



Estudio de la cinética de deshidratación de sistemas laminares 2D

O. Reyes Martínez, G. Rodríguez Gattorno y E. Reguera Ruíz

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional,
Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

Resumen

Los parámetros cinéticos de los procesos de deshidratación de los sistemas laminares: $[M(H_2O)_2 Ni(CN)_4 \cdot nH_2O]$ se estudiaron mediante el uso de la técnica termogravimetría modulada de alta resolución (Hi-Res-MTGA). Estos compuestos tienen aplicaciones potenciales en la preparación de redes porosas para la adsorción y / o separación de gases industriales. La aplicación de esta técnica permitió determinar la energía de activación independiente de los mecanismos de reacción, los cuales fueron asociados a las diferentes interacciones de la molécula de agua con la estructura laminar (agua débilmente ligada conocida como agua zeolítica y agua coordinada a un metal). El estudio estructural por difracción de rayos X muestra que la deshidratación se acompaña del colapso estructural de las láminas.

Introducción

La Termogravimetría (TG) es una técnica analítica en la que se mide el cambio de masa $m(t)$ de una muestra en función de la temperatura, usualmente se utiliza una velocidad de calentamiento lineal según:

$$T_m(t) = T_0 + at$$

A diferencia de los sistemas clásicos, la Termogravimetría modulada utiliza una relación lineal de temperatura-tiempo en que se introduce una perturbación sinusoidal de la temperatura de pequeña amplitud de acuerdo con:

$$T_m(t) = T_0 + at + A \sin(2 \omega t)$$

A pesar de la pequeñez de la amplitud ($A = 2-5 \text{ }^\circ\text{C}$), la modulación de temperatura provoca oscilaciones medibles (perturbaciones) en las derivadas de la pérdida de masa en el sistema bajo estudio. De la proporción entre las derivadas de las pérdidas de masas es posible obtener la energía de activación independientemente del mecanismo por el que ocurre la transformación en estudio. En el caso específico de los sistemas laminares en estudio, la cinética de descomposición de los pilares (agua y moléculas orgánicas) permite estimar la naturaleza de las interacciones físico-químicas entre las láminas y dichos pilares.

Procedimiento Experimental

Se utilizó un equipo de termogravimetría de alta resolución TGA Q 5000, las condiciones bajo las que se llevaron a cabo las mediciones fueron: sensibilidad 1.0, temperatura modulada de $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ cada 60 s, una rampa de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, resolución -2 hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$, el peso inicial de la muestra oscilaba entre 3 y 6 mg.

Resultados y Análisis

En la figura 1, se muestran las representaciones esquemáticas de las estructuras laminares obtenidas, donde se observan en color rojo las moléculas de agua presentes en la estructura (unas unidas al metal, aguas de coordinación y otras presentes en las cavidades, aguas tipo zeolíticas).

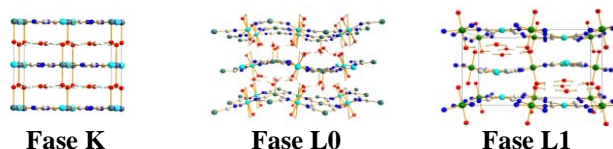


Figura 1: Representación esquemática de las Fases laminares K, L0 y L1.

El análisis por MTGA, permitió corroborar la cantidad de agua presente en cada una de las fases a partir de las pérdidas de peso, la figura 2a muestra los termogramas típicos de las 3 fases laminares obtenidas, siendo la fase L1 la que menos cantidad de agua presenta y la fase L0 la de mayor agua.

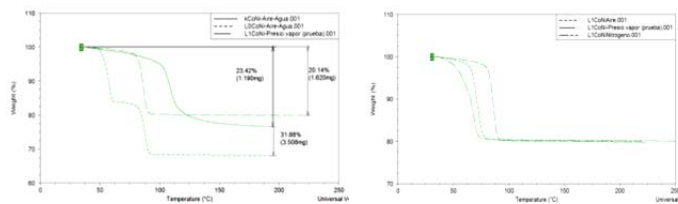


Figura 2: a) Termograma de las fases L0, K y L1; b) Influencia de la presión parcial de agua.

Por otro lado, la presión parcial de agua en el gas de arrastre dentro del mecanismo tiene como consecuencia un desplazamiento en los efectos de descomposición en el proceso, como se puede observar en la figura 3b.

Conclusiones

Utilizando la Termogravimetría Modulada fue posible definir la cantidad de agua de cada fase, así como la energía de activación de cada proceso de deshidratación. Los resultados muestran una dependencia de los parámetros cinéticos con la presión parcial de agua en equilibrio con el sistema. Los mecanismos de deshidratación parecen estar dominados por procesos de difusión bi-dimensional acompañados del colapso estructural de los materiales.

Referencias

- 1) Vadim Mamleev, Serge Bourbigot. J. Chem. Eng. Sci. (2005).
- 2) V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Thermal Analysis and Calorimetry (2002).