

Anexo

Teoría de Técnicas de Caracterización

A1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Esta técnica nos permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección [h, k, l]. La técnica de Rayos-X puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como cuantitativo. A través de ésta, es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material, además permite evaluar la proporción de estos compuestos y determinar la presencia del el compuesto de interés se encuentra presente en la muestra.

A 1.1 Métodos utilizados en (DRX)

Para el análisis de una muestra se utiliza generalmente el método de polvos, dicho método consiste en hacer pasar un haz de Rayos-X a una muestra pulverulenta previamente depositada y compactada en un portaobjetos con un espesor homogéneo.

Otra técnica de capas orientadas consiste en dispersar la muestra en un solvente (agua ó acetona), esparciéndola en un portaobjetos, lo cual produce una capa delgada al evaporarse el solvente. Esta técnica permite acentuar ciertas familias de planos cristalinos, ya que los cristalitas se acomodan en orientaciones preferenciales a medida que se evapora el solvente

El arreglo periódico (átomos o poros) de la muestra da como resultado el fenómeno de difracción, siendo distinto y único para cada compuesto químico. El difractograma de un material cristalino se compara con las tarjetas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), un archivo que contiene alrededor de 16,000 diagramas de rayos x clasificados y ordenados, y así poder verificar la fase obtenida.

A.2 Análisis Textural (BET)

Es una técnica utilizada ampliamente para la medida de la porosidad (área específica, volumen de poro, distribución de diámetros de V_{poro}) de un sólido y el estudio de su textura, se realizándose generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida ó gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para éstas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción.

Las técnicas experimentales del método BET están basadas en la atracción de las moléculas de un gas por la superficie del sólido y por el fenómeno de condensación subsecuente. La concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido es mayor que en la fase gaseosa, formándose una fase adsorbida. El método BET es en realidad una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción.

Según sea la energía involucrada en la adsorción el fenómeno adsorptivo se clasifica en adsorción física y adsorción química. La teoría BET solo se aplica a la primera.

El pretratamiento consiste en un calentamiento de la muestra en atmósfera de He a 400°C , durante 12 horas, a fin de eliminar la humedad y el aire adsorbidos físicamente sobre la superficie de los catalizadores. Posteriormente, se hace un vacío hasta 5 mmHg mediante una inyección de nitrógeno en fase gas para una completa saturación del tubo, antes de evacuar el sistema lentamente.

El procedimiento para la medición de la superficie total de un sólido poroso mediante la fisorción de nitrógeno consiste en la determinación del número de moléculas del gas que se necesita para cubrir la superficie del sólido mediante una monocapa del adsorbato gaseoso.

El área ocupada por un conjunto de moléculas cuyo diámetro es conocido cubriendo la superficie del material puede ser calculada a partir del número de moléculas adsorbidas, tanto volumétricamente como gravimétricamente.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas son una de las herramientas más importantes para la caracterización de las propiedades texturales de

los materiales. Se generan los datos de adsorción del gas, midiendo en el equilibrio el volumen de N_2 adsorbido o desorbido, como una función de la presión relativa (P/P_0), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión saturada en el equilibrio. El perfil de la gráfica V_{ads} y V_{des} versus P/P_0 varía dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

En la literatura se tiene el registro de un gran número de isothermas de adsorción, en una amplia variedad de sólidos. Estas isothermas pertenecen a cinco grupos: I, II, III, IV, V VI. (Figura A-1) Esta clasificación fue originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) aunque más comúnmente es llamada Brunauer-Emmett-Teller (BET).

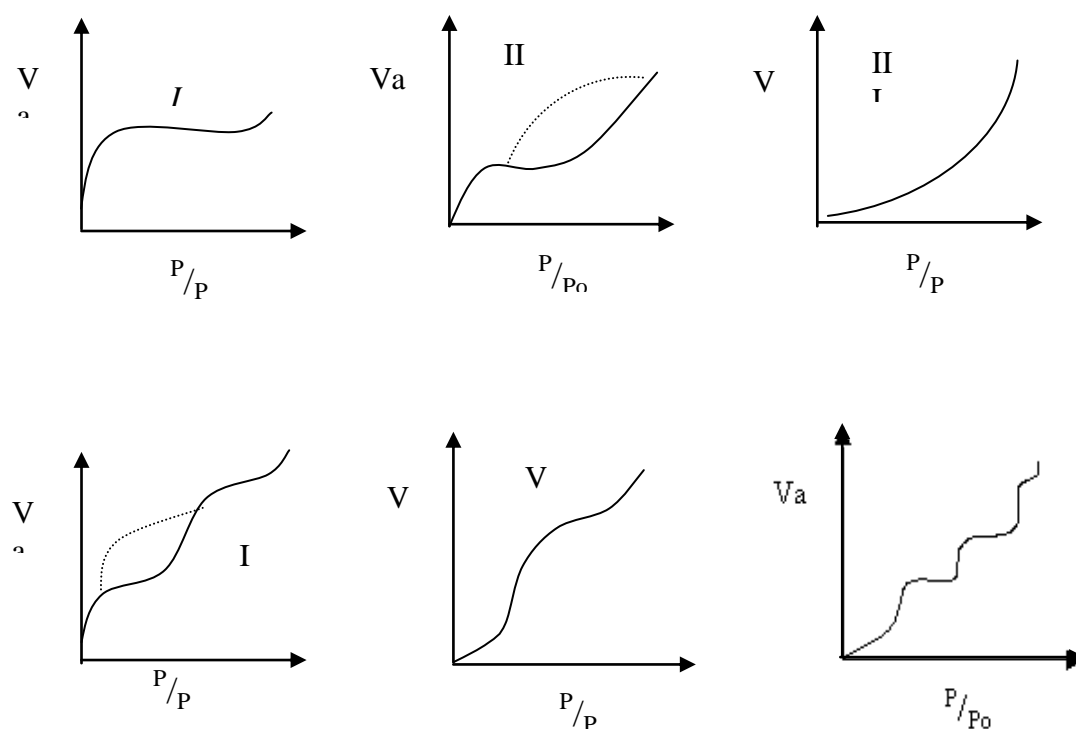


Figura A.1 Representación esquemática de las isothermas.

Algunas de las isothermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción, dando lugar a la formación de los llamados rizados de histeresis, que representan las cantidades obtenidas por la adición o desorción progresiva del sistema. De acuerdo a Ramsay las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente pueden ampliar la estructura interna del sólido o colapsarla, al aumentar la coordinación de las partículas

La porosidad, vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, se desarrolla por el aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir a la fuerza compresiva de la tensión superficial.

Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases. Los poros individuales pueden variar grandemente en tamaño y forma tanto dentro de un sólido como entre un material y otro. Una característica importante de los poros es su amplitud o ancho del poro. La clasificación de poros presentada a continuación fue propuesta por Dubinin y ha sido oficialmente aceptada por la IUPAC

- ❖ Microporos $D_p < 20 \text{ \AA}$
- ❖ Mesoporos $20 < D_p < 500 \text{ \AA}$
- ❖ Macroporos $D_p > 500 \text{ \AA}$

En los microporos el potencial de interacción es significativamente más alto que en los poros anchos, debido a la proximidad de las paredes y a la cantidad de adsorbato correspondiente a una presión dada.

En los mesoporos tiene lugar la condensación capilar con su característico rizo de histéresis, mientras que en el intervalo de macroporos, los poros son tan amplios que es imposible dibujar la isoterma en detalle, debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

A.2.1 Determinación del Área Específica.

Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido catalítico es el área específica accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra, se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de nitrógeno es de 16.2 \AA^2 . Si la muestra tiene un área específica pequeña ($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$), es conveniente usar

como adsorbato al gas Kriptón en lugar de nitrógeno, cuyas área transversal es igual a 21.0 \AA^2 .

Entonces, el área específica de una muestra (si se utiliza al nitrógeno como adsorbato) se calcula partir de la ecuación 1:

$$A_{\text{m}^2/\text{g}} = \frac{\sigma (\text{\AA}^2) \times 6.023 \times 10^{23} \times V_m (\text{m}^3/\text{g})}{22.414 \times 10^3} \quad (1)$$

Al sustituir el valor de σ para el nitrógeno y el volumen de la monocapa V_m , la ecuación 1 se reduce a la ecuación 2:

$$A_{\text{m}^2/\text{g}} = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}} \quad (2)$$

A.2.3 Método BJH

Para obtener la distribución de diámetros de poro a partir de los datos de adsorción, el método más frecuentemente utilizado es el BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951) basado en un modelo de poros cilíndricos. Este es esencialmente una aproximación numérica basada en la ecuación integral de Wheeler.

A.2.3.1. Distribución de diámetro de Poro

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones planas, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. La cuantificación del área específica de los poros del sólido es muy importante, debido a que ahí es dónde se lleva a cabo el fenómeno catalítico, por esto, es necesario saber si los poros son de un tamaño tal que permitan a las moléculas de los reactivos difundirse en su interior. Lo anterior se logra a partir del cálculo de la distribución del diámetro de poros y para obtenerla se procede como sigue:

A partir de la isoterma de adsorción se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción (histéresis). La evacuación se hace poco a poco para obtener puntos de equilibrio y así tener una serie de puntos experimentales. Con los datos de desorción se calcula la distribución de diámetros de poro.

Si L_k es la longitud total de poros con radios entre $R_k - \Delta R_k$ y $R_k + \Delta R_k$, con tamaño medio R_k , en cualquier intervalo de presiones $P_{k-\Delta k}$ a $P_{k+\Delta k}$ podemos escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi R_k^2 L_k \quad (3)$$

Donde V_i es el volumen total del adsorbato a un punto de la isoterma, P_i/P_s es el límite inferior del intervalo de presión i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación (4) puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi R_i^2} \left\{ V_p - V_i - \sum_{k=1}^{i-1} \pi R_k^2 L_k \right\} \quad (4)$$

Dividiendo la isoterma en intervalos de presiones adecuados hacia abajo de la saturación, se calcula la distribución completa de $L_i (R_i)$, el volumen de poro y la superficie. La ecuación es específica para poros cilíndricos, pero puede ser fácilmente modificada para otras geometrías (Innes, 1957)

A.3 Método de la Isoterma de Referencia.

Cálculo de tamaño de poro y área específica para mesofases hexagonales.

Las relaciones entre el diámetro del mesoporo (d_{Me}), el volumen específico (V_{Me}) y el área específica (A_{Me}), así como otras características geométricas de los sólidos mesoporosos con arreglo hexagonal han sido presentadas recientemente (Fenelonov y col, 1999) con la finalidad de obtener una mayor exactitud en la

determinación experimental de estos parámetros. Los términos ‘textura’ y ‘estructura’ son idénticos cuando se aplican a mesofases porosas.

Las mesofases usualmente consisten de partículas con forma irregular, y tales partículas son llamados bloques mesoporosos (BM). La estructura interna de los BM está constituida por arreglos ordenados de mesoporos cilíndricos y se caracteriza por los valores d_{100} obtenidos de DRX, aplicando la relación:

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \right) d_{100} \quad (5)$$

Donde a_0 es el parámetro de red de una celda hexagonal de poros. Este parámetro es igual a la distancia entre los centros cercanos de mesoporos cilíndricos con un tamaño de poro d_{Me} y puede ser expresado como:

$$a_0 = d_{ME} + h_w \quad (6)$$

El valor de h_w también puede ser definido como

$$h_w = a_0 - d_{Me} \quad (6a)$$

Donde h_w es el grosor de las paredes del poro. La relación entre d_{Me} , V_{Me} y A_{Me} puede ser obtenido a partir de la geometría de un cilindro:

$$d_{ME} = \frac{4v_{ME}}{a_{ME}} = \frac{4\sum v_{ME}}{\sum a_{ME}} = \frac{4V_{ME}}{A_{ME}} \quad (7)$$

Donde v_{Me} y a_{Me} son el volumen interno y área superficial de un poro cilíndrico respectivamente, $\sum v_{Me} = V_{Me}$ y $\sum a_{Me} = A_{me}$ son el volumen interno total y la superficie total (interna) de todos los mesoporos por unidad de masa.

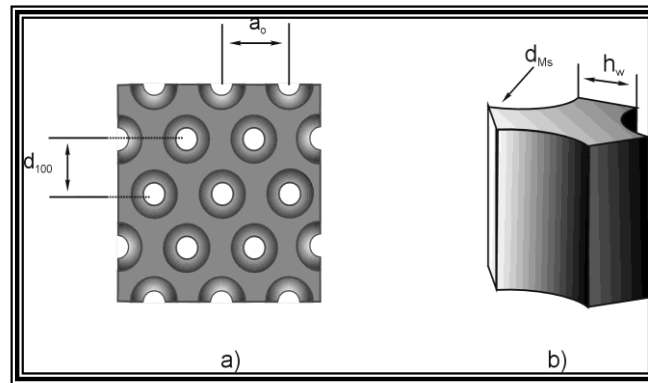


Figura A.2 (a) Representación esquemática de la estructura de sólidos mesoporosos hexagonales, y (b) celda unitaria de la fase sólida.

Si todos los mesoporos en un espacio de cualquier BM están libres de inclusiones y tienen una longitud promedio h_L , su longitud empieza a ser constante para cada BM, entonces la porosidad interna del BM (ε_{Me}) puede ser definida como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{d_{Me}^2}{a_0^2} = 0.907 \left(\frac{d_{Me}}{a_0} \right)^2 \quad (8)$$

O por la ecuación:

$$d_{Me} = a_0 \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \varepsilon_{Me}} \quad (9)$$

Generalmente, la mesoporosidad ε_{Me} está relacionada a V_{Me} por la relación:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{V_{Me}\rho}{V_{Me}\rho + 1} \quad (10)$$

Donde ρ es la densidad verdadera de los sólidos mesoporosos. Además, ε_{Me} puede ser expresado por medio de la relación $h_w / d_{Me} = \zeta$, quedando como:

$$\varepsilon_{Me} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_{Me}}{a_0} \right)^2 \approx \frac{0.907}{\pi} \quad (11)$$

o:

$$V_{Me} \rho = \frac{1}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \left(\frac{d_{Me}}{a_0} \right)^2 - 1} \quad (12)$$

Las ecs. (7) y (9) representan dos diferentes métodos para calcular \mathbf{d}_{Me} . Es fácil mostrar que los resultados obtenidos por la ec. (9) son más sensibles a errores en la medición de V_{Me} , pero depende de la precisión en la determinación de \mathbf{a}_0 y \mathbf{d}_{100} por DRX. De aquí se sigue que el valor de \mathbf{d}_{Me} puede ser denotado como \mathbf{d}_V , si ha sido calculado por la ec. (7), y como \mathbf{d}_ε si ha sido calculado por la ec. (9); y se usa \mathbf{d}_{Me} cuando el método de cálculo empleado no ha sido indicado.

Generalmente, \mathbf{d}_V y \mathbf{d}_ε pueden distinguirse de \mathbf{d}_{Me} cuando éste es calculado como:

$$d_{Me} = \frac{4V_s}{A_{BET}} \quad (13)$$

Donde A_{BET} es el área específica, calculada a partir de las isothermas de adsorción por el método BET, V_s es el volumen de poro total, determinado por el límite superior del valor de adsorción a la presión relativa P/P_0 cercana a 1. La razón es que $A_{me} \neq A_{BET}$ y $V_{Me} \neq V_s$. De hecho, si el sólido mesoporoso consiste de BM, entonces el valor del área específica total A_Σ , calculado a partir de la región donde empieza la isoterma de adsorción, puede expresarse como:

$$A_\Sigma = A_{me} + A_{ext} \quad (14)$$

Donde A_{ext} es el área superficial específica externa de los BM sobre la cual la adsorción continua, cuando los mesoporos dentro de los BM están llenos. Por analogía con el área específica, el valor V_s corresponde a cualquier presión relativa después de

haberse llenado el mesoporo dentro de los BM; este valor incluye V_{Me} y cualquier valor de δV ; lo anterior es debido a la adsorción en los poros entre los BM y sobre la superficie externa de los MBs. Para calcular d_v y V_{Me} tiene que haberse determinado correctamente A_{me} ; para calcular d_e , ε_{Me} y d_{100} deben haberse definido previamente.

Para aquellos sólidos con mesoporos cilíndricos arreglados hexagonalmente, A_{Me} está definido por la ec. (7) como una función de V_{Me} y d_{Me} . Sustituyendo V_{me} de la ec. (15) se obtiene la ec. (18), la cual define A_{me} como una función de ζ :

$$A_{Me}\rho = \frac{4\psi(\zeta)}{h_w} \quad (15)$$

Donde:

$$\psi(\zeta) = \frac{\zeta}{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}(\zeta + \zeta)} = \zeta V(\zeta) \quad (16)$$

La ecuación (15) expresa A_{Me} como el área específica por unidad de masa del sólido (o de $A_{me}\rho$, como el área específica por unidad de volumen del sólido inorgánico) sobre el tamaño de las unidades estructurales primarias de la fase inorgánica, de la cual la estructura inorgánica de los sólidos mesoporosos es construida.

Por analogía con la cantidad A_{Me} , A_{ext} está definida por la relación:

$$A_{ext}\rho = \frac{\alpha_{MB}}{\varepsilon_{MB} D_{Me}} \quad (17)$$

Donde α_{MB} y D_{Me} son los coeficientes de la forma y del tamaño típico de un BM, respectivamente. El área superficial específica total puede entonces ser expresada como:

$$A_{\Sigma} = A_{Me} + A_{ext} = A_{Me} \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) \quad (18)$$

Y, después de sustituir ε_{Me} de la ec. (11):

$$A_{\Sigma} = A_{Me} \left(1 + \frac{\sqrt{3\alpha_{MB}}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} \left(+ \zeta \right) \right) \quad (19)$$

Para la notación del área específica, el método alternativo, independiente de la composición química de los materiales mesoporosos, puede basarse en la determinación de esta área por unidad de volumen del sólido mesoporoso, lo anterior puede ser simulado como un aglomerado, gránulo, etc., con densidad aparente δ , y expresarse por la ecuación:

$$A_{Me} \delta = A_{Me} \rho \left(- \varepsilon_{ext} \right) \left(- \varepsilon_{Me} \right) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{\left(- \varepsilon_{ext} \right)}{\left(+ \zeta \right) d_{Me}} \quad (20)$$

El valor de ε_{ext} corresponde a la porosidad ‘externa’ del BM, por ejemplo, a la relación entre el volumen de poro entre los BM y el volumen del aglomerado, gránulo, etc., como resultado se tiene

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\alpha_{MB}}{4} \frac{d_{Me}}{D_{Me} \varepsilon_{Me}} \right) \left(- \varepsilon_{ext} \right) \quad (21)$$

O

$$A_{\Sigma} \delta = A_{Me} \rho \left(1 + \frac{\sqrt{3\alpha_{MB}}}{2\pi} \frac{d_{Me}}{D_{Me}} \left(+ \zeta \right) \right) \left(+ \varepsilon_{ext} \right)$$

Los valores de ε_{ext} y, consecuentemente, de $A_{\Sigma} \delta$, son determinados por la morfología y el arreglo de MBs, donde los valores de $A_{Me} \rho$ están determinados por la estructura geométrica interna solo de los MBs.

Sin embargo, para la aplicación de las ecuaciones anteriores, se requieren métodos correctos para la determinación de d_{Me} y h_w . Ahora, hay posibilidades adicionales para definir las características de los materiales mesoporosos a partir de su misma isoterma de adsorción (figura A.3). Para calcular V_{me} y A_{me} se usa el método comparativo de análisis de isotermas de adsorción, el cual es una modificación del método-t de Lippens y de Boer. Todos estos métodos están basados en una comparación

de la isoterma de adsorción $\alpha(P / P_0)$ para la muestra bajo estudio con una misma isoterma de referencia (IR) a los mismos valores de presión relativa de nitrógeno (P / P_0), donde P_0 es la presión de equilibrio de vapor de nitrógeno saturado a 77 K. En este trabajo la IR es la Reportada por Karnaukhov, donde los datos de adsorción están relacionados al área superficial y son denotados como $\alpha(P / P_0)$.

Las gráficas comparativas basadas sobre la IR se muestran en la figura A.3, en general, tres regiones características pueden ser distinguidas en estas gráficas: la región lineal I a baja cobertura, la región II de un marcado incremento y la región lineal final III a altas coberturas de P / P_0 cercana a 1. La región lineal I para una fase mesoporosa es extrapolada al origen, esto evidencia la ausencia de microporos en la muestra a base de Si, la región lineal I corresponde a la adsorción simultanea de A_{Me} y A_{ext} . El llenado de los poros ocurre en la región II, cuando el llenado de los volúmenes de los BM es completo y el área superficial es reducida a A_{ext} , después la adsorción corresponde a la región lineal III. La extrapolación de la gráfica lineal III al eje de las ordenadas nos permite calcular V_{Me} , donde la diferencia entre las pendientes de las regiones lineales I y III nos da A_{Me} .

Adicionalmente, los valores del área superficial externa A_{ext}^* , pueden ser calculados como:

$$A_{ext}^* = A_{\Sigma} - \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (23)$$

Y los valores de A_{me}^* , pueden ser calculados como:

$$A_{ME}^* = \frac{4V_{Me}}{d\varepsilon} \quad (23a)$$

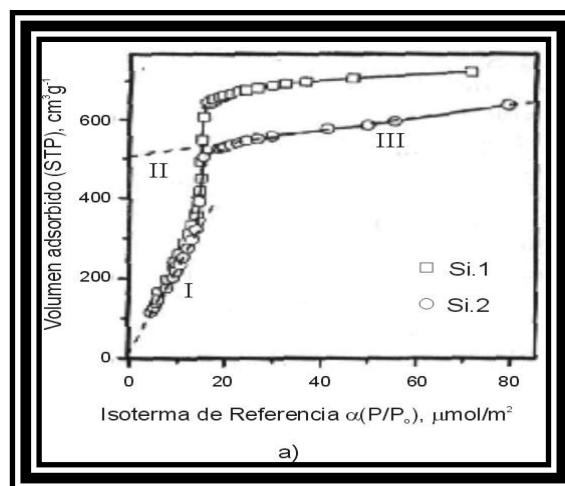


Figura A.3 Gráfica comparativa para las isotermas experimentales

A.4 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica usa electrones de alta energía (100-300 KeV) para formar una imagen de un espécimen. Los modernos microscopios son capaces de revelar las redes estructurales atómicas de metales y más aun la presencia de pesados átomos solitarios. La imagen amplificada (hasta 1, 000,000 X) contiene información estructural muy diversa de gran interés para el desarrollo de nuevos materiales.

En particular, esta técnica es proporcional a la información sobre la topografía superficial y los cambios producidos por el sinterizado, transiciones de fases y deposición de materiales extraños. Además, permite la determinación directa de la morfología, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos: para el caso presente se trata de las estructuras porosas, partículas metálicas o metales soportados. Generalmente los catalizadores son investigados primeramente por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y luego por la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La técnica de microscopía de barrido es utilizada para analizar la morfología y textura de los sólidos, consiste de un haz electrónico que se enfoca sobre una muestra colocada en el portamuestras mediante una cinta de carbón con un pegamento especial. El haz que interactúa con la muestra crea una emisión de señales de electrones primarios

y secundarios, así como corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son capturados por los detectores del microscopio.

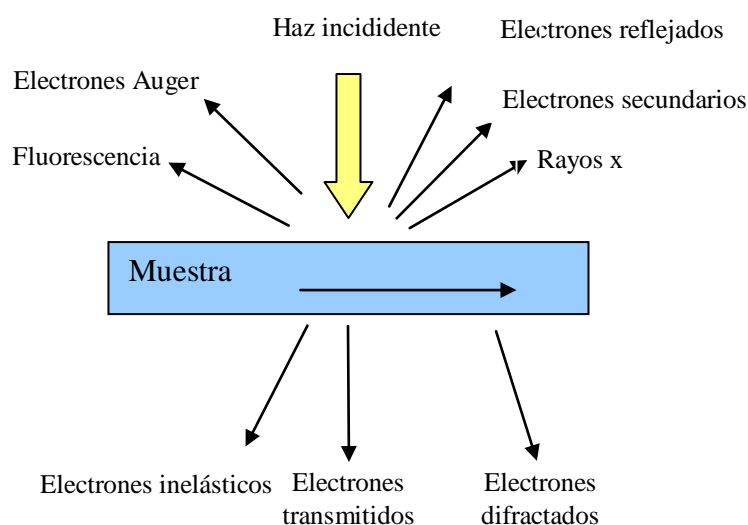


Figura A.4 Interacción del haz electrónico con la materia.

Como se muestra en la figura anterior, los electrones elásticamente reflejados (sin una pérdida de energía) o reflejados inelásticamente. Producen diferentes señales que son detectadas mediante detectores apropiados; si el espécimen es lo suficientemente delgado, el haz de electrones penetra el material y el sistema de lentes electromagnéticas (objetivo y proyector) forma una imagen de campo claro en el modo de transmisión (TEM).

En el caso de formación de imágenes por la Microscopía de barrido (SEM) son *electrones secundarios extraídos del material los que forman la imagen y que llevan información útil del a muestra, p .ej. electrones Auger. Usualmente los electrones secundarios son de baja energía ($E < 10 \text{ KeV}$).*

Los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión se muestran en la figura A-5 básicamente un microscopio electrónico de transmisión está formado por un cañón termoiónico (o de emisión de campo, FEG) de electrones colocado en la parte superior de la columna; éste cañón está constituido por tres electrodos (cilindro de Whenelt); al aplicar una diferencia de potencial eléctrico

negativo de la fuente aceleradora al filamento de tungsteno y éste emite electrones por activación termoiónica (función de trabajo). Los electrones son acelerados por la diferencia de potencial eléctrico (100 Kv) entre el filamento y el ánodo.

El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras electromagnéticas, después que atraviesa la muestra pasa a través de una apertura que limita el paso de los electrones dispersados a ángulos grandes, los que se originan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Más abajo se encuentran las lentes intermedias y proyectoras que reamplifican la imagen y proyectan sobre una pantalla fosforescente (o una cámara CCD) que se localiza en la base de la columna, las que registran la información.

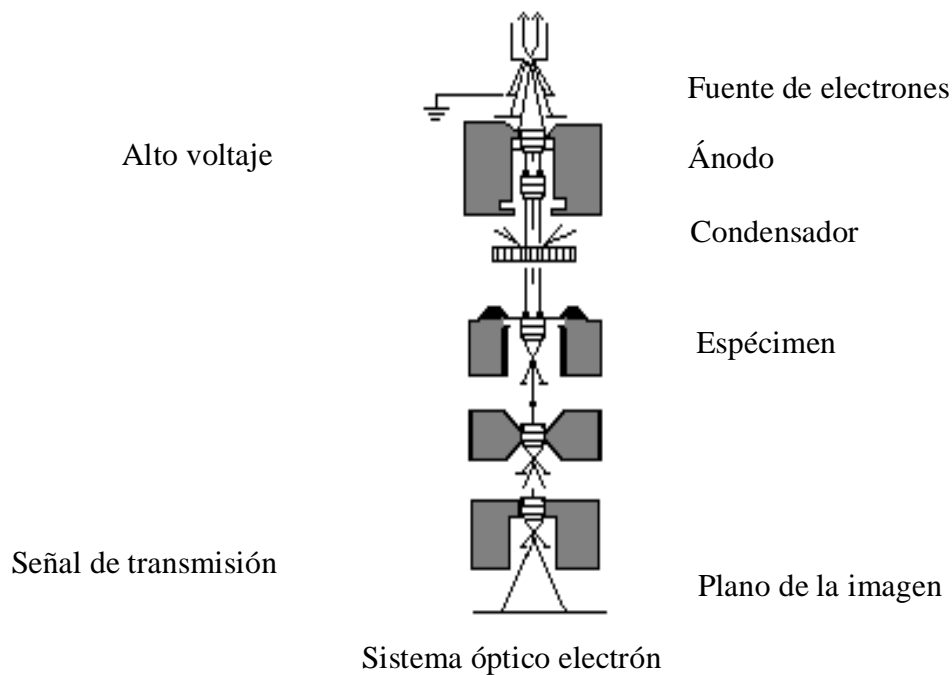


Figura A.5 Esquema simplificado del Microscopio electrónico de transmisión.

La microscopía de transmisión (TEM), es usada para determinar el tamaño de los cristalitos y los cambios en el tamaño, forma y localización en el catalizador. Se pueden obtener también replicas de la estructura porosa, así como también los patrones de difracción electrónica y así para determinar las distancias interplanares características de los cristales de los carburos metálicos.