



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“Descripción Física de la Desorción del
Agua en Materiales nano Estructurados de
Nitrosil Pentaciano Ferratos”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F Í S I C O

P R E S E N T A:

José Antonio Nava Ramírez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Luís Felipe del Castillo Dávalos.



México D.F. Junio de 2006.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Descripción Física de la Desorción del Agua en Materiales nano Estructurados
de Nitrosil Pentaciano Ferratos"

realizado por Nava Ramírez José Antonio

con número de cuenta 08733575-8 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Luís Felipe del Castillo Dávila

Propietario Dr. Pedro Bosch Giral

Propietario Dr. Rodolfo Zanella Specia

Suplente Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Suplente Dra. Patricia Goldstein Menache

[Handwritten signature: T. Bosch Giral]

[Handwritten signature: Rodolfo Zanella Specia]

[Handwritten signature: Heriberto Pfeiffer Perea]

[Handwritten signature: Patricia Goldstein Menache]

Consejo Departamental de Física

[Handwritten signature: Alicia Zarzosa Pérez]
M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Dedico este trabajo a mi familia por tener confianza en mis metas y permitirme
retomar el camino,
A mis padres Guadalupe que aunque ya no estas siempre estarás y Leonardo por
todo lo que me han enseñado y por su cariño inmenso,
A mis hermanos Vero por su apoyo y confianza, a Leonardo por creer en mí, a
Andrés por seguir creyendo en los verdaderos y útiles cambios,
A mis abuelos Josefina y Andrés, que aunque ya no alcanzaron a ver esta meta
finalizada, la impulsaron enormemente.*

La presente investigación se realizó bajo la dirección del Doctor Luís Felipe del Castillo Dávalos, y con el apoyo del Doctor Jorge Balmaseda en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Parte experimental también se llevo a cabo en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Agradecimientos.

Agradezco al Dr. Luís Felipe del Castillo Dávalos, director de esta tesis, por haberme brindado su amistad, su apoyo en todo momento, su paciencia, su confianza y su gran dinamismo para trabajar.

Al Dr. Jorge Balmaseda por las revisiones cuidadosas y por sus valiosos comentarios que fueron determinantes para darle sentido a este trabajo.

A la Dra. Patricia Goldstein Menanche, al Dr. Pedro Bosch Giral, Dr. Rodolfo Zanella Specia y al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea quienes revisaron esta tesis y me ayudaron a mejorarla.

A Paula Vera-Cruz por todo su enorme apoyo y por sus recomendaciones que fueron esenciales para darle forma a este trabajo, y por su increíble amistad.

A todos los amigos y compañeros de la carrera con quienes se compartieron momentos tanto académicos como de gran amistad y que fueron parte fundamental para conseguir esta meta, Adrián, Rich, Chuchin, Carolina, Martha, Janet, Meli, Chucho, Pablo, Juanito, Alejandra, Nico, Alí y todos los de la generación.

A la Facultad de Ciencias, y de forma muy especial a la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**, por darme una segunda oportunidad.

ÍNDICE.

INDICE DE FIGURAS	1
INDICE DE TABLAS	1
NOMENCLATURA	1
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO I	6
1.1 NANOMATERIALES Y NANOPARTÍCULAS	6
1.2 SISTEMAS POROSOS	7
1.3 NITROPRUSIATOS	9
CAPITULO II	12
2.1 PREPARACIÓN DE LOS NITROPRUSIATOS DE COBALTO Y NÍQUEL	12
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NITROPRUSIATOS DE COBALTO Y NIQUEL	13
2.3 RESULTADOS	13
CAPITULO III	14
3.1 SISTEMAS ISOTÉRMICOS	14
3.1.1 Control de la difusión en micro-poro	14
3.1.2 Control de la difusión en macro-poro	16
3.1.3 Efectos de la forma de la partícula	17
3.2 ISOTERMAS DE SORCIÓN	18
CAPITULO IV.	20
4.1 INFORMACIÓN EXPERIMENTAL	20
4.1.1 Método experimental	20
4.1.2 Isotermas de sorción de $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ y de $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	20
4.2 MODELO DE DIFUSIÓN	23
4.2.1 Modelo esférico	25
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
4.3.1 Región I, <i>tiempos cortos</i>	27
4.3.2 Región III, <i>tiempos largos</i>	28
4.3.3 Región II, transición	29
4.5 CONCLUSIONES	31
REFERENCIAS	32

INTRODUCCIÓN.

Los nitroprusiatos, en general, son estructuras *nanoporosas* que guardan gran similitud con las “*zeolitas*” (materiales inorgánicos de la naturaleza con cierta estructura porosa). Una característica importante en que difieren los nitroprusiatos de las zeolitas es que presentan metales con estado de coordinación incompleta y variabilidad de topología. Por esta razón su relevancia económica ha crecido en la actualidad. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, de los nitroprusiatos existe relativamente poca información sobre los procesos de adsorción y/o desorción de sustancias, razón por la cual el presente estudio representa un avance en dicho tema de investigación.

En esta tesis se tiene como objetivo primordial caracterizar mediante el método de desorción de agua (fundamentado en la segunda ley de Fick), a los nitroprusiatos de cobalto y níquel. Se trabajó con dos curvas de desorción para cada compuesto, variando la velocidad de flujo del nitrógeno, el cual se ocupó para extraer el agua de las muestras. Como los nitroprusiatos se obtienen en forma de polvos, para obtener la información de la desorción, fue necesario primero hidratar las muestras en un ambiente saturado de humedad. Posteriormente se deshidrataron bajo condiciones de temperatura y presión constantes, en un sistema que permite cuantificar la pérdida de masa de agua en miligramos, y esta fue la información que se analizó (curvas de desorción). Aquí se debe resaltar que las dimensiones del sistema juegan un papel relevante, los estudios teóricos de transferencia de masa previos indican que debe utilizarse el radio de partícula para este análisis. (*Kärger, 1992*). Como se mencionó anteriormente, debido a la falta de información para los nitroprusiatos y tomando en cuenta la sencillez (sobre todo experimental) que implica el trabajar con agua, este análisis puede servir como base para estudios posteriores.

Previo a este trabajo, se elaboraron las muestras de los nitroprusiatos de Co y Ni, las cuales se caracterizaron *con difracción de rayos x* (capítulo 2). En base a lo expuesto se propuso el modelo esférico de partículas como una primera aproximación, cuyas soluciones analíticas de segunda ley de Fick se encuentran en la literatura. Estas soluciones se contrastaron con las curvas de desorción experimentales.

El método comúnmente usado para determinar difusividades intercristalinas o intracristalinas incluye medidas de la tasa de sorción cuando una muestra del material

adsorbente está sujeta a una diferencia bien definida en la concentración o presión del sorbato. Este tipo de mediciones se suelen realizar en sistemas “*batch*” bajo condiciones tales que la concentración del fluido es esencialmente uniforme y constante, entonces cada partícula está expuesta a la misma concentración externa en todo momento. Los métodos experimentales difieren principalmente en la elección de las condiciones de frontera y los medios por los cuales el sistema evoluciona hacia la nueva posición de equilibrio. El coeficiente de difusión (D), o constante de tiempo de difusión, se determina mediante el ajuste de la curva experimental de sorción, la cual se obtiene a partir de la solución de la ecuación de difusión bajo las condiciones de frontera correspondientes.

Como se menciona previamente, se trabajó con un modelo de partículas esféricas como una primera aproximación. Sin embargo, a pesar de la sencillez del modelo, se logró analizar en su totalidad el proceso de desorción isotérmico.

En el capítulo I se muestra un panorama general del sistema estudiado; en el capítulo 2 se resumen las técnicas ocupadas para caracterizar a los Nitroprusiatos (Co y Ni) y se presentan los resultados más importantes relacionados con el trabajo: el capítulo 3 plantea el marco teórico requerido para describir la difusión y explicar las isothermas de desorción. En el capítulo 4 se elabora el modelo para la difusión, con lo cual se analizan los resultados experimentales, y se presentan las conclusiones y recomendaciones.

CAPITULO I.

1.1 NANOMATERIALES Y NANOPARTÍCULAS

En la estructura de la materia hay una región distintiva de pequeños agregados o conglomerados, la cual cae entre el dominio atómico (o molecular) y la materia condensada. Estas pequeñas partículas y conglomerados poseen propiedades únicas, resultando en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. La formación de estas partículas involucra un cambio de fase vapor-sólido, líquido-sólido, sólido-sólido o vapor-líquido-sólido, gobernado por la nucleación. La importancia de estos procesos recae en poder controlar el tamaño de los núcleos crecientes. Un nanomaterial se define como: *materia formada por un elemento individual o compuesto simple, o mezcla de elementos, por lo común menor a los 100 nanómetros de diámetro.* El término puede referirse a un amplio rango de materiales, incluyendo la materia particulada. (Rao y Gopalakrishnan, 1997)

Las nanopartículas se pueden sintetizar, en el caso de un compuesto simple, vaporizando un sólido y añadiéndole un gas reactivo para después enfriar las moléculas vaporizadas, las cuales se condensan como nanopartículas. Las nanopartículas de metal puro también pueden obtenerse a partir de métodos de evaporación-condensación.

Las nanopartículas pueden clasificarse según su tamaño en tres tipos: (i) partículas de nanoescala o ultradispersas, de 1 a 30-50 nm; (ii) partículas altamente dispersas, con tamaños de 30-50 a 50-100 nm; y (iii) partículas de tamaño micron – folículos –, de 100 a 1000 nm. Los dos primeros tipos de partículas son coloides y el último son aglomerados de partículas individuales cuya forma es de tipo fractal. Hay quien distingue sólo dos tipos de nanopartículas:

- 1.- Conglomerados de 1-10 nm formados por partículas monoestructuradas.
- 2.- Nanopartículas con diámetros de 10-50 nm conformadas por aproximadamente 10^3 a 10^6 átomos.

En las nanopartículas se puede tener una subdivisión en función del número de átomos (N) que las forman:

- I - Conglomerados moleculares ($N \leq 10$);

- II - Conglomerados de cuerpos sólidos ($10^2 \leq N \leq 10^3$)
- III - Microcristales ($10^3 \leq N \leq 10^4$)
- IV - Partículas de sustancias densas ($N > 10^5$)

Una clasificación más general es la siguiente:

Partícula	Tamaño
Átomo metálico	0.1 nm
Conglomerado	1 nm
Nanopartícula	~ 10 nm
Coloide	~ 10^2 nm
Cuerpo metálico	>> 10^3 nm

Las propiedades termodinámicas de las nanopartículas dependerán del tipo de átomos y de su arreglo espacial, así como del tipo de interacciones que se establezcan bajo el fenómeno de la nucleación de las partículas. La formación real de la nucleación de las partículas y su crecimiento hacia una nueva fase (niveles micro y macro) es extremadamente compleja y debe representar un proceso físico-químico muy bien definido. Para los nitroprusiatos el crecimiento se hace en forma controlada por ensamble molecular.

Los nitroprusiatos son matrices de polímeros con nanopartículas y conglomerados distribuidos azarosamente. En su totalidad presentan un arreglo discreto en forma de agregados de diferentes tamaños. (*Pomagolo, 2005*)

1.2 SISTEMAS POROSOS.

En este estudio se trabaja con materiales porosos, los cuales se caracterizan según el diámetro (d) de sus poros: (i) microporosos, $d < 20 \text{ \AA}$; (ii) mesoporosos, $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$; y (iii) macroporosos, $d > 500 \text{ \AA}$. (*Kärger, 1992*)

Los primeros materiales de este tipo identificados por el hombre fueron las “zeolitas”. El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la

desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, *zeo*: que ebulle, y *lithos*: piedra. Hoy en día dicho término engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. En general, los materiales zeolíticos se utilizan ampliamente como catalizadores en las industrias de refinación y petroquímica, y en la síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido. Su comportamiento catalítico se debe a la presencia de centros activos de elevada acidez, los cuales permiten catalizar un gran número de reacciones. Su estructura consiste en un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.$) unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes. Su estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. *La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea.* Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra. La fórmula química de la celda unitaria puede escribirse:



siendo:

M: un catión de valencia n ($x > 0$)

T: T(1), T(2),...: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$) (*Giannetto, 1990*)

Aunque el tamaño de las cavidades y canales presentes en la estructura de las zeolitas y materiales zeolíticos es adecuado para manipular moléculas que sean suficientemente pequeñas, es a menudo excesivamente pequeño para manejar moléculas voluminosas. Por otro lado, el acceso a las cavidades está limitado por aberturas cuyo diámetro es siempre inferior a 2.0 nm, y en la mayoría de los casos no excede los 0.8 nm. Esto supone una severa limitación para el empleo de las zeolitas y materiales zeolíticos en numerosos procesos químicos de interés industrial. En el año 1992 se dio a conocer la invención de una nueva familia de materiales porosos ordenados, denominada MCM41,

que se caracterizan por poseer una distribución regular de poros, entre 2.0 nm y 10.0 nm, por lo que presentan menos limitaciones que las zeolitas para almacenar moléculas voluminosas. (Pomagolo, 2005)

1.3 NITROPRUSIATOS.

La habilidad del cianuro para enlazarse con metales ha sido empleada exitosamente para producir materiales moleculares con propiedades interesantes. Los iones **nitrocilpentacianoferratos** $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ comúnmente conocidos como *nitroprusiatos*, pertenecen a la familia de los complejos de policianuros metálicos. Esta familia, principalmente la de los hexacianos, ha sido estudiada ampliamente en conexión con sus propiedades fisicoquímicas tales como tamices moleculares, intercambiadores de cationes, sorbentes radionucleares, y para llevar a cabo algunas reacciones catalíticas. En algunos hexacianos se forman canales mediante espacios libres regulares debido al ion $[\text{M}^n(\text{CN})_6]^{(6-n)-}$ (donde M es el metal de transición) en el arreglo estructural. Sin embargo, en varios nitroprusiatos encontramos que el complejo no posee huecos y los canales se deben principalmente al grupo nitrosil (NO) no ligado. Sus canales son significativamente más pequeños que los observados en los hexacianos, ofreciendo una alta selectividad durante la separación de moléculas pequeñas.

Por otro lado, el grupo de los nitroprusiatos metálicos insolubles, $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ y Cd^{2+}), puede obtenerse en forma de polvos policristalinos mezclando soluciones acuosas de los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y M^{2+} , o como un cristal único a través de un proceso de crecimiento (de cristales) lento en la misma solución. Se debe notar que su estructura cristalina y grado de hidratación dependen del método de preparación. Sin embargo, si a temperatura ambiente la solución se expone al aire, en el proceso de policristalización y nucleación a partir de un único cristal se conservará la estructura cristalina (figura 1.1)

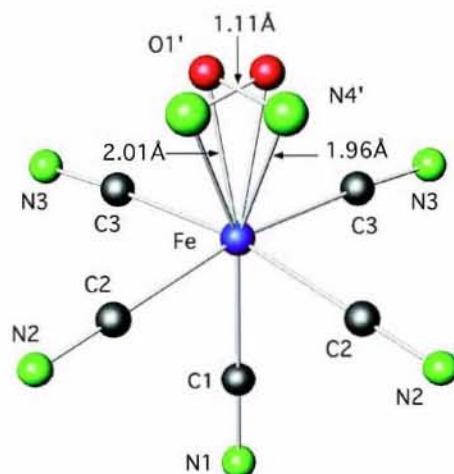


Figura 1.1 Molécula de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ en uno de sus estados metaestables

Lo anterior tiene como antecedente las observaciones que se realizaron por irradiación de un cristal de nitroprusiato de sodio $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante espectroscopia Mössbauer. Así, Hauser y colaboradores descubrieron en 1977 la existencia de un estado metaestable en el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, el cual tiene una vida prácticamente infinita por debajo de los 200 K. (Rusanov *et al.*, 2002) La presencia de un orbital de baja energía (vacío) en el grupo NO de los nitroprusiatos permite la existencia de estos estados metaestables. (Gómez *et al.*, 2001)

También se puede ver a los nitroprusiatos como sales del anión pentacianonitrosilferrato (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Como ya se mencionó, forman una familia de materiales microporosos, particularmente las sales de cationes metálicos de transición divalentes. En su estructura cristalina el nitrosil se liga al final y el oxígeno siempre permanece no ligado, lo cual induce al material a tener un sistema de canales apropiados para la separación de moléculas pequeñas. La coordinación octaédrico esférica del catión se llena comúnmente con moléculas de agua removibles que provee más sistemas de poros. Algunos nitroprusiatos muestran un sistema adicional de poros más grandes interconectados, lo cual está relacionado con los espacios vacíos de la estructura misma debida tanto al complejo aniónico como al ensamble catiónico. La estructura de los microporos está usualmente ocupada con agua denominada zeolítica o agua en los puntos de coordinación. Cuando ambas, el agua de coordinación y la zeolítica, son removidas el volumen de poro disponible incrementa significativamente. (Reguera *et al.* 2004)

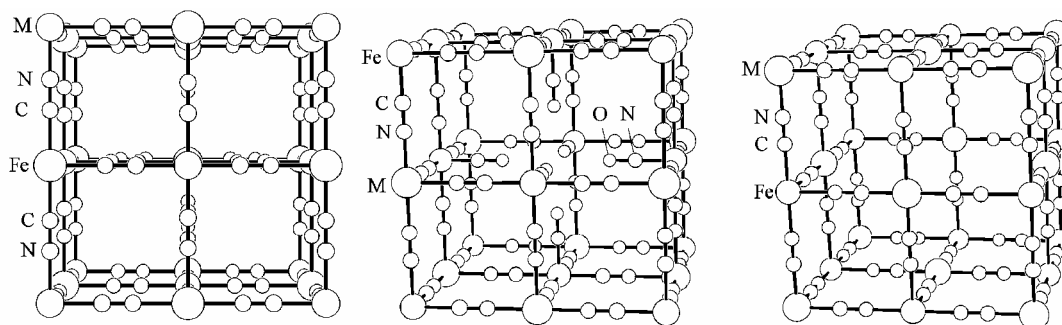


Figura 1.2 Poros en nitroprusiatos $M[Fe(CN)_5NO]$ ($M = Fe, Co, Ni$)

Los nitroprusiatos están emergiendo como materiales novedosos con aplicaciones prometedoras en almacenamiento de información. Su naturaleza microporosa abre la posibilidad de controlar la estructura electrónica y propiedades físicas a través de especies intercambiables, esto es, llenando sus poros con especies moleculares apropiadas, tal como se ha observado en hexacianos usando el intercambio iónico.

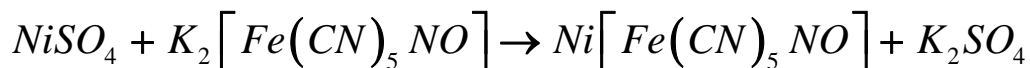
Además, las fases estables de los nitroprusiatos de metales de transición divalentes forman una familia de materiales microporosos con tres estructuras de cristal típicas y, consecuentemente, con tres comportamientos físicos distintos. Para Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , y Cd^{2+} las fases estables son ortorrómbicas doblemente hidratadas. Para Co^{2+} y Ni^{2+} , y para el precipitado no agregado con Fe^{2+} , el material obtenido tiene una estructura de microporo ampliada con un volumen de poro de alrededor de $0.360 \text{ cm}^3/\text{g}$. (*Balmaceda et al., 2003*)

CAPITULO II

En este capítulo se presenta la preparación y caracterización de los nitroprusiatos de Níquel y Cobalto.

2.1. PREPARACIÓN DE LOS NITROPRUSIATOS DE COBALTO Y NÍQUEL

Se prepararon soluciones 0.03M de sulfato de Níquel $NiSO_4$ y pentacianoferrato de Potasio $K_2[Fe(CN)_5NO]$. La reacción viene descrita por la siguiente ecuación:



La síntesis se realizó goteando la solución del pentacianoferrato de potasio a una velocidad de una gota por segundo a la solución del sulfato de níquel, manteniendo ambas a temperatura ambiente. Mientras se realizaba el goteo la mezcla se agitaba constantemente. Como resultado de la mezcla se obtuvo una suspensión. Al terminar la adición, la suspensión se continuó agitando durante 30 min.

Finalmente, se tapó con papel aluminio y se dejó reposar en un lugar oscuro durante cuatro días para permitir que crecieran los cristales formados. Una vez transcurrido este tiempo se centrifugó y dispersó en agua destilada cinco veces, observándose la presencia de un precipitado color amarillo pálido.

Al terminar el proceso de lavado se dispersó la pasta obtenida en un vidrio de reloj y se dejó secar al aire, obteniéndose el polvo que posteriormente sirvió de muestra para la desorción después de haber sido rehidratada nuevamente.

El procedimiento para preparar el nitroprusiato de Cobalto es el mismo, obteniendo un precipitado color café claro.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NITROPRUSIATOS DE COBALTO Y NÍQUEL

Se determinó el tamaño de los cristales de la muestra mediante *el patrón de difracción de rayos X de polvos*. Para obtener el tamaño de cristal de los NPCo y NPNi se utilizó el programa FullProf-Suite versión de febrero de 2005, empleando el perfil número 7 que corresponde a una función Voigt. Las muestras fueron medidas en RX con las siguientes propiedades: (I) ángulo inicial de 10° y final de 90° , (II) tamaño de paso de 0.02, (III) tiempo paso 14 s, (IV) tiempo total de medición 14 hrs. Para el difractómetro los parámetros globales fueron hechos con un rango angular de 10° a 90° empleando un perfil con número 7, ocupando los parámetros propios del equipo en el cual se midió esta muestra, los cuales son: U: 0.005247, V: 0.009105, W: 0.002789. Se obtuvo un corrimiento cero de 0.0136 (1), el residuo (Rwp) obtenido fue de 26.7. Para la fase cristalina primero se determinó la **celda unitaria inicial**. La estructura cristalina de las muestras de NPCo y NPNi se refinó con la simetría del grupo espacial FM-3M (225) que tiene multiplicidad 24 y donde la forma del cristal es cúbica. Con la **celda unitaria final** se obtuvo la estructura de la cristalita (el radio del cristal es parte de esta información) con los parámetros de red finales. En la fase de la **microestructura** se obtuvo el tamaño del cristal global y el tamaño de cristal promedio por familias en planos, ocupándose técnicas de microscopía de barrido.

2.3 Resultados

Los parámetros necesarios para el análisis matemático de la deserción son el tamaño de la celda unitaria y el tamaño del cristal (conglomerado de cristales). Los valores correspondientes a cada muestra se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Longitudes características

Muestra	Tamaño de celda (r_c) [Å]	Tamaño del cristal (R_p) [Å]
Co[Fe(CN) ₅ NO]	10.26	315.49
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	10.18	419.91

CAPITULO III

3.1 SISTEMAS ISOTÉRMICOS

En esta sección se presenta un análisis teórico de la difusión, a partir de una analogía con los materiales llamados “zeolitas”, las cuales comparten características estructurales así como físico-químicas con los nitroprusiatos (como se mostró en el capítulo I). El análisis de la difusión se centra en el caso isotérmico. Las ecuaciones aquí desarrolladas son las utilizadas en el capítulo IV. Por otro lado, también se presenta un breve resumen sobre las isotermas de sorción.

3.1.1 Control de la difusión en *microporo*

Cuando la difusión es controlada por los efectos del microporo, la tasa de razón de respuesta está dada por la solución apropiada de la ecuación de difusión transiente para una partícula esférica adsorbente, que puede ser escrita de la forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad 3-1$$

Sí la curva de respuesta corresponde a un pequeño cambio en la concentración de la fase adsorbente se puede asumir un coeficiente de difusión constante, simplificando la ecuación 3-1 obtenemos:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad 3-2$$

Para un cambio en la concentración al tiempo cero, las condiciones iniciales y de frontera relevantes son:

$$t = 0, \quad C = C_0, \quad q = q_0 \quad (\text{independiente de } r \text{ y } t) \quad 3-3$$

$$t \geq 0, \quad C = C_\infty, \quad q(r_c, t) \rightarrow q_\infty \quad 3-4$$

$$t \rightarrow \infty, \quad C = C_\infty, \quad q(r, t) \rightarrow q_\infty \quad 3-5$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{para todo } t \quad 3-6$$

obteniendo la solución familiar para la curva transiente de sorción:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\bar{q} - q_0}{q_\infty - q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right)} \quad 3-7$$

la cual se puede reescribir como:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\bar{q} - q_0}{q_\infty - q_0} = 6 \left(\frac{D_c t}{r_c^2}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc}\left(\frac{nr_c}{\sqrt{D_c t}}\right) \right] - \frac{3D_c t}{r_c^2} \quad 3-8$$

Esta forma resulta más conveniente para tiempos cortos, debido a que la sumatoria de la ecuación (3-7) converge muy lentamente para t pequeñas. Una expresión simplificada para la región inicial de la curva de respuesta se puede obtener despreciando los términos de orden superior en la ecuación (3-8).

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_c t}{r_c^2}} \quad 3-9$$

Esto corresponde físicamente a la situación donde el frente de la concentración no ha alcanzado al centro de la partícula, por lo que la difusión ocurre como si fuese un medio semi-infinito. La solución correspondiente para partículas de cualquier forma arbitraria puede escribirse de la forma:

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{2A}{V} \left(\frac{D_c t}{\pi}\right)^{1/2} \quad 3-10$$

donde A/V es la razón del área de la superficie externa con el volumen de la partícula.

En la región para tiempos largos, todos los términos excepto el primero en las series de términos exponenciales de la ecuación (3-7) son despreciables, de manera que la curva de respuesta se aproxima a su forma asintótica:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{\left[-\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right]} \quad 3-11$$

para la cual es aparente que una gráfica de $\ln\left[1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right]$ vs t se aproximará a una línea recta con pendiente $-\pi^2 D_c / r_c^2$, que intercepta en $\ln(6/\pi^2)$ para $t = 0$.

El asumir que la condición de frontera sea constante en las ecuaciones (3-3) a (3-6) queda implícito en la derivación de estas soluciones, lo cual es válido cuando la respuesta de la muestra adsorbente es muy pequeña comparada con la capacidad del sistema. Se debe notar que no se ha introducido ninguna presunción respecto a la forma de la relación

de equilibrio, por lo que la validez de estas expresiones es totalmente general mientras el sistema sea isotérmico y el cambio de concentración sea lo suficientemente pequeño para permitir la suposición de una difusividad constante. Bajo estas condiciones las ecuaciones para adsorción y desorción son simétricas, de manera que los perfiles de concentración y las curvas de sorción son idénticas cuando son expresadas en términos de la aproximación fraccional al equilibrio. (Kärger, 1992)

3.1.2 Control de la difusión en *macroporomacroporo*

Si la difusión en el microporo es rápida, el perfil de concentración a través de una micropartícula será esencialmente uniforme y la tasa de respuesta estará controlada por la difusión a través de los macroporos en la totalidad de la partícula. Una situación similar puede surgir cuando una cama de pequeñas partículas adsorbentes se usa para medir la tasa de respuesta, por ejemplo en un sistema gravimétrico. Si la difusión intracristalina es rápida, la tasa de respuesta puede estar controlada por la difusión a través de los espacios vacíos interpartículas, tal como sucede con los macroporos para partículas compuestas. Estas situaciones son formalmente similares (pero no idénticas) a la situación del microporo. La diferencia clave es que la acumulación de sorbato ocurre esencialmente en los microporos, de manera que la tasa de respuesta depende de la capacidad del microporo al igual que de la difusividad del macroporo.

El balance diferencial de masa para el elemento de cubierta esférica es:

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad 3-12$$

en el cual se ha asumido que la difusividad del poro es independiente de la concentración; esto resulta generalmente válido para un cambio diferencial de concentración. En la adsorción de la fase de vapor bajo condiciones de difusión Knudsen esto es válido aun cuando el cambio en la concentración sea grande. Si la relación de equilibrio es lineal ($q = Kc$), esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right] \quad 3-13$$

la cual es formalmente idéntica a la ecuación (3-2) excepto que D_c se sustituye por $D_e = \varepsilon_p D_p / [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K]$ que, evidentemente, es el coeficiente de difusividad efectivo del macroporo.

Las condiciones iniciales y de frontera relevantes para un incremento en la concentración en la superficie externa de la partícula son:

$$\begin{aligned} c(R, 0) &= c_0, & q(R, 0) &= q_0 \\ c(R_p, t) &= c_\infty, & q(R_p, t) &= q_\infty \\ \left. \frac{dc}{dR} \right|_{R=0} &= \left. \frac{\partial q}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \end{aligned} \quad 3-14$$

donde R_p es el radio de la partícula. La solución para la curva de respuesta es idéntica a la ecuación (3-7) o (3-8) con D_c / r_c^2 remplazada por $\left(\frac{D_p}{R_p^2} \right) \left[1 + \frac{K(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \right]$, y la solución correspondiente para el caso con reserva finita se obtiene mediante la misma sustitución. En la adsorción de la fase gaseosa, la constante de equilibrio suele ser grande, entonces la difusividad efectiva será mucho más pequeña que la difusividad de poro. (Kärger, 1992)

3.1.3 Efectos de la forma de la partícula

En varias instancias las partículas adsorbentes no son esferas uniformes, entonces es pertinente considerar la extensión para la cual la solución de la ecuación de difusión puede ser afectada por la forma de la partícula. Las soluciones correspondientes a la ecuación (3-7) pueden derivarse para cualquier forma regular de partícula; *las expresiones para placas paralelas, cilindro infinito y cubo son menos convenientes que la forma para partículas esféricas, es una práctica común usar la expresión para esta última geometría con un radio equivalente \bar{r} , definido como el radio de la esfera teniendo la misma superficie externa proporcional a la geometría real.* La validez y limitación de esta aproximación resulta claramente adecuada en la región de tiempos cortos de la curva de respuesta, pero llega a ser menos satisfactoria para la región de tiempos largos. (Kärger, 1992)

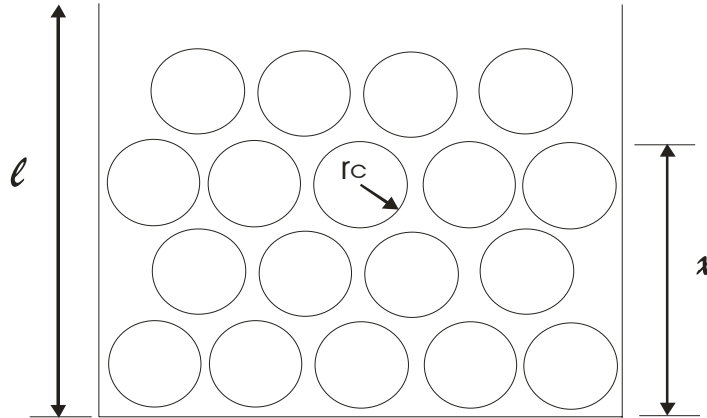


Figura 3.1 Cama idealizada de partículas adsorbentes esféricas uniformes microporosas

3.2 ISOTERMAS DE SORCIÓN.

Todo cuerpo poroso en contacto con un ambiente adsorbe o pierde humedad (desorción) si no hay una igualdad entre las presiones parciales de vapor del aire circundante y del cuerpo poroso. Mientras estos valores de la presión de vapor sean diferentes, se puede afirmar que habrá una transferencia de humedad del cuerpo al medio circundante o viceversa. La importancia o magnitud de esta diferencia depende esencialmente de la humedad relativa (HR) del aire. Para un cuerpo saturado de agua la transferencia será nula si la humedad relativa (HR) es del 100% y máxima cuando la HR es del 0%. Por el contrario, si el cuerpo poroso está seco, la adsorción de humedad del cuerpo será máxima si la HR del aire es del 100% e inexistente si la HR es del 0%. Cuando al cabo de cierto tiempo las presiones de vapor se igualan, se alcanza un punto de equilibrio que corresponde a un estado de humedad llamado *equilibrio del material*. Cabe denotar que durante este proceso la temperatura del cuerpo poroso tiende a alcanzar la temperatura del ambiente. Se concluye que existe una relación directa entre la temperatura, la humedad de un ambiente dado y la humedad de equilibrio del material. De esta forma se llega a la noción de equilibrio higroscópico que en realidad corresponde al equilibrio entre las presiones parciales de vapor del aire del ambiente y del producto húmedo. Debe tenerse presente que cuando el producto o cuerpo poroso tiene una masa apreciable, el equilibrio higroscópico se presenta inicialmente en sus capas externas, creándose hacia su interior un gradiente de humedad que genera el movimiento interno

del vapor de agua del material. Es importante señalar que este equilibrio no se alcanza instantáneamente y el tiempo empleado depende de varios factores, tales como la porosidad del material adsorbente, el espesor, la cantidad y calidad de sustancias extractivas presentes, la humedad inicial, etc. Los valores de la humedad de equilibrio del material se determinan experimentalmente en función de las características del aire que lo rodean. A presión atmosférica constante se puede hacer variar los parámetros de humedad relativa y temperatura del aire; a partir de ellos se pueden establecer los valores de la humedad de equilibrio del material correspondientes a cada condición dada. La relación entre el contenido de humedad de equilibrio del material adsorbente y la humedad relativa del aire, a una temperatura constante, puede expresarse por medio de una curva llamada isoterma de sorción. La construcción de una isoterma de sorción se hace experimentalmente colocando una probeta del material adsorbente a distintas condiciones de humedad relativa del aire, manteniendo la misma temperatura hasta llegar al peso constante que ocurre cuando se establece el equilibrio.

Las isotermas de sorción que representan la relación funcional entre la actividad del agua y el contenido de humedad en el equilibrio a una temperatura dada, caracterizan el estado del agua en los materiales porosos. Desde el punto de vista del secado, las isotermas de sorción se utilizan no sólo para el modelado y la simulación, sino también para evaluar la fuerza impulsora y definir el punto final del proceso que se esté estudiando. (*Kärger, 1992 y Jost, 1960*)

CAPITULO IV.

4.1 INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

4.1.1 Método experimental

A continuación se describe brevemente cómo se hidrató y cómo se llevó a cabo la desorción de agua en los nitroprusiatos.

Se obtuvieron las muestras de los nitroprusiatos en seco. A continuación se colocaron en una atmósfera saturada de agua durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo para lograr alcanzar el equilibrio. Luego se introdujeron al sistema de desorción TGA Q50. Las pruebas duraron de 19 a 22 hrs. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo se presentan en la tabla 4.1.

Se aclara que a pesar de que sólo se estudiaron las curvas de respuesta en el periodo isotérmico, se reportan las corridas en su totalidad. En la figura 4.1 se observa, de manera cualitativa, que la parte no isotérmica se puede dividir en dos: la parte de desorción de agua ligada y la parte de disociación.

Tabla 4.1 Condiciones de operación, iniciales y finales

Complejo	Gasto de Nitrógeno ml/min	Tiempo total min	Tiempo Isoterma min	Temperatura °C	Peso inicial mg	Peso final mg	Peso final isoterma mg
Co[Fe(CN) ₅ NO]	100	1185.78	699.53	30	7.0970	2.6044	5.6590
Co[Fe(CN) ₅ NO]	200	1119.73	699.75	30	6.6700	2.6179	5.4078
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	120	1469.43	899.58	30	12.6170	4.1058	10.3736
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	200	1469.43	899.58	30	11.9710	3.9372	9.9538

4.1.2 Isotermas de desorción de Co[Fe(CN)₅NO] y de Ni[Fe(CN)₅NO]

A continuación se muestran las curvas de desorción obtenidas, primero se da la curva completa (figura 4.1) y posteriormente se presenta la isoterma correspondiente (figura 4.2). Sólo se presentan las gráficas de la muestra de Co[Fe(CN)₅NO] a 200 ml/min,

puesto que las otras tres gráficas tienen la misma forma, variando el valor de la velocidad del nitrógeno.

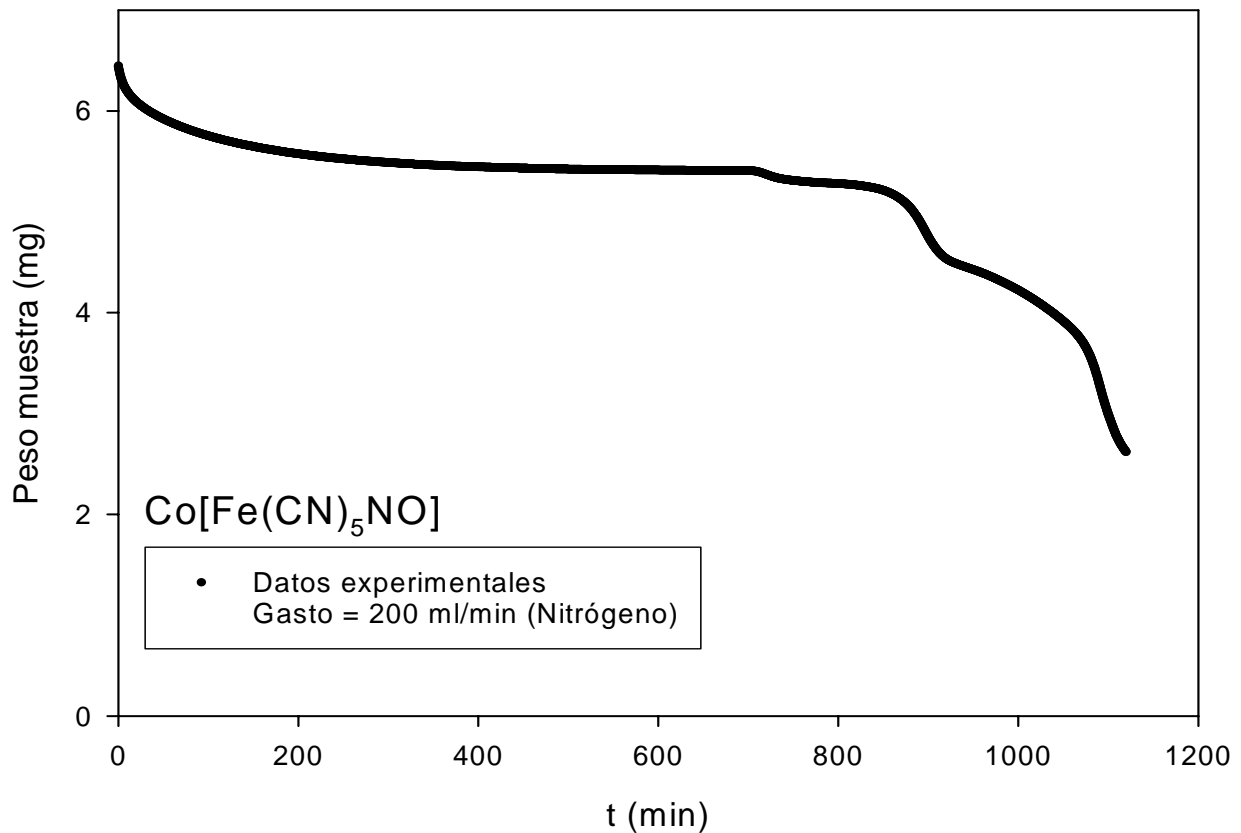


Figura 4.1 Curva de desorción, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, con gasto de Nitrógeno de 200 ml/min

Para obtener la isoterma de desorción (figura 4.2) se utilizaron los valores de la masa de agua desorbida a cada momento en la curva de respuesta, sólo se incluyeron los datos en que la prueba se mantuvo a temperatura constante (30°C).

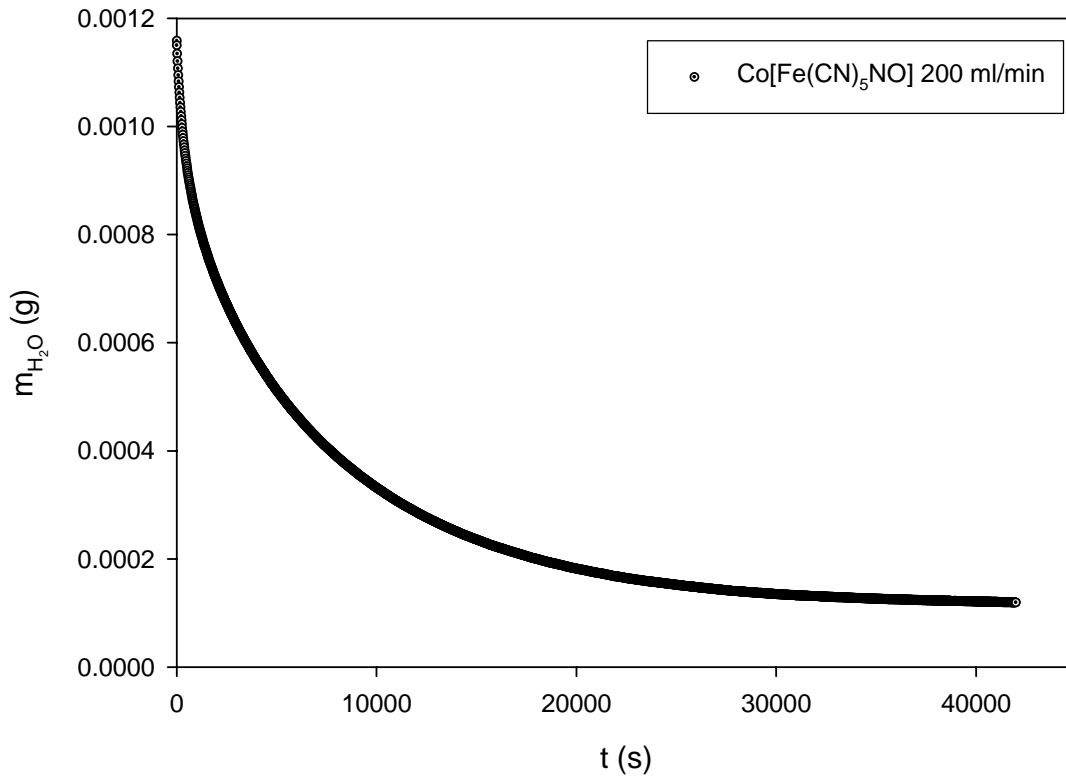


Figura 4.2 Isotherma de desorción, Co[Fe(CN)₅NO], con gasto de Nitrógeno de 200 ml/min

Para las isotermas de desorción se determinó la pérdida de agua mediante la siguiente relación:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{m_{H_2O} - m_0}{m_\infty - m_0} \quad 4-1$$

donde m_{H_2O} es la masa de agua libre en la muestra a cada momento, m_0 es la masa de agua libre en la muestra al inicio del proceso isotérmico y m_∞ es la masa de agua libre en la muestra al final del proceso isotérmico. Los valores correspondientes a cada isoterma se reportan en la tabla 4.2. Para estandarizar el análisis de las isotermas de desorción se hace el cambio de variable presentado en la ecuación (4-1), la curva obtenida para la muestra de Co[Fe(CN)₅NO] a 200 ml/min se presenta en la figura 4.3.

Tabla 4.2 Masa de agua iniciales y finales de las isotermas

Complejo	Gasto de Nitrógeno [ml/min]	m_0 [g]	m_{00} [g]
Co[Fe(CN) ₅ NO]	100	1.3657E-03	1.5843E-04
Co[Fe(CN) ₅ NO]	200	1.1586E-03	4.2785E-05
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	120	2.7268E-03	1.0502E-03
Ni[Fe(CN) ₅ NO]	200	3.2037E-03	1.2990E-03

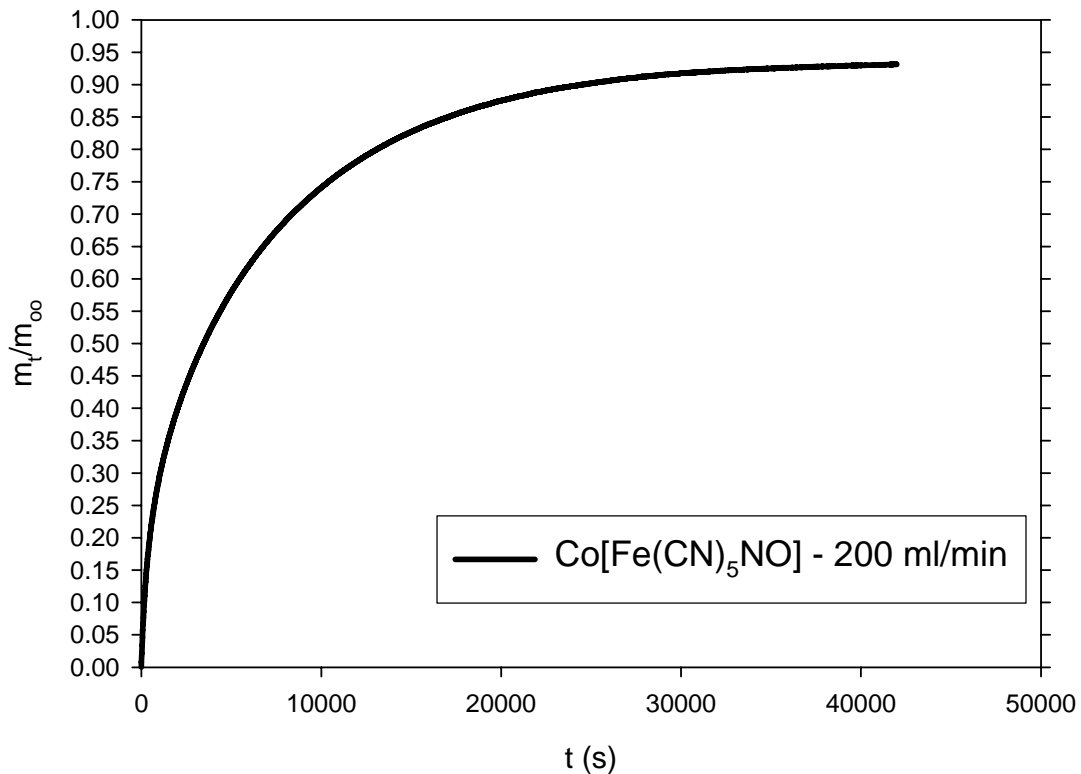


Figura 4.3 Isotherma de desorción, $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, con gasto de Nitrógeno de 200 ml/min

4.2 MODELO DE DIFUSIÓN

Al analizar las curvas de desorción se identifican tres regiones con mecanismos de difusión distintos, estas se interpretan de acuerdo a lo presentado en el capítulo 3.

Región I	tiempos cortos	(predomina la difusión fickiana intercrystalina)
Región II	transición	
Región III	tiempos largos	(predomina la difusión fickiana intracrystalina)

En la región I se extrae primordialmente el agua libre que se encuentra fuera de los cristales (y los conglomerados) por lo que predomina el comportamiento fickiano para la difusión, esto presupone un coeficiente de difusión constante. En la región III la difusión depende del agua almacenada en los cristales, de manera que la desorción es intracrystalina. Debido a esto, el coeficiente de difusión en esta región es hasta 10 veces menor que para la región I. En ambas regiones encontramos que el cambio en el valor del

coeficiente de difusión fue tan pequeño que se pudo considerar como un coeficiente constante. En la región II se deben tomar en cuenta ambos efectos, resultando en una desorción de agua tanto inter como intracristalina.

En este punto se debe reflexionar acerca del tipo de mecanismos que se están llevando a cabo y de alguna manera intentar interpretarlos microscópicamente. Analizando el flujo total de agua de la muestra al nitrógeno, podemos expresar la cantidad de agua extraída de la siguiente forma:

$$\phi_T = \phi_e + \phi_i \quad 4-2$$

donde Φ_T es el flujo total de agua, Φ_e es el flujo de agua *intracristalina* (libre en la muestra), y Φ_i es el flujo de agua que se extrae de los conglomerados, todas en unidades [masa/unidad de tiempo]. Pero, el flujo también se puede interpretar como el cambio de masa de agua en la muestra por unidad de tiempo. Además, si se relaciona el cambio de masa de agua con el cambio de concentración de agua en la muestra por medio de un factor que incluye el volumen (y la geometría del sistema) así como las unidades correspondientes, llamándolo k , se tiene que:

$$C_{H_2O} = km_{H_2O} \quad 4-3$$

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = \frac{d}{dt}(kC_{H_2O}) = k \frac{dC_{H_2O}}{dt} \quad 4-4$$

por otro lado, (4-2) se puede escribir como:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC_T}{dt} = \frac{dC_e}{dt} + \frac{dC_i}{dt} \quad 4-5$$

a partir de aquí se toma a C como la concentración de agua en la muestra a cada momento. Ahora, suponiendo que el flujo es unidimensional y perpendicular al área transversal de la muestra (área que queda expuesta al nitrógeno), se escribe la *segunda Ley de Fick* en estos términos:

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = -D(x,t) \frac{d^2C(x,t)}{dx^2} \quad 4-6$$

Aquí se realiza la siguiente suposición: *los coeficientes de transferencia de masa tienen un valor límite que permanece constante durante el proceso y dominará la transferencia según sea la región de estudio, esto es, el estudiar por separado las regiones, por lo menos la región I y la región III, es equivalente a realizar una aproximación al comportamiento meramente Fickiano por separado* (esto se mostrará con

el modelo esférico en la siguiente sección). Lo anterior nos permite proponer que por región se tenga lo siguiente:

$$\begin{array}{ll}
 D_I = D_{tc} = \text{const.} & \text{Region I} \\
 D_{II} = XD_{tc} + (1-X)D_{tl} & \text{Region II} \\
 D_{III} = D_{tl} = \text{const.} & \text{Region III}
 \end{array} \quad 4-7$$

donde D_{tc} y D_{tl} son los coeficientes de transferencia de masa a *tiempos cortos* y *tiempos largos* respectivamente, considerados constantes, y X es la fracción correspondiente del modelo de la difusión propuesto (ecuaciones 4-11 y 4-12). En las ecuaciones (4-7) siempre se debe tener la suma de los efectos en las tres regiones (la aditividad se justifica desde la suma de los flujos, ecuación 4-2). Sin embargo, en base a lo comentado en la suposición, D_{tc} predomina en la región I y D_{tl} en la región III. Para la región II tenemos que D es una función del tiempo, por lo tanto no se pueden tomar valores límite.

4.2.1 Modelo esférico

Se trabaja con el modelo esférico de las partículas primordialmente porque permite analizar la curva de desorción para las regiones I y III de forma relativamente simple y que además se puede contrastar con lo reportado en bibliografía. Para este modelo se trabaja con las ecuaciones (3.9 y 3.11). Una vez realizadas las curvas 4.4 y 4.5 se linealizan (*DeGroot, 1988*) para tiempos largos y para tiempos cortos. Las ecuaciones que describen las regiones I y III con geometría esférica son:

$$\left(\frac{\sqrt{\pi}}{6} \right) \frac{m_t}{m_\infty} = m_{tc} \sqrt{t} \quad \text{donde} \quad m_{tc} = \sqrt{\frac{D_{tc}}{R_p^2}} \quad 4-8$$

$$-\pi^{-2} \ln \left[\frac{\pi^2}{6} \left(1 - \frac{m_t}{m_\infty} \right) \right] = m_{tl} t \quad \text{donde} \quad m_{tl} = \frac{D_{tl}}{R_p^2} \quad 4-9$$

con (4-8) para tiempos cortos y (4-9) para tiempos largos, donde m_t es la masa de agua desorbida al tiempo correspondiente, m_∞ es la masa de agua desorbida cuando $t \rightarrow \infty$, R_p es el radio promedio de la partícula, m_{tc} es la pendiente de la recta correspondiente a la región I (tiempos cortos) y m_{tl} es la pendiente de la recta correspondiente a la región III (tiempos largos).

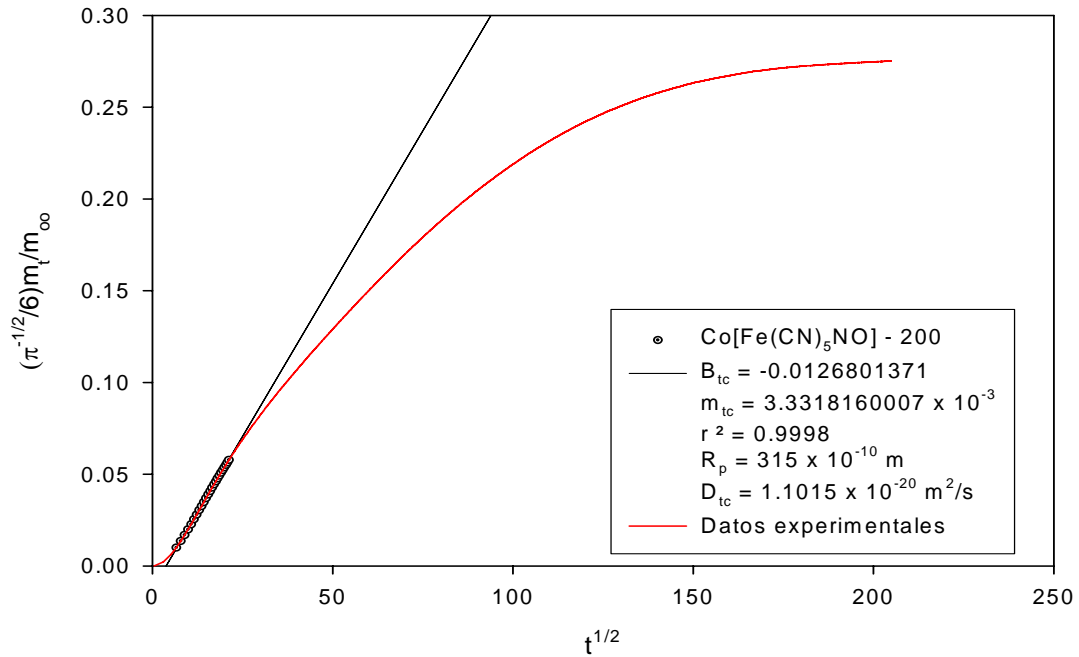


Figura 4.4 Curva de respuesta, tiempos cortos

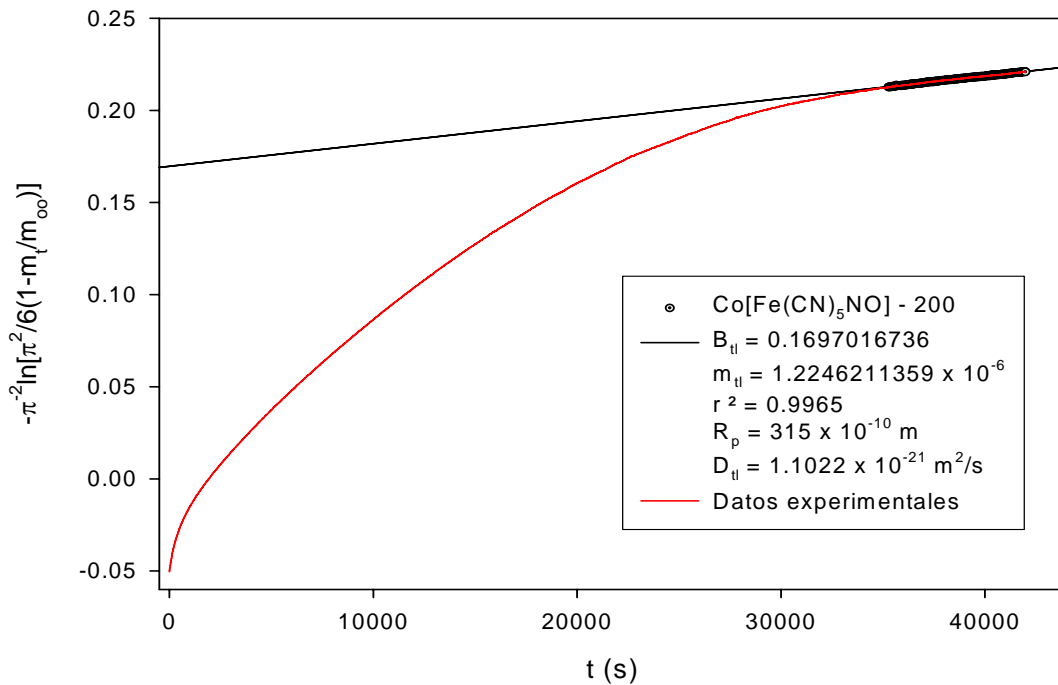


Figura 4.5 Curva de respuesta, tiempos largos

En la figura 4.4 se presenta la curva característica generada a partir de los datos experimentales tratados con la ecuación (4-8), de donde se puede identificar una región lineal (I) que permite determinar el coeficiente de difusión, en este caso asociado a la

difusión de agua libre. En la figura 4.5 se presenta la curva para tiempos largos generada con la ecuación (4-9). Los resultados para todas las corridas se presentan en la tabla 4.3; se incluyen los tiempos de retardo calculados (éstos se explican en la siguiente sección).

Tabla 4.3 Coeficientes de difusión, radios de celda unitaria (r_c) y de cristal (R_p), y tiempos de retardo con geometría esférica

Sustancia	D_{tl} (tiempos largos) (m^2/s)	D_{tc} (tiempos cortos) (m^2/s)	r_c (m)	R_p (m)	Tiempo retardo (s)
Ni[Fe(CN) ₅ NO] - 120	1.0371E-20	6.3151E-20	1.0168E-09	459x10 ⁻¹⁰	28.73
Ni[Fe(CN) ₅ NO] - 200	3.7290E-21	1.9057E-18	1.0168E-09	459x10 ⁻¹⁰	29.41
Co[Fe(CN) ₅ NO] - 100	1.5300E-21	1.7841E-20	1.0280E-09	315x10 ⁻¹⁰	13.10
Co[Fe(CN) ₅ NO] - 200	1.1022E-21	1.1050E-20	1.0280E-09	315x10 ⁻¹⁰	14.48

4.3 ANALISIS DE RESULTADOS

4.3.1 Región I, *tiempos cortos.*

En esta región los coeficientes de difusión estuvieron en el rango de 10^{-20} , 10 veces más grandes que para tiempos largos. La información resulta confiable pues físicamente la curva experimental si pasa por esta región para tiempos cortos. Comparando con la literatura, los coeficientes obtenidos resultan similares a los que se reportan en la desorción de alquenos (Kargör, 1992, capítulo 12), esto para sistemas que forman cristales en concordancia con los materiales aquí trabajados, lo cual es de esperar por tratarse de materiales con topología de poros y canales similar.

En la primera parte de esta región hay un intervalo en que la temperatura de la muestra no es homogénea, de manera que se desprecian los valores de la curva de porción correspondientes. Como el volumen de la muestra es pequeño, el tiempo promedio en que se homogeneiza la temperatura es del orden de decenas de segundos, lo cual, comparado con el tiempo total (en promedio 40,000 s) es menor al 0.05%, de la corrida completa. Este intervalo corresponde al tiempo de retardo reportado en la tabla 4.3.

4.3.2 Región III, *tiempos largos*

Para esta región fue necesario comprobar que la curva experimental hubiera alcanzado la región de tiempos largos de manera representativa. Para verificarlo se hizo una extrapolación sobre la curva de desorción. Mediante este análisis, para poder alcanzar el valor de 0.99 del cociente $\frac{m_t}{m_\infty}$, el intervalo de tiempo resultó 8 veces mayor que el total de la prueba. Se realizó una estimación del coeficiente de difusión bajo esta concentración de agua, y el error porcentual comparado con el coeficiente determinado para las pruebas resultó en promedio no mayor al 15%; lo que supone tomar con reserva los resultados del estudio de tiempos largos.

La extrapolación sobre la curva de desorción (figura 4.3), mediante un ajuste de regresión no lineal se llevó a cabo con la siguiente expresión:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{at}{b+t} \quad 4-10$$

Se encontró en la literatura que la expresión (4-10) representa de forma general las curvas de sorción. (*Roque-Malherbe, 1987*) Este modelo será fiable siempre y cuando en la prueba real no haya ningún cambio abrupto en las condiciones de desorción (esto se refiere a que no se presenten brincos o deflexiones en la curva), lo cual se puede garantizar si las condiciones experimentales se mantienen constantes (humedad relativa del aire, velocidad del aire, temperatura ambiente, etc). La extrapolación se presenta en la figura 4.6. (*Walpole, 1990*)

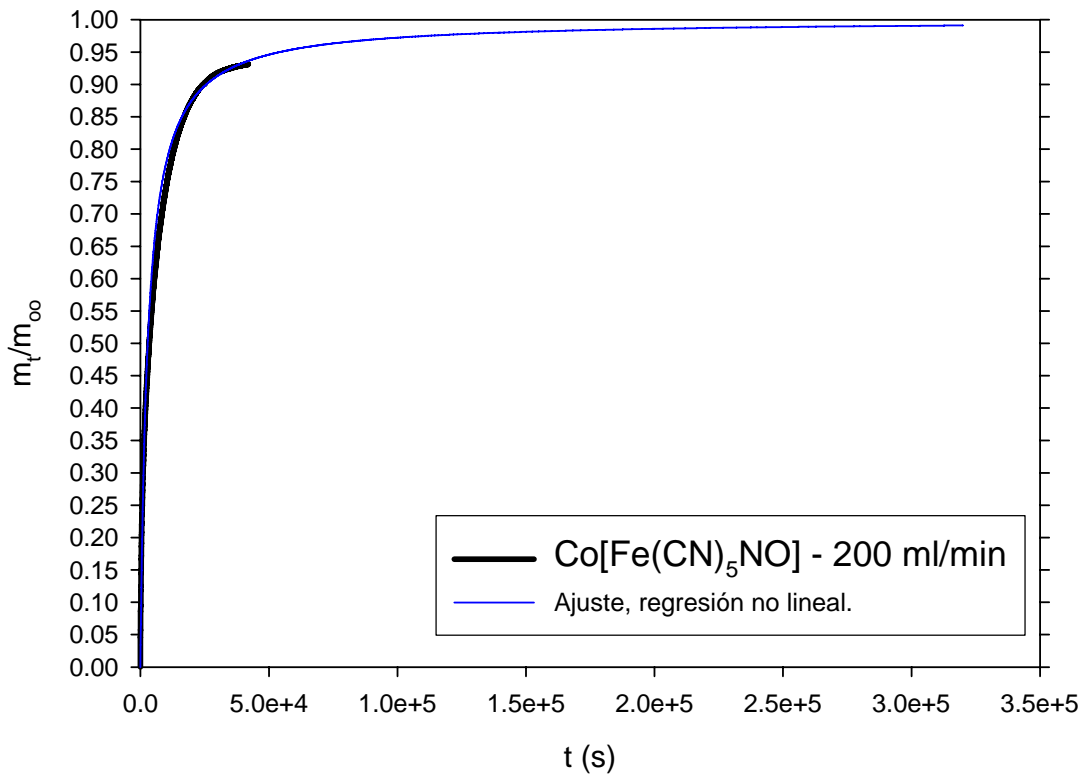


Figura 4.6 Extrapolación sobre la curva de desorción, para tiempos largos

4.3.3 Región II, *transición*

En esta región no se tiene definido el comportamiento del coeficiente de difusión, por lo que se propone una interpolación (Walpole, 1990) con un modelo que lleva al coeficiente de difusión a ser una función del tiempo, de las condiciones iniciales y finales de la desorción, y de las escalas propias:

$$D(t) = G(\tanh(Kt + B) + E) \quad 4-11$$

donde $K = -1/3600$, G es un factor de escala, B está fuertemente relacionado con el tiempo característico $t_c = \frac{R_p}{\pi^2 D}$, y E con el tiempo de desorción total. (Walpole, 1990) El coeficiente de difusión también se puede interpretar como una fracción de si mismo:

$$X(t) = \frac{D(t)}{G} = \tanh(Kt + B) + E$$

4-12

Esto permite conectar a las tres regiones considerando que:

$$X(t \rightarrow 0) \rightarrow 1$$

$$X(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$

recuperando D_{tc} para la región I y D_{tl} para la región III.

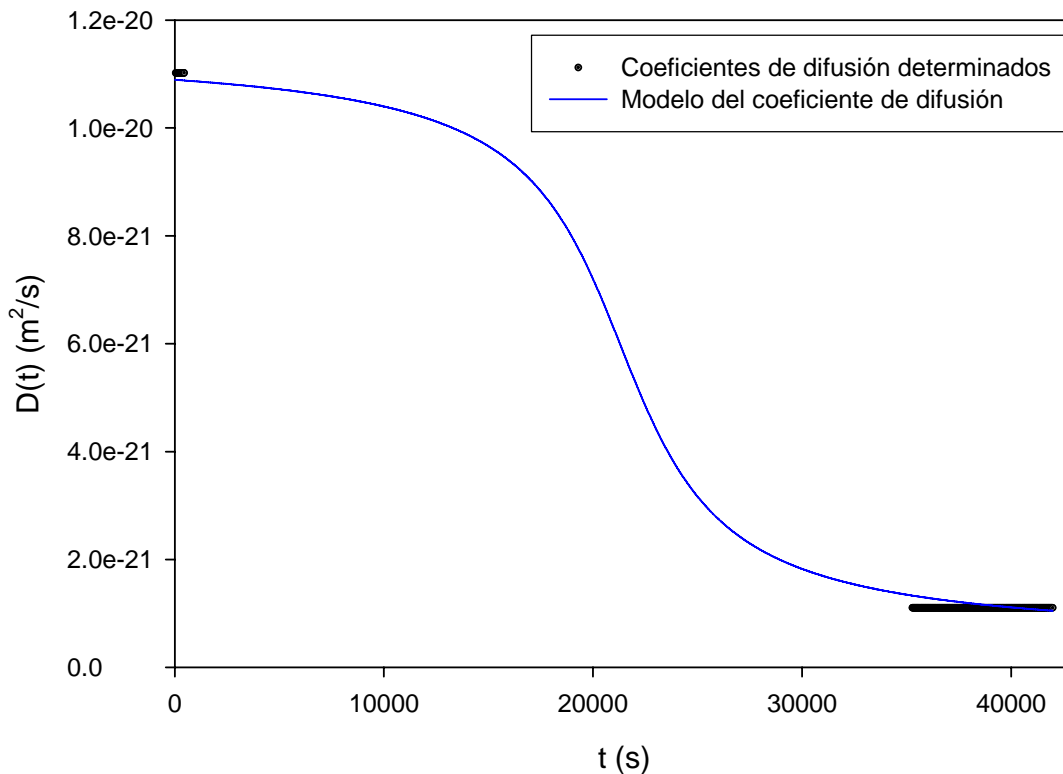


Figura 4.7 Modelo del coeficiente de difusión como función del tiempo

El modelo de interpolación de la ecuación (4-11), presentado en la figura 4.7, se ajustó entre el rango de los coeficientes de difusión determinados para tiempos cortos y largos, dicho resultado resulta de una relación entre el cociente m_i/m_∞ y $D(t)$, tomando al tiempo como parámetro.

4.5 CONCLUSIONES

El fenómeno de la difusión para un sistema tan complejo como los nitroprusiatos resulta ser sencillo de tratar si el enfoque que se le da al problema es primeramente fenomenológico. Esto permite identificar regiones con características que por separado se presentan mucho más fáciles de caracterizar. Siguiendo este criterio, se realizó el análisis en este trabajo.

Se propusieron 3 regiones, aunque las fronteras entre ellas no se pueden establecer de manera definida, sí se puede proponer una primera aproximación lineal para las dos regiones extremas (I y II).

Para la región a tiempos cortos se tiene la certeza de los datos experimentales, lo cual quedó bien establecido. Para tiempos largos, el problema surge en el experimento mismo, pues aparentemente no se alcanzó la región de donde el coeficiente de difusión es constante. Para la región transiente es más adecuado trabajar con un modelo global que incluya el comportamiento del coeficiente de difusión en las tres regiones, sin embargo se podría intentar utilizar un modelo que describa como evoluciona el coeficiente de difusión en esta región. En la figura 4.7 se presenta la interpolación para una de las muestras, al compararla con la información para la región de tiempos largos encontramos un error del 15%, el cual representa la necesidad de tiempos experimentales más amplios.

Para ampliar la información presentada se podría realizar un estudio que involucre geometrías más cercanas al análisis realizado en el capítulo 2 (de los cristales y los conglomerados). Los resultados muestran partículas en forma de placas paralelas (*slab*). También se debe variar el grosor de la muestra para analizar la sensibilidad del coeficiente de difusión ante este cambio, y de igual forma, variar el área de contacto de la muestra con la sustancia extractora. Esta información en conjunto permitiría tener una visión más exacta del fenómeno y haría más versátil todo análisis involucrado.

REFERENCIAS

BALMASEDA, J., REGUERA, E., GOMÉZ, A., VAZQUEZ, C. y AUTIE, M.; *On the Microporus Nature of Transition Metal Nitroprussides*; J. Phys. Chem. B 107, 11360-11369, 2003.

BIRD R. B.; *Fenómenos de Transporte*; Reverté, España, 1982; Primera Edición (versión en español); cap 16, 17.

CRANK, J.; *The Mathematics of Diffusion*; Clarendon Press, Oxford, UK; 2a. edición, cap. 1, 2, 6.

CULLITY, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company; USA, 1956; cap.2, 3.

DeGROOT, M. H.; *Probabilidad y Estadística*; Addison-Wesley Iberoamérica, USA, 1988; Primera Edición (versión en español); cap 10.

GIANETTO, GIUSEPPE; *Zeolitas (características, propiedades y aplicaciones industriales)*; Editorial Innovación Tecnológica; Caracas Venezuela; Primera Edición 1990; cap 1.

GÓMEZ, A., REGUERA, E., CRANSWICK, L. M. D.; *The Structure of Two Orthohombic Nitroprussides: Cd[Fe(CN)₅NO]·2H₂O and Zn[Fe(CN)₅NO]·2H₂O*; Polyhedron, 20, 165-170, 2001.

GUINIER, A.; *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*; Dover Publications; New York, 1994; cap. 4, 5.

HABERMAN, R.; *Ecuaciones en Derivadas Parciales con series de Fourier y Problemas de Contorno*; España, 2003; Tercera Edición (versión en español); cap. 1, 6, 8.

JOST, W.; *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*; Academic Press, USA, 1960; Primera Edición; cap 1, 2, 3.

KÄRGER, JÖRG, *Diffusion in Zeolites and Other Microporus Solids*; Wiley-Interscience Publication; USA, 1992; Primera edición; cap. 1, 2, 3,4, 9, 12.

KRILL, C. E., BIRNINGER R.; *Estimating Grain-Size in Nanocrystalline Materials from X-Ray Diffraction Profile Analysis*; Philosophical Magazine A; **77**, 3, 621-640, 1998.

POMAGOLO A. D.; *Metallopolymer Nanocomposites*; Springer, Alemania, 2005; Primera edición.

RAO, C. N. y GOPALAKRISHNAN, J.; *New Directions in Solid State Chemistry*; Cambridge University Press, Inglaterra; segunda edición, 1997; cap. 1, 3.

REGUERA, E., BALMASEDA, J., y RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; *Behavior of Microporous in Presence of Amonia*; Journal of Porous Materials, 11, 219-228, 2004.

ROQUE-MALHERBE, ROLANDO; *Adsorción Física de Gases*, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ministerio de Educación Superior, La Habana, Cuba, 1987.

RUSANOV, V., STANKOV, SV. y TRAUTWEIN, A. X.; *Photoswitching of Nitroprussides*; Hyperfine Interactions 144/145: 307-323, 2002.

SORIA, D. B., PIRO, O. E., CASTELLANO, E. E., y AYMONIO P. J.; *Cristal and Molecular Structure Determination, TGA, DTA, and Infrared and Raman Spectra of Rubidium Nitroprusside Monohydrate, $Rb_2[Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$* ; Journal of Chemical Crystallography; vol. 29, no. 1, 1999.

WAKO, N. y KAGUEI, S.; *Heat and Mass Transfer in Pack Beds*; Londres, 1982; cap. 4

WALPOLE, R. E.; *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*; Ed. Interamericana, México, 1990; Tercera Edición, cap. 9, 10

WARREN, B. E.; *X-Ray Diffraction*; Dover Publications; New York, 1990; cap. 2, 3, 13.

WERNER, P.-E., ERIKSSON, L. y WESTDAHL, M.; *TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries*; Journal of Applied Crystallography, 18, 367-370, 1985.