BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 29 (1990) 2, 99-103

Características superficiales de sílice amorfa modificada por ácido bórico y nitruración

M. R. ELVIRA
Departamento de Química Física, Química Analítica e Ingeniería Química (Universidad de Alcalá de Henares), Alcalá de Henares (Madrid)

A. MACIAS, J. ROYO
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.), Madrid

J. RUBIO, J. L. OTEO
Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.), Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN.—Características superficiales de sílice amorfa modificada por ácido bórico y nitruración.

Se presentan en este trabajo los resultados experimentales de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (77 K), obtenidas a partir del método volumétrico, de una sílice modificada mediante la adsorción de ácido bórico y su posterior nitruración a alta temperatura. A partir de dichas isotermas es posible calcular las funciones de distribución de energías superficiales para la adsorción de nitrógeno sobre las superficies estudiadas, que permiten determinar la heterogeneidad de las superficies y establecer, en una primera aproximación, el tipo de centros activos a la adsorción.

El tratamiento de las isotermas presentado en este trabajo amplía notablemente la información que puede suministrar el método indicado, y que habitualmente se reduce al cálculo de la superficie específica y/o al estudio de la distribución de poros.

ABSTRACT.—

This work showes the experimental results obtained for the adsorption-desorption of nitrogen (77 K, volumetric method) on a boric-acid modificated silica and further high temperature nitridation. From these isotherms, we have calculated the surface energy distributions functions for the adsorption of nitrogen on those surfaces. This has allowed us to determine the surface heterogeneities and settle, as first aproximation, what kind of active sites exist on those surfaces.

The treatment of isotherms presented in this works open new possibilities in the information that can be provided by the volumetric methods, usually restricted to the calculation of specific area and pore distribution.

I. INTRODUCCION

Habitualmente, el tratamiento de datos procedentes de la medida experimental de isotermas de adsorción de nitrógeno se reduce al cálculo de la superficie específica y de la distribución de poros. Pocos son los trabajos que intentan la explotación de dichas isotermas con vistas a la obtención de datos experimentales que ilustren sobre las características de las superficies o sobre el tipo de centros activos responsables de la adsorción. En el presente trabajo se utilizan las isotermas experimentales de nitrógeno, obtenidas por el método volumétrico convencional, para el cálculo de las funciones de distribución de energías en una serie de sílices originales y modificadas, con objeto de sopesar, en una primera aproximación, la validez del método para determinar la heterogeneidad de la superficie. Combinando los resultados obtenidos con los procedentes de otras técnicas (IR fundamentalmente), se puede determinar qué centros activos están presentes en las superficies estudiadas.

II. FUNDAMENTO TEORICO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se obtuvieron sobre una sílice amorfa «Ultrasil», una sílice borada y posteriormente nitrurada y el producto de hidrólisis de ésta última.

La determinación de las correspondientes isostermas se llevó a cabo en un aparato comercial Accusorb 2100 E a la temperatura del nitrógeno líquido. Estas isostermas experimentales, que se presentan en la figura 1, muestran la interacción total entre el adsorbato y la totalidad de los puntos

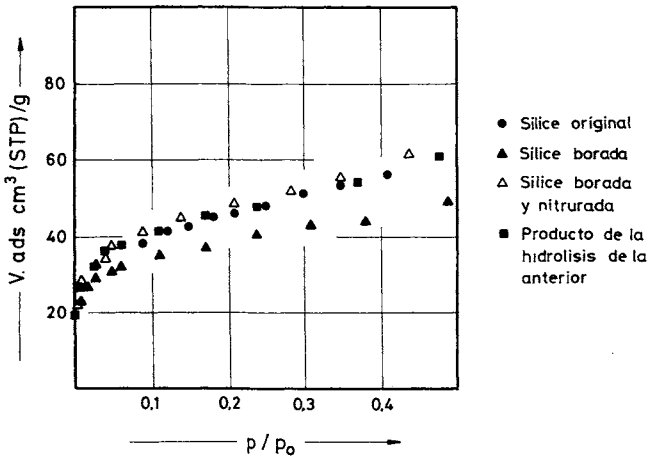

Fig. 1.—*Representación de las isotermas correspondientes a las sílices arriba indicadas, a presiones relativas comprendidas entre 0 y 0,5.*

Recibido el 17-10-89 y aceptado el 12-12-89.

superficiales activos a la adsorción. Por tanto, esta isoterma corresponde al sumatorio de cada una de las isotermas locales según la ecuación:

$$\theta(p,T)=\int_0^\infty \theta(E,p,T)X(E)dE$$

En nuestro caso hemos admitido que cada una de las isotermas locales adopta la forma de adsorción propuesta por Henry:

$$\theta(p,T)=\int_0^\infty \theta(E,p,T)X(E)dE$$

donde $p'=K\exp(-(E+Q)/RT)$, siendo Q la energía de interacción entre las moléculas de adsorbato.

Con estas expresiones se calcula la función de distribución de energías, cuya forma es:

$$X(E)=-(F/N_\infty)\ (p/RT)^2(\partial V_n/\partial p)_T$$

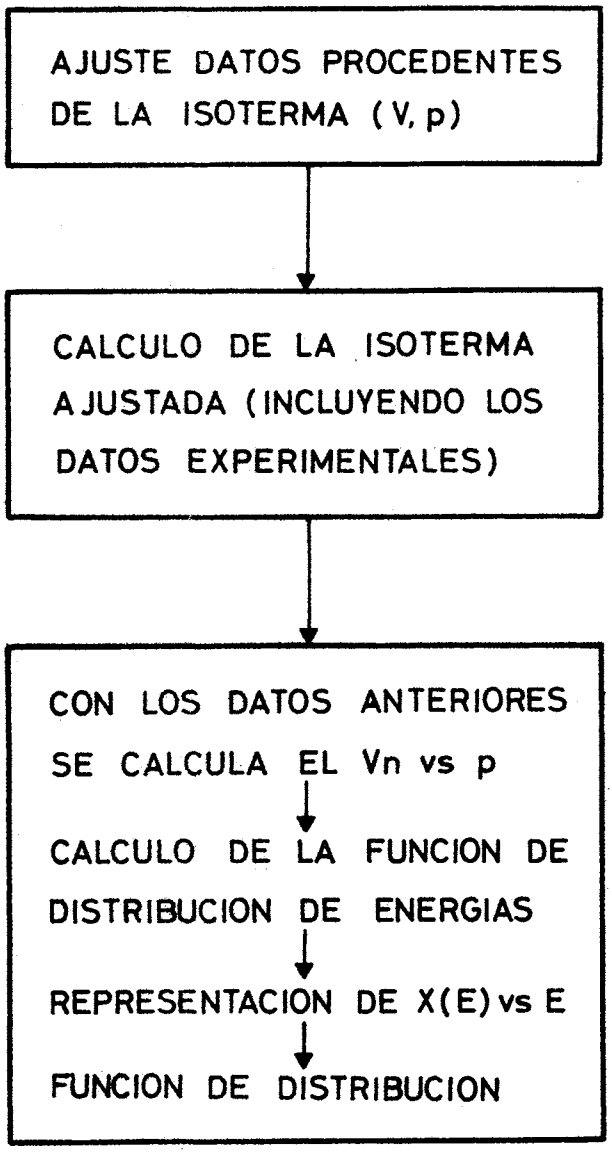

Fig. 2.—*Esquema del método de cálculo matemático llevado a cabo para la obtención de las funciones de distribución de energías, X(E).*

siendo V_n el volumen de retención de la monocapa. Este volumen de retención está relacionado con el recubrimiento y, por tanto, con el volumen adsorbido por medio de la expresión:

$$V_n(p,T)=(FRT/N_\infty)\ (\partial\theta_t/\partial p)_T$$

donde

F es el factor de compresibilidad
θ_t es el recubrimiento
N_∞ es la capacidad de la monocapa

A partir de estas consideraciones teóricas, y para ajustar a ellas las isotermas experimentales se ha seguido el tratamiento matemático que se presenta en el esquema que se muestra en la figura 2, cuya aplicación permite calcular X(E), función de distribución de energías.

Como primer paso, los datos experimentales procedentes de las isotermas de adsorción se ajustaron a un polinomio de cuarto grado de la forma

$$V=a+b(p/_{,,})+c(p/p_{,})^2+d(p/p_{,})^3+e(p/p_{,})^4$$

En la tabla I se muestra el valor de los coeficientes calculados para las distintas isotermas.

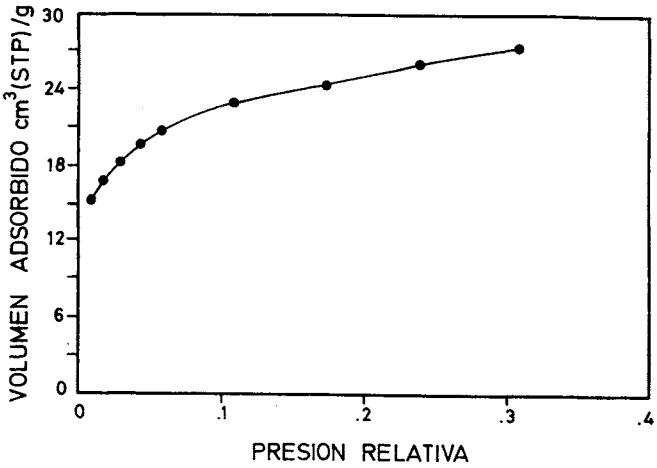

Fig. 3.—*Ejemplo de isoterma ajustada a un polinomio de cuarto grado. Corresponde a una sílice borada.*

En la figura 3 se muestra un ejemplo de una isoterma experimental y su correspondiente ajuste.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CONCLUSIONES

En la figura 4 se presenta el volumen de retención en función de la presión y la isoterma correspondiente para las sílices original, borada, borada y nitrurada y el producto de hidrólisis de ésta última. A partir de estos volúmenes de retención se calculan las funciones de distribución de energía X(E) de cada una de las sílices estudiadas, siguiendo la siguiente metodología.

De dos isotermas de una misma sílice borada, se calcularon las funciones de distribución de energías con objeto de comprobar la reproducibilidad del método de cálculo

TABLA I

VALORES CALCULADOS DE LOS COEFICIENTES DE LAS ECUACIONES DE CUARTO GRADO AJUSTADAS A LAS ISOTERMAS EXPERIMENTALES

	a	b	c	d	e
Sílice «Ultrasil» original	30,10	105,36	—33,957	—931,43	2.175,95
Sílice borada	13,58	186,15	—1.407,57	5.116,72	—6.612,85
Sílice borada y nitrurada	22,26	423,37	—3.127,35	10.700,5	—12.664,8
Sílice borada y nitrurada tras su hidrólisis	21,09	503,11	—4.557,58	18.473,3	—25.842,9

Calculados con una desviación media de 6,75.

(fig. 5). En dicha figura se puede observar la coincidencia de los picos que aparecen en la función de distribución encontrándose dos de ellos ligeramente desplazados. El cálculo de estos picos nos indica que dos picos podrán considerarse distintos cuando su posición difiera en ±0,01 Kcal/mol. Dos picos cuya distancia se encuentre en ese intervalo se podrán considerar como correspondientes a los mismos lugares de adsorción.

Con esta medida de la desviación se procedió a analizar las funciones de distribución de las sílices tratadas. Para obtener las funciones de distribución de energía se procede previamente a sucesivos «suavizados» de la función original, eliminándose, en la mayor medida posible, el «ruido» de la función. En la figura 6 se muestra la función de distribución de energía con dos suavizados y la figura 7 con tres suavizados. Aunque en general los tratamientos matemáticos de estas funciones sugieren el uso de tres suavizados, ya que permiten un mejor análisis de las posibles contribuciones de cada tipo de centros activos. No obstante, con tres suavizados se observa el mismo tipo de hábito en las funciones de distribución X(E).

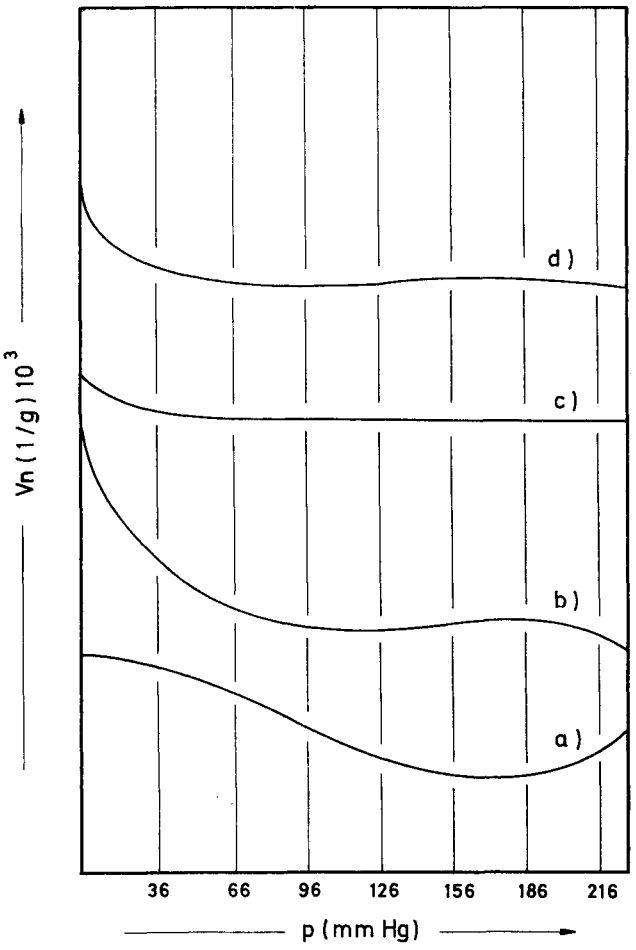

Fig. 4.—*Representación del volumen de retención en función de la presión. a) sílice «Ultrasil» orifinal; b) sílice borada; c) sílice borada y nitrurada, y d) sílice borada y nitrurada tras hidrólisis.*

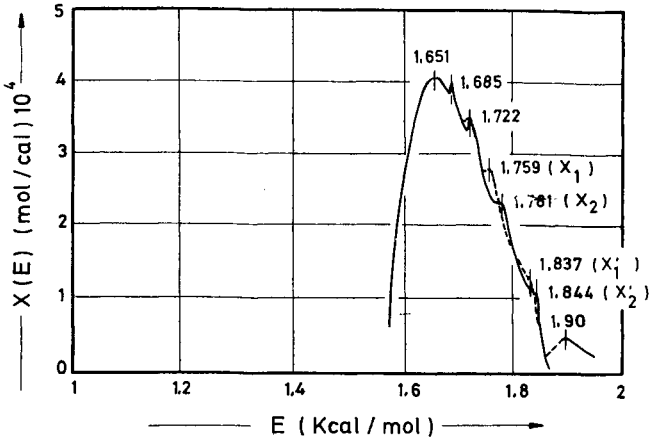

Fig. 5.—*Funciones de distribución de energías de dos slices boradas para comprobar la reproducibilidad del método de cálculo.*

En la tabla II se muestran las lecturas de los picos presentes en las distintas funciones de distribución con tres suavizados.

En la tabla III se muestran los picos correspondientes a las posibles contribuciones de los distintos centros activos observados sobre las X(E) obtenidas con dos suavizados.

Comparando ambas tablas, se aprecia, en líneas generales, la existencia del mismo número de picos, aunque su petición se encuentra ligeramente desplazada a la izquierda, para aquellas funciones calculadas con tres suavizados, lo que puede atribuirse a una mayor contribución de los picos situados a la izquierda (refiriéndonos a un máximo central), desplazando éstos en el tratamiento matemático de suavizado, de manera que disminuyen aparentemente los valores de las energías de adsorción correspondientes a cada especie.

Tomando como base la tabla III que suministra mejor información, puede, en un principio, atribuirse a centros de adsorción asociados con átomos de boro aquellos cuya interacción con nitrógeno transcurre con una energía de 1,72 y 1,77 Kcal/mol, dado que son estos picos los que aparecen como nuevos en las muestras que contienen este elemento

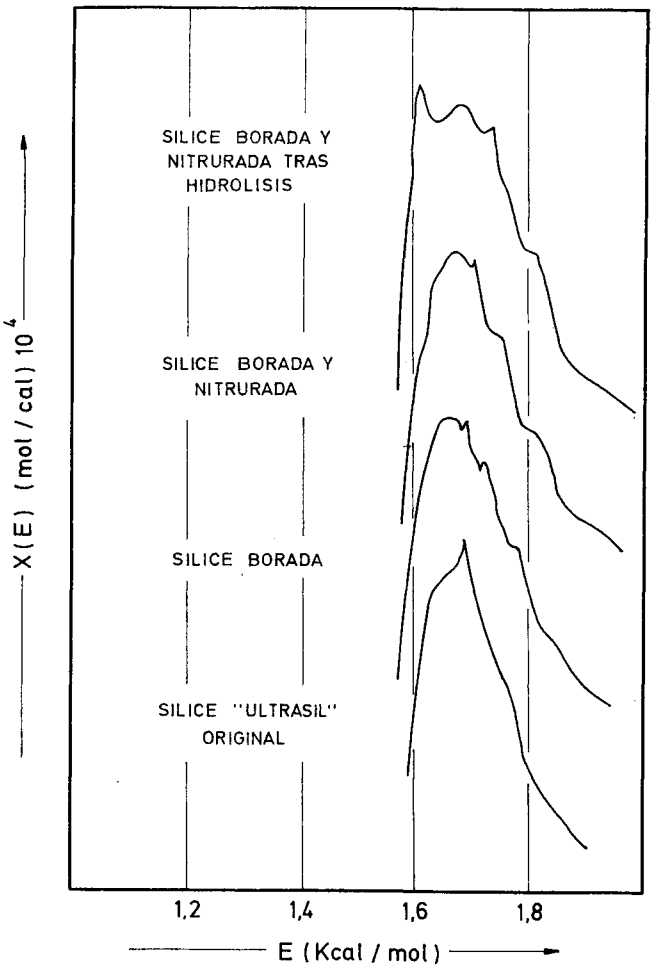

Fig. 6.—*Funciones de distribución de energías X(E) de los productos estudiados. Dos suavizados.*

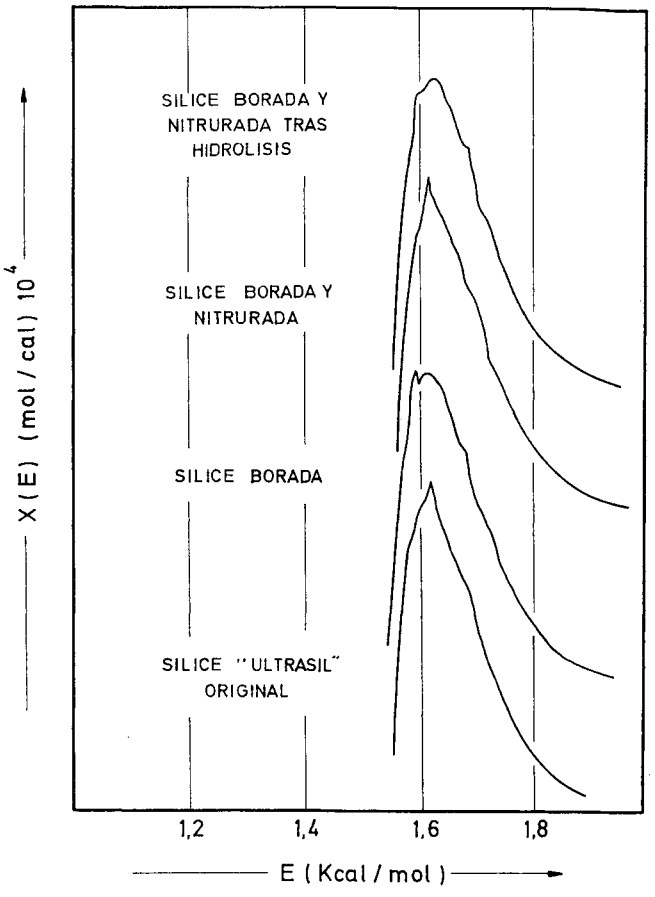

Fig. 7.—*Funciones de distribución de energías X(E) de los productos estudiados. Tres suavizados.*

TABLA II

POSICION DE LOS MAXIMOS DE LA FUNCION X(E) (Kcal/mol). TRES SUAVIZADOS

Sílice «Ultrasil» original	1,574	—	1,615	1,618	1,677	1,688	—	—	—	1,781
Sílice borada	—	1,592	1,615	—	—	1,688	—	1,725	—	1,781
Sílice borada y nitrurada	1,574	—	1,615	1,618	—	—	1,696	—	1,752	1,781
Sílice borada y nitrurada tras su hidrólisis	1,574	1,592	1,615	—	—	1,688	—	1,725	—	1,781

TABLA III

POSICION DE LOS MAXIMOS DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE ENERGIAS X(E) (Kcal/mol). DOS SUAVIZADOS

Sílice «Ultrasil» original	1,61	1,63	1,66	1,68	—	—	1,76	—	—
Sílice borada	—	—	1,66	1,68	1,72	—	1,76	1,77	—
Sílice borada y nitrurada	1,61	1,63	1,66	1,68	—	1,75	1,76	—	1,81
Sílice borada y nitrurada tras su hidrólisis	1,61	—	1,66	—	1,72	—	1,76	—	1,81

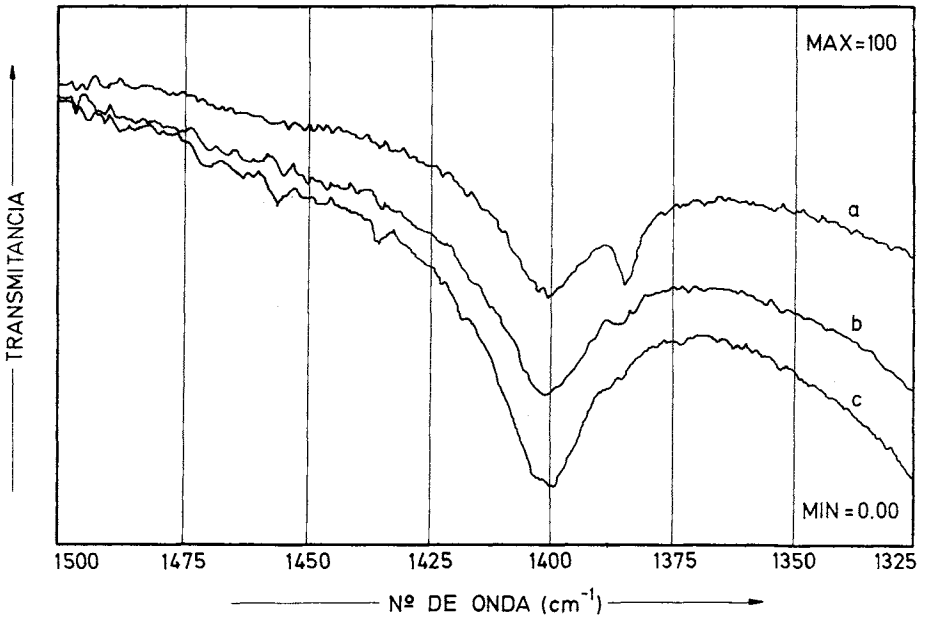

Fig. 8.—*Espectros IR que reflejan la hidrólisis de la sílice borada y nitrurada: a) recién salida del horno; b) después de un tiempo al aire, y c) después de 24 h en atmósfera húmeda.*

en relación con la función X(E) obtenida para una sílice original. Igualmente pueden atribuirse a interacciones del nitrógeno con centros activos asociados con el nitrógeno, las energías observadas a 1,75 y 1,81 Kcal/mol.

Dado que tal y como muestan los espectros IR reflejados en la figura 8, la hidrólisis de la sílice borada y nitrurada transcurre con una disminución (a→b→c) progresiva de la vibración a 1.386 cm^{-1} correspondiente a la vibración B-N, a expensas del incremento de la vibración a 1.399 cm^{-1} (vibración B-O), cabría asumir que la función de distribución de energías X(E), obtenida para esta sílice (boratada, nitrurada e hidrolizada) refleja el mismo efecto al desaparecer uno de los picos atribuidos a centros de adsorción relacionados con átomos de nitrógeno, el correspondiente a 1,75 Kcal/mol (Grupos activos B-N o B-NH), apareciendo uno de los picos atribuidos a las energías de adsorción asociadas con átomos de boro a 1,72 Kcal/mol (grupos activos B-O o B-OH).

Los resultados obtenidos han permitido no sólo determinar la energía de adsorción asociada a centros activos característicos de las sílices modificadas, según se muestra en la tabla IV, *sino además comprobar la posibilidad y bondad del método con vistas a una mejor explotación de las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre compuestos inorgánicos y su utilidad para la caracterización de puntos activos sobre estas superficies.*

TABLA IV

ENERGIAS DE ADSORCION FUNDAMENTALES ASOCIADAS A DISTINTOS TIPOS DE PUNTOS ACTIVOS EN SILICES AMORFAS MODIFICADAS

Especies	Energía (Kcal/mol)
Si-O-Si Si-OH	1,61 1,60 1,68
B-O B-OH	1,72 1,77
N-B B-NH	1,75 1,81

BIBLIOGRAFIA

1. HOBSON, J. P.: *Canadian J. Phys.*, 43 (1965), 1.934-1.940.
2. HOBSON, J. P.: *Canadian J. Phys.*, 43 (1965), 1.941-1.950.
3. HOUSE, W. A., JARONIEC, M., BRAUER, P. y FINK, P.: *Thin Solid Films,* 85 (1981), 87-96.
4. HOUSE, W. A., JARONIEC, M., BRAUER, P. y FINK, P.: *Thin Solid Films,* 87 (1982), 323-335.
5. BRAUER, P., HOUSE, W. A. y JARONIEC, M.: *Thin Solid Films,* 97 (1982), 369-379.

PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Materiales Refractarios y Siderurgia

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984

CONTENIDO:

I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.
D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: *Refractarios para hornos altos en AHV.*
D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: *Revestimientos refractarios en Horno Alto de ENSIDESA.*
D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: *Cucharas de tratamiento secundario de acero.*
D. Jesús Valera, ENSIDESA-Veriña: *Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de ENSIDESA.*
D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de Colada Continua de Altos Hornos del Mediterráneo: *Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.*

II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.
Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: *El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.*
D. Emilio Criado Herrero: *El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.*
Dr. Francisco José Valle Fuentes: *Tendencias en el análisis de materiales refractarios.*
Dr. Serafín Moya Corral: *Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.*
Dra. Pilar Pena Castro: *Materiales refractarios basados en circón.*
D. Angel Caballero Cuesta: *Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.*
Dr. Rafael Martínez Cáceres: *Cementos refractarios.*

160 PAGINAS **PRECIO: 4.500 PESETAS**

Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios

ISO/R 836-1968

CONTENIDO:

I. Terminología general.

II. Materias primas y minerales.

III. Fabricacion.

IV. Tipos de refractarios.

V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:
— Metalurgia.
— Industria del coque y gas.
— Generadores de vapor. Calderas.
— Industria vidriera.
— Cales y cementos.
— Cerámica.

VI. Características y métodos de ensayo.

- **Contiene 4 índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.**
- **Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.**

190 PAGINAS, 50 FIGURAS.

PRECIO: 4.500 PESETAS

La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. Valencia, Km. 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)