

DETERMINACION FOTOACUSTICA DE ESPECTROS DE ABSORCION DE POLVOS

G. M. Bilmes*, R. Duchowicz**

Centro de Investigaciones Opticas (CIOP), Casilla de Correo 124, 1900, La Plata.

C.I. Cabello*

*Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA)
CONICET y Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata.*

Se ha desarrollado una técnica espectroscópica para el estudio y caracterización de sustancias en forma de polvos, que emplea un láser pulsado como fuente de excitación y detección fotoacústica. Se describen sus principales características, se muestran espectros obtenidos de diversos compuestos y se analiza la aplicación de la técnica en la identificación de productos de reacción catalítica.

INTRODUCCION

El estudio de procesos de interacción radiación-materia y la caracterización de propiedades en sistemas tales como polvos, aerosoles, coloides y materiales opacos en la región óptica, se realiza habitualmente mediante el empleo de técnicas de reflectancia. Sin embargo, en muchos casos, estos métodos poseen serias limitaciones y resultan imposibles de utilizar.

La espectroscopía fotoacústica ha mostrado ser un recurso adecuado en este tipo de situaciones.

Esta técnica se basa en la generación y detección de ondas acústicas u otros efectos termoelásticos en un medio que interactúa con radiación electromagnética pulsada o modulada. En medios condensados la generación de ondas acústicas puede tener lugar debido a diversos procesos. En particular, si la muestra absorbe radiación en forma periódica, la desactivación no radiativa de estados excitados da lugar a un proceso de expansión y contracción térmica local en la región iluminada, que genera pulsos acústicos de amplitud proporcional a la energía absorbida por la muestra. Midiendo la amplitud de estas señales normalizadas en energía, en función de la longitud de onda, se puede obtener el espectro de absorción de la muestra en forma directa.

Empleando láseres pulsados como fuente de excitación y transductores piezoeléctricos para la detección, se han logrado importantes ventajas en relación con otras técnicas que emplean detección óptica. En primer lugar una alta relación señal-rui-

do que permite el estudio de sistemas con muy bajos coeficientes de absorción. Dado además que la señal se genera sólo en la región de interacción con la luz, es posible realizar estudios localizados y con mínimas cantidades de muestra.

En el caso de sistemas muy dispersores, con altos niveles de *scattering*, su influencia puede ser eliminada mediante la combinación de dos factores: 1) las señales acústicas son generadas sólo por la absorción del medio. 2) las señales espurias producidas por absorción de luz dispersada pueden evitarse utilizando pequeñas cantidades de muestra y montajes adecuados¹.

Como continuación del estudio de las posibilidades de los métodos de detección fotoacústica, se ha implementado una línea de trabajo para el estudio de polvos y se ha aplicado la misma al análisis de productos generados en reacciones catalíticas de interés en la industria química.

SISTEMA EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra el sistema experimental empleado. La excitación se realiza mediante un láser de colorantes pulsado (Chromatix CMX4) sintonizable en longitud de onda, con pulsos de 1 μ s de duración y energías menores que 1 mJ. Un sustrato de cuarzo con forma de disco actúa como portamuestras. La muestra se coloca en el mismo, suspendida en una gota de un líquido viscoso, transparente a la longitud de onda de excitación y se cubre con un cubre objetos. El líquido que se utiliza como soporte de la muestra permite un adecuado acoplamiento para la transmisión al sustrato de las señales acústicas generadas, y debe elegirse de modo que no disuelva el polvo ni pro-

* Investigador CICBA.

** Investigador CONICET.

duzca señales por absorción. En los experimentos que aquí se describen se empleó aceite de siliconas.

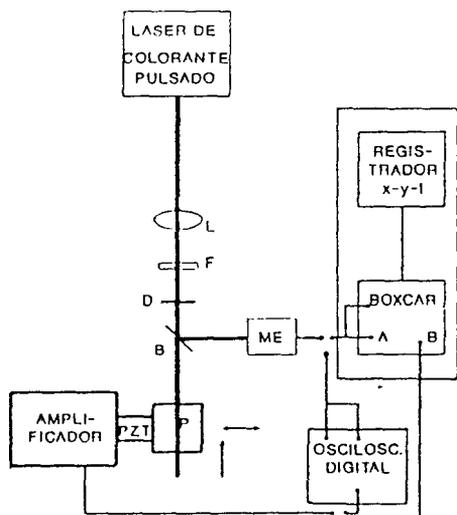
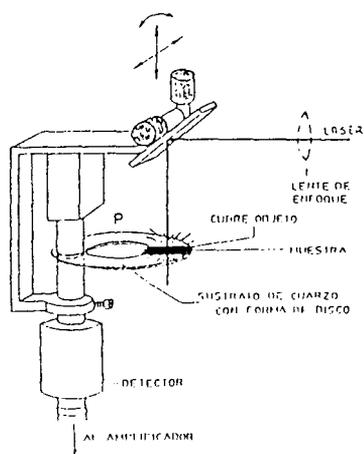


Figura 1: Sistema experimental. (PZT: detector acústico; ME: medidor de energía; L: lente; F: filtro; D: diafragma; B: divisor de haz; P: sustrato y muestra).

En el extremo opuesto a la muestra se coloca el detector acústico fijado al sustrato de cuarzo por medio de una pequeña capa de grasa. Se trata de un detector piezoléctrico cerámico, de 4 mm de diámetro por 4 mm de alto, encapsulado en un cilindro de acero inoxidable con un terminal BNC, según el montaje diseñado por Patel y Tam¹. Las señales generadas, del orden del μV , son amplificadas por medio de un amplificador de instrumentación de bajo ruido, diseñado en nuestro laboratorio. Un detector piroeléctrico (Molelectron J3-02) permite controlar la energía de excitación. La señal acústica y la proveniente del detector de

energía son procesadas y promediadas con un Boxcar, o bien por medio de un osciloscopio digital, dependiendo del tipo de medida que se desee realizar.

El empleo de un sustrato de cuarzo con forma de disco como portamuestras nos ha permitido eliminar la posibilidad de generación de señales espurias, producidas por absorción de luz en la superficie del detector². La forma elegida no sólo minimiza este efecto, sino que además permite, eligiendo adecuadamente la zona de excitación, que las ondas acústicas generadas que viajan en diferentes direcciones por ambos brazos del sustrato interfieran constructivamente al llegar al transductor, aumentando así la sensibilidad de detección. El efecto de interferencia constructiva se muestra en la figura 2, donde se puede apreciar además la forma de las señales.

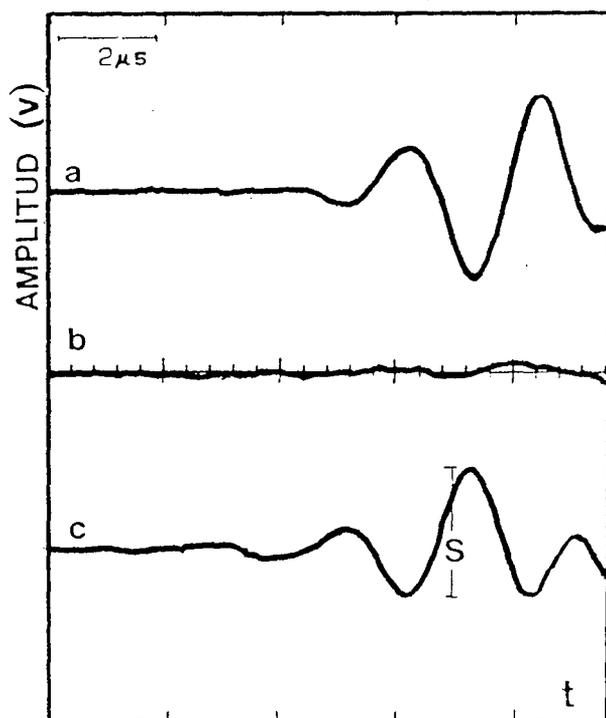


Figura 2: Señales fotoacústicas obtenidas excitando la muestra en tres regiones separadas entre sí unos pocos milímetros. En b puede observarse la interferencia destructiva de las señales.

Para cada muestra analizada se comprobó la linealidad de la amplitud del primer pulso acústico S con la energía de excitación E en un rango entre 2 y 700 μJ . De este modo manteniendo una geometría de excitación constante y midiendo S/E en función de λ , se obtuvieron los espectros de absorción de distintas muestras conocidas utilizadas

para caracterizar el sistema (figura 3).

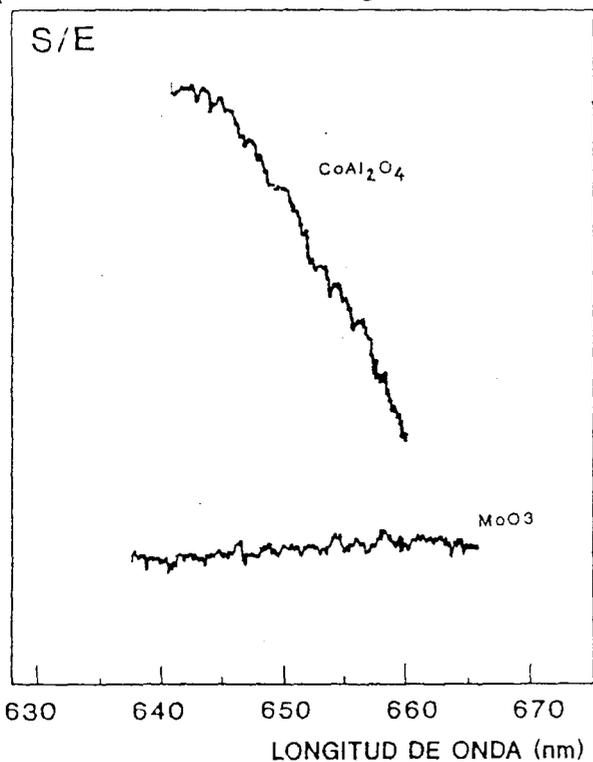


Figura 3: Espectros fotoacústicos de muestras en polvo.

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE PRODUCTOS DE INTERÉS CATALÍTICO

Como aplicación de la técnica desarrollada se analizaron diversas muestras de la familia de los polioxometalatos, sustancias que han suscitado en los últimos años gran interés como catalizadores industriales. En particular y por su posible importancia en procesos de hidrodesulfurización, se trabajó con heteropolimolibdatos, conocidos también como *Fases de Anderson* del tipo: $[X(III)Mo_5O_{24}H_6](NH_4)_3 \cdot 7H_2O$; en particular, la fase con $X(III)=Co(III)$.

El estudio del comportamiento térmico de este tipo de sustancias se realiza por técnicas convencionales, analizando la estabilidad en función de la temperatura y buscando caracterizar los intermediarios de reacción que se producen a distintas temperaturas, a fin de poder interpretar posteriormente su actividad catalítica.

En el caso de Fases de Anderson se ha observado que los productos de reacción entre 400°C y 500°C contienen una mezcla de MoO_3 y $\beta-MoO_4$. Sin embargo determinar en una reacción la presencia de esta última fase por espectroscopías ópticas convencionales resulta complejo debido a que las

muestras son polvos de grano muy fino, que produce un alto grado de *scattering*.

Empleando un espectrómetro fotoacústico que utiliza una lámpara de emisión continua modulada y detección microfónica, Reosenwaig³ obtuvo el espectro de absorción de éste y otros compuestos en la región visible (Figura 4). La banda centrada en 500 nm corresponde a una transición electrónica del ión Co (II).

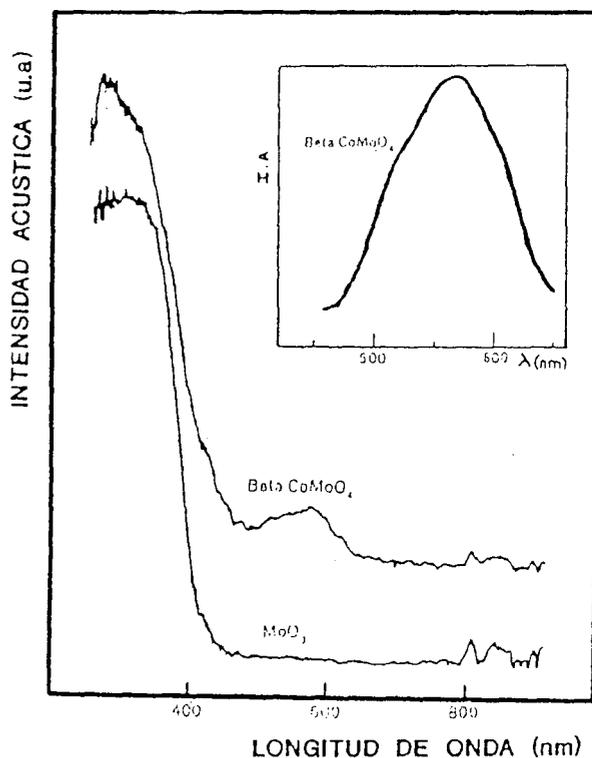


Figura 4: Espectros de absorción obtenidos con un espectrómetro fotoacústico convencional (Rosenwaig, 1975).

Utilizando esta información, se empleó el sistema desarrollado para la identificación analítica de la fase $\beta-MoO_4$ en distintas sustancias y productos de reacción sometidos a dos tipos de tratamiento: descomposición térmica al aire (DTA) y reducción térmica programada (TPR). Las muestras estudiadas fueron las siguientes:

Muestra 1: Fase de Anderson pura con Co(III)

Muestra 2: Fase de Anderson DTA a 300°C

Muestra 3: Fase de Anderson TPR a 500°C

Muestra 4: Fase de Anderson DTA a 500°C

La figura 5 muestra los espectros obtenidos:

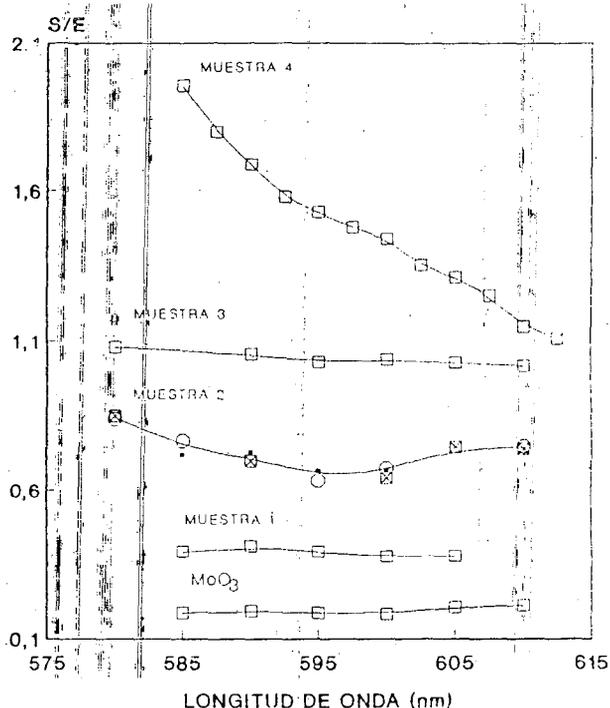


Figura 5: Espectros fotoacústicos de muestras puras y productos de reacción catalítica. Excepto en la muestra 2 los puntos corresponden al promedio de varias series de muestras.

Utilizando los espectros de la figura 4 para comparación, se identificó la presencia de la fase β -MoO₄ en la muestra 4. En el caso de la muestra 2, el espectro obtenido podría deberse a la presencia simultánea de los iones Co(II) y Co(III), ya que esta sustancia es un producto de transición de la reacción térmica. En el caso de la muestra 3 no se apreciaron variaciones respecto del compuesto original, ya que las diferencias se encuentran dentro del error experimental.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una técnica espectroscópica que permite el estudio y caracterización de propiedades de sustancias que producen un alto grado de *scattering* cuando son excitadas con luz. La aplicación a polvos, coloides, sólidos opacos, o con fuerte rugosidad en la superficie se puede realizar en forma sencilla, obteniendo resultados directos con alta sensibilidad y mínimas cantidades de muestra. La posibilidad de emplear este tipo de técnica en procesos a tiempo real, por ejemplo para identificar los productos formados durante el curso de una reacción catalítica representaría una ventaja adicional respecto de otras técnicas.

REFERENCIAS

- 1- C.K.N.Patel y A.C.Tam, Rev. Mod. Phys, Vol. 53, N°3, 1981.
- 2- G.M.Bilmes, Tesis doctoral, Univ. Nac. de La Plata 1987.
- 3- A. Rosencwaig, Anal. Chem. 47, 592A, 1975.