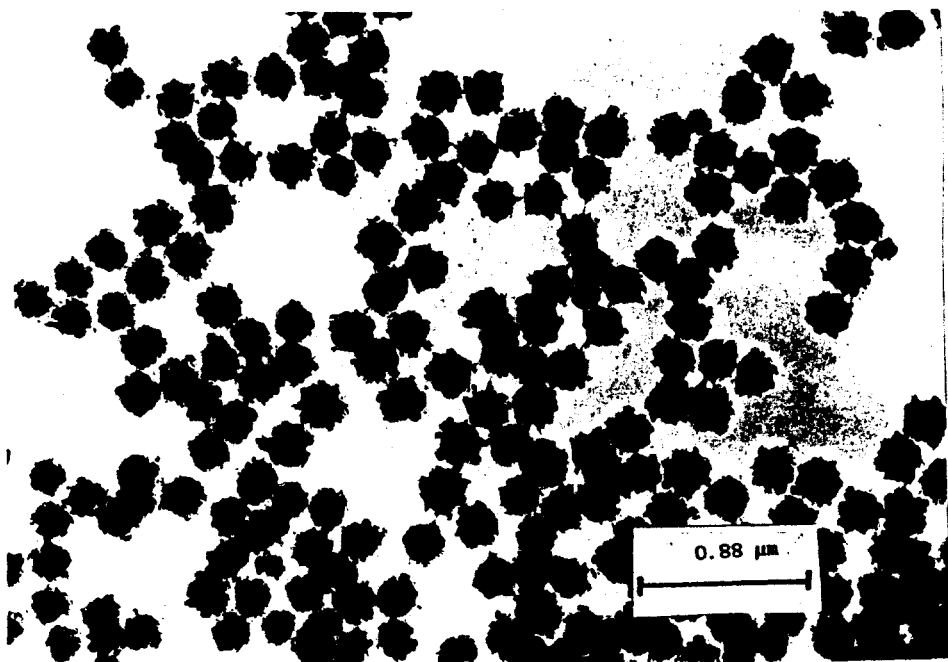
fot. 2.u Partículas de PAN, obtenidas por polimerización siembra por reducción -activación, en medio acuoso y en presencia de EtOH.



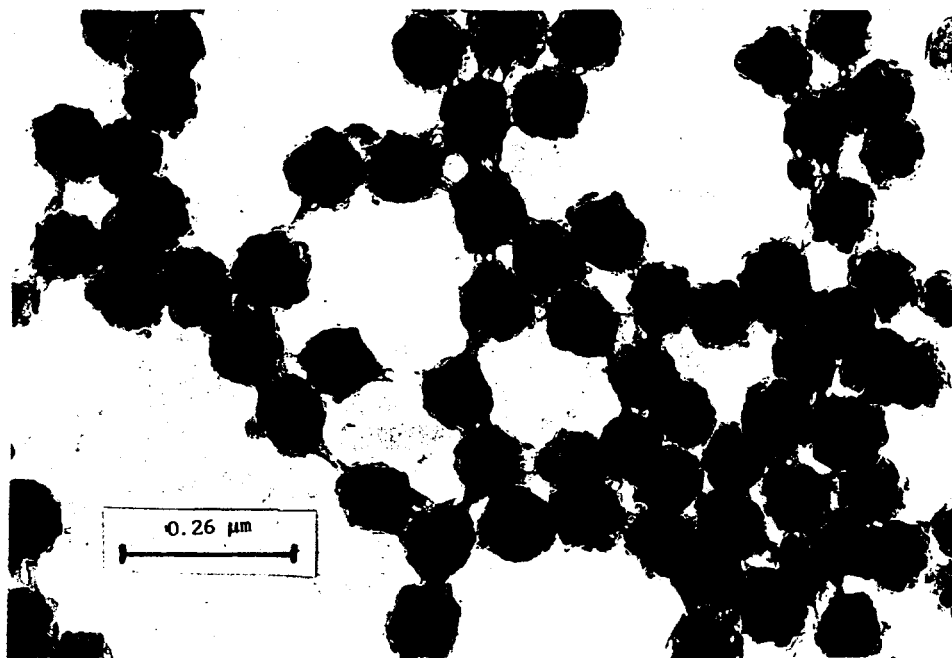
fot. 2.v Partículas de PAN, obtenidas por polimerización siembra por reducción-activación en medio acuoso y en presencia de DSS.



fot. 2.w Partículas cuasiesféricas de PAN, obtenidas en polimerización siembra por reducción-activación, en medio acuoso y con mezcla de surfactantes.



fot. 2.x Partículas de PAN, obtenidas en medio acuoso por siembra térmica, en presencia de EtOH.



fot. 2.y Partículas de PAN, obtenidas por polimerización térmica en medio acuoso.

CAPITULO III

MEDIOS POROSOS: ESTRUCTURAS Y MODELOS

3.1 Medios porosos

Los medios porosos son entidades relativamente no fluidas, que contienen en sus entrañas espacios reales o virtuales denominados huecos o capilares^{104a}, éstos pueden ser conexos o inconexos entre sí o con el medio que circunda a la estructura porosa, además de hallarse vacíos u ocupados por uno o más fluidos.

Los medios porosos se hallan en gran cantidad y variedad en la naturaleza, integrando la corteza terrestre como suelos y yacimientos petrolíferos entre otras formas, o como ciertos tejidos orgánicos como son madera, membranas, etc...; también los hay sintéticos como los materiales de construcción¹⁰⁵, los adsorbentes^{13b,106} industriales y catalizadores porosos^{13c,14} utilizados en la industria¹⁰⁷.

3.1.1 Tamaño de Poro

En la naturaleza los espacios vacíos son creados generalmente en condiciones incontroladas, esto se refleja en una forma tridimensional bastante compleja; sin embargo este espacio puede ser dividido, si bien de manera artificial, en entidades denominadas "poros"¹⁰⁸. En el caso de poros con formas geométricas sencillas (esferas y cilindros de sección circular) el tamaño del poro se toma como el radio medio de curvatura R_m , dado por la expresión¹⁰⁹:

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.1)$$

donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura (ortogonales), medidos desde un punto dado hasta la superficie del poro. Para un poro cilíndrico uno de los radios principales es infinito mientras el otro corresponde al radio de la sección recta R_p , por lo que:

$$R_m = 2R_p \quad (3.2)$$

i.e. el R_m es un valor constante que corresponde a dos veces el radio del cilindro. Para un poro esférico de radio R_s , los radios principales de curvatura toman el valor R_s , por lo que:

$$R_m = R_s \quad (3.3)$$

i.e. R_m constante y con un valor idéntico al radio de la esfera. En la realidad los poros presentan paredes con R_m variable, este escollo es abordado considerando un valor de $R_m = R$, constante y matemáticamente equivalente al R_m real, R se denomina "radio efectivo". La asignación de este radio no es trivial ya que además de considerar la forma porosa es necesario tomar en cuenta la naturaleza del fenómeno a estudiar^{104b,108}.

3.1.2 Clasificación de poros

En el contexto de la fisisorción, los poros se han clasificado según su tamaño representado por $R = R_m$ en tres grupos^{13d,110,111}:

- i) Macroporos, $R > 50\text{nm}$
- ii) Mesoporos, $2\text{nm} < R < 50\text{nm}$
- iii) Microporos, $R < 2\text{nm}$

Esta distinción separa con base en las diferentes maneras en que se lleva a cabo el llenado o vaciado de la estructura por algún fluido, ya que los mecanismos de estos eventos son en buena medida función del tamaño poroso; sin embargo es bastante arbitraria dado que estos mecanismos no solo dependen del tamaño, si no también de la forma porosa, de las características del adsorbato y del tipo de interacciones entre éste y el adsorbente¹¹¹. Para efectos de adsorción de vapores los macroporos son visualizados como superficies planas en donde este evento se presenta en capas mono y multimoleculares^{107,112}. Por su parte en los mesoporos la adsorción y evaporación dependen de la curvatura de la superficie porosa, ya que allí los fenómenos capilares toman una gran relevancia. Finalmente en los microporos, cuyos tamaños son poco mayores que el de las moléculas que componen el adsorbato¹¹³, las fuerzas de adsorción se intensifican dada la estrechez de las entidades, por lo que los microporos se llenan a presiones de vapor relativamente bajas. El mecanismo de llenado si bien no involucra la formación de un menisco líquido^{13e,111}, tampoco es reversible. En la década pasada Sing et al¹¹⁴ observaron que el llenado del microporo no es un proceso gobernado únicamente por el potencial de adsorción (llenado volumétrico)¹⁰⁷ y plantearon un mecanismo en dos etapas, retomado y refinado por Kaneko et al¹¹⁵ para explicar la presencia de puntos de inflexión a presiones relativas entre 0.002 y 0.2, en isothermas muy detalladas de nitrógeno sobre carbón activado. Kaneko et al proponen un mecanismo que toma en cuenta la distribución de tamaño de los microporos dividiéndolos en entidades de 2, 3 y 4 veces el diámetro de la molécula de adsorbato. Inicialmente las entidades de tamaño próximo a 2 veces el diámetro molecular se llenan por la formación de la monocapa en cada una de las paredes opuestas,

al incrementar la presión se crea una monocapa sobre las paredes de los microporos de tamaño próximo a 3 o 4 veces el diámetro molecular, finalmente con un nuevo incremento en la presión las moléculas de adsorbato llenan las regiones vacías mediante procesos cooperativos.

De acuerdo al tamaño de poro predominante en un medio poroso, éste se clasifica respectivamente en microporoso, mesoporoso y macroporoso.

3.2 Procesos Capilares

Los fluidos alojados en un medio están sometidos a diversos tipos de fuerzas que determinan su comportamiento: gravitatorias, cohesivas, adhesivas, sortivas, capilares, etc., donde por fuerzas capilares se entienden aquellas asociadas con la tensión interfacial aún cuando no estén realmente implicados tubos capilares¹¹⁶. Los fenómenos capilares juegan un papel predominante en el comportamiento de fluidos alojados en un medio poroso y así también son preponderantes en la determinación de las propiedades de los medios porosos cuando interaccionan con fluidos¹². Los procesos capilares se definen como aquellos en los cuales dos o más fluidos o fases compiten por la ocupación del espacio poroso, en condiciones donde las fuerzas asociadas con la tensión interfacial son dominantes¹¹⁷, ejemplos de estos procesos son imbibición, drenaje, penetración, retracción, condensación capilar, evaporación capilar y desplazamiento inmiscible¹¹⁸.

3.3 Caracterización de la estructura porosa

Las propiedades físicas y mecánicas de un material dependen en buena medida de las características de la estructura porosa, como son la distribución de tamaño de poros, la forma de los mismos y el área específica del material¹¹⁹. Estas relaciones han provisto de un gran número de métodos que permiten el análisis directo o indirecto de la estructura porosa.

3.3.1 Métodos estereológicos:

Los métodos estereológicos involucran la determinación de la geometría tridimensional y las propiedades topológicas del espacio poroso, a partir de la observación directa de secciones bidimensionales de la estructura (generalmente por microscopía electrónica)¹²⁰. Una estructura porosa representada por una imagen bidimensional, es incompleta, sin embargo los métodos estereológicos, soportados en la geometría integral y en la geometría estadística, permiten calcular de manera adecuada la porosidad, área de los poros, tamaño y distribución espacial de los mismos¹²¹.

3.3.2 Porosimetría de Mercurio:

La técnica denominada porosimetría de penetración de mercurio ha sido ampliamente utilizada para determinar diversas propiedades de la estructura porosa^{122,123}, éstas se han clasificado en dos grupos: las "picnométricas", como son la densidad real y la densidad aparente, el volumen de los poros y la porosidad; y aquéllas que describen el estado de división del sólido y las características particulares de los poros, como son la superficie específica, la distribución del tamaño de poros y la forma de los mismos¹²⁴. La técnica se basa en la gradual intrusión de mercurio en un material poroso vacío, mediante la aplicación de una presión externa, o la retracción por medio de un decremento en la presión aplicada. La relación entre la saturación de mercurio y la presión ejercida para un cierto material, contiene información abundante de la estructura porosa. No obstante ésta se encuentra en una forma bastante convolucionada. Inevitablemente, cualquier método teórico de interpretación de los valores experimentales contiene fuertes aproximaciones concernientes a la forma de los poros y la manera en que éstos se hayan interconectados. Los métodos convencionales de análisis están basados en el modelo de cilindros paralelos sin intersección alguna, propuesto por Washburn¹²⁵. Recientemente se han propuesto modelos más completos que consideran la conexión entre los diversos componentes del espacio poroso^{124,126}, no obstante la naturaleza sigue siendo compleja y demasiado perfecta para las creaciones humanas.

3.3.3 Métodos Calorimétricos:

En 1971 Dubinin et al propusieron un método para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos, a partir de la medición experimental de calores de inmersión. La idea básica de este método es que todo el calor involucrado en la inmersión de un material proviene de la formación de una monocapa del adsorbato, por lo que dados los valores de la entalpía de mojado por unidad de área, es posible estimar el área superficial^{27c}. También existen métodos íntimamente relacionados con mediciones calorimétricas, basados en cambios de fase de fluidos contenidos en medios porosos^{127,128}. Los métodos de interpretación de datos calorimétricos se mejoran frecuentemente, sin embargo muchos de sus resultados son cuestionables¹¹.

3.3.4 Métodos de Adsorción:

Cuando una superficie interacciona con un vapor, una cierta cantidad de éste se adsorbe en ella. En materiales con una gran área superficial, este fenómeno puede ser sustancial. La gráfica de cantidad adsorbida en función de

la presión relativa del vapor a una temperatura constante (isoterma de adsorción) es la forma de presentación de resultados más usual. Métodos basados en medidas de adsorción y condensación capilar de gases y vapores, han sido y continúan siendo utilizados ampliamente para caracterizar estructuras porosas mediante la estimación de parámetros tales como el área específica y la distribución de tamaño de poro^{119,129}; sin embargo a pesar de su uso, la interpretación de los valores experimentales no es del todo clara. Por ejemplo en la determinación de la superficie específica por métodos de adsorción, se asume que el área cubierta por una molécula de adsorbato tiene el mismo valor que la obtenida en una superficie plana, Mayagoitia¹³⁰ puso en evidencia el error geométrico que está aproximación involucra y propuso coeficientes de corrección dependientes de la forma porosa. En la actualidad diversos investigadores tratan de desconvolucionar la información contenida en las isotermas de adsorción mediante variados tratamientos no determinísticos¹³¹ como el modelo de la doble distribución¹³² y la teoría de percolación^{133,134} entre otros.

3.4 Capilaridad y potencial de adsorción.

Durante el llenado de un material mesoporoso real, se originan diversos mecanismos de adsorción y condensación capilar conforme la presión relativa del vapor en contacto con el sustrato aumenta desde cero hasta la unidad. A bajas presiones se observa el desarrollo de una monocapa y el llenado de microporos^{113,114,115}. Conforme la presión relativa aumenta, ocurre la adsorción multimolecular¹³⁵ simultáneamente al proceso de condensación capilar, en el cual un poro se llena totalmente con condensado a una presión menor a la presión de saturación del adsorbato puro. La geometría y el tamaño de los poros determinan la presión a la cual tendrá lugar la condensación capilar en cada una de las entidades. El equilibrio en sistemas capilares está determinado por las condiciones siguientes:

1) Ecuación de Laplace

La ecuación de Laplace¹³⁶ establece la condición de equilibrio mecánico en una interfase. La caída de presión (ΔP) a través de una interfase líquido/vapor (l/v), se encuentra relacionada con la curvatura (C^{lv}) de ésta y con la tensión interfacial (σ^{lv}), de la manera siguiente:

$$\Delta P = \sigma^{lv} C^{lv} \quad (3.4)$$

en donde ...

$$C^{ls} = 2/R_m \quad (3.5)$$

ii) Ecuación de Gauss

Relaciona los cambios en las áreas de las interfases l/s (dA^{ls}) y líquido/sólido (dA^{sl}), con el cambio de volumen del líquido (dV^l) y la curvatura de la interfase l/s ¹³⁷:

$$C^{ls} dV^l = dA^{ls} - dA^{sl} \cos\theta \quad (3.6)$$

a partir de esta ecuación se define el área efectiva (A^{eff}), como¹³⁸:

$$A^{eff} = A^{ls} - A^{sl} \cos\theta \quad (3.7)$$

donde θ es el ángulo de contacto medido en la línea de contacto sls ^{139,140}.

iii) Ecuación de Young

Relaciona las tensiones de las interfases ls , ss y sl con el ángulo de contacto medido a través del líquido¹⁴¹:

$$\sigma^{ss} - \sigma^{sl} = \sigma^{ls} \cos\theta \quad (3.8)$$

iv) Ecuación de Kelvin

Establece el equilibrio difusional entre una fase líquida y otra vapor, sometida ésta a la presión P^s y separadas por un menisco con curvatura C^{ls} ¹⁴²:

$$RT \ln (P^s/P^o) = \sigma^{ls} \bar{V}^l C^{ls} + \bar{V}^l (P^s - P^o) \quad (3.9)$$

donde P^o es la presión de saturación del vapor, $\bar{V}^l$ el volumen molar del líquido, T la temperatura y R es el producto de la constante de Boltzman y el número de Avogadro.

En un sistema capilar existe una superficie sólida recubierta con una capa líquida, la que a su vez está en contacto con un vapor de la misma sustancia. El potencial de adsorción, que es originado principalmente por las fuerzas atractivas entre el sólido y las moléculas del fluido, se define como:

$$\Phi = -k \int \frac{dV}{r^6} \quad (3.10)$$

en donde dV es un elemento diferencial de volumen perteneciente al sólido (el subíndice Δ de integral indica que la operación se realiza exclusivamente sobre la región sólida), r es la distancia entre una molécula en Δ y otra en alguna de las fases fluidas (l), y k está dada por:

$$k = \left(\frac{C_{l\Delta}}{\bar{V}^{\Delta}} - \frac{C_{ll}}{\bar{V}^l} \right) N \quad (3.11)$$

$C_{l\Delta}$ y C_{ll} son respectivamente las constantes de London para la interacción entre una molécula del fluido y una del sólido y entre dos moléculas del fluido, $\bar{V}^l$ es el volumen molar del líquido y N es la constante de Avogadro.

Adicionando el potencial adsorptivo a la ecuación de Kelvin (3.9), y como de costumbre despreciando el segundo término del lado derecho de esta ecuación bajo el argumento de que la curvatura en sistemas capilares es grande (obsérvese sin embargo que ésta aproximación no es del todo justificable ya que a presiones relativamente bajas se presentan errores de hasta el 10% del valor estimado, además el mismo argumento podría ser empleado para eliminar el término del lado izquierdo de la ecuación 3.9 en lugar del desechado anteriormente):

$$RT \ln(P^{\Delta}/P^{\circ}) = \sigma^{lv} \bar{V}^l C^{lv} + \phi \quad (3.12)$$

3.4.1 Adsorción en un poro esférico

Mayagoitia y Kornhauser¹⁴³ calcularon el potencial adsorptivo dentro de una cavidad esférica de radio R :

$$\phi = - \frac{4}{3} \frac{\pi k R^3}{t^3(2R-t)} \quad (3.13)$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida. Debido a la simetría del sistema, la interfase l/v también posee forma esférica con $C^{lv} = -2/(R-t)$, con lo cual la ecuación 3.10 toma la forma:

$$RT \ln(P^{\Delta}/P^{\circ}) = \sigma^{lv} \bar{V}^l (-2/(R-t)) - \frac{4}{3} \frac{k R^3}{t^3(2R-t)^3} \quad (3.14)$$

La figura 3.1a muestra la isoterma de adsorción (t vs P^{Δ}/P°) para una cavidad esférica de $R = 100 \text{ \AA}$, utilizando nitrógeno como adsorbato a 77.35 K, $k = 2.724 \cdot 10^{-25} \text{ Jm}^3$. La curva es discontinua en $(P^{\Delta}/P^{\circ}) = 0.635$, valor crítico en el cual ocurre el llenado total del poro por condensación capilar. Si se

utiliza la ecuación de Kelvin íntegra se obtiene un valor crítico $(P^u/P^o) = 0.799$, i.e. con la aproximación se ha introducido un error aproximado del 20% en la estimación de presión crítica.

3.4.2 Adsorción sobre glóbulos esféricos

El potencial de adsorción está dado por la expresión¹⁴⁴:

$$\Phi = - \frac{4}{3} \frac{k R^3}{t^3 (2R+t)^3} \quad (3.15)$$

La figura 3.1b muestra la isoterma de adsorción para nitrógeno a 77.35 K sobre un glóbulo de 100 Å de radio. La isoterma se obtiene a partir de la ecuación 3.10, tomando la curvatura $C^{lu} = 2/(R+t)$. Obsérvese que la adsorción en glóbulos esféricos es menos intensa que en cavidades esféricas de igual tamaño.

3.4.3 Adsorción en una cavidad cilíndrica de sección circular

El potencial de adsorción está dado por¹⁴⁵:

$$\Phi = - \frac{\pi^2 k}{4} (R(1-(\rho/R)^2))^{-3} \left(1 + \frac{3}{4}(\rho/R)^2 - \frac{3}{64}(\rho/R)^4 + \frac{1}{256}(\rho/R)^6 - \dots \right) \quad (3.16)$$

donde ρ es $R-t$. La isoterma de adsorción para nitrógeno a 77.35 K en una cavidad cilíndrica de $R = 100$ Å es calculada a partir de la ecuación 3.10 con la curvatura $C^{lu} = -1/(R-t)$ y se muestra en la figura 3.2a. Se aprecia la existencia de un valor crítico $(P^u/P^o) = 0.79$, en el cual la cavidad se llena irreversiblemente.

3.4.4 Adsorción sobre un cilindro de sección circular

En este caso el potencial de adsorción está dado por la ecuación¹⁴⁵:

$$\Phi = - \frac{9}{24} \pi^2 k R^2 (R+t)^{-5} \left(1 - \left(\frac{R}{R+t} \right)^2 \right)^{-3} \left(1 - \frac{1}{8} \left(\frac{R}{R+t} \right)^2 + \frac{1}{192} \left(\frac{R}{R+t} \right)^4 + \frac{1}{1024} \left(\frac{R}{R+t} \right)^6 + \dots \right) \quad (3.17)$$

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77.35 K se muestra en la figura 3.2b, la interfase toma una forma cilíndrica con curvatura $C^{lu} = 1/(R+t)$. Además se observa que la adsorción sobre una superficie convexa es menos intensa que sobre una cóncava.

3.4.5 Adsorción sobre dos cilindros en contacto longitudinal

El adsorbente consiste de dos cilindros infinitamente largos e idénticos en contacto longitudinal. La capa adsorbida se desarrolla sobre la parte externa de estos cilindros. El potencial de adsorción se expresa como¹⁴⁴:

$$\Phi = \Phi_1(\rho_1) + \Phi(\rho_2) \quad (3.18)$$

el significado de ρ_1 , ρ_2 y γ se ilustra en la figura 3.3a, en este caso la ecuación 3.10 adquiere la forma:

$$RT \ln(P^u/P^o) = \frac{\sigma^{ls} \bar{V}^l (\rho_1^2 + 2(\rho_1)^2 - \rho\rho'')}{(\rho_1^2 + (\rho_1)^2)^{-3/2}} \quad (3.19)$$

donde $\rho_1 = d\rho_1/d\gamma$ y $\rho'' = d^2\rho/d\gamma^2$, haciendo la sustitución:

$$u = \sigma^{ls} \bar{V}^l (\rho_1^2 + (\rho_1)^2)^{-1/2} \quad (3.20)$$

la ecuación 3.17 se transforma en:

$$\frac{d(u\rho_1^2)}{d\rho_1} = \rho_1(RT \ln(P^u/P^o) - \Phi) \quad (3.21)$$

esta ecuación es resuelta por iteraciones sucesivas, tomando en consideración ciertas condiciones en el plano que contiene la sección recta de los dos cilindros:

- en $\gamma = \gamma_0$, $\rho_0 = R \sec\gamma_0$, $\rho' = -R \operatorname{cosec}\gamma_0$ y $u = \sigma^{ls} \bar{V}^l \sin 2\gamma_0/2R$
- en $\gamma = \pi$, $\rho' = 0$, $\rho = \rho_\pi$ y $u = \sigma^{ls} \bar{V}^l/\rho$

La figura 3.3b muestra (en sección transversal) la forma en que evoluciona la interfase en función de la presión relativa del nitrógeno a 77.35 K, para dos cilindros de radio $R = 100 \text{ \AA}$.

3.5 Modelos estocásticos de la estructura porosa

Debido a la complejidad de las estructuras porosas reales, las formas más adecuadas para su descripción son los modelos estocásticos. Recientemente el concepto de fractal acuñado por Mandelbrot¹⁴⁶ a tomado un considerable interés teórico y práctico. Algunos neologismos de esta teoría son: *Fractal*, adjetivo en esencia intuitivo, que indica una forma extremadamente irregular y además (eventualmente) interrumpida o fragmentada, independientemente de la escala de observación. *Dimension Fractal*, número utilizado para cuantificar el grado de

irregularidad y fragmentación. La dimensión fractal no es necesariamente un entero. *Objeto Fractal*, objeto natural, el cual es razonable y útil representar como un fractal. Diversos investigadores han hecho evidente la naturaleza fractal de ciertas estructuras porosas^{147,148}, por ejemplo Katz y Thompson¹⁴⁹ utilizaron microscopía electrónica de barrido para observar el espacio poroso de distintos tipos de arena, encontraron objetos fractales cuyas dimensiones variaban entre 2.57 y 2.87. Por su Jullien et al^{150,151} han caracterizado la estructura de agregados coloidales, por medio de propiedades físicas relacionadas con la dimensión fractal de los mismos.

Percolación es un proceso azaroso que se describe como un flujo determinístico en un medio aleatorio¹⁵². Se ha propuesto que la penetración de fluidos en materiales porosos constituye una aplicación apropiada de los procesos de percolación¹⁵³. El espacio poroso es considerado como un medio aleatorio compuesto por canales estrechos, algunos de los cuales permiten el flujo, otros no, de acuerdo a las características físicas del sistema. Esta analogía entre la percolación y la penetración de un fluido en materiales porosos ha sido utilizada por diversos autores para la descripción de fenómenos capilares en dichos materiales.^{133,134,154,155}

3.5.1 El modelo de la doble distribución

La red porosa se ha descrito estadísticamente^{112,156,157} en función de dos tipos de entidades constituyentes¹⁵⁸: los sitios (antros, cavidades) y los enlaces (pasajes, ventanas), estas entidades se idealizan respectivamente como esferas huecas de radio R_s y como cilindros huecos de radio R_b . La red porosa se visualiza como una estructura alternada de esferas y cilindros.

Sean $F_s(R)$ y $F_b(R)$ las funciones de distribución normalizadas y continuas de tamaños de sitios y enlaces en número de elementos, respectivamente. Las probabilidades de encontrar un sitio o un enlace de tamaño R o menor son respectivamente:

$$S(R) = \int_0^R F_s(R) dR \quad (3.22)$$

$$B(R) = \int_0^R F_b(R) dR \quad (3.23)$$

Para efectos de construcción de la red, se enuncia el PRINCIPIO DE CONSTRUCCION: el tamaño de todo enlace debe ser menor o a lo más igual al tamaño de cualquiera de los dos sitios que lo delimitan, e inversamente, el

tamaño de todo sitio es mayor o al menos igual al tamaño de cualquiera de sus C enlaces. C es la conectividad, o número de enlaces que confluyen en un sitio. En las estructuras irregulares C varía a lo largo de la red. Por el momento y por simplicidad C se considerará constante.

Una primera consecuencia del principio de construcción es la posición relativa que deben guardar las distribuciones de tamaños de sitios y enlaces. Los sitios, desde los más pequeños hasta los de tamaño R , deben contar con una cantidad adecuada de enlaces para conectarse, este hecho se expresa matemáticamente por la PRIMERA LEY de autoconsistencia:

$$B(R) \geq S(R) \text{ para toda } R \quad (3.24)$$

Sin embargo en el caso de un cierto traslape entre las distribuciones, aún cuando la primera ley sea observada, es posible cometer el error de asignar un enlace de tamaño R_B a un sitio de tamaño R_S en donde $R_B > R_S$. Para evitar esta inconsistencia se requiere una SEGUNDA LEY, la cual es expresada en términos de la densidad de la probabilidad conjunta de encontrar un sitio de tamaño R_S y uno muy particular de sus enlaces de tamaño R_B :

$$\rho(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad (3.25)$$

Donde se ha introducido la función de interacción de tamaños de elementos vecinos, $\phi(R_S, R_B)$. Si esta función es igual a 1 para todos los valores de R_S y R_B , los eventos de encontrar un sitio de tamaño R_S y un enlace de tamaño R_B son totalmente independientes, por lo que la red es construida al azar. ϕ diferente de 1 significa que estos eventos están correlacionados y finalmente ϕ es nulo para $R_B > R_S$.

El proceso de construcción de la red es el siguiente¹⁵⁹: se toman los sitios más pequeños y se les conectan sus C medios enlaces al azar, pero con la restricción de ser menores que los sitios. Así se procede con tamaños de sitios cada vez mayores, hasta asignar todos los enlaces a todos los sitios. De lo cual resulta la siguiente expresión^{108,118}:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left[- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{S(S)}{B(S) - S} dS \right]}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (3.26)$$

El proceso de conexión inverso produce una función de correlación

totalmente equivalente:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left[- \int \frac{S(R_S)_{dB}}{B - S} \right]}{B(R_B) - S(R_B)} \quad (3.27)$$

Las ecuaciones 3.26 y 3.27 proporcionan expresiones integrodiferenciales de ϕ , la evaluación de estas expresiones presenta una fuerte influencia de la forma de las funciones de distribución de tamaños de enlaces y sitios. En el caso de funciones de distribución "reales", se presentan serias dificultades para su evaluación, resultando analíticamente inintegrables. Este comportamiento es análogo al mostrado por funciones "reales" de distribución de energía potencial intermolecular, como el potencial de Lennard-Jones. Para evitar esta dificultad y obtener una mayor cantidad de conocimiento cualitativo sobre el sistema, se han utilizado funciones de distribución de energía potencial idealizadas, como el potencial de pozo cuadrado y el modelo de Sutherland entre otros¹⁶⁰. Traduciendo estas ideas a las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces, se proponen como funciones idealizadas de distribución de tamaños a la función de distribución uniforme por su analogía con el potencial de pozo cuadrado, y una función de distribución atenuada por su relación con el modelo de Sutherland. Dado lo anterior, se evalúan las expresiones de la ϕ , para estas funciones.

1) Función de distribución uniforme

La función de distribución uniforme de tamaño de sitios y enlaces se expresa respectivamente (fig. 3.4) como:

$$F_S \begin{cases} 0 & R < s_1 \\ \frac{1}{s_2 - s_1} & s_2 > R > s_1 \\ 0 & s_2 < R \end{cases} \quad (3.28)$$

$$F_B \begin{cases} 0 & R < b_1 \\ \frac{1}{b_2 - b_1} & b_2 > R > b_1 \\ 0 & b_2 < R \end{cases} \quad (3.29)$$

Las ecuaciones 3.22 y 3.23 adquieren la forma:

$$S(R) \begin{cases} 0 \\ \frac{R-s_1}{s_2-s_1} \\ 1 \end{cases} \quad \begin{cases} R < s_1 \\ s_2 > R > s_1 \\ s_2 < R \end{cases} \quad (3.30)$$

$$B(R) \begin{cases} 0 \\ \frac{R-b_1}{b_2-b_1} \\ 1 \end{cases} \quad \begin{cases} R < b_1 \\ b_2 > R > b_1 \\ b_2 < R \end{cases} \quad (3.31)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.30 y 3.31 en la ecuación 3.24, la primera ley se reduce a dos condiciones necesarias y suficientes:

$$s_1 \geq b_1 \quad y \quad s_2 \geq b_2 \quad (3.32)$$

Para una expresión abreviada de la ϕ , obtenida a partir de la segunda ley, se definen las funciones siguientes:

$$\alpha = \frac{s_2 - s_1}{b_2 - b_1} - 1 \quad (3.33)$$

$$\beta = s_1 - b_1 [\alpha + 1] \quad (3.34)$$

$$\phi(R) = \alpha R + \beta \quad (3.35)$$

$$f[\phi(X), \phi(Y)] = \left[\frac{\phi(Y)}{\phi(X)} \right]^{1/\alpha} \quad (3.36)$$

Con base en estas definiciones la ecuación 3.26 toma la forma:

$$\phi(R_s, R_b) = \frac{f[\phi(X), \phi(Y)]}{F_s \phi(R_s)} * \frac{s_2 - a}{s_2 - b_2} \quad (3.37)$$

Donde la variable a aparece a causa de que la ϕ presenta un comportamiento de función de escalera, por lo que se le integra por zonas¹⁶¹. Las zonas de integración son mostradas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Zonas de integración para funciones de distribución uniforme

Zona	X	Y	a	R _s	R _B
1	R _s	s ₁	b ₂	≤ b ₂	≤ s ₁
2	b ₂	s ₁	R _s	> b ₂	≤ s ₁
3	R _s	R _B	b ₂	≤ b ₂	> s ₁
4	b ₂	R _B	R _s	> b ₂	> s ₁

ii) Función de distribución atenuada

Las funciones de distribución de tamaño de sitios y enlaces, dadas por la función de distribución atenuada son (fig. 3.5):

$$F_s \begin{cases} 0 & R < s_1 \\ [x_s - 1] s_1^{[x_s - 1]} R^{-[x_s]} & R \geq s_1 \end{cases} \quad (3.38)$$

$$F_B \begin{cases} 0 & R < b_1 \\ [x_B - 1] s_1^{[x_B - 1]} R^{-[x_B]} & R \geq b_1 \end{cases} \quad (3.39)$$

Las ecuaciones 3.22 y 3.23 toman la forma:

$$S(R) \begin{cases} 0 & R < s_1 \\ 1 - [s_1 / R]^{[x_s - 1]} & R \geq s_1 \end{cases} \quad (3.40)$$

$$B(R) \begin{cases} 0 & R < b_1 \\ 1 - [b_1 / R]^{[x_B - 1]} & R \geq b_1 \end{cases} \quad (3.41)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.40 y 3.41 en la ecuación 3.6, la primera ley se reduce a dos condiciones necesarias y suficientes:

$$s_1 \geq b_1 \quad \text{y} \quad x_B \geq x_s \quad (3.42)$$

Para la evaluación de la ϕ se presentan dos situaciones:

a) $s_1 = b_1$ y $x_B \geq x_s$; para estas condiciones la ϕ es una función continua dada por la expresión:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\left[\frac{s_1 [x_B] R [x_B - x_S] - s_1 [x_S]}{s_1 [x_S] R_B [x_B - x_S] - s_1 [x_S]} \right]^{-\left[\frac{x_S - 1}{x_B - x_S} \right]}}{\left[\frac{s_1}{R_S} \right]^{-[x_S - 1]} - \left[\frac{s_1}{R_B} \right]^{-[x_B - 1]}} \quad (3.43)$$

b) $s_1 \geq b_1$ y $x_B = x_S = x$; con estas condiciones, la ϕ se comporta como una función de escalera, por lo que es integrada a intervalos. La tabla muestra las dos distintas zonas de integración.

Tabla 3.2 Zonas de integración para funciones de distribución atenuada

Zona	X	Y	R_S	R_B
1	R_S	s_1	$\geq s_1$	$\leq s_1$
2	R_S	R_B	$\geq s_1$	$\geq s_1$

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\left[\frac{X}{Y} \right]^{-\left[\frac{[x - 1] s [x - 1]}{s [x - 1] - b [x - 1]} \right]}}{\left[\frac{s}{X^1} \right]^{[x - 1]} - \left[\frac{b}{X^1} \right]^{[x - 1]}} \quad (3.44)$$

3.5.1.1 Clasificación de estructuras porosas¹⁶².

Las redes porosas se han clasificado con base en la posición relativa de las curvas de distribución de tamaños de sitios y enlaces, sin importar la función de distribución empleada. En esta clasificación se han considerado cinco tipos de redes, esquematizadas en la fig 3.6. Las primeras tres estructuras no presentan traslape alguno, Tipo I, el radio del enlace más grande (bb) es menor que la mitad del radio del sitio más pequeño (ss). Tipo III, el radio del enlace más pequeño (sb) es mayor que la mitad del radio del sitio más grande (bs). Tipo II, es un caso intermedio de los dos anteriores. Tipo IV, distribuciones con un traslape parcial. Tipo V, distribuciones totalmente traslapadas.

La relación entre $S(R)$ y $B(R)$ juega un papel relevante en la evaluación de la ϕ . En la figura 3.7 se representa la relación que guardan $S(R)$ y $B(R)$ en

los diferentes tipos de estructuras porosas. El tipo IV es el que con mayor frecuencia se presenta en la naturaleza. Para este tipo se propone una relación entre $S(R)$ y $B(R)$, dejando indefinida la función de distribución de tamaños, tanto de sitios como de enlaces. El tipo V por un lado, y los tipos I, II y III por el otro, se presentan como casos extremos.

$$S(R) = B(R)^n \quad \begin{array}{l} n \rightarrow \infty, \text{Traslape} \rightarrow 0 \\ n \rightarrow 1, \text{Traslape} \rightarrow 1 \end{array} \quad (3.45)$$

Donde n solamente representa una relación abstracta entre $S(R)$ y $B(R)$. Mason¹⁶³ ha desarrollado un modelo matemático para la descripción de redes porosas, con el cual ha reproducido varias de las características experimentales de los medios porosos y concluido que el proceso de adsorción es determinado por la distribución de tamaños del medio poroso, mientras el proceso de desorción es controlado por la conectividad de la red. En su tratamiento presenta una relación equivalente a la ecuación 3.45, interpretando a n como la conectividad, lo cual no está suficientemente justificado¹⁶⁴.

La ecuación 3.45 en términos de la primera ley se reduce a:

$$n \geq 1 \quad (3.46)$$

Al resolver la ecuación 3.26 se obtiene:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\left[\frac{[B(R_B)]^{1-n} - 1}{[B(R_S)]^{1-n} - 1} \right]^{\frac{1}{1-n}}}{[B(R_B)] - [B(R_S)]^n} \quad (4.47)$$

3.5.1.2 Redes de conectividad variable

Los medios porosos reales están estructurados de una forma muy compleja, y la conectividad o número de enlaces que delimitan cada sitio difiere de sitio a sitio. Este efecto se introduce en la manera siguiente:

Todo enlace delimita dos sitios, en tanto que un sitio de especie i , posee C_i enlaces. Existe una fracción $X_i(R)$ de sitios de tamaño R , que pertenecen a la especie i . X_i corresponde a una distribución discreta, por ejemplo de Poisson, de forma que:

$$C(R) = \sum_i X_i(R) C_i \quad (3.48)$$

es la conectividad media de sitios de tamaño R, y:

$$\sum_i X_i(R) = 1 \quad (3.49)$$

La conectividad media de la red es:

$$\bar{C} = \int_0^R C(R) F_S(R) dR \quad (3.50)$$

La primera ley de autoconsistencia adquiere la forma:

$$B(R) \geq \int_0^R \frac{C(R)}{\bar{C}} F_S(R) dR \quad (3.51)$$

La construcción de la red bajo estas condiciones produce la expresión equivalente a la ecuación 3.26¹⁶⁵:

$$\phi = \frac{\exp \left\{ - \int_{B(R_B)}^{S(R_S)} \frac{\frac{C(R)}{\bar{C}} dS(R)}{B(R) - \int_0^R \frac{C(R)}{\bar{C}} F_S(R) dR} \right\}}{B(R_S) - \int_0^R \frac{C(R)}{\bar{C}} F_S(R) d(R)} \quad (3.52)$$

Es lógico suponer que la conectividad de un sitio es proporcional a su tamaño. La irregularidad en la conectividad provoca modificaciones cuantitativas pero no cualitativas en las correlaciones de tamaño de los elementos, reforzando el efecto de segregación de tamaños reportado recientemente por Mayagoitia et al^{159,166}. Este efecto consiste en la existencia de zonas constituidas de entidades grandes muy bien conectadas entre sí, segregadas de otras zonas constituidas por entidades

comparativamente pequeñas y mal conectadas.

3.5.1.3 Simulación de isothermas de adsorción¹⁶⁷

Definida una red porosa de acuerdo a sus parámetros estructurales, i.e. establecidas las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces así como la conectividad, e introduciendo algunas simplificaciones (forma esférica para los sitios y cilíndrica para los enlaces), es posible predecir las isothermas de adsorción para un sistema adsorbente-adsorbato dado. La estrategia propuesta para obtener dichas isothermas contempla los aspectos siguientes:

i) Análisis de la morfología del adsorbente (e.g. microscopía electrónica), para situarlo en uno de los cinco tipos de estructuras porosas establecidos anteriormente. En el caso de estructuras que muestren bajo traslape entre distribuciones, éstas son consideradas como medios totalmente al azar puesto que no existen correlaciones de tamaño entre elementos. Por otra parte se considera el fenómeno de bloqueo de poros descrito por Quinn¹⁶⁸, en el cual la evaporación de un fluido condensado totalmente dentro de un poro, podrá efectuarse solo con la presencia de al menos una trayectoria continua de vapor desde ese elemento hasta el exterior de la estructura porosa (Gaugglitz y Radke presentan evidencia fotográfica de sistemas que no respetan esta condición¹⁶⁹). Por su parte en estructuras altamente traslapadas, el fenómeno anterior está virtualmente ausente.

ii) Considerar las interacciones (cooperativas o inhibitorias) entre los elementos de la red conforme se desarrolla un fenómeno capilar en sus entrañas. En el presente tratamiento es crucial considerar los fenómenos cooperativos que ocurren durante la condensación capilar¹⁷⁰, y que tradicionalmente han sido despreciados.

iii) Establecer el estado (lleno o vacío de condensado capilar) de cada uno de los elementos (sitios y enlaces) que conforman la red, en términos de los diagramas de complejión de dominios, empleados por Mayagoitia et al^{162,171}.

iv) Considerar la interacción adsorbato-adsorbente por medio de un potencial de adsorción, el cual no sólo influye en el desarrollo de una capa adsorbida sino que también modifica apreciablemente la ecuación de Kelvin, i.e. las condiciones en las cuales ocurren la condensación y evaporación capilar en un elemento de la red porosa.

Método de cálculo:

i) La ecuación 3.12 se modifica para relacionar R_1 (sitio, idealizado como esfera hueca) o bien R_2 (enlace, idealizado como cilindro de sección circular), con la presión de vapor relativa x :

$$R T \ln(1/x) = \frac{2 \sigma^{lv} \bar{V}^l}{R_1} + \phi \quad (3.53)$$

$$R T \ln(1/x) = \frac{\sigma^{lv} \bar{V}^l}{R_2} + \phi \quad (3.54)$$

R_1 y R_2 determinan respectivamente, el tamaño crítico (R_c) para que se presente una transición líquido-vapor dentro de un sitio o un enlace.

ii) condensación de vapor en un sitio de tamaño R_s ocurre, en principio cuando $R_s \leq R_1$. Sin embargo, también es necesario que al menos C-1 de sus enlaces, estén llenos de condensado para que pueda lograrse el desplazamiento del menisco líquido vapor¹⁷⁰.

iii) La condensación en un enlace de tamaño R_B ocurre por un mecanismo independiente si $R_B \leq R_2$, y de manera asistida cuando al menos uno de los sitios que lo delimita se haya llenado con líquido además de que $R_B \leq 2R_2$.

iv) La invasión de vapor en cada elemento requiere que no exista bloqueo de poros. Para enlaces una condición adicional es que $R_B \geq R_2$.

v) Los elementos que no están invadidos totalmente por condensado capilar están recubiertos de una capa adsorbida, cuyo espesor puede ser obtenido de a partir de la ec. de Kelvin corregida.

vi) Tomando en cuenta los cinco incisos anteriores se calcula el grado de llenado en volumen θ_v , dado por la expresión 3.55¹⁷⁰, en función de x .

$$\theta_v = \frac{\int_0^\infty \theta_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^\infty \theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{\int_0^\infty V_s(R) F_s(R) dR + \frac{1}{2} C \int_0^\infty V_B(R) F_B(R) dR} \quad (3.55)$$

donde $V_i(R)$ es el volumen del elemento i de tamaño R , $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$, son los grados de llenado por condensado capilar de sitios y enlaces de tamaño R , en número de elementos. $\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$ son iguales a 1 si están totalmente llenos de condensado, y adquieren un valor entre 0 y 1 si dentro de ellos solo existe una capa adsorbida. Conocido este valor por medio de la ec. de Kelvin corregida, solo es necesario suponer una longitud de cada enlace (por simplicidad el volumen de cada enlace se considera como πR_b^2 constante), para poder calcular la cantidad de adsorbato contenido en sitios y enlaces.

Mayagoitia et al.^{132,167} han implementado un complejo programa de cálculo por computadora tomando en cuenta las condiciones y restricciones citadas anteriormente. Este programa permite para un sistema dado adsorbente / adsorbato, el calculo de isothermas de adsorción a partir del conocimiento de las distribuciones de tamaño de enlaces y sitios, así como la conectividad de la red. La cual se considera constante a lo largo de la red.

Calculos de isothermas:

Se tomó benceno como adsorbato a una temperatura de 298 K. Los valores de algunas propiedades físicas del benceno, necesarias para utilizar la ec. de Kelvin son las siguientes: presión de saturación, $P^0 = 95.18$ torr; tensión superficial, $\sigma^{ls} = 28.18$ dina cm^{-1} ; densidad, $d = 0.8737$ g cm^{-3} . La función Φ necesaria para la ec. de Kelvin corregida está dada por¹⁶⁷:

$$\Phi = R T \ln (P^0 / P^{\text{ls}}) = 0.3914 t^{-1.226} \quad (3.56)$$

donde el espesor t debe ser utilizado en nm. En los estudios siguientes se consideraron distribuciones normales (gaussianas), tanto para sitios como para enlaces. $\bar{R}_s$ y $\bar{R}_b$ son el radio medio de sitios y de enlaces respectivamente, D_s es la dispersión cuadrática media para la distribución de sitios y D_b es la dispersión correspondiente a enlaces. Un parámetro adicional es α_4 que se refiere a la relación entre la longitud de un enlace con respecto a su radio, supuestamente constante para todos los enlaces.

Calculo 1.- $\bar{R}_s = 22.5$ nm, $\bar{R}_b = 15$ nm, $D_s = 2.5$ nm, $D_b = 2.5$ nm, $C = 6$, $\alpha_4 = 1$. La fig. 3.9 muestra la isoterma con un ciclo de histéresis relativamente estrecho.

Calculo 2.- $\bar{R}_s = 35$ nm, $\bar{R}_b = 12.5$ nm, $D_s = 5$ nm, $D_b = 3.5$ nm, $C = 4$, $\alpha_4 = 2$. Esta combinación produce la isoterma de adsorción representada en la fig. 3.10, la cual muestra una hitéresis mayor en relación al ejemplo anterior.

Calculo 3.- $\bar{R}_s = 40$ nm, $\bar{R}_B = 8$ nm, $D_s = 3.33$ nm, $D_B = 2$ nm, $C = 4$, $\alpha_4 = 2$.

La isoterma generada por esta combinación (fig. 3.11) presenta el ciclo de histéresis más amplio de todos. Debido a la gran diferencia entre el tamaño de los sitios y el de los enlaces.

Resumiendo, es posible simular la forma de cualquier isoterma experimental de adsorción a partir de los parámetros estructurales de la red porosa. Para poseer una buena idea de estos parámetros es necesario reconocer a que tipo de estructura pertenece un sólido determinado. Valores apropiados de los parámetros que determinan las distribuciones de tamaño de sitios y enlaces, de la conectividad y la geometría de poros, conducirán a un buen acuerdo entre isothermas teóricas y experimentales.

3.6 Modelos experimentales de estructuras porosas

La creación de materiales porosos modelo ha sido una herramienta utilísima para la simplificación e interpretación de los parámetros determinantes de los materiales porosos. Recientemente Lenormand¹⁷² ha utilizado modelos bidimensionales fabricados por desgaste químico en resinas transparentes, para el estudio del comportamiento de fluidos contenidos en medios porosos. Los modelos más recurridos son aquellos constituidos por empaquetamientos de esferas no porosas de tamaño igual¹¹. La ciencia coloidal ha provisto de los precursores más adecuados para la preparación de estos sólidos^{21,23}. Los empaquetamientos regulares y compactos de esferas presentan diversos arreglos cuyas celdas unitarias son paralelepípedos equilaterales con una arista de longitud igual al diámetro particular y los vértices ubicados en los centros de ocho esferas¹⁷³, los arreglos más característicos se esquematizan en la figura 3.11. En estos arreglos el espacio poroso esta constituido por los intersticios entre las esferas. El arreglo menos denso es el cubico simple, que presenta una porosidad de 0.4764 y un número de coordinación de 6, por su parte el arreglo ortorómbico posee una porosidad de 0.3954 y su número de coordinación es 8, finalmente el arreglo más compacto de todos es el romboédrico, que presenta una porosidad de 0.2595 y un número de coordinación de 12, en esta estructura se presentan espacios de formas tetraédricas y octaédricas en una proporción de dos a uno, la primera rodeada por 4 esferas y la segunda por 6 (fig.3.12). La adsorción de vapores en éstos sólidos consta de tres etapas, i) desarrollo de una capa adsorbida y anillos pendulares alrededor de los puntos de contacto, ii) La coalescencia de los anillos como paso inicial hacia el llenado irreversible del espacio poroso, y iii) la condensación en el espacio poroso^{174,175}. Kiselev y Karnaukhov^{176,177}

fuerón los primeros en calcular isothermas de adsorción y desorción de empaquetamientos regulares de esferas con números de coordinación de 4, 6, 8 y 12, considerando simultáneamente el potencial adsortivo que emana de las partículas y la capilaridad asociada a la interfase líquido vapor. Estos autores reprodujeron isothermas de adsorción que presentaban una marcada histéresis, sin embargo en estos estudios el potencial adsortivo se aproximó de una manera muy cruda toda vez que la curvatura se evaluó con base en una geometría toroidal, que no es la más adecuada. Philip¹⁷⁸ estableció la manera correcta de evaluar dicho potencial para diversas geometrías simples entre las cuales se incluía la de dos esferas en contacto, sin embargo no intentó calcular la isoterma de adsorción para estructuras globulares en arreglos tridimensionales. Adkins y Davis¹⁷⁹ calcularon de manera aproximada la distribución de tamaños de poro de materiales constituidos por partículas esféricas a partir de la histéresis presente en las isothermas de adsorción de nitrógeno en estos materiales. Ellos utilizaron un modelo de red en el cual los sitios son las esferas huecas del tamaño justo para ocupar el mayor espacio dentro de la celda sin deformarla y los enlaces son cilindros de la mayor sección circular que es posible inscribir en el espacio interparticular presente en las caras de la celda unitaria²¹. Los tamaños asignados a los sitios y enlaces en los distintos empaquetamientos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3.3 Tamaños de sitios y enlaces en esferas empaçadas

Empaquetamiento	Radio del sitio	Radio del enlace
Cúbico Simple	0.732 R	0.414 R
Ortorrómico	0.527 R	0.155 R ^c , 0.414 R ^d
Romboédrico	0.225 R ^a , 0.414 R ^b	0.155 R

a, poro tetraédrico; b, poro octaédrico; c, ventana de 3 lados; d, ventana de 4 lados (véase fig. 3.11); R, radio de las esferas.

En la adsorción física, el empaquetamiento cúbico simple reúne las condiciones para ser considerado un sólido tipo III. Por su parte el arreglo ortorrómico en primera instancia cumple las condiciones de un tipo I, sin embargo al llenarse los enlaces más pequeños (de tres lados) se comporta como un tipo III. Finalmente la estructura romboédrica es primitivamente considerada un tipo III, sin embargo al llenarse los sitios más pequeños (tetraédricos), aparentemente adquiere las condiciones de un tipo I. Kiselev y

Karnaukhov¹⁷⁶ reportaron que el arreglo romboédrico, el llenado de los enlaces producía espontáneamente el llenado de todo el espacio poroso, mediante fenómenos cooperativos¹⁷⁰. Consecuentemente es totalmente aceptable considerar la estructura romboédrica como un tipo III.

Figuras

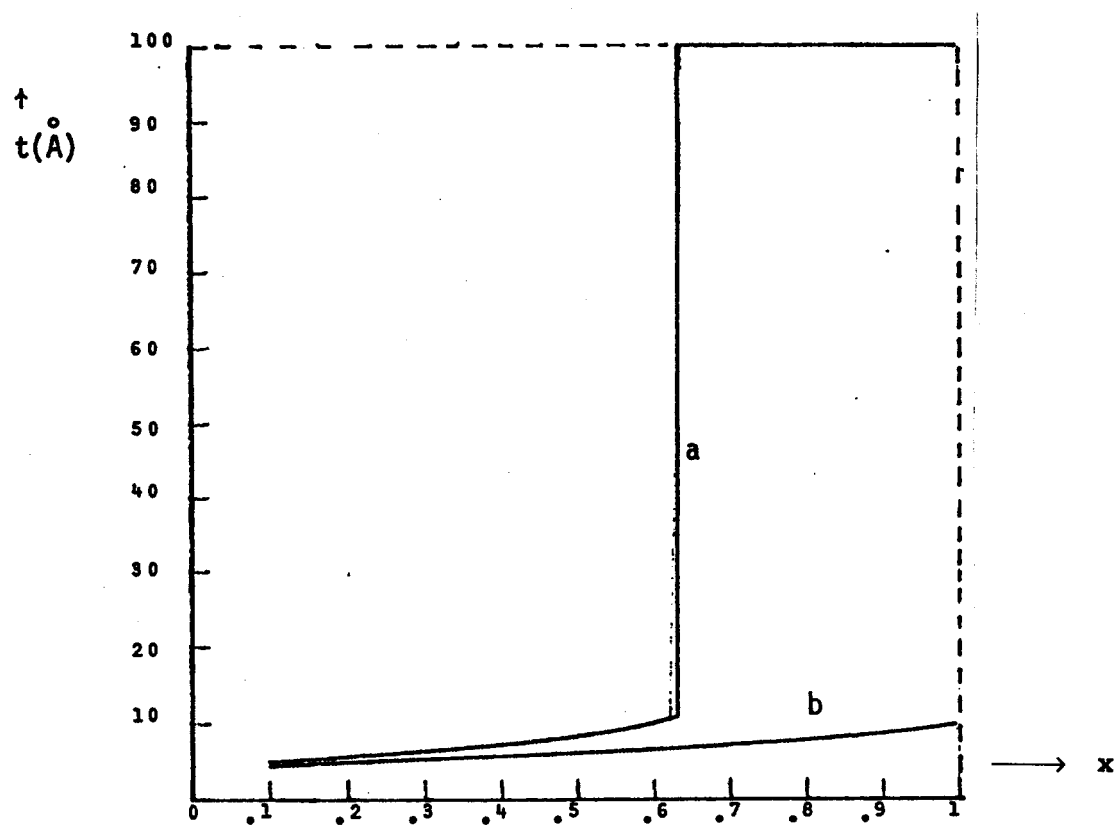


fig. 3.1 Isothermas de adsorción N_2 a 77.35 K. a) en una cavidad esférica de $R = 100 \text{ \AA}$. b) sobre un glóbulo esférico de $R = 100 \text{ \AA}$.

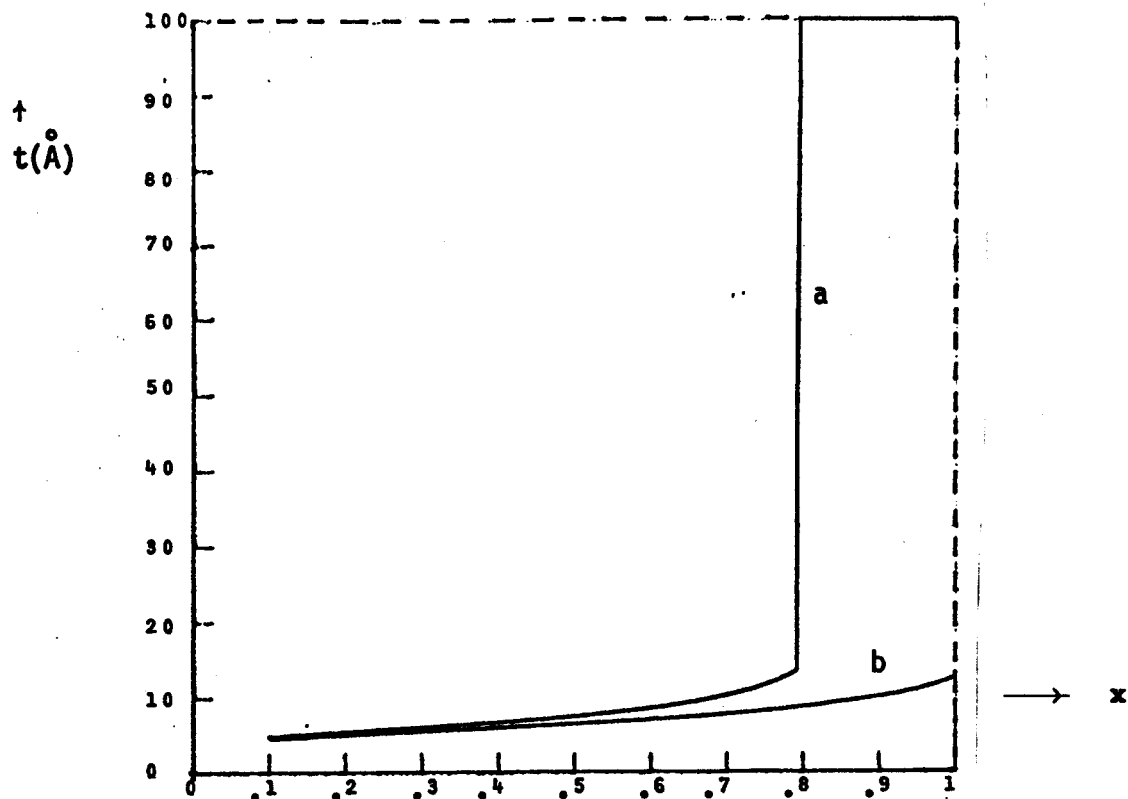


fig. 3.2 Isothermas de adsorción de N_2 a 77.35 K. a) en una cavidad cilíndrica de $R = 100 \text{ Å}^\circ$. b) sobre un cilindro de $R = 100 \text{ Å}^\circ$.

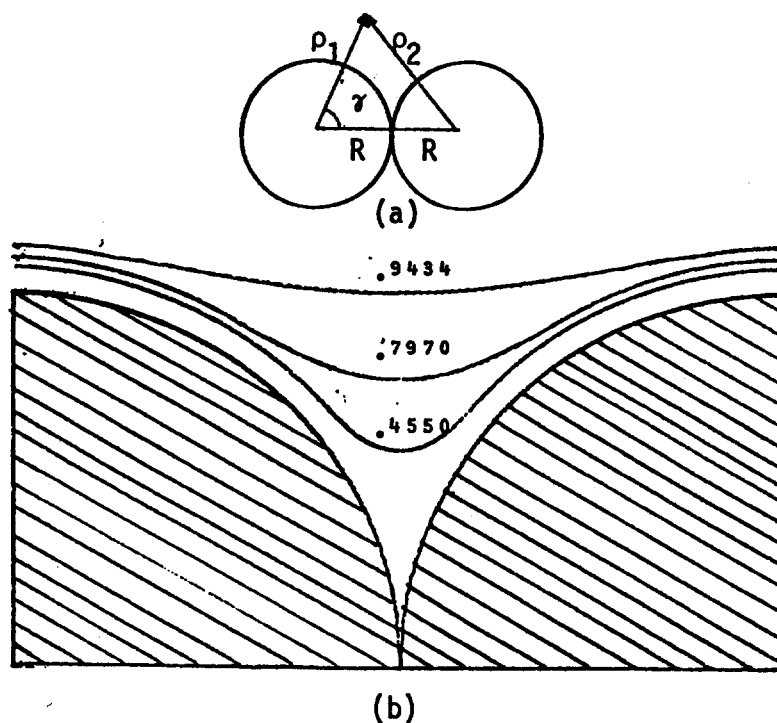


fig. 3.3 a) Significado geométrico de ρ_1 y ρ_2 . b) Desarrollo de la capa adsorbida en el espacio entre dos cilindros en contacto para N_2 a 77.35 K. El radio de cada cilindro es de 100 Å° . Los números en cada curva son la presión relativa x .

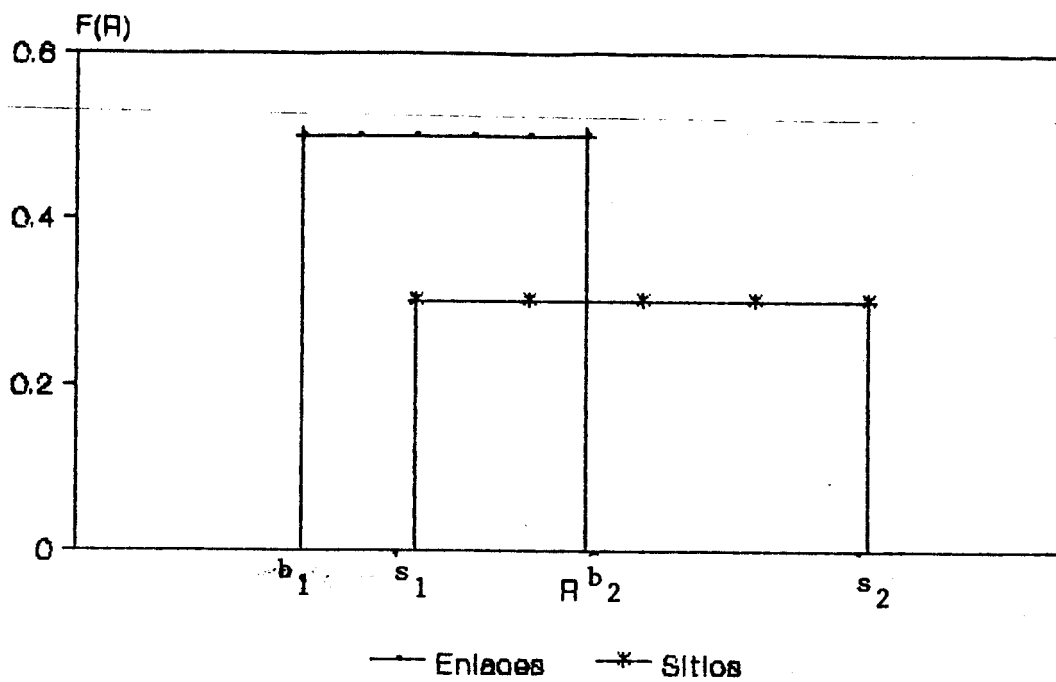


fig. 3.4 funciones de distribución uniforme.

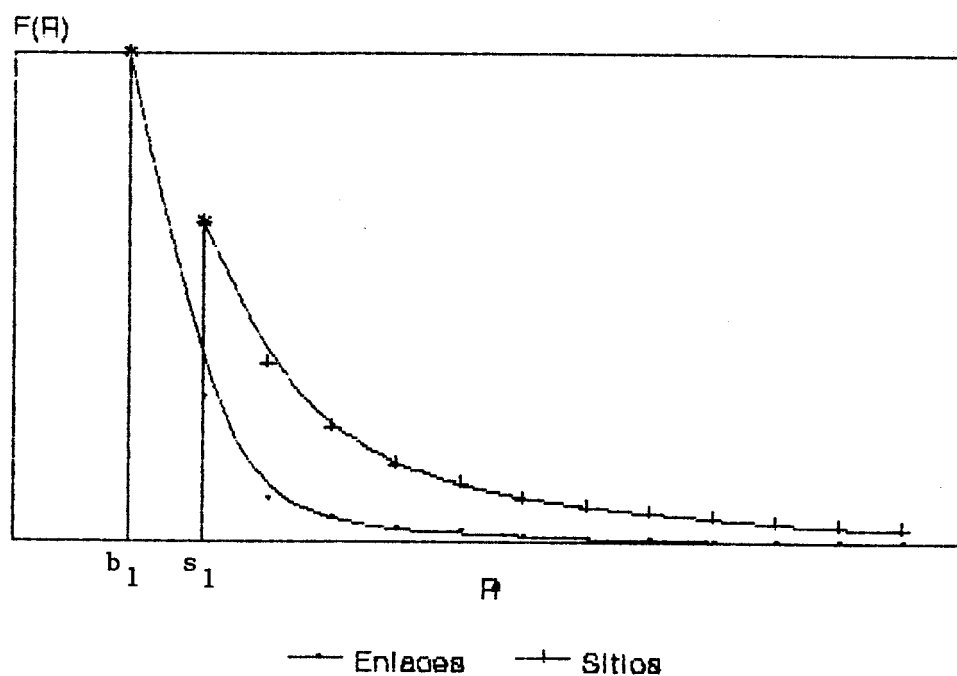


fig. 3.5 funciones de distribución de decaimiento amortiguado (Sutherland).

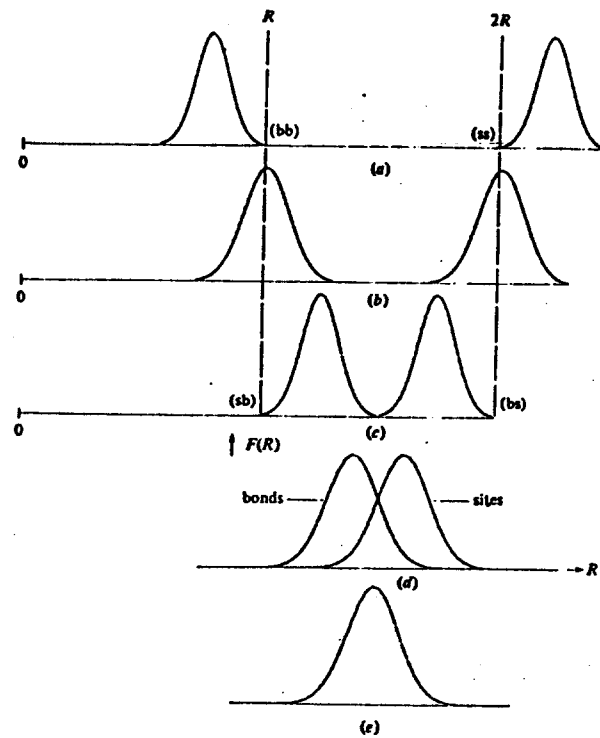


fig. 3.6 Clasificación de sólidos porosos según la teoría de la doble distribución. a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV y e) Tipo V (ref. 162).

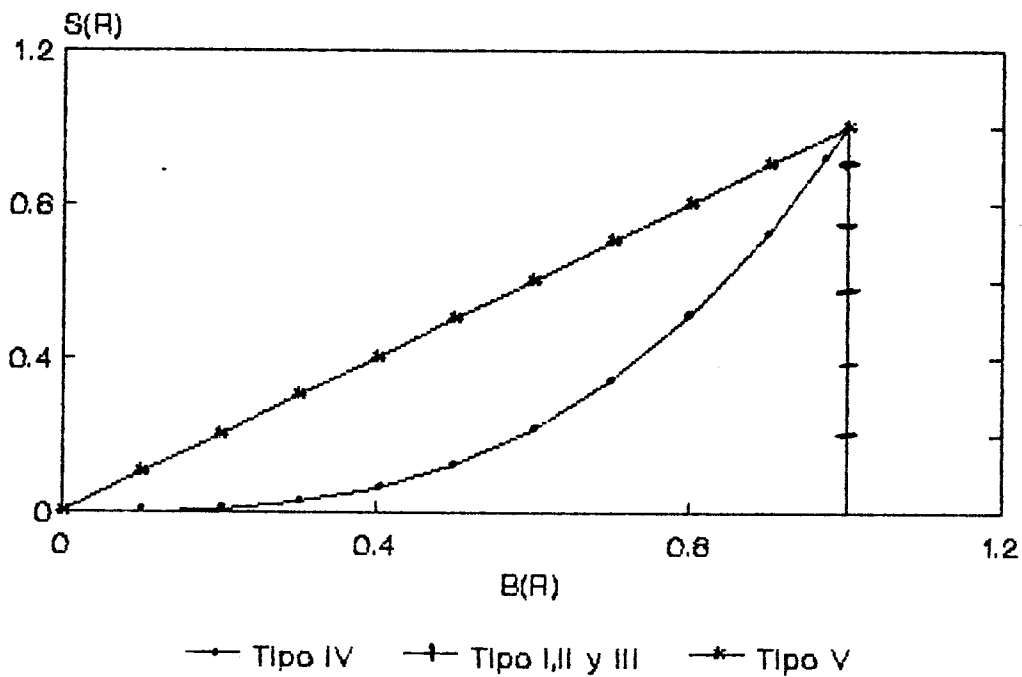


fig. 3.7 Relación entre $B(R)$ y $S(R)$ para los distintos tipos de sólidos.

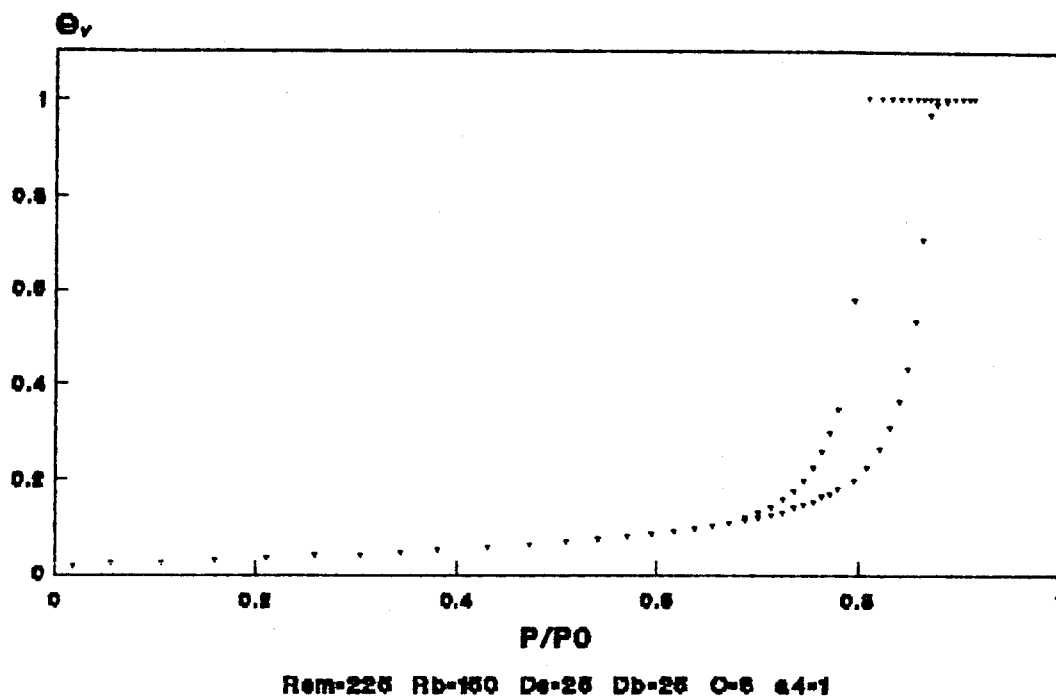


fig. 3.8 Simulación, isoterma de benceno a 298 K para un sólido con radio medio de sitios apenas mayor al radio medio de enlaces.

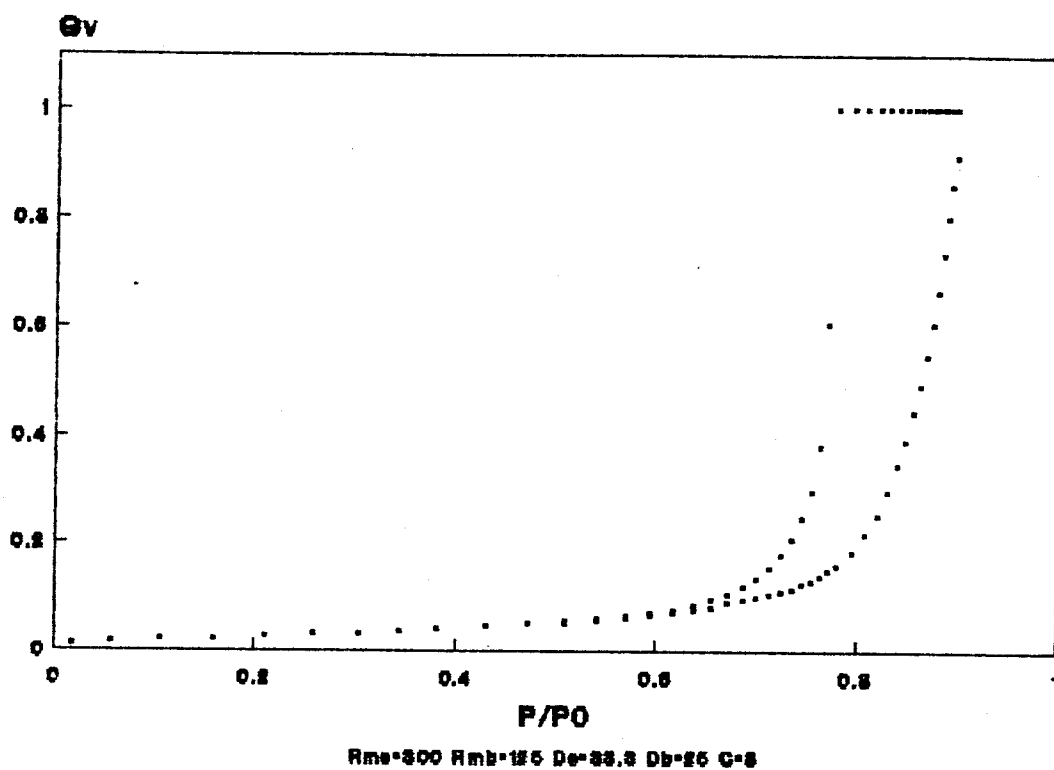


fig. 3.9 Simulación, isoterma para benceno a 298 K, en un sólido con radio medio de sitios mayor al radio medio de enlaces.

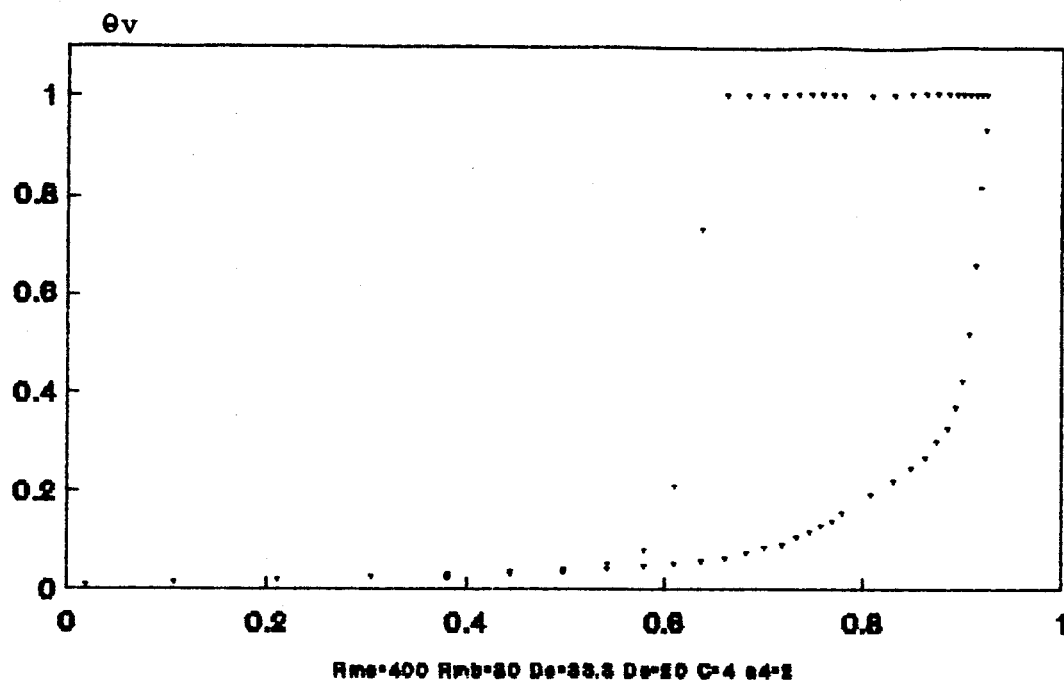
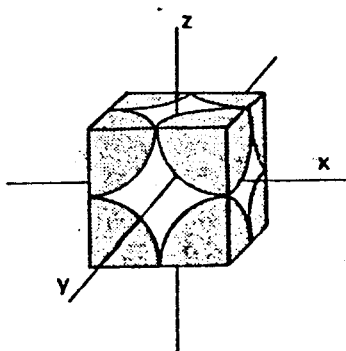
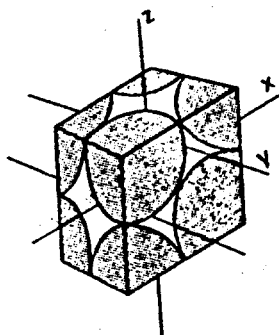


fig. 3.10 Simulación, isoterma de adsorción de benceno a 298 K, sobre un sólido con radio medio de sitios mucho mayor al radio medio de enlaces.

cúbico simple



ortorrómbico



romboédrico

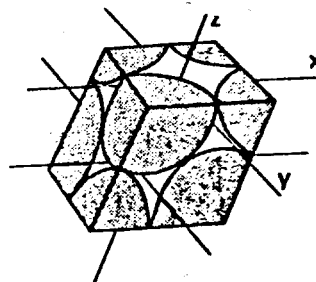


fig. 3.11 Celdas unitarias de empaquetamientos regulares de esferas (ref. 173)

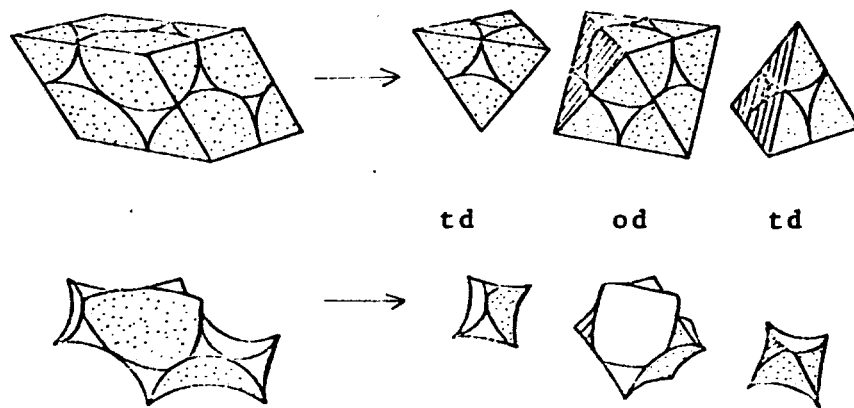


fig. 3.12 Espacios tetraédricos (td) y octaédricos (od) en la celda unitaria del arreglo romboédrico (ref. 21).

CONCLUSIONES.

1) Dispersiones acuosas de PAN como precursoras de sólidos porosos.

Se prepararon dispersiones coloidales de poliacrilonitrilo en medio acuoso. Las preparaciones sin surfactantes ni plastificantes mostraron formas de partículas irregulares y distribuciones estrechas de tamaño de partícula. En un intento por mejorar la forma particular se probó la adición de diversos plastificantes. El etanol presentó los mejores resultados, sin embargo el papel que desempeña no está del todo claro. Su presencia incrementa el tamaño de partícula y plastifica al polímero, mejorando notablemente la forma de partícula, no obstante es posible la participación del etanol en la reacción de polimerización, alterando el producto e inhibiendo la conversión, así también produce cambios en la constante dieléctrica, tensión interfacial, densidad y viscosidad del medio de dispersión afectando la estabilidad del sistema. Es posible que plastificantes no utilizados aquí actúen de una manera más adecuada, ya sea como plastificantes externos o internos e inclusive la copolimerización del AN, con algún otro monómero podría permitir la síntesis de sistemas monodispersos y estables, adecuados para la fabricación de sólidos tipo.

En relación a las preparaciones con surfactantes se observó un comportamiento muy distinto a las experiencias con estireno. El surfactante no iónico Brij-30, produjo los resultados más prometedores, al generar sistemas con partículas de forma regular y de tamaños grandes. Procurando tener un mejor control sobre el tamaño de partícula y evitar los problemas de la etapa de nucleación presentados en las preparaciones con DSS, se exploró la polimerización siembra bajo diversas condiciones. En este caso, el sistema que arrojó los mejores resultados fue aquel iniciado por reducción-activación, en presencia de una cantidad paupérrima de etanol y mezcla de surfactantes (S1/AD13). Esta preparación mostró una gran estabilidad y una forma particular bastante buena, pero también cierta polidispersidad, quizá evitable por la adición de cantidades mayores de etanol o por el incremento en la proporción del surfactante aiónico. Resta por explorar, a parte de los espacios blancos dejados en este trabajo, las consecuencias de la presencia de surfactantes no iónicos en la polimerización en dispersión y en la polimerización siembra del AN. Así también es necesario conocer los efectos de otros sistemas de iniciación.

Se propuso el parámetro grado de estabilidad como una alternativa en la evaluación de la estabilidad coloidal.

ii) Avances en la determinación de la textura de adsorbentes.

Se investigó la posibilidad de simplificar la descripción estadística de los medios porosos, por medio de funciones ideales de distribución de tamaños de sitios y enlaces. Se obtuvieron expresiones analíticas para la función de correlación de tamaños de elementos vecinos. Estas expresiones si bien explícitas, no presentan ventajas sustanciales, ya sea conceptualmente o desde el punto de vista del cálculo práctico. Sin embargo los procedimientos desarrollados para su evaluación, permitieron una visualización sumamente clara del modelo abstracto de validez general. Así también se analizaron los efectos de considerar a la conectividad como una variable, encontrándose únicamente consecuencias cuantitativas y el efecto de segregación de conectividades que viene a reforzar el fenómeno de segregación de tamaños.

Se simularon isothermas de adsorción sobre superficies sólidas de diferentes geometrías y diferentes tipos de estructuras porosas. Estos desarrollos mostraron que es posible reproducir la forma de cualquier isoterma de adsorción, con base en parámetros topológicos, dimensionales y geométricos de la estructura porosa.

REFERENCIAS.

1. J.Th.G. Overbeek, en "Colloid Dispersions", ed. J.W. Goodwin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra(1982). p.1.
2. D.J. Shaw, "Introduction to colloid & surface chemistry", segunda edición, Butterworths, Londres(1978), a) p.3, b) p.146
3. Th.F. Tadros, en "The effect of polymers on dispersion properties", ed. Th.F. Tadros, Academic Press, Londres(1986), p.1
4. R.A.Zigmondy, en "Premios Nobel de Química, 1922-1930", Fondo de Cultura Económica, México(1971), p.45
5. M.J. Kerker, J. Colloid Interface Sci., **119**, 602(1987)
6. M.J. Kerker, J. Colloid Interface Sci., **113**, 589(1986)
7. A.T. Young, Phys. Today, 42-47(January 1982)
8. H.R. Kruyt, en "Colloid Science", Vol.1, ed. por H.R. Kruyt, octava edición, Elsevier, Nueva York(1983), p.1
9. M.J. Kerker, J. Colloid Interface Sci., **112**, 302(1986)
10. M.J. Kerker, J. Colloid Interface Sci., **116**, 296(1987)
11. J.M. Haynes, en "Colloid science", Specialist's periodical reports, ed. D.H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres(1974), p.101
12. D.H. Everett y J.M. Haynes, en "Colloid science", Specialist's periodical reports, ed. D.H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres (1973) p.123
13. V. Ponec, Z. Knor, S. Cerny, "Adsorption on Solids", Butterworth & Co., Checoslovaquia(1974), a) p.566, b) p.540, c) p.608, d) p.578, e)p.372
14. H. Schmidt, J. Non-Crystalline Solids, **100**, 51(1988)
15. T.M. López, tesis de Doctorado, UAMI, México(1989)
16. S.D. Bruck, J. Chem. Educ., **42**, 18(1965)
17. F. Rojas, M. Sc. Thesis, universidad de Bristol, Inglaterra(1979)
18. W. Watt, Carbon, **10**, 121(1972)
19. N. Rosenzweig y M. Narkis, Polym., **21**, 988(1980)
20. J.J. Kiplins, J.N. Sherwood, P.V. Shooter y N.R. Thompson, Carbon, **1**, 321 (1964)
21. F. Rojas, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, Inglaterra(1982)
22. W. Heller, en "Polymer Colloids II", ed. R.M. Fitch, Plenum Press, Nueva York(1980), p.153
23. D.H. Everett y F. Rojas, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, **84**, 1455(1988)
24. E.D. Schukin, A.V. Pertsov, E.A. Améline, "Química Coloidal", editorial Mir, Moscú(1988), a) p.261, b) p.323
25. J.Th. Overbeek, en "Colloid Science", Vol.1, ed. H.R. Kruyt, octava edición,

- ción, Elsevier, Nueva York(1983), p.58
26. Y. Glazman, en "Emulsions, Latexes & Dispersions", Ed. P. Becher y M.N. Yudenfreud, Marcel Dekker, USA(1978), p.305
 27. P.C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker New York(1986), a) p.648, b) p.717 c) p.311
 28. J. Lyklema, en "Solid/Liquid Dispersions", ed. Th.F. Tadros, Academic Press, Londres(1987), p.63
 29. D. Thirumalai, J. Phys. Chem., 93, 5637(1989)
 30. E. González y M. Lozada, J. Phys. Chem., 93, 3761(1989)
 31. J.Th.G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci., 58, 408(1977)
 32. R.H. Ottewill, en "Colloid science", Specialist's periodical reports, ed. D.H. Everett, Royal Society of Chemistry, Londres(1973), p.173
 33. D.H. Napper, en "Colloid Dispersions", ed. por J.W. Goodwin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra(1982), p.99
 34. Y. Nakao y K. Kaeriyama, J. Colloid Interface Sci., 110, 82(1986)
 35. A. Domínguez, Memorias del 3º Simposio "Fernando Romo", UAM-I, México D.F (1989), p.14
 36. J.Th. Overbeek, en "Colloid Science", Vol.1, ed. por H.R. Kruyt, Elsevier Nueva York(1983), p.302
 37. H. Ono, E. Jidai y A. Fujii, J. Phys. Chem., 79, 2020(1975)
 38. R.H. Ottewill, en "Emulsion Polymerization", ed. I. Piirma, Academic Press, USA(1982), p.1
 39. A. Domínguez, M.T. Oropeza, F. Rojas y A.G. Torijano, XXVI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Monterrey N.L.(1990)
 40. A. Domínguez, Memorias del 4º Simposio "Fernando Romo", UAM-I, Zacatecas Zac.(1990) (en prensa)
 41. A. Domínguez y F. Rojas, memorias del II Simposio Latinoamericano de Polímeros "SLAP 90", Guadalajara Jal.(1990), p.159
 42. J. Ugelstad et al, J. Polym. Sci. Polym. Symp., 72, 225(1985)
 43. J.W. Goodwin, J. Hearn y C.C. Ho, Br. Polym. J., 5, 347(1973)
 44. Z. Song y G.W. Poehlein, J. Colloid Interface Sci., 128, 486(1989)
 45. F. Rodríguez, "Principios de Sistemas de Polímeros", El Manual Moderno, México(1984), p.110
 46. R.G.R. Bacon, Trans. Faraday Soc., 42, 140(1946)
 47. H. Warson, en "Emulsions, Latexes & Dispersions", Ed. P. Becher y M.N. Yudenfreud, Marcel Dekker, USA(1978), p.228
 48. S.H. Pine, J.B. Hendrickson y D.J. Cram, G.S. Hammond, "Química Orgánica" 4º edición, McGraw Hill, México(1984), p.905
 49. I.A. Penboss, D.H. Napper y R.G. Gilbert, J. Chem. Soc., Faraday trans. 1,

- 79, 1257(1983)
50. C.F. Zukoski y D.A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 586(1985)
 51. G. Lichti, R.G. Gilbert y D.H. Napper, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **21**, 269(1983)
 52. H. Schlueter, *Macromol.*, **23**, 1618(1990)
 53. D.J. Walbrige, en "Solid/Liquid Dispersions", ed. Th.F. Tadros, Academic Press, Londres(1987), p.17
 54. A.J. Paine, W. Luymes y J. McNuhy, *Macromolecules*, **23**, 3104(1990)
 55. E. Elbing, S. McCarthy, S. Snowdon, B.A.W. Collier e I.R. Wilson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **82**, 943(1986)
 56. Je. Alvarez, R. Martínez y Jo. Alvarez, *Memorias del II Simposio Latino-Americano de Polimeros "SLAP 90"*, Guadalajara(1990), p.633
 57. M.T. Toral, "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos", Ediciones Urno, Bilbao(1973), p.152
 58. Nalco Chemical Company, "Manual del Agua", McGraw - Hill, México(1982) p.12-1
 59. H.J. van den Hul y J.W. Vanderhoff. *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 336 (1968)
 60. A. Bourret y R. Portier, *La Recherche*, **14**, 650(1983)
 61. J. Turkevich, J. Hillier, *J. Anal. Chem.*, **21**, 475(1949)
 62. J.H.L. Watson, *J. Anal. Chem.*, **20**, 576(1948)
 63. J.R. Rodríguez, Tesis de Doctorado, UAM-I, México(1987)
 64. B.J. Berne y R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley and Sons, Nueva York(1975), p.4.
 65. R.H. Ottewill, en "Colloid Dispersions", ed. J.W. Goodwin, Royal Society of Chemistry, Inglaterra(1982), p.143
 66. J.F. Stageman, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, Inglaterra(1978)
 67. I. Piirma y P. Wang, en "Emulsion Polymerization", ed. I. Piirma y J.L. Gardon, American Chem. Soc., EUA(1976), p.34
 68. H.S. Davis y O.F. Wiedeman, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 482(1945)
 69. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, **13**, 73(1979)
 70. E. Elbing, W.K. Tan, Ch.J. Lyons, B.A.W. Collier e I.R. Wilson, *J. Chem Soc., Faraday Trans.1*, **87**, 645(1987)
 71. L.H. Peebles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 113(1973)
 72. S. Lenka y A.K. Dhal, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **19**, 2115(1981)
 73. K.E.J. Barret y M.W. Thompson, en "Dispersion Polimerization in Organic Media", ed. K.E.J. Barret, Wiley, Londres(1975), p.236

74. A.G. Parts, J. Polym. Sci., 37, 131(1959)
75. F. Rojas y F.Romo, en "Memorias del 1° Simposio Fernando Romo", UAMI, México(1987), p.4
76. V. Jacques, Ph. D. Thesis, Universidad de Bristol, Inglaterra(1983)
77. V.R. Gowariker, N.V. Viswanathan y J. Sreedhar, "Polymer Science", John Wiley & Sons, Nueva York(1987), p.158
78. A.M. Homola, M. Inque, A.A. Robertson, J. Appl. Polym. Sci., 19, 3077 (1975)
79. J.W. Vanderhoff, H.L. Tarkowski, M.C. Jenkins y E.B. Bradford, J. Macromol. Chem., 1, 361(1966)
80. N. de Rooy, Ph. L. Bruyn y J.Th.G. Overbeek, J. Colloid Interface Sci., 75, 542(1980)
81. E.K. Shchukin y V.V. Yaminsky, en "Adsorption from Solution", ed. R.H. Ottewill, Ch. Rochester y A.L. Smith, Academic Press, Londres(1983), p.173
82. R.H. Ottewill, M.C. Rastogi y A. Watanabe, Trans. Faraday Soc., 56, 854 (1960)
83. R.H. Ottewill y M.C. Rastogi, Trans. Faraday Soc., 56, 866(1960)
84. R.H. Ottewill y D.J. Wilkins, Trans. Faraday Soc., 58, 608(1962)
85. R.H. Ottewill y J.N. Shaw, J. Colloid Interface Sci., 26, 110(1968)
86. J.H. Schenkel y J.A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 56, 161(1960)
87. R.H. Ottewill y T. Walker, Kolloid-Z, Z Polym., 227, 108(1968)
88. V.L. Karpov, V.V. Polikarpov y V.I. Lukhovitskii y R.M. Pozdeeva, Vysokomol Soedin, A16, 2207(1974)
89. V.T. Stannett, en "Emulsion Polymerization", ed. I. Piirma, Academic Press, USA(1982), p.424
90. T. O'Neill y V.T. Stannet, J. Macromol. Sci. Chem., A8, 949(1974)
91. P.H. Elworthy, A.T. Florence y C.B. Mcfarlane, "Solubilization by Surface-active agents", The Chauser Press, Inglaterra(1968), p.43
92. R. Aveyard, en "Solid/Liquid Dispersions", ed. Th.F. Tadros, Academic Press, Londres(1987), p.111
93. H.H. Teo, S.G. Yeates, C. Price y C. Bouth, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, 1787(1984)
94. V.I. Yeliseyeva, en "Emulsion Polymerization", ed. I. Piirma, Academic Press, EUA(1982), p.247
95. A.V. Zuikov y J.V. Soloviev, Acta Polym., 30, 503, (1979)
96. E. Wolfram. Kolloid Z. Polym., 211, 84(1966)
97. R.H. Ottewill, en "Surfactants", ed. Th.F. Tadros, Academic Press, Londres(1984), p.1

98. T. Sato y R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", Marcel Dekker, EUA(1980), p.23
99. A.S. Dunn, en "Emulsion Polymerization", ed. I. Piirma, Academic Press EUA(1982), p.221
100. B.S. Hawkett, D.H. Napper y R.G. Gilbert, J. C. S. Faraday I, 76, 1323 (1980)
101. J.S. Chambers, J.B. Smitham y D.H. Napper, J. Polym. Sci.: Symposium, 49, 169(1975)
102. I. Piirma, V.R. Kamath y M. Morton, J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 13, 2087(1975)
103. E. Elbing, S.J. McCarthy, B.A.W. Collier e I.R. Wilson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 657(1987)
104. F.A.L. Dullien, "Porous Media", Academic Press, E.U.A.(1979), a) p.89, b) p.92
105. M. Maage, J. Sliper y R. Grasdalen, en " Principles & Aplications of Pore Structural Characterization", ed. J.M. Haynes y P. Rossi - Doria Bristol(1985), p.463
106. S. Moreau, en "Gas Separation Technology", ed. E.F. Vansant y R. Dewolf Elsevier, Amsterdam(1990), p.181
107. F. Rojas, Tesis de Maestria. UAMI, México (1978)
108. M.J. Cruz, Tesis de Doctorado, UAMI, México(1989)
109. R. Defay e I. Prigogine, "Surface Tension & Adsorption", edición en ingles, Longemans, Green & Co, Inglaterra(1966), p.7
110. M.M. Dubunin, Adv. Colloid Interface Sci., 2, 217(1968)
111. K.S.W. Sing et al, Pure & Appl. Chem., 57, 603(1985)
112. E.C. Menchaca, tesis de Maestría, UAMI, México(1989)
113. R. Tsunoda, J. Colloid Interface Sci., 130, 60(1989)
114. D. Atkinson, A.I. Mcleod y K.S. Sing, J. Chim. Phys., 81, 791(1984)
115. K. Kakei, S. Oseki, T. Susuki y K. Kaneko, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 371(1990)
116. S. Glasstone, "Tratado de Química Física", Aguilar, Madrid(1966), p.441
117. J.K. Williams y R.A. Dawe, J. Colloid Interface Sci., 124, 639(1988)
118. I. Kornhauser, Tesis de Doctorado, UAMI; México(1989)
119. S. Brunauer, J. Skalny e I. Odler, en "Pore Structure & Properties of Materials", ed. S. Modry, Academia, Praga(1973), p.c-3
120. M. Yanuka, F.A.L. Dullien y D.E. Elrick, J. Colloid Interface Sci., 112, 24, (1985)
121. Z. Ministr, en "Pore Structure & Properties of Materials", ed. S. Modry Academia, Praga(1973), p.C-155

122. S. DeBotton, Tesis de Maestría, UAMI, México(1985)
123. M.R. Reyes, Tesis de Maestría, I.T.R. de Cd. Madero, Tamaulipas(1985)
124. V. Mayagoitia, en "Actas del XI Simp. Iberoam. Cat.", Guanajuato(1988), p.145
125. E.W. Washburn, Phys. Rev., 17, 273(1921)
126. Ch.D. Tsakiroglou y A.C. Payatakes, J. Colloid Interface Sci., 137, 315 (1990)
127. B.V. Enüstün, B.W. Gunnik y T. Demirel, J. Colloid Interface Sci., 134, 264(1990)
128. C. Eyraud et al, en "Pore Structure & Properties of Materials", ed. S. Modry, Academia, Praga(1973), p.C-81.
129. I. Kornhauser, Tesis de Maestría, UAMI, México(1983)
130. V. Mayagoitia, J. Catalysis, 28, 296(1973)
131. G. Mason, Proc. R. Soc. Lond., A-45, 453(1988)
132. V. Mayagoitia y F. Rojas, en "Fundamentals of Adsorption - III", ed. A.B. Mersman y K.K. Unger, Engineering Foundation(en prensa)
133. M. Parlar y C. Yortsos, J. Colloid Interface Sci., 124, 162(1988)
134. M. Yanuka, J. Colloid Interface Sci., 134, 198(1990)
135. S. Brunauer, P. Emmet y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938)
136. P.S. Laplace, "Mecanique Celeste Suppl.", 10eme Vol.(1806)
137. C.F. Gauss, en "Ostwalds Klassiker Exaxten Wissenschaften", Engelman, Liepzig(1903), p.135
138. D.H. Everett, J. Colloid Interface Sci., 52, 189(1975)
139. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, Nueva York(1976), p.339
140. R.D. Hazlett, J. Colloid Interface Sci., 137, 527(1990)
141. T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc., 95, 65(1805)
142. W. Thomson, Phil. Mag., 42, 448(1871)
143. V. Mayagoitia, I. Kornhauser, en "Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingenieria", (1980), p.225
144. A. Domínguez y F. Rojas, en "Memorias del 3º Simposio Fernando Romo", UAMI, México(1989), p.4
145. J.R. Philip, J.Chem. Phys., 67, 1732(1977)
146. B. Mandelbrot, La Recherche, 9, 5(1978)
147. D. Avnir, D. Farin y P. Pfeifer, 308, 261(1984)
148. C.G. Jacquin, "Transport in Porous Media", 2, 571(1987)
149. A.J. Katz y A.H. Thompson, 54, 1325(1985)
150. R. Jullien, Contemp. Phys., 28, 477(1987)
151. R. Jullien, R. Botet y M. Kolb, La Recherche, 16, 1334(1985)

152. C. Domb, en "Percolation Structures & Processes", ed. R. Wail, G. Deucher R. Tallen y J. Adler, *Annals of Israel Phys. Soc.*, vol. 5, Israel(1983) p.17
153. H.L. Frisch y J.M. Hammersley, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 894(1963)
154. R.G. Larson, L.E. Scriven y H.T. Davis, *Nature*, 268, 409(1977)
155. R.G. Larson, L.E. Scriven y H.T. Davis, *Chem. Eng. Sci.*, 36, 57(1981)
156. V. Mayagoitia, I. Kornhauser, en "Principles & Applications of Pore Structural Characterization", ed. J.M. Haynes y P. Rossi - Doria, Bristol (1985), p.15
- 157 V. Mayagoitia y F. Rojas, en "Proceedings of the Second Engeneering Foun-
dation Conference on Fundamentals of Adsorption", Santa Barbara, Califor-
nia(1986), p.391
158. P.H. Doe y J. Haynes, en "Characterization of Porous Solids", ed. S.J. Gregg, K.S.W. Sing y Stoeckli, *Soc. Chem. Ind.*, Londres(1973), p.253
159. V. Mayagoitia, M.J. Cruz y F. Rojas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, 85, 2071(1989)
160. J.O. Hirschfelder, C.H. Curtiss y R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, Londres(1954), p.30
161. V. Mayagoitia, F. Rojas, V.D. Pereyra y G. Zgrablich, *Surface Sci.*, 221, 394(1989)
162. V. Mayagoitia, F. Rojas e I. Kornhauser, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84, 785(1988)
163. G. Mason, *Proc. R. Soc. Lond. A*-390, p.47(1983)
164. V. Mayagoitia, F. Rojas y A. Domínguez, en "Memorias del XVI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería", Queretaro, Qro(1990), p.296
165. V. Mayagoitia, F. Rojas y A. Domínguez, en "Memorias del XV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería", p.182, Zacatecas, Zac.(1989)
166. M.J. Cruz, V. Mayagoitia y F. Rojas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85 2079(1989)
167. V. Mayagoitia, F. Rojas y A. Domínguez, *Rev. Soc. Quím. Mex.*, 34, Resum 130, p.265(1990)
168. H.W. Quinns y R. McIntosh, en "Surface Activity", ed. J.H. Schulman, vol.2 p.122, Butterworths, Londres(1957)
169. P.A. Gaulitz y C.J. Radke, *J. Colloid Interface Sci.*, 134, 14(1990)
170. V. Mayagoitia, F. Rojas e I. Kornhauser, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 2931(1985)
171. V. Mayagoitia, B. Gilot, F. Rojas e I. Kornhauser, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84, 801(1988)
172. R. Lenormand, *Physica*, 140-A, 114(1986)

173. L.C. Graton y H.J. Fraser, J. Geol., 18, 785(1935)
174. A. Domínguez, F. Rojas y V. Mayagoitia, XXIII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Veracruz, Ver.(1987), p.148
175. D. Dollimore y G.R. Heal, J. Colloid Interface Sci., 42, 233(1973)
176. A.P. Karnaukhov y A.V. Kiselev, Russ. J. Phys. Chem., 31, 2635(1957)
177. B.G. Aristov, A.P. Karnaukhov y A.V. Kiselev, Russ. J. Phys. Chem., 36, 1348(1962)
178. J.R. Philip, J. Chem. Phys., 82, 1379(1978)
179. B.D. Adkins y B.H. Davis, J. Phys. Chem., 90, 4866(1986)

GLOSARIO DE SIMBOLOS

$\text{\AA}$	Angstrom
a	Radio de la partícula coloidal
a_4	Relación entre la longitud de un enlace y su radio
A	Area bajo la trayectoria de evaporación
A	Constante de Hamaker
A^{eff}	Area efectiva
A^{ij}	Area común entre la fase i y la fase j
AN	Acrilonitrilo
$B(R)$	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño R o menor
$\bar{C}$	Conectividad media
C^{ij}	Curvatura de la interfase i/j
$C_{\text{fo}}, C_{\text{ff}}$	Constantes atractivas de London
C_e	Concentración de electrólito
c_i	Concentración de la especie i
D_T	Coefficiente de difusión traslacional
d	Densidad
ϵ	Permitividad eléctrica
ϵ_0	Permitividad eléctrica en el vacío
Φ	Potencial de adsorción
ϕ_0	Potencial eléctrico superficial
f	Fase fluida
F	Constante de Faraday
$F_i(R)$	Función de distribución de tamaños de elementos, normalizada en número de elementos
GE	Grado de estabilidad
GI	Grado de inestabilidad
H	Distancia entre partículas
k	Constante de velocidad de coagulación
k	Vector de dispersión
k	Inversa de la longitud de Debye-Hückel
k_d	Constante de velocidad de la desproporción del iniciador
k_i	Constante de velocidad de la reacción de iniciación
k_c	Constante de velocidad de la incorporación del oligómero a la partícula
l	Fase líquido
μm	Micrometro

nm	Nanometro
N	Constante de Avogadro
η	Viscosidad
PAN	Poliacrilonitrilo
ΔP	Gradiente de Presión
P^o	Presión de saturación
P^{As}	Presión de vapor
R	Constante de los gases
R	Radio asignado a un sólido de revolución
R	Tamaño de poro
R_B	Tamaño de enlace
R_c	Radio crítico
R_h	Radio hidrodinámico
$\bar{R}_i$	Tamaño medio de elementos i
R_m	Radio medio de curvatura
R_s	Tamaño de sitio
r	Distancia
r_1, r_2	Radio de curvatura
Δ	Fase sólido
σ_{ij}	Tensión interfacial i/j
$S(R)$	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R o menor
SM	Sal de Mohr
θ	Angulo de contacto
θ_v	Grado de llenado volumétrico
$\theta_i(R)$	Grado de llenado por condensado capilar de la especie i de tamaño R
T	Temperatura absoluta
t	Espesor de la capa adsorbida
τ	Tiempo de relajación
v	Fase vapor
V_c	Volumen crítico
V_e	Volumen evaporado
V_o	Volumen inicial
V_A	Potencial atractivo
$\bar{V}^i$	Volumen molar de la fase i
$V_i(R)$	Volumen del elemento i de tamaño R
V_E	Potencial eléctrico
V_s	Potencial por adsorción de macromoléculas

W	Radio de estabilidad
$X_1(R)$	Fracción de sitios de tamaño R
x	Presión de vapor relativa
z_1	Valencia de la especie i