

## CAPITULO IV

# Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales

---

## 1. Introducción

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo una reacción química.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (bulk y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

*Composición química y estructura.* Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

*Textura y propiedades mecánicas.* Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

*Actividad catalítica.* Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies, presentaremos una breve descripción de las técnicas empleadas en la presente tesis.

## 2. Difracción de Rayos X (DRX)

### 2.1 Conceptos generales

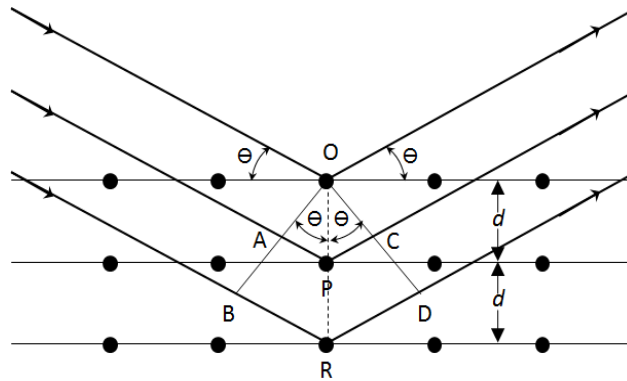
Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (1).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-6}$  nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la

profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura (figura 1):



**Figura 1:** Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

donde  $n$  es un número entero que representa el orden de la difracción y  $d$  es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada *Ecuación de Bragg*, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2 d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

## **2.2 Técnica de Difracción**

### **2.2.1 Preparación de la muestra:**

La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

### **2.2.2 Colocación de la muestra**

Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvo alisadas, van colocadas en un porta-muestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo  $2\theta$  registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material.

### **2.2.3 Interpretación de los diagramas de difracción**

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia  $d$  se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de

fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción (información bibliográfica). Hasta el 2005 este archivo contenía diagramas de más de 477000 materiales de referencia. Las bases de datos están disponibles en CD-ROM.

Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más difícil. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una coincidencia.

Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy desarrollados producen picos bien definidos, y los menores a 1  $\mu\text{m}$  generan picos de difracción anchos y hasta domos.

### 3. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

#### 3.1 Conceptos generales

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo **cercano**, **medio** y **lejano**; en la tabla se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz

de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados (1).

### **3.2 El espectrofotómetro de Infrarrojo**

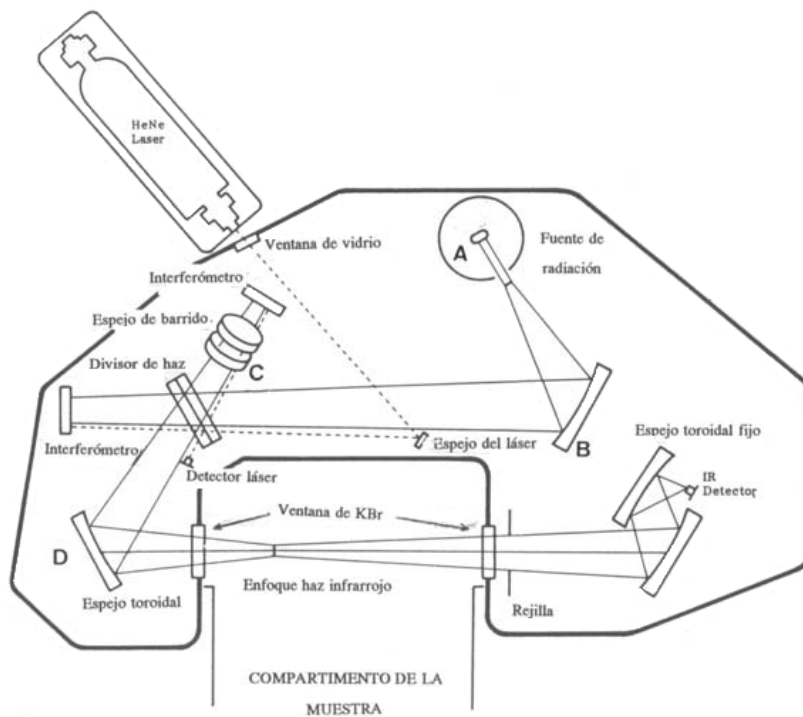
Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación continua y un detector sensible a la radiación, en el infrarrojo.

**Fuente Global**, es una barra de carburo de silicio de 5 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro. Se calienta eléctricamente hasta temperaturas de 1500 K. Tiene una radiación estable entre 1 y 40  $\mu\text{m}$  ( $10000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Detector fotoconductor:** Consisten en una delgada película de un material semiconductor colocada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío para proteger al semiconductor de la atmósfera. La absorción de radiación impulsa

electrones de valencia no conductores a estados conductores de mayor energía, disminuyendo así la resistencia eléctrica del semiconductor. Se colocan en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y una resistencia; el descenso de voltaje en la resistencia está relacionado con la intensidad de la radiación electromagnética

**Espectrofotómetro con transformada de Fourier:** En la figura 2 se muestra un esquema óptico de un espectrofotómetro basado en la **transformada de Fourier**. En él se observa que el rayo infrarrojo es generado en la fuente A y posteriormente colimado y dirigido hacia el interferómetro C por medio de un espejo fijo B.



**Figura 2:** Diagrama de un espectrofotómetro por transformada de Fourier

El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de radiación.



A la izquierda del compartimento de la muestra se encuentra un espejo ajustable D que conduce el rayo procedente del interferómetro a la muestra. Desde el compartimento de la muestra el rayo llega, a través de una rendija, a un detector.

#### 4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

##### 4.1 Conceptos generales

La espectroscopía de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados.

La figura 3 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por  $E_b$ ,  $E'_b$  y  $E''_b$ , representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

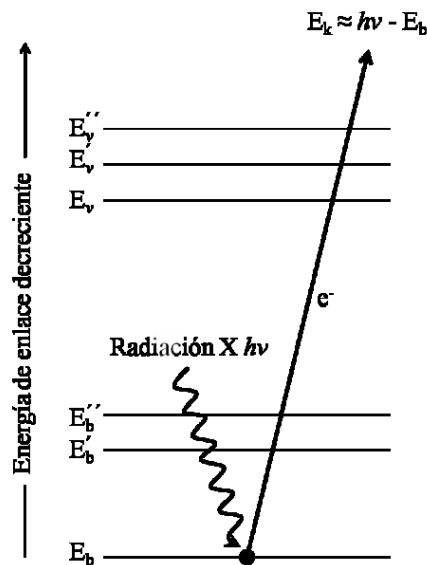
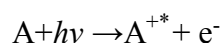


Figura 3: esquema del proceso de XPS.

Como se muestra en la figura 3, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía conocida como  $h\nu$  desplaza a un electrón ( $e^-$ ) de un orbital K de energía  $E_b$ . La reacción se puede representar por:



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y  $A^{+*}$  es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que A.

La energía cinética del electrón emitido  $E_k$  se mide en un espectrómetro de electrones. La *energía de enlace* del electrón  $E_b$  se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w$$

En esta ecuación  $w$  es la llamada *función de trabajo* del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de  $w$ . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que ha sido emitido.

## **4.2 Aplicaciones de XPS**

Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de las muestras. Con una fuente  $K\alpha$  de magnesio o aluminio, todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energía de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica

tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos los picos están bien resueltos, y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0,1 %.

#### **4.3 Desplazamientos químicos y estados de oxidación**

Cuando se examina uno de los picos de un espectro en general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición de máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Las energías de enlaces aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta (1).

### **5. Microanálisis por Sonda de Electrones (EDS)**

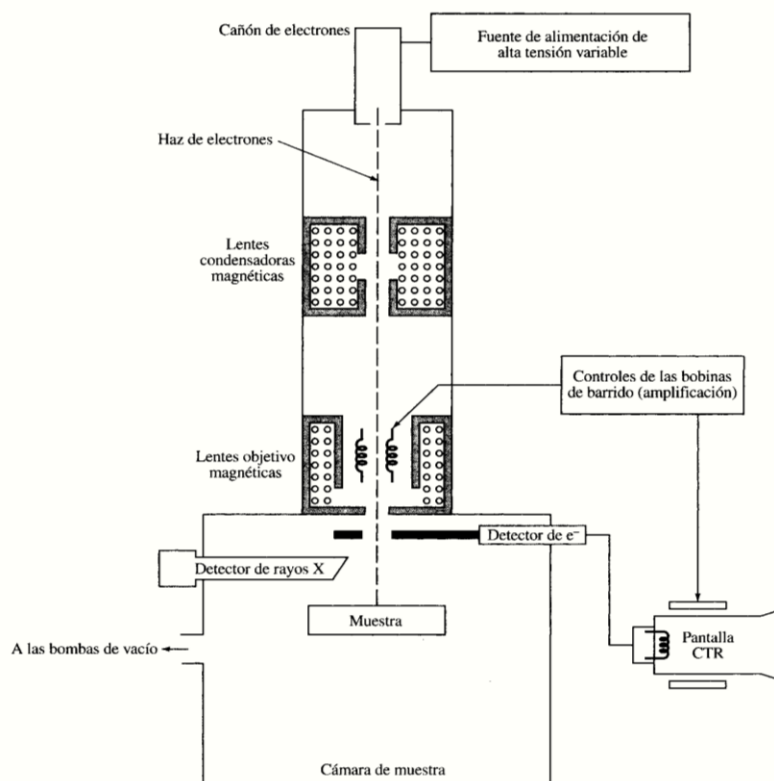
#### **5.1 Conceptos generales**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopia.

La figura 4 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y un microsonda electrónico de barrido. Se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, pero mientras que el

microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X.



**Figura 4:** Esquema de un microscopio electrónico de barrido

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm.

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección  $x$  a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección  $y$ , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos (CRT). De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra (2).

Una importante cualidad de la técnica SEM es la facilidad para la preparación de las muestras.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías, *dispersiones elásticas* (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y *dispersiones inelásticas* (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección). Ésta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra (3).

## **5.2 Capacidad analítica del microscopio**

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones (4).

## **6. Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ )**

### **6.1 Conceptos generales**

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (5, 6) es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo - dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (a)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad (b)$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0,162 nm<sup>2</sup>) (6).

## **7. Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR)**

### **7.1 Conceptos generales**

La Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR) es una técnica termo-analítica, frecuentemente usada para caracterizar las propiedades químicas superficiales de catalizadores. Está basada en la adsorción química de un gas sobre un sólido y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que

se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

En la superficie de los sólidos, generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción y posterior reacción, no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con fuerza desigual. De esta manera, la desorción de los productos desde los distintos centros se producirá a diferentes temperaturas.

La TPSR permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido, así como la cantidad relativa de ellos.

## 7.2 Procedimiento experimental

Los ensayos de quimisorción y TPSR, para los estudios realizados en esta tesis, se efectuaron con el equipo que se presenta en la figura (figura 5).

Se usaron dos detectores: una celda catarométrica (shimadzu GC-8A) la cuál fue utilizada como detector en tiempo real y un Espectrómetro de Masas Quadrupolar Balzers QMG 112A, que monitoreó la composición de las sustancias desorbidas.

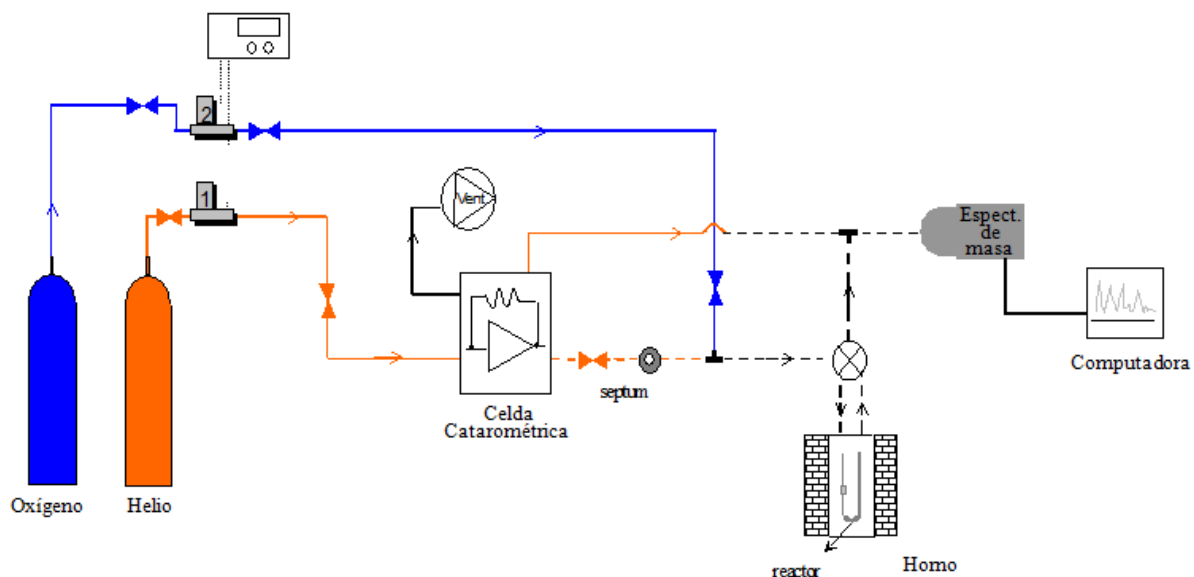


Figura 5: Diagrama de flujo del equipo usado para TPSR. (---) líneas de calentamiento.



El sistema posee un flujo controlado de oxígeno de alta pureza para el pretratamiento y helio de 99,9990 % de pureza, como gas carrier para los estudios de adsorción-desorción.

La muestra a ensayar se coloca en el reactor en forma de U, ubicado dentro del horno eléctrico, cuya velocidad de calentamiento se controla y registra en una computadora. Las líneas que conectan el septum y el espectrómetro de masas se calientan a 120°C para mantener el reactivo (alcohol) y los productos en fase gaseosa.

Para la adsorción química se realiza una serie de inyecciones de una cantidad conocida del reactivo en la corriente de gas inerte (He) que pasa a través del lecho del catalizador en fase gaseosa, hasta saturación de la superficie, se sabe que se llegó a saturar la superficie cuando el detector (celda catarmétrica) indica que la cantidad total de inyecciones subsiguientes pasan a través de la muestra sin ninguna pérdida de reactivo. La temperatura a la que se realiza la adsorción es aquella a la que sólo ocurre quimisorción. La misma es monitoreada in situ a través del espectrómetro de masas y de la celda de conductividad, que detecta el alcohol no adsorbido y/o las posibles especies desorbidas desde la muestra (transientes).

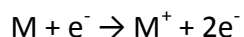
Una vez que el reactivo es quimisorbido sobre la superficie de los sitios activos se realiza el TPSR, aplicando temperaturas crecientes sobre la muestra. A una cierta temperatura la energía de calentamiento excede a la energía de unión y las especies quimisorbidas o sus productos de reacción superficial se liberan. Si los sitios activos tienen más de una energía de activación, las especies se desorberán a diferentes temperaturas.

Las moléculas desorbidas entran al flujo del carrier inerte y son llevadas al detector (espectrómetro de masas) que mide la concentración del gas. Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura.

La identidad y cantidad de las sustancias desorbidas a cada temperatura se puede determinar por el espectrómetro de masas.

Un espectrómetro de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa (7). Posee tres componentes fundamentales:

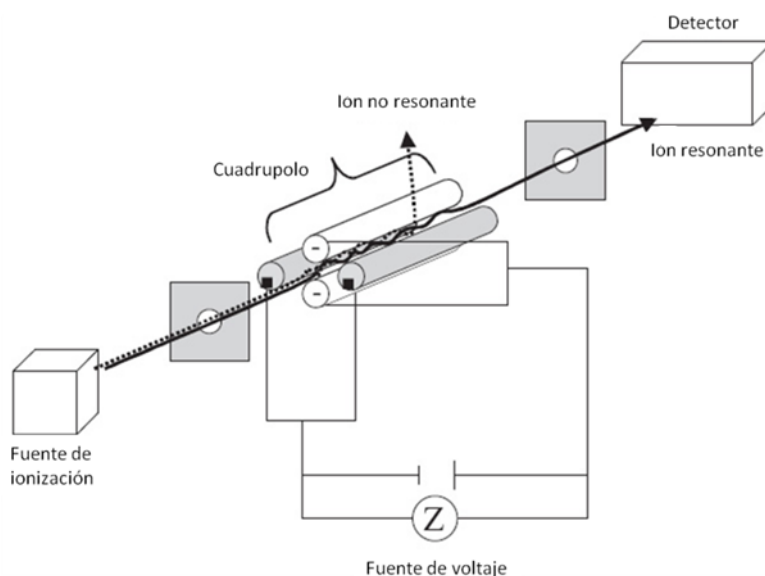
- *Fuente de ionización*, donde se generan los iones a partir de las sustancias químicas a analizar. La ionización de la muestra se consigue por bombardeo mediante electrones ( $e^-$ ) según el proceso:



- *Analizador de masa*, diferencia los iones generados en función de su relación masa/carga ( $m/e$ ).
- *Detector*, produce una señal eléctrica amplificada para cada uno de los iones generados.

Así, es necesario ionizar las moléculas a través de la ionización electrónica, que se basa en el bombardeo de las mismas con electrones (7).

Una vez generados los iones pasan al *analizador*, siendo el más usado el denominado cuadrupolo. Este analizador (figura 6) se compone de 4 barras alargadas conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos a los que se le aplica un voltaje variable y, para un voltaje dado, sólo los iones con una relación  $m/e$  determinada presentarán una trayectoria estable y podrán ser detectados (iones resonantes) mientras que el resto son neutralizados por las barras y expulsados del cuadrupolo por la bomba de vacío.



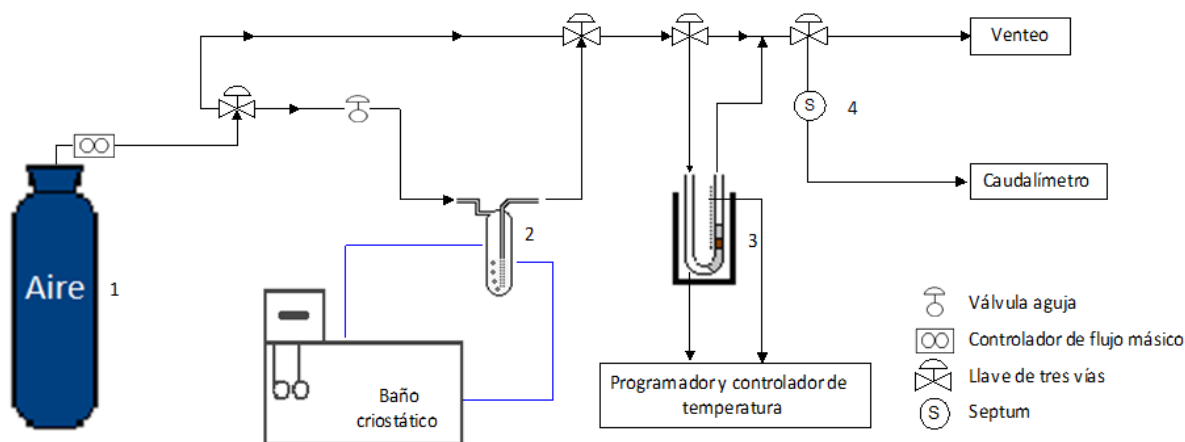
**Figura 6:** esquema del funcionamiento de un cuadrupolo.

## 8. Actividad – Selectividad

### 8.1 Procedimiento experimental

El equipo empleado para estudiar la conversión de metanol (figura 7) está constituido principalmente por:

- Un saturador termostatzado **(2)** que contiene el reactivo. La temperatura del mismo se controla mediante un baño criostático.
- Un reactor **(3)**, donde se coloca la muestra, formado por un tubo en U de vidrio Pyrex, calefaccionado por medio de un horno eléctrico cilíndrico debidamente aislado térmicamente. El control de temperatura se realiza por medio de una termocupla adosada al reactor que se encuentra conectada a un programador y controlador de la temperatura. El catalizador se encuentra en uno de sus brazos, entre dos capas de lana de vidrio que lo soportan.
- Un caudalímetro de burbujas colocado al final del recorrido que mide el flujo de aire.



**Figura 7:** Diagrama de flujo del equipo empleado para medir la conversión de metanol por los catalizadores.

La corriente de aire del cilindro **(1)** pasa a través de un regulador de presión (controlador de flujo másico) y el caudal se ajusta con una válvula aguja para ingresar en el saturador

(2). La corriente de aire saturada con el metanol bajo estudio se dirige hasta una válvula de tres vías que permite el pasaje de la corriente hacia el reactor (3) o hacia el venteo.

Una vez que la corriente de aire saturada con el metanol sale del reactor, pasa a través de una cañería calefaccionada a 120°C para evitar condensaciones de los productos. Esta cañería, contiene en su trayecto un septum (4) por el cual se realiza la toma de muestra sacando, con una microjeringa una cantidad de 1 ml de fase gaseosa e inyectándolo en el espectrómetro de masas. El mismo monitorea las sustancias de salida y los guarda en una computadora. Mediante un programa comercial se graficó la variación de la intensidad de las diferentes masas en función de la temperatura, se calculó el área y por medio de la calibración previa los moles generados de cada producto de reacción.

## **9. Trabajos citados**

1. **Skoog, D.A., West, D.M.** *Analysis Instrumental*. Madrid : Mc Graw Hill (2001).
2. **Goldstein, J.I., Yakowitz, H.** *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion microprobe Analysis*. New York : Plenum Press (1977).
3. **Reimer, I.** *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. New York : Springer, vol. 45 (1985).
4. **Wells, O.C.** *Scanning Electron Microscopy*. New York : McGraw-Hill (1974).
5. **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pág. 309 (1938).
6. **Gregg, S.J., Sing, K.S.W.** *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London : Academic Press, 2ed (1982).
7. **Hoffmann, E., Stroobant, V.** *Mass Spectrometry. Principles and Applications*. Paris : Jonh Wiley & Sons LTD, 2nd Ed. (1999).