

29  
26



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de Estructura Porosa por  
Medio de las Isothermas de Adsorción**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

**F I S I C O**

P R E S E N T A :

**Carlos Javier Martínez Gómez**

MEXICO D. F.

1984



## **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 está 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.

Introducción .....	1
 CAPITULO 1 .	
FENOMENOS SUPERFICIALES " ADSORCION " .	
1.1    Introducción .....	2
1.2    Adsorción física y química .....	2
1.3    Potencial de adsorción .....	4
1.4    Isotermas de adsorción .....	6
1.5    Termodinámica de la adsorción .....	9
1.5.1 Descripción del sistema .....	9
1.5.2 Equilibrio de adsorción .....	11
1.5.3 Ecuaciones para la capa superficial	
Fórmula de adsorción de Gibbs .....	18
 CAPITULO 2 .	
AREA ESPECIFICA Y ESTRUCTURA POROSA DE LOS SOLIDOS .	
2.1    Introducción .....	23
2.2    Area específica .	
"Método de Brunauer Emmett y Teller".....	23
2.3    Condensación capilar .....	29
2.4    Distribución de diámetro de poro (D.D.P.) .....	32
 CAPITULO 3 .	
HISTERESIS DE LA CONDENSACION CAPILAR .	
3.1    Introducción .....	40
3.2.1 Rizo de histéresis tipo A .....	41
3.2.2 Rizo de Histéresis tipo F .....	44
3.3    Area acumulada S .....	44
3.3.1 Casos donde $S (ACUM) = S (BET)$ .....	45
3.3.2 Casos donde $S (ACUM) > S (BET)$ .....	46
3.3.3 Casos donde $S (ACUM) < S (BET)$ .....	47

## CAPITULO 4 .

### MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO .

4.1	Introducción .....	48
4.2	Método volumétrico estático .....	48
4.3	Descripción y caracterización del material utilizado ...	52
4.3.1	La estructura de la boehmita .....	53
4.3.2	La estructura de la alúmina .....	54
4.4	Preparación de las muestras .....	55

## CAPITULO 5

### RESULTADOS EXPERIMENTALES .

5.1	Introducción .....	57
5.2	Resultados de los estudios de adsorción .....	58
5.2.1	Isoterma de adsorción .....	58
5.2.2	Forma de la isoterma .....	65
5.2.3	Forma del rizo de histéresis .....	65
5.3	Resultados de las D.D.P. ....	66
5.4	Termogravimetría .....	74
5.5	Estudios de Rayos X .....	76

## CAPITULO 6 .

### DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES .

6.1	Discusión de resultados .....	78
6.2	Conclusiones .....	83

BIBLIOGRAFIA .....	85
--------------------	----

### APENDICES

1	Entropía .....	87
2	Datos experimentales .....	89
3	Programa de calculos utilizado .....	98
4	Listados de resultados del programa .....	102

## INTRODUCCION

En las últimas décadas la importancia de los procesos catalíticos se ha incrementado dada su gran aplicación en la industria química y petroquímica.

Esto constituye una fuerte motivación, para el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción propiamente dicha. En la que uno de los aspectos más importantes es la adsorción, puesto que al iniciarse una reacción el primer fenómeno que se presenta es la adsorción de las moléculas sobre la superficie del catalizador.

La adsorción se realiza bajo la influencia del campo de fuerzas atómicas de las capas externas del catalizador.

La magnitud y la accesibilidad de la superficie de un catalizador tienen una gran influencia en la actividad catalítica. De aquí que éste se deposite muy fragmentado sobre una substancia supuestamente "inactiva" que recibe el nombre de soporte catalítico.

En el presente trabajo se estudian las características morfológicas de los soportes, que pueden favorecer o afectar la actividad del catalizador. El estudio se realiza en un monohidrato de aluminio (boehmita) la cual al ser sometida a tratamiento térmico se transforma en un óxido de aluminio (alúmina- $\gamma$ ) de gran importancia como soporte catalítico y que se emplea además para catalizar reacciones de hidrocarburos, tales como polimerización, la isomerización y la desintegración de moléculas de alto peso molecular.

La experimentación se lleva a cabo, utilizando la isoterma de adsorción (ramas de adsorción y desorción) y la ecuación de Kelvin por medio de las cuales se determinan las características más importantes de las muestras, tales como el área específica, la distribución de diámetro de poro, el área de cada grupo de poro y el volumen total de los poros entre otras. Por medio de los estudios de adsorción se determina el cambio de fase cristalina de la boehmita al ser tratada a diferentes temperaturas, los que se comparan con otras técnicas, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.

# CAPITULO I

## FENOMENOS SUPERFICIALES

### ADSORCION

#### 1.1 INTRODUCCION .

En una gran cantidad de procesos fisicoquímicos los fenómenos que en ellos se realizan ocurren en la superficie de separación entre las fases, las cuales pueden ser de diversos tipos, por ejemplo: sólido-líquido, sólido-gas, sólido-sólido, líquido-líquido o líquido-gas.

Si se considera un sólido en contacto con un gas o un vapor en la estructura interna del sólido, el orden y el equilibrio persisten, no así en la superficie donde las interacciones entre las partículas no están equilibradas. La sustancia en la superficie de separación se encuentra en un estado diferente al que tiene en el seno de las fases volumétricas debido a la diferencia de los campos de fuerzas moleculares en las distintas fases. Esta diferencia, origina fenómenos de superficie en el límite de separación de las fases.

El fenómeno de adsorción se presenta cuando la concentración de un gas sobre la superficie de separación es mayor que en el seno del mismo gas. De esta manera la adsorción se puede considerar como una concentración de sustancia en la superficie de separación de las dos fases.

La adsorción se distingue de la absorción, la cual envuelve la penetración volumétrica del gas dentro de la estructura del sólido o del líquido por el proceso de difusión. Puesto que la absorción es gobernada por las leyes de difusión, ésta es la diferencia con la adsorción. La sustancia en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente y la sustancia que es adsorbida de la fase gaseosa se llama adsorbato.

#### 1.2 ADSORCION FISICA Y QUIMICA.

Se pueden clasificar de acuerdo a las fuerzas de interacción entre el adsorbato y adsorbente dos tipos de adsorción. La adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. Las fuerzas responsables de la fisisorción son las fuerzas de dispersión y las de repulsión de corto alcance, las primeras son producidas por el movimiento continuo de los electrones de las moléculas. Como consecuencia de este movimiento se presenta fluctuaciones de las componentes del momento dipolar las cuales originan campos eléctricos .

Las fuerzas de repulsión de corto alcance se presentan cuando la distancia entre las moléculas es muy corta y éstas se repelen debido al traslape de las capas electrónicas y a la repulsión nuclear.

La explicación a estas fuerzas se ha obtenido por medio de la teoría cuántica.

La fisisorción es también conocida como adsorción de van der Waals a continuación se enumeran algunas características más importantes de esta [1].

a) El fenómeno es general y ocurre en cualquier sistema sólido-fluido, aunque es evidente que pueden ocurrir interacciones particulares, debidas en particular a la forma geométrica o a las propiedades electrónicas del adsorbato y/o el adsorbente.

b) Las perturbaciones de los estados electrónicos del adsorbente y el adsorbato es mínima.

c) La fisisorción no provoca cambios en la composición química del adsorbato.

d) La energía de interacción entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato es del mismo orden de magnitud, pero es generalmente mayor que, la energía de condensación del adsorbato.

e) El proceso de adsorción física, no envuelve una energía de activación.

f) En condiciones apropiadas de presión y temperatura las moléculas de la fase gaseosa pueden adsorberse en exceso sobre aquellas que se encuentran en contacto directo con la superficie (llenado de microporos, adsorción de multicapas y/o condensación capilar).

En la quimisorción las fuerzas involucradas son las fuerzas de valencia del mismo género de aquellas que aparecen en la formación de un compuesto químico.

La forma en que se distinguen la fisisorción y la quimisorción es básicamente la misma de como distinguir entre interacciones físicas y químicas.

Aunque en adelante nos concretaremos exclusivamente a fisisorción se enumeran a continuación algunas características de la quimisorción [1].

a) El fenómeno se caracteriza por su especificidad química.

b) Los cambios electrónicos de los componentes involucrados en la quimisorción pueden ser detectados por técnicas físicas adecuadas por ejemplo; espectroscopias tales como, ultravioleta, infrarrojo, microondas etc, o por cambios en la conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética.

c) La naturaleza química del adsorbato puede ser alterada tanto por reacción como por disociación superficiales de tal forma que al adsorberse no se puedan recuperar las especies originales; en este sentido la quimisorción puede no ser reversible.

d) La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud que la energía de cambio en la reacción química entre el sólido y un fluido de modo que la quimisorción es semejante a las reacciones químicas en general, puede ser exotérmica o endotérmica.

e) El proceso de quimisorción frecuentemente involucra una energía de activación.

### 1.3 POTENCIAL DE ADSORCION .

Lennard-Jones [2], [3] demostró en el año de 1932 que si se calculan los campos de van der Waals en la vecindad de las superficies de los sólidos, es posible estimar la magnitud de los calores de adsorción física de ciertos gases sobre la superficie de los sólidos.

El potencial de interacción que en principio y para la mayoría de los sistemas, es el responsable de la adsorción física, puede representarse por una ecuación similar a la que uso Lennard-Jones para el potencial entre moléculas de gas cuando una molécula se aproxima a otra.

$$E = \frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad 1.1$$

donde a, b, m y n son constantes y r es la distancia de separación.

El primer término produce una fuerza atractiva y el segundo una fuerza repulsiva entre las especies que interactúan, Lennard-Jones propuso valores de 6 y 12 para m y n respectivamente. El primer exponente fue justificado teóricamente por London [4] en su trabajo sobre fuerzas de dispersión, el segundo exponente (m = 12) es debido a que matemáticamente se tiene una representación satisfactoria de la interacción entre moléculas esféricas no polares, sin embargo este valor no es único [5].

La constante  $a$  se determina calculando su valor a partir de propiedades tales como la susceptibilidad eléctrica y polarizabilidad atómica. Para el cálculo de la constante repulsiva  $b$  existe aún mucha incertidumbre. El procedimiento usual es el de ajustar el valor de  $b$  de forma tal que se obtenga un valor correcto para la separación de dos moléculas en la condición de equilibrio, cuando las fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas sean iguales. Por lo tanto a la distancia de equilibrio  $r_0$  se tiene que :

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r_0} = 0$$

por lo tanto la ecuación (1.1) queda :

$$ma r_0^{-m-1} - nb r_0^{-n-1} = 0$$

de donde

$$b = (mn)^{-1} a r_0^{n-m} \quad 1.2$$

El valor de  $E_0$  del potencial a la distancia de equilibrio estará dada por :

$$E_0 = [(mn)^{-1} - 1] a r_0^{-m} \quad 1.3$$

El valor de  $E_0$  se hace coincidir con la energía de disociación de la molécula ajustando el valor de  $b$  por medio de las ecuaciones (1.1) y (1.3). Cuando la molécula del adsorbato se aproxima a una superficie, interacciona con un gran número de átomos simultáneamente, y la energía potencial total de las interacciones es una serie infinita compuesta por términos similares a los que contiene la ecuación (1.1) utilizando el valor apropiado de  $r$  en cada caso.

Las conclusiones a las que se puede llegar con respecto a las fuerzas de adsorción física que actúan entre un sólido (adsorbente) y una molécula de adsorbato (gas o vapor), son las siguientes : las fuerzas de dispersión estarán siempre presentes ; cuando la molécula posee un momento dipolar permanente las fuerzas de dispersión representan la mayor contribución a la energía total de adsorción. La dependencia con la distancia es

tal que la primera capa de moléculas adsorbidas estará fuertemente fijada a la superficie, en tanto que las capas superiores se fijarán más débilmente. Las fuerzas de dispersión serán considerablemente más fuertes dentro de microporos y prominencias que sobre superficies planas .

#### 1.4 ISOTERMAS DE ADSORCION .

Experimentalmente se ha observado que el fenómeno de adsorción depende de la presión, de la temperatura, de la naturaleza y área del adsorbente así como de la naturaleza del adsorbato. La información útil para el estudio del fenómeno se obtiene a través de relaciones de estos parámetros las cuales dan lugar a curvas experimentales, a saber : la isoterma de adsorción que muestra como la cantidad adsorbida depende de la presión de equilibrio del gas a temperatura constante ; la isobara de adsorción que relaciona la variación de la cantidad adsorbida con la temperatura a presión constante y la isostera de adsorción que relaciona las variaciones de la presión de equilibrio de un gas con la temperatura para una cantidad adsorbida constante. Experimentalmente se trabaja con la isoterma ya que es posible controlar adecuadamente la temperatura mejor que cualquiera de los otros parámetros ( presión de equilibrio o la cantidad adsorbida ), y tener una descripción conveniente del equilibrio termodinámico del proceso de adsorción .

En general si A es la cantidad adsorbida :

$$A = F ( p, T ), \text{ gas, sólido} \quad 1.4$$

Para el caso de la isoterma se tiene :

$$A = F ( p ), T, \text{ gas, sólido} \quad 1.5$$

si el gas se encuentra por debajo de su temperatura crítica, esto es, si el gas es un vapor podemos escribir la relación (1.4) como

$$A = F ( p/p_s ), T, \text{ vapor, sólido} \quad 1.6$$

en la que  $p_s$  es la presión de vapor saturado del adsorbato a temperatura T .

Cada una de las relaciones mencionadas tiene una utilidad específica. Así tenemos que la isoterma proporciona una descripción conveniente del equilibrio de adsorción .

En la literatura existen una gran cantidad de isotermas de muy variadas formas, la mayoría de las cuales pueden clasificarse en cinco tipos figura 1.1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y colaboradores [6] en 1940, la cual no es totalmente general pues habrá isotermas que no puedan clasificarse en ninguno de estos cinco tipos, así como otros que seán clasificados dentro de dos tipos o más. De hecho muchas curvas determinadas experimentalmente y que quedan dentro de la clasificación presentan pequeñas discrepancias con las cinco isotermas de la clasificación, por ejemplo las isotermas de los tipos I, II y V; en algunos casos al encontrarse en la vecindad de la presión de saturación del gas, muestran una desviación hacia arriba ( líneas punteadas en la figura 1.1 ) las curvas IV y V siempre presentan histéresis .

Esta clasificación está relacionada con distintos fenómenos :

La isoterma del tipo I está relacionada con adsorción monomolecular en el material después de la cual ya no hay adsorción . En fisisorción este tipo de isotermas son obtenidas por materiales microporosos tales como las zeolitas .

La isoterma del tipo II en bajas presiones presenta un comportamiento parecido al tipo I hasta el punto B por lo cual Emmett y Brunauer [6] consideran que en este punto la superficie del material está cubierta totalmente con una monocapa de adsorbato después de este punto la adsorción es paulatina lo cual corresponde indudablemente a la formación de multicapas . Este tipo de isotermas las producen los óxidos de aluminio .

La isoterma del tipo III está caracterizada por un calor de adsorción igual o menor que el calor de licuefacción del adsorbato como se verá en el capítulo siguiente . Esta isoterma es poco común, sin embargo, se ha obtenido en limaduras metálicas utilizando nitrógeno como adsorbato a  $-76\text{ K}$  .

Las isotermas del tipo IV y V son debidas a los fenómenos que caracterizan a las isotermas II y III respectivamente, además de que se presentan poros en la muestra, la existencia de éstos se determina como se verá en el capítulo III por el fenómeno de histéresis .

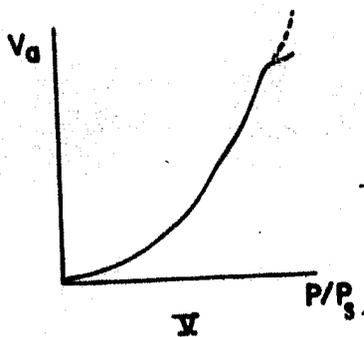
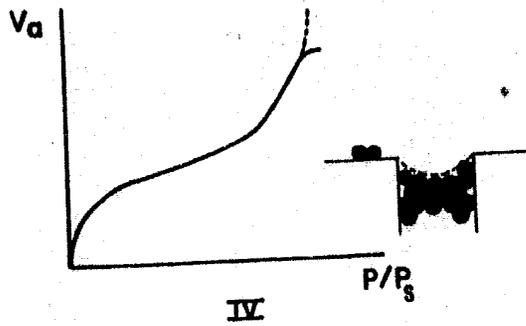
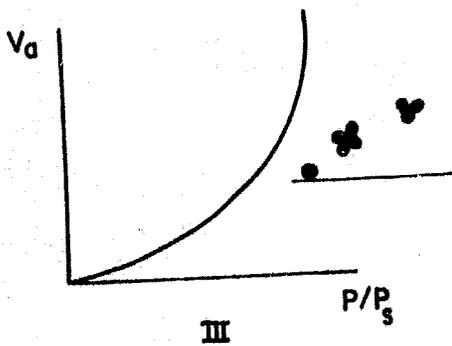
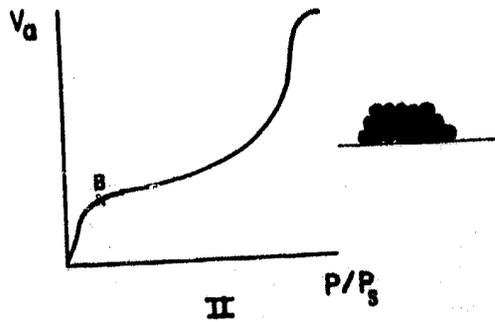
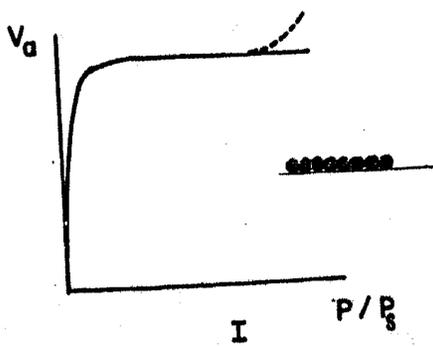


Figura 1.1  
 Los cinco tipos de isoterma de la clasificación BDDT  
 [ $V_a$  = volumen adsorbido por gramo  $P/P_s$  = presión relativa]

## 1.5 TERMODINAMICA DE LA ADSORCION .

El estudio de los fenómenos de adsorción por medio de la termodinámica no data de mucho tiempo. Antes de 1940 las relaciones entre los calores de adsorción y las isotermas de adsorción a través de la entropía, eran solo comprendidos vagamente y de ahí que las relaciones entre las diferentes energías, llamadas "calores de adsorción" no eran claras. No está por demás señalar la importancia tan grande que desempeña la termodinámica en el tratamiento teórico de los fenómenos de adsorción, ya que es a través de ella como pueden ser comprendidos y estudiados conceptos tan importantes dentro del fenómeno como son: la entropía de adsorción, la presión de dispersión, el trabajo diferencial de adsorción, los calores de adsorción, etc.

El avance actual de la termodinámica de la adsorción física se debe en gran parte a los trabajos de Hill [7] y Everett [8].

La validez de las ecuaciones termodinámicas usuales para la fase adsorbida descansan en tres suposiciones que son:

a) El adsorbente se considera termodinámicamente inerte, es decir, que el cambio en una propiedad termodinámica del adsorbente (por ejemplo, su energía interna) es despreciable durante el proceso de adsorción a temperatura constante, comparado con el cambio de la misma propiedad del adsorbato.

b) El adsorbente posee un área invariante con la temperatura, la cual es la misma para todos los adsorbatos. Esta suposición puede no ser válida por ejemplo, para un adsorbente microporoso en el cual el área disponible para la adsorción depende del tamaño de la molécula del adsorbato.

c) Se aplica la definición de Gibbs de la adsorción, la definición corresponde a la técnica volumétrica usual para obtener isoterms de adsorción, la que se basa en medir el volumen de gas adsorbido o desorbido en condiciones de equilibrio termodinámico a temperatura constante.

Esta tres suposiciones se encuentran implícitas en casi todas las teorías de adsorción física. Se ha hecho hincapié en ellas, para indicar la generalidad de la teoría que será discutida a continuación.

### 1.5.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA .

Uno de los problemas para la aplicación de la termodinámica al fenómeno de la adsorción es la elección adecuada del sistema termodinámico.

El sistema más práctico es el que considera una transición abrupta entre el adsorbato a una densidad relativamente alta del gas. Si esta región de transición se toma de espesor despreciable, se tendrá una superficie que encierra al adsorbente y al adsorbato. Esta combinación de adsorbente-adsorbato puede ser tratada como un sistema de dos componentes en equilibrio con una fase gaseosa, por los métodos de la termodinámica de soluciones desarrolladas por Everett [9].

Otra aproximación, propuesta por Gibbs, consiste en introducir una superficie de separación en la superficie del adsorbente, y tratar al gas y al adsorbato como un solo sistema, introduciendo excesos superficiales en la frontera.

De acuerdo a Gibbs, el sistema considerado es el siguiente : una capa superficial entre dos fases volumétricas homogéneas ; en esta capa superficial se origina una variación de la concentración de los componentes en comparación con las fases homogéneas, por lo que en esta capa se originan ciertos excesos. El caso más general, es cuando los excesos pueden ser positivos o negativos, se considera que el exceso es negativo cuando la cantidad de componente que se encuentra en el volumen de la capa superficial es menor que la cantidad que se encuentra en un volumen igual dentro de las fases volumétricas, mientras que se considera un exceso positivo cuando el componente se encuentra fundamentalmente en la superficie de separación .

El sistema se encuentra esquematizado en la figura 1.2 en donde se observa lo siguiente : dos fases volumétricas homogéneas denotadas por I y II ; una capa heterogénea ( en la dirección perpendicular a la superficie de separación ), de superficie  $a$  y espesor  $t = t' + t''$  que se encuentra entre las fases volumétricas I y II. Los espesores  $t'$  y  $t''$  en ambos lados, de la superficie de separación se eligen de tal

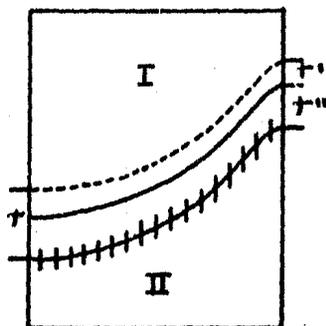


Figura 1.2

Esquema de la capa superficial entre dos fases homogéneas .

manera que fuera de sus límites, las dos fases volumétricas I y II sean completamente homogéneas. El espesor  $t$  no es grande ya que las fuerzas moleculares que provocan el desbalance son de corto alcance i.e. disminuyen rápidamente con la distancia (sección 1.3). Las variaciones de la energía interna en las fases volumétricas I y II que están en contacto con la capa superficial, se pueden escribir de acuerdo a la termodinámica clásica de la siguiente manera :

$$dE' = T'dS' - p'dV' + \sum_I \mu_i dn_i' \quad 1.7$$

$$dE'' = T''dS'' - p''dV'' + \sum_{II} \mu_i dn_i'' \quad 1.8$$

En las que las variables extensivas  $S'$ ,  $S''$ ,  $V'$ ,  $V''$ ,  $n_i'$ ,  $n_i''$ , ...,  $n'$ ,  $n''$  son respectivamente las entropías y los volúmenes de las fases I y II y el número de moles de los componentes que las forman y las variables intensivas  $T'$ ,  $T''$ ,  $p'$ ,  $p''$ ,  $\mu_1'$ ,  $\mu_1''$ , ...,  $\mu_i'$ ,  $\mu_i''$  son respectivamente las temperaturas y presiones de estas fases y los potenciales químicos de los componentes que las forman.

### 1.5.2 EQUILIBRIO DE ADSORCION .

Las condiciones de equilibrio del sistema presentado en la figura 1.2 son una generalización de las condiciones de equilibrio heterogéneo para un sistema compuesto de fases homogéneas. En esta generalización se tomara en cuenta la presencia de la capa superficial intermedia entre las fases homogéneas .

Como se desean incluir los efectos de la superficie, es necesario introducir alguna variable característica de ésta, por ejemplo el área, la cual sera una más de las variables independientes. Se tiene que la energía del sistema, incluyendo la interfase sera una función de  $S$ ,  $V$ ,  $n_i$  y  $\mathcal{A}$  que es el área de la interfase . Si se introduce el símbolo  $\gamma$ , llamada tensión superficial para representar  $(\partial E / \partial \mathcal{A})$  entonces la ecuación para la interfase resulta :

$$dE = TdS - pdV + \gamma d\mathcal{A} + \sum_I \mu_i dn_i; \quad 1.9$$

En virtud de la definición de  $\gamma$  ésta es una propiedad intensiva . Como las fases I y II son estables  $\gamma$  es positiva .

Para sistemas heterogéneos en equilibrio las variaciones de la energía interna se describen por la ecuación 1.7

$$dE = TdS - pdV + \sum_i^c \mu_i dn_i$$

De acuerdo con la descripción hecha del sistema se considerará a éste como un sistema heterogéneo aislado del exterior y que se encuentra formado por un conjunto de sistemas homogéneos, los cuales están separados entre sí por paredes que pueden ser o no restrictivas.

Debido al hecho de que un sistema aislado del exterior, aquél que tiene todas las restricciones sobre su frontera, no impone restricción sobre otro sistema vecino, es posible estudiarlo en forma independiente.

En el tratamiento que se realizará, por simplicidad se supondrá que un sistema heterogéneo está formado por subsistemas que no se encuentran aislados entre sí pero recordando que el sistema total se está aislando del exterior.

Para cada uno de los sistemas homogéneos existe una relación de Gibbs del tipo (1.9) con sus propios parámetros termodinámicos. Como cada uno de estos sistemas homogéneos no está aislado del exterior, existen paredes sin restricción entre cada subsistema, estas paredes sin restricción obligan a que las variables termodinámicas de los diversos subsistemas homogéneos, estén relacionados entre sí. Supongase que el sistema ha llegado a la situación más estable y se encuentra en equilibrio, entonces se verá cuales son las condiciones que se imponen a las variables termodinámicas. Se estudiará el caso de un conjunto de componentes presentes en las fases de un sistema aislado del exterior, en donde no ocurren reacciones químicas. Las  $f$  fases están separadas por las interfases, las cuales son diatérmicas, no rígidas y permeables a todas las componentes. Las fases son sistemas homogéneos.

Las interfases son superficies de separación entre fases diferentes. Sean:  $E^j$  la energía interna de la fase  $j$ ,  $V^j$  el volumen que ocupa la fase  $j$ ,  $n_i^j$  el número de moles de la componente  $i$  en la fase  $j$  y  $S^j$  la entropía de la fase  $j$ , en donde  $j = 1, 2, \dots, f$ ,  $i = 1, 2, \dots, c$ .

El carácter del recipiente impone las restricciones siguientes:

i) La energía total es constante.

$$\delta E = \sum_{j=1}^f \delta E^j = 0 \quad 1.10$$

ii) El volumen total es constante.

$$\delta V = \sum_{j=1}^f \delta V^j = 0 \quad 1.11$$

iii) El número de moles de cada componente es constante

$$\delta n_i = \sum_{j=1}^f \delta n_i^j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad 1.12$$

De la relación (1.9) se obtiene para cada fase

$$\delta S = \left( \delta E^j / T^j \right) - \left( p^j / T^j \right) \delta V - \sum_{i=1}^c \left( \mu_i^j / T^j \right) \delta n_i^j \quad 1.13$$

donde las variables termodinámicas  $T^j$ ,  $p^j$ ,  $\mu_i^j$  son la temperatura, la presión y el potencial químico de la componente  $i$  en la fase  $j$

Dado que la entropía es una variable extensiva, tiene un carácter aditivo entonces la entropía total es

$$S = \sum_{j=1}^f \delta S \quad 1.14$$

La condición de máxima estabilidad ( máxima entropía ) puede establecerse como (ver apéndice 1 ) .

$$\delta S = 0 \quad 1.15$$

sujeta a las restricciones 1.10, 1.11, 1.12 .

Con el fin de considerar como independientes las variaciones de  $E$ ,  $V$ ,  $n$ , se introducen  $2+c$  multiplicadores de Lagrange que toman en cuenta las restricciones sobre esas variaciones .

$$\delta S = \theta \delta E + \xi \delta V - \sum_{i=1}^c \lambda_i \delta n_i = 0 \quad 1.16$$

en donde  $\theta, \xi, \lambda_i$ , ( $i = 1, 2, \dots, c$ ) son los multiplicadores de Lagrange .

Al substituir en (1.16) las ecuaciones (1.10), (1.11), (1.12), (1.13) y (1.14) se tiene :

$$\sum_j^f \delta E^j / T^j + \sum_j^f (p^j / T^j) \delta V^j - \sum_j^f \sum_i^c (\mu_i^j / T^j) \delta n_i^j = 0 \sum_j^f \delta E^j + \xi \sum_j^f \delta V^j - \sum_j^f \sum_i^c \lambda_i \delta n_i^j = 0 \quad 1.17$$

de donde

$$\sum_j^f (1/T^j - \theta) \delta E^j + (\xi - p^j/T^j) \delta V^j - \sum_i^c (\lambda_i - \mu_i^j/T^j) \delta n_i^j = 0 \quad 1.18$$

obteniendose

$$1/T^j = \theta \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad 1.19$$

$$p^j/T^j = \xi \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad 1.20$$

$$\mu_i^j/T^j = \lambda_i \quad (j = 1, 2, \dots, f), (i = 1, 2, \dots, c) \quad 1.21$$

De acuerdo con 1.19 la temperatura de todas las fases es la misma

$$T^j = T \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad 1.22$$

por 1.19 y 1.20 la presión en todas las fases es la misma

$$p^j = p \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad 1.23$$

y facilmente por 1.19 y 1.21 el potencial químico de una componente en todas las fases es el mismo.

$$\mu_i^j = \mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad 1.24$$

de lo anterior y para dos fases se tiene

$$T' = T'' = T$$

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i$$

1.25

$$p' = p'' = p$$

La igualdad en la presión se cumple cuando la interfase es plana; la demostración se verá con mayor detalle más adelante.

Es conveniente tener expresiones que involucren efectos superficiales únicamente, para esto se debe tomar en cuenta los excesos superficiales, los cuales quedan definidos de la forma siguiente

$$E^s = E - E' - E'' \quad 1.26$$

$$S^s = S - S' - S'' \quad 1.27$$

$$n_i^s = n_i - n_i' - n_i'' \quad 1.28$$

En las cuales  $E^s$  es la energía superficial total de la capa,  $S^s$  es la entropía superficial de la capa y las magnitudes  $n_i^s$  son los excesos de los componentes  $i$  en la capa.

En la ecuación (1.26),  $E$  es el valor real de la energía de la interfase, mientras que  $E'$  se refiere a la fase hipotética de espesor  $t'$  y  $E''$  a la fase hipotética de espesor  $t''$  en las fases I y II respectivamente.

El valor de  $V^s$  es cero, por lo cual no se toma en cuenta. La ecuación que representa las variaciones de la energía interna en la superficie, tomando en cuenta que la superficie sí cambia:

$$dE^s = TdS^s + \gamma d\mathcal{A} + \sum_i^c \mu_i dn_i^s \quad 1.29$$

El término  $\gamma d\mathcal{A}$  representa el trabajo reversible que se hace sobre el sistema para crear una superficie adicional de área  $d\mathcal{A}$ .

En el equilibrio, la variación total de la energía interna asociada al desplazamiento de la superficie es igual a cero, por lo tanto, la condición de equilibrio mecánico del sistema,

compuesto de dos fases ( I y II ) homogéneas y de una capa superficial entre las mismas es la siguiente :

$$- p' dV' - p'' dV'' + \gamma d\theta = 0 \quad 1.30$$

puesto que  $dV' = dV''$  entonces :

$$( p' - p'' ) dV' = \gamma d\theta \quad 1.31$$

Esta ecuación establece que en el caso de existir una variación en la superficie de separación  $\theta$ , las presiones hidrostáticas en las fases volumétricas no son iguales entre sí. Así mismo establece la relación entre las variaciones del volumen y la superficie .

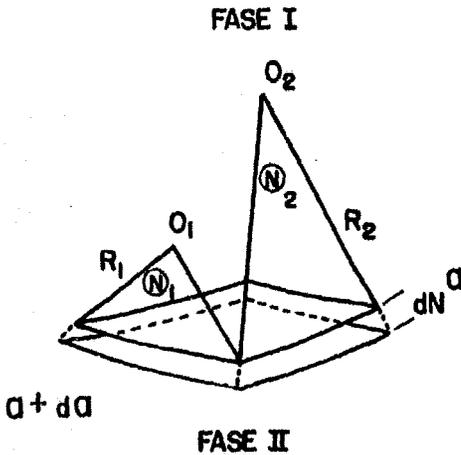


Figura 1.3

Desplazamiento del elemento de superficie  $\theta$  a lo largo de la normal  $N$

Considere una superficie de separación que no sea plana, figura 1.3 entonces :

$$\theta = R_1 \Theta_1 + R_2 \Theta_2 \quad 1.32$$

donde  $R_1$  y  $R_2$  son los radios principales de curvatura ;  $\Theta_1$  y  $\Theta_2$  los ángulos correspondientes y  $O_1$  y  $O_2$  los centros de curvatura .

Un aumento  $dV'$  en el volumen  $V'$ ; se puede considerar como un desplazamiento  $dN$  de  $\Theta$  en la fase II, por lo tanto:

$$dV' = -dV'' = \Theta dN \quad 1.33$$

para la cual  $N$  es el vector de desplazamiento normal a la superficie.

Si  $d\Theta$  es la diferencial de área del elemento desplazado entonces,

$$d\Theta = (R_1 + dN)\Theta_1 (R_2 + dN)\Theta_2 - R_1\Theta_1 * R_2\Theta_2 \quad 1.34$$

de donde:

$$d\Theta = \{ (R_1 + R_2)dN + (dN)^2 \} \Theta_1 \Theta_2 \quad 1.35$$

como  $(dN) \ll (R_1 + R_2)dN$ , ya que es un término infinitesimal de segundo orden, entonces:

$$d\Theta = (R_1 + R_2)dN \Theta_1 \Theta_2 \quad 1.36$$

de la definición de  $\Theta$  se tiene  $\Theta_1 \Theta_2 = \Theta / R_1 * R_2$  así

$$d\Theta = (R_1 + R_2)\Theta dN / R_1 * R_2 = (R_1^{-1} + R_2^{-1})dV \quad 1.37$$

Definiendo  $K_1 = R_1^{-1}$  y  $K_2 = R_2^{-1}$  como curvaturas principales de la superficie  $\Theta$ : entonces 1.37 quedará como:

$$d\Theta = (K_1 + K_2)dV' \quad 1.38$$

de la condición de equilibrio mecánico, ecuación 1.31 y de la ecuación 1.38 se tendrá que:

$$(p' - p'') = \gamma (K_1 + K_2) \quad 1.39$$

en esta ecuación se observa que si  $p' = p''$  entonces  $(K_1 + K_2) = 0$  y puesto que  $\gamma \neq 0$  entonces  $K_1 + K_2 = 0$  lo cual sólo se cumple

cuando  $K_1 = K_2 = 0$  lo que corresponde a una superficie plana ( el otro caso no tiene significado físico ) .

Esta ecuación se utilizará posteriormente para determinar la ecuación que rige el llenado y vaciado de un poro de radio  $r$  .

### 1. 5. 3 ECUACIONES PARA LA CAPA SUPERFICIAL .

" Fórmula de adsorción de Gibbs " .

Si se integra la ecuación 1.29 sobre las variables extensivas, manteniendo las intensivas (  $T, \gamma, \mu_i$  ) constantes se obtiene, para la energía interna :

$$E^s = TS^s + \gamma \theta + \sum_i^c \mu_i n_i^s \quad 1.40$$

Por lo tanto la diferencia total de la energía interna tiene la forma

$$dE^s = TdS^s + S^sdT + \gamma d\theta + \theta d\gamma + \sum_i^c \mu_i dn_i^s + \sum_i^c n_i^s d\mu_i \quad 1.41$$

para que 1.29 y 1.41 sean compatibles es necesario que se cumpla la relación de Gibbs-Duhem :

$$S^sdT + \theta d\gamma + \sum_i^c n_i^s d\mu_i = 0 \quad 1.42$$

Por lo tanto para un proceso isotérmico se tendrá que :

$$\theta d\gamma + \sum_i^c n_i^s d\mu_i = 0 \quad 1.43$$

Las ecuaciones 1.40 y 1.29 son las ecuaciones fundamentales de Gibbs para la capa superficial interfásica .

Las cantidades  $E^s, S^s, n^s$  dependen de la magnitud de la superficie  $\theta$ , lo cual dificulta la comparación entre distintos sistemas por lo que es conveniente definir las cantidades específicas como :

$$E^s/\theta = E_s$$

$$S^s / e = S_s \quad 1.44$$

$$n_i^s / e = \Gamma_i$$

donde  $\Gamma_i$  es el número de moles por unidad de superficie de la componente "i" en la capa superficial y es denominada "magnitud absoluta de adsorción de Gibbs" o simplemente "adsorción de Gibbs".

Es conveniente definir, ahora la energía libre de exceso de la capa superficial denominada "energía libre superficial" en forma análoga a como se hace con la energía libre en la fase volumétrica, es decir,

$$F^s = E^s - TS^s = \gamma e + \sum_i \mu_i n_i^s \quad 1.45$$

de esta definición y de la ecuación 1.29 se ve que :

$$dF^s = S^s dT + \gamma de + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad 1.46$$

Esta ecuación permite interpretar a la tensión superficial como la energía libre superficial por unidad de superficie

$$\gamma = \left( \frac{\partial F^s}{\partial e} \right)_{T, n_i^s} \quad 1.47$$

Asímismo  $\gamma$  se puede tomar como la fuerza ejercida por unidad de longitud del contorno de la superficie de separación entre las fases.

Combinando las ecuaciones 1.43 y 1.44 se obtiene :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i dn_i \quad 1.48$$

a esta ecuación se le denomina "ecuación de adsorción de Gibb".

Esta ecuación de adsorción, da las funciones termodinámicas de exceso que caracterizan a la interfase en términos de las derivadas de la tensión superficial.

La energía libre superficial por unidad de área es :

$$F_s = \gamma + \sum_i^c \mu_i \Gamma_i \quad 1.49$$

De manera análoga se puede definir las funciones termodinámicas entalpía y energía libre de Gibbs para la capa superficial como :

$$H^s = E^s - \gamma e = TS^s + \sum_i^c \mu_i n_i^s \quad 1.50$$

$$G^s = E^s - TS^s - \gamma e = \sum_i^c \mu_i n_i^s \quad 1.51$$

y sus diferenciales :

$$dH^s = TdS^s - ed\gamma + \sum_i^c \mu_i dn_i^s \quad 1.52$$

$$dG^s = S^s dT - ed\gamma + \sum_i^c \mu_i dn_i^s \quad 1.53$$

En el tratamiento termodinámico efectuado anteriormente no se han hecho consideraciones sobre la relación que existe entre las tensiones superficiales del adsorbente puro, sin partículas adsorbidas y el adsorbente con una película adsorbida. Para la obtención de dicha relación véase la figura 1.4 .

La tensión superficial del adsorbente limpio es  $\gamma$ , y la tensión superficial del adsorbente con adsorbato es  $\gamma_s$  como se muestra en la figura 1.4.  $\gamma$  tiende a disminuir @, mientras que  $\gamma_s$  tiende a aumentarla. Por otro lado desde el punto de vista molecular, las moléculas en "@" tienden a esparcirse en toda el área que les es posible las fuerzas del sólido limpio (las fuerzas de dispersión) son mayores en magnitud que las fuerzas de tensión superficial del adsorbato, esto es,  $\gamma_s > \gamma$ . La presión bidimensional se define como  $\phi = \gamma_s - \gamma$ , resultando  $\phi > 0$ , de manera análoga a la presión hidrostática  $p$ .

El término de trabajo en dos dimensiones, análogo al trabajo tridimensional  $p dV$ , resulta :

$$\phi de = \gamma_s de - \gamma de \quad 1.54$$

Sí se introduce el término de trabajo  $-\gamma_s(d\mathcal{A})$  en la ecuación 1.29 se tiene que :

$$dE^s = TdS^s - \gamma_s d\mathcal{A} + \gamma d\mathcal{A} + \sum_1^c \mu_i dn_i^s \quad 1.55$$

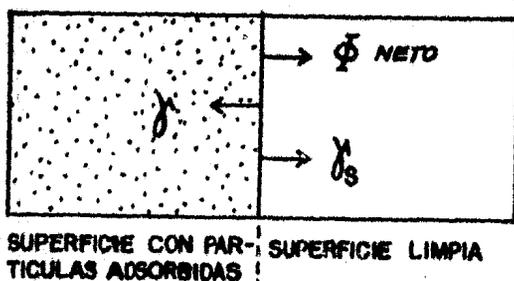


Figura 1.4  
Moléculas adsorbidas en una superficie

substituyendo 1.54 en 1.55

$$dE^s = TdS^s - \Phi d\mathcal{A} + \sum_1^c \mu_i dn_i^s \quad 1.56$$

Para la fase adsorbida, como ya se mencionó, el término análogo al trabajo mecánico  $pdV$  para un fluido tridimensional es  $\Phi(d\mathcal{A})$ . La presión bidimensional es el negativo de la tensión superficial común y tiene unidades de  $[dina/cm]$ . En adsorción física,  $\Phi$  es positiva ( aun para adsorción de multicapas ); ya que el sistema efectúa trabajo sobre los alrededores durante el proceso conceptual de incrementar el área del adsorbente. Es posible expresar las funciones termodinámicas definidas anteriormente ; entalpía, energía libre, energía interna, etc, en función de la presión bidimensional  $\Phi$  substituyendo el trabajo correspondiente a la tensión superficial  $-\Phi(d\mathcal{A})$ .

Es importante hacer notar que a pesar de no existir una técnica experimental para medir la presión bidimensional directamente, similar a las medidas mecánicas de la tensión superficial, la presión bidimensional es una variable

termodinámica fundamental, como lo son la entropía o la energía interna .

## C A P I T U L O 2

### AREA ESPECIFICA Y ESTRUCTURA POROSA DE SÓLIDOS

#### 2.1 INTRODUCCION .

\*Una de las más importantes aplicaciones de la adsorción física es, para la determinación del área (superficie) específica de un sólido, esto es, el área contenida en un gramo del sólido . La adsorción física proporciona un método sencillo cuya importancia científica e industrial es de gran relevancia por ser este un método fácil y confiable para determinar el área de un sólido .

Sin embargo otra propiedad física tan importante como el área específica es la estructura porosa del material, que si bien contribuye al área efectiva del material, debe considerarse como un factor aparte .

La distribución de diámetro de poro ( D. D. P. ), constituye una de las formas más eficientes para comprender el comportamiento y la evolución de un catalizador proporcionando también cierta información relacionada con la previsión de su actividad .

#### 2.2 AREA ESPECIFICA .

##### Método de BRUNAUER EMMETT Y TELLER ( BET ) .

Esta teoría trata de explicar cuantitativamente las isotermas de adsorción, con el objeto de encontrar el volumen de la monocapa que cubre a un sólido y que es utilizado para calcular el valor del área específica . Esta teoría también proporciona información acerca de los valores promedio de los calores de adsorción en la primera capa .

Brunauer, Emmett y Teller [1] se basaron en un modelo con determinadas características físicas para obtener la ecuación general de las cinco isotermas de adsorción mencionadas en la sección I.4 del capítulo anterior .

Utilizaron las características del modelo propuesto por Langmuir [2] para la adsorción monomolecular y que son :

a) La superficie del sólido es plana .

b) El gas se encuentra en equilibrio interno y con la superficie a la temperatura  $T$  . La cual implica que la densidad del gas es uniforme y que la distribución de moléculas es maxwelliana .

c) Entre las moléculas del gas adsorbido y la fase adsorbida se supone un equilibrio dinámico a una presión  $p$ , es decir, el número de moléculas adsorbidas es constante en el tiempo .

d) Se considera además que independientemente del tipo de fuerzas que intervienen en la adsorción ésta es localizada, esto es, las moléculas no pueden desplazarse libremente sobre la superficie y no interactúan con las moléculas adsorbidas vecinas. Las características adicionales propuestas por BET son:

e) El calor de adsorción para todas las capas superiores a la primera capa es igual al calor de licuefacción.

$$E_1 = E_2 \text{ para } i \geq 2$$

f) las constantes de evaporación y condensación en todas las capas superiores a la primera son idénticas.

g) Cuando  $p$  es igual a la presión de vapor saturado  $p_s$  el vapor se condensa como si fuese un líquido ordinario sobre la capa adsorbida por lo tanto el número  $n$  de capas moleculares que se forma sobre la superficie se vuelve infinito.

El tratamiento desarrollado por BET fue desde el punto de vista cinético, enfocando su atención al proceso de intercambio entre las moléculas en la fase gaseosa y las moléculas adsorbidas.

El estado del sistema cuando se ha alcanzado el equilibrio para una presión dada se representa en la figura 2.1.

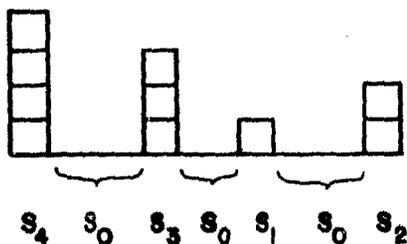


Figura 2.1  
Representación gráfica del modelo de adsorción de BET.

Para deducir la ecuación de BET se considera inicialmente lo que sucede en S<sub>0</sub>: En equilibrio se tiene que la cantidad de moléculas que se adsorben sobre S<sub>0</sub> es igual al número de moléculas que se evaporan de S<sub>1</sub>, esto es :

$$A_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp[-E_1/RT] \quad 2.1$$

A<sub>1</sub> y b<sub>1</sub> son los coeficientes de condensación y evaporación respectivamente.

En S<sub>1</sub>:

La cantidad de moléculas que se adsorben en S<sub>1</sub> más la cantidad de moléculas que se evaporan de S<sub>1</sub> es igual a la cantidad de moléculas que se condensan en S<sub>0</sub> más la cantidad de moléculas que se evaporan de S<sub>2</sub>

$$A_2 p S_1 + b_1 S_1 \exp[-E_1/RT] = A_1 p S_0 + b_2 S_2 \exp[-E_2/RT]$$

haciendo uso de 2.1 se tiene

$$A_2 p S_1 = b_2 S_2 \exp[-E_2/RT] \quad 2.2$$

similarmente para S<sub>2</sub>

$$A_3 p S_2 = b_3 S_3 \exp[-E_3/RT] \quad 2.3$$

para  $S_i$

$$A_i p S_{i-1} = b_i S_i \exp[ - E_i / RT ] \quad 2.4$$

La superficie  $S$  total está dada por

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad 2.5$$

y

$$V_a / V_m = \sum_{i=0}^{\infty} i S_i / S \quad 2.6$$

de donde  $V_a$  y  $V_m$  son el volumen adsorbido y el volumen de la monocapa por gramo de muestra respectivamente.

Para la deducción BET supusieron que

$$\begin{aligned} E_2 &= E_3 = E_i = E_{\infty} \\ a_2 &= a_3 = a_i \\ b_2 &= b_3 = b_i \end{aligned} \quad 2.7$$

introdujeron las siguientes cantidades

$$\begin{aligned} g &= b_i / A_i = \text{constante} \quad i > 2 \\ y &= [A_1 / b_1] p \exp[ E_1 / RT ] \\ x &= [p / g] \exp[ E_{\infty} / RT ] \end{aligned} \quad 2.8$$

de modo que las ecuaciones 2.1 a 2.5 pueden escribirse como

$$\begin{aligned} S_0 &= y S_1 \\ S_2 &= x S_1 \end{aligned} \quad 2.9$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1$$

$$S_i = x^{i-1} S = x^{i-1} y S_0$$

$$S_i = C x^i S_0 \text{ para } i > 0 \quad 2.10$$

donde

$$C = [A_1/b_1][g] \exp [(E_1 - E_{\infty})/RT] \quad 2.11$$

La ecuación 2.6 se puede escribir como

$$V_a/V_m = C S_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i / [S_0 (1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i)] \quad 2.12$$

La suma en el denominador es una progresión geométrica dada por

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = x / [1-x]$$

y el numerador puede ser transformado por

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x(d/dx) \sum_{i=1}^{\infty} x^i = x/[1-x]^2$$

Substituyendo estos resultados en la ecuación 2.12 se obtiene

$$V_a/V_m = C X/[1-x][1+(c-1)] \quad 2.13$$

Para la determinación de las constantes  $V_m$  y  $C$  la ecuación 2.13 se escribe de la siguiente forma

$$x / V_a[1-x] = 1/V_m C + [(C-1)/V_m C] x \quad 2.13a$$

Una vez conocido  $V_m$ , el área específica de la muestra ( $S/W$ ) se calcula por medio de la relación :

$$S/W = N \sigma_0 V_m / V_0 \quad 2.14$$

donde  $S$  es el área total de la muestra entre el peso de la misma,  $N$  es el número de Avogadro,  $\sigma_0$  el área de la molécula del adsorbato y  $V_0$  el volumen molar del gas a condiciones normales de presión y temperatura (22414 cc).

En este estudio el adsorbato utilizado es el nitrógeno cuya molécula tiene un área de  $16.2 \text{ \AA}^2$ , si se llama  $S_{BET} = S/W$  entonces la ecuación 2.14 dará :

$$S_{BET} = 4.35 * V_m \quad 2.15$$

Por medio de la ecuación 2.11 se puede obtener la diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el calor de licuefacción del adsorbato y que es conocido como el calor neto de adsorción ( $E_1 - E_2$ ).

Sin embargo para este cálculo se hace la siguiente suposición :

$$A_1 b_2 / A_2 b_1 \approx 1$$

por lo tanto :

$$C = \exp ( (E_1 - E_2) / RT )$$

$$( E_1 - E_2 ) = RT \ln C \quad 2.16$$

La ecuación de BET es capaz de describir los tipos II y III de las isotermas de adsorción (sección 1.4) dependiendo solamente de los valores de la constante  $C$ .

La isoterma del tipo II se obtiene cuando  $E_1 > E_2$  y las del tipo III cuando  $E_1 < E_2$ . Estos dos tipos de isotermas son completamente reversibles.

Para explicar los tipos IV y V se ha sugerido que las muestras que presentan este comportamiento llevan a cabo no solo una adsorción de multicapas sino también la condensación del gas en los poros del adsorbente. Los dos tipos surgen de nuevo de las magnitudes relativas de  $E_1$  y  $E_2$ . Cuando  $E_1 > E_2$  se obtienen isotermas del tipo IV mientras que cuando  $E_1 < E_2$  resultan las del tipo V [3].

Para valores pequeños de  $x$  y  $C \gg 1$  la ecuación 2.13a se reduce a la ecuación de Langmuir.

La determinación de la ecuación de BET está basada en un modelo muy simplificado, sin embargo esta ecuación proporciona valores de la superficie específica más precisos que los obtenidos con la ecuación de Langmuir o cualquier otra de las teorías utilizadas para este tipo de determinaciones.

## 2.3 CONDENSACION CAPILAR.

En la adsorción física el análisis de la isoterma de adsorción es usado para el estudio de la estructura de materiales porosos. Tal análisis es posible, ya que la cantidad adsorbida a cierta presión sobre el área de un material poroso es mayor que la cantidad adsorbida sobre un material no poroso que contenga la misma área específica, pues los poros se llenan simultáneamente con líquido condensado por capilaridad y por adsorción de multicapas [4].

Para la posible condensación de un vapor en la superficie de una película líquida de adsorbato en los poros es necesario determinar la presión de vapor en función de la curvatura de la superficie del líquido. Utilizando la condición de equilibrio mecánico de la superficie de separación líquido-vapor expresada en las ecuaciones (1.30) y (1.31) y suponiendo que en la fase I en la cual se encuentran los centros de curvatura es gaseosa y la fase II

es una película líquida (figura 1.3). Entonces la diferencia de las presiones hidrostáticas en la fase I y II es

$$(p' - p'') = \gamma (K_1 - K_2) \quad 1.39$$

La presión del vapor sobre esta superficie en la fase I se determina por la magnitud del potencial químico del vapor

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln p \quad 2.17$$

Cuando el vapor está en equilibrio con el líquido en la fase II,  $\mu' = \mu''$ , por lo tanto,  $d\mu' = d\mu'' = RT d(\ln p)$ . Por otro parte  $(\partial\mu''/\partial p'') = v_m$  donde  $v_m$  es el volumen molar del líquido. Por esto

$$dp'' = (1/v_m) d\mu = (RT/v_m) d(\ln p) \quad 2.18$$

Para la fase líquida se integra desde una presión  $p''$  correspondiente a la curvatura  $(K_1 + K_2)$  hasta la presión  $p_0''$  correspondiente a una curvatura nula (superficie plana). Para la fase gaseosa la integración se realiza desde una presión de vapor  $p$  hasta la presión de saturación  $p_s$  y considerando a  $v_m$  constante se tiene

$$p'' - p_0'' = (RT/v_m) \int_p^{p_s} d(\ln p) = (RT/v_m) \ln(p/p) \quad 2.19$$

como para la superficie plana  $p_0'' = p_0'$  y la presión total en la fase gaseosa (vapor + gas inerte) no varía, esto es,  $p_0' = p'$ . De las ecuaciones (1.39) y (2.19)

$$(RT/v_m) \ln(p/p_s) = \gamma (K_1 + K_2) \quad 2.20$$

de donde

$$p = p_s \exp[-\gamma v_m (K_1 + K_2)] / RT \quad 2.21$$

De esta manera, con el aumento de la curvatura de la superficie concava del líquido, la presión del vapor sobre éste disminuye. Por lo consiguiente, sobre el menisco concavo el vapor se condensa a  $(p/p_s) < 1$ , es decir, en los capilares con superficies concavas, que tiene películas de líquido adsorbido, la condensación del vapor ocurre a presiones menores que en películas líquidas, planas. Esta circunstancia es la causa del fenómeno llamado condensación capilar.

Para un menisco concavo esferoide de radio  $r_0$ , donde  $r_0$  es la distancia del centro de la semiesfera a la pared del poro, ambos centros de curvatura coinciden, es decir,  $K_1 = K_2 = 1/r_0$ , de modo que  $K_1 + K_2 = 2/r_0$  figura 2.2a. Substituyendo esto en la ecuación 2.21 se tiene

$$(p_0 / p_s) = \exp(-2\gamma v_m / RT r_0) \quad 2.22$$

Para un sistema como el esquematizado en la figura 2.2b (poro cilíndrico abierto en sus extremos) se forma una película de adsorbato de forma cilíndrica, donde una de las curvaturas principales es igual a cero, esto se debe a que uno de los radios de curvatura es infinito (el que va a lo largo del poro) y la otra que va del cilindro a la pared es  $1/r_c$  figura 2.2b de aquí que  $K_1 + K_2 = 0 + 1/r_c = 1/r_c$ . Substituyendo esto en 2.21 se tiene que

$$(p_c / p_s) = \exp(-\gamma v_m / RT r_c) \quad 2.23$$

De las ecuaciones 2.22 y 2.23 se tiene que la presión de vapor sobre un menisco esférico es menor que en una película de forma cilíndrica que tenga el mismo radio, por lo tanto  $(p_0 / p_s) < (p_c / p_s)$ .

En base a esta diferencia entre las presiones, para determinadas formas de meniscos puede conocerse las formas de los poros, como se verá en el capítulo siguiente.

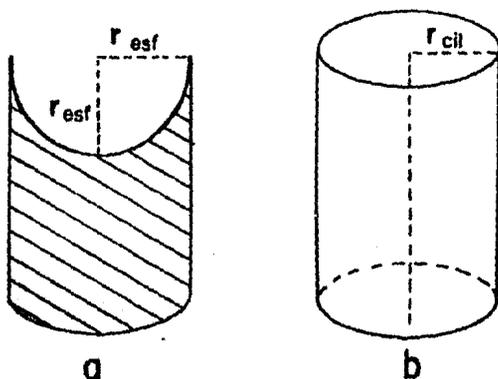


Figura 2.2

a) Menisco esférico formado en un poro cilíndrico cerrado en un extremo  
 b) Menisco cilíndrico formado en un poro abierto en sus dos extremos

#### 2.4 DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO (DDP) .

Como la cantidad de adsorbato condensado por capilaridad a una presión dada depende de las dimensiones del poro, interpretaciones adecuadas de la isoterma de adsorción y desorción pueden conducir a estimaciones bastante precisas de la distribución del diámetro de los poros.

El método experimental consiste en medir primero la isoterma de adsorción en la cual la presión se incrementa desde la región de bajas presiones hasta la presión de saturación  $p_s$  (una atmósfera para  $N_2$  a  $-76$  K).

A la presión de saturación  $p_s$  la estructura porosa se llena completamente por condensación capilar, por lo tanto el volumen adsorbido en ese punto proporciona una medida del volumen total de los poros. Posteriormente disminuyendo la presión en pequeños intervalos, se traza la rama de desorción.

En el año de 1945 Wheeler [5] propuso una teoría basada en la adsorción de multicapas, para obtener la distribución del tamaño de los poros. En primer lugar propuso que en cualquier punto de la rama de desorción de la isoterma,

todos los poros mayores que un cierto radio  $r_c$  están cubiertos por una capa adsorbida de espesor " t ", mientras, que todos los poros menores que  $r_c$ , se llenan por condensación capilar. En segundo lugar, ya que todas las paredes de los poros no llenos tienen una capa adsorbida de espesor " t ", sobre ellos, propuso que el radio del menisco en un poro lleno, no fuese el radio del poro  $r_c$  sino un radio menor  $r = r_c - t$ . En otras palabras, en la adsorción no se está tratando con poros de radio físico verdadero, sino con poros cuyo radio ha sido reducido por el espesor de la multicapa adsorbida t figura 2.3. Por esta razón Wheeler utilizó la ecuación de Kelvin para el radio efectivo del tubo interior que queda después de la adsorción multimolecular.

El tamaño del poro verdadero máximo,  $r_c$ , que se llena por condensación capilar a una presión  $(p/p_s)$  está dado por

$$r = (-2 \gamma V_m / RT \ln(p/p_s)) + t \quad 2.24$$

Esto se obtiene apartir de la ecuación de Kelvin, ecuación 2.14 substituyendo  $r_0$  por  $(r_c - t)$

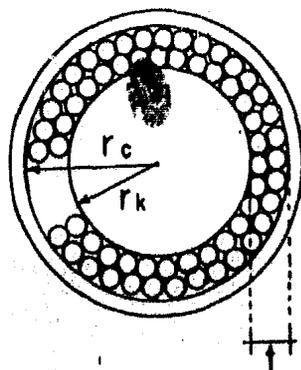


Figura 2.3

Esquema de un poro de radio real  $r_c$ , reducido por el espesor multimolecular t dando el radio  $r_k$  de Kelvin

Los valores para la capa adsorbida de espesor t de gas de nitrógeno, requeridos para el cálculo de la distribución de poro se calculan como función de la presión relativa  $(p/p_s)$ .

En 1948 Schull y colaboradores [6] demuestran que las isothermas de adsorción para sólidos no poroso en los cuales no hay indicios de condensación capilar el cociente  $V_a/V_m$  es función de la presión relativa donde  $V_a$  es el volumen adsorbido y  $V_m$  es el volumen de la monocapa del material.

Los estudios de Schull sirvieron a de Boer y colaboradores [7] y [8] quienes agregaron al modelo de éste la suposición que la moléculas adsorbidas se acomodan en un empaquetamiento cerrado, esto es, asignaron la misma densidad que tiene el nitrógeno líquido a la capa adsorbida.

Bajo estas consideraciones  $t$  se calcula como.

$$t = \left( \frac{V}{S} \right) \times 10^4 \text{ \AA} = (M V_{ESP} / 22414) (V_a / S) \times 10^4 \quad 2.15$$

donde

$t$  es el espesor de la capa adsorbida.

$V$  es el volumen del líquido adsorbido en ml.

$S$  es el área específica del adsorbente en  $m^2/g$ .

$M$  es el peso molecular del adsorbato.

$V_{ESP}$  es el volumen específico del adsorbato en ml/g.

$V_a$  es el volumen adsorbido en ml de gas a condiciones normales de presión y temperatura/g. de adsorbente.

Para el nitrógeno como adsorbato se tiene

$$t = 15.47 \cdot (V_a / S) \text{ \AA}$$

Si se toma el área BET (ecuación 2.15) el espesor es igual a

$$t = 3.54 \cdot [V_a/V_m] \text{ \AA}$$

2.26

En el presente trabajo se proporciona un método para determinar la distribución de tamaño de poro. Las características de este método son las siguientes.

a) Se utiliza la isoterma de desorción.

b) Se supone que los poros son de forma cilíndrica.

c) Se supone como lo hizo Wheeler [5]; que el volumen desorbido →

→  $V_a$  en cualquier punto de la isoterma, calculado como volumen líquido, es

$$V_a = V_c + V_l$$

2.27

donde  $V_c$  es el volumen líquido que se desorbe capilarmente de poros de radio  $r_c$  y  $V_l$  es el volumen desorbido por multicapas de las paredes de los poros con radios mayores que  $r_c$ .

d) Cuando se inicia la desorción todos los poros se encuentran llenos de tal forma que  $V_a = V_c$ .

e) El espesor  $t$  en cualquier punto de la isoterma se calcula por medio de la ecuación 2.18.

f) El cálculo de la DDP se realiza hasta un radio mínimo de 15 Å [9]

g) Los poros se clasifican en diferentes grupos en función de la presión.

El número  $j$  de grupos de poro que se calculan para una isoterma depende de la forma de la misma. El radio representativo del grupo  $j$ -ésimo es el promedio aritmético de los extremos del intervalo, es decir,

$$j = (\bar{V}_{\max} + \bar{V}_{\min}) / 2 \quad 2.28$$

Tomando en cuenta que el volumen total desorbido durante el decremento  $j$  de presión  $V_{a_j}$  es la suma del volumen desorbido capilarmente  $V_{c_j}$  y el volumen desorbido de las multicapas  $V_{l_j}$

$$V_{a_j} = V_{c_j} + V_{l_{j-1}} \quad 2.27a$$

Cuando se inicia la desorción, esto es,  $(p/p_s)_1 = 1$  todos los poros están llenos. Al bajar la presión a una presión  $(p/p_s)_1$ , los poros de radio  $\bar{r}_1$  se vacían quedando en sus paredes una capa adsorbida de espesor  $t_1$ . Como ya se mencionó, en este paso  $V_{a1} = V_{c1}$  de tal forma que el volumen total del poro de radio  $\bar{r}_1$  es:

$$V_p = R_{11} V_{c1} = R_{11} V_{a1}, \quad 2.29$$

donde  $R_{11}$  está definido como

$$R_{11} = \left[ \bar{r}_1 / \bar{r}_1 - t_1 \right]^2 \quad 2.30$$

de aquí

$$V_{p1} = \left[ \bar{r}_1 / \bar{r}_1 - t_1 \right]^2 V_{a1} \quad 2.31$$

En el siguiente paso, al pasar a  $(p/p_s)_2$  con  $(p/p_s)_1 > (p/p_s)_2$  el volumen  $V_{p2}$  se calcula como

$$V_{p2} = R_{22} V_{c2} = \left[ \bar{r}_2 / \bar{r}_2 - t_2 \right]^2 V_{c2} \quad 2.32$$

pues en las paredes del poro permanece una capa adsorbida de espesor  $t_2$ .

$$V_{c2} = V_{a2} - V_{l1}$$

donde  $V_{l_1}$  es la cantidad desorbida de los poros de radio  $\bar{r}_1$  al reducirse la capa adsorbida en ellos de un espesor  $t_1$  al nuevo espesor  $t_2$  figura 2.4  $V_{l_1}$  se calcula como :

$$V_{l_1} = V_{p_1} \left( \left[ \frac{\bar{r}_1 - t_2}{\bar{r}_1} \right]^2 - \left[ \frac{\bar{r}_1 - t_1}{\bar{r}_1} \right]^2 \right) \quad 2.33$$

dá aquí

$$V_{p_2} = R_{22} (V_{s_2} - V_{l_1}) = R_{22} (V_{s_2} - V_p \left[ \frac{\bar{r}_1 - t_2}{\bar{r}_1} \right]^2 - \left[ \frac{\bar{r}_1 - t_1}{\bar{r}_1} \right]^2) \quad 2.34$$

Al reducirse la presión n veces  $(p/p_g)_n$  el volumen de poro  $V_{pn}$  sera

$$V_{pn} = R_{nn} V_{cn} \quad 2.35$$

con

$$V_{cn} = V_{an} - V_{l_{n-1}} \quad 2.36$$

$V_{l_{n-1}}$  es la cantidad que se desorbe de todos los poros mayores que el radio  $\bar{r}_n$  al reducirse sus espesores  $t_{n-1}$  a un espesor  $t_n$ . EL volumen es entonces

$$V_{l_{n-1}} = \sum_{j=1}^{n-1} \left( \left[ \frac{\bar{r}_j - t_{j+1}}{\bar{r}_j} \right]^2 - \left[ \frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right]^2 \right) V_{p_j} \quad 2.37$$

y así la ecuación 2.36 queda como

$$V_{pn} = R_{nn} \left( V_{an} - \sum_{j=1}^{n-1} \left[ \frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right]^2 - \left[ \frac{\bar{r}_n - t_n}{\bar{r}_n} \right]^2 \right) V_p \quad 2.38$$

Al graficar  $V_{pn}$  contra  $\bar{r}_n$  se obtienen la distribución de diámetro de poro del material.  $\bar{r}_n$  según sea el caso se calcula por medio de las ecuaciones 2.22 o 2.23.

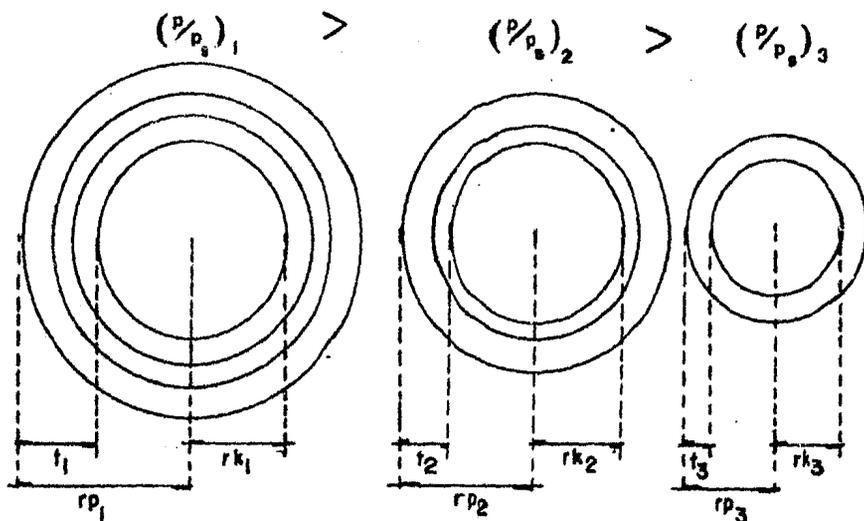


Figura 2.4

Representación esquemática del mecanismo de desorción en poros de diferentes radios y el espesor adsorbido en cada una de las presiones correspondientes a esos radios.

El área de los poros de radio  $r_n$  es

$$S_{pn} = 2V_{pn} / \bar{r}_n \quad 2.39$$

La suma de todas las áreas  $S_{pn}$  proporciona el área total acumulada  $S_{acum}$

$$S_{acum} = \sum_{j=1}^n S_{pj} \quad 2.40$$

La medida  $S_{acum}$  sirve para determinar que tan exacto es el modelo empleado.  $S_{acum}$  se compara para esto con el área BET ( $S_{BET}$ ) la cual se considera como el área real de la muestra.

El volumen total acumulado  $V_{acum}$  es la suma de todos los  $V_{pn}$ , es decir,

$$\text{Vacum} = \sum_{J=1}^n V_{pJ}$$

2.41

Como las medidas se realizan en términos de volúmenes de gas adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura, se deben convertir estos valores de volumen de gas a valores de volumen líquido

$$V_{liq} = 0.00155BV \text{ Ad CNPT}$$

2.42

lo cual sólo se aplica al nitrógeno.

## CAPITULO 3

### HITERESIS DE LA CONDENSACION CAPILAR.

#### 3.1 INTRODUCCION.

Un proceso presenta histéresis cuando al invertir la dirección de cambio de la variable independiente  $x$  y la variable dependiente toma valores diferentes a los obtenidos en el proceso inicial (figura 3.1 a).

Es usual encontrar, que cuando la variable independiente oscila entre un valor mínimo  $x_0$  y un valor máximo  $x_m$ , la variable dependiente efectúa un rizo cerrado.

La histéresis puede observarse en todo el intervalo de valores de la variable independiente (figura 3.1 c) o estar confinada a un intervalo de valores limitado (figura. 3.1 d). En ambos casos el rizo que corresponde al intervalo máximo de valores de  $x$  sobre los cuales ocurre la histéresis es denominado rizo principal.

Los rizos de histéresis aquí estudiados son parecidos a los de la figura 3.1 d.

El fenómeno de histéresis del proceso de adsorción-desorción de la isoterma de adsorción se explica si se supone que los poros del material son de forma cilíndrica abiertos en sus extremos (figura 2.2 b).

El llenado de este tipo de poros está gobernado por la ecuación 2.23

$$\ln x = -\gamma v_m / RTr \quad 2.23$$

después de alcanzada la presión de saturación, al disminuir la presión en la desorción en los poros se forma un menisco esférico (figura 2.2 a) y la ecuación que gobierna el vaciado de éste es la ecuación 2.22

$$\ln x = -2 \gamma v_m / RTr \quad 2.23$$

Esta diferencia en las presiones a las que se efectúa el llenado y vaciado para un poro abierto del mismo radio explica el fenómeno de histéresis de la condensación capilar.

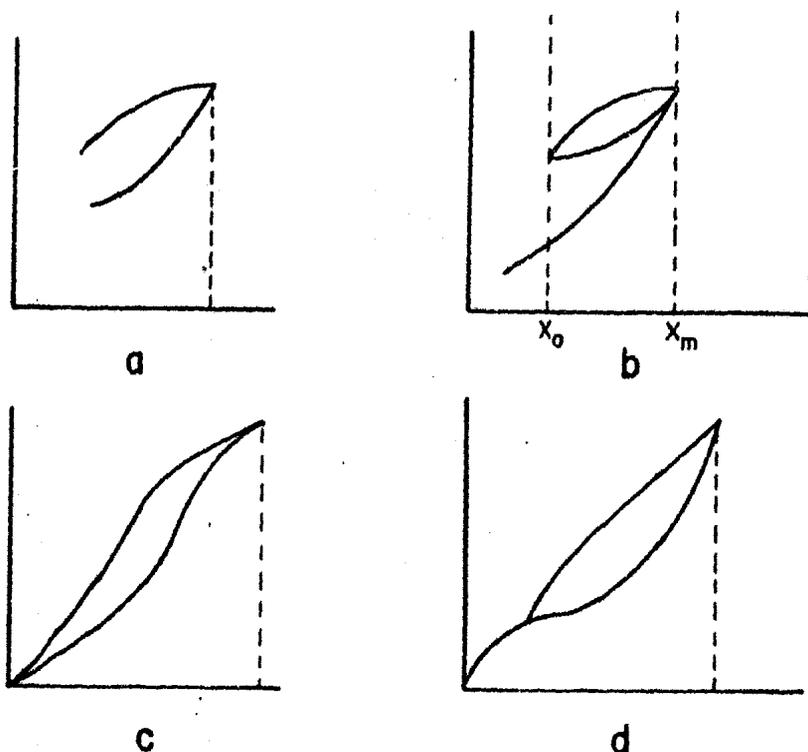


Figura 3.1

Histéresis.

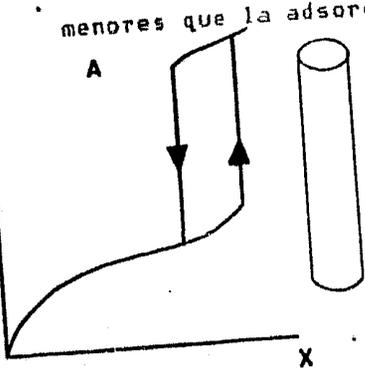
En base a dicha diferencia, de Boer [1] propuso varios grupos de poros que pueden generar ciertos tipos de rizados de histéresis. En la figura 3.2 se presenta la clasificación de dicho rizados así como las formas de poros que los producen.

Dado que de los rizados obtenidos en la experimentación sólo se encuentran rizados del tipo A, únicamente se describirá este tipo de rizo.

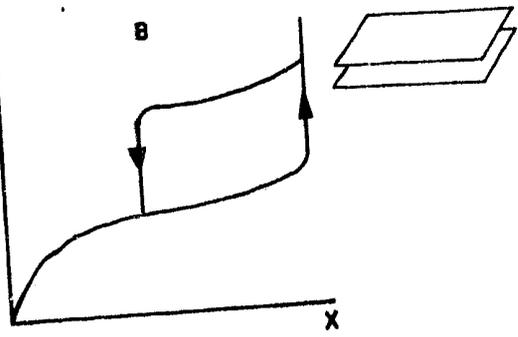
### 3.2 a RIZO DE HISTERESIS TIPO A.

Se caracteriza porque ambas ramas de la isoterma (adsorción-desorción) son perpendiculares al eje de la presión, la adsorción ocurre antes de que se alcance la presión de saturación y la desorción se efectúa a presiones

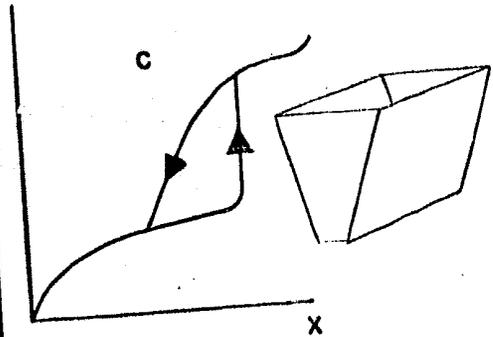
menores que la adsorción.



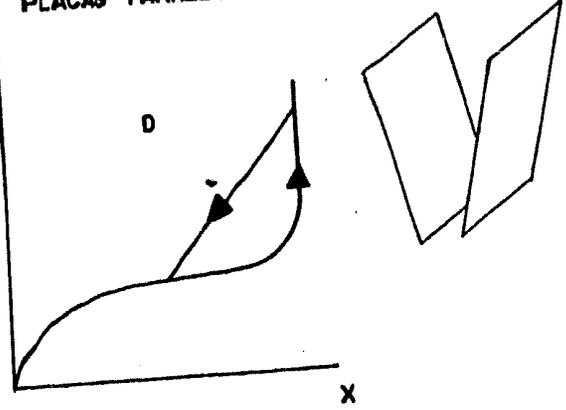
POROS CILINDRICOS



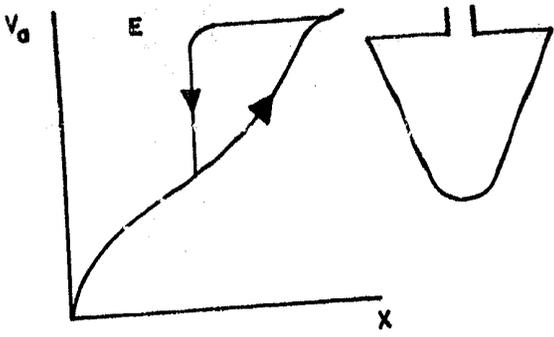
PLACAS PARALELAS



CUÑAS ABIERTAS



PLACAS INCLINADAS



POROS ESTRANGULADOS

Figura 3.2  
Los cinco tipos de rinos de histeresis de acuerdo a la clasificación de De Boer

Una muestra que contenga poros cilíndricos cuyas entradas sean todas de las mismas dimensiones presentarán este tipo de isoterma.

El llenado y el vaciado están gobernados por las ecuaciones 2.23 y 2.22 respectivamente. La relación existente entre las presiones a la que ocurre el llenado y el vaciado para este tipo de poros es la siguiente

$$x_{des} = (x_{ads})^2$$

3.1

En la figura 3.3 se presentan los tipos de poro que generan este tipo de rizo.

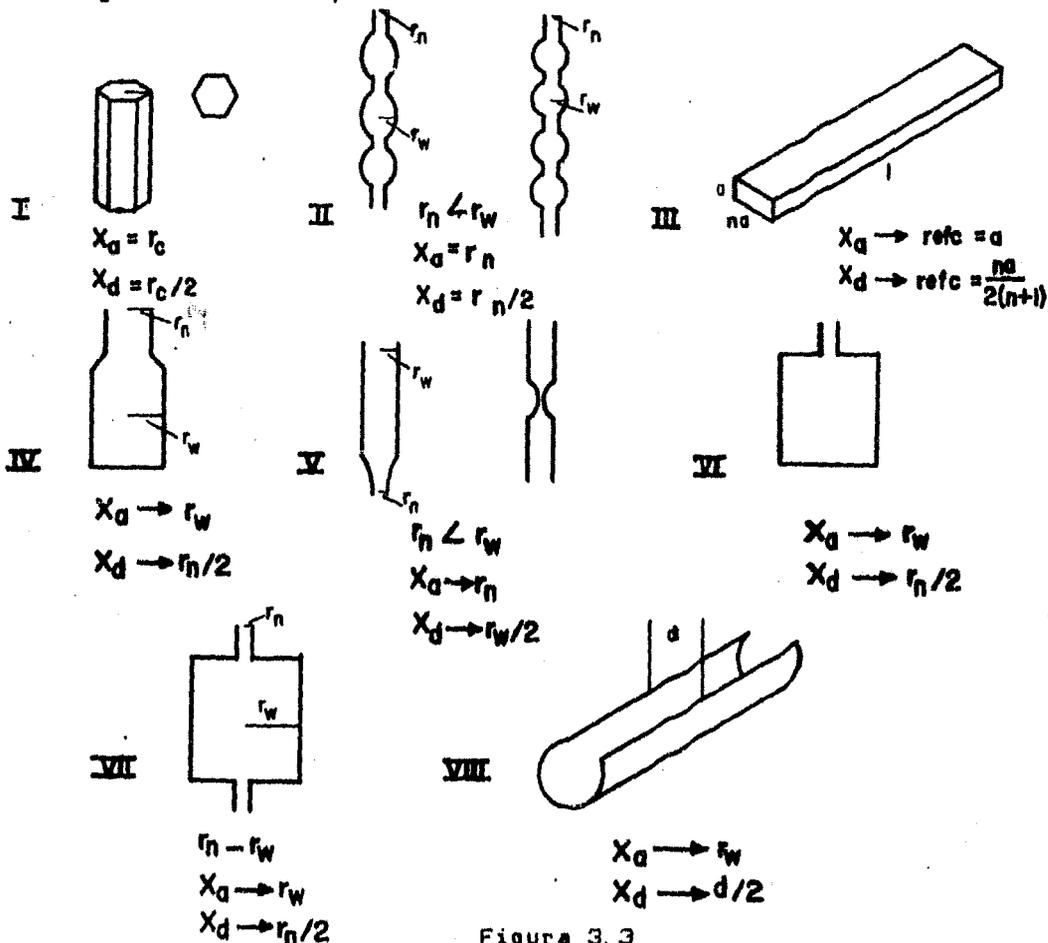


Figura 3.3

Formas de poro que generan un rizo de histéresis de tipo A.

### 3.2. b RIZO DE HISTERESIS TIPO F .

Este rizo que no pertenece a la clasificación de de Boer es el más común de encontrar y se caracteriza porque sus dos ramas adsorción-desorción son inclinadas como se muestra en la figura 3. 4.

En el presente trabajo, cuando se tengan estos tipos de rizo se supondrá que existe una distribución de poros cilíndricos abiertos de varios radios.

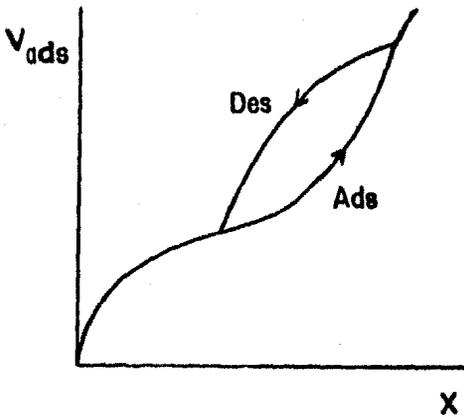


Figura 3. 4  
Rizo de histeresis del tipo F.

### 3.3 AREA ACUMULADA Sacum.

En la sección 2. 4 se definió el área acumulada y como se calcula. también se mencionó la importancia que tiene para determinar la validez del modelo de poro empleado para el cálculo de la DDP.

En base a irregularidades en algunas formas de los poros mencionadas en el paragrafo anterior puede explicarse la igualdad o diferencia entre las áreas  $S_{BET}$  y  $S_{acum}$ .

### 3.3.1 CASOS DONDE $S_{acum} = S_{BET}$

Si los capilares en consideración fueran realmente de forma cilíndrica, tendríamos

$$S_{acum} = S_{BET}$$

Sin embargo, los capilares de sección transversal poligonal, aquellos de la forma del grupo I, pierden durante la desorción el volumen condensado capilarmente a la presión correspondiente al radio del círculo inscrito :

$$S_{cil} = 2 \pi l r_n \quad 3.10$$

donde  $r_n$  es el radio del cilindro inscrito y  $l$  la longitud del cilindro. El área real expresada en términos del radio del cilindro inscrito es :

$$S_{real} = 2n l r_n (\tan (180/n)) \quad 3.11$$

donde  $n$  es el número de lados del polígono, la razón entre ambas superficies es :

$$S_{cil}/S_{real} = \pi/n(\cotg(180/n))$$

para valores grandes de  $n$   $\cot [180/n] \rightarrow n/\pi$  entonces se tiene

$$S_{cil} \sim S_{real}$$

puesto que, para todo caso práctico  $S_{real} = S_{BET}$  por lo que

$$S_{real} \sim S_{BET}$$

esta igualdad también puede ser válida para poros de los grupos III y V y en algunos casos para los grupos II y IV.

### 3.3.2 CASOS DONDE $S_{acum} > S_{BET}$

Si se tienen capilares cilíndricos o de sección transversal poligonal pertenecientes a los grupos de poro mencionados anteriormente que produzcan o no histéresis. Los cuales se intersectan como se muestra en la figura 3.5 a y b

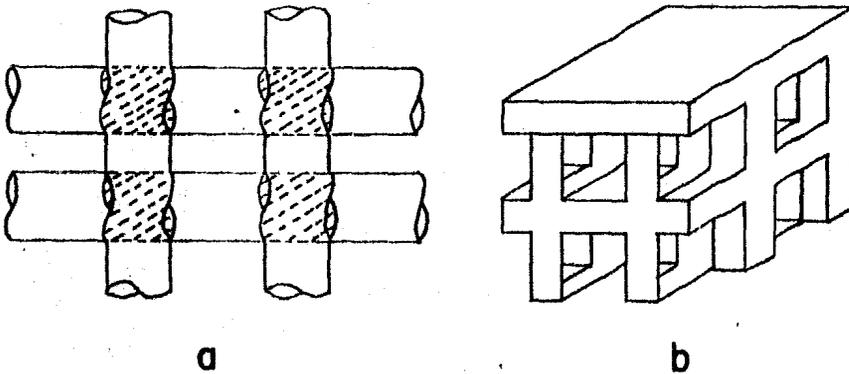


Figura 3.5  
Esquema de un material cuyos poros se intersectan:  
a) poros cilíndricos  
b) poros de sección transversal poligonal.

hay aquí una cantidad de volumen al que no se le puede asociar una superficie, éste incrementa el valor de  $S_{acum}$  de tal forma que

### 3.3.3 CASOS DONDE $S_{acum} < S_{BET}$

En este caso se consideran los grupos de poros II, IV, VI, y VII, en los que la parte esférica es considerablemente mayor que el cuello entonces, el valor de  $S_{acum}$  será menor (figura 3.6) debido a que la superficie de la esfera es

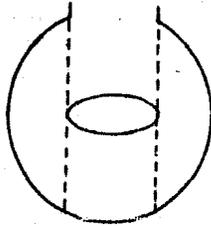


Figura 3.6

$$S = 3V_p / r$$

y no

$$S = 2V_p / r$$

por lo que

$$S_{acum} < S_{BET}$$

3.14

## CAPITULO 4

### MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO .

#### 4.1 INTRODUCCION

Entre los métodos empleados para medir el área específica, el volumen de poro y la distribución de diámetro de poro, se encuentran los métodos volumétricos, los que se basan en determinar el volumen de gas adsorbido o desorbido en condiciones de equilibrio termodinámico a temperatura constante. Hay varios métodos experimentales para obtener isothermas de adsorción-desorción y estos se basan en las distintas técnicas empleadas.

Las isothermas que se estudian en el presente trabajo fueron determinadas por el método volumétrico estático, razón por lo que sólo se detallará este método.

#### 4.2 METODO VOLUMETRICO ESTATICO .

Este método se denomina estático por que los puntos de la isoterma presión relativa ( $p/p_s$ ) vs volumen adsorbido por gramo de adsorbente ( $V_a/W$ ) se obtiene al estar en equilibrio termodinámico un volumen determinado de gas en contacto con el adsorbente.

Las isothermas se determinan con un equipo automático cuyo diagrama se muestra en la figura 4. 1.

Para describir con mayor claridad los pasos experimentales se usará un diagrama esquematizado en la figura 4. 2

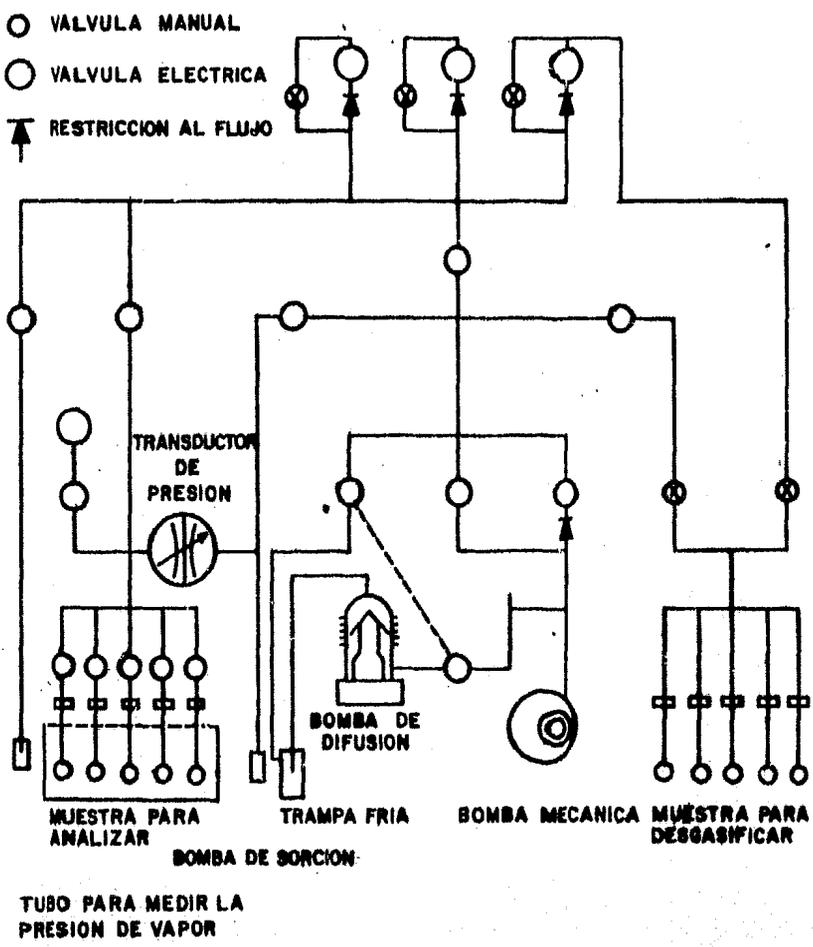


Figura 4.1

Esquema del equipo utilizado para la determinación de las isothermas de adsorción.

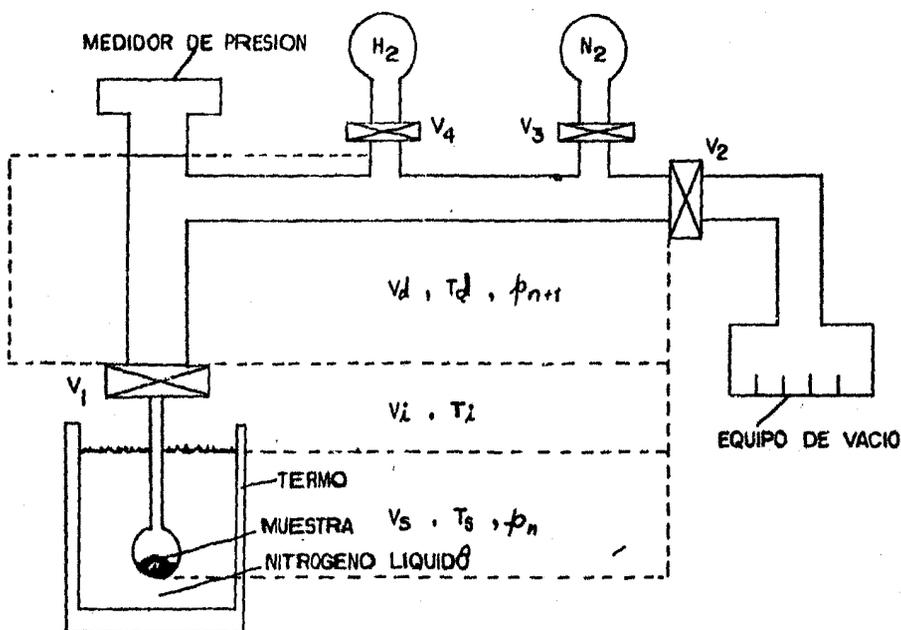


Figura 4.2

Se tiene el siguiente procedimiento experimental.

a) La muestra se calienta y desgasifica, antes de colocar el baño, con el objeto de limpiar la superficie de esta de cualquier substancia que se encuentre fisisorbida, que afecte la porosidad, el área de la muestra y además haga que la interacción adsorbato-adsorbente no sea directa. Para tal efecto, se abren las válvulas  $V_1$  y  $V_2$  se hace vacío a través de la válvula  $V_2$  y se mantienen cerradas las válvulas  $V_3$  y  $V_4$ ; al mismo tiempo la muestra se calienta, entre 100 y 400 C. La desgasificación se considera adecuada cuando se llega a una presión final de  $10^{-4}$  mmHg.

b) El volumen  $V_d$  (volumen de la tubería) es siempre el mismo y se calcula al momento de fabricarse el aparato.

El volumen  $V_i$  (el volumen comprendido entre el baño de nitrógeno líquido y la válvula  $V_1$ ) se determina por expansión de una cantidad conocida de He a temperatura constante.

c) Una vez que la muestra se ha limpiado se cierran las válvulas  $V_1$  y  $V_2$ , y se abre la válvula  $V_4$  para introducir He en el espacio  $V_d$  hasta una cierta presión (generalmente es la presión atmosférica) y luego se cierra la válvula.

Estos tres primeros pasos son los de preparación.

d) Después se abre la válvula V1 y el He se expande hasta ocupar el espacio Vd+Vi+Vs (éste último es el volumen de la celda sumergido en el nitrógeno líquido) a una nueva presión. Si se considera al He como gas ideal, es fácil calcular el volumen Vs a partir de las temperaturas, de los volúmenes Vd y Vi, así como de las presiones medidas.

En el volumen Vs no se incluye el volumen de la muestra. Esta determinación siempre se lleva a cabo al iniciar el experimento.

e) Se limpia de nuevo todo el sistema, ahora del He que se usó en la determinación de Vs.

f) Las válvulas V1, V2, V3 y V4 están cerradas y se introduce a través de la válvula V3 una cantidad de adsorbato (nitrógeno) en el espacio Vd que se encuentra a la temperatura Td ahí se mide la presión que tiene p<sub>i</sub>. La cantidad de gas se determina a través de la relación p<sub>i</sub> Vd = nRTd. R es la constante de los gases. Se abre ahora la válvula V1 que comunica a la tubería de distribución con la celda de la muestra y el gas se expande en el nuevo volumen teniendo una nueva presión p<sub>f</sub>. Parte de este gas se adsorbe en la muestra la cual se encuentra a una temperatura baja Ts, en este caso la del nitrógeno líquido. En esta etapa el gas se encuentra ahora parte en la tubería de interconexión a una temperatura intermedia Ti, parte en el espacio sobre la muestra a temperatura baja, y parte adsorbido. Un balance de material para comprender el cambio de la primera condición a la segunda es:

$$(p_i V_d / T_d) = (p_f V_d / T_d) + (p_f V_s / T_s) + (p_f V_i / T_i) + (760 V_a / 273) \quad 7.1$$

en la cual Vs, Vi, Va son respectivamente, el volumen del espacio libre sobre la muestra, el volumen de la tubería interconectora y el volumen del gas adsorbido, este último expresado en condiciones normales de presión y temperatura 760 mmHg y 0 C respectivamente.

Cuando el proceso se repite con una segunda cantidad de gas, la presión p<sub>f</sub> que fué la presión final en el paso anterior se convierte ahora en la presión de equilibrio p<sub>e</sub>, con lo cual la ecuación para el balance del material queda como

$$p_e V_s / T_s + p_e V_i / T_i + (p_i V_d / T_d) =$$

$$= (p_f V_d/T_d) + (p_f V_s/T_s) + (p_f V_i/T_i) + (760V_a/273)$$

4.2

Debido a que el nitrógeno no se comporta como gas ideal a la temperatura del nitrógeno líquido (76 K) es necesario introducir un factor de corrección. La precisión adecuada se obtiene al multiplicar el volumen del gas que se encuentra sobre la muestra por el factor  $(1+kp)$  en donde  $k$  es el factor de corrección de la ley de los gases perfectos y  $p_e$  es la presión de equilibrio.

Después de introducir dicho factor en la ecuación 4.2 y haciendo el cálculo para la unidad de masa se obtiene

$$V_a/W = [273/W 760] \left[ (p_f - p_e) (V_d/T_d) - (p_f - p_e) \left( (V_s/T_s) + (V_i/T_i) \right) - (kV_s/T_s) (p_f^2 - p_e^2) \right]$$

4.3

donde  $W$  es el peso de la muestra en gramos. El factor de corrección adecuado para el nitrógeno es de  $6.6 \times 10^5$  [1].

Por medio de la ecuación 4.3 se pueden calcular cualquier número de puntos experimentales de  $V_a$  en función de  $p$ . La isoterma de adsorción, la da una grafica de  $V_a/W$  vs  $p_f/p_s$ , donde  $p_s$  es la presión de saturación del adsorbato.

#### 4.3 DESCRIPCION Y CARACTERIZACION DEL MATERIAL UTILIZADO.

Dado que el proposito del presente trabajo está enfocado a la caracterización de las propiedades morfológicas de la boehmita la cual es el punto de partida en la obtención de la alúmina- $\gamma$  se proporciona en esta sección una breve explicación de la estructura de ambas.

Los diferentes tipos de alúminas, son el producto final de la deshidratación de hidróxidos de aluminio tratados a diferentes temperaturas y atmosferas. Las de mayor importancia en la catálisis son cinco, las cuales se mencionan en el siguiente esquema

TRIHIDROXIDOS	MONOHIDROXIDOS
Gibbsita	Boehmita
Bayerita	Diaspora
Nordstradita	

Existe una variedad de boehmitas las cuales dependen de la cristalinidad y ésta a su vez depende de la historia de la preparación y el secado de la muestra. Lippens [2] hace una clasificación general de las boehmitas y distingue las siguientes clases:

- a) Boehmita gelatinosa
- b) Boehmita microcristalina
- c) Boehmita bien cristalizada
- d) Boehmita pseudocristalina

La boehmita utilizada en este trabajo es una boehmita comercial microcristalina la cual fue sometida a varios tratamientos térmicos que se describirán posteriormente.

#### 4.3.1 LA ESTRUCTURA DE LA BOEHMITA.

Las estructuras de los monohidratos de aluminio son muy parecidos entre sí. Cada átomo de aluminio se encuentra rodeado en forma octahédrica por átomos de oxígeno.

Existe un método sencillo para describir las estructuras.

En la dirección del eje X hay una cadena HO-AlO-O como muestra la figura 4.3 a y b.

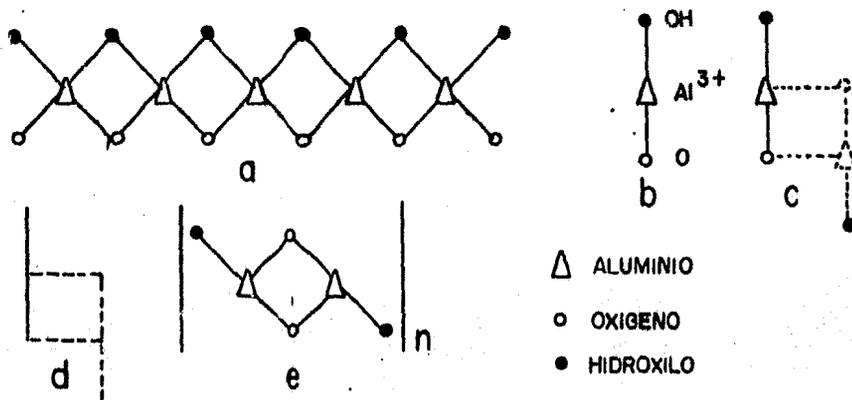


Figura 4.3  
Estructura cristalina de un monohidrato de aluminio.

Dos de estas cadenas pueden ser puestas en posición antiparalela una con otra de tal manera que los átomos de O de la segunda cadena estén en el mismo nivel de los átomos de Al de la primera cadena figura 4.3 c. De esta manera se

obtiene un tipo de polímero de molécula doble esquematizada en la figura 4.3 d y e . Las cadenas dan en ambas modificaciones una distancia de 2.85 Å en la dirección del eje X.

La diferencia entre las dos modificaciones es debida a un arreglo de las moléculas dobles como se muestra en la figura 4.4 en ambos casos el eje X es perpendicular al plano que se ha pintado . El plano s. está dado por la posición del hidrógeno de unión.

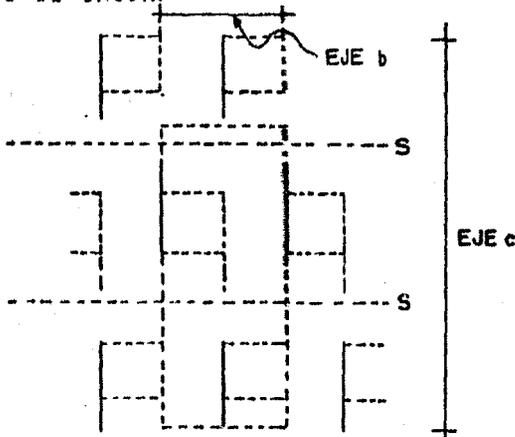


Figura 4.4

Representación esquemática de la estructura cristalina de la boshmita

#### 4.3.2 LA ESTRUCTURA DE LA ALUMINA

Los óxidos de aluminio conocidos comúnmente como alúminas han sido caracterizadas según su fase cristalográfica . En el presente trabajo sólo se tratarán aquellas que se obtienen de la deshidratación de algún hidróxido de aluminio

La clasificación es la siguiente :

a) Alúminas de baja temperatura obtenidas de la deshidratación de un hidróxido a una temperatura que no exceda a los 600 C a este grupo pertenecen las alúminas

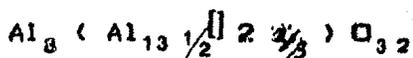
$\rho, \chi, \eta$  y  $\gamma$  .

b) Alúminas de alta temperatura (las cuales son casi óxidos de aluminio  $Al_2O_3$  ) obtenidas a temperaturas entre 900 y 1000 C. se distinguen en este grupo las alúminas  $\theta, \alpha$  y  $\delta$  .

De estas fases cristalográficas la de mayor importancia industrial es la alúmina- $\gamma$  por presentar baja actividad catalítica, área específica y porosidad mayores.

La red cristalina de la alúmina- $\gamma$  es muy parecida en su estructura a la red de una espinela de  $MgAl_2O_4$  [3].

La celda principal de una espinela se forma como resultado de un empaquetamiento cúbico compacto de 32 átomos de oxígeno con 16 de aluminio a la mitad de las configuraciones octaédricas y 8 átomos de magnesio en los huecos tetrahédricos, lo cual quiere decir que la espinela cuenta con 24 posiciones catiónicas. El óxido de aluminio- $\gamma$  tiene  $21 \frac{1}{3}$  posiciones catiónicas y según Verwey [4] la celda elemental de la alúmina- $\gamma$  tiene  $2 \frac{2}{3}$  de posiciones octaédricas vacantes y 8 átomos de aluminio en los huecos octaédricos en concordancia con la siguiente representación de la celda elemental



#### 4.4 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Como sólido de partida para este estudio, se empleó un monohidrato comercial ( las especificaciones dadas por el fabricante a temperatura ambiente aparecen en la tabla 4.1 )

T A B L A 4.1

Características de la boehmita catapel S. B.

superficie específica	290	m /g
perdida por ignición	25	%
SiO <sub>2</sub>	0.0003	%
FeO	0.005	%
Na <sub>2</sub> O	0.004	%
S	0.01	%
Carbón	0.01	%
Tamaño de partícula	120	mesh

El tratamiento térmico de la muestra se llevo a cabo en un horno de programación lineal de temperatura esquematizado en la figura 4.5

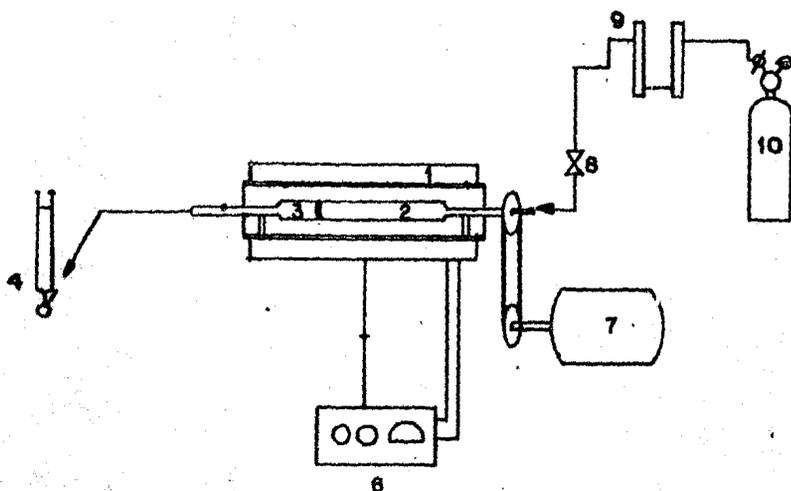


Figura 4.5

- |  |   |
|--|---|
| 1.- Horno.                                       | 2.- Reactor .                               |
| 3.- Placa porosa.                                | 4.- Medidor de flujo (película de jabón).   |
| 5.- Termopar.                                    | 6.- Controlador programador de temperatura. |
| 7.- Dispositivo eléctrico para girar el reactor. |   |
| 8.- Válvula de control de flujo.                 |   |
| 9.- Sistema de secado del gas portador.          |   |
| 10.- Sistema de alimentación del gas portador.   |   |

En cada caso se tomaron alicuotas de 30 g cada una, antes de iniciar el tratamiento se ajustó el flujo de aire seco cuya velocidad espacial fue 76.9 h (GHVE); estabilizado el paso de gas a través de la muestra se procedió a elevar a la temperatura deseada; las muestras fueron tratadas a diferentes temperaturas durante el mismo intervalo de tiempo en este caso 20 horas. El enfriamiento se llevo a cabo en presencia del mismo gas y a la misma velocidad espacial.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 5.1 INTRODUCCION.

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios realizados, a nueve muestras, las ocho muestras mencionadas en la sección 4.4 y una alúmina comercial.

Los análisis se dirigieron al estudio de los cambios en las propiedades estructurales de la boehmita con respecto a la temperatura de tratamiento, a través de estudios de adsorción.

También se presentan resultados de estudios termogravimétricos y rayos X, los cuales complementan los de adsorción. A través del análisis termogravimétrico se obtuvo la temperatura a la cual ocurre el cambio de fase cristalina. Este se realizó con un analizador térmico modelo 990 aunado con el módulo de análisis termogravimétrico modelo 951 (marca Dupont).

En base a los resultados obtenidos con las isotermas de adsorción y de termogravimetría, se realizaron los estudios de rayos X a temperaturas menores y mayores al cambio de fase para corroborar éste. Dicho análisis se llevo a cabo con un difractómetro D-500 (marca Siemens). La interpretación de las líneas de difracción obtenidas en el análisis de las muestras se efectuó de acuerdo al manual Powder Diffraction File Search, publicado por Noit Commite on Powder Diffraction Standards en 1975.

En la tabla 5.1 se presentan, las características estructurales estudiadas y el método utilizado, para la medida de éstas.

TABLA 5.1

PROPIEDAD ESTRUCTURAL	METODO DE MEDIDA
Area específica	Isoterma de nitrógeno ( Método de BET )
Morfología de poros	Isoterma de nitrógeno ( Forma del rizo de histéresis )
Distribución de diámetro de poro	Isoterma de nitrógeno
Cambio de estructura	Análisis termogra- vimétrico Isoterma de nitrógeno
estructura cristalina	Difracción de rayos X

## 5.2 RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE ADSORCION .

En esta sección se presentan las isotermas de adsorción, así como las distribuciones de diámetro de poro de las muestras mencionadas en la tabla 4.2, se agregan la isoterma y la distribución de una alúmina comercial con el fin de comparar sus propiedades con las de las boehmitas. En el apéndice 2 se muestran los valores experimentales de las isotermas obtenidas ( Presión relativa vs Volumen adsorbido) correspondientes a las isotermas de las muestras estudiadas.

En el apéndice 3 se proporcionan los resultados del programa utilizado para el cálculo de la distribución de diámetro de poro cuyos listados aparecen en el apéndice 4

Además se presentan los resultados de termogravimetría así como los de rayos X.

### 5.2.1 ISOTERMA DE ADSORCION.

Puesto que las isotermas de adsorción representan diversos fenómenos, estas pueden dividirse en varias secciones, las que se muestran en la figura 5.1

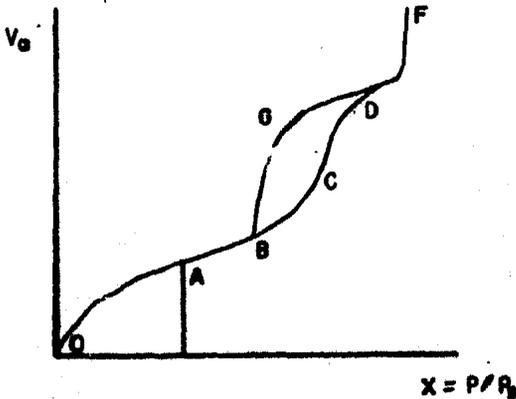


Figura 5.1  
Secciones de una isoterma de adsorción del tipo IV.

La sección OA, donde  $A=0.35$  en presión relativa es considerada como el límite hasta el cual puede aplicarse el método BET y lo cual corresponde a la formación completa de la monocapa. Otros autores entre los cuales destaca Dubinin [1] considera que en esta sección de la isoterma se efectúa, en el caso de existir, el llenado de microporos.

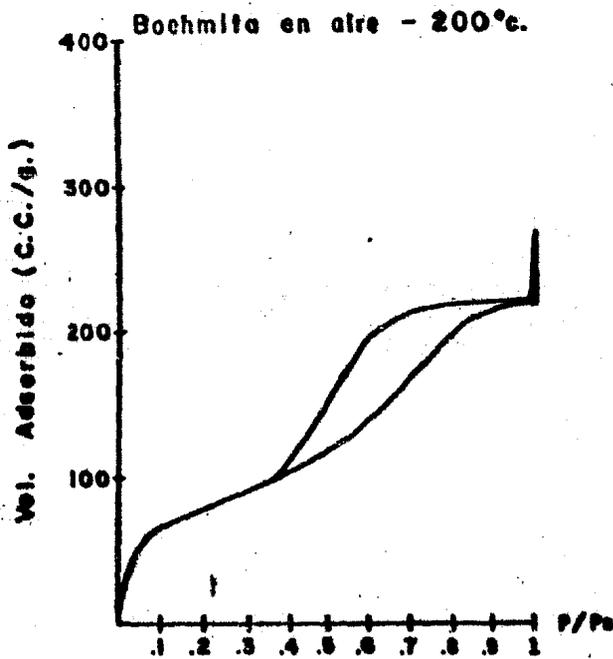
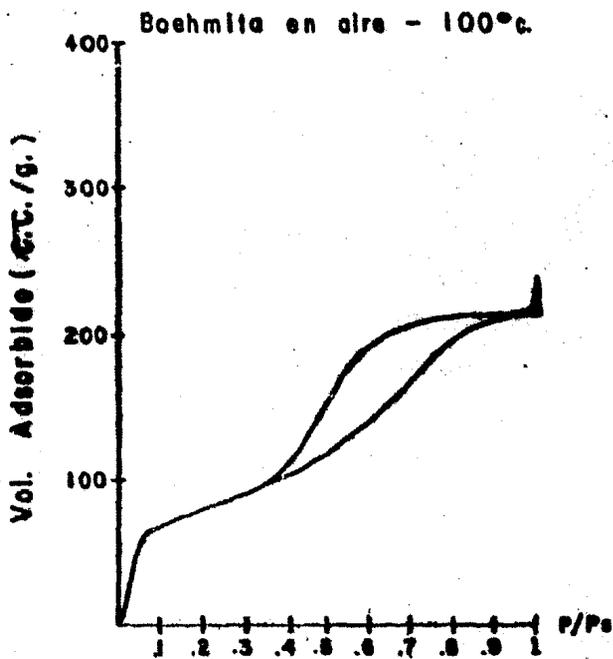
En esta sección el fenómeno es siempre reversible y es función exclusiva del potencial de adsorción. El punto  $A=0.35$  es el límite inferior al punto de cerradura del rizo de histeresis.

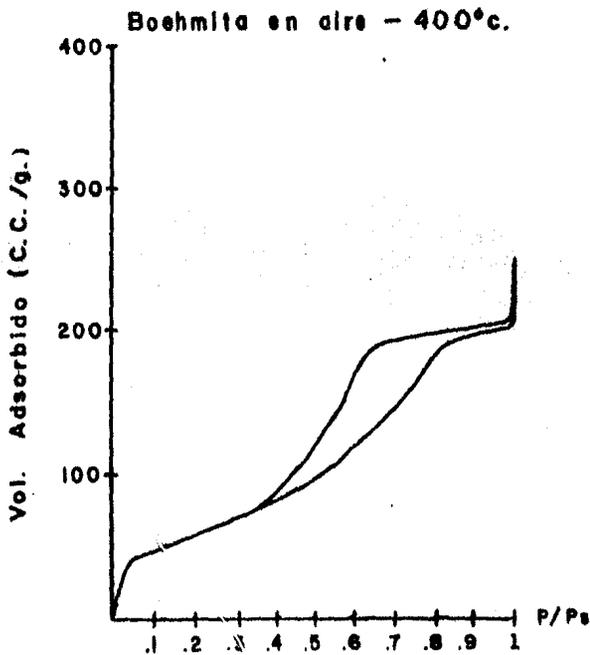
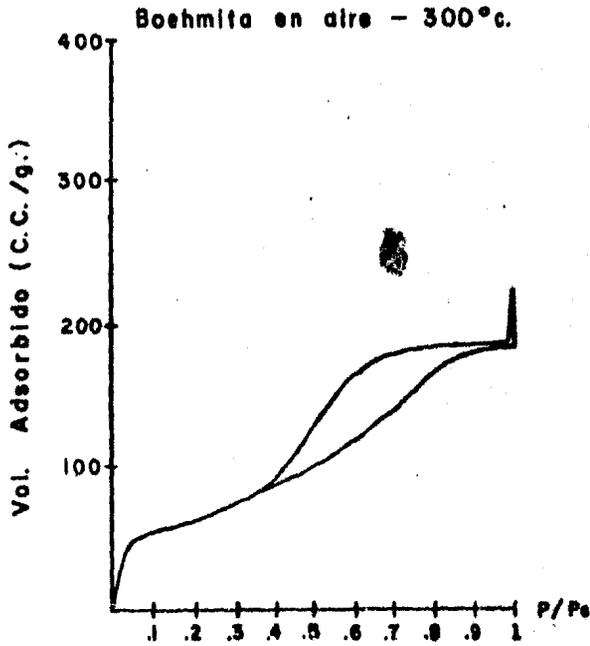
La sección AD corresponde a adsorción multimolecular y/o condensación capilar.

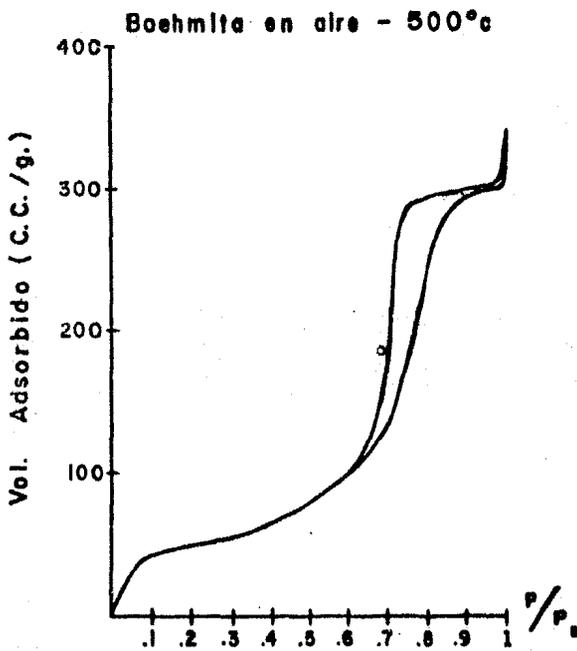
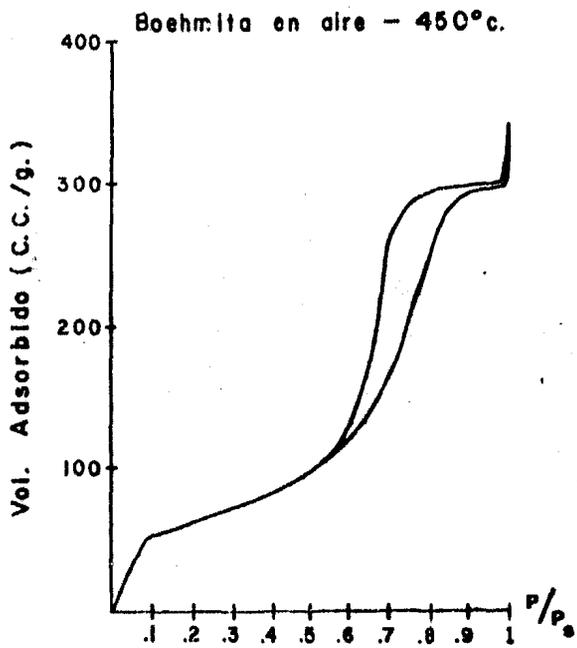
La sección DE evidencia el llenado completo de los poros en los cuales se puede formar un radio de curvatura finito.

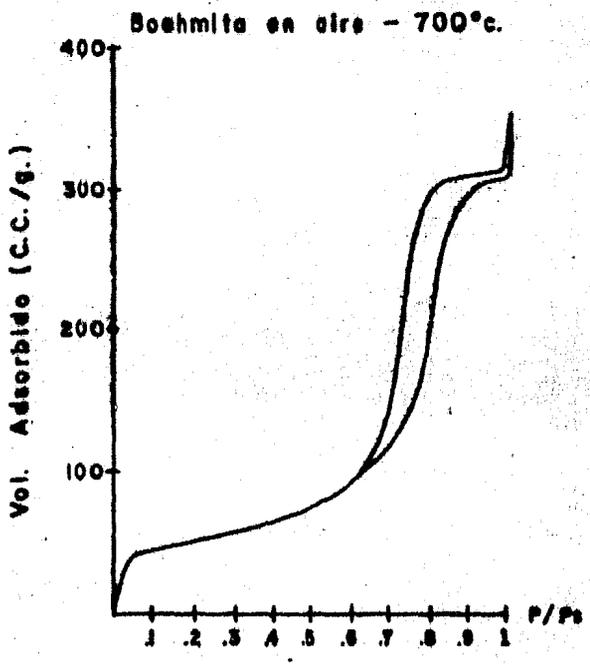
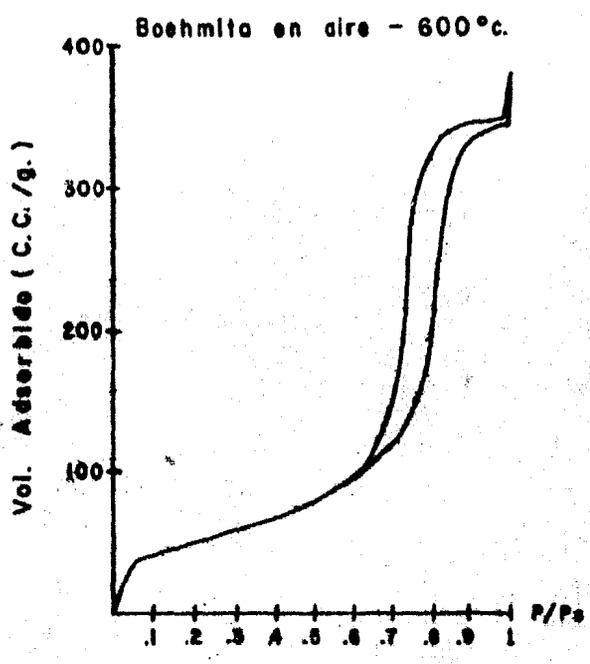
La sección EF corresponde al llenado de poros de dimensiones grandes, que para propósitos prácticos poseen un radio de curvatura infinito, es decir, se consideran como una superficie plana, de aquí que en esta sección el proceso de adsorción-desorción sea reversible. Cuando se alcanza el punto D y hasta el punto E, la cantidad desorbida proviene de poros en los que se formó un menisco.

Dubinin [2] clasificó estas secciones en función de las dimensiones de los poros. En la tabla 5.2 se presenta esta división y se relaciona con las secciones antes mencionadas de la isoterma.









Alúmino Comercial - SE - c.

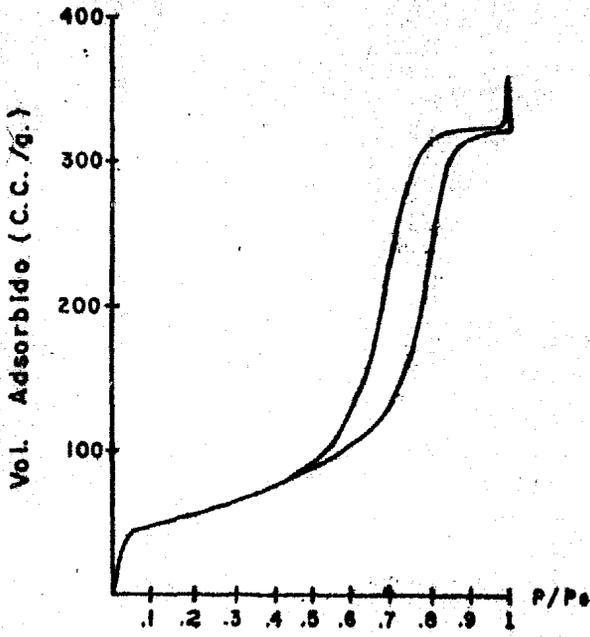


TABLA 5.2

Grupo	Radio en A	Intervalo de presión
Microporos	$r < 15$	DA
Mesoporos	$15 < r < 400$	AD
macroporos	$r > 400$	DF

A continuación se presentan las isotermas obtenidas para cada una de las muestras estudiadas .

El análisis de las isotermas experimentales, para una mejor comprensión de las propiedades obtenidas, se hace de la siguiente manera :

### 5.2.2 FORMA DE LA ISOTERMA.

Las isotermas reportadas se clasifican debido a su forma de acuerdo a BDDT ( sección 1.4 ) como isotermas del tipo IV observandose entre ellas dos grupos característicos.

Las muestras tratadas entre los 100 y 400 C componen el primer grupo y las que fueron tratadas arriba de 400 C formaran el segundo grupo.

La muestra prueba queda comprendida en el segundo grupo.

### 5.2.3 FORMA DEL RIZO DE HISTERESIS.

Los rizados de histéresis se agrupan de acuerdo a la clasificación descrita en el capítulo 3 como se muestra en la tabla 5.3.

TABLA 5.3

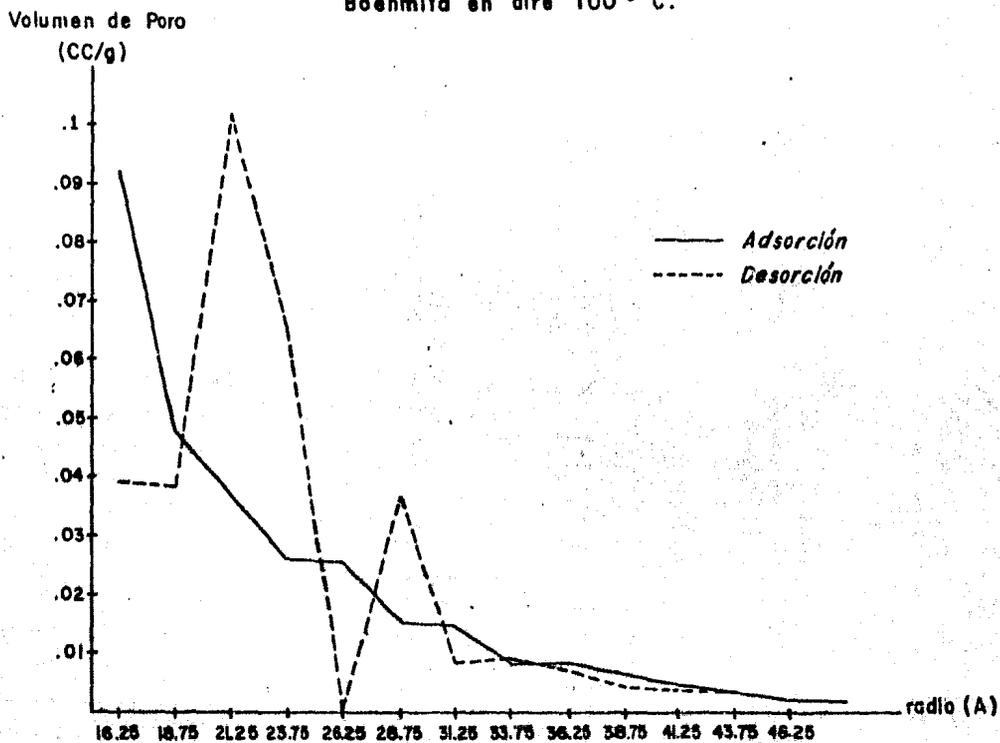
MUESTRA	TIPO DE RIZO
Boehmita en aire 100 C	F
Boehmita en aire 200 C	F
Boehmita en aire 300 C	F
Boehmita en aire 400 C	F
Boehmita en aire 450 C	A
Boehmita en aire 500 C	A
Boehmita en aire 600 C	A
Boehmita en aire 700 C	A
Alúmina comercial	A

El cambio en la forma del rizo ocurre a la temperatura de 450 C.

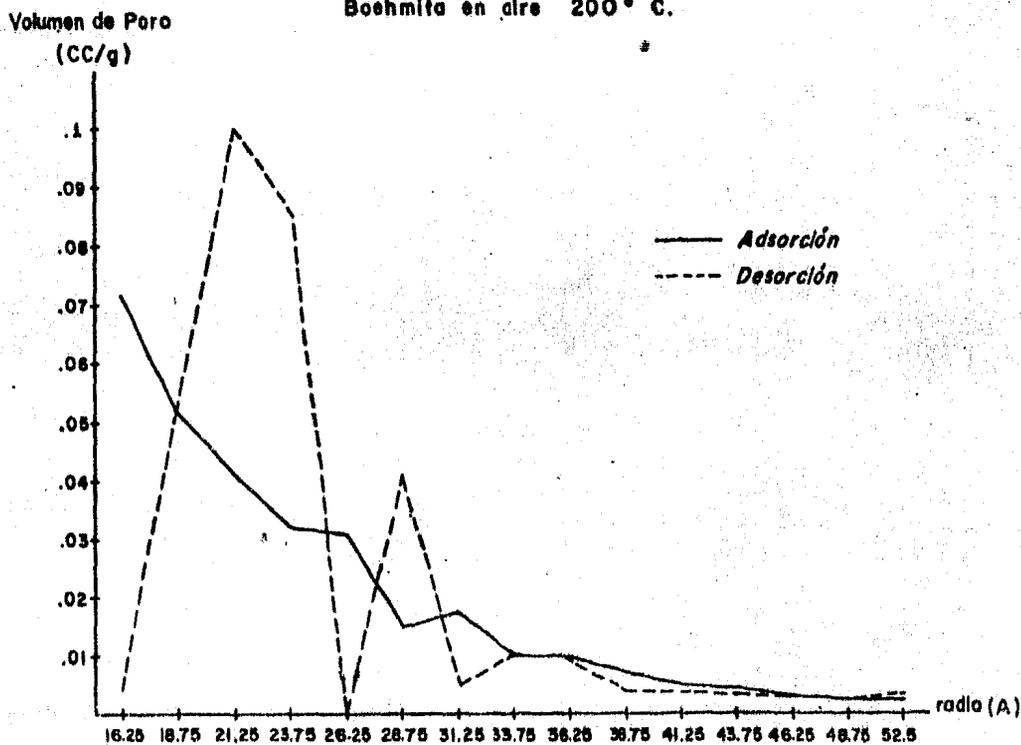
### 5.3 DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO.

Esta se calcula utilizando el método propuesto en la sección 2.4 suponiendo que los poros del material son de forma cilíndrica para todas las muestras. A continuación se presentan las distribuciones de las muestras estudiadas.

Boehmita en aire 100° C.

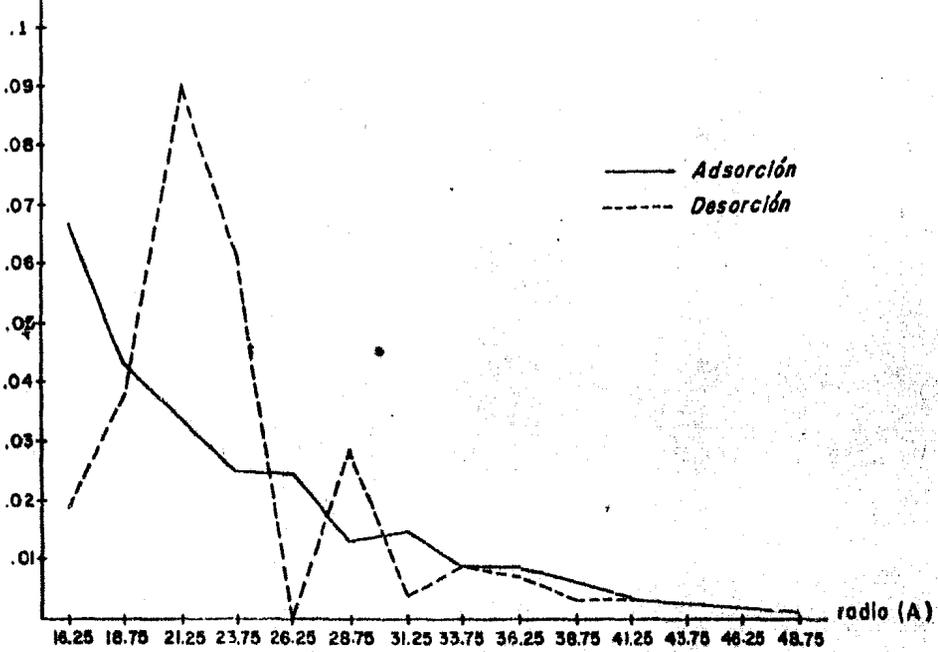


Boehmita en aire 200° C.



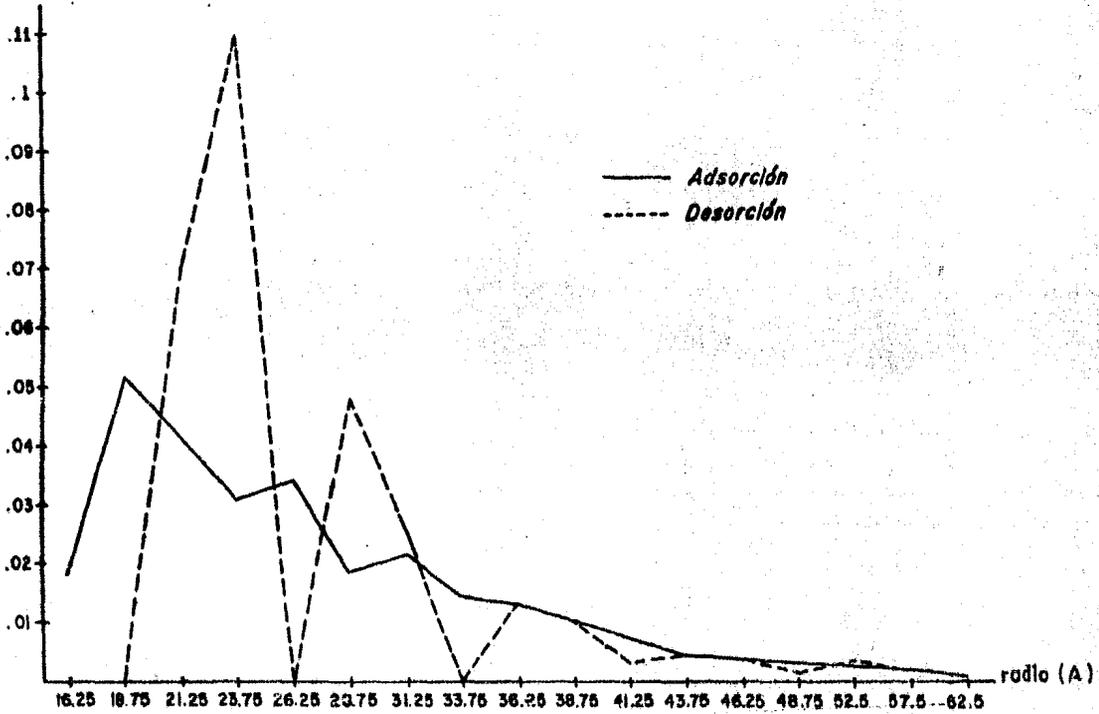
Boehmita en aire 300 ° C.

Volumen de Poro  
(CC/g)



Boehmita en aire 400 ° C.

Volumen de Poro  
(CC/g)



Las distribuciones de las muestras anteriores son muy parecidas entre sí : en adsorción presentan una forma de exponencial decreciente y en desorción todas presentan la misma forma irregular . A través de su isoterma, no puede asociarse un grupo específico de poros, sin embargo las distribuciones de estas muestras se pueden asociar a una forma específica de poro que se muestra en la figura 5.2 a y b.

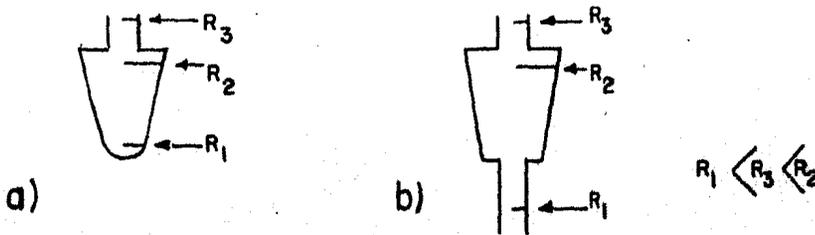


Figura 5.2

Esquemas del tipo de poro que pueden generar las distribuciones de las muestras tratadas entre 100 y 400 C.

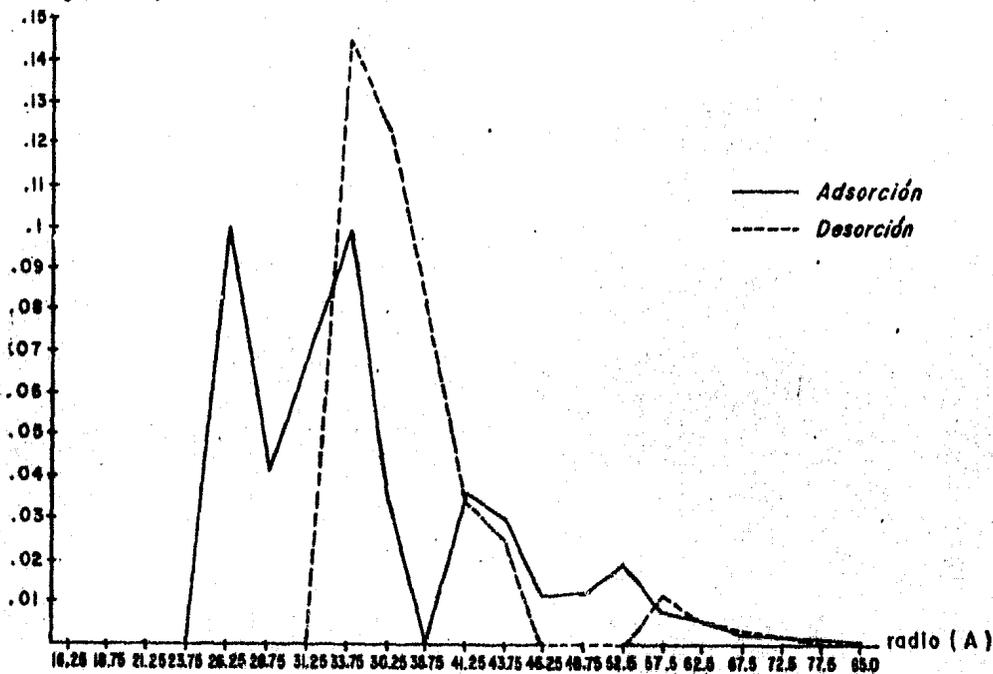
Este tipo de poro proporciona una distribución parecida a las de las muestras tratadas a 100, 200, 300 y 400 C, dado que esta estructura se empieza a llenar a la presión correspondiente a  $r_1$ , en donde se llena la parte más estrecha completamente y después se va llenando paulatinamente hasta alcanzar el radio  $r_3$ , en este caso, el volumen de la parte más angosta es el que contribuye en mayor cantidad en todas las distribuciones, así se explica la forma exponencial decreciente en la rama de adsorción.

Si se supone que las bocas de estos poros son de tamaño intermedio, figura 5.2 b, entonces pueden explicarse los picos que aparecen en las distribuciones. Estas entradas tienen dimensiones similares en las muestras tratadas a 100, 200 y 300 C y se encuentran entre los radios 21.25 Å ( el máximo principal ) y 28.75 Å ( el máximo secundario ).

Para la muestra tratada a 400 C las dimensiones  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  se han incrementado tal vez por la pérdida de agua estructural.

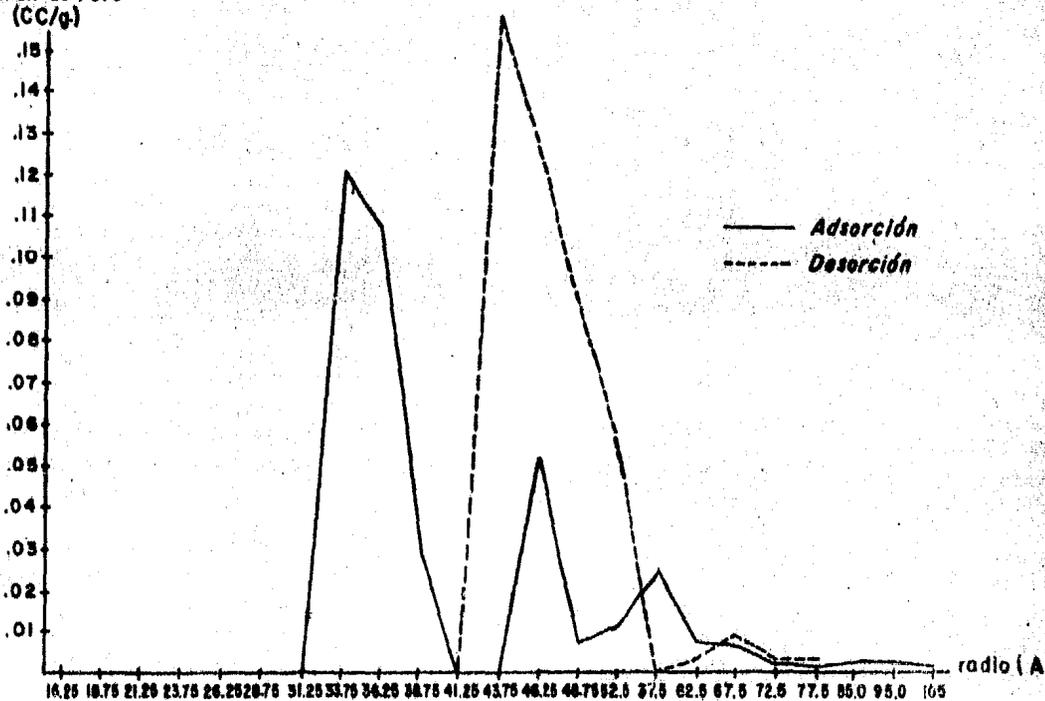
Volumen de Poro  
(CC/g.)

Boehmita en Aire 450° C.



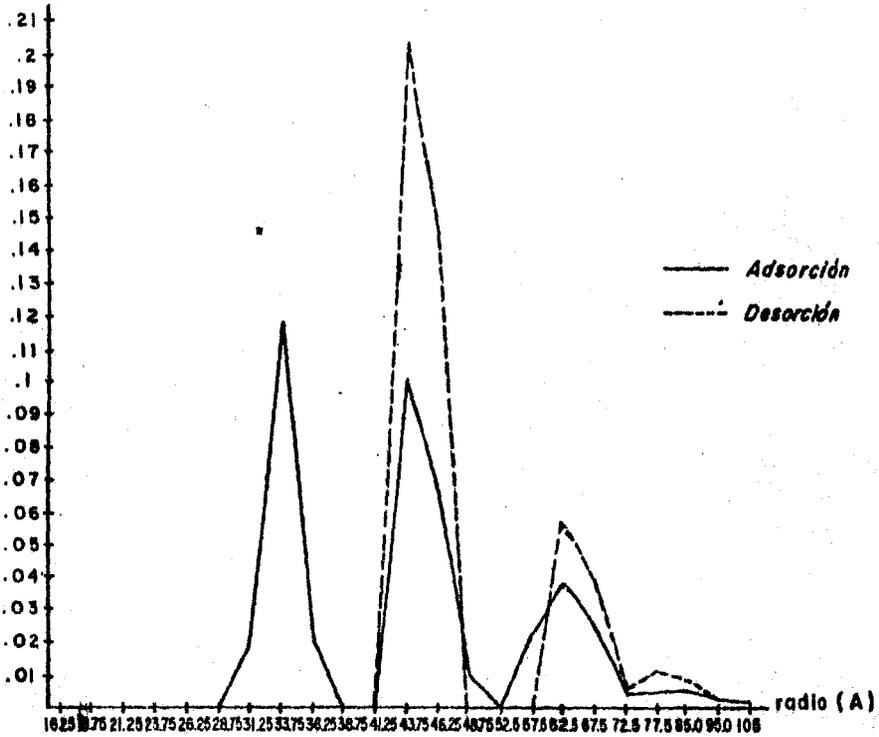
Volumen de Poro  
(CC/g.)

Boehmita en Aire 500° C.



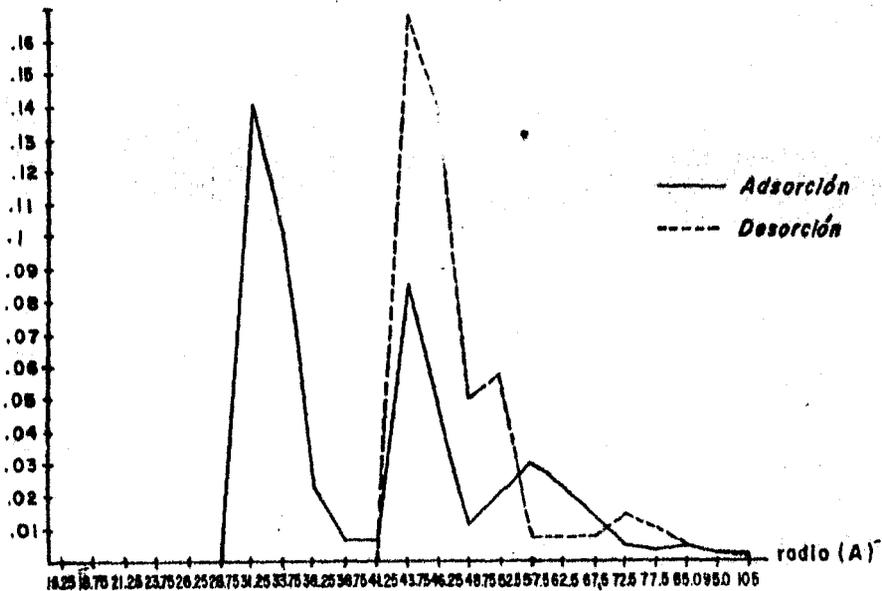
Volumen de Poro  
(CC/g.)

Boehmita en Aire 600° C.



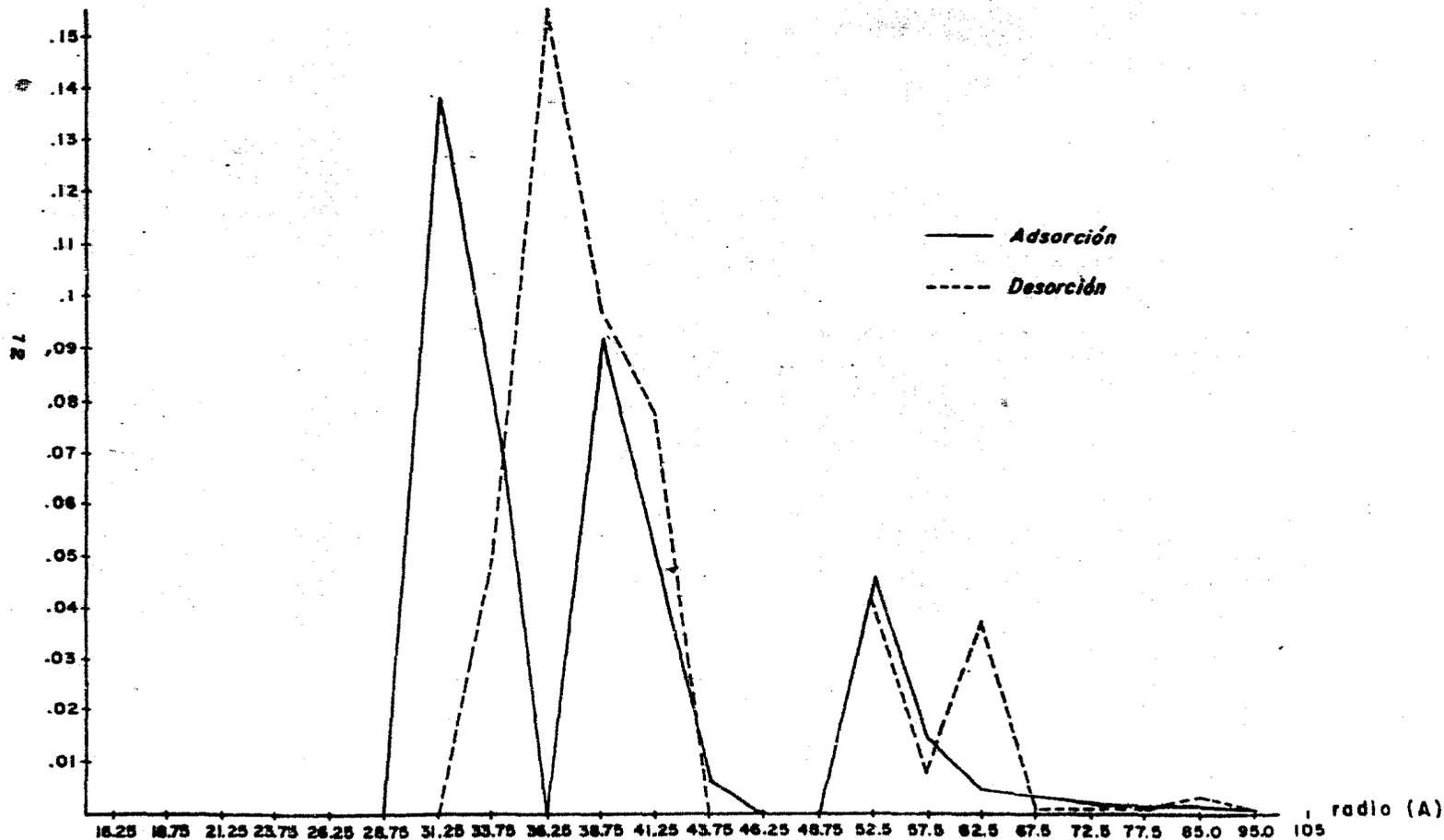
Volumen de Poro  
(CC/g.)

Boehmita en Aire 700° C.



# Alumina Comercial - S E

Volumen de Poros  
(CC/g.)



La muestra tratada a 450 C presenta cambios notables en la forma de sus distribuciones con respecto a las de menor temperatura de tratamiento. En adsorción se observan cuatro picos cuyos máximos están en 26.25 A, 33.75 A, 41.25 A y 52.5 A en estos el volumen de poro decrece conforme aumenta el radio, se observa un corrimiento en el inicio de la distribución hasta un radio de 23.75 A.

En desorción se presentan solo dos picos cuyos máximos están en los radios 36.25 A y 57.5 A, en el primero se encuentra contenido aproximadamente el 90 % del volumen total de poro. La distribución sigue corriéndose a radios mayores, ésta inicia en 31.25 A.

Si se supone que la distribución la origina una sola forma de poro en la muestra, como se esquematiza en la figura 5.3

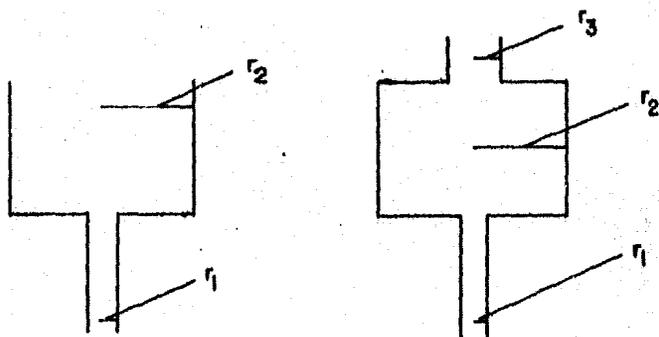


Figura 5.3

Esquemas del tipo de poro que pueden generar las distribuciones de las muestras tratadas entre 450 y 700 C.

donde  $r_3$  y  $r_2$  tienen dimensiones muy parecidas. Este tipo de poro se llena primero el radio  $r_1$  y después se llenan completamente cuando se alcanza la presión correspondiente al radio  $r_2$ . La suposición de que  $r_2$  y  $r_3$  son muy parecidos se corrobora en la distribución ya que en ésta los picos que presentan en desorción también aparecieron en adsorción.

Para las muestras tratadas a 500, 600 y 700 C puede aplicarse la misma forma de poro solo que los radios,  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  reducen el intervalo de variación en sus dimensiones y son muy cercanas entre sí.

La distribución de diámetro de poro de la alúmina comercial es similar a la de la muestra tratada a 450 C salvo que en la alúmina los picos que corresponden a los

radios  $r_1$  y  $r_2$  en adsorción están muy cercanos entre sí y el pico en desorción cuyo radio corresponde a  $r_3$  ( ver figura 5.3 ) esta en medio de estos lo que implica.

$$r_1 \approx r_2 \approx r_3$$

que se puede interpretar como un poro cilíndrico.

El pico que aparece a 52.5 Å es casi el mismo en adsorción y desorción, lo que corrobora la idea que esta muestra posee poros de forma cilíndrica.

#### 5.4 TERMOGRAVIMETRIA.

El análisis termogravimétrico ( TGA ) es uno de los métodos pertenecientes a una técnica más general conocida con el nombre de análisis térmico el que permite la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas y/o químicas de un material como función de la temperatura.

El TGA consiste en medir la variación de masa en función de la temperatura de tratamiento.

La figura 5.4 corresponde al termograma de la muestra empleada, en ella se observan dos líneas, la superior ( línea I ) proporciona la variación porcentual en peso en función de la temperatura de tratamiento; la inferior ( línea II ) da información de la variación de peso con respecto a la variación de la temperatura (  $dP/ dT$  ).

La muestra empleada en este análisis fue la boehmita a 100 C y el intervalo de temperatura de tratamiento fue [ 30 C a 1100 C ] con un flujo constante de nitrógeno de 25 ml/ min.

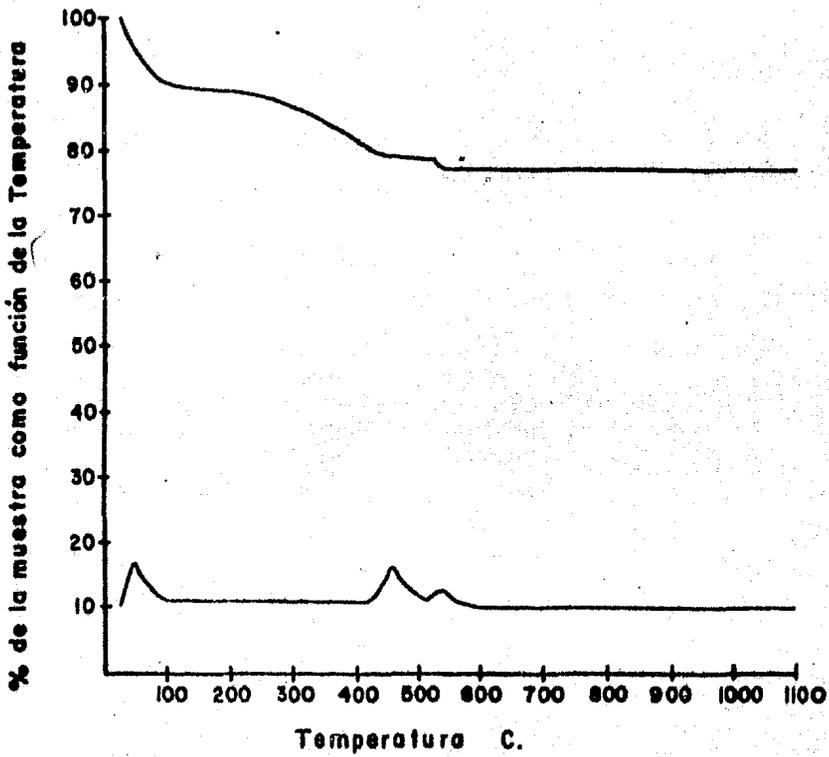
La línea II ( la derivada ) presenta tres picos, el primero, situado entre [ 30 C y 90C ] corresponde en la línea I a una pérdida del 10 % en el peso total.

En el intervalo [ 90 C - 430 C ] la velocidad de pérdida es uniforme ( línea II ) y ésta corresponde al 11 % del peso total ( línea I ).

El segundo pico [ 430 C - 520 C ] en la línea II presenta un cambio en la velocidad de pérdida de peso, sin embargo en la línea I no se detecta pérdida en el peso en este

intervalo de temperatura.

Termógrama de la Boehmita en aire 100 °c.



El segundo pico [ 430 C - 520 C ] en la línea II presenta un cambio en la velocidad de pérdida de peso lo que corresponde como se observa en la línea I a una zona de estabilidad térmica, esto es, se mantienen constantes sus propiedades al aumentar la temperatura en este caso el peso no varía.

El tercer pico [ 520 C - 590 C ] de la línea II corresponde en la línea I a una variación del 3 % del peso total.

Entre [ 590 C - 1100 C ] este intervalo se considera de estabilidad térmica.

### 5.5 RAYOS X.

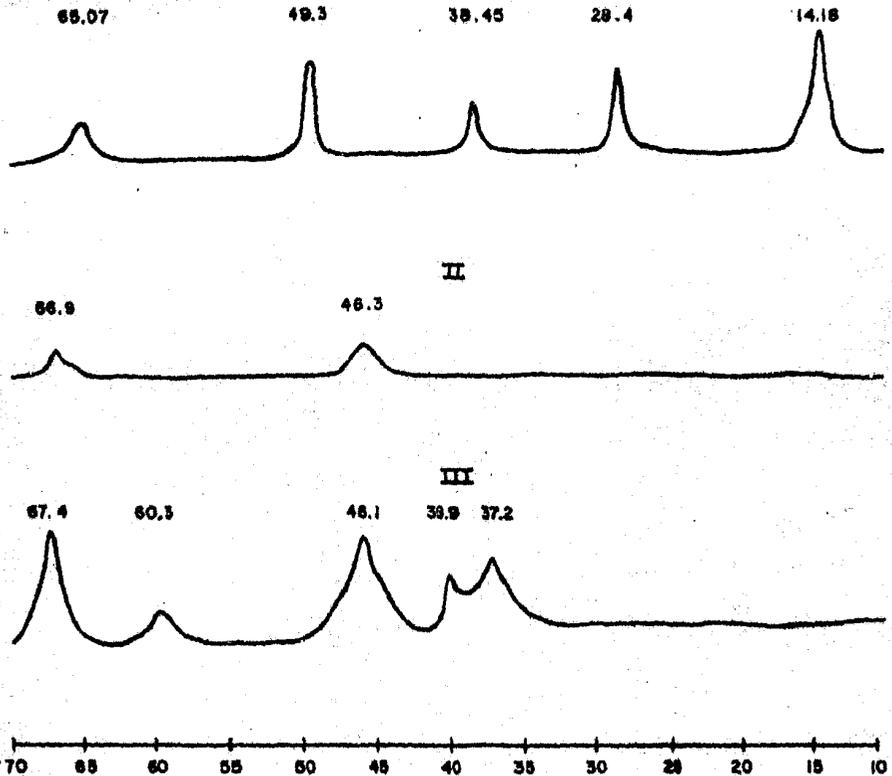
En base a los cambios detectados en la forma de las isotermas, de las DDP y en el termograma se realizaron los estudios de rayos X.

En la figura 5.5 se presentan los difractogramas de las siguientes muestras :

El difractograma I corresponde a la boehmita tratada a 300 C, los picos de esta muestra corresponden de acuerdo al manual Powder Diffraction File Search a una boehmita, la anchura de sus picos evidencian el carácter microcristalino de la muestra.

El difractograma II corresponde a la boehmita tratada a 450 C el número de picos es insuficiente para caracterizar la muestra.

El difractograma III es el de la boehmita tratada a 700 C, de acuerdo a la posición de su picos y al historial de su preparación éste corresponde a una alúmina- $\gamma$ .



Patrones de Difracción de rayos X de las muestras

- I Boehmita en aire 300° C.
- II Boehmita en aire 450° C.
- III Boehmita en aire 700° C.

## CAPITULO 6

### DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

#### 6.1 DISCUSION DE RESULTADOS .

En la tabla 6.1 se presentan las propiedades estructurales que se obtuvieron por medio de la isoterma de adsorción así como de la DDP.

En la columna II se presenta el área específica de cada muestra medida utilizando el método BET (sección 2.3). En la figura 6.1 se presenta la gráfica de la superficie específica como función de la temperatura de tratamiento.

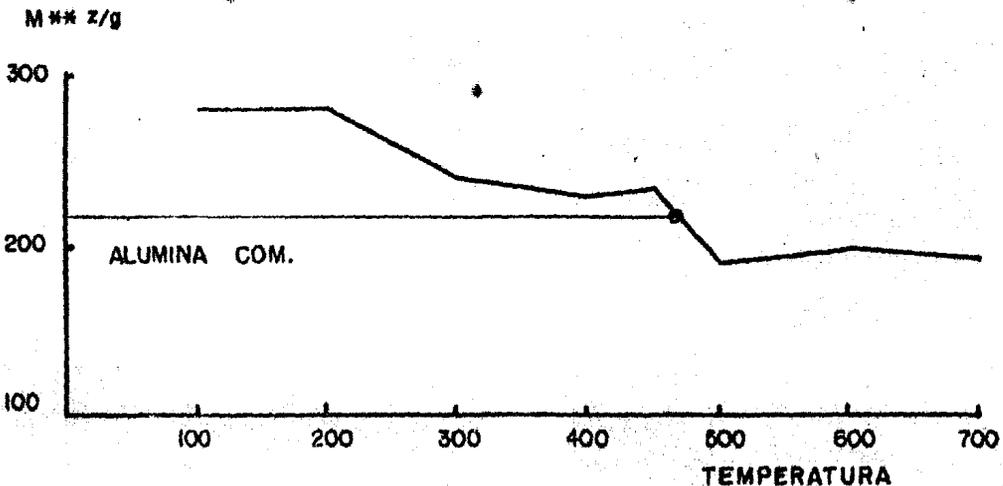


Figura 6.1

Se observan dos cambios pronunciados de área entre los intervalos de temperatura [200 C-300 C] y [450 C-500 C].

El área específica de la alúmina comercial está comprendida entre los valores de las muestras [450 C-500 C].

I	II AREA BET MM <sup>2</sup> /g	III ( $\frac{P}{P_0}$ )HISTE	IV ( $E_1 - E_L$ ) Col/mol	V V total * CC/g	VI V ** CC/g	VII V† desat. CC/g	VIII V† edat. CC/g	IX V micro CC/g	X V *** CC/g	XI V macro CC/g
BOEHMITA - 100°C	284.56	0.3666	735.1	0.3745	0.3367	0.3224	0.3098	0.1493	0.1566	0.0368
BOEHMITA - 200°C	263.02	0.3533	690.8	0.4233	0.3499	0.3389	0.3207	0.1490	0.1546	0.0718
BOEHMITA - 300°C	243.14	0.3866	735.5	0.3522	0.2936	0.2862	0.2710	0.1227	0.1325	0.0557
BOEHMITA - 400°C	231.32	0.3633	624.0	0.3901	0.3233	0.3064	0.2906	0.1276	0.1274	0.0756
BOEHMITA - 450°C	233.75	0.5500	693.6	0.5410	0.4746	0.4454	0.4056	0.1226	0.1708	0.0664
BOEHMITA - 500°C	189.74	0.6333	708.6	0.5414	0.4745	0.4506	0.3882	0.1042	0.1667	0.0662
BOEHMITA - 600°C	197.84	0.6333	683.0	0.5980	0.5485	0.4678	0.4407	0.0917	0.1620	0.0569
BOEHMITA - 700°C	189.35	0.6400	666.3	0.5577	0.4903	0.4659	0.4070	0.0955	0.1589	0.0665
Al - COM -	219.14	0.5100	696.8	0.5725	0.5113	0.4665	0.4245	0.1147	0.1436	0.0583

TABLA 6.I

\* VOLUMEN TOTAL CALCULADO HASTA LA SATURACION

\*\* VOLUMEN CON EL CUAL SE CALCULA LA DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO A UNA ( $P/P_0$ ) = 0.99

\*\*\* VOLUMEN HASTA EL PUNTO DE CERRADURA DEL RIZO DE HISTERESIS

† ESTOS VOLUMENES SE CALCULARON AL AJUSTAR EL AREA ACUMULADA DE CADA MUESTRA CON SU AREA B.E.T. (APENDICE # 4)

En la columna III están reportadas las presiones del punto de cerradura del rizo de histéresis, los cambios aparecen entre las temperaturas de tratamiento de 450 C el primero y el segundo en 500 C estos valores se grafican en la figura 6.2.

El valor de este punto para la muestra prueba es muy cercano al de la muestra tratada a 450 C.

En la columna IV se da la diferencia entre las energías de adsorción  $E_1$  y la energía de condensación del adsorbato  $E_2$  que se obtienen por medio del método BET ( ecuación 2.16 ). Estos valores no varían notablemente entre sí lo cual esta de acuerdo con que el fenómeno que se presenta es el mismo en todas las muestras.

En la figura 6.3 se presenta la gráfica del volumen total adsorbido hasta la saturación (columna V) línea I.

El que se obtiene al convertir el volumen de gas adsorbido a volumen líquido ( ecuación 2.42).

En esta gráfica se distinguen dos tipos de comportamiento

a) El comprendido entre las temperaturas de 100 C -400 C.

b) El comprendido entre las temperaturas de 450 C -700 C.

Este volumen para la muestra prueba, queda comprendido entre las temperaturas [500 C-600 C].

A su vez en esta figura se presentan los valores del volumen utilizado para calcular la DDP columna VI de la tabla 6.1 y ésta se representa por la línea II.

Las líneas III y IV de la misma gráfica son los volúmenes totales acumulados de desorción y adsorción (columnas VII y VIII) respectivamente y que se obtienen al ajustar el área total acumulada que es obtenida por la ecuación 2.40 con el área BET.

Estas últimas líneas II, III y IV presentan el mismo comportamiento que la línea I.

El círculo que aparece en cada línea es el valor obtenido para la muestra prueba en el proceso correspondiente.

A continuación en la tabla 6.2 se presentan los errores porcentuales del volumen total acumulado para cada rama, con respecto al volumen utilizado para calcular la DDP

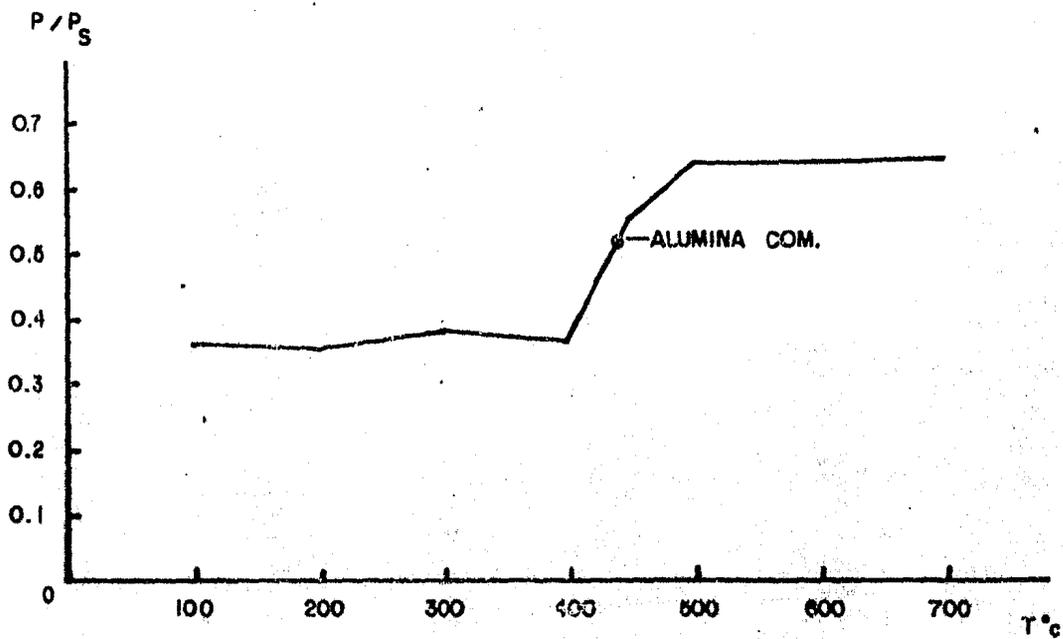


Figure 6.2

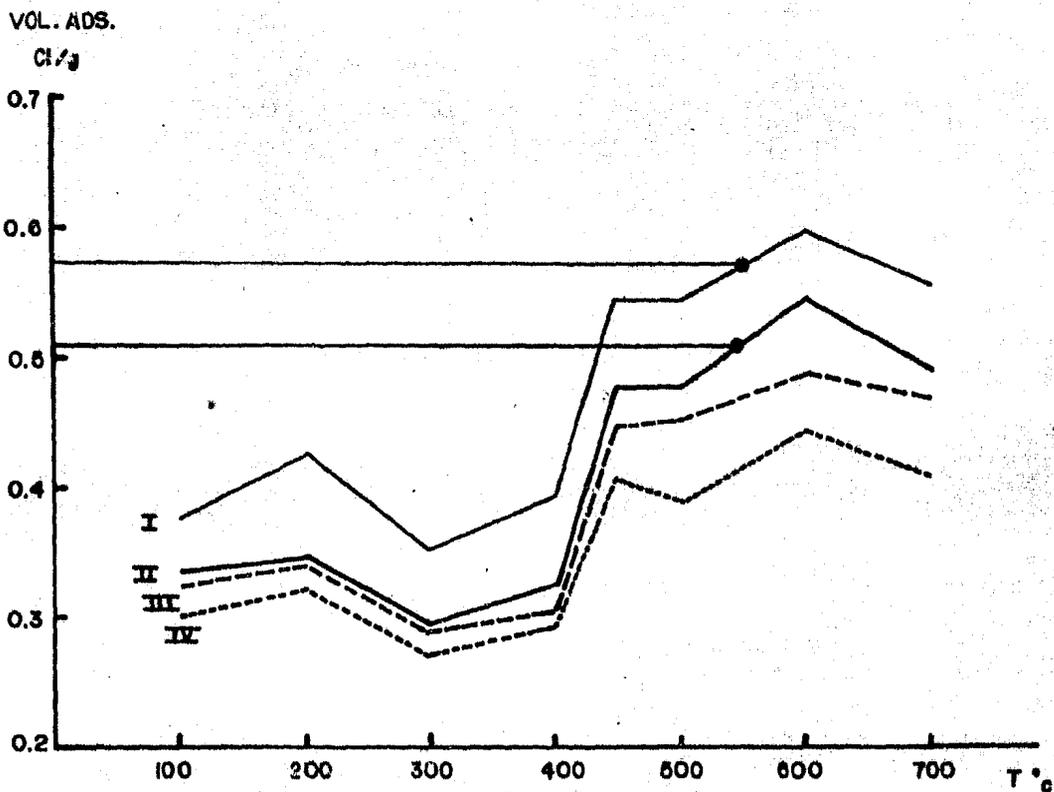


Figure 6.3

• TABLA 6.2

Muestra	error % Vacum (Des)	error % Vacum (Ads)
Boehmita en aire 100 C	4.24	7.9
Boehmita en aire 200 C	3.14	8.3
Boehmita en aire 300 C	2.52	7.6
Boehmita en aire 400 C	5.22	10.11
Boehmita en aire 450 C	6.15	14.53
Boehmita en aire 500 C	4.99	18.18
Boehmita en aire 600 C	10.76	18.46
Boehmita en aire 700 C	4.97	16.98
Alúmina comercial	8.76	16.97

### VOLUMEN DE MICROPOROS .

Las columnas IX y X de la tabla 6.1 proporcionan los volúmenes de microporos (volumen adsorbido hasta el punto 0.35 en presión relativa) y el volumen adsorbido hasta el punto de cerradura del rizo de histéresis respectivamente los que se grafican en la figura 6.4

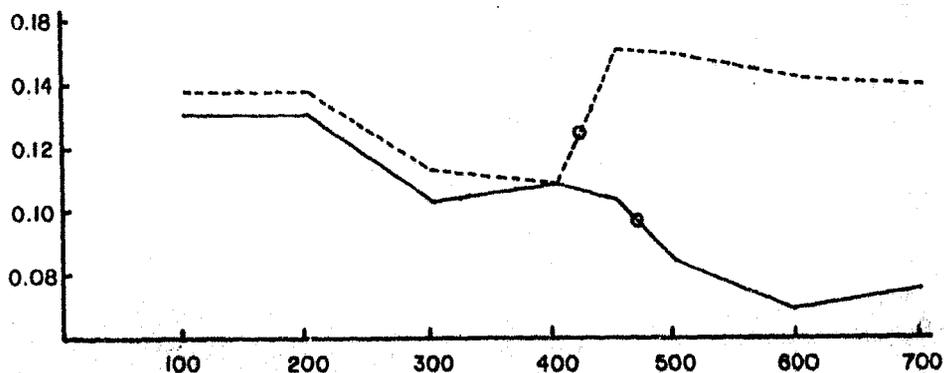


Figura 6.4

La línea I representa el volumen de los microporos y la línea II el volumen adsorbido hasta el punto de cerradura del rizo de histéresis. Tienen un comportamiento similar en el intervalo [ 100 C- 400 C], estas líneas evidencian una reducción en sus valores, conforme aumenta la temperatura; hay un cambio pronunciado entre los 200 C y 300 C el cual se

observó en sus distribuciones (ver sección 5.3 ). En el intervalo 400 C - 450 C hay un cambio notable; mientras que el volumen de microporos conserva el mismo comportamiento, el otro volumen aumenta considerablemente.

Arriba de 450 C ambos volúmenes se reducen conforme se incrementa la temperatura, aunque esta reducción es más notable para los microporos.

Para la alúmina de prueba, estas propiedades medidas quedan esquematizadas por círculos en cada una de las líneas y están comprendidas entre los 400 C y los 500 C.

## 6.2 CONCLUSIONES.

Por medio de la forma de las isoterma, de la DDP, del punto de cerradura del rizo de histéresis y el volumen de microporos, se pudo comprobar el cambio de estructura porosa en la boehmita al ser sometida a diferentes tratamientos térmicos, este cambio se puede establecer entre los 450 C y 500 C, esto se corroboró por las técnicas de termogravimetría y difracción de rayos X que en este trabajo se emplearon como técnicas auxiliares.

Se observó así mismo que este cambio en la estructura porosa coincidió con un cambio en la fase cristalina.

Se encontró una gran similitud en las propiedades estructurales medidas de la alúmina comercial (testigo) y la boehmita tratada a 450 C.

El corrimiento del punto de cerradura del rizo de histéresis así como el corrimiento de la distribución de diámetro de poro explican la reducción del volumen de microporos, asimismo esta reducción explica el decremento en el área específica, esto último puede comprobarse fácilmente si se piensa en un rollo de repuestos de bolígrafo en el que el radio interno del repuesto sería el radio del microporo, en conjunto estos repuestos contienen una mayor área que la de todo el cilindro formado por la agrupación de éstos, sin embargo, el volumen del conjunto es mayor que el volumen de todos los microporos y esto se debe a que las paredes de los microporos ocupan un volumen determinado ver figura 6.4

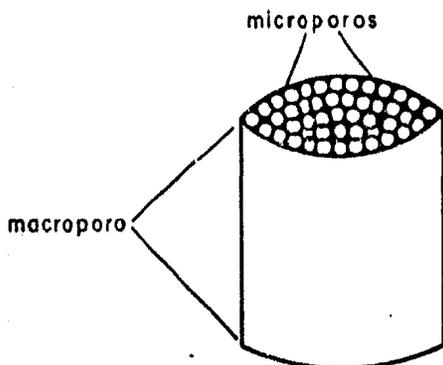


Figura 6.64

Sistema de poros que explica como al aumentar el volumen de poro se reduce el área específica,

a) microporos "mayor área menor volumen"

b) mesoporos ( macroporos ) " menor área mayor volumen".

El modelo de poros cilíndricos, es adecuado utilizarlo para isotermas del tipo IV de la clasificación de BDDT, además de acuerdo a los resultados obtenidos al ajustar el área acumulada con el área BET se puede decir que en general los poros contenidos en todas las muestras pueden representarse por un modelo cilíndrico.

Para el cálculo de la DDP el programa utilizado proporciona mejores resultados en la rama de desorción para todas las muestras. En general puede decirse que cuando se tienen isotermas del grupo IV puede emplearse indistintamente el modelo de poros cilíndricos en adsorción o desorción dando buenos resultados.

La fisisorción proporciona un método adecuado para detectar cambios de estructura porosa, además en algunos casos puede utilizarse como un método complementario para detectar cambios de fase cristalina. Por medio de este método se pueden observar cambios graduales de muestra a muestra que por medio de termogravimetría y rayos X no se observan.

Finalmente y de acuerdo con la DDP se determinó una cota mínima para la validez de la ecuación de Kelvin, ésta se encontro a una presión relativa cercana a 0.35 lo que proporciona un radio de 10 Å.

## R E F E R E N C I A S

### CAPITULO # 1

1. - Information Bulletin # 39 IUPAC part II august 1974.
2. - J.E. Lennard-Jones Trans. Faraday Soc 28, 333, 1932.
3. - J.E. Lennard-Jones Trans. Faraday Soc 24, 92, 1928.
4. - F. London Z physik 63, 245, 1930 y  
Z, Physik Chem 11, 222, 1930.
5. - Applied Statistical Mechanics, Thomas m. Reed and Keith E. Gubbins McGraw Hill 1973 pag 97 y siguientes .
6. - S. Brunauer L.S. Deming W.S. Deming y E. Teller J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723, 1940.
7. - P.H. Emmett y S.J. Brunauer J. Amer. Chem Soc. 59, 1553, 1937.
8. - T.L. Hill J. Chem. Phys. 17, 520, 1949.
9. - D.H. Everett Trans Faraday Soc. 46, 453, 1950.
10. - T.L. Hill J. Chem. Phys. 4, 211, 1952.

### CAPITULO # 2

1. - S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller J. Amer. Chem Soc. 60, 309, 1938.
2. - I. Langmuir J. Amer. Chem. Soc. 38, 2267, 1916 y  
40, 1361, 1918.
3. - Fundamentos de fisicoquímica Maron y Prutton Limusa 1973  
página 830 y siguientes.
4. - B.F. Roberts Journal of Colloid and Interfase Science 23, 266,  
1967.
5. - A. Wheeler Presentation at Catalysis Simposia Gibson Island  
A.A.A.S. Confernces junio 1945 y junio 1946.
6. - C.G. Shull, P. B. Elkin y L.C. Roess J. Amer. Chem. Soc. 70, 1405  
1948.
7. - B.C. Lippens, B.G. Linsen y J.H. de Boer Journal of Catalysis  
3, 32, 1964.
8. - B.C. Lippens, J.H. de Boer y T. Osinga Journal of Catalysis  
4, 643, 1965.
9. - M.M. Dubinin 20 Th Congress of I. U. Pure and Appl. Chem. 10,  
309, 1966.

### CAPITULO # 3

1. - J.H. de Boer "The Shapes of capillares" in D.H. Everet y  
F.S. Stone "The Stucture and Properties of Porous Materials"  
Butterworth London 1958.

CAPITULO # 4

1. - CRC Handbook of Chemistry and Physics 59th Edition 1978-1979  
CRC Press.
2. - B. C. Lippens Thesis Doctoral, Technological University of  
Delft 1981.
3. - C. Kittel Introduction Solid State Physics paginas 474-476  
5th Edition J. Wiley and Sons Inc.
4. - E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr. 110, 197, 1958.

CAPITULO # 5

1. - Referencia # 9 del capítulo 2
2. - O. Kadlec y M. M. Dubinin Journal of Colloid Interface Science  
31, 4, 1959.

# A P E N D I C E 1

## L A E N T R O P I A

Si se considera para un ciclo arbitrario la desigualdad

$$\oint dQ / T \leq 0 \quad 1$$

en donde la igualdad funciona para un ciclo reversible y  $dQ/T$  se identifica con la diferencial de la función de estado entropía. Si asimismo se considera la siguiente desigualdad

$$S(B) = \int_0^B dQ / T \quad 2$$

siendo 0 un estado de equilibrio llamado estado de referencia es posible mostrar que:

$$S(C) - S(B) = \int_B^C dQ / T \quad 3$$

ya que de la definición (2) se tiene:

$$S(C) = \int_0^C dQ / T \quad 4$$

y de (3) se tiene:

$$\begin{aligned} \int_B^C dQ / T &= \int_B^0 dQ / T + \int_0^C dQ / T = \int_0^B dQ / T + \int_0^C dQ / T \\ \int_B^C dQ / T &= S(C) - S(B) \end{aligned}$$

Para un proceso en general formado por una parte reversible y otra irreversible se tiene:

$$0 \geq \int_B^C dQ / T = \int_B^C dQ / T + \int_C^B dQ / T \quad 5$$

donde I y R denotan los procesos irreversible y reversible respectivamente, de (3) se tiene:

$$\int_c^B \frac{dQ}{T} = [S(C) - S(B)] \quad 6$$

por lo tanto substituyendo (6) en (5) se tiene:

$$\int_B^c \frac{dQ}{T} < [S(C) - S(B)] \quad 7$$

si el sistema se encuentra aislado entonces  $dQ = 0$ .

$0 \leq S(C) - S(B)$  o análogamente  $S(B) \geq S(C)$  de donde se puede inferir que la entropía de un sistema aislado siempre aumenta, en caso de que la transformación sea reversible, la entropía puede permanecer constante.

Cuando un sistema aislado se encuentra, en el estado de mínima entropía, no puede sufrir otra transformación ya que cualquier transformación producirá un decremento en la entropía. Así, se tiene que el estado de máxima entropía es el estado más estable para un sistema aislado.

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-100 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.1744 g

PRESION DE SATURACION : 598.48 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9849	215.06
0.9841	214.98
0.9776	214.64
0.9710	214.26
0.9645	213.87
0.9580	213.54
0.9396	212.83
0.9249	212.18
0.9041	211.17
0.8784	209.12
0.8474	204.97
0.8070	197.15
0.7615	185.23
0.7038	168.16
0.6309	148.29
0.5489	129.68
0.4569	113.32
0.3618	99.30
0.2089	80.12
0.1463	73.32
0.0756	64.93

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

1.0016	240.38
0.9853	216.71
0.9759	216.43
0.9678	216.18
0.9596	215.83
0.9572	215.38
0.9486	215.79
0.9335	215.59
0.9180	215.25
0.8956	215.00
0.8707	214.64
0.8430	214.08
0.8038	213.27
0.7659	211.76
0.7015	207.35
0.6325	200.62
0.5523	180.31
0.4547	132.55
0.3499	97.18
0.2006	78.62
0.1393	71.60
0.0798	64.25

## A P E N D I C E 2

### DATOS EXPERIMENTALES

La exactitud en las medidas de presión es del 0.002 % en medidas de 0 a 800 mmHg.

La precisión en las medidas de peso es del 0.0001 g.

La desviación estandar estimada entre medidas realizadas, con el mismo equipo sobre la misma muestra no excedió del 2%.

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-200 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.0863 G

PRESION DE SATURACION : 600.86 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9848	223.24
0.9856	223.21
0.9788	222.84
0.9720	222.46
0.9652	222.07
0.9584	221.69
0.9401	220.95
0.9253	220.29
0.9053	219.57
0.8801	217.27
0.8530	213.22
0.8098	203.94
0.7639	190.77
0.7063	170.47
0.6382	150.68
0.5612	131.62
0.4662	114.06
0.3779	100.69
0.2103	79.43
0.1526	72.70
0.0797	63.40

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9992	271.73
0.9848	225.64
0.9768	224.91
0.9684	224.58
0.9596	224.65
0.9512	224.31
0.9584	224.29
0.9304	223.83
0.9184	223.77
0.8956	223.21
0.8704	222.88
0.8424	222.47
0.8020	222.09
0.7636	219.61
0.7008	214.74
0.6288	206.91
0.5545	178.29
0.4564	129.12
0.3510	97.30
0.2026	78.51
0.1357	70.36
0.0830	63.69

DOEHMITA TRATADA EN AIRE-300 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.0926 G

PRESION DE SATURACION : 590.64 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION		ISOTERMA DE DESORCION	
P/PS	VOL. ADSORBIDO [CC/G CNPT]	P/PS	VOL. DESORBIDO [CC/G CNPT]
		0.9969	226.08
0.9854	187.22	0.9899	190.28
0.9846	187.43	0.9764	188.81
0.9780	187.10	0.9682	188.53
0.9719	186.39	0.9601	188.25
0.9649	186.44	0.9516	188.34
0.9584	186.11	0.9586	188.30
0.9399	185.80	0.9303	188.01
0.9257	185.15	0.9187	187.81
0.9056	184.38	0.8950	187.78
0.8806	182.64	0.8703	187.29
0.8536	179.90	0.8424	187.03
0.8112	172.07	0.8040	186.05
0.7662	161.45	0.7661	184.62
0.7081	145.27	0.6991	180.34
0.6402	128.47	0.6278	173.83
0.5629	112.76	0.5508	152.42
0.4670	97.77	0.4546	109.63
0.3806	86.56	0.3495	80.18
0.2114	68.98	0.1983	63.88
0.1538	63.45	0.1351	57.65
0.0817	56.20	0.0821	51.92

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-400 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.0931 G

PRESION DE SATURACION : 601.83 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9890	205.99
0.9820	205.54
0.9796	205.27
0.9727	205.00
0.9653	205.08
0.9588	204.43
0.9397	203.90
0.9258	203.06
0.9054	202.36
0.8793	200.10
0.8549	196.20
0.8086	186.08
0.7602	171.09
0.7044	151.69
0.6372	131.30
0.5623	113.08
0.4657	95.86
0.3771	82.59
0.2105	61.89
0.1540	55.80
0.0781	47.77

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

1.0120	256.81
0.9886	208.28
0.9767	207.48
0.9681	207.64
0.9599	207.05
0.9567	207.09
0.9488	207.29
0.9328	206.99
0.9177	206.92
0.8951	206.55
0.8705	206.23
0.8462	205.93
0.8061	204.95
0.7586	202.45
0.7021	197.85
0.6305	188.05
0.5542	149.81
0.4561	105.70
0.3505	78.56
0.2029	60.40
0.1350	52.98
0.0828	47.39

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-450 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.1110 G

PRESION DE SATURACION : 591.94 mmHg

## ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9847	303.91
0.9847	304.06
0.9781	303.34
0.9707	303.30
0.9641	302.57
0.9571	302.15
0.9406	301.03
0.9249	300.49
0.9027	298.90
0.8738	294.06
0.8462	285.03
0.8091	261.85
0.7569	214.51
0.7014	169.79
0.6293	132.56
0.5558	110.79
0.4644	93.42
0.3770	82.09
0.2101	65.65
0.1516	59.96
0.0805	52.61

## ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9980	347.27
0.9851	305.50
0.9765	305.25
0.9682	304.70
0.9596	304.38
0.9583	303.75
0.9513	304.17
0.9303	303.59
0.9187	302.99
0.8948	302.76
0.8704	302.29
0.8423	301.61
0.8031	299.26
0.7594	293.40
0.7059	272.04
0.6370	164.83
0.5542	114.87
0.4508	92.61
0.3465	79.26
0.1945	64.39
0.1369	58.79
0.0843	53.07

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-500 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.1132 G

PRESION DE SATURACION : 595.97 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9913	304.98
0.9843	306.79
0.9773	306.59
0.9707	306.08
0.9642	305.55
0.9576	305.03
0.9419	304.22
0.9252	302.48
0.9025	301.48
0.8771	297.26
0.8433	285.06
0.8047	242.19
0.7571	176.88
0.7011	134.05
0.6351	108.70
0.5604	91.82
0.4687	78.51
0.3819	66.66
0.2113	53.54
0.1537	49.13
0.0803	43.06

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

1.0045	347.52
0.9837	304.82
0.9763	304.67
0.9674	304.62
0.9631	304.48
0.9407	302.66
0.9497	302.51
0.9345	302.39
0.9122	302.01
0.8962	302.61
0.8683	302.52
0.8424	302.71
0.8043	300.45
0.7661	293.12
0.6942	185.41
0.6433	121.61
0.5479	92.01
0.4505	77.59
0.3440	66.10
0.1943	52.96
0.1357	47.71
0.0841	42.49

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-600 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.1269 G

PRESION DE SATURACION : 596.94 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9877	345.67
0.9811	345.10
0.9807	344.97
0.9741	344.40
0.9668	343.81
0.9598	343.51
0.9396	342.21
0.9232	340.96
0.8991	337.37
0.8719	321.34
0.8474	295.23
0.8039	221.26
0.7579	159.13
0.7007	124.44
0.6352	104.42
0.5597	89.56
0.4692	77.70
0.3791	68.93
0.2103	55.46
0.1520	50.55
0.0805	44.24

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9996	384.34
0.9857	347.80
0.9763	347.55
0.9681	347.00
0.9595	346.72
0.9565	346.73
0.9491	346.43
0.9335	346.05
0.9175	345.52
0.8994	345.01
0.8703	344.01
0.8444	342.34
0.8129	335.33
0.7606	295.32
0.7098	156.58
0.6332	103.79
0.5484	84.18
0.4558	71.43
0.3448	59.79
0.1954	46.95
0.1368	41.81
0.0845	36.62

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-700 C

PESO DE LA MUESTRA : 0.1083 G

PRESION DE SATURACION : 593.16 mmHg

## ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9877	312.93
0.9852	312.75
0.9786	312.25
0.9721	311.76
0.9633	310.60
0.9604	311.35
0.9399	310.06
0.9247	308.81
0.8979	305.35
0.8749	295.73
0.8446	270.51
0.8039	212.43
0.7569	157.71
0.7008	123.44
0.6371	102.87
0.5654	88.12
0.4675	75.05
0.3821	66.52
0.2108	52.91
0.1545	48.17
0.0773	41.48

## ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

1.0000	357.99 €
0.9807	315.31
0.9745	314.92
0.9712	314.99
0.9630	314.66
0.9547	314.16
0.9518	314.13
0.9325	313.77
0.9210	313.60
0.8946	312.79
0.8708	312.00
0.8432	310.47
0.8102	302.45
0.7662	277.35
0.7117	160.95
0.6316	106.43
0.5527	86.93
0.4518	73.37
0.3438	62.80
0.1934	50.86
0.1360	46.16
0.0839	41.38

ALUMINA COMERCIAL-SE-C

PESO DE LA MUESTRA : 0.0957 G

PRESION DE SATURACION : 594.67 mmHg

ISOTERMA DE ADSORCION

P/PS VOL. ADSORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9938	326.97
0.9854	326.70
0.9812	326.20
0.9731	325.61
0.9670	324.63
0.9612	323.76
0.9424	323.61
0.9285	322.99
0.9073	321.36
0.8776	318.20
0.8286	286.08
0.7888	215.26
0.7535	170.76
0.7040	136.86
0.6412	115.50
0.5612	99.11
0.4707	86.87
0.3795	76.65
0.2105	61.62
0.1526	56.40
0.0786	47.18

ISOTERMA DE DESORCION

P/PS VOL. DESORBIDO  
[CC/G CNPT]

0.9988	367.48
0.9850	330.02
0.9761	328.81
0.9688	328.24
0.9641	328.11
0.9529	327.86
0.9509	327.31
0.9350	326.98
0.9170	326.78
0.8990	326.71
0.8696	326.43
0.8448	325.16
0.8028	323.89
0.7585	302.89
0.7044	243.87
0.6345	148.15
0.5517	107.18
0.4547	88.63
0.3479	74.78
0.1995	59.35
0.1370	53.55
0.0785	47.18

A P E N D I C E 3

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO  
 MODELO DE POROS CILINDRICOS 'CARLOS MARTINEZ'

X=P/PS PRESION RELATIVA

V=VOLUMEN DESORVIDO

VO=V EN X=0.9666 EN DESORCION

DIMENSION XA(20), VA(20), XIA(36), VIA(36), DIF(36), TA(36),  
 + VPA(36), SUMVA(36), SUMSA(36), SA(36), R(36), RDAD(36), REXP(36)  
 + DIMENSION XD(20), VD(20), XID(36), VID(36), TD(36), VPD(36),  
 + SUMVD(36), SUMSD(36), SD(36), RD(36), RMA(36), RMD(36)  
 CHARACTER\*30 NMUEST  
 COMMON /VM/VM

LECTURA DE DATOS  
 LEE EL NOMBRE DE LA MUESTRA Y LA ISOTERMA DE ADSORCION.

808 READ(5, 809, END=4000)NMUEST, VM  
 809 FORMAT(A30, F10.0)  
 DO 10 I=1, 19  
 READ(5, \*)XD(I), VD(I)  
 CONTINUE

10 GENERA 33 PRESIONES PARA LA INTERPOLACION DE DESORCION

DO 40 J=1, 33  
 READ(5, \*) RDAD(J)  
 CONTINUE  
 DO 12 I=1, 19  
 READ(5, \*)XA(I), VA(I)  
 CONTINUE

40 GENERA 33 PRESIONES PARA LA INTERPOLACION DE ADSORCION

DO 42 J=1, 33  
 READ(5, \*) RDAD(J)  
 CONTINUE

42 GENERA 33 VOLUMENES INTERPOLADOS EN DESORCION DE LOS  
 DATOS EXPERIMENTALES.

CALL CDDPD(XD, VD, XID, VID, -9.53, RMD, RD, VPD, SUMVD, SD, SUMSD, TD, DIF  
 +, RDAD, 1)

GENERA 33 VOLUMENES INTERPOLADOS EN ADSORCION DE LOS  
 DATOS EXPERIMENTALES.

CALL CDDPA(XA, VA, XIA, VIA, -4.765, RMA, R, VPA, SUMVA, SA, SUMSA, TA, DIF  
 +, RDAD)

GENERA 33 VOLUMENES INTERPOLADOS EN DESORCION

SE DETERMINA EL ESPESOR TA QUE ES IGUAL AL ESPESOR TD EN EL LIMITE  
 DE LA ECUACION DE KELVIN.

CALL CDDPD(XD, VD, XID, VID, -9.53, RMA, RD, VPD, SUMVD, SD, SUMSD, TA, DIF  
 +, RDAD, 2)

SE IMPRIMEN RESULTADOS

WRITE(6, 620)NMUEST  
 WRITE(8, \*)32  
 WRITE(6, 600)  
 DO 120 I=1, 32  
 WRITE(6, 615)RMA(I), VPD(I), SUMVD(I), SD(I), SUMSD(I), I  
 WRITE(6, 610)RMA(I), VPA(I), SUMVA(I), SA(I), SUMSA(I)

C  
C

SE IMPRIME EL ARCHIVO PARA GRAFICACION.

```

IF (VPA(I).LE.0.000001)THEN
WRITE(8,*)I,0
WRITE(8,*)I+1,0.
ELSE
WRITE(8,*)I,VPA(I)
WRITE(8,*)I+1,VPA(I)
END IF
IF (VPD(I).LE.0.000001)THEN
WRITE(8,*)I,0.
WRITE(8,*)I+1,0.
ELSE
WRITE(8,*)I,VPD(I)
WRITE(8,*)I+1,VPD(I)
END IF
CONTINUE
DO I=1,32
IF (VPD(I).LE.0.000001)THEN
WRITE(8,*)I,0.
WRITE(8,*)I+1,0.
ELSE
WRITE(8,*)I,VPD(I)
WRITE(8,*)I+1,VPD(I)
END IF
END DO

```

120

C  
C  
C

FORMATOS

```

620 + FORMAT(1H1,11(/),43X,A30,4(/),25X,'RAMA DE ADSORCION',29X,
600 + 'RAMA DE DESORCION')
+ FORMAT(1X,2(/),10X,'RM',9X,'VP',6X,'VPACUM',5X,'SP',5X,
+ 'SPACUM',5X,'RM',7X,'VP',6X,'VPACUM',6X,'SP',5X,'SPACUM'
+ ,2X,'GRUPO DE',/
+ ,10X,'A',9X,'CC/G',6X,'CC/G',4X,'M**2/G',3X,'M**2/G'
+ ,5X,'A',7X,'CC/G',6X,'CC/G',5X,'M**2/G',3X,'M**2/G',
+ 4X,'PORO',//)
610 FORMAT(1H+,8X,F6.2,2X,F8.6,2X,F8.6,2X,F7.3,2X,F7.3)
615 FORMAT(56X,F6.2,2X,F8.6,2X,F8.6,2X,F7.3,2X,F7.3,5X,12)
616 FORMAT(2X,/)
4000 GO TO 808
WRITE(6,*)'SALIDA DEL PROGRAMA'
CALL EXIT
END
SUBROUTINE INTER(X,XI,V,VI,NDAT)

```

C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C  
C

SUBROUTINA DE INTERPOLACION LINEAL PARA DETERMINAR LOS VOLUMENES PARA EL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO.

VARIABLE :

- X - PRESION RELATIVA EXPERIMENTAL
- XI - PRESION RELATIVA DE INTERPOLACION
- V - VOLUMEN ADSORBIDO EXPERIMENTAL
- VI - VOLUMEN ADSORBIDO INTERPOLADO
- NDAT - NUMERO DE DATOS

10

20

25

30

40

```

DIMENSION X(20),V(20),XI(36),VI(36)
DO 40 J=1,NDAT
DO 30 I=1,19
IF (XI(J).LE.X(I)) GO TO 20
X1=X(I-1)
X2=X(I)
X0=XI(J)
F1=V(I-1)
F2=V(I)
VI(J)=((X2-X0)*F1+(X0-X1)*F2)/(X2-X1)
GO TO 40
IF (XI(J).NE.X(I)) GO TO 25
VI(J)=V(I)
GO TO 40
IF (I.EQ.18)GO TO 10
CONTINUE
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE PRESIA(XA,VA,XIA,TA,RDAD,REXP)

```

C  
C  
C

SE CALCULAN LAS PRESIONES DE INTERPOLACION DE ADSORCION



```

C      CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO ADSORCION'
C      VO=VIA(1)
      DO 90 I=1, 31
        J=I+1
        DIF(I)=(VIA(I)-VIA(J))*0.001558
90     CONTINUE
        DIF(32)=(VIA(32)-VIA(34))*0.001558
        PRINT +, 'DIF(', 32, ')=' , DIF(32)
        VPA(1)=DIF(1)*((RM(1)/(RM(1)-TA(1))))**2)
        DO 100 I=2, 32
          TA(32)=6.2
          J1=I-1
          SUV=0
          DO 80 J=1, J1
            SUV=SUV+VPA(J)*(((RM(J)-TA(I))/RM(J))**2-(((RM(J)-TA(J1))
            & /RM(J))**2)
          CONTINUE
          VPA(I)=(DIF(I)-SUV)*(RM(I)/(RM(I)-TA(I)))*2
100    CONTINUE
          DO 101 I=1, 32
            SUMSA(I)=0.
            SUMVA(I)=0.
101    CONTINUE
            SUMVA(I)=VPA(I)
            SA(I)=2. E+04*VPA(I)/RM(I)
            DO 110 I=1, 32
              J=I-1
              SUMVA(I)=SUMVA(J)+VPA(I)
              SA(I)=2. E+04*VPA(I)/RM(I)
              SUMSA(I)=SUMSA(J)+SA(I)
110    CONTINUE
            RETURN
          END
          SUBROUTINE CDDPD(XD, VD, XID, VID, XC, RM, RD, VPD, SUMVD, SD, SUMSD, TD,
+ DIF, RDAD, iop)
          DIMENSION XD(20), VD(20), XID(36), VID(36), RM(36), RD(36), VPD(36),
+ SUMVD(36), SD(36), SUMSD(36), TD(36), DIF(36), RDAD(36)
          REAL LNXID
          CALL PRESID(XD, VD, XID, TD, RDAD, REXP, XLIM, TDLIM, iop)
          CALL INTER(XD, XID, VD, VID, 33)
          VO=VD(1)
          DO 60 I=1, 33
            LNXID=ALOG(XID(I))
            RD(I)=XC/LNXID +TD(I)
60     CONTINUE
            if(iop.eq.1)then
              DO 70 I=1, 32
                I1=I+1
                RM(I)=(RD(I)+RD(I1))/2.
70     CONTINUE
            end if
C
C      CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO DESORCION'
C      VO=VID(1)
      DO 90 I=1, 31
        J=I+1
        DIF(I)=(VID(I)-VID(J))*0.001558
90     CONTINUE
        DIF(32)=(VID(32)-VID(33))*0.001558
        VPD(1)=DIF(1)*((RM(1)/(RM(1)-TD(1))))**2)
        DO 100 I=2, 32
          J1=I-1
          SUV=0
          DO 80 J=1, J1
            SUV=SUV+VPD(J)*(((RM(J)-TD(I))/RM(J))**2-(((RM(J)-TD(J1))
            & )/RM(J))**2)
          CONTINUE
          VPD(I)=(DIF(I)-SUV)*(RM(I)/(RM(I)-TD(I)))*2
100    CONTINUE
          DO 101 I=1, 32
            SUMSD(I)=0.
            SUMVD(I)=0.
101    CONTINUE
            SUMVD(I)=VPD(I)
            SD(I)=2. E+04*VPD(I)/RM(I)
            DO 110 I=1, 32
              J=I-1
              SUMVD(I)=SUMVD(J)+VPD(I)
              SD(I)=2. E+04*VPD(I)/RM(I)
              SUMSD(I)=SUMSD(J)+SD(I)
110    CONTINUE

```

```

      RETURN
      END

```

A P E N D I C E 4

Listados del programa utilizado.

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-100 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
27	0.001269	0.001269	0.092	0.092	275.00	0.000483	0.000483	0.035	0.035	1
26	0.000867	0.002136	0.073	0.165	237.50	0.000753	0.001277	0.067	0.102	2
25	0.000388	0.002518	0.036	0.201	212.50	-0.000471	0.000805	-0.044	0.058	3
24	0.000387	0.002906	0.041	0.243	187.50	-0.000051	0.000754	-0.005	0.052	4
23	0.000546	0.003452	0.067	0.310	162.50	0.000235	0.000989	0.029	0.081	5
22	0.000269	0.003721	0.037	0.347	145.00	0.000203	0.001192	0.028	0.109	6
21	0.000290	0.004011	0.043	0.390	135.00	0.000238	0.001430	0.035	0.144	7
20	0.000323	0.004334	0.052	0.442	125.00	0.000239	0.001670	0.038	0.183	8
19	0.000313	0.004647	0.054	0.496	115.00	0.000174	0.001843	0.030	0.213	9
18	0.000392	0.005039	0.075	0.571	105.00	0.000216	0.002059	0.041	0.254	10
17	0.000502	0.005541	0.106	0.676	95.00	0.000343	0.002402	0.072	0.326	11
16	0.000745	0.006286	0.175	0.852	85.00	0.000478	0.002880	0.112	0.439	12
15	0.000480	0.006766	0.124	0.975	77.50	0.000414	0.003294	0.107	0.545	13
14	0.000599	0.007365	0.165	1.141	72.50	0.000493	0.003787	0.136	0.682	14
13	0.000758	0.008123	0.225	1.365	67.50	0.000587	0.004374	0.174	0.855	15
12	0.000947	0.009069	0.303	1.668	62.50	0.000736	0.005110	0.236	1.091	16
11	0.001728	0.010797	0.601	2.269	57.50	0.000923	0.006033	0.321	1.412	17
10	0.002495	0.013292	0.951	3.220	52.50	0.002247	0.008281	0.856	2.268	18
9	0.001580	0.014873	0.648	3.868	48.75	0.001398	0.009679	0.574	3.842	19
8	0.002920	0.017793	1.263	5.131	46.25	0.002260	0.011938	0.977	5.819	20
7	0.003622	0.021415	1.656	6.787	43.75	0.003217	0.015155	1.470	8.289	21
6	0.004375	0.025790	2.121	8.908	41.25	0.003840	0.018495	1.862	11.151	22
5	0.006243	0.032033	3.222	12.130	38.75	0.004132	0.023127	2.133	14.284	23
4	0.008370	0.040403	4.618	16.748	36.25	0.007157	0.030284	3.949	19.232	24
3	0.008490	0.048893	5.031	21.779	33.75	0.009758	0.040042	5.782	24.015	25
2	0.016018	0.064911	10.251	32.031	31.25	0.008600	0.048142	5.504	29.519	26
1	0.015337	0.080248	10.669	42.700	28.75	0.037280	0.085922	25.934	50.453	27
	0.025291	0.105539	19.269	61.969	26.25	-0.009057	0.076865	-16.901	43.552	28
	0.026082	0.131621	21.964	83.933	23.75	0.065530	0.142394	55.183	98.735	29
	0.037435	0.169057	35.233	119.166	21.25	0.101805	0.244200	95.817	194.552	30
	0.048038	0.217095	51.241	170.407	18.75	0.038734	0.282933	41.316	235.868	31
	0.138730	0.355825	170.745	341.152	16.25	0.039552	0.322485	48.679	284.546	32

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-200 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.001326	0.001326	0.096	0.096	275.00	-0.000092	-0.000092	-0.007	-0.007	1
237.50	0.000629	0.001955	0.053	0.149	237.50	0.000222	0.000129	0.019	0.012	2
212.50	0.000284	0.002238	0.027	0.176	212.50	0.000514	0.000743	0.058	0.070	3
187.50	0.000376	0.002614	0.040	0.216	187.50	0.000216	0.000959	0.023	0.093	4
162.50	0.000524	0.003139	0.065	0.281	162.50	0.000297	0.001256	0.037	0.129	5
145.00	0.000272	0.003411	0.038	0.318	145.00	0.000104	0.001360	0.014	0.144	6
135.00	0.000322	0.003733	0.048	0.366	135.00	0.000050	0.001410	0.007	0.151	7
129.00	0.000337	0.004070	0.054	0.420	129.00	0.000174	0.001584	0.028	0.179	8
115.00	0.000334	0.004403	0.058	0.478	115.00	0.000394	0.001978	0.069	0.247	9
105.00	0.000419	0.004823	0.080	0.538	105.00	0.000491	0.002469	0.093	0.341	10
95.00	0.000538	0.005360	0.113	0.671	95.00	0.000374	0.002842	0.079	0.420	11
85.00	0.000783	0.006144	0.184	0.855	85.00	0.000446	0.003289	0.103	0.525	12
77.50	0.000498	0.006642	0.128	0.984	77.50	0.000301	0.003590	0.078	0.602	13
72.50	0.000520	0.007161	0.143	1.127	72.50	0.000360	0.003950	0.099	0.702	14
67.50	0.000588	0.007749	0.174	1.301	67.50	0.000345	0.004296	0.102	0.804	15
62.50	0.000736	0.008485	0.236	1.537	62.50	0.000347	0.004643	0.111	0.913	16
57.50	0.002237	0.010722	0.778	2.315	57.50	0.000503	0.005146	0.175	1.090	17
52.50	0.002994	0.013716	1.140	3.453	52.50	0.003839	0.008985	1.463	2.553	18
48.75	0.002424	0.016139	0.994	4.450	48.75	0.002388	0.011373	0.980	3.532	19
46.25	0.003458	0.019597	1.495	5.945	46.25	0.002778	0.014151	1.201	4.734	20
43.75	0.004300	0.023898	1.966	7.911	43.75	0.003854	0.018003	1.762	6.496	21
41.25	0.005076	0.028973	2.461	10.372	41.25	0.004622	0.022627	2.241	8.736	22
38.75	0.007833	0.036806	4.043	14.413	38.75	0.004293	0.026920	2.216	10.952	23
36.25	0.010843	0.047649	5.982	20.397	36.25	0.009179	0.036099	5.064	16.016	24
33.75	0.010593	0.058242	6.277	26.674	33.75	0.011612	0.047710	6.881	22.897	25
31.25	0.018748	0.076990	11.999	38.673	31.25	0.005680	0.053390	3.635	26.532	26
28.75	0.015836	0.092826	11.016	49.689	28.75	0.058632	0.112042	40.801	67.333	27
26.25	0.030281	0.123107	23.071	72.760	26.25	-0.016688	0.093384	-12.714	54.619	28
23.75	0.032417	0.155524	27.299	100.059	23.75	0.085021	0.180374	71.596	126.219	29
21.25	0.041324	0.196848	38.893	138.952	21.25	0.100694	0.281069	94.771	220.986	30
18.75	0.051440	0.248288	54.870	193.822	18.75	0.053472	0.334541	57.037	278.023	31
16.25	0.127404	0.375692	156.805	350.626	16.25	0.004404	0.338943	5.421	283.444	32

BOEHMITA TRATADA EN AIRE-300 C

RAMA DE ADSORCION

RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SB M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SB M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE FURO
275.00	0.001110	0.001110	0.081	0.081	275.00	0.000397	0.000397	0.029	0.029	1
237.50	0.000744	0.001854	0.063	0.143	237.50	0.000033	0.000364	-0.003	0.026	2
212.50	0.000588	0.002441	0.055	0.199	212.50	0.000130	0.000494	0.012	0.038	3
187.50	0.000430	0.003072	0.047	0.266	187.50	0.000135	0.000629	0.014	0.053	4
162.50	0.000067	0.003004	-0.008	0.258	162.50	0.000186	0.000814	0.023	0.076	5
145.00	0.000114	0.003118	0.016	0.273	145.00	0.000119	0.000933	0.016	0.092	6
135.00	0.000288	0.003407	0.043	0.316	135.00	0.000182	0.001116	0.027	0.119	7
125.00	0.000251	0.003657	0.040	0.356	125.00	0.000128	0.001243	0.020	0.139	8
115.00	0.000140	0.003797	0.024	0.381	115.00	0.000020	0.001264	0.004	0.143	9
105.00	0.000176	0.003973	0.033	0.414	105.00	0.000026	0.001289	0.005	0.148	10
95.00	0.000225	0.004198	0.047	0.461	95.00	0.000404	0.001693	0.085	0.233	11
85.00	0.000740	0.004938	0.174	0.635	85.00	0.000638	0.002331	0.150	0.383	12
77.50	0.000505	0.005443	0.130	0.766	77.50	0.000192	0.002522	0.049	0.432	13
72.50	0.000528	0.005972	0.146	0.912	72.50	0.000230	0.002752	0.063	0.496	14
67.50	0.000602	0.006574	0.178	1.090	67.50	0.000502	0.003254	0.149	0.644	15
62.50	0.000753	0.007327	0.241	1.331	62.50	0.000918	0.004172	0.294	0.938	16
57.50	0.001675	0.009002	0.583	1.914	57.50	0.001177	0.005349	0.409	1.348	17
52.50	0.002244	0.011246	0.893	2.768	52.50	0.002181	0.007531	0.831	1.779	18
48.75	0.001674	0.012919	0.687	3.455	48.75	0.001360	0.008890	0.558	2.736	19
46.25	0.002298	0.015217	0.994	4.449	46.25	0.002270	0.011160	0.982	3.718	20
43.75	0.002843	0.018061	1.300	5.749	43.75	0.003095	0.014255	1.415	5.133	21
41.25	0.003862	0.021923	1.873	7.621	41.25	0.003704	0.017939	1.796	6.929	22
38.75	0.006644	0.028567	3.429	11.050	38.75	0.003176	0.021135	1.639	8.568	23
36.25	0.009044	0.037611	4.990	16.040	36.25	0.007463	0.028598	4.118	10.686	24
33.75	0.008940	0.046551	5.298	21.338	33.75	0.009413	0.038011	5.578	14.264	25
31.25	0.015176	0.061727	9.713	31.031	31.25	0.004130	0.042141	2.643	20.907	26
28.75	0.013396	0.075123	9.319	40.369	28.75	0.041479	0.083420	28.855	49.762	27
26.25	0.024241	0.099363	18.469	58.838	26.25	0.012176	0.071444	-9.277	40.484	28
23.75	0.025396	0.124759	21.386	80.204	23.75	0.061506	0.132990	51.795	90.279	29
21.25	0.034974	0.159333	32.540	112.764	21.25	0.091556	0.224905	86.170	178.449	30
18.75	0.043733	0.203065	46.648	159.412	18.75	0.038173	0.262678	40.718	219.167	31
16.25	0.106163	0.309228	130.663	290.075	16.25	0.023567	0.286245	29.005	248.172	32

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-400 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DEBORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.0001250	0.001250	0.091	0.091	275.00	0.000843	0.000843	0.061	0.061	1
237.50	0.000290	0.001540	0.024	0.115	237.50	-0.000033	0.000811	-0.003	0.059	2
210.50	0.000203	0.001743	0.019	0.134	212.50	-0.000260	0.000550	-0.024	0.034	3
187.50	0.000109	0.001852	0.012	0.146	187.50	0.000152	0.000703	0.016	0.050	4
167.50	0.000105	0.001746	0.013	0.133	162.50	0.000347	0.001049	0.043	0.053	5
145.00	0.000432	0.002179	0.060	0.193	145.00	0.000046	0.001075	0.006	0.099	6
135.00	0.000604	0.002783	0.089	0.282	135.00	0.000034	0.001149	0.008	0.107	7
125.00	0.000355	0.003138	0.057	0.339	125.00	0.000144	0.001273	0.023	0.130	8
115.00	0.000244	0.003382	0.042	0.382	115.00	0.000274	0.001568	0.048	0.178	9
105.00	0.000309	0.003691	0.059	0.440	105.00	0.000344	0.001912	0.066	0.244	10
95.00	0.000404	0.004095	0.085	0.525	95.00	0.000356	0.002268	0.075	0.319	11
85.00	0.001163	0.005258	0.274	0.799	85.00	0.000463	0.002732	0.109	0.428	12
77.50	0.000721	0.005979	0.186	0.985	77.50	0.000287	0.003018	0.074	0.502	13
72.50	0.000504	0.006483	0.139	1.124	72.50	0.000386	0.003404	0.106	0.508	14
67.50	0.000626	0.007109	0.153	1.310	67.50	0.000823	0.004227	0.244	0.852	15
62.50	0.001080	0.008189	0.346	1.655	62.50	0.001023	0.005249	0.327	1.179	16
57.50	0.002472	0.010661	0.860	3.222	57.50	0.002051	0.007300	0.713	1.892	17
52.50	0.003208	0.013868	1.222	3.737	52.50	0.003620	0.010920	1.279	3.272	18
48.75	0.003666	0.017535	1.504	3.241	48.75	0.001909	0.012859	0.783	4.055	19
46.25	0.004341	0.022075	1.963	7.204	46.25	0.004025	0.016854	1.741	5.795	20
43.75	0.004163	0.026238	1.903	9.108	43.75	0.004815	0.021669	2.201	7.996	21
41.25	0.007501	0.033739	3.637	12.744	41.25	0.003222	0.024891	1.562	9.558	22
38.75	0.010548	0.044287	5.444	18.188	38.75	0.010199	0.035090	5.264	14.822	23
36.25	0.013498	0.057785	7.447	25.635	36.25	0.013932	0.049042	7.698	22.520	24
33.75	0.014020	0.071805	8.308	33.944	33.75	-0.000299	0.048743	-0.177	32.343	25
31.25	0.022588	0.094393	14.456	48.400	31.25	0.026700	0.075443	17.088	39.431	26
28.75	0.018052	0.112445	12.598	60.958	28.75	0.087316	0.162760	60.742	100.173	27
26.25	0.034439	0.146884	26.240	87.197	26.25	-0.038365	0.124095	-29.230	70.943	28
23.75	0.031193	0.178077	39.368	113.465	23.75	0.110810	0.235905	93.313	164.256	29
21.25	0.041790	0.219867	55.332	152.797	21.25	0.080157	0.215342	75.442	239.698	30
18.75	0.052148	0.272015	85.625	208.421	18.75	0.047942	0.263304	51.138	290.836	31
16.25	0.086126	0.358141	106.001	314.423	16.25	-0.042401	0.320903	-52.186	238.650	32

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-450 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.002040	0.002040	0.148	0.148	275.00	0.000639	0.000639	0.046	0.046	1
237.50	0.000813	0.002853	0.069	0.217	237.50	0.000589	0.001228	0.049	0.095	2
212.50	0.000029	0.002883	0.003	0.220	212.50	0.000229	0.000999	0.021	0.074	3
187.50	0.000237	0.003120	0.025	0.245	187.50	0.000438	0.001433	0.047	0.121	4
162.50	0.001265	0.004386	0.156	0.401	162.50	0.000667	0.002100	0.082	0.203	5
145.00	0.000370	0.004756	0.051	0.452	145.00	0.000611	0.002711	0.084	0.287	6
135.00	0.000448	0.005204	0.066	0.518	135.00	0.000585	0.003295	0.087	0.374	7
125.00	0.000603	0.005807	0.097	0.613	125.00	0.000166	0.003462	0.027	0.400	8
115.00	0.000768	0.006574	0.133	0.748	115.00	0.000204	0.003665	0.035	0.436	9
105.00	0.001000	0.007574	0.190	0.939	105.00	0.000428	0.004093	0.081	0.517	10
95.00	0.000816	0.008391	0.172	1.110	95.00	0.000718	0.004811	0.151	0.669	11
85.00	0.001020	0.009410	0.240	1.350	85.00	0.001216	0.006027	0.286	0.953	12
77.50	0.001301	0.010711	0.336	1.686	77.50	0.000851	0.006878	0.220	1.174	13
72.50	0.001649	0.012360	0.455	2.141	72.50	0.002519	0.009397	0.695	1.869	14
67.50	0.002516	0.014877	0.746	2.887	67.50	0.003191	0.012588	0.946	2.815	15
62.50	0.006160	0.021036	1.971	4.858	62.50	0.006515	0.019103	2.085	4.900	16
57.50	0.008624	0.029661	3.000	7.857	57.50	0.012144	0.031247	4.224	9.123	17
52.50	0.020294	0.049955	7.731	15.589	52.50	0.028873	0.040122	11.000	20.123	18
48.75	0.013609	0.063564	5.583	21.172	48.75	0.028203	0.068325	11.570	31.694	19
46.25	0.012330	0.075894	5.332	26.504	46.25	0.056200	0.042124	-24.303	7.391	20
43.75	0.030338	0.106233	13.869	40.373	43.75	0.025370	0.057494	11.598	18.989	21
41.25	0.048869	0.155101	23.694	64.067	41.25	0.034680	0.082174	16.814	35.803	22
38.75	0.014266	0.140836	7.363	56.704	38.75	0.082841	0.175015	42.757	78.560	23
36.25	0.035301	0.176136	19.476	76.180	36.25	0.123961	0.298976	48.392	146.952	24
33.75	0.101844	0.277981	60.352	136.532	33.75	0.215529	0.514505	127.721	274.673	25
31.25	0.222411	0.295570	-14.343	122.189	31.25	0.081393	0.433112	-52.092	222.581	26
28.75	0.041713	0.297383	29.018	151.207	28.75	0.035268	0.468080	24.534	247.115	27
26.25	0.146541	0.443824	111.650	262.857	26.25	0.117260	0.585640	89.341	336.456	28
23.75	0.003774	0.447988	3.178	266.036	23.75	0.068833	0.651473	55.439	391.895	29
21.25	0.000578	0.448176	0.544	314.580	21.25	0.524475	0.524475	*****	272.367	30
18.75	0.076813	0.524989	81.934	348.514	18.75	0.051226	0.575701	54.641	327.008	31
16.25	0.035164	0.560183	43.278	391.792	16.25	0.121972	0.493729	*****	176.889	32

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-500 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.002229	0.002229	0.162	0.162	275.00	0.000859	0.000859	0.062	0.062	1
237.50	0.001197	0.003426	0.101	0.263	237.50	0.000795	0.001653	0.067	0.129	2
212.50	0.000518	0.003944	0.048	0.312	212.50	0.001043	0.002696	0.098	0.228	3
187.50	0.000719	0.004663	0.048	0.388	187.50	0.001982	0.004278	0.169	0.396	4
162.50	0.001054	0.005718	0.130	0.518	162.50	0.000352	0.004630	0.043	0.440	5
145.00	0.000566	0.006283	0.078	0.596	145.00	0.000230	0.004860	0.032	0.471	6
135.00	0.000573	0.006856	0.085	0.681	135.00	0.000283	0.005144	0.042	0.513	7
129.00	0.000561	0.007417	0.090	0.771	129.00	0.000045	0.005208	0.010	0.524	8
115.00	0.000727	0.008144	0.126	0.897	115.00	0.000067	0.005141	0.012	0.512	9
105.00	0.001379	0.009523	0.263	1.160	105.00	0.000651	0.004490	0.124	0.388	10
95.00	0.002634	0.012157	0.554	1.714	95.00	0.000779	0.003711	0.164	0.224	11
85.00	0.002476	0.014632	0.583	2.297	85.00	0.000503	0.003208	0.118	0.106	12
77.50	0.001102	0.015735	0.284	2.581	77.50	0.002759	0.003966	0.712	0.817	13
72.50	0.001847	0.017581	0.509	3.091	72.50	0.003565	0.005532	0.984	1.801	14
67.50	0.006938	0.024519	2.056	5.146	67.50	0.009268	0.018800	2.746	4.547	15
62.50	0.007696	0.032215	2.463	7.609	62.50	0.019765	0.038564	6.323	10.872	16
57.50	0.024891	0.057106	8.658	16.267	57.50	0.019777	0.020587	6.253	4.619	17
52.50	0.011553	0.068659	4.401	20.668	52.50	0.0355910	0.076498	21.299	25.918	18
48.75	0.007532	0.076191	3.090	23.758	48.75	0.087931	0.164429	36.074	61.992	19
46.25	0.073764	0.149934	31.898	59.656	46.25	0.127331	0.291760	55.062	117.053	20
43.75	0.096187	0.246141	43.971	99.627	43.75	0.159752	0.451512	73.029	190.084	21
41.25	0.117923	0.28218	37.175	42.452	41.25	0.188344	0.263168	91.318	98.766	22
38.75	0.031335	0.159353	16.173	58.625	38.75	0.030960	0.294128	15.979	114.745	23
36.25	0.107005	0.266598	59.037	117.662	36.25	0.142546	0.436674	78.646	193.391	24
33.75	0.160715	0.427273	93.239	212.901	33.75	0.165936	0.602610	98.332	291.723	25
31.25	0.075739	0.351534	48.473	164.427	31.25	0.008080	0.610490	5.171	296.894	26
28.75	0.040910	0.392444	28.459	192.887	28.75	0.094634	0.516056	65.832	231.062	27
26.25	0.129007	0.521451	98.291	291.178	26.25	0.057417	0.373473	43.746	309.915	28
23.75	0.031453	0.552904	26.487	317.665	23.75	0.041688	0.615161	35.106	222.208	29
21.25	0.031696	0.521208	29.832	287.833	21.25	0.093189	0.521973	87.707	259.770	30
18.75	0.054090	0.573298	57.696	349.529	18.75	0.035215	0.557188	37.563	125.926	31
16.25	0.014518	0.560780	17.868	327.661	16.25	0.107936	0.449252	107.936	125.926	32

## BOEHMITA TRATADA EN AIRE-600 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.001653	0.001653	0.120	0.120	275.00	0.000371	0.000371	0.027	0.027	1
237.50	0.000451	0.002104	0.038	0.158	237.50	0.000267	0.000638	0.022	0.049	2
212.50	0.000581	0.002685	0.055	0.213	212.50	0.000457	0.001095	0.043	0.092	3
187.50	0.000765	0.003449	0.082	0.294	187.50	0.000462	0.001557	0.049	0.142	4
162.50	0.000733	0.004182	0.090	0.385	162.50	0.000819	0.002377	0.101	0.243	5
145.00	0.000373	0.004559	0.051	0.436	145.00	0.000486	0.002863	0.067	0.310	6
135.00	0.000601	0.005154	0.089	0.525	135.00	0.000520	0.003383	0.077	0.387	7
125.00	0.000764	0.005920	0.122	0.647	125.00	0.000633	0.004015	0.101	0.488	8
115.00	0.000988	0.006907	0.172	0.819	115.00	0.000936	0.004951	0.163	0.651	9
105.00	0.001388	0.008296	0.264	1.083	105.00	0.001331	0.006282	0.254	0.904	10
95.00	0.002169	0.010463	0.457	1.540	95.00	0.002701	0.008984	0.569	1.473	11
85.00	0.005060	0.015525	1.191	2.731	85.00	0.008109	0.017093	1.908	3.381	12
77.50	0.004258	0.019782	1.099	3.829	77.50	0.011750	0.028843	3.032	6.413	13
72.50	0.004190	0.023972	1.136	4.983	72.50	0.005464	0.034307	1.507	7.921	14
67.50	0.023580	0.049353	7.579	12.565	67.50	0.049020	0.083327	14.525	22.445	15
62.50	0.038229	0.087781	12.233	24.798	62.50	0.079623	0.162950	25.479	47.924	16
57.50	0.055030	0.142811	19.141	43.939	57.50	-1.02294	0.060656	-35.581	12.344	17
52.50	-0.033013	0.109799	-12.577	31.361	52.50	0.081061	0.141717	30.880	43.224	18
48.75	0.010436	0.120251	4.290	35.651	48.75	-0.001310	0.140407	-0.537	42.687	19
46.25	0.063175	0.183427	27.319	62.970	46.25	0.145244	0.285651	62.808	105.495	20
43.75	0.102031	0.285458	46.643	109.613	43.75	0.204763	0.490414	93.606	199.101	21
41.25	0.132905	0.417762	64.148	173.760	41.25	0.259011	0.745425	123.641	322.743	22
38.75	-0.136603	0.281139	-70.505	103.256	38.75	-0.184804	0.560621	-95.383	227.360	23
36.25	0.021750	0.302909	12.000	115.256	36.25	-0.023444	0.537177	-12.935	214.425	24
33.75	0.118229	0.421139	70.062	185.317	33.75	0.056898	0.604075	39.643	254.068	25
31.25	0.150537	0.571696	96.357	281.674	31.25	0.086765	0.690840	55.530	309.598	26
28.75	-0.015018	0.556678	-10.448	271.227	28.75	-0.042887	0.733727	29.835	339.433	27
26.25	0.031801	0.524877	24.229	246.997	26.25	0.130984	0.602743	-99.797	239.636	28
23.75	0.039535	0.564712	33.546	280.543	23.75	0.047670	0.650413	40.143	279.779	29
21.25	-0.003607	0.559106	-9.277	273.266	21.25	-0.072199	0.578214	-67.952	211.827	30
18.75	0.049555	0.608661	52.859	328.125	18.75	0.027145	0.605360	28.955	240.782	31
16.25	0.009441	0.618102	11.620	339.745	16.25	-0.068594	0.536766	-84.423	156.359	32

## BOEHMITA TRÁTADA EN AIRE-700 C

## RAMA DE ADSORCION

## RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPO DE PORO
275.00	0.002286	0.002286	0.166	0.166	275.00	0.000734	0.000734	0.053	0.053	1
237.50	0.000581	0.002867	0.049	0.215	237.50	0.000466	0.001201	0.039	0.093	2
212.50	0.000510	0.003378	0.048	0.263	212.50	0.000223	0.001423	0.021	0.114	3
187.50	0.001095	0.004472	0.117	0.380	187.50	0.000336	0.001759	0.036	0.149	4
162.50	0.001090	0.005562	0.134	0.514	162.50	0.000430	0.002189	0.053	0.202	5
145.00	0.001092	0.004470	0.151	0.364	145.00	0.000236	0.002425	0.033	0.235	6
135.00	0.000957	0.005027	0.083	0.446	135.00	0.000526	0.002951	0.078	0.313	7
125.00	0.000704	0.005731	0.113	0.559	125.00	0.000659	0.003410	0.105	0.418	8
115.00	0.000904	0.006435	0.157	0.716	115.00	0.000843	0.004453	0.147	0.565	9
105.00	0.001269	0.007504	0.242	0.958	105.00	0.001189	0.005643	0.227	0.791	10
95.00	0.002193	0.010057	0.453	1.411	95.00	0.002097	0.007740	0.442	1.233	11
85.00	0.004184	0.014241	0.984	3.395	85.00	0.004417	0.012156	1.039	2.272	12
77.50	0.003319	0.017560	0.857	3.252	77.50	0.011579	0.023736	2.988	5.260	13
72.50	0.004433	0.021993	1.223	4.475	72.50	0.014945	0.038681	4.123	9.383	14
67.50	0.013629	0.035622	4.038	8.513	67.50	0.025591	0.064272	7.582	16.966	15
62.50	0.023401	0.059023	7.488	16.001	62.50	0.053061	0.117333	16.980	33.945	16
57.50	0.037677	0.094701	13.105	32.9107	57.50	0.055949	0.061363	19.468	14.478	17
52.50	0.007211	0.089489	2.747	26.359	52.50	0.057113	0.118476	21.757	36.235	18
48.75	0.011361	0.100850	4.661	31.020	48.75	0.049840	0.168316	20.447	56.682	19
46.25	0.045768	0.146618	19.792	50.812	46.25	0.137961	0.306277	59.659	116.341	20
43.75	0.086358	0.232976	39.478	90.290	43.75	0.168981	0.473258	77.248	193.589	21
41.25	0.112077	0.345053	54.340	144.630	41.25	0.143895	0.331043	69.767	123.822	22
38.75	0.098096	0.246957	50.630	94.000	38.75	0.207917	0.539290	107.312	231.134	23
36.25	0.023914	0.270871	13.194	107.194	36.25	0.069975	0.469306	38.607	192.527	24
33.75	0.105448	0.374320	62.488	169.682	33.75	0.071517	0.540823	42.381	234.908	25
31.25	0.141896	0.518216	90.819	226.495	31.25	0.093562	0.634385	59.880	294.788	26
28.75	0.020489	0.497727	14.253	246.242	28.75	0.034128	0.668513	23.741	318.529	27
26.25	0.031567	0.466160	24.051	222.191	26.25	0.125548	0.542965	45.656	222.874	28
23.75	0.038347	0.504507	32.292	254.483	23.75	0.029798	0.572764	25.093	247.967	29
21.25	0.002703	0.501803	2.544	251.939	21.25	0.054263	0.518501	31.071	196.896	30
18.75	0.050834	0.552638	54.223	306.162	18.75	0.029773	0.548273	31.757	228.653	31
16.25	0.009307	0.561944	11.455	317.617	16.25	0.075440	0.472834	42.849	135.804	32

ALUMINA COMERCIAL-SE-C

RAMA DE ADSORCION

RAMA DE DESORCION

RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	RM A	VP CC/G	VPACUM CC/G	SP M**2/G	SPACUM M**2/G	GRUPD DE PORO
275.00	0.001345	0.001345	0.098	0.098	275.00	0.000318	0.000318	0.023	0.023	1
237.50	0.000355	0.001700	0.030	0.128	237.50	0.000212	0.000530	0.018	0.041	2
212.50	0.000465	0.002165	0.044	0.172	212.50	0.001270	0.001800	0.120	0.161	3
187.50	0.001320	0.003485	0.141	0.312	187.50	0.000350	0.002150	0.037	0.198	4
162.50	0.001921	0.005407	0.236	0.549	162.50	0.000352	0.002502	0.043	0.241	5
145.00	0.000688	0.006096	0.095	0.644	145.00	0.000140	0.002642	0.019	0.261	6
135.00	0.000062	0.006158	0.009	0.653	135.00	0.000137	0.002780	0.020	0.281	7
125.00	0.000078	0.006235	0.012	0.665	125.00	0.000076	0.002855	0.012	0.293	8
115.00	0.000099	0.006334	0.014	0.683	115.00	0.000132	0.002988	0.023	0.316	9
105.00	0.000335	0.006669	0.064	0.746	105.00	0.000308	0.003295	0.059	0.375	10
95.00	0.001031	0.007700	0.217	0.964	95.00	0.000622	0.003917	0.131	0.506	11
85.00	0.002228	0.009928	0.524	1.488	85.00	0.003157	0.007074	0.743	1.248	12
77.50	0.001707	0.011636	0.441	1.928	77.50	0.001315	0.008389	0.339	1.588	13
72.50	0.002335	0.013971	0.644	2.573	72.50	0.001578	0.009966	0.435	2.023	14
67.50	0.003808	0.017779	1.128	3.701	67.50	0.001309	0.011275	0.388	2.411	15
62.50	0.005287	0.023066	1.692	5.393	62.50	0.0037690	0.048963	12.061	14.471	16
57.50	0.015807	0.038873	5.498	10.891	57.50	0.008551	0.057517	22.974	17.446	17
52.50	0.048438	0.087312	18.453	29.344	52.50	0.075456	0.132972	28.745	46.191	18
48.50	0.036987	0.123698	14.928	44.271	48.50	0.086846	0.219819	35.629	81.820	19
46.50	0.038946	0.084753	-16.841	27.430	46.25	0.107820	0.327638	46.625	128.445	20
43.50	0.006955	0.091708	3.179	30.609	43.75	0.226700	0.100939	***	24.811	21
41.50	0.049794	0.141502	24.143	54.752	41.25	0.077999	0.178938	37.818	62.628	22
38.50	0.130338	0.271840	67.271	122.023	38.75	0.098121	0.277058	50.643	113.271	23
36.50	0.038337	0.233503	-21.151	100.872	36.25	0.155193	0.432352	85.624	198.895	24
33.50	0.082546	0.316050	48.916	149.788	33.75	0.048618	0.480870	28.811	227.706	25
31.50	0.138384	0.454434	88.566	238.354	31.25	0.026604	0.454266	-17.026	210.680	26
28.50	0.007780	0.462214	5.412	243.767	28.75	0.156441	0.610708	108.829	319.509	27
26.50	0.013070	0.475283	9.958	253.724	26.25	0.053998	0.556710	-41.141	2278.367	28
23.50	0.047028	0.522311	39.602	293.327	23.75	0.049601	0.606312	41.770	320.137	29
21.50	0.002150	0.524462	2.024	295.351	21.25	0.044147	0.562165	-41.550	2278.587	30
18.50	0.051920	0.576381	55.381	350.732	18.75	0.038303	0.600468	40.856	319.443	31
16.50	0.022200	0.598582	27.523	378.055	16.25	0.081536	0.518932	***	219.092	32