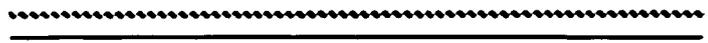




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA



"DETERMINACION DE PROPIEDADES TEXTURALES DE XEROGELES Y SOLIDOS CALCINADOS (SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ Y SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂) SINTETIZADOS A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ANGEL AYALA MORALES

ASESOR: DR. ROBERTO MENDOZA SERNA



MEXICO, D. F.

ABRIL, 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/066/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: AYALA MORALES ANGEL
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	Dr. Juan Méndez Vívar
Secretario:	I.Q. Eduardo Vázquez Zamora
Suplente:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 4 de Septiembre de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

M. en C. ANDRES AQUINO CANCHOLA
SECRETARÍA TÉCNICA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

B



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"**

DIRECCION

**JEFE DE LA UNIDAD DE
ADMINISTRACION ESCOLAR.**

P R E S E N T E.

Comunico a usted que el alumno (a) **AYALA MORALES ANGEL** con número de cuenta **9850066-2** de la carrera **Ingeniería Química** se le ha fijado el día **11** del mes de **ABRIL** del **2003** a las **15:00** horas para presentar examen profesional que tendrá lugar en ésta Facultad, con el siguiente jurado:

- PRESIDENTE I. Q. Eduardo Loyo Arnaud**
- VOCAL Dr. Juan Méndez Vivar**
- SECRETARIO I.Q. Eduardo Vázquez Zamora**
- SUPLENTE Dr. Roberto Mendoza Serna**
- SUPLENTE M. en C. Néstor Noé López Castillo**

[Handwritten signatures and names over lines]
 Juan Méndez Vivar
 E. Vázquez Zamora
 R. Mendoza Serna
 M. en C. Néstor Noé López Castillo

El título de su Tesis Profesional que presenta es: "**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES DE XEROGELES Y SÓLIDOS CALCINADOS (SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ Y SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂) SINTETIZADOS A PARTIR DEL PROCESO SOL-GEL**".

ATENTAMENTE ESTUDIOS
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
México D.F., a 25 de febrero de 2003.

MTRO. JUAN FRANCISCO SANCHEZ RUIZ
DIRECTOR D I R E C C I O N

SUPERIORES

RECIBI
OFICINA DE EXAMENES
PROFESIONALES Y DE GRADO

[Handwritten signature]
VO. BO.
JEFE DE CARRERA
M. EN C. ANDRÉS AGUIÑO CANCHOLA

C

Los resultados de este trabajo se presentaron en:

*** World Polymer Congress, 39th International Symposium On Macromolecules. Julio 7-12 de 2002. Beijing, China.**

*** The XIII International Symposium On Organosilicon Chemistry And 35th Organosilicon Symposium, Agosto 25-30 de 2002. Guanajuato, Gto. México.**

Se agradece por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo a la dirección general de asuntos del personal académico (DGAPA), en el programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT), en el proyecto IN104901.

1

Agradecimientos

* En primera instancia, quiero agradecer al Dr. Roberto Mendoza Serna, por haberme dado la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación, así también por su asesoría y apoyo en esta tesis.

* A los miembros del jurado asignado, quienes dedicaron su tiempo en la revisión del escrito parcial, por sus valiosos comentarios y observaciones encontrados que enriquecieron la versión final de esta tesis.

* A Sadya y Raúl, por su ayuda para el formato final de este trabajo y por haber contribuido de alguna manera a que mi estancia fuese más agradable. Además, claro está, por su amistad.

* A Yair, por su apoyo y sugerencias en la realización de mi presentación, para la exposición de este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dedicatorias

* *A mi mamá:*

Por el gran sacrificio, comprensión, apoyo y confianza que tiene y ha tenido para conmigo. Además por ser mi principal motivación para ver finalizado uno de mis objetivos más grandes.

* *A mis hermanos:*

Aprovechando la ocasión, quiero que sepan que son parte importante de mi vida y siempre pienso en ustedes, a pesar de las diferencias seguimos juntos. Ojalá que esto los motive a seguir adelante ya que: " Uno es lo que es, porque se esfuerza para serlo ".

A mis amig@s, como Gerardo y Montserrat, por sus consejos en una etapa difícil de mi vida en la facultad... Con ustedes comprendi que es cierto, que todos sin excepción necesitamos siempre aunque sea un poquito de ayuda de nuestros amigos. También a todos los que faltan, que saben quienes son y sin temor a equivocarme sabrán reconocerse entre estas personas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

#



“ ... You may say I’m a dreamer
but I’m not the only one... ”

John Lennon (Imagine).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



¿Creías que me había olvidado de ti?

Pues no, **ELY**.

Ojala que con esto te demuestre lo mucho que significas para mí, y cambies tú forma de ser, porque:

Te quiero mucho...

CONTENIDO

Nomenclatura, v

Capítulo 1. Introducción

1

1.1. Resumen, **1**

1.2. Referencias, **6**

Capítulo 2. Fundamentos teóricos del proceso sol-gel

7

2.1. El proceso sol-gel, **7**

2.2. Etapas del proceso sol-gel, **8**

2.3. Ventajas del proceso sol-gel, **12**

2.4. Precursores empleados en el proceso sol-gel, **14**

2.4.1. Alcóxidos metálicos, **14**

2.4.2. Métodos de síntesis de alcóxidos metálicos, **14**

2.4.3. Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos, **16**

2.4.4. Propiedades químicas de los alcóxidos metálicos, **18**

2.4.5. Manejo, transportación y toxicología de los alcóxidos metálicos,

22

2.4.6. Aplicaciones de los alcóxidos metálicos, **23**

2.5. Características de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 , **23**

2.5.1. Propiedades de los óxidos, **23**

2.5.2. Propiedades de la alúmina (Al_2O_3), **24**

2.5.3. Propiedades de la titanía (TiO_2), **26**

2.5.4. Propiedades de la sílice (SiO_2), **27**

2.5.5. Propiedades del óxido de zirconio (ZrO_2), **28**

2.6. Preparación de los polímeros de SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 y SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 vía sol-gel, **29**

2.7. Referencias, **32**

Capítulo 3. Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

35

3.1. Adsorción de gases y vapores sobre sólidos, **35**

3.2. Tipos de adsorción, **36**

3.3. Naturaleza del adsorbente y del gas adsorbido, **37**

3.4. Clasificación y tipos de poros, **38**

3.5. Superficie interna y externa, **39**

3.6. Superficies reales (factores que afectan el área superficial), **39**

- 3.7. Clasificación de las isotermas de adsorción, **40**
- 3.8. Ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir, **42**
- 3.9. Área seccional transversal del adsorbato como una función de la constante C de BET, **47**
- 3.10. Adsorción multimolecular (ecuación BET), **50**
 - 3.10.1. Ecuación BET, **50**
 - 3.10.2. Aplicaciones de la teoría de adsorción multimolecular a datos experimentales (isotermas de la forma S), **58**
 - 3.10.3. Isotermas de adsorción sobre carbón, **62**
- 3.11. Cálculo del volumen de poro total, **64**
- 3.12. Deducción de una ecuación de isoterma más general que incluye los cinco tipos de isotermas en casos especiales, **65**
- 3.13. Ecuación de BET de punto único, **77**
 - 3.13.1. Demostración de la ecuación de BET de punto único, **77**
 - 3.13.2. Comparación del método de punto único y multipunto, **79**
- 3.14. Método de Harkins y Jura, **80**
- 3.15. Adsorción cooperativa y la formación de multicapas, **81**
- 3.16. Teoría potencial de Polanyi, **88**
- 3.17. Caracterización de microporos por medio de la ecuación Dubinin-Radushkevich, **90**
 - 3.17.1. Ecuación de Dubinin-Radushkevich, **90**
 - 3.17.2. Significado de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, **98**
 - 3.17.3. Significado físico de las distribuciones de W con $-\Delta G$, **99**
- 3.18. Teoría de condensación capilar, **102**
- 3.19. Tipos de histéresis, **108**
- 3.20. Cálculo de t (espesor de la capa adsorbida), **110**
 - 3.20.1. Evaluación del radio crítico Kelvin y el espesor multicapa, **110**
 - 3.20.2. Métodos para el cálculo de t , **113**
- 3.21. Uso de la t-Plot para la caracterización de la microporosidad, **115**
- 3.22. Distribución de tamaño de poro, **120**
- 3.23. Método DH, **122**
 - 3.23.1. Introducción, **122**
 - 3.23.2. Críticas a otros métodos, **122**
 - 3.23.3. Teoría del método DH, **125**
 - 3.23.4. Algoritmo para la construcción de la curva de distribución de tamaño de poro con el método DH, **128**
- 3.24. Método BJH, **142**
 - 3.24.1. Introducción, **142**
 - 3.24.2. Teoría del método BJH, **143**
 - 3.24.3. Determinación de c , **152**

3.24.4. Algoritmo para la construcción de las curvas de distribución de volumen de poro y curvas de poro acumulado con el método BJH, **159**

3.25. Método HK, **167**

3.25.1. Introducción, **167**

3.25.2. Teoría del método HK, **167**

3.25.3. Cálculo de los parámetros del modelo, **173**

3.25.4. Algoritmo para la construcción de la distribución de tamaño de poro usando el método HK, **173**

3.26. Método DA, **180**

3.26.1. Teoría del método DA, **180**

3.26.2. Algoritmo para la construcción de la distribución de tamaño de poro con el método DA, **181**

3.27. Referencias, **183**

Capítulo 4. Procedimiento de operación estándar para el QUANTASORB Jr **188**

4.1. Fundamentos teóricos, **188**

4.1.1. Método dinámico (o continuo) de adsorción, **188**

4.1.2. Presión de vapor saturado (p_0) para nitrógeno, **188**

4.1.3. Características del gas acarreador, **189**

4.2. Descripción general, **190**

4.3. Procedimiento para desgasificar, **197**

4.4. Ajuste de la p/p_0 en el "LINEAR MASS FLOW CONTROLLER", **200**

4.5. Descripción del software del QUANTASORB Jr, **202**

4.6. Procedimiento para efectuar mediciones en el QUANTASORB Jr, **206**

4.7. Procedimiento para construir la isoterma de desorción en el QUANTASORB Jr, **211**

4.8. Determinación del área superficial con el método BET multipunto en el QUANTASORB Jr, **212**

4.9. Determinación del área superficial con el método BET punto único en el QUANTASORB Jr, **213**

4.10. Seguridad para el manejo de N_2 , **214**

4.11. Referencias, **214**

Capítulo 5. Propiedades texturales de los xerogeles y sólidos calcinados de $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ y $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ **215**

5.1. Introducción., **215**

5.2. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (con Acach), **216**

5.3. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (con Anhh), **221**

5.4. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (con Acach), **226**

Capítulo 6. Análisis de resultados y comparativos

231

6.1. Análisis de resultados, **231**

6.1.1. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acach), **231**

6.1.2. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Anhh), **232**

6.1.3. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach), **234**

6.2. Análisis comparativos de los óxidos calcinados, **235**

6.3. Referencias, **237**

Capítulo 7. Conclusiones

238

7.1. Conclusiones, **238**

7.2. Recomendaciones, **239**

7.3. Referencias, **240**

Apéndices:

A, 241

B, 242

Nomenclatura

v o v_{ads} = Volumen de adsorbato adsorbido a una temperatura absoluta T y presión parcial p , (cm^3).

v_m = Volumen de gas adsorbido, necesario para formar una monocapa sobre la superficie adsorbente, (cm^3).

p = Presión parcial ejercida por el adsorbato, (atm).

p_0 = Presión de vapor del adsorbato a la temperatura T , (atm).

p/p_0 = Presión relativa.

C = Constante de la ecuación BET, que es una medida del grado de interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

C_a = Concentración existente en una capa monomolecular, (g/cm^3).

C_{un} = Concentración límite (máxima) en una capa monomolecular, (g/cm^3).

E_1 = Calor de adsorción del gas en la primer capa adsorbida, (cal/mol).

E_L = Calor de licuefacción del gas, (cal/mol).

K = Es la relación entre la constante C de la ecuación BET y la presión de vapor p_0 del adsorbato en la ecuación (3.3), (atm^{-1}).

w = Es la masa de gas adsorbido a una temperatura absoluta T y presión parcial p , (g).

w_m = Es la masa de gas adsorbido necesario para formar una monocapa sobre la superficie adsorbente, (g).

v_{et}^{ads} = Velocidad de adsorción, (# de moléculas adsorbidas/ m^2 s).

v_{et}^{des} = Velocidad de desorción, (# de moléculas adsorbidas/ m^2 s).

S_t = Área de la superficie total del adsorbente, (m^2).

N = Número de Avogadro, (6.02252×10^{23} moléculas/mol).

M = Peso molecular del adsorbato, (g/mol).

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato, ($\text{Å}^2/\text{molécula}$).

S = Área de superficie específica del adsorbente, (m^2/g).

$w_{muestra}$ = Es la masa de la muestra analizada, (g).

ρ = Es la densidad del adsorbato en el estado líquido, (g/cm^3).

$(\theta_0)_m$ = Es la fracción de superficie no cubierta por el adsorbato.

θ_i = Es la fracción de superficie cubierta por "i" capas de espesor molecular.

n = Es el número de capas moleculares que se forman sobre la superficie adsorbente.

a_i , $i = 1, 2, \dots$ = Son constantes.

b_i , $i = 1, 2, \dots$ = Son constantes.

T = Es la temperatura, ($^{\circ}\text{C}$, K).

Nomenclatura

$s_i, i = 0, 1, 2, \dots$ = Área superficial que es cubierta por $i = 0, 1, 2, \dots$ capas de moléculas adsorbidas.

v_0 = Es el volumen de gas adsorbido por área de adsorbente, cuando esta es cubierta con una capa monomolecular de gas adsorbido, (cm^3/cm^2).

g^* = Constante que expresa la relación de las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas adsorbidas.

x = Es la presión relativa p/p_0 .

s = Es el valor de la pendiente en la ecuación BET.

i^* = Es el valor de la ordenada al origen en la ecuación BET.

$R_{G,I}$ = Es la constante universal de los gases.

d_L = Densidad del gas licuado, (g/cm^3).

V_{poro} = Es el volumen ocupado por los poros a una p/p_0 muy cercana a la unidad, (cm^3).

w_m = Es la masa de nitrógeno adsorbido a una $p/p_0 \approx 1$, (g).

\bar{r}_p = Es el radio de poro promedio, (Å , cm).

S_{BET} = Es el área de superficie total (S_t) obtenida por la aplicación de la ecuación BET, (m^2).

Q = Energía adicional de evaporación, (cal/mol).

g = Constante que es igual a $e^{Q/R_{G,I} T}$ en la ecuación (3.47).

A_{sup} = Denota el área de la superficie total en ambos lados de un capilar, (cm^2).

\bar{n} = Es el número de capas necesarias para llenar las paredes de un capilar.

η = Variable que permite simplificar la ecuación (3.63) y que es igual a $(1-x)^{\bar{n}-1} / (1-x)$.

h = Variable que permite simplificar la ecuación (3.68) y que es igual a $(\bar{n} C^2 - C^2 + 2C)$ g.

ε = Es el error producido por la comparación del método de punto único y el método multipunto, la igualdad de esta variable esta representada por la ecuación (3.80).

$B_{\text{I,J}}$ = Es una constante de la ecuación de Harkins y Jura.

$A_{\text{I,J}}$ = Es una constante de la ecuación de Harkins y Jura.

$S_{\text{I,J}}^2$ = Valor de la pendiente en la ecuación de Harkins y Jura.

$K_{\text{I,J}}$ = Constante que depende del adsorbato y que se utiliza para calcular el área de superficie específica con el método de Harkins y Jura.

Θ = Es la relación entre v y v_m .

$N_{\Delta E}$ = Función de energía de adsorción cooperativa.

ΔE = Energía de adsorción.

W = Distribución del volumen del espacio de adsorción, (cm^3/g).

α = Polarizabilidad de las moléculas, (cm).

ϵ = Potencial de adsorción, (kJ/mol).

β = Coeficiente de afinidad.

ΔG = Trabajo diferencial molar de adsorción, (kJ/mol).

W_0 = Volumen que limita el espacio de adsorción, (cm^3/g).

t_{cr} = Temperatura crítica del adsorbato, ($^{\circ}\text{C}$, K).

t_h = Temperatura de ebullición, ($^{\circ}\text{C}$, K).

k_{DR} = Constante de la ecuación DR.

σ = Tensión superficial del adsorbato, (N/m).

\bar{V} = Volumen molar del adsorbato, (m^3/mol).

θ = Ángulo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato.

r_k = Radio del condensado capilar, (m, Å).

r_p = Radio del poro, (m, Å).

t = Espesor de la película adsorbida sobre las paredes del poro, (Å).

p_{esf} = Es la presión de vapor ejercida sobre un menisco esferoide, (atm).

r_{esf} = Es el radio de un menisco con superficie esférica, (Å, m).

p_{cil} = Es la presión de vapor ejercida sobre un menisco cilíndrico, (atm).

r_{cil} = Es el radio de un menisco con superficie cilíndrica, (m, Å).

r_k^* = Es el radio Kelvin corregido, (m, Å).

t' = Valor de t corregido, según la ecuación (3.112), (m, Å).

V_p = Volumen microporoso obtenido de la t-Plot, (cm^3/g).

c = Factor de corrección utilizado en el método BJH.

π = Pi (3.1416).

r_k = Es el radio promedio de dos valores de r_k , (m, Å).

X_{ads} = Es la cantidad adsorbida expresada en mg.

V_{liq} = Es la cantidad adsorbida expresada como volumen líquido, (mL).

p = Presión ejercida por un gas ideal, (atm).

n_m = Es el número de moles, (mol).

m = Es la masa del gas ideal, (g).

$P.M^{N_2}$ = Es el peso molecular del nitrógeno (28 g/mol).

v = Es el volumen ocupado por un gas ideal, (cm^3).

ρ^{N_2} = densidad del N_2 , (g/cm^3).

\bar{t} = Es el promedio entre 2 valores de t , (Å).

\bar{r}_c = Es el valor promedio del radio capilar, (Å).

t_p = Es el espesor de la capa adsorbida entre r_{n-1} y r_n , (Å).

Nomenclatura

A_A = Constante en el potencial de Lennard-Jones, (J/molec.).

A_a = Constante en el potencial de Lennard-Jones, (J/molec.).

d_a = Diámetro de un átomo adsorbente, (nm).

d_A = Diámetro de la molécula de adsorbato, (nm).

E^{vib} = Energía vibracional, (J/mol).

E^{tr} = Energía translacional, (J/mol).

E^{rot} = Energía rotacional, (J/mol).

G = Energía libre, (J/mol).

H = Entalpía, (J/mol).

H^{ads} = Entalpía de adsorción, (J/mol).

H_0^{ads} = Entalpía de adsorción límite, (J/mol).

H^{vap} = Entalpía de vaporización, (J/mol).

h_f = Calor residual de inmersión, (J/g).

l = Distancia entre los núcleos de dos capas, (nm).

$m_e c_{lux}^2$ = Energía cinética de un electrón, (J).

N_a = Número de átomos por unidad de área de adsorbente, (atom/cm²).

N_A = Número de moléculas por unidad de área de adsorbato, (molec/cm²).

n_a = Cantidad adsorbida, (mol/g).

P_a = Energía potencial de interacción adsorbato-adsorbato-adsorbente, (J/mol).

p_c = Presión correspondiente a $l = d$ ($= d_a + d_A$).

q^{diff} = Calor diferencial de adsorción, (J/mol).

r = Distancia de separación de una molécula de adsorbato a un átomo de la capa superficial de adsorbente, (nm).

S = Entropía, (J/mol K).

S^{ads} = Entropía de adsorción, (J/mol K).

S^{rot} = Entropía de rotación, (J/mol K).

S^{tr} = Entropía de translación, (J/mol K).

S^{vap} = Entropía de vaporización, (J/mol K).

S^{vib} = Entropía de vibración, (J/mol K).

S_0 = Valor de la entropía límite de adsorción, (J/mol K).

U_0 = Potencial adsorptivo, (J/mol).

w_∞ = Cantidad máxima de N₂ adsorbido dentro de los poros, (g).

α_a = Polarizabilidad del adsorbente, (cm³).

α_A = Polarizabilidad del adsorbato, (cm³).

β' = Superficie necesaria para una molécula, ($\text{m}^2/\text{molec.}$).

θ_1 = Fracción de superficie ocupada por moléculas, (-).

π' = Presión bidimensional, (N/m).

σ_* = Distancia entre un átomo de gas y el núcleo de la superficie a una energía de interacción cero, (nm).

Φ = Energía de interacción, (J/molec.).

Φ^* = Energía de interacción característica, (J/molec.).

χ_a = Susceptibilidad magnética de un átomo adsorbente, (cm^3).

χ_A = Susceptibilidad magnética de una molécula de adsorbato, (cm^3).

c_{luz} = Velocidad de la luz (2.9979×10^{10} cm/s).

m_e = Masa del electrón (9.10938×10^{-28} g).

K_* = Constante de interacción, ($\text{kJ-nm}^3/\text{mol}$).

n^* = Constante numérica que esta entre 1 y 3.

E^* = Energía libre característica de adsorción, (kJ/mol).

$P_{N_2}^{\text{sat}}$ = Presión de vapor saturado del N_2 , (mmHg).

P_{atm} = Presión atmosférica, (mmHg).

V_{des} = Volumen de adsorbato desorbido por la muestra, (cm^3).

V_{cal} = Volumen de calibración (volumen de gas inyectado), (cm^3).

A_{des} = Área bajo la señal de desorción, (-).

A_{cal} = Área bajo la señal de calibración, (-).

\hat{P}_{N_2} = Presión parcial del N_2 , (atm).

$\overset{\circ}{V}_{N_2}$ = Flujo volumétrico de N_2 , (cm^3/min).

$\overset{\circ}{V}_{\text{He}}$ = Flujo volumétrico de He, (cm^3/min).

$\overset{\circ}{V}$ = Flujo volumétrico total, (cm^3/min).

W_{cal} = Peso del gas de calibración, (g).

n_m = Moles de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente necesarios para la formación de una monocapa, (mol/g).

\bar{n} = Moles de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente, (mol/g).

t_m = Espesor de una sola capa molecular (Å).

p_1 = Valor de la pendiente de la t-Plot (mol/g Å).

Nomenclatura Química

$M(OR)_n$ = Alcóxido metálico.

-OR = Grupo alcoxi.

H^+ = Protones.

MOR = Grupos etóxido.

ROH = Alcohol.

M = Metal.

ROR = Éter.

M-O-M = Redes poliméricas.

MOH = Grupo hidroxilo.

R = Radical alquilo.

OBu^s = $C_2H_5CH(CH_3)O$ sec-Butoxi.

OEt = OCH_2CH_3 Etoxi.

$Si(OEt)_4$ = TEOS Tetraetóxido de silicio.

AcacH = $CH_3COCH_2COCH_3$ 2,4-Pentanodiona (Acetilacetona).

EtOH = CH_3CH_2OH Etanol.

OPr^n = $OCH_2CH_2CH_3$ n-propoxi.

AnhH = * Anhidrido Itacónico.

Et = CH_2CH_3 Etil

Pr^n = $CH_3CH_2CH_3$ n-propil.

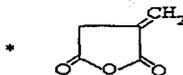
$Ti(OEt)_4$ = Tetraetóxido de titanio.

$Al(OBu^s)_3$ = Trisec-butoxido de aluminio.

$Zr(OPr^n)_4$ = n-propoxido de zirconio.

Subíndices

i, j = dentro de un prisma elemental, i denota el número de capas adsorbidas en un extremo y j capas en el otro.



Capítulo 1. Introducción

1.1. Resumen

La ciencia de materiales que utiliza elementos de química, física e ingeniería para desarrollar nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas cuenta con un procedimiento experimental que no se había utilizado con frecuencia, se trata del proceso sol-gel. Este proceso permite la preparación de sistemas poliméricos multicomponentes a partir del cual se pueden obtener materiales vítreos y consiste en transformar una solución que contiene un ion metálico (Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Mo^{+6} etc.) en una gelatina o precipitado por medio de reacciones químicas que generalmente se llevan a cabo a temperatura y presión ambientales.

Un aspecto de importancia tecnológica del proceso sol-gel es la posibilidad de preparar sólidos amorfos, compuestos de óxidos mixtos a baja temperatura en sistemas en que es difícil preparar mezclas homogéneas por fusión a altas temperaturas partiendo de los óxidos puros. El proceso sol-gel más común se basa en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos $[M(OR)_n]$ empleados como precursores en disolventes alcohólicos.

Otra particularidad de este proceso consiste en producir materiales muy puros sin tener que gastar grandes cantidades de energía, por ejemplo, se pueden preparar vidrios de sílice (SiO_2) a una temperatura de 500 °C, comparado con el proceso tradicional de fusión que ocurre a más de 1000 °C. Otra de las ventajas del proceso sol-gel es que los materiales que se desean obtener, se pueden "diseñar" desde el principio, dependiendo de las características deseadas en el material final. Así, es posible obtener materiales porosos o densos (no porosos), duros o quebradizos, cristales o sólidos amorfos, brillantes u opacos. Como se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear dándole tantas formas como imaginación y necesidades se tengan. Se han obtenido películas, membranas (películas porosas), fibras, monolitos (sólidos), polvos, partículas granulares etc. por lo que esto ofrece la posibilidad de innumerables aplicaciones [1].

Por otra parte, en años anteriores un gran número de nuevas técnicas han sido utilizadas para estudiar la microestructura física de poros y materiales finamente divididos en la que la adsorción de gas a baja temperatura ha encontrado una extensa aplicación en la determinación del área de superficie específica (área de superficie total de adsorbente por gramo del mismo), los

resultados de esta adsorción gaseosa generan las isotermas de adsorción-desorción que son curvas que dan la relación de la cantidad de gas adsorbido para diferentes valores de presión relativa (p/p_0). Pueden usarse como adsorbatos Kr, Ar, CO₂, CO, N₂, CH₄, SO₂ y C₂H₄, sin embargo; el N₂ es generalmente el adsorbato más utilizado, aunque CO₂ se usa también con frecuencia, porque su isoterma de adsorción es muy sensible a la presencia de grupos polares o iones en la superficie del sólido [2]. La parte baja de la isoterma de adsorción ($0.05 < p/p_0 < 0.35$) es usada para los cálculos del área de superficie específica por medio del uso de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller [3], mientras que la isoterma de desorción se utiliza en la mayoría de los casos para determinar la distribución de tamaño de poro que son curvas cuya forma proporciona información útil sobre el tamaño de los poros (como radio de poro promedio y en ocasiones como diámetro de poro) presentes en el adsorbente, así como la forma en que estos están distribuidos (qué tamaño predomina más y cual menos), y la forma de ambas isotermas dan una idea acerca del posible tipo de poro del adsorbente, según la clasificación dada por de Boer [4]. Como ejemplos de este tipo de isotermas podemos citar las obtenidas por C.G. Shull y colaboradores [5] para diez geles distintos de SiO₂-Al₂O₃. Estas isotermas de adsorción-desorción usando N₂ como adsorbato se muestran en la Fig. 1.1. Las isotermas de desorción son en todos los casos las curvas que se localizan en la parte superior de cada una de las isotermas de adsorción (que en cuyo final comienzan a generarse las de desorción). Todas las isotermas mostradas excepto para la muestra VIII tienen formas similares, pero difieren en la magnitud y posición de las elevaciones. Para la isoterma de la muestra VIII en la cual los datos de adsorción y desorción coinciden en la misma curva es la del tipo Langmuir.

Todo lo comentado anteriormente nos da una idea acerca del objetivo general de este trabajo, mismo que enunciamos a continuación:

“ Determinar las propiedades texturales (utilizando N₂ como adsorbato) de los sistemas poliméricos ternarios, sintetizados con la técnica sol-gel. Así como la operación adecuada del equipo de laboratorio necesario para lograrlo ”.

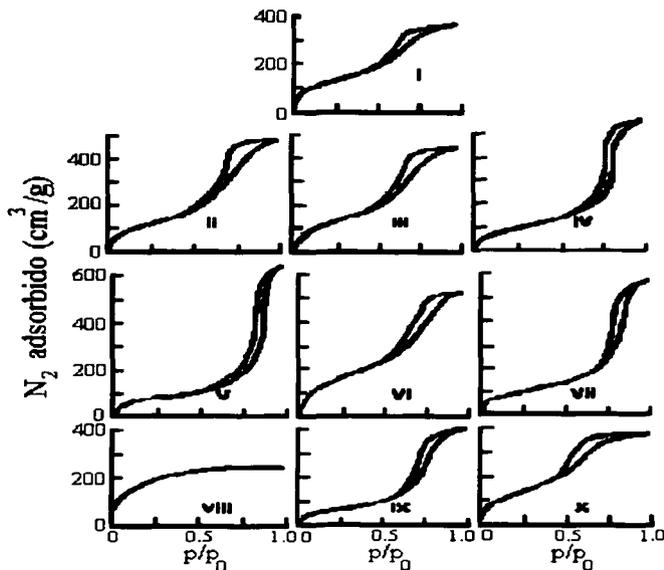
Por lo que para tener un análisis más definido del objetivo general de esta tesis, hay cuatro preguntas que deben contestarse:

1.- ¿ Cuántos serán los sistemas poliméricos que se analizaran ?

2.- ¿ Cuáles serán los métodos utilizados para la determinación de las propiedades texturales de los sistemas sólidos a estudiar ?

3.- ¿ Por qué es importante llevar a cabo la determinación de estas propiedades texturales ?

4.- ¿ Qué equipo, aparato o dispositivo se usara para determinar las isothermas de adsorción-desorción ?



TITULO CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (-195 °C) para los geles de $SiO_2-Al_2O_3$ (I a X).

Capítulo I

La respuesta a la primer pregunta estará restringida a solamente dos sistemas ternarios: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ que fueron sintetizados mediante el desarrollo de las estrategias experimentales sol-gel, y cuyas variables principales fueron el pH, la concentración de los alcóxidos metálicos, el orden de adición, la selección del catalizador adecuado y el agente quelante.

El sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se sintetizó usando los agentes quelantes acetilacetona (AcacH) y anhídrido itacónico (AnH), y se determinaron sus propiedades texturales con ambos agentes quelantes a las temperaturas de calcinación de 400, 500 y 600 °C, mientras que para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ solamente se sintetizó con AcacH y se analizará a las temperaturas de calcinación de 300 y 500 °C.

Con esto, se llevara a cabo un análisis comparativo de las propiedades texturales de ambos sistemas.

Para la segunda pregunta, la determinación de las propiedades texturales involucran básicamente el conocimiento del área superficial, volumen de poro, el diámetro de poro promedio y predecir el tipo de poro presente, para establecer si los xerogeles y sólidos calcinados serán micro, meso o macroporosos, por lo que para saberlo existen muchos métodos tales como BET, Langmuir, t-Plot, BJH, DH, HK, DA, SF, DFT etc, y cuya selección se limitara a escoger a aquellos métodos que respondan a las necesidades de los objetivos de esta tesis.

La respuesta a la tercera pregunta, es porque para la preparación de membranas para separar gases es de vital importancia conocer estas propiedades, para poder diseñarla adecuadamente y acorde a nuestras necesidades. Como ejemplos de aplicación de las membranas se sabe actualmente que la mayor demanda para la separación de gases se presenta en el enriquecimiento de N_2 para el envasado en atmósfera inerte, en la remoción de bióxido de carbono [6] y ácido sulfhídrico del gas natural [7, 8], en la recuperación de hidrógeno en las corrientes de las refineries [8] y la recuperación de metano en las minas [7], lo que nos lleva a la necesidad del diseño de nuevas y mejores membranas, las cuales deberán resistir altas presiones y temperaturas, además de atmósferas corrosivas.

Finalmente, la última pregunta, esta relacionada al equipo que se utilizará para poder llevar a cabo las determinaciones y consiste del uso del equipo

denominado *QUANTASORB JR* que es un aparato medidor de áreas superficiales y que junto con un accesorio adicional (el *LINEAR MASS FLOW CONTROLLER*) permitirá mezclar las cantidades de gas adsorbato (N_2) y el gas acarreador o transportador (He) para generar las distintas presiones relativas (p/p_0) necesarias y suficientes para construir las isotermas de adsorción-desorción y a partir de estas obtener las demás curvas (t-Plots y distribución de tamaño de poro).

En el siguiente capítulo se presentaran aspectos teóricos del proceso sol-gel, en el que sobresalen principalmente las estrategias experimentales para la obtención de los polímeros de $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$.

Mientras que para el capítulo 3, se mencionará la teoría necesaria para la determinación de las propiedades texturales, como lo son los métodos para la estimación del área superficial, volumen de poro y las metodologías para la construcción de las curvas de distribución de tamaño de poro.

Por otra parte, en el capítulo 4, se expone un breve pero explícito, procedimiento de operación estándar para el *QUANTASORB JR* y el *LINEAR MASS FLOW CONTROLLER*, con objeto de efectuar las determinaciones lo más correctamente posible.

El capítulo 5, tiene la finalidad de mostrar los resultados obtenidos para las propiedades texturales de los sistemas poliméricos de $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ y $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, es decir, valores de adsorción-desorción obtenidos con el *QUANTASORB JR* y por consecuencia las graficas correspondientes, al igual que las tablas de resultados de las propiedades texturales para cada sistema.

En el capítulo 6 se efectuarán los análisis comparativos e interpretación de los resultados del capítulo 5. Y por último, el capítulo 7 presenta las conclusiones y recomendaciones encontradas para este trabajo.

Adicionalmente se incluyen dos apéndices, el primero de ellos presenta los cálculos necesarios para la determinación del área superficial con el método BET multipunto con el *QUANTASORB JR*, y el apéndice B muestra también la hoja de cálculo para la determinación del área superficial BET pero con el método de punto único.

1.2. Referencias

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "The sol-gel Science; The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, San Diego Ca (1990), Pág. 1-50.
- [2] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Second edition, Academic Press Inc., (1982). Pág. 37.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett and Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- [4] J. H. de Boer, "The structure and properties of porous materials" , Butterworth, London, (1958). Pág. 68.
- [5] C.G. Shull, P. B . Elkin and L. C. Roess, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1410 (1948).
- [6] R. D. Noble and C. A. Koval, "Facilitated Transport membrane Systems", Chemical Engineering Progress, March (1989), Pág. 58-70.
- [7] L. C. Klein and N. Giszpenc, "sol-gel processing for gas separation membranes", Ceramic Bulletin, Vol. **69**, No. 11, (1990), Pág. 1821-1826.
- [8] R. W. Spillman, W. R. Grace, "Economics of gas Separation membranes", Chemical Engineering Progress, January (1989), Pág. 41-62.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos del proceso sol-gel

2.1. El proceso sol-gel

El proceso sol-gel ha adquirido mucha importancia debido a las ventajas que ofrece en relación a los métodos tradicionales en la síntesis de vidrios, cerámicas, catalizadores y soportes.

El método sol-gel se aplica a un gran número de procesos y ha tenido un desarrollo muy elevado durante las últimas dos décadas [1-3]. El proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea o SOL compuesta principalmente por alcóxidos metálicos, agua, catalizador de hidrólisis y disolvente. Estos componentes en conjunto forman una solución coloidal (Fig. 2.1). El sol deja de serlo una vez que se han realizado una serie de reacciones químicas para convertirse en GEL; cabe señalar que las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas (moléculas pequeñas que interactúan unas con otras debido a fuerzas intermoleculares, formando conjuntos agregados de dimensiones coloidales) formadas en el sol durante la reacción.

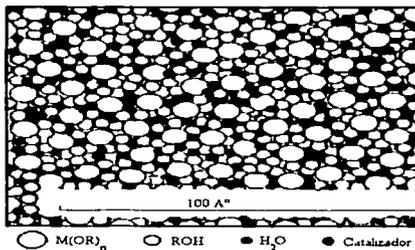


Fig. 2.1. Solución coloidal [15].

En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel puede ser definido como una red rígida, interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas que han sido formadas por una policondensación química y que tiene una apariencia gelatinosa.

cuando se seca en la mayoría de los casos forma un polvo. El gel contiene grupos orgánicos residuales que se eliminan mediante un tratamiento térmico, obteniéndose un óxido de alta pureza.

Existen dos métodos para formar un gel:

- 1.- Método coloidal [4 – 6].
- 2.- Método de los alcóxidos [7, 8].

Los sistemas ternarios de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se sintetizaron empleando el método de los alcóxidos. El método de los alcóxidos consiste en la hidrólisis y policondensación de compuestos organometálicos o alcóxidos metálicos de fórmula general M(OR)_n que se disuelven en alcoholes y posteriormente se hacen reaccionar con agua.

2.2. Etapas del proceso sol-gel

El proceso sol-gel consta principalmente de dos etapas las cuales son:

- 1.- Etapa de preparación del gel.
- 2.- Etapa de postgelación.

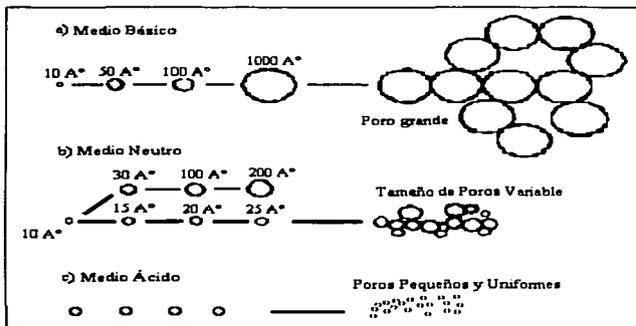
En la etapa de preparación del gel es donde ocurren las reacciones de hidrólisis y policondensación. La reacción de hidrólisis ocurre cuando el alcóxido metálico reacciona con agua, utilizando como disolvente un alcohol, obteniéndose como producto secundario el alcohol correspondiente al grupo alquil del alcóxido y que participa en el equilibrio de la reacción, una vez que toda la solución se transforma en gel, se dice que se ha llegado al "punto de gelación"

Las reacciones efectuadas en esta etapa ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan. Las variables que influyen sobre estas reacciones son:

- a) La temperatura.
- b) La naturaleza y concentración del ácido o base usado como catalizador para las reacciones.

- c) Tipo de alcóxido precursor.
- d) Naturaleza del disolvente.
- e) Orden de adición de los reactivos.
- f) Tiempo de reacción.

Según sean las características del sólido que se desea obtener [9,10] se utilizan diferentes catalizadores ácidos o básicos que influyen en el tamaño de poro del gel final, tal y como se muestra en la Fig. 2.2.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 2.2. Tamaño de poro de los gels usando distintos tipos de catalizadores [9].

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6), básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico, las partículas iniciales formadas por la solución homogénea, tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente, cuando se forma el gel se obtienen materiales macroporosos o de diámetros de poro grande (Fig. 2.2a). Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de la partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo tanto cuando el gel se forma tendrá poros grandes y pequeños que ocasionarán que la distribución de tamaño de poro no sea uniforme (Fig 2.2b). Pero si el medio es ácido el tamaño de la

partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, este varía de 10 a 30 Å aproximadamente y los materiales que se obtienen finalmente son microporosos o de diámetro de poro pequeño (Fig. 2.2c).

La cantidad de agua adicionada es importante, puesto que si ésta es grande, la hidrólisis tiende a completarse y la polimerización vendrá en forma desordenada produciéndose polímeros ramificados que dan como resultado la disminución del área superficial. Sin embargo; para cantidades pequeñas de agua existirán varios grupos -OR (alcoxi) del alcóxido sin ser reemplazados por grupos OH (hidroxi) haciendo que se forme un polímero lineal de mayor área.

La presencia de iones H^+ (protones) en la solución, incrementa la velocidad de la hidrólisis, en este caso el resultado de la gelación serán polímeros ramificados. Mientras que los iones OH^- incrementan la velocidad de condensación, lo que origina geles lineales ya que la hidrólisis es parcial [10, 11].

La etapa de postgelación se presenta después del punto de gelación e involucra todos los fenómenos ocurridos al secar y dar tratamiento térmico a los geles [12, 13], tales como evaporación del agua y disolvente, la desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, así como los cambios estructurales que sufre y que se muestran en la Fig. 2.3.

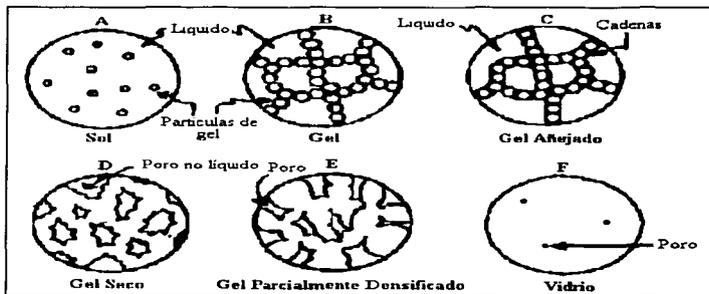


Fig. 2.3. Etapas del proceso sol-gel (cambios estructurales) [13].

Esto implica que puede dividirse en las siguientes etapas:

- 1.- Añejamiento.
- 2.- Secado y calcinación.

La etapa de añejamiento ocurre una vez formado el gel. Como en sus poros queda líquido atrapado ocasiona que su estructura y propiedades continúen cambiando después del punto de gelación.

En esta etapa pueden ocurrir simultánea o separadamente, policondensación, sínéresis (que es la contracción espontánea del gel como resultado de la expulsión de líquido de sus poros; esto se atribuye a la formación de enlaces por reacciones de condensación), decrecimiento irreversible del área superficial por procesos de disolución, reprecipitación y cambios de fase.

Durante el añejamiento también hay cambio en las propiedades texturales del gel tales como: tamaño de poro, porosidad y área superficial.

Para la etapa del secado y calcinación [14], uno de los cambios estructurales importantes ocurre cuando el secado es por evaporación bajo condiciones normales que ocasionan una elevación de la presión capilar que provocan el encogimiento de la red del gel. Este gel resultante secado de esta manera es llamado un XEROGEL (xero significa seco) y que a menudo sufre una reducción en su volumen, por un factor de 5 a 10 comparado con el gel fresco húmedo original. Los productos importantes obtenidos por el sol y el gel se muestran en la Fig. 2.4.

Si el gel es colocado en un autoclave y secado bajo condiciones supercríticas no hay interfase entre el líquido y el vapor, que ocasionan que no exista presión capilar y relativamente poco encogimiento, este proceso es llamado secado supercrítico (o hiper crítico) y el producto resultante es llamado un aerogel. Los monolitos son geles masivos con tamaños de partícula mayores o iguales a 1 mm.

Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará en un sólido poroso.

Un gel se considera seco, cuando toda el agua físicamente adsorbida es eliminada completamente.

El proceso de secado, en general se lleva a cabo a temperaturas de 100-180 °C. Posteriormente el tratamiento térmico a temperaturas arriba de 200 °C hace que el gel se haga más denso hasta llegar a formar un vidrio, el cual ha perdido las impurezas y parte de los residuos orgánicos que pudiera contener después del secado.

La calcinación dará al óxido una estructura bien determinada y una buena resistencia mecánica.

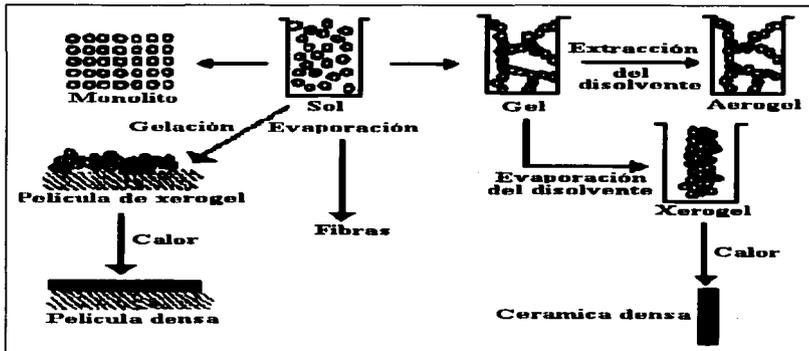


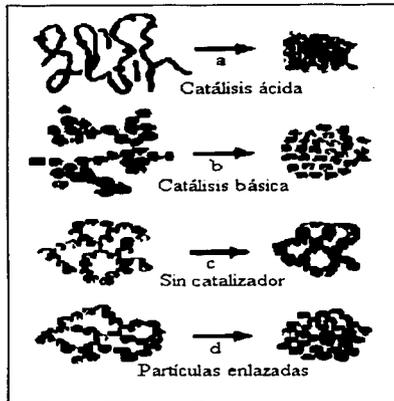
Fig. 2.4. Productos obtenidos a partir del proceso sol-gel [14].

2.3. Ventajas del proceso sol-gel

Según Mackenzie [15] las ventajas que presenta el proceso sol-gel son las siguientes:

- 1.- Los precursores empleados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos) pueden ser purificados fácilmente.
- 2.- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- 3.- Se pueden introducir trazas metálicas en las redes del sólido final.

- 4.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- 5.- La rapidez de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- 6.- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- 7.- Las estructuras de los geles obtenidos [16], pueden ser controladas, desde la reacción de hidrólisis, mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos (ver Fig. 2.5).
- 8.- Temperatura de preparación baja, que permite un gran ahorro de energía.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 2.5. Estructura de los geles que pueden obtenerse dependiendo el tipo de catalizador [16].

2.4. Precursores empleados en el proceso sol-gel

2.4.1. Alcóxidos metálicos

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son alcóxidos metálicos que tienen la fórmula general $M(OR)_n$ y pueden ser considerados como derivados de alcoholes (ROH) en el cual el hidrógeno hidroxílico ha sido reemplazado por un metal (M). Los alcóxidos se consideran también como derivados de hidróxidos metálicos $M(OH)_n$, por lo que podemos definir a un alcóxido metálico como un compuesto en el cual un metal está unido a uno o más grupos alquilo a través de un átomo de oxígeno [17].

Los alcóxidos metálicos involucran enlaces $M^{\delta+} - O^{\delta-} - C$ los cuales son polarizados en la dirección mostrada debido a los caracteres altamente electronegativos del oxígeno. Los grados de polarización de una molécula de alcóxido dependen de la electronegatividad del elemento central (M) y la naturaleza de estos compuestos varía esencialmente a partir de monómeros covalentes no volátiles, como en el caso de elementos electronegativos como silicio, germanio, fósforo y azufre; además para sólidos poliméricos electrovalentes en los casos de elementos electropositivos tales como los metales alcali y alcalinotérreos también como los lantánidos.

Entre los primeros usos industriales de los alcóxidos esta la preparación de alúmina finamente dividida usada como un catalizador para reacciones de deshidratación y descarboxilación.

El papel catalítico de los alcóxidos metálicos fue descubierto en 1906, cuando Tschtschenko [18] observó que el $Al(OC_2H_5)$ (etérido de aluminio) reduce los aldehídos y las cetonas a sus correspondientes ésteres.

2.4.2. Métodos de síntesis de alcóxidos metálicos [19]

Algunas de las reacciones para la preparación del alcóxido metálico de un elemento, dependiendo de su naturaleza y en algunos casos de la naturaleza del alcohol, se presentan a continuación:

1.- Reacciones de metales con alcoholes

El método involucra una reacción directa de un metal con un alcohol:



Obviamente en vista del débil carácter ácido (aun más débil que el agua) de los alcoholes, este tipo de reactividad está limitada a elementos fuertemente electropositivos, tales como metales alcalinos y alcalinotérreos. Para metales menos electropositivos como magnesio, berilio y aluminio, un catalizador (por ejemplo yodo o cloruro mercúrico) parece facilitar la reacción. El método ha sido extendido a lantanidos [20] y exitosamente ha sido reivindicado con silicio. Aunque el papel del catalizador en tales reacciones no es todavía completamente entendido, para el mismo metal, la facilidad de la reacción con alcohol decrece con el incremento de su ramificación.

2.- Reacciones de hidróxidos metálicos y óxidos con alcoholes

En los casos de elementos menos electropositivos, los siguientes tipos pueden ser cambiados cuantitativamente a la derecha para la remoción conveniente del agua liberada (es decir, azeotrópicamente con benceno):



Esta técnica ha sido usada exitosamente para la síntesis de los alcóxidos metálicos de boro [21], silicio [22], germanio [23], plomo [24], selenio [25] y vanadio [26], aún para elementos electropositivos como sodio, la reacción de hidróxido de Sodio y los alcoholes debe ser promovido a la consumación [27] bajo condiciones cuidadosamente controladas.

3.- Reacciones de haluros con alcoholes

Los haluros han sido extensivamente empleados como materiales precursores para la síntesis de alcóxidos metálicos. Por la disolución de un haluro en un alcohol, el proceso inicial debe ser la solvatación [28]. La solvólisis de los cloruros parecen ocurrir completamente con la sustitución del halógeno por grupos alcoxi, como se muestra en las siguientes reacciones:

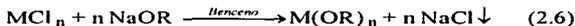


Capítulo 2

Aunque investigaciones sistemáticas parecen haber sido llevadas a cabo para ilustrar el mecanismo de tales reacciones. Sidgwick [29] sugirió que tales reacciones debieran ocurrir a través de la coordinación inicial del alcohol seguida por la eliminación del cloruro de hidrógeno.

4.- Método de sodio

También pueden sintetizarse los alcóxidos metálicos a partir del método de sodio que puede ser representado por la siguiente ecuación general:



Algunos de los metales para el cual el método de sodio ha sido utilizado exitosamente son galio [30], indio [31], bismuto [32], uranio [33], selenio y telurio [34], tungsteno [35] y lantanos [36].

2.4.3. Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos presentan grandes diferencias en sus propiedades físicas dependiendo principalmente de la posición del metal en la tabla periódica, y luego, del grupo alquil. Muchos alcóxidos están fuertemente asociados por fuerzas intermoleculares, las cuales dependen del tamaño y la forma del grupo alquil. Esto explica el hecho de que varios metóxidos metálicos sean compuestos sólidos.

Muchos alcóxidos metálicos son solubles en su alcohol correspondiente, mientras que los alcóxidos destilables como los de aluminio, titanio y zirconio, son insolubles en disolventes ligeramente polares. Los alcóxidos de aluminio son de naturaleza covalente, los alcóxidos menos pesados son cíclicos, aún en solución y en fase vapor. Las propiedades físicas [37] más importantes de los alcóxidos metálicos son:

1.- Grado de oligomerización o polimerización

Un polímero es una molécula grande formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar al menos dos enlaces, mientras que un oligómero es una molécula de tamaño intermedio (mucho más grande que un monómero pero mucho menor que un polímero).

El grado de oligomerización o polimerización se define como el número promedio de unidades monoméricas que forman un polímero u oligómero. La asociación molecular de los alcóxidos metálicos, es una característica importante que influye bastante en las propiedades físicas y químicas de dichos compuestos y afecta directamente en el proceso de transformación de sol a gel. El grado de oligomerización o polimerización induce directamente algunas diferencias en el proceso de formación y estructuras finales de sistemas multicomponentes, afectando su homogeneidad, además de que puede influir de manera indirecta en la modificación de otros parámetros tales como la cinética de reacción, así como en la solubilidad, volatilidad y viscosidad de dichos compuestos.

La oligomerización de los alcóxidos metálicos, se origina por la tendencia del metal a aumentar su número de coordinación, debido a que se enlaza con otras moléculas de alcóxidos vecinos. Esto se lleva a cabo, debido a que el metal hace uso de su orbital vacío para aceptar un par de electrones provenientes de los ligantes alcoxi a través del oxígeno. El grado de asociación molecular depende tanto de la naturaleza del átomo metálico como de los grupos alcoxi. En algunos casos, se ha establecido que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución, también depende de la naturaleza del disolvente.

En términos generales se puede establecer que la complejidad molecular se incrementa con el tamaño del átomo central, es decir; que hay una tendencia a elevar el número de coordinación del metal, el cual puede disminuir por el volumen y la longitud de los radicales alquílicos debido a efectos estéricos.

Desde el punto de vista estructural, Bradley [38] propone una teoría que relaciona el grado de asociación molecular de los alcóxidos con el número de coordinación del átomo central. En base a esta teoría los alcóxidos adoptan la unidad estructural más pequeña posible con todos los átomos vecinos.

2.- Volatilidad

La volatilidad en algunos alcóxidos metálicos utilizados en el proceso sol-gel, es una propiedad muy importante, debido a que permite llevar a cabo fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación.

La volatilidad de los alcóxidos se relaciona con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, lo cual afecta a la polarización del enlace $-M-O-C-$, al grado de oligomerización y a las fuerzas intermoleculares. El enlace $-M-O-C-$ puede aumentar o disminuir

su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada. Desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual puede disminuir con un incremento de la cadena alquímica, mientras que la ramificación de los grupos alcoxi puede incrementar la volatilidad. Es por ello que los grupos alcoxi y el átomo central influyen mucho en el grado de asociación molecular, esto se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo metal- alcoxi-metal por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye.

Aunque muchos parámetros contribuyen a la volatilidad de los alcóxidos, generalmente se acepta que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad. Debido a esto, algunos alcóxidos monoméricos como los de boro y silicio pueden ser purificados por destilación a presión atmosférica, mientras que los alcóxidos poliméricos, de los metales de transición Co, Cr, Ni, Cu y Mn no son tan volátiles y no es fácil purificarlos por destilación.

3.- Viscosidad

La viscosidad de los alcóxidos metálicos es afectada por el tamaño y la ramificación de los grupos alquílicos, así como por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización de los productos, se tiene una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende a restringir la viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende de la cantidad del disolvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de la posible interacción entre ambos.

2.4.4. Propiedades químicas de los alcóxidos metálicos

Para el proceso sol-gel, las reacciones más importantes se mencionan a continuación, aunque como complemento puede consultarse la referencia [17]:

1.- Reacciones de los alcóxidos con los alcoholes

Cuando los alcóxidos son disueltos en los alcoholes, se considera que el alcohol es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se pueden presentar dos casos característicos:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes radicales orgánicos.

En ambos casos el alcohol interacciona con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquílico, se obtiene como subproducto en las reacciones de condensación e hidrólisis y forma parte en el equilibrio de reacción como se estableció anteriormente.

Para el caso en el que los alcóxidos sean disueltos en alcoholes con grupos alquílicos diferentes, la interacción se hace más compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y a esto se le conoce como reacción de alcoholólisis y cuya fórmula general es:



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholólisis son aprovechadas por la homogeneidad que presentan en la solución, y que pueden variar la rapidez de la hidrólisis y la reactividad de los precursores metálicos. La facilidad de las reacciones de alcoholólisis depende de los grupos alcoxi involucrados en el intercambio. En este tipo de reacciones es posible desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, por una destilación continua de un alcóxido más volátil o por la separación de alcóxidos insolubles. Las reacciones de alcoholólisis siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular S_{N2} , aunque este mecanismo se ve afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

2.- Reacciones de asociación molecular entre alcóxidos

La asociación molecular entre alcóxidos se considera que es el primer paso en la síntesis de óxidos multicomponentes en el proceso sol-gel. Algunas investigaciones han sugerido que pueden formarse alcóxidos de especies polinucleares en solución, pero no se ha hecho ningún intento para caracterizar estos sistemas complejos.

Este tipo de reacciones han sido consideradas por Distlich [39] y por Mukherjee [40], como la primera etapa para la preparación de óxidos metálicos, materiales cerámicos y sistemas multicomponentes, en base al siguiente esquema:



Donde:

M = Metal alcalino o alcalinotérreo.

M' = Metal menos electropositivo.

La estabilidad de estas especies binucleares es mayor a medida que se incrementa la diferencia en el carácter electropositivo de los dos elementos involucrados.

Este tipo de reacciones, entre alcóxidos metálicos con diferente electronegatividad, es factible siempre y cuando estos sean capaces de incrementar su número de coordinación, lo cual constituye la base para la química de alcóxidos dobles. Este tipo de reacción se lleva a cabo, mediante la interacción de alcóxidos de metales fuertemente electropositivos y aquellos con menor carácter electropositivo, bajo condiciones anhidras para formar alcóxidos dobles.

3.- Reacciones de hidrólisis de los alcóxidos

La facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso sol-gel. La hidrólisis es la reacción por la cual un alcóxido se transforma en óxido, formando como intermediarios grupos hidroxilo (-OH) y etoxi (-M-OR). Una vez formados estos grupos hidroxilo, la reacción de condensación se lleva a cabo inmediatamente. Las reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

Como se mencionó anteriormente la importancia del control de la concentración de agua es vital, ya que de ella depende el tipo de gel que se obtiene. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas se forman productos poliméricos del tipo:



Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados por Bradley [41] y constituyen la especie intermedia entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

4.- Reacciones de los alcóxidos con los ácidos orgánicos

Los alcóxidos metálicos reaccionan con los ácidos orgánicos de acuerdo con la reacción:



Doeff et. al [42], establecen que los grupos acetato cuando interactúan con los alcóxidos metálicos se comportan como ligantes bidentados, los cuales pueden ser removidos fácilmente cuando son atacados por moléculas de agua.

5.- Hidrólisis y policondensación

La hidrólisis es la principal reacción que produce la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos. Su importancia es evidente y justifica el gran interés que los investigadores del sol-gel han puesto para entender el papel de los mecanismos y la cinética de la hidrólisis sobre el proceso completo y sobre la naturaleza, estructura y morfología de los óxidos finales.

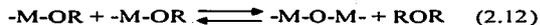
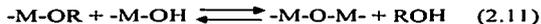
La facilidad de la reacción química de los alcóxidos con el agua es la propiedad química más sobresaliente de interés directo para el proceso sol-gel.

Las reacciones pueden presentarse esquemáticamente como se muestra a continuación [43, 44]:

1.- Hidrólisis:



2.- Condensación:



Donde:

M = Si, Al, Mg, etc.

R = radical alquilo.

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados, mientras que en la reacción de condensación o polimerización, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo –M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Para que la reacción de hidrólisis en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que exista agua como reactivo, ya que sin el agua no podría iniciarse la reacción. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etóxido llegan a reaccionar entre sí y forman una gran cantidad de éter.

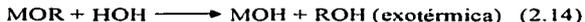
El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido.

Es difícil separar las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación, ya que ambas se llevan a cabo simultáneamente, formando intermediarios como los grupos etóxido y grupos hidroxilo.

2.4.5. Manejo, transportación y toxicología de los alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos son fuertemente cáusticos y se descomponen con la humedad del aire o de la piel, por lo que se requiere usar lentes protectores o guantes.

El calor de la hidrólisis:



Es capaz de poner en ignición metales alcalinos, especialmente los alcóxidos de potasio, cuando se exponen al aire. Tales fuegos deben de ser extintos con arena o espuma, pero no con agua.

Los alcóxidos deben de ser almacenados en lugares secos y frescos. son empacados dentro de bolsas de polietileno bajo atmósfera de nitrógeno o argón las cuales son transportadas en tambores con hule espuma.

Los riesgos contra la salud que presentan los alcóxidos metálicos reflejan la toxicidad de los metales que contienen y de los hidróxidos y alcoholes que se forman en la hidrólisis.

2.4.6. Aplicaciones de los alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos compiten con otros compuestos metálicos orgánicos e inorgánicos, tales como carboxilatos metálicos, y tienen ventajas debido a sus propiedades catalíticas, su facilidad para hidrolizarse, su solubilidad en disolventes orgánicos y su facilidad para ser destilados. Son principalmente usados en catalizadores, con hidrólisis parcial, alcoholisis o transesterificación en recubrimientos para plásticos, textiles, vidrios y metales; en aditivos para adhesivos, pinturas para el refuerzo y endurecimiento de materiales sintéticos naturales.

2.5. Características de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2

2.5.1. Propiedades de los óxidos

Ya que el producto obtenido por el proceso sol-gel es un óxido mixto (conocido en inglés como "composite") puede tener los siguientes usos: como soporte, catalizador, adsorbente, material cerámico, recubrimiento óptico y como vidrio posee además las propiedades inherentes a los óxidos metálicos en un grado tal que resulta de la combinación de las propiedades de los óxidos que lo componen; por lo tanto, es de interés conocer las propiedades de los óxidos y que para nuestro caso nos enfocaremos al estudio de los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

En general las propiedades de los óxidos que pueden distinguirse son su elevada dureza, en óxidos tales como la alúmina, se han utilizado como guías en los casos en que la abrasión o el desgaste son muy severos, y más recientemente como herramientas de corte para metales. Actualmente, existe una necesidad urgente de los óxidos como piezas estructurales refractarias, en los nuevos sistemas militares y espaciales. Las propiedades excepcionales de los óxidos que los hacen atractivos para tales aplicaciones son su relativa ligereza, unida a su elevada resistencia a la compresión y a su elevada rigidez.

Mientras que los óxidos tienen resistencias a la compresión, comparables o mayores que las de los metales, son relativamente débiles bajo tensión. La dilatación térmica de los óxidos es generalmente del mismo orden de magnitud que la de los metales, pero su conductividad térmica y

Capítulo 2

consecuentemente, su resistencia al choque térmico, es a menudo de un orden de magnitud inferior.

La mayor parte de los óxidos son resistores eléctricos excelentes, mientras que la mayor parte de los metales son buenos conductores eléctricos. También, en contraste con los metales, la resistencia eléctrica de los óxidos disminuye cuando aumenta la temperatura.

Los óxidos tienen una emisividad térmica mayor que la de los metales. La emisividad térmica elevada es particularmente importante en las aplicaciones aeroespaciales. A temperaturas moderadas, la emitancia total de muchos óxidos se encuentran en el intervalo de 0.5 a 0.8, mientras que la emitancia de la mayor parte de los metales se encuentra en el intervalo de 0.1 a 0.4.

En cuanto a sus propiedades refractarias, los óxidos no difieren mucho de los metales refractarios, por otra parte los óxidos tienen puntos de fusión sustancialmente mayores que la mayor parte de los metales comunes, por ejemplo la de los aceros al carbón son de aproximadamente 1500 °C.

Sin embargo; en la selección de estos materiales para aplicaciones de ingeniería, hay que tener en cuenta las propiedades mecánicas, físicas, químicas y nucleares.

Las propiedades mecánicas de interés particular son: la resistencia a la compresión y a la tracción, la resistencia a temperaturas elevadas, la dureza y la rigidez. Mientras que las propiedades físicas de interés son: el punto de fisión, la densidad, la dilatación térmica, la conductividad térmica, la emisividad y las propiedades eléctricas y magnéticas.

La inercia química frente a los metales fundidos y frente a varias escorias fundidas es de interés primordial para las aplicaciones de muchas atmósferas gaseosas, a temperaturas elevadas. Los óxidos se emplean también como materiales ferromagnéticos, ferroeléctricos y semiconductores.

2.5.2. Propiedades de la alúmina (Al_2O_3)

La alúmina existe en forma cristalina como corindón y esmeril, este es más puro, ambos son materiales utilizados como abrasivos. Se presenta también hidratada en forma de bauxita, diáspero y gibbsita. Los distintos minerales difieren en forma cristalina así como en composición. La alúmina propiamente dicha tiene dos formas α -alúmina y γ -alúmina.

La alúmina pura encuentra innumerables usos en cerámica fina, tanto por sí misma en forma de productos eléctricos de alúmina sinterizada, como refractario, también en pastas y compuestos vidriados y como material de fondo en cajas refractarias para horno. También se utiliza para la producción de aluminio metálico y para abrasivos, así como para pigmentos y soportes de catalizadores.

Alúmina como soporte. Algunas de las propiedades que hacen de la alúmina un soporte satisfactorio son:

1.- Es anfotérica; es decir, la alúmina recién calcinada se rehidratará y rehidroxilará por sí misma a temperatura ambiente en presencia de aire húmedo.

2.- Tiene un alto punto de fusión, ligeramente sobre los 2000 °C, lo cual es también una característica deseable para un soporte. El alto punto de fusión la identifica como un óxido refractario, lo cual significa que tiene excelentes características para la separación de partículas de un material catalítico finamente dividido de otros, de tal forma que se evita su aglomeración y fundición.

3.- Su transición de fases ocurre dentro de un rango de temperaturas muy grande. Esto explica el hecho de que todavía exista una alta área superficial a temperaturas tan altas como 1000 °C e incluso 1200 °C.

4.- Debido a su facilidad para formar geles, la alúmina se puede manejar como películas haciendo posible poner capas de óxido de aluminio sobre superficies de materiales tales como metales o cerámicas.

5.- En su forma de α -alúmina es un material extremadamente duro, es el material más duro después del diamante y como tal tiene dos características:

- a) Es extremadamente estable bajo condiciones altas de temperatura, presión y condiciones extremadamente abrasivas.
- b) Es un excelente medio para pulir en reactores, bombas, válvulas o líneas de transferencia.

6.- La α -alúmina empleada como soporte tiene un área superficial específica de 70-350 m²/g.

2.5.3. Propiedades de la titanía (TiO_2)

El óxido de titanio se presenta en forma de los minerales brookita, anatasa y rutilo. La anatasa es tetragonal y tiene dos formas con una inversión rápida:



La forma de temperatura superior se transforma en el rutilo tetragonal a 915 °C, que a su vez se cambia en brookita rómbica a 1300 °C. Estas transformaciones son lentas, el rutilo puede transformarse en brookita antes de fundir a 1825 °C. El punto de fusión de la brookita es 1830 °C.

Otras características del óxido de titanio son: resistencias satisfactorias a la tracción, compresión y flexión, todo lo cual confiere a este material un buen comportamiento en los casos que se requiere resistencia al choque, a las vibraciones y a otros riesgos accidentales.

Aunque la anatasa y el rutilo son ambos tetragonales; no son isomorfos. Rutilo es la forma térmicamente estable y es uno de los dos más importantes minerales del titanio.

El dióxido de titanio tiene un índice de refracción excepcionalmente alto para un óxido blanco (2.6 a 2.9 para la forma de rutilo y 2.5 para la forma de anatasa).

El dióxido de titanio es térmicamente estable (p.f 1855 °C) y muy resistente al ataque químico. El hidrógeno y el monóxido de carbono lo reducen solo parcialmente a altas temperaturas, produciendo óxidos de menor peso molecular o mezclas de carburos de estos óxidos. A 2000 °F y bajo vacío, el carbón se reduce a carburo de titanio. La reducción por metales tales como Na, K, Ca y Mg no es completa. La cloración es posible solo si un agente reductor está presente.

Además del ácido sulfúrico, el otro único ácido en el cual es soluble es ácido fluorhídrico, el cual es usado ampliamente en el análisis de dióxido de titanio para elementos residuales. Los álcalis acuosos no tienen efecto alguno, pero los hidróxidos de sodio y de potasio, carbonatos y boratos, todos ellos fundidos disuelven el dióxido de titanio fácilmente.

Titanio como soporte. La titanio se puede comprar como soporte, el tamaño de partícula puede ser de 2 a 4,4 a 6 y 6 a 8 milésimas de pulgada, el área superficial es cerca de 35 m²/g, la densidad aparente es 0.93 y el diámetro medio de poro de 500 Å, el volumen de poro es 0.39 mL/g.

2.5.4. Propiedades de la sílice (SiO₂)

La sílice [45] está constantemente dispersa y precipitada en gran parte de la superficie terrestre, la sílice soluble es principalmente obtenida por la erosión de los minerales en los cuales en algunos casos resulta en residuos de sílice amorfa que luego se disuelven, muy poca puede obtenerse de las arenas de la playa para el cual la sílice es soluble únicamente en unas cuantas partes por millón, además que la velocidad de disolución es extremadamente lenta. Las aguas de los ríos van de los 5 a 35 ppm de SiO₂. Sin embargo; Lisitsyn and Bogdanov [46] reportaron que el agua del Océano Pacífico contiene únicamente 0.0001-0.3 ppm de SiO₂.

Ya que diferentes fases de la sílice exhiben diferentes comportamientos de solubilidad y bajo ciertas condiciones en la naturaleza y en el laboratorio, otras formas pueden producirse y se dividen en las siguientes clases:

1.- Cristalino anhidro SiO₂.

2.- Cristalino hidratado SiO₂ · x H₂O.

3.- Sílice amorfa anhidra de microporos anisotrópicos (las propiedades físicas varían con la dirección) tales como hojas y fibras.

4.- Sílice amorfa anhidra e hidratada o de forma isotrópica (sus propiedades físicas son idénticas en todas las direcciones) microporosa tales como soles, geles y polvos finos.

5.- Sólido denso de sílica amorfa de vidrio.

Se presenta ampliamente en la naturaleza como arena, cuarzo, pedernal y diatomita.

Propiedades: cristales incoloros o polvo blanco; insípido e inodoro, insoluble en agua y ácidos excepto fluorhídrico; cuando esta finamente dividido y esta amorfo se funde con álcali. Se combina químicamente con la mayoría de

Capítulo 2

óxidos metálicos. No combustible; punto de fusión 1710 °C. Punto de ebullición 2230 °C. Alta constante dieléctrica; gran resistencia al calor y al choque.

Obtención: puede producirse a partir de silicato soluble (vidrio de agua) por acidificación, lavado e ignición. La sílice de arco se obtiene de arena vaporizada a 3000 °C en un arco eléctrico.

Peligros: tóxico por inhalación; exposición constante al polvo puede producir silicosis.

Usos: (polvo) manufactura de vidrio, vidrio de agua, cerámicas, abrasivos, filtración de agua, cementos de componentes hidráulicos, fuente de ferrosilíce y sílice elemental, relleno en cosméticos, productos farmacéuticos, papel, insecticidas, calidades hidratadas y precipitadas como agente reforzante del caucho, especialmente para alta adhesión en textiles, agente igualador en pinturas y aislante térmico. (fundido): vehículos espaciales, fibras en plásticos reforzados, etc.

2.5.5. Propiedades del óxido de zirconio (ZrO₂)

Conocido también como dióxido de zirconio, anhídrido zirconico y anhídrido de zirconio, se halla en la naturaleza como baddeleyita.

Propiedades: polvo blanco, amorfo y pesado con punto de fusión de 2700 °C, dureza de Mohs 6.5, índice de refracción 2.2, insoluble en agua y la mayoría de los ácidos o álcalis a temperatura ambiente, soluble en ácido nítrico y los ácidos clorhídrico, fluorhídrico y sulfúrico concentrados y calientes. Es el refractario comercial más resistente al calor, dieléctrico.

Obtención: calentando hidróxido o carbonato de zirconio.

Calidades: reactivo, técnica, cristales, fundido, triquitas, Q. P. (99 % de Zirconio), hidratado.

Peligros: tolerancia, 5 mg por metro cúbico de aire.

Usos: (No estabilizado) producción de cristales piezoeléctricos, bobinas de inducción de alta frecuencia, esmaltes cerámicos coloreados, vidrios especiales, fuente de zirconio metálico. (Hidratado) adsorbente de olores, curación de la dermatitis causada por hiedra venenosa. (Estabilizado con CaO)

revestimientos refractarios de hornos, crisoles, etc; electrolito sólido de baterías que trabajan a 1000 °C o más.

2.6. Preparación de los polímeros de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ vía sol-gel

Para los propósitos de este trabajo, nos limitaremos solamente a mencionar las estrategias experimentales mediante las cuales los sistemas poliméricos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ fueron obtenidos, mismas que describimos a continuación:

1.- Estrategia experimental para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (agente quelante AcacH).

Para la obtención del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mediante el procedimiento sol-gel, el sol fue preparado a partir de los alcóxidos metálicos $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$ (OBU^s : $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$, Aldrich 97 %), $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (OEt : OC_2H_5 , Aldrich) y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS: Tetraetil Ortosilicato, Aldrich 98 %) que fue la fuente de Si.

Los precursores de Al y Ti fueron quelados (ligandos unidos por uno o más puntos al mismo ión metálico) usando acetilacetona (AcacH) a fin de retardar la reactividad química y evitar así la precipitación. Esta ruta de polimerización ha sido usada previamente para la preparación de otros soles como $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [47], $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [48, 49] y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [50, 51].

El proceso inicia con la preparación de la solución Stock que está formada por TEOS, HCl (1 M), H_2O deionizada y etanol (EtOH) y que tiene la finalidad de llevar a cabo la prehidrólisis del precursor de Si (TEOS) en medio ácido y obtener así las especies oligoméricas de Si. Los pasos siguientes como lo son los órdenes de adición, relaciones molares y tiempos se muestran en la Fig. 2.6.

2.- Estrategias experimentales para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (agentes quelantes AcacH y AnH).

Por otra parte, para la preparación del sistema polimérico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ se utilizaron los alcóxidos de Si (OEt)₄ (OEt : OCH_2CH_3), Al (OBU^s)₃ (OBU^s : $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$) y Zr(OPr^n)₄ (OPr^n : $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), pero para este sistema los precursores de Zr y Al fueron estabilizados usando como agentes

quelantes AcacH y AnhH (anhídrido itacónico) lo que originó dos estrategias experimentales con el uso de estos agentes quelantes.

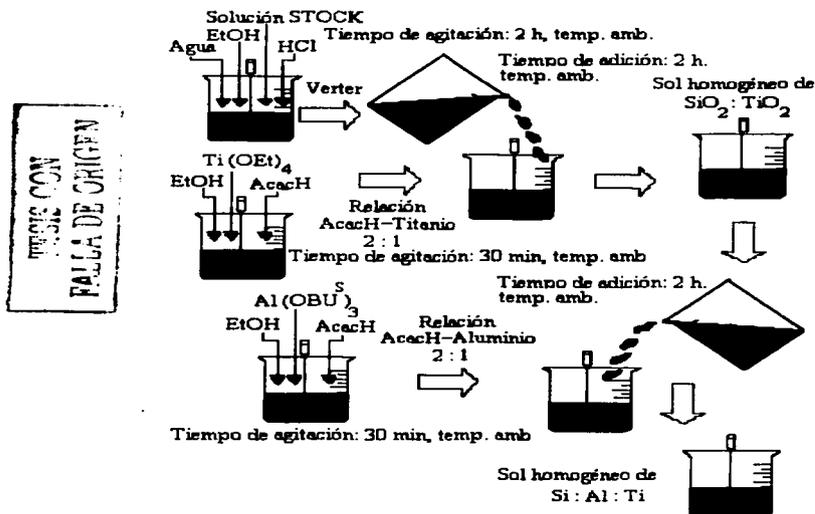


Fig. 2.6. Estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico Si-Al-Ti (agente quelante AcacH).

Los agentes quelantes se emplearon por separado y sirvieron también para controlar la reactividad química y evitar así la precipitación, las estrategias experimentales de SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ con ambos agentes quelantes se muestra en las Figs. 2.7 y 2.8.

Debido a la diferente rapidez de hidrólisis de los alcóxidos de Si, Al y Zr, se ha tenido un cuidado especial en la preparación del sol ternario. En el caso de los alcóxidos de silicio, es necesaria la prehidrólisis de las especies menos

reactivas para tener una rapidez de hidrólisis similar para todos los componentes que es de crucial importancia. Los alcóxidos fueron agregados entonces en el orden opuesto a su reactividad, es decir: los precursores menos reactivos primero.

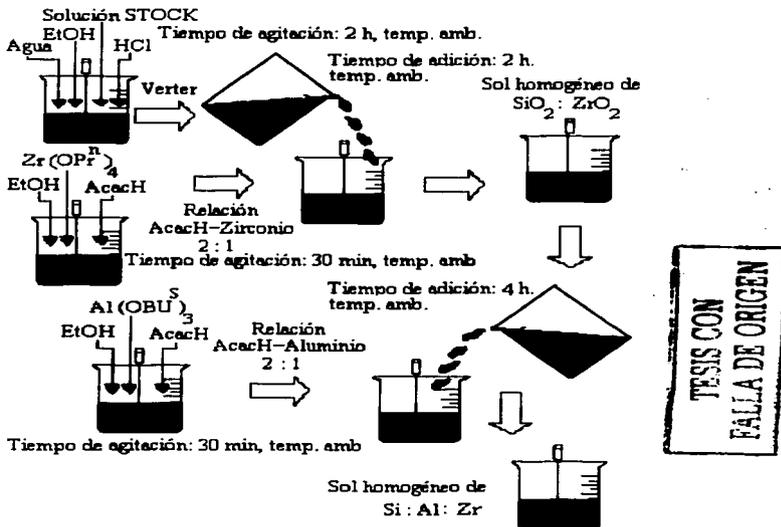


Fig. 2.7. Estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico Si-Al-Zr (agente quelante AcacH).

Cabe aclarar que para ambas estrategias experimentales del sistema polimérico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ usando los dos agentes quelantes, la solución Stock es la misma que la utilizada para la obtención del polímero de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Formados los geles, fueron secados para dar lugar a los xerogeles y estos a la vez sometidos a un tratamiento térmico (en una mufla) para obtener los óxidos calcinados a las diferentes temperaturas que se analizaron.

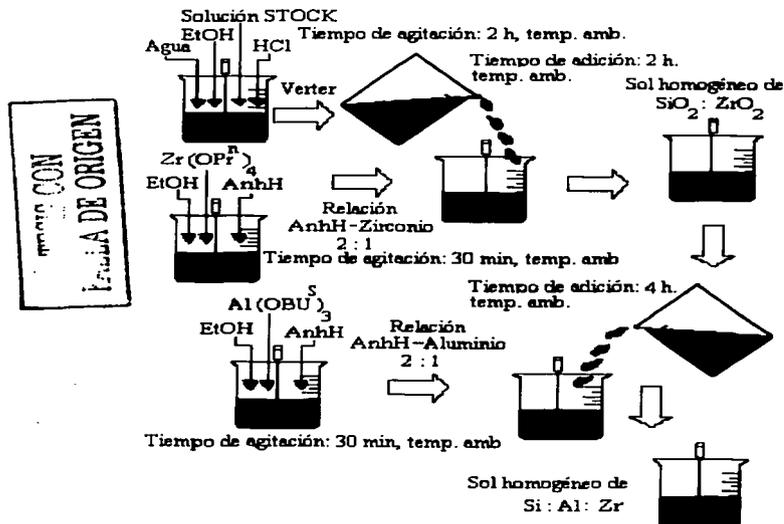


Fig. 2.8. Estrategia experimental para la preparación del sistema polimérico Si-Al-Zr (agente quelante AnHh).

2.7. Referencias

- [1] L. C. Klein. Ann. Rev. Mat. Sci. **20**, 227 (1985).
- [2] J. Wenzel. J. Non-Cryst. Solids. **73**, 693 (1985).
- [3] S. Sakka. Am. Ceram. Soc. Bull. **63**, 1136 (1984).
- [4] E. M. Rabinovich, J. Mat. Sci. **20**, 4259 (1985).

- [5] E. M. Rabinovich, D. W. Johnson Jr, J. B. MacChesney and E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 638 (1983).
- [6] D. L. Segal, *J. Non Cryst. Solids*, **63**, 183 (1984).
- [7] S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non Cryst. Solids*, **42**, 403 (1980).
- [8] G. W. Scherer, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 21 (1987).
- [9] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaeffer, C. S. Ashley, *J. Non Cryst. Solids*, **48**, 47 (1982).
- [10] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaeffer, T. A. Assink, B. D Kay, C. S. Ashley, *J. Non Cryst. Solids*, **63**, 45 (1984).
- [11] Refer [9].
- [12] D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids*. **100**, 176 (1988).
- [13] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*. **100**, 51 (1988).
- [14] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc, USA, (1990). Pág. 10.
- [15] J. D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*. **48**, 1 (1982).
- [16] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301 (1985).
- [17] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur. *Metal Alkoxides*, Academic press. N. Y. (1978). Pág. 2.
- [18] W. Tischtschenko, *Chem. Zentr.*, **77**, 1309, 1556, 1558 (1906).
- [19] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*. **100**, 1-15 (1988).
- [20] L.M. Brown and K.S. Mazdiyasn, *Inorg. Chem.* **9**, 2783 (1970).
- [21] T. Colclough, W. Gerrard and M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.* (1955) 907.
- [22] R.M. Meals, U.S. Patent **2**, 826, 599 (1958), *Chem. Abstr.* **52**, 10638 (1958).
- [23] R.C. Mehrotra and S. Mathur, *J. Organometal. Chem.* **7**, 233 (1967).
- [24] M.F. Shostakovskii, N.V. Komarov and T.I. Ermolova, *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.* (1969)1170; *Chem. Abstr.* **71**, 50152 (1969).
- [25] R.C. Mehrotra and S. Mathur, *J. Ind. Chem. Soc.* **41**, 111 (1964).
- [26] R.C. Mehrotra and R.K. Mittal, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **327**, 311 (1964).
- [27] E.F. Caldin and G. Long, *J. Chem. Soc.* (1954) 3737.
- [28] R.C. Mehrotra, M. Aggrawal and K.N. Mahendra, *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem.)* **93**, 719 (1984).
- [29] N.V. Sidgwick, *J. Chem. Soc.* **125**, 2672 (1924).
- [30] S.R. Bindal, V.K. Mathur and R.C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. (A)* (1969)863.
-

- [31] S. Chatterjee, S.R. Bindal and R.C. Mehrotra, *J. Ind. Chem. Soc.* **53**, 867 (1976).
- [32] R.C. Mehrotra and A.K. Rai. *Ind. J. Chem.* **4**, 537 (1966).
- [33] R.G. Jones, E. Bindschadler, G.A. Martin Jr., J.R. Thirtle and H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4921 (1957).
- [34] R.C. Mehrotra and S.N. Mathur, *J. Ind. Chem. Soc.* **42**, 1 (1965).
- [35] W.J. Reagan and C.H. Brubaker Jr., *Inorg. Chem.* **9**, 827 (1970).
- [36] R.C. Mehrotra and J.M. Batwara, *Inorg. Chem.* **9**, 2505 (1970).
- [37] M. Guglielmi and G. Carturan. *J. Non-Crys. Solids.* **100**, 16 (1988).
- [38] D. C. Bradley. *Nature*, **182**, 1211 (1958).
- [39] H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufman. DAS 1941191 (1980). Jeaner Glaswerk Schott in Gen.
- [40] S. P. Mukherjee. *J. Non-Cryst. Solids.* **42**, 477 (1980).
- [41] D. C. Bradley. *Coord. Chem. Rev.* **2**, 299 (1967).
- [42] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage. *J. Non-Cryst. Solids.* **89**, 206 (1987).
- [43] B. E. Yoldas. *J. Mat. Sci.* **12**, 1203 (1977).
- [44] H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser. *J. Non-Crys. Solids.* **63** , 1 (1984).
- [45] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, (1978). Pág. 13.
- [46] A. P. Lisitsyn and Y. A. Bogdanov, *oceanol. Issled. Sb. Statei*, **18**, 5 (1968).
- [47] Méndez Vivar, J., and Brinker, C. J.. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 393 (1994).
- [48] Méndez Vivar, J., Mendoza Serna, R., Gomez Lara, J. and Gaviño, R., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 235 (1997).
- [49] Méndez Vivar, J., Mendoza Serna, R., Bosch, P., Lara, V. H., *J. of non-Crystalline Solids*, **248**, 147 (1999).
- [50] Méndez Vivar, J., Mendoza Serna, R., and Valdez Castro, L., *J. of non-Crystalline Solids*, **288**, 200 (2001).
- [51] Valdez Castro, L., Méndez Vivar, J., and Mendoza Serna, R., *J. of Porous Materials*, **8**, 303 (2001).

Capítulo 3. Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

3.1. Adsorción de gases y vapores sobre sólidos [1]

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida, al sólido generalmente se le llama el adsorbente y al gas o vapor el adsorbato. Generalmente el término de adsorción se refiere estrictamente a la existencia de una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una fase líquida o sólida que la que hay en el interior de la misma; en teoría debe distinguirse claramente de la absorción cuando se aplica a sólidos, ya que esta se refiere a una penetración más o menos uniforme, aunque en la realidad es prácticamente imposible separar los efectos de adsorción de los de absorción, particularmente en sistemas de gases y sólidos, y por ello se emplea frecuentemente el término no comprometedor de Sorción.

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas, la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes de hasta 1000 m²/g) al igual que los polvos muy finos.

Por otra parte la relación existente a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción.

El proceso de adsorción de gases por sólidos muestra las características siguientes:

- 1) La adsorción es selectiva. Ciertos gases se adsorben rápidamente y en grandes cantidades, otros en mucha menor cantidad y otros prácticamente pasan sin ser adsorbidos por el mismo adsorbente.
- 2) La adsorción es muy rápida. Una máscara de gases eficiente separa las sustancias dañinas del aire en fracciones de segundo. La velocidad de adsorción; sin embargo, depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuanto menos saturada esté la superficie del adsorbente.

- 3) El grado de adsorción depende de la temperatura, cuanto mayor es la temperatura por encima de la temperatura crítica del gas, menor es la adsorción por el mismo, el carbón a la temperatura ambiente adsorbe muy mal al oxígeno, porque su temperatura crítica es de $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la Cloropicrina, el amoníaco y muchos otros gases que están a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ muy por debajo de sus temperaturas críticas son adsorbidos por el carbón sin ninguna dificultad. Este es el efecto sobre el cual se basa la máscara de gas.
- 4) El grado de la adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente, así como de su historia. Carbones preparados de formas distintas muestran diferentes capacidades de adsorción. El tratamiento previo y el método de preparación determinan la porosidad del producto, así como su pureza.
- 5) El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente. Por lo tanto, a igualdad de los demás factores, cuanto más poroso sea el adsorbente mayor será su poder de adsorción.
- 6) El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Sin embargo, llegará un momento en que se sature el sólido y, desde luego, una vez que se haya alcanzado esta condición, el aumento en la presión no cambiara la cantidad de gas adsorbido.
- 7) En la mayoría de los casos la adsorción es reversible. En ausencia de efectos químicos, al aumentar la presión aumentará la adsorción y al disminuir la presión, se liberará parte del gas adsorbido. Se alcanzará el mismo equilibrio si se llega a la condición final a partir de un sólido sobre el que no se ha adsorbido nada de gas o a partir de un sólido que contenga más gas del que podría adsorber normalmente a la presión parcial del experimento.

3.2. Tipos de adsorción [2]

Existen dos tipos de adsorción, física y química; esta última se conoce frecuentemente como quimisorción. En la adsorción física las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente, fundamentalmente por el mismo tipo de fuerzas que las que existen entre las moléculas de gas a presión elevada, conocidas como fuerzas de van der

Waals. La adsorción física se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo y para la mayoría de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. En la adsorción física la capa adsorbida tienen con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas.

La quimisorción supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la quimisorción, en una capa monomolecular únicamente. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor en una adsorción física.

3.3. Naturaleza del adsorbente y del gas adsorbido [3]

La capacidad adsorbente de sustancias diferentes para un gas dado, parece depender primariamente de sus superficies efectivas; se encuentra por ejemplo, que el orden del grado creciente de adsorción para una serie de gases es el mismo para adsorbentes diferentes. Hay, sin embargo, una serie de excepciones que se atribuyen a la intervención de factores de naturaleza química. Cuando estos no se presentan, como en el tipo de adsorción que implica solo fuerzas físicas, las cantidades de gases diferentes adsorbidos por un sólido dado están relacionados de una manera general con sus propiedades físicas, existe un paralelismo evidente entre el grado de adsorción de un gas y su temperatura crítica; como esta última esta relacionada con el punto de ebullición y la solubilidad se puede establecer, como regla general, que cuanto más fácilmente licuables y más solubles sean los gases con mayor facilidad serán adsorbidos. Las propiedades físicas mencionadas vienen determinadas esencialmente por las fuerzas atractivas entre las moléculas, y por ello es razonable suponer que las fuerzas de van der Waals o de dispersión representan un papel importante en la adsorción.

Las conclusiones generales descritas son aplicables más especialmente a temperaturas moderadamente bajas y a presiones que no estén demasiado próximas a la presión de vapor de saturación. Al elevarse la temperatura existe la posibilidad de un tipo diferente de adsorción, implicando fuerzas químicas, que es de naturaleza específica. Además a temperaturas bajas y presiones próximas a la presión de vapor ($p \approx p_0$) puede tener lugar una condensación real. La presión de vapor de un líquido en un tubo capilar es menor que en una superficie plana; por lo tanto, puede ocurrir la condensación en poros

pequeños a presiones que estén bastante por debajo de la presión de vapor de saturación normal para la temperatura dada (esto se explica con más detalle en la sección 3.18). Se debe subrayar que la temperatura ha de estar por debajo del valor crítico, desde luego y la presión deberá ser una fracción apreciable de la magnitud de saturación.

3.4. Clasificación y tipos de poros

Existe una gran diversidad de formas en los poros, presentes en una superficie porosa [4], aunque una clasificación general se presenta en la Fig. 3.1.

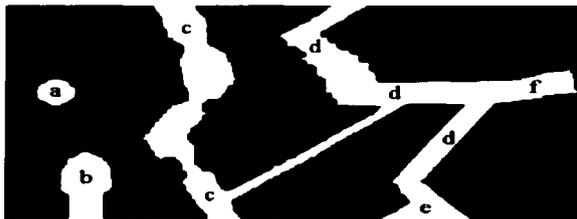


Fig. 3.1. Tipos de poros presentes en una superficie porosa.

En la Fig. 3.1, pueden identificarse a los poros del tipo:

- a) Poro aislado.
- b) Poro con estructura de botella.
- c) Poro continuo con estrangulamientos (conducto tipo tintero).
- d) Poro tortuoso con rugosidad parcial en la superficie interna.
- e) Poro con forma de "cuña".
- f) Poro tipo embudo.

Sin embargo una característica de interés especial es la anchura que poseen los poros, como por ejemplo el diámetro en un poro cilíndrico a la distancia existente entre los lados de un poro de forma de "corte". Una clasificación conveniente de los poros de acuerdo a su anchura promedio es la adoptada oficialmente por la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) [5] que los clasifica como:

- a) Microporos: Ancho de poro menor de 20 Å.

- b) Mesoporos: Ancho de poro entre 20 Å y 500 Å.
- c) Macroporos: Ancho de poro mayor de 500 Å.

La base de esta clasificación es el comportamiento de cada tipo de poro en el proceso de adsorción de vapor.

3.5. Superficie interna y externa

Cuando se pretenden determinar las propiedades superficiales de un sólido [6] altamente disperso que se caracterizan por tener una superficie específica grande (la superficie específica es la relación del área por unidad de masa de adsorbente), es conveniente establecer una distinción entre la superficie interna y la superficie externa de este. Se puede decir que la superficie de cualquier fracción de sólido sea grande o pequeña, raras veces es totalmente plana a escala atómica; no obstante existen fisuras o grietas que en algunos casos penetran profundamente contribuyendo con esto al aumento de la superficie interna. Las grietas y demás irregularidades de la superficie (excluyendo las fisuras y grietas profundas) contribuyen a la constitución de la superficie externa.

La manera de establecer una diferencia entre los dos tipos de superficie (interna y externa) es arbitraria, la superficie externa considera todas las prominencias y todas aquellas grietas que sean en general más anchas que profundas; la superficie interna estará formada por las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que tengan más profundidad que anchura. Algunos sólidos porosos tienen una superficie interna mayor por varios ordenes de magnitud que la superficie externa. Por otra parte, polvos muy finos tienen una superficie externa grande y una superficie interna pequeña o casi despreciable, los sistemas de poros de los sólidos son de diferentes clases; los poros varían mucho en forma y tamaño para un sólido dado, así como entre un sólido y otro.

3.6. Superficies reales (Factores que afectan el área superficial)

Sabemos [7] que un cubo con aristas de longitud L cm posee un área de $6L^2$ cm^2 o que una esfera de radio r cm tendrá como área $4\pi r^2$ cm^2 , matemáticamente esto parece ser correcto (siempre y cuando se estén tratando a las áreas desde un punto de vista microscópico e idealizado); más sin embargo, ignorando superficies geométricas ideales y enfocándonos ahora a un nivel "microscópico", una examinación minuciosa de estas superficies nos

revelaría que presentan imperfecciones en su superficie en la que los poros suelen ser las más comunes (que originan áreas de superficie más grandes que las correspondientes teóricamente por las fórmulas matemáticas de la geometría elemental, para una forma geométrica determinada).

Pueden identificarse a tres factores que influyen en el área superficial de una partícula:

- 1.- El tamaño de la partícula.
- 2.- La forma de la partícula (morfología).
- 3.- La porosidad de la partícula.

El tamaño de la partícula es determinante en la estimación del área superficial ya que si una partícula sólida es dividida en partículas de menor tamaño, el área expuesta por estas nuevas partículas será mayor, por lo que se producirá un correspondiente incremento en el área superficial más grande que el comparado con el sólido no dividido, la morfología también juega un papel importante en el valor del área superficial de una partícula puesto que de todas las formas geométricas la esfera es la que representa la mínima relación área/volumen, aunque cabe resaltar que la densidad de una partícula es independiente de la forma de la partícula.

Por otro lado la porosidad es aun más evidente ya que las imperfecciones mostradas por la superficie (que como hemos mencionado anteriormente es debida a los poros presentes) de la partícula tienden a elevar el área de la misma.

3.7. Clasificación de las isotermas de adsorción

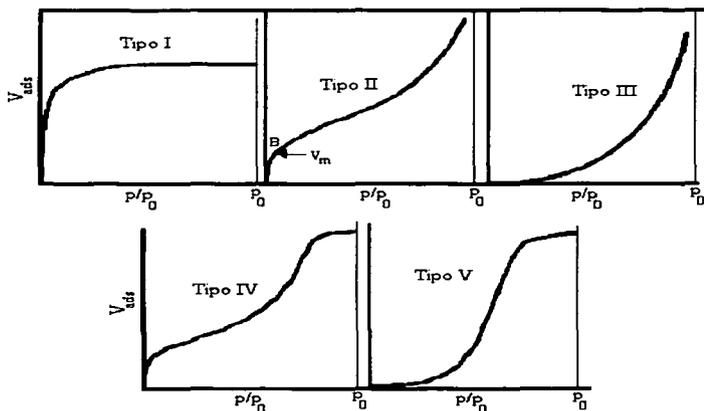
En la adsorción física (conocida también como adsorción de van der Waals) pueden intervenir tres fenómenos:

- 1.- Adsorción Monomolecular (unimolecular).
- 2.- Adsorción Multimolecular (o polimolecular).
- 3.- Condensación en poros o capilares.

Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación de los estudios de adsorción puede ser complicada. Brunauer, Deming, Deming y Teller [8] han clasificado a las isotermas de adsorción, según los cinco tipos característicos que se muestran en la Fig. 3.2, y de los cuales se conocen ejemplos.

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Las isotermas tipo I: (p. ej., amoníaco sobre carbón @ 273 K) muestran un aumento bastante rápido de adsorción al aumentar la presión relativa hasta alcanzar un valor límite. Se conocen con el nombre de isotermas de Langmuir y son las que se obtienen cuando la adsorción esta restringida a una monocapa. Por este motivo, las isotermas de quimisorción son aproximadamente de esta forma. Las isotermas del tipo I se han encontrado también en la adsorción física de sólidos que tienen una estructura porosa muy fina. Como podemos observar los poros están llenos con adsorbato adsorbido o condensado a altas presiones relativas, indicándonos la forma de la isoterma poca adsorción después de que los microporos han sido llenados.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.2. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauer, Deming, Deming y Teller [8].

Isoterms tipo II: (p. ej., nitrógeno sobre gel de sílice @ 77 K) se obtienen con frecuencia y representan una adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos. Se llaman normalmente isoterms de forma sigmoide. Para este tipo de sólidos el punto B representa la formación de una monocapa adsorbida. La adsorción física en sólidos con microporos también puede dar isoterms del tipo II. En estos casos el punto B representa la adsorción de una monocapa en

la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños, el resto de la curva nos indica la adsorción de multicapas en el que en la saturación ($p/p_0 = 1$), el número de capas adsorbidas llega a ser infinito.

Isotermas tipo III: (p. ej., Bromo sobre gel de sílice @ 352 K), este tipo de isotermas se distinguen principalmente por tener calores de adsorción que son menores que el calor de licuefacción del adsorbato, de esta manera, a medida que la adsorción procede, esta se logra con facilidad debido a que la interacción del adsorbato con una capa adsorbida es más grande que la interacción con la superficie adsorbente.

Isotermas tipo IV: (p. ej., benceno sobre gel de óxido férrico @ 323 K) se presentan por adsorbentes porosos que tienen radios de poro en el rango de aproximadamente 15-1000 Å, el incremento de la pendiente a presiones elevadas indican un incremento de adsorbato usado a medida que los poros están siendo llenados, como en el caso de la isoterma tipo II, el punto B ocurre cuando se ha formado la primera monocapa.

Isotermas tipo V: (p. ej., vapor de agua sobre carbón @ 373 K) este tipo de isotermas son el resultado de las pequeñas interacciones potenciales adsorbato-adsorbente, similares a las de las isotermas tipo III; sin embargo, las isotermas del tipo V están asociadas con poros del mismo rango que los señalados para la isoterma del tipo IV.

3.8. Ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir [9]

El número de lugares en la superficie, en los cuales pueden ubicarse las moléculas del adsorbato, es limitado. En otras palabras, la concentración C_a , en una capa monomolecular puede ser aumentada solo hasta cierto límite C_{am} , en donde todos los lugares aptos para la adsorción de la sustancia dada ya están ocupados. La influencia de este factor en la forma de la isoterma de adsorción se puede estudiar más fácilmente, si se supone que las moléculas se adsorben solo en los lugares libres de la superficie del adsorbente, con los cuales forman un complejo de adsorción. La ligazón con el adsorbente puede ser, en este caso, tanto física como química, pero lo suficientemente fuerte para que la molécula no se desplace por la superficie, en este caso se observa una adsorción localizada, a diferencia de la no localizada, cuando las moléculas del adsorbato pueden desplazarse libremente por la superficie del adsorbente ya que la superficie del adsorbente consta de átomos, iones o moléculas. Por esto a bajas temperaturas las moléculas que se adsorben

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

fisicamente, son fundamentalmente localizadas y a altas temperaturas, no localizadas. Las moléculas que se adsorben químicamente son localizadas.

La ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir es de acuerdo con las suposiciones hechas al deducirla de adsorción localizada en una superficie homogénea (superficie sólida), esta ecuación tiene la forma:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C \frac{p}{p_0}}{C \frac{p}{p_0} + 1} \quad (3.1)$$

Donde:

v = Volumen de adsorbato adsorbido a la presión parcial p y la temperatura absoluta T .

v_m = Es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie adsorbente es cubierta con una capa unimolecular.

p = Es la presión parcial ejercida por el gas adsorbido.

p_0 = Es la presión de vapor del gas a la temperatura T .

C = Es una constante que es aproximadamente igual a:

$$e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)} \quad (3.2)$$

Donde:

E_1 = Es el calor de adsorción del gas en la primer capa adsorbida.

E_L = Es el calor de licuefacción del gas.

Cabe aclarar que los valores de volumen de gas adsorbido v y v_m pueden ser también expresados como la masa de gas adsorbido w y w_m , a lo largo de esta tesis haremos uso de ambas notaciones.

La ecuación (3.1) también puede ser expresada como:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K p}{K p + 1} \quad (3.3)$$

En donde:

$$K = \frac{C}{p_0} \quad (3.4)$$

De la ecuación (3.3), para el caso de bajas presiones ($K p \ll 1$) se tendrá:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$$\frac{v}{v_m} = K p \quad (3.5)$$

Que es la ecuación de la isoterma de Henry.

La ecuación de Langmuir (3.1) puede estudiarse con mayor facilidad poniéndola en la forma:

$$\frac{P}{w} = \frac{P_0}{C w_m} + \frac{P}{w_m} \quad (3.6)$$

Una gráfica de p/w contra p representara una línea recta de pendiente $1/w_m$ y como ordenada al origen $p_0/C w_m$ a partir del cual los valores de w_m y C pueden ser calculados.

Para la deducción de la ecuación de Langmuir se considera que en el caso estacionario la velocidad de adsorción v_{el}^{ads} que se define como el número de moléculas adsorbidas por unidad de área en la unidad de tiempo, satisface la siguiente condición:

$$v_{el}^{ads} = v_{el}^{des} \quad (3.7)$$

Donde v_{el}^{des} es la velocidad de desorción o de desadsorción. En si la teoría se basa principalmente en las siguientes idealizaciones:

- 1) Considera que la superficie del sólido es homogénea (lo que significa que todos los sitios de la superficie tienen idénticas propiedades con respecto al fenómeno de adsorción).
- 2) Las moléculas adsorbidas pueden formar cuando más una monocapa.
- 3) Las moléculas del adsorbato son independientes unas de otras, o sea que no hay interacción entre ellas.

Una vez conocido el valor de w_m , el área superficial total S_t (en m^2) de la muestra puede ser calculado con:

$$S_t = \frac{w_m N A_{cs}}{M} E - 20 \quad (3.8)$$

O cuando se utiliza v_m (cm^3):

$$S_t = \frac{v_m N A_{cs}}{22.4 E 3 \text{ cm}^3 / \text{mol}} E - 20 \quad (3.9)$$

Donde:

N = Número de Avogadro ($6.02252E23$ moléculas/mol).

M = Peso molecular del adsorbato (g/mol).

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato ($\text{Å}^2/\text{molécula}$).

w_m = Masa de adsorbato necesario para formar una monocapa sobre la superficie (g).

Y para el cálculo del área de superficie específica S , puede ser obtenido a partir del área superficial total y la masa de la muestra analizada w_{muestra} (g), de acuerdo con:

$$S = S_t / w_{\text{muestra}} \quad (3.10)$$

La cantidad A_{cs} es un parámetro importante y es el área ocupada por una molécula adsorbida sobre la superficie del sólido (ver Fig. 3.3).

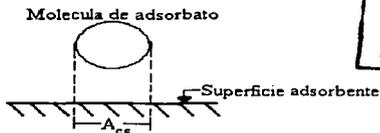


Fig. 3.3. Área seccional transversal de la molécula de adsorbato.

El valor de A_{cs} es difícil conocerlo o estimarlo, porque no se sabe como se empaquetan (acomodan) las moléculas adsorbidas en una monocapa completa que depende del tipo de molécula (adsorbato) y ancho de poro principalmente. Por ejemplo [10] para el caso de la adsorción de benceno sobre poros de tipo placas paralelas, la posible orientación que toman las moléculas de benceno para distintos diámetros de poro se ilustran en la Fig. 3.4.

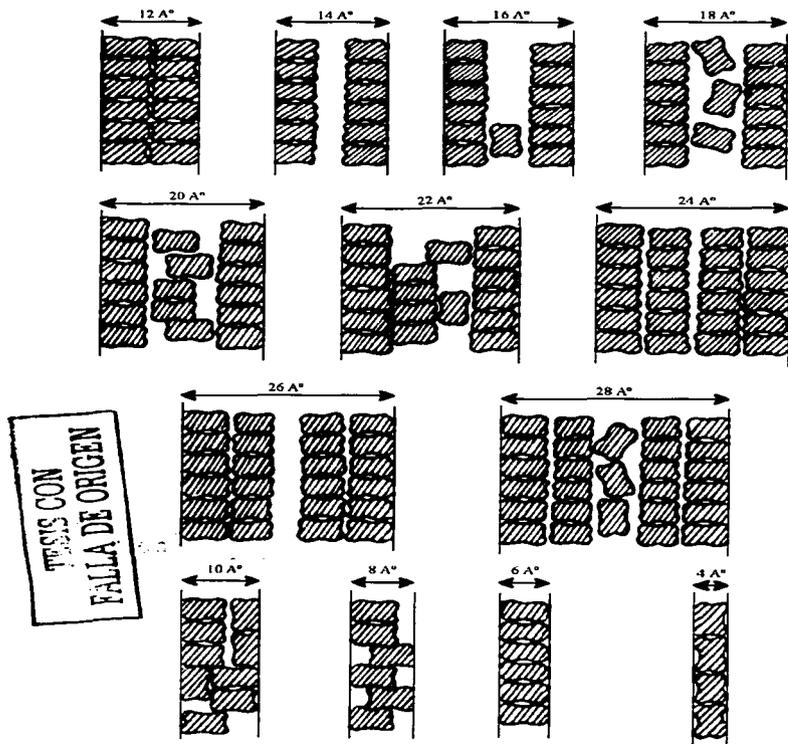


Fig. 3.4. Posible orientación de las moléculas de benceno en poros de forma de placas paralelas y de distintos tamaños (dibujado a escala)

En la siguiente sección comentaremos la forma de calcular el valor de A_{cs} así como su relación con la constante C de la ecuación de BET.

3.9. Área seccional transversal del adsorbato como una función de la constante C de BET [11]

El nitrógeno es el adsorbato más frecuentemente utilizado para medidas de área superficial por el método BET, ya que en la mayoría de las superficies este valor de C es demasiado pequeño para evitar la adsorción localizada, no obstante valores altos evitan que la capa adsorbida tenga un comportamiento bidimensional del gas (adsorción no localizada), la constante C en la ecuación BET es una medida del grado de interacción entre el adsorbente y el adsorbato.

$$\frac{1}{w \left[\left(\frac{p_0}{p} - 1 \right) \right]} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C-1}{w_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3.11)$$

En donde:

w = Es la masa de gas adsorbido.

w_m = Es la masa de gas adsorbido en una monocapa completa.

p/p_0 = Es la presión relativa del adsorbato.

La ecuación (3.11) será comentada detalladamente más adelante. Aunque un valor de 16.2 \AA^2 es generalmente aceptado como un valor para el área seccional transversal del nitrógeno a su punto de ebullición ($-195.6 \text{ }^\circ\text{C}$), calculado a partir de su densidad líquida. Según Brunauer [12], el área cubierta por una molécula de adsorbato en el estado adsorbido esta dada por:

$$A_{cs} = 1.09 \left(\frac{M}{\rho \cdot N} \right)^{\frac{2}{3}} 16.2 \text{ \AA}^2 \quad (3.12)$$

Donde:

1.09 = Es un factor geométrico que se obtiene al suponer un empaquetamiento hexagonal de las moléculas de adsorbato (ver Fig. 3.5).

M = Peso molecular del adsorbato.

N = Número de Avogadro.

ρ = Densidad del adsorbato en el estado líquido.

TESIS CON
 LA DE ORIGEN

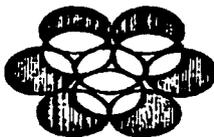


Fig. 3.5. Empaquetamiento de las moléculas de adsorbato en forma hexagonal.

Hill [13] ha demostrado que cuando otros adsorbatos se utilizan para determinar áreas superficiales, el área seccional transversal calculada a partir de la ecuación (3.12) usualmente da resultados anómalos. Cuando la adsorción suficiente ha ocurrido para formar una monocapa, la fracción de superficie no cubierta por adsorbato alguno $(\theta_0)_m$ es dependiente de la constante C de BET y es dado por la siguiente ecuación:

$$(\theta_0)_m = \frac{C^{1/2} - 1}{C - 1} \quad (3.13)$$

Pero más generalmente ha sido mostrado por Lowell [14] que la fracción de superficie cubierta por moléculas adsorbidas de una o más capas esta dada por la siguiente ecuación:

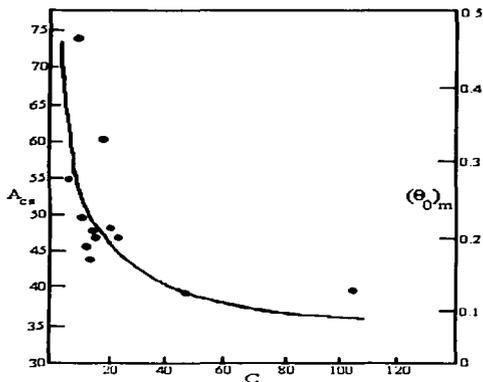
$$(\theta_i)_m = C \left(\frac{C^{1/2} - 1}{C - 1} \right)^{i+1} \quad (3.14)$$

Donde θ_i es la fracción de superficie cubierta por " i " capas de espesor molecular (de ahí que θ_0 sea la fracción de superficie no cubierta, por el hecho de que $i = 0$).

El subíndice " m " indicado en las ecuaciones (3.13) y (3.14) será válido únicamente cuando la adsorción suficiente ha ocurrido para formar una monocapa. Lowell [15] ha establecido que una gráfica de $(\theta_0)_m$ vs C representa una hipérbola, como $(\theta_0)_m$ puede ser calculado a partir de una curva BET, existe ahí un significado potencial de predecir la variación del área seccional transversal relativa al nitrógeno, por otra parte, por ejemplo se ha encontrado que el área seccional transversal del n-pentano se incrementa hipérbolicamente cuando el valor de C decrece. Otro ejemplo claro es que una

gráfica (ver Fig. 3.6) de las correcciones del área seccional transversal de n-butano varían hiperbólicamente con la constante C y presentan casi el mismo comportamiento con la gráfica $(\theta_0)_m$ vs C , por lo que también en este caso la fracción de superficie no cubierta por adsorbato $(\theta_0)_m$ se incrementa a bajos valores de C , indicándonos también aparentemente altas áreas seccionales transversales a medida que el valor de C disminuye, lo que ocasiona también un valor constante del área seccional transversal a medida que $C \rightarrow \infty$, esto parece reafirmar que el nitrógeno es un adsorbato confiable, debido a los altos valores de su constante C sobre la gran mayoría de adsorbentes como un valor práctico se puede usar un área seccional transversal de 16.2 \AA^2 .

En este trabajo, como habíamos mencionado anteriormente se utilizara nitrógeno como adsorbato, ya que es un gas inerte a baja temperatura, es no polar o sea que las interacciones con la superficie del sólido son muy débiles. Es una molécula de tamaño pequeño, pudiendo penetrar en poros de radio muy reducido, además como se conoce el valor de su densidad en el estado líquido (0.81 g/cm^3) puede calcularse el área seccional transversal que representa la molécula.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.6. Variación del área seccional transversal (A_{ex}) del n-Butano con la constante C de BET (representada por los puntos) y con $(\theta_0)_m$ (representada por la línea continua)

3.10. Adsorción multimolecular (ecuación BET)

3.10.1. Ecuación BET [16]

Con ayuda de unas cuantas simplificaciones es posible realizar una deducción de una isoterma para capas multimoleculares que es similar a la deducción de Langmuir para capas unimoleculares. Las ecuaciones obtenidas parecen no únicamente representar la forma general de las isotermas actuales, pero dan valores razonables para el calor promedio de adsorción en la primera capa y para el volumen de gas requerido para formar una capa unimolecular sobre los adsorbentes.

En si la ecuación fue deducida partiendo de que, cuando se adsorbe un vapor, las moléculas, al caer en los lugares ya ocupados, no los abandonan inmediatamente, sino que forman complejos de adsorción múltiples (ver Fig. 3.7). A medida que el valor de p se aproxima a p_0 , se reduce el número de lugares libres, crece y luego se reduce el número de lugares ocupados por los complejos unitarios, después los complejos dobles, los complejos triples, etc.

En la deducción de la ecuación de la isoterma de adsorción polimolecular del vapor (ecuación BET) se desprecian las interacciones entre las moléculas del adsorbato en la capa de adsorción, a lo largo de la superficie del adsorbente, y para la formación de los complejos unitarios tomamos las mismas suposiciones establecidas anteriormente para la ecuación de Langmuir, para la adsorción en la primera capa.

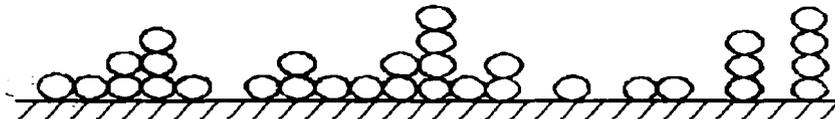


Fig. 3.7. Esquema para la adsorción polimolecular admitida en la teoría BET.

Las isotermas obtenidas se caracterizan porque el incremento de la adsorción disminuye con el incremento de p hasta el punto de inflexión de la isoterma (como si se tratara de una isoterma representada por la ecuación de Langmuir) y que con el posterior aumento de la presión parcial p después del punto de inflexión (al acercarse p a p_0) aumenta de nuevo la adsorción.

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

La capa adsorbida, en este caso, aumenta de espesor y cuando $p = p_0$, el vapor se condensa como si fuese un líquido ordinario sobre la capa adsorbida, y que ocasiona entonces que el número "n" de capas moleculares que se forman sobre la superficie se vuelva infinito. De esta manera, la adsorción se hace polimolecular y la isoterma de adsorción pasa por el punto de inflexión, que ocasiona la forma de S.

Realizando esta deducción tendremos que $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i, \dots$ representan el área superficial que es cubierta por únicamente 0, 1, 2, ..., i, ... capas de moléculas adsorbidas. Ya que en el equilibrio s_0 debe permanecer constante, el índice de condensación sobre la superficie descubierta es igual al índice de evaporación de la primera capa.

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 e^{-E_1/R_{G,1} T} \quad (3.15)$$

Donde:

p = Es la presión.

E_1 = Es el calor de adsorción de la primera capa.

a_1 y b_1 = Son constantes.

$R_{G,1}$ = Es la constante universal de los gases.

Esta es esencialmente la ecuación de Langmuir para adsorción unimolecular, e involucra la suposición que a_1, b_1 y E_1 son independientes del número de moléculas adsorbidas ya presentes en la primera capa. En el equilibrio s_1 debe además permanecer constante, s_1 puede cambiar en cuatro diferentes formas:

- 1.- Por condensación sobre la superficie descubierta.
- 2.- Por evaporación de la primera capa.
- 3.- Por condensación sobre la primera capa.
- 4.- Por evaporación de la segunda capa.

De esta manera obtenemos:

$$a_2 p s_1 + b_1 s_1 e^{-E_1/R_{G,1} T} = b_2 s_2 e^{-E_2/R_{G,1} T} + a_1 p s_0 \quad (3.16)$$

Donde las constantes a_2, b_2 y E_2 son definidas similarmente para a_1, b_1 y E_1 . Sustituyendo (3.15) en (3.16) y simplificando se tiene:

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 e^{-E_2/R_{G,1} T} \quad (3.17)$$

Capítulo 3

El índice de condensación sobre la parte superior de la primera capa es igual a la velocidad de evaporación de la segunda capa. La ecuación (3.17) debiera haber sido obtenida inmediatamente aplicando el principio de reversibilidad microscópica, porque el número de procesos de evaporación por el cual s_2 decrece y s_1 incrementa debe ser igual al número de procesos de condensación por el cual s_2 incrementa y s_1 decrece. Se tiene además del mismo principio que un proceso pueda o no ocurrir (tales como por ejemplo, el deslizamiento de una molécula de una capa a otra), será balanceado por un proceso inverso de igual frecuencia, por eso el equilibrio expresado por la ecuación (3.17) no será influenciado por tales procesos adicionales.

Extendiendo el mismo argumento a la segunda y capas consecutivas obtenemos:

$$\begin{aligned} a_3 p s_2 &= b_3 s_3 e^{-\frac{E_3}{R_{G,1}} T} \\ &\vdots \\ a_i p s_{i-1} &= b_i s_i e^{-\frac{E_i}{R_{G,1}} T} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Por lo que el área superficial del adsorbente es dada por:

$$A_{\text{sup}} = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (3.19)$$

Y el volumen total adsorbido es:

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (3.20)$$

Donde v_0 es el volumen de gas adsorbido por cm^2 de la superficie adsorbente, cuando esta es cubierta con una capa completa unimolecular de gas adsorbido. Por lo que se tiene que:

$$\frac{v}{A_{\text{sup}} v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (3.21)$$

Donde v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie entera de adsorbente es cubierta con una capa unimolecular completa.

La sumatoria indicada en la ecuación (3.21) puede llevarse a cabo si hacemos las siguientes suposiciones simplificantes:

$$E_2 = E_3 = \dots E_i = E_L \quad (3.22)$$

Donde E_L es el calor de licuefacción, y:

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots b_i/a_i = g^* \quad (3.23)$$

Siendo g^* una constante apropiada. Esto es equivalente de decir que las propiedades evaporación-condensación de las moléculas en la segunda y capas más altas adsorbidas son las mismas como aquellas en el estado líquido. Podemos expresar ahora $s_1, s_2, s_3, \dots, s_i$ en términos de s_0 .

$$s_1 = y s_0, \text{ donde } y = (a_1/b_1) p e^{E_L/R_{G.I} T} \quad (3.24)$$

$$s_2 = x s_1, \text{ donde } x = (p/g^*) e^{E_L/R_{G.I} T} \quad (3.25)$$

$$s_3 = x s_2 = x^2 s_1 \quad (3.26)$$

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = C x^i s_0 \quad (3.27)$$

Donde:

$$C = y/x = (a_1 g^*/b_1) e^{E_L/R_{G.I} T} \quad (3.28)$$

Sustituyendo (3.27) dentro de la ecuación (3.21) obtenemos:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 \left\{ 1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right\}} \quad (3.29)$$

La sumatoria representada en el denominador es meramente la suma de una progresión geométrica infinita.

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (3.30)$$

Respecto a la sumatoria en el numerador podemos notar que:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (3.31)$$

Se tiene por lo tanto que:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+C x)} \quad (3.32)$$

Si tratamos la adsorción sobre una superficie libre, luego a la presión de saturación del gas p_0 , un número infinito de capas puede aumentar sobre el adsorbente. Haciendo $v = \infty$, cuando $p = p_0$, x debe ser igual a la unidad. Por eso a partir de la ecuación (3.25).

$$(p_0/g^*) e^{E_L^R/G.T} = 1$$

Con: $x = p / p_0 \quad (3.33)$

Sustituyendo en la ecuación (3.32) obtenemos la ecuación de la isoterma:

$$v = \frac{v_m C p}{(p_0 - p) \left\{ 1 + (C - 1) (p / p_0) \right\}} \quad (3.34)$$

Las siguientes consideraciones muestran que la ecuación (3.34) da realmente una isoterma de forma S. La constante C , como regla, será más grande comparada con la unidad y por lo tanto la isoterma será consistente en dos regiones. La región de baja presión será cóncava al eje de las presiones relativas y para $p \ll p_0$ la ecuación (3.34) se reduce a:

$$v / v_m = \frac{\left(\frac{C}{p_0} p \right)}{\left(1 + \frac{C}{p_0} p \right)} \quad (3.1)$$

La cual es la ecuación de Langmuir. A altas presiones, cuando p se aproxima a p_0 , v llegara a ser más grande y la curva se convertirá convexa al eje de las presiones relativas.

Para propósitos de prueba, la ecuación (3.34) puede ser colocada en la forma:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3.35)$$

Donde:

p = Es la presión parcial ejercida por el adsorbato.

v = Es el volumen adsorbido a la presión p y la temperatura absoluta T .

p_0 = Es la presión de vapor del gas a temperatura T .

v_m = Es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie adsorbente es cubierta completamente con una capa unimolecular.

C = Es una constante aproximadamente igual a $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

donde:

E_1 = Es el calor de adsorción del gas en la primer capa adsorbida.

E_L = Es el calor de licuefacción del gas.

La ecuación (3.35) es conocida como la ecuación BET y si graficamos la función $p/v(p_0 - p)$ contra p/p_0 obtenemos una línea recta cuya pendiente e intersección dan los valores de las dos constantes v_m y C , el primero es el volumen de gas requerido para formar una capa completa adsorbida unimolecular y el último término es aproximadamente igual a $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$.

Como habíamos mencionado anteriormente, las cantidades adsorbidas pueden ser también expresadas como la masa de adsorbato adsorbido, por lo que la ecuación BET puede ser escrita como se señaló en la sección 3.9:

$$\frac{1}{w[(p_0/p) - 1]} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C-1}{w_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3.11)$$

Es fácil identificar que:

$$s = \frac{C-1}{w_m C} \quad (\text{pendiente}) \quad (3.36)$$

$$i^* = \frac{1}{w_m C} \text{ (ordenada al origen)} \quad (3.37)$$

Pero la masa de una monocapa w_m puede ser calculada combinando las ecuaciones (3.36) y (3.37).

De (3.37):

$$C = \frac{1}{w_m i^*} \quad (3.38)$$

Sustituyendo (3.38) en (3.36) tenemos:

$$s = \frac{\frac{1}{w_m i^*} - 1}{w_m \left(\frac{1}{w_m i^*} \right)} = i^* \left(\frac{1}{w_m i^*} - 1 \right)$$

Simplificando:

$$s = \frac{1}{w_m} - i^* \quad (3.39)$$

Resolviendo para w_m :

$$w_m = \frac{1}{s + i^*} \quad (3.40)$$

Sustituyendo (3.40) en (3.38):

$$C = \frac{1}{i^* \left(\frac{1}{s + i^*} \right)} = \frac{s + i^*}{i^*}$$

Por lo que simplificando se obtiene finalmente:

$$C = \frac{s}{i^*} + 1 \quad (3.41)$$

Donde s e i^* son la pendiente e intersección respectivamente de la curva BET, subsecuentemente el método de punto único puede ser usado en materiales que tienen la misma composición, para mayor aproximación si la

constante C es conocida, el método de punto único como veremos más adelante puede resultar adecuado.

Una vez conocido el valor v_m o de w_m , el área superficial total S_t (en m^2) de la muestra puede ser calculado con las ecuaciones (3.8) y/o (3.9).

γ para el cálculo de la superficie específica S , puede ser obtenido a partir del área superficial total y la masa de la muestra analizada w_{muestra} (g) empleando la ecuación (3.10).

Por otra parte, si el grosor de las capas adsorbidas no puede exceder algún número finito n , luego la sumatoria de las dos series en la ecuación (3.29) llevara n términos únicamente, y no infinito, en vez de la ecuación (3.35) obtenemos luego:

$$v = \frac{v_m C x}{(1-x)} \left\{ \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \right\} \quad (3.42)$$

Donde $x = p/p_0$ y las constantes v_m y C siguen teniendo además el mismo significado. Una mejor interpretación plausible de la constante n es que el ancho de los poros agrietados y capilares del adsorbente pondrá un límite a el número máximo de capas que pueden ser adsorbidas aun a la presión de saturación, es concebible que otras causas de los diámetros de los capilares pueden poner una limitación semejante al máximo número de capas que pueden posteriormente formarse. Sin embargo; aun si este es el caso, la ecuación (3.42) puede todavía ser válida.

La ecuación (3.42) tiene dos importantes casos limitantes, cuando $n = 1$, esto la reduce a la ecuación tipo Langmuir (3.1) y cuando $n = \infty$ (superficie libre), esto la reduce a la ecuación (3.35) que es la ecuación BET. Además notemos que cuando x tiene un valor pequeño, y n es tan grande como 4 ó 5, la ecuación (3.35) se convertirá en una buena aproximación a (3.42). Para usar la ecuación (3.42), por lo tanto, se debe graficar la isoterma experimental en la región de baja presión según la forma lineal de (3.35), y se calculan C y v_m (o w_m) a partir de la pendiente e intersección de la línea recta —ecuaciones (3.41) y (3.40) respectivamente—, posteriormente se usan estos valores en la ecuación (3.42) para obtener el mejor valor promedio de n .

3.10.2. Aplicaciones de la teoría de adsorción multimolecular a datos experimentales (Isotermas de la forma S)

Típicas curvas de la ecuación (3.35) se muestran en la Fig. 3.8, para la adsorción de varios gases sobre sílica gel, entre las presiones relativas (p/p_0) de 0.05 y 0.35 las curvas son aproximadamente lineales, a partir de ellas los valores de v_m y C pueden ser evaluados como se explicó anteriormente, a partir del valor de C se puede calcular un valor aproximado para $E_1 - E_L$, esto de acuerdo a las ecuaciones (3.23) y (3.28) que permiten obtener:

$$C = (a_1 b_2 / b_1 a_2) e^{(E_1 - E_L) / R_G T} \quad (3.43)$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

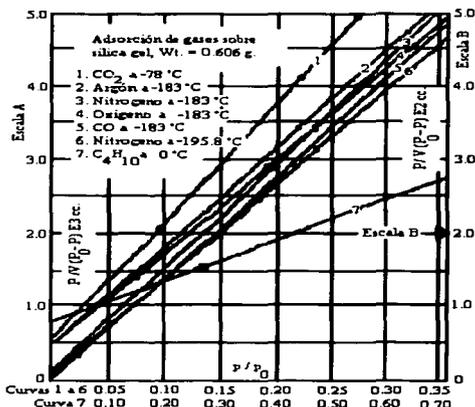
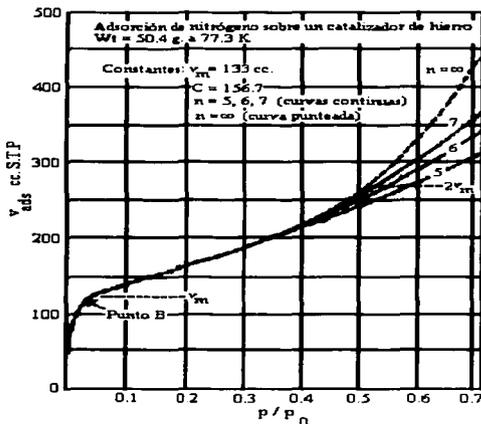


Fig. 3.8. Gráficas de la adsorción para varios gases sobre sílica gel [16].

Dada la naturaleza de las constantes a_1 , a_2 , b_1 y b_2 es evidente que $(a_1 b_2 / b_1 a_2)$ no difiere mucho de la unidad y por lo tanto $E_1 - E_L$ será igual a $2.303 R_G T \log C$.

Por otra parte, el comienzo de la aproximación lineal de las isotermas experimentales de adsorción a baja temperatura (punto B en la Fig. 3.9),

corresponden al revestimiento de la superficie del adsorbente por una capa unimolecular de gas adsorbido. Ya que el valor de v_m , evaluado a partir de la línea recta de la ecuación (3.35), es el volumen de gas correspondiente a una capa unimolecular, los valores de v_m y el volumen de gas adsorbido en el punto B por las distintas isothermas mostradas tienen una relación muy estrecha.



TITULO CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.9. Adsorción de nitrógeno sobre un catalizador de Hierro.

También se ha encontrado una interesante constancia en el valor del calor de adsorción en la primera capa para diferentes adsorbentes, debemos recordar que E_1 es por definición un calor promedio de adsorción para la primera capa. En algunas ocasiones para los valores de p/p_0 más pequeños que 0.05 los puntos experimentales no caen en la gráfica lineal, en otras palabras, la ecuación (3.35) no representa los puntos más activos sobre la superficie. (La razón de esto, es probablemente la suposición de que E_1 es independiente de la cantidad de gas ya adsorbido en la primera capa, llega a ser indefendible para la parte más activa de la superficie.) por lo tanto E_1 obtenido de la gráfica

lineal, debe ser considerado como el calor de adsorción promedio para la parte menos activa de la superficie adsorbente.

Además, es evidente que de la Fig. 3.8, los valores de las intersecciones, $1/v_m C$, son pequeños en todos los casos. La consecuencia de estos hechos es que solo un punto de adsorción para algún gas en el cual un valor aproximado de $E_1 - E_L$ es conocido posibilita el fijar el valor de v_m dentro de límites comparativamente estrechos para algún sólido finamente dividido conocido que sea caracterizado por una isoterma del tipo S.

A presiones relativas en exceso de casi 0.35 a 0.50, generalmente los puntos de los datos experimentales de acuerdo a la ecuación (3.35) se desvían con el incremento de la presión relativa cada vez más de la línea recta. Los puntos se desvían en la dirección de esta, siendo también poca adsorción para un valor de p/p_0 dado conforme a la ecuación (3.35) llega a ser necesario por lo tanto usar en su lugar la ecuación (3.42). Como ya se ha explicado, podemos primero evaluar C y v_m mediante el uso de la ecuación (3.35) hasta un valor de $p/p_0 = 0.35$, y proceder a usar estos valores en la ecuación (3.42) para obtener por prueba y error el valor de n que de un mejor ajuste a los datos experimentales.

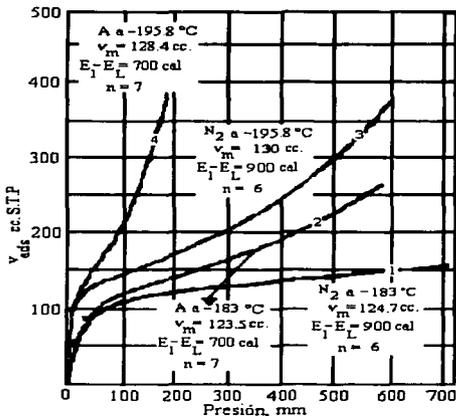
En ciertas condiciones, como se muestra en la Fig. 3.9, un valor de n ($n = 5$) ajusta bien los datos hasta una cierta presión relativa ($p/p_0 = 0.58$) pero a altas presiones relativas altos valores de n dan el mejor ajuste ($n = 7$ a $p/p_0 = 0.72$) si tomamos un valor promedio de $n = 6$, la curva teórica estará en un error de +5 % a $x = 0.58$ y de -7 % a una $x = 0.72$, sobre la base de la interpretación capilar esto significa que el catalizador de hierro en cuestión tiene poros de diámetro variable considerable.

Es interesante notar que para la adsorción de butano sobre sílica gel, como se muestra en la curva 7 de la Fig. 3.8, las presiones altas se desvían de la curva lineal en la dirección donde ocurre demasiada adsorción en vez de la dirección de poca adsorción, debiéramos esperar tal desviación si el calor de adsorción en la segunda capa fuera todavía apreciablemente más grande que el calor de licuefacción en vez de que sea igual a este, como fue considerado en la deducción de las ecuaciones (3.35) y (3.42).

A fin de calcular una isoterma a partir de otra (a una temperatura diferente), debemos examinar como C , v_m y n cambian con la temperatura. La

dependencia de C con la temperatura es exponencial ya que C es aproximadamente igual a $e^{E_1 - E_L / RT}$, y $E_1 - E_L$ cambia solo insignificamente con la temperatura. v_m se espera que varíe con la temperatura debido a la expansión térmica de la capa adsorbida a medida que la temperatura se incrementa. Como una primera aproximación podemos asumir que v_m cambia con la temperatura según $d_L^{2/3}$, donde d_L es la densidad del gas licuado. Por el mismo argumento n debe variar aproximadamente según $d_L^{1/3}$, el cual es en realidad una variación muy insignificante. Además se ha encontrado empíricamente que la variación de n es actualmente despreciable.

Con estas suposiciones las isotermas de adsorción para el catalizador de hierro @ -195.8 °C han sido calculadas a partir de las isotermas @ -183 °C, para nitrógeno y argón. Estos resultados se muestran en la Fig. 3.10. La concordancia entre las curvas calculadas y los puntos experimentales parecen ser totalmente satisfactorios.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Fig. 3.10. Adsorción de Nitrógeno y Argón sobre un catalizador de hierro, $w_{muestra} = 50.4$ g.

Aunque desafortunadamente no siempre se puede con seguridad considerar que v_m cambia con la temperatura según $d_r^{2/3}$, el cambio en v_m algunas veces puede ser considerablemente más grande y algunas veces menor.

3.10.3. Isotermas de adsorción sobre carbón

Por ejemplo, para las isotermas de adsorción sobre carbón las isotermas de la forma S no fueron obtenidas. Las pendientes de las isotermas sobre carbón decrecen continuamente cuando la presión se incrementa en la vecindad de la presión de saturación y llegan a ser prácticamente cero. Tales isotermas pueden ser ajustadas con la ecuación (3.42) si $n = 1$.

Si interpretamos la limitación en el número de capas que pueden formarse sobre la superficie debido a capilares en el adsorbente, debemos luego concluir que los poros o capilares en el carbón son extremadamente estrechos en no más de uno o dos diámetros moleculares, quizás no es claramente obvio que los equilibrios de condensación- evaporación expresados en las ecuaciones (3.15), (3.17) y (3.18) puedan ser aplicados a casos donde el ancho de los capilares no va más allá de una, dos o unos cuantos diámetros moleculares.

El principio de reversibilidad microscópica, sin embargo, muestra que estas ecuaciones permanecen válidas aunque el proceso de condensación directa o de la evaporación dentro de la fase gas juegue únicamente una pequeña parte en el equilibrio total. El efecto de estos capilares estrechos será retardar el establecimiento del equilibrio.

Si $n = 1$, la ecuación (3.42) se reduce a la forma:

$$p/v = p_0 / C v_m + p / v_m \quad (3.44)$$

La cual es claramente una forma especial de la ecuación Langmuir. En la Fig. 3.11, seis isotermas sobre carbón fueron graficadas de acuerdo con la ecuación (3.44), p/v siendo tomado como ordenada y p como el eje de las abscisas. Se nota claramente que las curvas son aproximadamente lineales a partir de $p/p_0 = 0.10$, las constantes v_m pueden ser evaluadas a partir de las pendientes de las gráficas representadas por la ecuación (3.44).

La ecuación (3.44) como se mencionó antes, es la ecuación de Langmuir con la constante usual $K = C/p_0$. Ya que la dependencia de la temperatura para p_0 , C y v_m es conocida o puede ser evaluada, la ecuación (3.44) puede ser

usada para calcular una isoterma con una temperatura determinada a otra temperatura.

Para cálculos más extensos sobre la dependencia de la temperatura en las isotermas del tipo Langmuir, es necesario hacer suposiciones con respecto a la dependencia de la temperatura para v_m o determinar v_m sobre un rango suficientemente amplio de temperaturas, con el fin de poder estimarlo para otras temperaturas.

Para algunas sustancias además, E_1-E_2 varía considerablemente con la temperatura y causa que las isotermas se desvien poco más o menos de los puntos experimentales, con estas limitaciones la ecuación (3.44) parece ser muy útil para calcular isotermas del tipo Langmuir o de adsorción de van der Waals a otras temperaturas a partir de una temperatura conocida.

La deducción de las ecuaciones de las isotermas de adsorción multimolecular son realizadas con la suposición de que las mismas fuerzas que producen la condensación son además las responsables para la adsorción multimolecular.

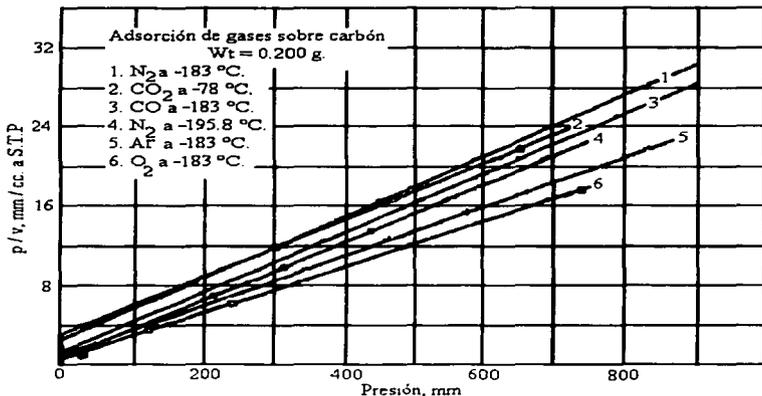


Fig. 3.11. Adsorción de diferentes gases sobre carbón, graficados según la ecuación (3.44).

3.11. Cálculo del volumen de poro total

Generalmente en la saturación, el volumen del líquido medido para diferentes adsorbatos sobre adsorbentes porosos, es constante e independiente del adsorbato. Esta constancia del líquido adsorbido en la saturación es conocido como la regla de Gurvitch [17] y da una evidencia directa de que los poros están llenos con adsorbato líquido a la presión de vapor saturado.

Para calcular el volumen del poro total es necesario medir el volumen de adsorbato total a una presión relativa que este por encima del punto donde el loop de histéresis se cierra, la elección de esta presión relativa debe estar lo más cerca de la unidad, para incluir a los poros de radio grande en las mediciones, suponiendo que w_m sea la masa de nitrógeno adsorbido a una $p/p_0 \approx 1$, el volumen de los poros V_{poro} se calcula con:

$$V_{poro} = \frac{w_m}{\rho} \quad (3.45)$$

Donde:

ρ = Es la densidad del adsorbato en el estado líquido.

Por otra parte, considerando una geometría de poro cilíndrico, el radio de poro promedio \bar{r}_p puede ser calculado con la ecuación:

$$\bar{r}_p = \frac{2V_{poro}}{S_{BET}} \quad (3.46).$$

Donde:

S_{BET} = Es el área superficial total (S_t), obtenida con la aplicación de la ecuación BET.

3.12. Deducción de una ecuación de isoterma más general que incluye los cinco tipos de isothermas en casos especiales [18]

Como mencionamos en secciones anteriores, la ecuación de Langmuir – ecuación (3.1)- describe una isoterma del tipo I, la ecuación de BET – ecuación (3.35)- y la ecuación para un número limitado de capas (3.42) describen isothermas del tipo II cuando $C \gg 1$ ó $E_1 > E_L$, en otras palabras, cuando las fuerzas atractivas entre el gas adsorbido y el adsorbente son más grandes que las fuerzas atractivas entre las moléculas del gas en el estado de licuefacción. Debíamos notar, sin embargo; que cuando las fuerzas entre el adsorbente y el adsorbato son pequeñas $E_1 < E_L$, luego las ecuaciones (3.35) y (3.42) describen isothermas del tipo III.

Las ecuaciones (3.35) y (3.42) involucran los primeros tres tipos de isothermas, pero no las últimas dos. Los tipos IV y V sugieren que el completo o casi completo llenado de los poros y capilares del adsorbente ocurra a una presión más baja que la presión de vapor del gas, además en algunas veces, a una considerable presión más baja. Esta disminución de la presión de vapor indica que como la presión del gas se incrementa, algunas fuerzas adicionales muestran que el calor de adsorción o energía de enlazamiento en alguna capa más alta es más grande que E_L , el calor de licuefacción del gas, esto debe necesariamente ser así, ya que las *últimas capas adsorbidas en un capilar son atraídas por ambos lados* y por lo tanto este calor de evaporación debe ser más grande que el de alguna otra capa (con la posible excepción de la primer capa donde las fuerzas adsorptivas son muy diferentes) por lo que se denota a esta energía adicional de evaporación como Q, con lo cual la velocidad de evaporación del gas adsorbido a partir de la última capa no será $b_{s_0} e^{-E_L/R \cdot T}$, sino $b_{s_0} e^{-Q/R \cdot T}$.

Cuando la última capa es adsorbida, no solo el calor de licuefacción será liberado, sino además el doble de la energía de superficie es liberada, ya que dos superficies desaparecen, por eso si la última capa adsorbida se ajusta exactamente y sin extenderse, Q debiera ser igual a $2\sigma S_f$, donde σ es la tensión superficial y S_f es el área superficial cubierta por una mol del gas licuado esparcido dentro de una capa unimolecular. El valor de S_f naturalmente dependerá en la suposición del tipo de empaquetamiento. Si el ajuste de la última capa no es exacto, Q debiera ser más pequeño.

La obtención de la ecuación de la isoterma de adsorción es similar a la obtención de la ecuación (3.42). Por lo que se establece que $s_0, s_1,$

Capítulo 3

s_2, \dots, s_i, \dots representa al área superficial que es cubierta por únicamente 0, 1, 2, ..., i , ... capas de moléculas adsorbidas. Cuando el equilibrio se establece el principio de reversibilidad microscópica señala que todos los siguientes equilibrios condensación- evaporación serán ciertos:

$$aps_0 = bs_1 e^{-\frac{E_1}{R} \frac{G_1}{G_1} \frac{T}{T}}$$

$$aps_1 = bs_2 e^{-\frac{E_1}{R} \frac{G_1}{G_1} \frac{T}{T}}$$

$$aps_2 = bs_3 e^{-\frac{E_L}{R} \frac{G_1}{G_1} \frac{T}{T}}$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$\vdots$$

$$aps_{n-2} = bs_{n-1} e^{-\frac{E_L}{R} \frac{G_1}{G_1} \frac{T}{T}}$$

$$aps_{n-1} = bs_n e^{-\left(\frac{E_L}{L} + Q\right) \frac{G_1}{G_1} \frac{T}{T}}$$

$$\vdots$$

Donde:

p = Es la presión.

E_1 = Es el calor de adsorción en la primera capa.

E_L = Es el calor de licuefacción del gas.

$E_L + Q$ = Es el calor de adsorción en la última capa

a y b = Son constantes.

Debemos notar que E_L no es el calor de adsorción de una molécula aislada de la i -ésima capa condensada sobre la parte superior de la $(i-1)$ capa, sino la energía promedio liberada por el aumento de la i -ésima capa. Por eso la interacción promedio de las moléculas en la i -ésima capa es por lo general tomada en cuenta.

Considerando que la adsorción toma lugar en un capilar consistente de dos paredes planas paralelas. El máximo número de capas que pueden haber en este capilar es considerado ser de $2n-1$. Por lo que podemos obtener el volumen total de gas adsorbido sumando el volumen de gas adsorbido sobre cada elemento de superficie de una pared del capilar y multiplicando el resultado por dos. La única excepción es el volumen adsorbido sobre el elemento de superficie s_n , el cual aparece únicamente una vez ya que es común para ambas paredes del capilar, la suma es similar a la dada en la deducción de la ecuación BET y nos da la ecuación:

$$v = \frac{v_m C x}{1-x} \frac{1 + (1/2ng - n)x^{n-1} - (ng - n + 1)x^n + 1/2ngx^{n+1}}{1 + (C-1)x + (1/2Cg - c)x^n - 1/2Cgx^{n+1}} \quad (3.47)$$

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Donde $g = e^{Q/R_{G,I} T}$. La ecuación describe una isoterma del tipo IV o V, dependiendo del valor de C ; para $C \gg 1$ obtenemos una isoterma del tipo IV; para $C < 1$ una del tipo V. La ecuación (3.47) ha sido obtenida para un número impar de $(2n - 1)$ capas de ajuste dentro del capilar. Una ecuación análoga puede ser obtenida para un número de $(2n)$ capas. La ecuación (3.47) se reduce a la ecuación (3.42) si $g = 1$.

Para la deducción de la ecuación (3.47) se considera todo lo que pase sobre una de las paredes del capilar, el mismo hecho sucede sobre un lugar correspondiente de la pared opuesta, por eso las capas aumentan sobre las dos paredes del capilar, esto puede ser una aproximación razonable, pero obviamente la situación real debe ser que cuando sobre un elemento de superficie de una de las paredes, una capa es adsorbida, hay una cierta probabilidad de que sobre la pared opuesta sobre un elemento de superficie correspondiente puede haber ninguna, una, dos, tres o más capas adsorbidas. Consecuentemente la última capa adsorbida puede formarse no solo en medio del capilar, sino en alguna otra parte. La siguiente deducción considera esta situación.

Visualizando al capilar nuevamente como dos paredes planas paralelas entre las cuales la adsorción toma lugar. Imaginando divisiones se subdivide al capilar en un gran número de prismas estrechos, como lo muestra la Fig. 3.12, y considerando que el gas es adsorbido en la base de la parte superior del prisma, después que el equilibrio es establecido habrá prismas cuyas bases y partes superiores están ambas libres de gas adsorbido, otros prismas con una capa adsorbida sobre las bases y ninguna sobre la parte superior, aun otras con una capa adsorbida sobre la parte superior y ninguna sobre las bases, una capa adsorbida sobre cada una, etc.

Representemos por ejemplo a las correspondientes áreas superficiales como: $S_{00}, S_{01}, S_{10}, S_{11}, S_{02}, \dots, S_{ij}, \dots$ donde S_{ij} denota la suma de las áreas de las bases y partes superiores de todos los prismas elementales que tienen i capas adsorbidas en un extremo y j en el otro. El área superficial total de ambos lados del capilar es en este caso luego:

$$A_{\text{sup}} = S_{00} + S_{01} + S_{10} + S_{11} + S_{02} + S_{20} + S_{12} + S_{21} + S_{22} + \dots \quad (3.48)$$

Y el volumen adsorbido en equilibrio es:

$$V = (1/2) V_0 [S_{01} + S_{10} + 2S_{11} + 2S_{02} + 2S_{20} + 3S_{12} + 3S_{21} + 4S_{22} + \dots + (i+j)S_{ij} + \dots] \quad (3.49)$$

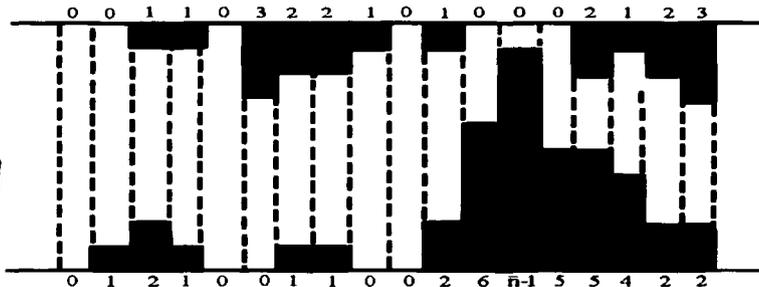


Fig. 3.12. Adsorción multimolecular en un capilar [18].

Donde v_0 es el volumen de gas adsorbido sobre 1 cm^2 de superficie cuando esta es cubierta con una capa completa unimolecular. De manera análoga a la ecuación (3.21), expresando (3.48) y (3.49) en forma generalizada se tiene:

$$\frac{v}{A_{\text{sup}} v_0} = \frac{v}{v_m} = \frac{\sum (i+j) s_{ij}}{2 \sum s_{ij}} \quad (3.50)$$

Para:

$$i + j = 0, 1, 2, \dots, \bar{n}$$

$i, j = 0, 1, 2, \dots, \bar{n}$ independientemente.

El principio de reversibilidad microscópica demanda que cuando el equilibrio es establecido, el siguiente equilibrio condensación- evaporación será cierto:

$$a p s_{00} = b e^{-E_1/R_{G,1} T} s_{01} \quad (3.51)$$

Escribiendo:

$$x = (a/b) p e^{E_1/R_{G,1} T} \quad (3.52)$$

y:

$$C = e^{(E_1 - E_L)/R_{G,1} T} \quad (3.53)$$

Se obtiene:

$$C \cdot x s_{00} = s_{01} = s_{10} \quad (3.54)$$

Ademas:

$$s_{11} = Cx s_{01} = C^2 x^2 s_{00} \quad (3.55)$$

y $x s_{01} = s_{02}$ por lo que:

$$C x^2 s_{00} = s_{02} = s_{20} \quad (3.56)$$

Podemos obtener un argumento similar a las relaciones de equilibrio de adsorción entre alguno de los dos elementos de superficie. Por eso $x s_{11} = s_{21}$, y por lo tanto:

$$C^2 x^3 s_{00} = s_{21} = s_{12} \quad (3.57)$$

y de nuevo $x_{21} = s_{22}$, o sea:

$$C^2 x^4 s_{00} = s_{22}, \text{ etc.} \quad (3.58)$$

A partir de las predicciones de las ecuaciones, podemos obtener la regla generalizada:

$$s_{ij} = C^k x^{i+j} s_{00} \quad (3.59)$$

En donde k será 1 cuando cualquiera de los dos i o $j = 0$, y 2 si ambos i y $j \neq 0$.

Hay una cosa importante que de cualquier modo debe recordarse y esta es la adición de energía de adsorción en la última capa, siempre que tratemos con un elemento de superficie para el cual $i + j = \bar{n}$ (el prisma completamente lleno), luego el calor de evaporación no es E_L , sino $E_L + Q$. Por ejemplo:

$$a p s_{\bar{n}-3,2} = b e^{-(E_L + Q)/R_{G.I} T} s_{\bar{n}-3,3} \quad (3.60)$$

A partir del cual se tiene que:

$$s_{\bar{n}-3,3} = C^2 g x^{\bar{n}} s_{00} \quad (3.61)$$

Donde $g = e^{Q/R_{G.I} T}$, recalcando, que en la presente deducción es supuesto que hay espacio para \bar{n} capas de moléculas entre las paredes del capilar. Ya que las \bar{n} capas nunca coinciden exactamente dentro del capilar, hay por lo tanto

Capítulo 3

$\bar{n} + 1$ posibilidades para $i + j = \bar{n}$. Dos de estos ($i = \bar{n}, j = 0$ e $i = 0, j = \bar{n}$) corresponden a huecos dejados entre las paredes del capilar y la última capa adsorbida, y la posibilidad restante $\bar{n} - 1$ corresponde a huecos dejados entre las capas adsorbidas. Se usa por lo tanto dos diferentes valores de Q , pero para efectos de simplificación se usa solamente uno.

Se procede entonces a sumar los elementos de la superficie s_{ij} para obtener el área de la superficie A_{sup} . Reuniendo los términos involucrando por primera vez C :

$$s_{00} + s_{01} + s_{10} + s_{02} + s_{20} + \dots s_{0\bar{n}} + s_{\bar{n}0} = s_{00}(1 + 2Cx + 2Cx^2 + 2Cx^3 + \dots + 2Cx^{\bar{n}}) \\ = s_{00}(1 + 2Cx\eta + 2Cx^{\bar{n}}) \quad (3.62)$$

Donde:

$$\eta = 1 + x + x^2 + \dots + x^{\bar{n}-2} = (1 - x^{\bar{n}-1}) / (1 - x). \quad (3.63)$$

A continuación resumiendo los elementos de superficie involucrando C^2 . Estos son:

$$(s_{11} + s_{21} + s_{12} + s_{22} + s_{31} + \dots + s_{\bar{n}-1,1} + s_{1,\bar{n}-1} + s_{2,\bar{n}-2} + \dots + s_{\bar{n}-2,\bar{n}-3}) \\ + (\bar{n} - 1)C^2 g x^{\bar{n}} = s_{00} \{ C^2 x^2 [1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + 5x^4 + \dots + (\bar{n} - 2)x^{\bar{n}-3}] + (\bar{n} - 1)C^2 g x^{\bar{n}} \} = s_{00} \{ C^2 x^2 d\eta/dx + (\bar{n} - 1)C^2 g x^{\bar{n}} \} \quad (3.64)$$

Ya que la cantidad en el paréntesis angular es $d\eta/dx$. Sumando las ecuaciones (3.62) y (3.64):

$$A_{\text{sup}} = s_{00} \{ 1 + 2Cx\eta + C^2 x^2 d\eta/dx + (\bar{n} C^2 - C^2 + 2C) g x^{\bar{n}} \} \quad (3.65)$$

Por otra parte, de la ecuación:

$$\sum_{i+j=0}^{\bar{n}} (i + j) s_{ij} = x \frac{dA_{\text{sup}}}{dx} \quad (3.66)$$

De donde se deduce a partir de (3.50) que:

$$v = \frac{v_m x}{2} \frac{dA_{\text{sup}}}{A dx} \quad (3.67)$$

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Esta es la nueva ecuación de la isoterma. Escribiéndola en términos de x esta ecuación toma la forma:

$$v = v_m \left\{ \frac{x}{1-x} + \frac{2(C-1)x + 2(C-1)^2 x^2 + (\bar{n}C^2 + \bar{n}h - 2\bar{n}C - \bar{n}^2 C^2)x^{\bar{n}} + (2C + 2\bar{n}^2 C^2)}{2[1 + 2(C-1)x + (C-1)^2 x^2 + (C^2 + h - 2C - \bar{n}C^2)x^{\bar{n}} + (\bar{n}^2 C^2)]} + \frac{2\bar{n}C - 2C^2 - \bar{n}C^2 - 2h - 2\bar{n}h)x^{\bar{n}+1} + (\bar{n}h + 2h)x^{\bar{n}+2}}{(\bar{n}C^2 + 2C - 2C^2 - 2h)x^{\bar{n}+1} + hx^{\bar{n}+2}} \right\} \quad (3.68)$$

Donde $h = (\bar{n}C^2 - C^2 + 2C)g$. A fin de ajustar a las isothermas del tipo IV y V por medio de esta ecuación, se ofrecen las siguientes sugerencias, para valores pequeños de x o p/p_0 la \bar{n} -ésima y la potencia más alta de x pueden ser despreciadas y la ecuación (3.68) se reduce a la ecuación (3.35).

A partir de una gráfica en forma de línea recta se pueden obtener las constantes v_m y C , para obtener las constantes \bar{n} y h . Se puede usar la siguiente fórmula aproximada en lugar de la ecuación (3.68):

$$v = v_m \left\{ \frac{\bar{n}}{2} - \frac{(\bar{n}-2)x^{\bar{n}} - \bar{n}x^{\bar{n}-1} + \bar{n}x - (\bar{n}-2)}{2(1-x)^3 x^{\bar{n}-2}} \cdot \frac{C^2}{h} \right\} \quad (3.69)$$

La ecuación (3.69) es válida en la vecindad de $x = 1$, para $h \gg C^2$ y $C \gg 1$. Para el propósito de evaluación de las constantes es útil colocar esta ecuación en una serie de potencias de la forma:

$$v = v_m \left\{ \frac{\bar{n}}{2} - \frac{\bar{n}(\bar{n}-1)(\bar{n}-2)}{12} \left[1 + \frac{1}{2(\bar{n}-1)}(1-x) + \frac{1}{(4)(5)}(\bar{n}+1)(3\bar{n}-4) \right. \right. \\ \left. \left. (1-x)^2 + \frac{1}{(3)(4)(5)}(\bar{n}+1)(\bar{n}+2)(2\bar{n}-3)(1-x)^3 + \dots \right] \right\} \frac{C^2}{h} \quad (3.70)$$

Para ilustrar la utilidad de la ecuación (3.68), se ajustaron algunas isothermas de tipo IV de Lambert y Clark [19] con los resultados vistos en la Fig. 3.13, estas representan la adsorción de benceno sobre gel de óxido férrico a 40, 50 y 60 °C.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

TRABAJO CON
FUENTE DE ORIGEN

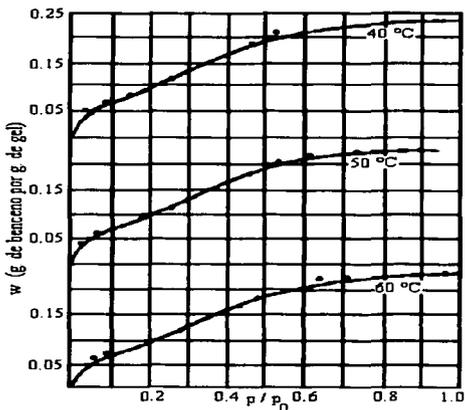


Fig. 3.13. Adsorción de benceno sobre un gel de óxido férrico, $v_m = 0.081$ g por g. de gel; $\bar{n} = 6$; $E_1 - E_L = 2190$ cal; $Q = 1690$ cal.

Los puntos dados en la Fig. 3.13, son todos de adsorción, usando las constantes $v_m = 0.081$ g de benceno por gramo de gel, $C = 27$ ($E_1 - E_L = 2190$ cal.), $h = 47,400$ ($Q = 1690$ calorías), y $\bar{n} = 6$, por lo que podemos obtener la curva representada en medio de la Fig. 3.13 (la isoterma de 50°C), luego usando los mismos valores de v_m , \bar{n} , $E_1 - E_L$ y Q se pueden calcular las otras dos isotermas a 40 y 60°C. Debemos notar que la dependencia de la temperatura de las isotermas es satisfactoria. No podemos esperar un perfecto ajuste de la ecuación (3.68) esto llegara a ser claro si recordamos los siguientes hechos:

1.- En la deducción de la ecuación se asumió que los capilares del adsorbente tienen un tamaño uniforme, más, sin embargo; en la realidad los adsorbentes probablemente tienen capilares de diferentes tamaños. Pero para el caso idealizado se obtiene una expresión para un tamaño promedio imaginario del capilar.

2.- Se considera que las paredes del capilar son paralelas, pero en realidad las paredes pueden frecuentemente ser convergentes (poros en forma de V) tomando en cuenta este hecho, se debe necesitar una quinta constante, el ángulo θ el cual hace la ecuación extremadamente más complicada.

3.- Se considera que la adsorción toma lugar en capilares abiertos en ambos lados, si tratamos a capilares completamente encerrados, luego la adsorción en cada capa consecutiva, será cada vez menos y la adsorción máxima que puede tomar lugar en cada capa no será una constante v_m , sino que será una función de \bar{n} .

Las ecuaciones (3.47) y (3.68) se pueden utilizar para aclarar algunas aparentes discrepancias entre los valores del área de superficie obtenidos a partir de isotermas de adsorción de diferentes gases sobre la misma superficie. Algunos investigadores han reportado isotermas del tipo I y del tipo II sobre el mismo adsorbente con diferentes gases. Estas isotermas a primera vista parecen incompatibles con cada uno de los términos de la presente teoría. Por ejemplo Schlüter [20] encontró que el bisulfuro de carbono sobre polvo de vidrio da isotermas de la forma S, pero para pentano sobre polvo de vidrio da isotermas del tipo Langmuir. Una inspección de las curvas indican que la superficie del adsorbente evaluado por medio de pentano es casi cuatro veces más grande que el obtenido a partir de la adsorción de bisulfuro de carbono, mientras n parece ser 1 para pentano, y por lo menos 6 para bisulfuro de carbono. Naturalmente ya que Schlüter midió la adsorción sobre dos diferentes muestras del mismo adsorbente y consiguió valores aproximadamente iguales de área superficial y además valores de n que son compatibles el uno al otro. Resultados similares fueron obtenidos por Pidgeon [21], quien encontró que benceno da una isoterma del tipo I sobre sílice activa, mientras que agua y alcohol etílico dan isotermas del tipo II para el mismo adsorbente.

La Fig. 3.14, muestra esta aparente discrepancia, y representa seis isotermas de dos gases imaginarios A y B sobre el mismo adsorbente. Por simplicidad las isotermas fueron calculadas por medio de la ecuación (3.47), el gas A consiste de moléculas más pequeñas que del gas B, por eso cuando los capilares están completamente llenos estos pueden retener 1.5 veces más de la molécula A que de la molécula B ($n = 6$ y 4 respectivamente). Se consideró que las fuerzas de adsorción para los dos gases en la primera capa adsorbida no son muy diferentes y es casi la misma para ambos, pero las fuerzas de adsorción adicionales que aparecen en la última capa son muy diferentes,

bastante pequeños para A , pero totalmente intensos para B, la inspección superficial de las tres isothermas para el gas B debiera sugerir que estas son isothermas del tipo I, en el cual a la saturación únicamente una capa es adsorbida.

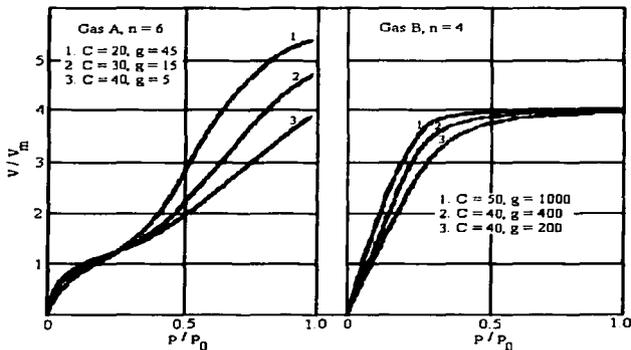


Fig. 3.14. Algunos casos extremos de las isothermas del tipo IV.

Si se calcula el área superficial del adsorbente a partir de estas pseudoisothermas tipo Langmuir y compararla con el área superficial del mismo adsorbente calculado a partir de la isoterma de gas A, debiéramos encontrar que B da cuatro veces más grande un valor del área superficial que A, además el valor de n para A resulta ser de 6, mientras que el valor aparente de n para B es 1.

Naturalmente la solución de esta dificultad es que la isoterma del gas B no son del tipo I, sino isothermas del tipo IV, las cuales parecen ser tipo Langmuir debido a los valores grandes de la constante g . Las tres isothermas del gas A ilustran como una isoterma del tipo IV puede gradualmente caer dentro de una isoterma del tipo II a medida que los valores de g están más pequeños.

Los resultados de Schlüter y Pidgeon pueden de esta manera ser justificados por la presente teoría.

Por otra parte, algunas isothermas de Coolidge [22] no pueden ser explicadas de la misma manera. Las dos isothermas mostradas en la Fig. 3.15. fueron hechas por dos muestras diferentes de carbón preparado idénticamente, por lo tanto las constantes obtenidas a partir de ellas debieran ser similares para cada uno de ellos.

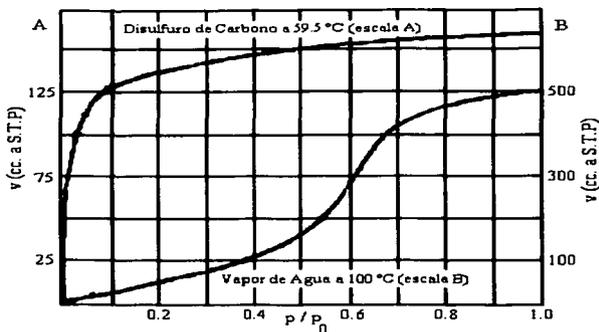


Fig. 3.15. Adsorción de vapores por carbón.

La curva de vapor de agua parece ser una isoterma del tipo V y además puede ser ajustada satisfactoriamente con la ayuda de la ecuación (3.47) usando el valor de $n = 9$. Por otra parte la forma de la isoterma de bisulfuro de carbono es del tipo Langmuir, indicando adsorción unimolecular. Si solo calculáramos el área superficial del carbón a partir de las dos diferentes isothermas, encontraríamos una discrepancia de casi cinco veces. Una posible explicación es que la superficie del carbón y el tamaño de los capilares son ambos influenciados por las moléculas adsorbidas.

Una explicación alternativa, posible es que tanto el vapor de agua y las isothermas de bisulfuro de carbono representen adsorción unimolecular. La curva de bisulfuro de carbono es solo una típica isoterma tipo Langmuir. La forma de la isoterma de vapor de agua muestra que a bajos valores de p/p_0 , muy poca adsorción toma lugar debido a las pequeñas fuerzas de interacción entre los átomos de carbón de la superficie y las moléculas de agua, sin embargo; tan pronto como algo de adsorción ha tomado lugar una nueva adsorción procede más fácilmente debido a las interacciones dipolo grandes

Capítulo 3

entre las mismas moléculas de agua, pero eventualmente una pronunciada elevación en la adsorción toma lugar, hasta que el capilar es llenado.

Si esta segunda explicación es la correcta. Luego la curva de vapor de agua no es una verdadera isoterma tipo V y no se justifica el usar las ecuaciones (3.47) o (3.68) para ajustarla.

La presente teoría tiene dos ventajas sobre la teoría de condensación capilar, misma que se comentara en la sección 3.18, en primer lugar es una teoría unificada que incluye adsorción unimolecular, adsorción multimolecular sobre superficies libres y la consideración de que la adsorción toma lugar en capilares; mientras que la teoría de condensación capilar únicamente trata con el último de estos tres fenómenos.

En segundo lugar la presente teoría suministra una ecuación de la isoterma que puede describir los cinco tipos diferentes de isotermas de adsorción física de van der Waals y que pueden ser verificadas por medio de la experimentación.

Por otra parte la ecuación de Kelvin no es una ecuación de una isoterma, a lo más permite solo el cálculo de una isoterma a otra. Una forma modificada de la teoría de condensación capilar es propuesta por Patrick y McGavack [23], ya que en muchos casos fue exitosa en los ajustes para los datos experimentales, pero es meramente una ecuación empírica.

En resumen, la ecuación (3.68) obtenida anteriormente para la adsorción de gases multimoleculares de van der Waals, ha sido extendida para cubrir dos casos adicionales:

- 1) Cuando el calor de adsorción en la primera capa es más pequeño que el calor de licuefacción.
- 2) Cuando los capilares del adsorbente están completamente llenos, el calor de adsorción en la última capa es más grande que el calor de licuefacción. La nueva ecuación cubre los cinco tipos de isotermas de adsorción encontradas en la literatura.

La teoría BET ha sido sustituida por otras, las cuales logran reproducir ecuaciones de isotermas para casos específicos, como por ejemplo la establecida por Harkins y Jura que esta basada en la ecuación de adsorción de Gibbs, también la teoría de M. M. Dubinin que trata de explicar la adsorción

de gases y vapores en sólidos microporosos. Estas teorías serán estudiadas en secciones posteriores.

3.13. Ecuación de BET de punto único

3.13.1. Demostración de la ecuación de BET de punto único

Para mediciones de rutina de área superficial, un procedimiento simplificado puede ser aplicado, usando únicamente un solo punto de la isoterma de adsorción en la región lineal de la curva BET. Como se mencionó en la sección 3.9, para el nitrógeno el valor de C es generalmente grande para justificar la suposición de que la intersección en la ecuación BET es cero, por lo que de la ecuación BET (método multipunto):

$$\frac{1}{w[(p_0/p)-1]} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C-1}{w_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3.11)$$

Reordenando la ecuación de BET como:

$$\frac{1}{w[(p_0/p)-1]} = \frac{1}{w_m} \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (3.71)$$

Veamos lo que ocurre en la ecuación de BET, si suponemos entonces valores muy grandes de C :

$$\frac{1}{w[(p_0/p)-1]} = \frac{1}{w_m} \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (3.72)$$

En el límite (el término entre corchetes) de la ecuación anterior:

$$\lim_{C \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] = \lim_{C \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{C} + \frac{p}{p_0} - \frac{1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (3.73)$$

Y de las propiedades de los límites:

$$\lim_{C \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{C} + \frac{p}{p_0} - \frac{1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] = \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{1}{C} + \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{p}{p_0} - \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3.74)$$

y ya que $\lim_{X \rightarrow \infty} \frac{1}{X} = 0$, la ecuación (3.74) se reduce a:

$$\lim_{C \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{C} + \frac{P}{P_0} - \frac{1}{C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] = \frac{P}{P_0} \quad (3.75)$$

Sustituyendo con esto el valor del límite en la ecuación (3.72):

$$\frac{1}{w[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{w_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.76)$$

Que es la ecuación del método de BET de punto único, como podemos observar esta ecuación representa una línea recta con ordenada al origen cero, y es fácil identificar que:

$$\text{Pendiente} = \frac{1}{w_m}$$

Despejando w_m de (3.76) y simplificando, la ecuación de BET de punto único también puede representarse como:

$$w_m = w \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.77)$$

Conocida la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa (preferiblemente cerca de $P/P_0 = 0.30$), la capacidad de la monocapa puede ser calculada usando la ecuación (3.77).

Para el cálculo del área superficial, se requiere como se comentó anteriormente, del conocimiento del área molecular seccional transversal (A_{cs}) de la molécula de adsorbato. El área superficial total S_t (m^2) de la muestra puede ser calculada también con la ecuación (3.8):

$$S_t = \frac{w_m N A_{cs}}{M} E - 20 \quad (3.8)$$

3.13.2. Comparación del método de punto único y multipunto

El error relativo introducido por el método de punto único contra el método multipunto para determinar el área superficial es función de la constante C y la presión relativa usada. La magnitud del error en el método de punto único puede ser determinado a partir de una comparación del peso de la monocapa obtenido a partir de la ecuación BET (3.11) y la ecuación de punto único (3.76).

Por lo que expresando la ecuación de BET en la forma (despejando w_m):

$$w_m = w \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right) \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] \quad (3.78)$$

Por otra parte, despejando w_m de la ecuación de punto único -ecuación (3.76)- y que para diferenciar de w_m de la ecuación BET le llamaremos w_m' :

$$w_m' = w \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right] \frac{p}{p_0} \quad (3.79)$$

Por lo que el error inherente en el método de punto único será entonces:

$$\varepsilon = \frac{w_m - w_m'}{w_m} \quad (3.80)$$

Sustituyendo la ecuación (3.78) y (3.79) en (3.80) y simplificando se obtiene la expresión:

$$\varepsilon = \frac{1 - \frac{p}{p_0}}{1 + \left[\frac{p}{p_0} (C - 1) \right]} \quad (3.81)$$

Un análisis de la ecuación (3.81) indica que para un valor de C dado, el error relativo decrece con el incremento de la presión relativa. Por lo tanto una presión relativa debe de ser tan alta como sea posible, todavía aún en la región lineal de la gráfica BET, para las determinaciones de área superficial de un punto individual, para muestras microporosas un valor de $p/p_0 = 0.30$ es

preferible. La Tabla 3.1, da el error relativo para varios valores de C calculados a partir de la ecuación (3.81) usando en todos los casos un valor de $p/p_0 = 0.30$, por ejemplo cuando la constante $C = 100$, un error del 2 % esta presente.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Comparación del método punto único / multipunto.	
Constante C	Error relativo (ϵ)
1	0.70
10	0.19
50	0.04
100	0.02
1000	0.002
∞	0

3.14. Método de Harkins y Jura

El método de Harkins y Jura [24] para el cálculo del área de superficie específica a partir de datos de adsorción da aparentemente resultados más consistentes que el método BET, cuando diferentes adsorbatos son usados para diferentes tipos de sólidos, el método en si se basa en una ecuación empírica de estado para una monocapa condensada:

$$\log p / p_0 = B_{HJ} - A_{HJ} / v^2 \quad (3.82)$$

Donde A_{HJ} y B_{HJ} son constantes, v es el volumen de gas adsorbido y p/p_0 es la presión relativa.

Valores de K_{HJ} para distintos vapores		
Vapor	Temperatura °C	K_{HJ}
Nitrógeno	-195.8	4.04
Butano	0	13.6
Agua	25	3.83

Una gráfica de $\log p / p_0$ contra v^{-2} nos da una línea recta de pendiente S_{HJ}^2 y a partir de esta, el área es calculada con:

$$S = K_{HJ} / S_{HJ}^2 \quad (3.83)$$

Donde S es el área de superficie específica en m^2/g y K_{IJ} es una constante que depende del adsorbato utilizado y que es determinado por el método absoluto [24], algunos de los valores de K_{IJ} se muestran en la Tabla 3.2:

Muchos investigadores han verificado una concordancia entre los métodos Harkins y Jura con el método BET para calcular el área superficial a partir de datos de adsorción. De acuerdo a Dreving et al. [25] la ecuación BET aplica para geles de sílice para valores de p/p_0 entre 0.035 a 0.33, y la ecuación de Harkins y Jura para 0.075 a 0.58.

3.15. Adsorción cooperativa y la formación de multicapas [26]

El concepto original de los microporos fue formulado para que la región pueda ser subdividida en dos sub-regiones, que se diferencian por los diferentes mecanismos involucrados. En ambas regiones la captación a una presión relativa dada es más grande que sobre una superficie descubierta.

Para la sub-región de más baja presión, esta es caracterizada por un considerable aumento del potencial de interacción y por lo tanto de la entalpía de adsorción; consecuentemente los poros llegan a estar completamente llenos a muy bajas presiones relativas (algunas veces de 0.01 o menos), de manera que la isoterma se eleva muy rápidamente a partir del origen, este comportamiento es observado con zeolitas de tamizado molecular, el aumento de la energía de adsorción depende por la naturaleza de la interacción adsorbente-adsorbato y la polarizabilidad del adsorbato [27, 28].

En la sub-región de más alta presión, la cual puede extenderse en el rango de presiones relativas de ~ 0.1 a ~ 0.2 , el aumento de la interacción de energía y de la entalpía de adsorción es relativamente pequeño, y el aumento de la adsorción es ahora el resultado de un efecto cooperativo.

La naturaleza de este proceso "secundario" puede ser apreciada a partir del modelo simplificado de tipo "corte" que se muestra en la Fig. 3.16, una vez que una monocapa se ha formado sobre las paredes, las moléculas 1 y 2 pasan a condensar una molécula 3 opuesta, por lo que la probabilidad de que la molécula 3 se condense es alta, el aumento del tiempo de residencia de las moléculas 1, 2 y 3 provocan la condensación de la molécula 4, y estas a la vez de más moléculas. Debido a la naturaleza cooperativa del mecanismo los detalles para algún poro en particular depende de la geometría del mismo.

Porque sobre muchas superficies los sitios de baja energía son mucho más numerosos, la importancia de la adsorción cooperativa se incrementa con el progreso de la adsorción a partir de los sitios de alta energía hacia aquellos de más baja energía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

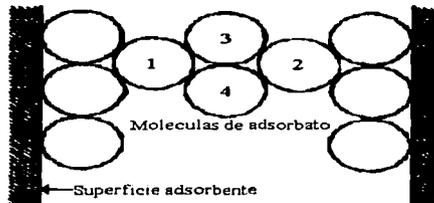


Fig. 3.16. Modelo para la adsorción cooperativa en un poro de tipo "corte".

Eventualmente el número de moléculas vecinas siendo adsorbidas simultáneamente pueden llegar a ser bastante grandes para causar la condensación cooperativa. Si los sitios de energía casi igual son localizados dentro de las secciones, esta cooperación se facilita porque el número de moléculas vecinas efectivas se incrementa. Las moléculas adsorbidas juntas pero a diferentes presiones no constituyen vecindades en el sentido cooperativo porque la cooperación implica que las moléculas sean influenciadas por la adsorción de unas a otras.

Una molécula adsorbida a una alta presión puede contribuir a esta energía para mejorar un sitio adyacente de energía más baja; parece evidente que un conocimiento de la topografía molecular es necesaria para predecir que tipo de adsorción tomara lugar. Si la superficie es caracterizada por una función de energía de adsorción cooperativa $N_{\Delta E}$ descartando la hipótesis que $E_2 = E_1$, propuesta por la teoría BET. El tratamiento de la adsorción cooperativa puede ampliarse para incluir superficies cuya energía de adsorción ΔE es más grande que la del líquido, y la presión relativa en la cual los sitios con energía ΔE son ocupados es dado por la ecuación:

$$p / p_0 = \exp(-\Delta E / R_G T) \quad (3.84)$$

y la expresión para la protección es:

$$v / v_m = \Theta = \int_{-R_{G,I}T \log p / p_0}^{\infty} N_{\Delta E} d\Delta E \quad (3.85)$$

Si $N_{\Delta E}$ tiene la forma exponencial $C \exp\{-\Delta E / \Delta E_1\}$,

$$\Theta = C \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{R_{G,I}T}{\Delta E_1}} \quad (3.86)$$

Análogo a la isoterma Freundlich, la cual puede ser obtenida a partir de la misma distribución cuando las interacciones no están permitidas. La única diferencia es que en el caso no cooperativo el exponente debe ser menor que la unidad, porque de la condición de convergencia $\Delta E_1 / R_{G,I}T > 1$, si esta condición se presenta, los dos modos de adsorción no pueden distinguirse, por otra parte si $\Delta E_1 / R_{G,I}T < 1$, ocasiona que la segunda derivada sea positiva, un fenómeno posible únicamente con efectos cooperativos. Es interesante notar que no únicamente las isotermas Langmuir y la condensación por pasos nos llevan a la ley de Freundlich cuando una distribución exponencial es usada, la isoterma:

$$p(\Theta) = \Phi(\Theta) \exp\{-\Delta E / R_{G,I}T\} \quad (3.87)$$

Donde $\Phi(\Theta)$ es una función de Θ independiente de ΔE conducirá a la misma isoterma. Debido al descuido de los sitios suministrados por el gas previamente adsorbido, la isoterma Freundlich generalizada no se aproxima a $\Theta = \infty$ a una $p / p_0 = 1$. Un tratamiento modificado puede ser proporcionado para esta situación, para alguna distancia z , a partir de la superficie, considerando que la energía de van der Waals ΔE disminuye de acuerdo a la ley $E = \chi'(z)$. Ahora el volumen adsorbido es directamente proporcional a la profundidad de la capa, por eso la energía puede ser escrita $E = \chi'(\Theta)$ usando la ecuación (3.84), la isoterma se convierte en :

$$p / p_0 = \exp\left\{-\chi(\Theta) / R_{G,I}T\right\} \quad (3.88)$$

Para la ley específica $\Delta E = a \Theta^{-r}$ la isoterma obtenida es:

$$p / p_0 = \exp\left\{-a / R_{G,I}T \Theta^r\right\} \quad (3.89)$$

La isoterma típica experimental puede ser dividida en tres partes:

Capítulo 3

* La primera parte, consiste de adsorción sin cooperación sobre las partes más activas de la superficie.

* La segunda parte, es que la adsorción cooperativa toma lugar sobre la superficie todavía heterogénea resultante de la adsorción inicial. Una cierta cantidad de esta adsorción posterior, toma lugar sobre la superficie descubierta, el resto sobre la superficie del gas previamente adsorbido, debido a la influencia de las fuerzas transmitidas de van der Waals. En general, muchas moléculas están siendo adsorbidas inmediatamente cuando $\Delta E \sim R_{G,I} T$ (o $p/p_0 = 1/e$) la cooperación toma lugar cuando $d^2\Theta/dp^2$ es positivo, en la región de presión relativa cercana a la condensación

* La tercera parte de la isoterma comienza a una condensación cooperativa multicapa bajo la influencia del débil campo van der Waals transmitido a partir de la superficie, únicamente una pequeña fracción de $R_{G,I} T$ causa la condensación bidimensional a presiones relativas cercanas a 1.

Las tres regiones dentro de las cuales las isotermas pueden ser divididas, no son necesariamente todas manifiestas en una isoterma dada; en la isoterma BET "tipo III", donde $d^2\Theta/dp^2$ es siempre positivo, la primera región esta ausente. En el tipo I únicamente la primera porción es evidente.

Por eso, para el caso de argón @ 79.35 K este es adsorbido sin cooperación sobre una superficie heterogénea, por lo general en las isotermas cuando un punto de inflexión se forma la adsorción cooperativa toma lugar. Esta adsorción comienza sobre una superficie limitada y se presenta cuando se alcanza una aparente saturación. Esta es seguida por un segundo punto de inflexión induciendo a la formación de la condensación y las multicapas. El nitrógeno y el oxígeno se comportan de una manera similar.

Enfatizando que la explicación de alguna de las isotermas experimentales en la clasificación BET (tipos I a V) involucra la presencia de una superficie no uniforme. Paradójicamente el cumplimiento o satisfacción de la isoterma Langmuir es frecuentemente una indicación positiva de que la superficie es lo suficientemente no uniforme para ocasionar una adsorción cooperativa imposible.

Es por esta razón que la isoterma Langmuir es exitosa para el tratamiento de la adsorción (más frecuentemente en la quimisorción) donde únicamente una pequeña fracción de la superficie esta disponible para la adsorción. La

ecuación (3.89) fue desarrollada para proporcionar una expresión para la condensación de multicapas a una distancia relativamente grande de la superficie.

Sin embargo; dada la naturaleza no uniforme de la superficie, convierte la ecuación válida más allá de la primera capa, a una protección de menos de una monocapa, el concepto del campo decae con la distancia y es reemplazado por la función de distribución de energía de adsorción que nos conduce a una isoterma equivalente, esta distribución corresponde a una superficie fuertemente heterogénea donde la adsorción cooperativa esta implícita en la deducción y que no es distinguible de una adsorción no cooperativa

Esta situación surge porque, en general, cuando una distribución es suficientemente amplia, la forma funcional de la isoterma para la adsorción a una energía dada no influye en la forma de la isoterma integrada, para todos los valores de la energía de adsorción.

Una adsorción considerable toma lugar cerca de $p/p_0 = 0$, dando un aumento a una adsorción "inicial" característica de la isoterma del "tipo II", si la adsorción es medida en múltiplos de adsorción a $p/p_0 = 1/e$, la isoterma toma la forma:

$$p/p_0 = \exp\{-\Theta^{-r}\} \quad (3.90)$$

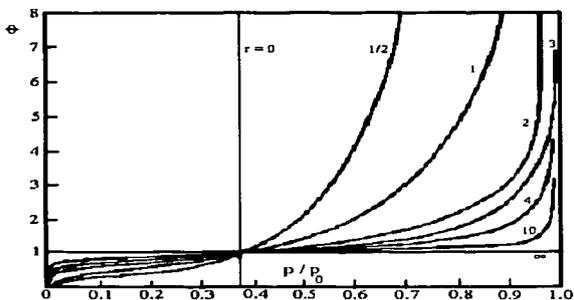


Fig. 3.17. La isoterma $p/p_0 = \exp\{-\Theta^{-r}\}$ graficado para varios valores de r .

Con un punto de inflexión en $p/p_0 = \exp\{-r + 1/r\}$ y $\Theta = (r/1+r)^{1/r}$.

La ecuación (3.90) es graficada en la Fig. 3.17, para distintos valores de r . Cuando r decrece, el punto de inflexión se mueve hacia el origen y las isotermas toman la forma del "tipo III". Cuando r se incrementa, estas toman la forma del "tipo I".

Para propósitos de graficar la curva. La ecuación (3.90) es colocada en la forma:

$$\log \log(p_0 / p) = r \log \Theta \quad (3.91)$$

Y la constante r evaluada a partir de la pendiente, por ejemplo en la Fig. 3.18, los datos de Harkins y Jura para la adsorción de agua sobre anatasa son graficados, la ecuación (3.91) es válida entre $p/p_0 = 0.2$ y 0.98 .

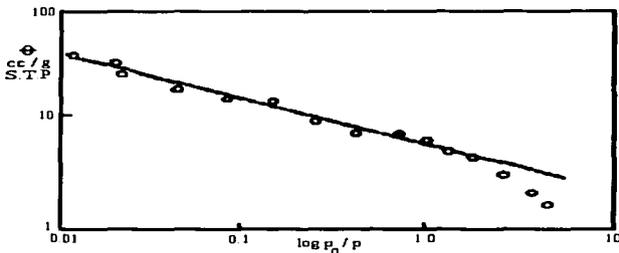
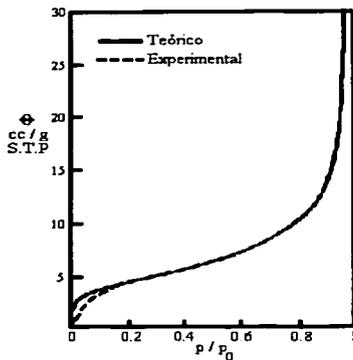


Fig. 3.18. Adsorción de agua sobre anatasa @ 25 °C, graficado de acuerdo a la ecuación (3.91).

Las isotermas ajustadas (Fig. 3.19) muestra la extensión de la desviación, con $r = 2.5$.

La Fig. 3.20, muestra los datos para nitrógeno sobre anatasa graficados de acuerdo a la ecuación (3.91), con $r = 2.67$, de conformidad con las extensiones de $p/p_0 = 0.0026$ a 0.9936 .



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.19. La isoterma para agua sobre anatasa, graficada de acuerdo con la ecuación (3.90) con $r = 2.5$.

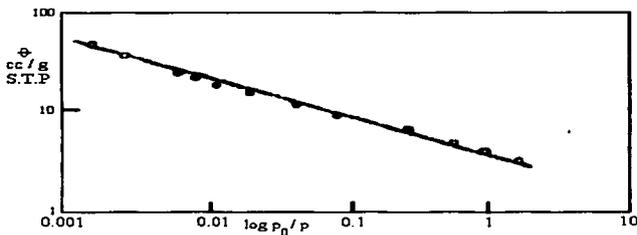


Fig. 3.20. Adsorción de nitrógeno sobre anatasa a -197°C graficado a partir de $p/p_0 = 0.0026$ a 0.9936 con $r = 2.67$.

Si r es muy grande, la atracción del sólido por el vapor es muy específica y no se extiende lejos de la superficie. Cuando r es más pequeña, las fuerzas son típicamente más de van der Waals y son capaces de actuar a gran distancia. La magnitud de r caracteriza el tipo de interacción entre un vapor y un sólido.

3.16. Teoría potencial de Polanyi

La teoría potencial de Polanyi's [29] considera a el área inmediatamente por encima de la superficie adsorbente, como constituida de líneas (o planos) equipotenciales, las cuales siguen el contorno de la superficie potencial. Cuando una molécula es adsorbida, esta se considera atrapada entre la superficie y el plano equipotencial limitante en el cual el potencial de adsorción ha caído a cero.

La Fig. 3.21, ilustra estos planos equipotenciales, en el diagrama, Y representa a un poro y X representa algunas imperfecciones en la superficie.

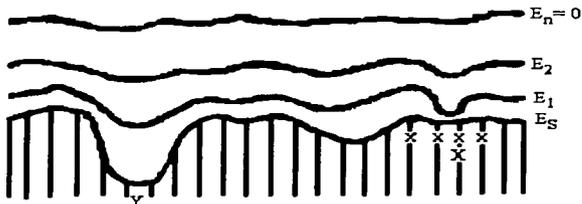


Fig. 3.21. Planos potenciales de Polanyi.

Generalmente el vapor adsorbido sobre las superficies principalmente de los poros más pequeños de carbones activados (que es un ejemplo de adsorbente con superficie energéticamente no uniforme) es convertido en un líquido, debido a la compresión.

A partir de las condiciones de equilibrio se tiene que la superficie de la capa de adsorción condensada es equipotencial. Como una buena aproximación razonable, el volumen del líquido expresa el volumen completo del espacio de adsorción.

La teoría de Polanyi describe bien las isotermas de adsorción no específica de los vapores de sustancias en carbones activados, pero no es aplicable para la adsorción monomolecular, así como para la adsorción polimolecular en adsorbentes no porosos o de poros grandes.

TESIS CON
FALLA DE COPIA

De acuerdo con la teoría potencial, el volumen \bar{v} , definido por la superficie del adsorbente y el plano equipotencial E_n , puede contener adsorbato en tres condiciones diferentes dependiendo de la temperatura.

Encima de la temperatura crítica, el adsorbato no puede ser licuado y el gas en el volumen de adsorción \bar{v} , simplemente llega a ser más denso cerca de la superficie.

A temperaturas cercanas, pero menores que la temperatura crítica, el adsorbato es visto como un líquido cerca de la superficie y un vapor de densidad decreciente lejos de la superficie. Sustancialmente bajo la temperatura crítica ($T \leq 0.8 T_{cr}$) el volumen de adsorción es considerado por contener solo líquido. Bajo la última condición se tiene que:

$$\bar{v} = \frac{w}{\rho} \quad (3.92)$$

Donde w y ρ son el peso y la densidad del adsorbato respectivamente. La teoría potencial de Polanyi describe la invariancia con la temperatura (independientes de la temperatura) de la curva característica.

En la teoría potencial de Polanyi se hace la suposición de que, prácticamente, todo el adsorbato se encuentra en la superficie del sólido en estado líquido. Esta suposición se hace, por lo general para la descripción de las isotermas de adsorción de un vapor de alta adsorción en un adsorbente poroso. En este caso se supone, que el adsorbato líquido se forma primero, en los lugares de mayor potencial de las fuerzas de adsorción, es decir, en los poros más finos (pero, a la vez, de fácil acceso para las moléculas de adsorbato). A medida que la presión del vapor aumenta, la cantidad de adsorbato crece y el líquido llena los poros más grandes.

Estas suposiciones permiten en la teoría de Polanyi, representar el potencial de adsorción, no como función de la distancia a la superficie del adsorbente poroso, la cual es desconocida, sino como función del volumen del adsorbato líquido, la cual se puede evaluar de la isoterma experimental de adsorción, ya que el volumen W de una parte del espacio de adsorción en los poros, ocupado por el adsorbato líquido, se halla multiplicando la cantidad de adsorbato (magnitud de adsorción) w por el volumen molar del líquido \bar{V} .

$$W = w \bar{V} \quad (3.93)$$

3.17. Caracterización de microporos por medio de la ecuación Dubinin-Radushkevich [30]

3.17.1. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

Un recurso empleado frecuentemente es la técnica de tamizado molecular [31], el cual consiste en la habilidad de un poro para rechazar moléculas de adsorbato más grandes en tamaño que el orificio empleado, por lo tanto puede obtenerse información sobre la distribución de tamaño de los orificios, pero estos pueden no ser característicos del interior de la estructura del poro, además el método es limitado porque adsorbatos de diámetro molecular más grande que 8 Å existen ya sea tanto como sólido como líquidos con baja presión de vapor.

Ha sido establecido que los microporos se tienden a llenar con adsorbato a bajas presiones relativas ($p/p_0 < 0.3$) un efecto el cual es atribuido a menudo al aumento de las fuerzas de dispersión resultante de la proximidad de las paredes del poro.

Al estrecharse los poros, las fuerzas de adsorción de las paredes de los poros que se acercan, se suman y, en este caso, el potencial de las fuerzas de dispersión aumenta. Esto conduce al incremento de la energía de adsorción, especialmente para las moléculas con gran polarizabilidad, por ejemplo, las moléculas de gran tamaño de los hidrocarburos y sus derivados. Al adsorber moléculas de pequeño tamaño, tales como las moléculas de nitrógeno y metanol, la energía de adsorción varía sensiblemente sólo al estrecharse los poros hasta tamaños menores de 30 Å.

En el caso de adsorbentes de poros finos (microporos), por lo general, ya no se puede hablar de la cobertura regular de las capas de adsorción, como en el caso de la adsorción en superficies no porosas. En las partes estrechas de los poros, el potencial de adsorción se ve aumentado con respecto al potencial de adsorción de las paredes de las partes más anchas de aquéllos. En estos sitios tiene lugar una adsorción más intensiva y la concentración del adsorbato resulta mayor que en la superficie de las partes más anchas de los poros. Por esto, la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y BET a los adsorbentes, con partes tan heterogéneas de la superficie, se ve dificultada. Si bien con estas ecuaciones se puede describir formalmente la adsorción en un adsorbente de poros finos, la constante v_m en este caso, pierde el sentido de capacidad de un monoestrato compacto; la aplicación de esta constante para la

determinación de la superficie específica de tales adsorbentes, ya no da resultados correctos.

El aumento del potencial de adsorción en los poros finos, lleva en la adsorción de vapores, a la ocupación de los poros finos por moléculas de adsorbato, a bajas presiones relativas del vapor p / p_0 .

Dubinin [32] ha puesto atención a esta región de baja presión de la isoterma para la investigación de estructura de microporos y ampliar la teoría potencial-Polanyi de adsorción para dar su "teoría de llenado volumétrico de microporos".

Para los vapores de diferentes sustancias, las fuerzas de atracción de las moléculas a la superficie del adsorbente no son naturalmente las mismas. De acuerdo a la teoría de interacción de dispersión, su relación es aproximadamente igual a la relación de la polarizabilidad de las moléculas del vapor (α^*). La relación es la misma para el trabajo hecho por las fuerzas de adsorción o potenciales de adsorción, por eso para el llenado idéntico del volumen del espacio de adsorción W para dos vapores, el potencial de adsorción ϵ tiene una relación constante:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta \quad (3.94)$$

En donde la constante β es llamada el coeficiente de afinidad [33].

La tarea principal de la teoría de adsorción consiste en encontrar la distribución del volumen del espacio de adsorción, W como una función de los potenciales de adsorción, ϵ :

$$W = f \left(\frac{\epsilon}{\beta} \right)$$

Que es la ecuación de la curva característica. Ya que la naturaleza del vapor ha sido tomada en cuenta, y la temperatura no produce algún efecto sobre la curva característica, cada adsorbente tiene su propia curva característica que describe su campo de fuerza-adsorción

Hay dos principales suposiciones en la "teoría de llenado volumétrico de microporos":

1.- Las curvas características para diferentes adsorbatos sobre los mismos adsorbentes pueden ser sobrepuestas debido al uso del coeficiente de afinidad β . La adsorción física de gases y vapores en microporos excluye el concepto de superficie y el llenado del espacio de adsorción a través de la cobertura capa por capa y acepta la invariación con la temperatura de la curva característica.

De la teoría de adsorción de Polanyi, un parámetro esencial es definido como:

$$\epsilon = R_{G,I} T \ln (p_0 / p) \quad (3.95)$$

En donde ϵ fue llamado originalmente por Polanyi el potencial de adsorción, pero Dubinin prefiere la designación del trabajo diferencial molar de adsorción. Es claro que $\epsilon = -\Delta G$.

Por lo que la ecuación (3.95) puede ser expresada también como:

$$\Delta G = R_{G,I} T \ln (p / p_0) = \beta f(W) \quad (3.96)$$

Donde:

ΔG = Es el cambio de la energía libre diferencial molar de adsorción (con el volumen de adsorbato líquido a la misma temperatura tomado como el estado estandar).

W = Es el volumen del espacio de adsorción llenado con adsorbato.

Ya que la isoterma de adsorción da la cantidad de adsorbato w en función de la presión de equilibrio del vapor (p o p / p_0), entonces, la magnitud del volumen del espacio de adsorción W es función de p / p_0 , es decir, de la magnitud del potencial de adsorción ϵ . Conociendo las isotermas de adsorción, se pueden calcular, por medio de las ecuaciones (3.93) y (3.95) los valores de W y ϵ , y confeccionar la curva del potencial de adsorción ϵ en función del volumen del espacio de adsorción W (Fig. 3.22).

Como se puede observar en la Fig. 3.22, la dependencia del potencial de adsorción del volumen del espacio de adsorción para un adsorbato dado, no depende prácticamente de la temperatura y se expresa por una curva $\epsilon = f$

(W), llamada curva característica. Por esto, el punto dado de esta curva puede ser expresado por los puntos correspondientes de las isoterma de adsorción referentes a distintas temperaturas T_1 y T_2 :

$$W = w_1 \bar{V}_1 = w_2 \bar{V}_2 \quad (3.97)$$

y:

$$\epsilon = R_{G,I} T_1 \ln p_{0,1} / p_1 = R_{G,I} T_2 \ln p_{0,2} / p_2 \quad (3.98)$$

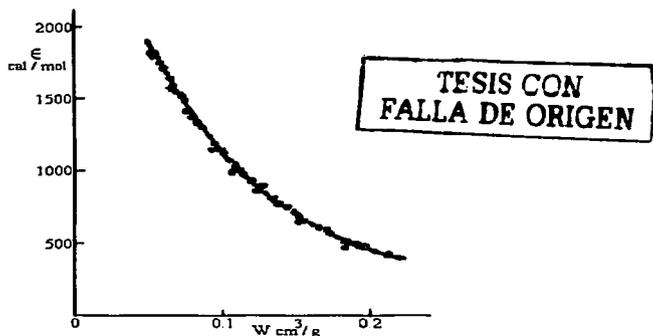


Fig. 3.22. Curva característica de adsorción de dióxido de carbono sobre un gel de sílice, calculado a partir de las isoterma de adsorción experimentales para distintas temperaturas.

Estas fórmulas permiten, conociendo w_1 para p_1 dado, a la temperatura T_1 , calcular w_2 y p_2 a otra temperatura arbitraria T_2 . De esta manera, obteniendo del experimento una isoterma de adsorción para cierto vapor, a una temperatura dada, se pueden calcular las isoterma de adsorción de este vapor a otras temperaturas.

El posterior desarrollo de la teoría del potencial de Polanyi por M. M. Dubinin condujo a la posibilidad de calcular las isoterma de adsorción de los diferentes vapores por la curva característica, obtenida de las isoterma de adsorción de un vapor, ya que la relación de las magnitudes de los potenciales de adsorción ϵ de los diferentes vapores, no depende prácticamente del valor

de la magnitud W . De esta manera, las coordenadas de los puntos de las curvas características de los diferentes adsorbatos en un mismo adsorbente, para todos los valores de W , se encuentran en una relación constante β , es decir, estas curvas son afines. Determinando la curva característica de la isoterma experimental de adsorción de un adsorbato y conociendo, el coeficiente de afinidad de otro adsorbato cualquiera en relación con el medido, se puede calcular su isoterma de adsorción.

2.- La ecuación de la curva característica, para la adsorción de vapores dentro de carbonos microporosos, toma la forma:

$$\frac{W}{W_0} = \left(\exp \frac{-k_{DR} \Delta G^2}{\beta^2} \right) \quad (3.99)$$

Que es la ecuación de Dubinin-Radushkevich [34] o ecuación D-R en esta ecuación:

k_{DR} = Es una constante.

W/W_0 = Es la fracción del volumen de adsorción total.

W = Es el volumen que ha sido llenado con adsorbato cuando la presión relativa es p/p_0 .

W_0 = Volumen microporoso total, para algún valor de ΔG .

La ecuación de Dubinin-Radushkevich puede ser expresada en forma lineal como:

$$\log W = \log W_0 - D_{DR} \log^2 (p/p_0) \quad (3.100)$$

Donde:

$$D_{DR} = 2.303 k_{DR} R_{G,I}^2 T^2 / \beta^2 \quad (3.101)$$

De acuerdo a la ecuación (3.100), una gráfica de $\log W$ contra $\log^2 (p/p_0)$ debe representar una línea recta que tiene una intersección igual al volumen microporoso total (W_0).

Dubinin [35] representó datos experimentales que muestran que la ecuación (3.100) describe adecuadamente datos de adsorción de muchos adsorbatos para un rango amplio de presiones relativas, para una gran variedad de carbonos microporosos, ya sean activados o no activados, además de que se ha

demostrado que muchas isotermas de adsorción de vapores sobre sólidos no porosos, pueden ser linealizadas en la región de la submonocapa por medio de la ecuación (3.100).

Las desviaciones de la linealidad pueden ser observadas a bajos valores de $\log^2(p/p_0)$ debido a la condensación capilar en poros transicionales o a la formación de multicapas sobre las paredes de los macroporos [35, 36] cuando la curva se desvía hacia arriba con el incremento de la pendiente.

La ecuación D-R es empírica en origen y predice que hay una distribución de energías libres con volumen de adsorción de la forma:

$$\frac{W}{W_0} = f(\Delta G) = \frac{-2k_{DR}\Delta G}{\beta} \exp\left(\frac{-k_{DR}\Delta G^2}{\beta^2}\right) \quad (3.102)$$

Que es la llamada distribución de Rayleigh. La Fig. 3.23, muestra la forma de esta distribución obtenida a partir de curvas lineales D-R (Fig. 3.24).

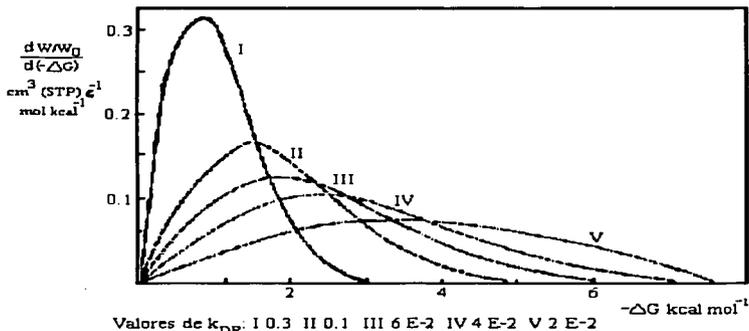


Fig. 3.23. Distribuciones de W con $-\Delta G$ a partir de gráficas D-R.

El efecto de la constante k_{DR} es regido por la extensión de la distribución ($\beta = 1$). Es claro que la distribución está sesgada para valores altos de $-\Delta G$.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Marsh y Siemieniewska [37] han sugerido que la curva lineal D-R resulta porque la distribución de energía libre de adsorción con el volumen de adsorción sigue la distribución Raleigh.

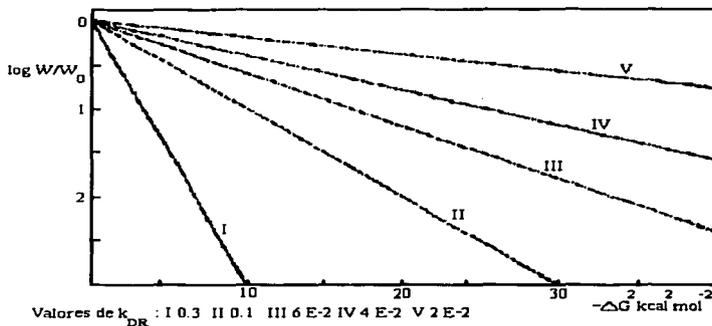


Fig. 3.24. Gráficas D-R idealizadas.

Por otra parte Gregg, Sing y Sutherland [38] consideran que la aplicabilidad aparentemente amplia de la ecuación D-R surge porque la gráfica $\log W$ vs $\log^2(p/p_0)$ es inherentemente insensible y la distribución de energía libre de adsorción con el volumen de adsorción necesario no es del tipo Rayleigh, esto implica que las gráficas $\log W$ vs $\log^2(p/p_0)$ deben linealizar alguna curva que se asemeje a una isoterma.

Para curvas D-R resultantes de distribuciones arbitrarias log-normal Gaussiana y Poisson no se obtienen curvas lineales D-R cuando un rango de valores de $-\Delta G$ cubren en general la distribución que este siendo considerada. Sin embargo si altos valores de $-\Delta G$ son considerados, la distribución Poisson con valores de $k_{DR} \geq 3$ pueden ser lineales en las coordenadas D-R, ciertamente esto no parece ser una justificación suficiente para decir que la ecuación D-R es insensible al tipo de distribución.

Por ejemplo, si la distribución cubre un rango de valores de $-\Delta G$ de 0-4.0 kcal/mol, los datos de adsorción se extienden hasta una presión relativa de 3.6 E-5 @ 195 K, sin embargo; a una temperatura de 77 K los datos se extienden

aún más a una $p/p_0 = 6 \text{ E-}12$ para cubrir la distribución completa, pero esto no es una prueba lo suficientemente rigurosa de la ecuación para que esta sea capaz de linealizar datos de la isoterma sobre un amplio rango de presiones relativas. El factor importante es que este rango cubre la distribución completa de energías libres

Por otra parte, se ha sugerido por Marsh [39] y Walker et al. [40] que la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) a una temperatura de 298 K es quizás la técnica más útil para investigar la estructura microporosa del carbón y sus productos, especialmente donde estos muestran propiedades de tamizado molecular, el CO_2 es una molécula pequeña con momento dipolar no permanente y a 298 K los efectos de difusión activada son generalmente minimizados.

Marsh et al. [41,42] han mostrado que las graficas D-R, resultan de la adsorción de dióxido de carbono a varias temperaturas sobre carbones microporosos y son linealizados para un amplio intervalo de presiones relativas.

Otra variante de la ecuación de Dubinin que se ha usado para el caso de la adsorción de dióxido de carbono (que es otro adsorbato muy común) @ 195 K ($p_0 = 1.86 \text{ atm}$), para distintos carbones son graficados de acuerdo con:

$$\log v = \log v_0 - D_{DR} \log^2 (p/p_0) \quad (3.103)$$

Donde v es el volumen de vapor adsorbido (STP) por gramo a la presión de equilibrio p .

La Fig. 3.25, muestra las distribuciones correspondientes de W con $-\Delta G$, a partir de la adsorción de CO_2 @ 195 K, para distintos carbones a diferentes tratamientos térmicos, las cuales fueron construidas como se menciona a continuación:

1.- Las curvas características $W = f(-\Delta G)$ se derivaron para graficar posteriormente los incrementos de W en intervalos de $-\Delta G$ de 100 cal/mol contra el $-\Delta G$ promedio de este intervalo.

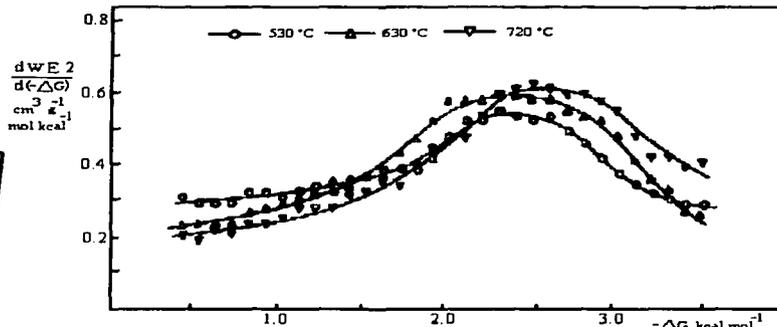


Fig. 3.25. Distribuciones de W con $-\Delta G$, a partir de la adsorción de CO_2 @ 195 K, para distintos carbones y a diferentes tratamientos térmicos.

El valor de W fue calculado a partir de la fórmula:

$$W = \frac{v M E - 3}{22.414 \rho} \quad (3.104)$$

Donde:

v = Es el volumen de vapor (STP) adsorbido en cm^3/g

M = Es el peso molecular del vapor.

ρ = Es la densidad del vapor adsorbido g/cm^3 . El valor de ρ fue considerado constante con la cantidad adsorbida y tomada como $1.36 \text{ g}/\text{cm}^3$, según los datos de Dubinin et al. [43].

3.17.2. Significado de la ecuación Dubinin-Radushkevich

Por lo general la adsorción dióxido de carbono a 195 K y nitrógeno a 77 K sobre carbones microporosos no obedecen la ecuación D-R aproximadamente. Sin embargo; si únicamente los rangos de presión limitados correspondientes a la parte de la distribución de W con $-\Delta G$, son investigados, curvas lineales pueden ser obtenidas.

El hecho de las desviaciones de la linealidad es una duda considerable del método para extrapolar datos de baja presión, a un valor de cero $\log^2(p/p_0)$ para determinar W_0 que es el volumen de microporo, o para determinar la capacidad de la monocapa de un adsorbente no poroso, a fin de determinar estos parámetros los datos se deben extender tan cerca como sea posible de la unidad de presión relativa.

Las desviaciones en la linealidad de las curvas D-R han sido observadas en un gran número de casos, principalmente para dióxido de carbono adsorbido sobre carbones, nitrógeno sobre TiO_2 y gel de sílice entre otros.

Puede ser que la distribución Rayleigh raramente describe la distribución de W con $-\Delta G$ para los adsorbentes, y que como consecuencia esto, aparentemente ha permitido su aplicación para una parte limitada de la distribución.

De acuerdo a Dubinin [32] la constante k_{DR} (en la ecuación de Dubinin) es una medida promedio del tamaño microporoso. Dubinin ha usado esta constante para demostrar cambios en estructuras microporosas acompañados de la activación y tratamiento calorífico.

En realidad k_{DR} determina la extensión de la distribución Rayleigh (Fig. 3.23) y es una medida de la estructura microporosa únicamente si la distribución de W con $-\Delta G$ es determinada completamente por esta estructura.

Una vez que k_{DR} es determinada a partir de la pendiente de la curva D-R - ecuación (3.100)- su valor se convierte extremadamente dudoso si una distribución Rayleigh de W con $-\Delta G$ no esta presente, esto debido a que en ocasiones las curvas D-R presentan dos secciones lineales de diferente pendiente y por lo tanto pueden obtenerse dos valores de k_{DR} .

3.17.3. Significado físico de las distribuciones de W con $-\Delta G$

Si la adsorción de algún vapor sobre un sólido microporoso es determinado únicamente por fuerzas de dispersión, la curva característica de acuerdo a la teoría potencial de adsorción, debiera ser invariante con la temperatura.

En estas condiciones Dubinin [32 - 35] considera que el uso del coeficiente de afinidad β puede ser la causa de que las curvas características para

diferentes adsorbatos sobre el mismo adsorbente coincidan. La curva característica expresada en la forma:

$$W = f \frac{-\Delta G}{\beta} \quad (3.105)$$

Dependerá únicamente de la estructura física de la superficie del adsorbente. Ya que $-\Delta G$ es una medida de la afinidad de la superficie para las moléculas de adsorbato, la distribución de W con $-\Delta G$ es una medida aproximada de la heterogeneidad energética de la superficie, esto ya ha sido enfatizado por Ross y Olivier [44] que $-\Delta G$ es una medida no adecuada de la afinidad de la superficie para un adsorbato en particular, ya que depende de varios factores.

Sin embargo; las distribuciones muestran cambios marcados de como la estructura microporosa es alterada y puede ser útil para caracterizar tales adsorbentes microporosos, además la distribución de W con $-\Delta G$ para tales sistemas no debiera ser representativa de la naturaleza física de la superficie que además será afectada marcadamente por su naturaleza física.

Por eso, a fin de usar la distribución de W con $-\Delta G$ para caracterizar una superficie adsorbente, es necesario conocer si las interacciones electrostáticas juegan un papel importante en el proceso de adsorción. En el caso de carbones hay una evidencia clara [45] ya que las fuerzas de dispersión predominan.

Si el carbón es microporoso la distribución de W con $-\Delta G$ depende de la distribución de tamaño microporoso, las relaciones entre estas dos distribuciones no son conocidas a detalle. En un intento para resolver esta dificultad Radushkevich [46] considera que:

- * Cada microporo puede ser descrito por un valor promedio de $-\Delta G$.
- * Cada microporo adsorbe independientemente de los otros.
- * Para algún valor único de $-\Delta G$, todos los poros de promedio $-\Delta G$ más grande que este son llenados de adsorbato, mientras que aquellos de valores de $-\Delta G$ más bajos que este, permanecerán desocupados o no llenados.

La primera de estas consideraciones supone que el aumento de las interacciones de dispersión resultante de la proximidad de las paredes de poro pueden completamente cubrir la heterogeneidad de energía de adsorción a través de las paredes de poro, las cuales tienen diferentes energías de

interacción sobre los bordes y los planos de la estructura grafitica y otros átomos contaminantes.

Este puede bien ser una aproximación razonable para la adsorción en carbones de microporos de ancho menor a dos diámetros moleculares, cuando la energía potencial de adsorción aumenta por encima de la que se espera en una superficie despejada y puede ser de la forma mostrada en la Fig. 3.26(a):

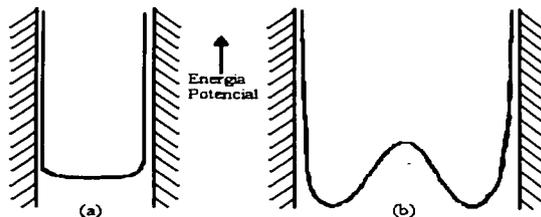


Fig. 3.26. Energía potencial de adsorción dentro de: (a) microporos estrechos, (b) microporos anchos.

Sin embargo; para la segunda suposición la situación puede ser diferente en el caso de adsorción dentro de poros que se aproximen al limite superior de microporos ($\approx 30 \text{ \AA}$ para nitrógeno a 77 K). En este caso, la variación de energía potencial de adsorción a través del poro será de la forma mostrada en la Fig. 3.26(b). No habrá aumento de la energía potencial de adsorción para cubrir la heterogeneidad a lo largo de las paredes.

La tercera suposición es estrictamente válida únicamente a la temperatura del cero absoluto, no obstante; en el caso de muy pocos microporos una molécula de adsorbato dentro del poro es propensa al campo de fuerza de las paredes del poro y en ocasiones esta se puede difundir dentro de un poro amplio donde el proceso de difusión cambia de difusión de superficie a difusión Knudsen.

Si el poro contiene otras moléculas de adsorbato el viaje de las moléculas puede estar restringido, resultando un alto tiempo de residencia dentro del poro, por lo tanto, en tales poros pequeños la tercera suposición de Radushkevich puede otra vez ser razonable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Parece que cuando un adsorbente contiene muy pocos microporos la distribución de W con $-\Delta G$ resultante de la adsorción de una molécula no polar puede ser a temperatura invariante y ser una medida cualitativa de la distribución de tamaño de microporo, sin embargo; cuando microporos más anchos se aproximan al límite superior, está presente la relación de la distribución W con $-\Delta G$ y ocasiona que la distribución de tamaño de microporo no sea muy clara.

3.18. Teoría de condensación capilar

Se sabe que la presión de vapor sobre una superficie líquida convexa es mayor que sobre la superficie plana correspondiente [47]. Un líquido que moja la pared de un capilar tendrá una interfase liquido-vapor cóncava y por tanto, una presión de vapor más baja dentro del capilar que en el resto de la fase.

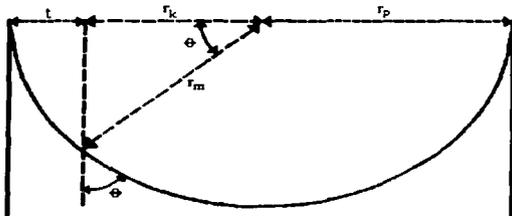


Fig. 3.27. Ubicación de r_k señalado en la ecuación de Kelvin, al igual que t , r_p y el ángulo de contacto θ .

Esta diferencia de presión de vapor viene dada por la ecuación de Kelvin:

$$\ln p / p_0 = \frac{-2\sigma\bar{V}}{r_k R_{G,I} T} \cdot \cos \theta \quad (3.106)$$

Donde:

σ = Tensión superficial del adsorbato en N/m.

\bar{V} = Es el volumen molar del adsorbato en m^3/mol .

θ = Es el ángulo de contacto del adsorbato y adsorbente (tomado como 0°).

$R_{G,I}$ = Constante del gas (8.3143 Nm/mol K).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

T = Es la temperatura absoluta en K.

r_k = Es el radio del condensado capilar en m. (ver Fig. 3.27).

p / p_0 = Es la presión relativa (en equilibrio con un menisco teniendo un radio de curvatura r_k).

De la Fig. 3.27 es evidente que:

$$r_p = r_k + t \quad (3.107)$$

Donde r_p es el radio del poro, y la relación entre r_k y r_m esta dada por:

$$r_k = r_m \cos \theta \quad (3.108)$$

El valor de t es el espesor de la película adsorbida sobre las paredes del poro. El cálculo de este parámetro importante será estudiado a detalle en la sección 3.20.2.

Por consiguiente puede haber condensación en los capilares estrechos a presiones que son más bajas que la presión de vapor de saturación normal. Zsigmondy [48] sugirió que este fenómeno puede también aplicarse a sólidos porosos. En condiciones normales la elevación capilar en los poros de un sólido será tan grande que estos tenderán a estar completamente llenos de líquido obtenido por condensación capilar o completamente vacíos.

Idealmente, a una cierta presión por debajo de la presión de condensación normal todos los poros de un cierto tamaño estarán llenos de líquido y el resto estará vacío. Probablemente se ajusta más a la realidad el suponer que en las paredes de los poros existe una monocapa adsorbida antes de que tenga lugar la condensación capilar. Haciendo la modificación correspondiente del diámetro de los poros, se puede obtener de la isoterma de adsorción una idea de la distribución de tamaños de poro, que solo tendrá un significado estadístico debido a la forma compleja que tienen.

La condensación capilar no puede explicar la adsorción en multicapa en superficies planas o convexas; así, pues, aunque este fenómeno es, sin duda, uno de los más característicos de la adsorción física en sólidos porosos, no explica el proceso por completo.

La teoría de la condensación capilar da una explicación satisfactoria para el fenómeno de histéresis de adsorción, que se observa con frecuencia en sólidos porosos. Se dice que hay histéresis en la adsorción cuando la isoterma de desorción no coincide con la de adsorción tal y como se muestra en la Fig. 3.28.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

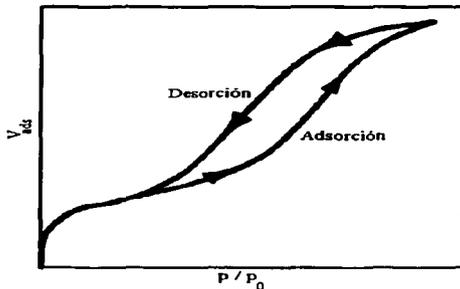


Fig. 3.28. Un ciclo de histéresis en adsorción física.

Una posible explicación de este fenómeno viene dada en términos de una histéresis de ángulo de contacto. El ángulo de contacto durante la adsorción, cuando el líquido avanza sobre una superficie seca, es generalmente mayor que el ángulo de contacto durante la desorción, en la que el líquido se va retirando de una superficie mojada. De la ecuación de Kelvin, es evidente que la presión por debajo de la cual el líquido se evapora de un capilar determinado será, en estas circunstancias, más baja que la presión necesaria para que ocurra condensación capilar.

Otra teoría sobre la histéresis de adsorción supone que hay dos tipos de poros, los dos con una distribución de tamaños. El primer tipo tiene forma de V y se llena y vacía de modo reversible. El otro tipo tiene una entrada estrecha y dentro es relativamente ancho. Se supone que estos poros en forma de tintero se llenan completamente cuando se alcanza el valor de p/p_0 que corresponde al interior del poro ancho, pero una vez que están llenos retienen su contenido, mientras p/p_0 no disminuya hasta alcanzar el valor que corresponde al radio relativamente pequeño del cuello del poro.

Debido a la importancia de la condensación capilar resumiremos lo señalado anteriormente en otras palabras:

Con el aumento de la curvatura de la superficie cóncava del líquido, la presión de vapor sobre el mismo, disminuye. Por consiguiente, sobre meniscos cóncavos, el vapor se hace saturado a $p < p_0$ o a $p/p_0 < 1$, es decir, en los capilares que tienen películas de líquido adsorbido, con superficies cóncavas, la condensación del vapor tiene lugar a presiones menores del vapor que sobre líquidos con superficies planas, esta circunstancia es la causa del fenómeno de condensación capilar del vapor en los poros de los adsorbentes.

El radio del menisco (el radio del menisco es menor que el del poro en el espesor de la película de adsorbato), en el que comienza la condensación capilar, depende de los tamaños de las moléculas de adsorbato; por lo general, este está cerca de 10-15 Å.

Para un menisco cóncavo, esferoide (elipsoide achatado), de radio r_{esf} , tenemos:

$$p_{esf}/p_0 = \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{V}}{r_{esf}R_{G,I}T}\right)$$

que es la ecuación de Kelvin.

En el caso de una gota esferoide, el centro de curvatura se encuentra dentro de la fase líquida, lo que ocasiona que:

$$p/p_0 = \exp\left(\frac{2\sigma\bar{V}}{r_{esf}R_{G,I}T}\right)$$

Es decir, la presión del vapor sobre la gota es mayor que la presión del vapor sobre una superficie plana del líquido.

Para un menisco cilíndrico, una de las curvaturas principales es igual a cero, por esto:

$$p_{cil}/p_0 = \exp\left(\frac{-\sigma\bar{V}}{r_{cil}R_{G,I}T}\right)$$

De esta manera, la presión del vapor sobre un menisco cilíndrico disminuye menos que sobre un menisco esférico con el mismo radio, es decir, $p_{cil} > p_{esf}$.

Con esto esta relacionado el fenómeno de histéresis de la condensación capilar.

Veamos el proceso de adsorción y desorción para los poros de forma cilíndrica y cónica (ver Fig. 3.29).

Como resultado de la adsorción, en las paredes de un poro cónico se forma una película de adsorción con superficie cóncava. La curvatura máxima de esta superficie esta en la parte más estrecha del poro, donde se forma el menisco con superficie esférica de radio r . Cuando la presión de vapor sobre

esta superficie p , alcanza el valor de $p_0 \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{V}}{rR_{G,I}T}\right)$, el vapor se hace

saturado en relación a esta superficie y comienza a condensarse, lo cual provoca el desplazamiento del líquido hacia la parte más ancha del poro, es decir, el incremento de r . Por lo tanto, para que el vapor continúe condensándose, se debe aumentar la presión p (ver Fig. 3.29a). En la desorción, el proceso transcurre inversamente por la misma trayectoria. De esta manera la condensación capilar en los poros con forma de embudo (o de caña) transcurre reversiblemente.

En la adsorción de vapor en un poro de forma cilíndrica, cerrado en un extremo (es decir, en un poro parecido a un tubo de ensayo), en la punta

cerrada se forma un menisco esférico. Cuando $p = p_0 \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{V}}{rR_{G,I}T}\right)$

comienza la condensación capilar. El líquido en el poro se eleva, pero a diferencia del poro cónico, el radio del menisco no varía. De esta manera, el poro se llena completamente, con valor constante de p ; la isoterma de condensación capilar se representa por una línea vertical (ver Fig. 3.29b). La desorción transcurre por el mismo camino reversiblemente.

Si la adsorción del vapor transcurre en un poro cilíndrico, abierto por ambos lados, entonces el menisco esférico no se forma, y la condensación capilar comienza en el menisco cóncavo, cilíndrico, de la película que cubre la pared

del capilar, a una presión $p_{cil} = p_0 \exp\left(\frac{-\sigma\bar{V}}{rR_{G,I}T}\right)$. En este caso, la

condensación lleva al aumento del espesor de la película, es decir, no al aumento sino a la disminución del radio r , por esto, a una presión p , todo el capilar se llena de líquido.

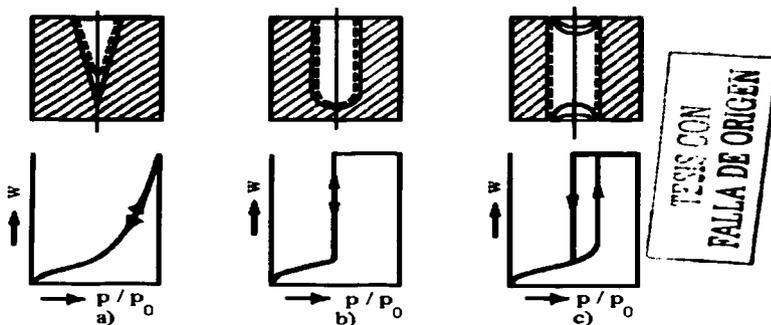


Fig. 3.29. Esquema de la condensación capilar en poros de distintas formas: a, cónico; b, cilíndrico, cerrado en un extremo; c, cilíndrico, abierto en ambos extremos.

La isoterma de condensación capilar, en la trayectoria de la adsorción tendrá, como en el caso anterior, una parte vertical, pero, a consecuencia de que la curvatura de la superficie cilíndrica es menor que la de la esférica (con el mismo radio), la parte vertical en la isoterma se encontrará, a $p = p_{cil}$, mayor que p_{esf} (ver Fig. 3.29c). Después del llenado capilar, en sus extremos se forman meniscos esféricos, correspondientes a $p = p_{cil}$, es decir, con la misma curvatura que el menisco cilíndrico, por consiguiente, $r = 2r_{cil}$. Cuando se continúa aumentando la presión del vapor desde p_{cil} hasta p_0 , la curvatura de estos meniscos disminuirá hasta cero, y se condensa una pequeña cantidad suplementaria de vapor.

En la desorción, al principio, el proceso transcurre reversiblemente al evaporarse pequeñas cantidades de líquido, en las embocaduras del capilar se meterán a presión meniscos esféricos de curvatura en aumento. Sin embargo, cuando $p = p_{cil}$, estos meniscos esféricos no se pueden romper todavía, por esto, a esta presión del vapor, el capilar queda lleno todavía, de modo que la rama de la desorción se desvía de la de adsorción y el radio del menisco esférico continuará disminuyendo. Solo al disminuir la presión del vapor hasta

$p = p_{csf} = p_0 \exp\left(\frac{-2\sigma\bar{V}}{rR_{G,i}T}\right)$ el radio del menisco esférico se hace igual al

radio de la película de adsorción en el cilindro y todo el líquido que estaba condensado en el capilar se evapora, de esta manera, a esta presión del vapor ($p_{csf} < p_{cij}$) la rama de desorción desciende verticalmente hasta la isoterma reversible de la adsorción polimolecular, es decir, se obtiene el lazo de histéresis de condensación capilar característico (ver Fig. 3.29c).

En general los adsorbentes reales no tienen una estructura tan regular, por esto sus poros se llenan (o se vacían) no simultáneamente, lo que conduce a las ramas inclinadas de histéresis.

3.19. Tipos de histéresis

Raramente se han encontrado tipos de histéresis las cuales no se cierran en las terminaciones bajas, usualmente en las presiones relativas de 0.30. De acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio de poro correspondiente a presiones relativas menores de 0.30 deben ser más pequeños que 15 Å, ya que la formación de la monocapa ocurre generalmente cuando la presión relativa alcanza el valor de 0.30, el radio disponible para la condensación disminuye debido al espesor de la monocapa.

A presiones relativas de casi 0.30, de Boer [49] ha identificado cinco tipos de histéresis, las cuales están relacionadas con varias formas de poro, los cinco tipos de histéresis idealizadas, se muestran en la Fig. 3.30:

Tipo A: Este tipo de histéresis es atribuida principalmente para poros cilíndricos abiertos por ambos lados, y de acuerdo a Cohan [50], la histéresis del tipo A es causada por la condensación producida en un menisco cilíndrico con un radio de curvatura igual al radio del poro, menos el grosor de la película previamente condensada.

Tipo B: Este tipo de histéresis esta asociada con poros del tipo "corte" o el espacio entre placas paralelas.

Tipo C: Esta forma de histéresis es producida por una mezcla de poros del tipo "piramidal" y de "cuña" con terminaciones abiertas.

Tipo D: Estas histéresis son producidas por poros del tipo "piramidal" y de "cuña" pero con cuellos estrechos en uno o ambos lados.

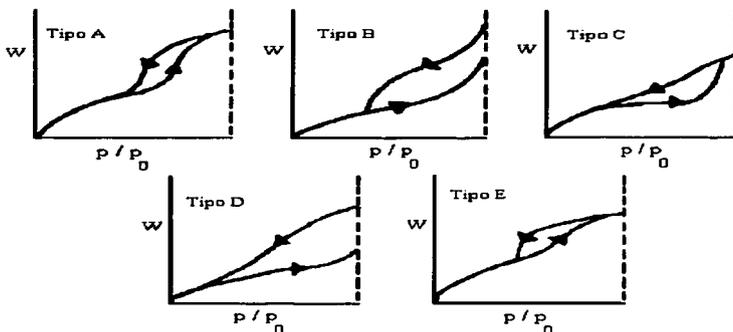


Fig. 3.30. Los cinco tipos de histéresis, según la clasificación dada por de Boer.

Tipo E: Los resultados de este tipo de histéresis son por la presencia de poros del tipo "cuello de botella", para poros de esta forma, el vaciado de la porción ancha será retrasada durante la desorción, hasta que los cuellos estrechos puedan ser evaporados primero. Por lo tanto, las curvas de desorción exhiben una pequeña pendiente a altas presiones relativas y una pendiente grande que corresponde al vaciado de la parte ancha de los poros.

Sin embargo; una nueva clasificación de loops de histéresis, es recomendada por el manual de la IUPAC [51], y que consiste de cuatro tipos de histéresis que se muestran en la Fig. 3.31.

A fin de evitar confusiones con la clasificación original propuesta por de Boer, las histéresis son ahora designadas como H_1 , H_2 , H_3 y H_4 , pero es evidente que los primeros tres tipos corresponden a los tipos A, E y B respectivamente, de la clasificación original, mientras que los tipos H_1 y H_4 representan tipos extremos, la forma de las isothermas de adsorción y desorción en la clasificación original son casi verticales y paralelas durante un rango apreciable de gas adsorbido, mientras que en la reciente clasificación estas son

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

casi horizontales y paralelas sobre un amplio rango de presiones relativas. Los tipos H_2 y H_3 pueden ser considerados como intermedios entre los dos extremos.

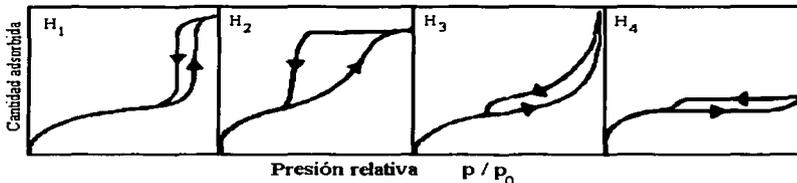


Fig. 3.31. Clasificación de loops de histéresis, según la IUPAC.

Como se señaló anteriormente, las formas de los loops de histéresis son asociadas con las estructuras de poro específicas. Por eso, el loop tipo H_1 es a menudo obtenido con aglomerados o partículas esféricas compactas de un tamaño bastante uniforme y ordenado.

Algunos sistemas corpusculares (ciertos geles de sílice) tienden a ocasionar los loops de histéresis del tipo H_2 , pero en estos casos la distribución de tamaño de poro y la forma no es bien definida. Para los tipos H_3 y H_4 se han obtenido con adsorbentes que tienen poros del tipo "corte" o partículas de placas similares (en el caso de H_3). La isoterma tipo I esta asociada con H_4 y es, por supuesto, indicativo de microporosidad.

3.20. Cálculo de t (espesor de la capa adsorbida)

3.20.1. Evaluación del radio crítico Kelvin y el espesor multicapa [52]

Wheeler ha propuesto una ecuación de Kelvin modificada para calcular el radio Kelvin corregido (r_k^*), en esta ecuación, el radio de poro corregido o crítico (crítico en el sentido de que todos los poros que tienen radios más pequeños que r_k^* han sido ya llenados por la adsorción multicapa y la condensación capilar) es calculado a partir de la suma del espesor multicapa y el radio calculado normalmente de la ecuación de Kelvin, en otras palabras:

multicapa (valores de t) considerando el espesor monomolecular de 4.3 Å para nitrógeno, y se muestra en la parte baja de la Fig. 3.32, con la curva correspondiente a la teoría BET. Pronunciadas diferencias entre las curvas BET y experimental son claras en la región de presión relativa más alta.

La Fig. 3.33, muestra las curvas para el radio Kelvin corregido r_k^* como una función de la presión relativa, calculada a partir de la ecuación (3.109), mediante el uso de los datos experimentales descritos anteriormente y los valores BET para el espesor multicapa.

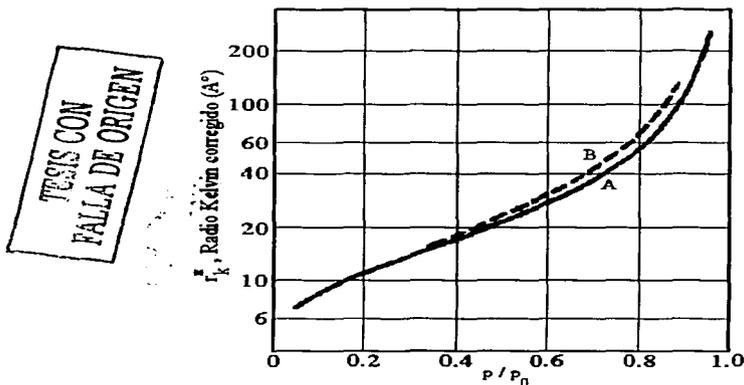


Fig. 3.33. Variación del radio crítico Kelvin como una función de la presión relativa: Curva A, calculada usando valores experimentales del espesor multicapa; Curva B calculada usando los valores del espesor BET (Wheeler).

Como se puede observar en la Fig. 3.33, es necesario tener un criterio de decisión para establecer que curva debe ser usada en la interpretación de las isothermas experimentales.

Wheeler ha argumentado que ya que la adsorción ocurre sobre la superficie curva de un poro, un espesor más grande debería ser esperado que sobre una superficie plana, y por eso el uso de la teoría BET parece estar justificada.

En la Fig. 3.33, la condensación capilar debe ocurrir a una presión parcial de 0.895 después de que se ha alcanzado un espesor multicapa de 14.8 Å. En otras palabras, la curva BET predice que la condensación capilar ocurre a una presión parcial de 0.865 con un espesor multicapa de 31 Å.

En la Fig. 3.34, se ilustra el espesor multicapa ocasionado por la condensación capilar para poros con radios de 100, 50 y 25 Å.

3.20.2. Métodos para el cálculo de t

La distribución de tamaño de poro dependerá del método usado para evaluar t , durante los últimos años una gran cantidad de métodos se ha desarrollado para su cálculo, que van desde ecuaciones hasta tablas de los valores de t obtenidos experimentalmente, sin embargo; a continuación mencionaremos solo los métodos que por lo general se usan más:

Método A: Este método se basa en el uso de la ecuación propuesta por Halsey [55], para el cálculo de t (Å) en función de la presión relativa.

$$t = 4.3 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.110)$$

Método B: A diferencia del método anterior, la constante 4.3 se cambia por la cantidad de 3.54 y se tiene entonces:

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.111)$$

Que es la ecuación propuesta por de Boer [56], para el cálculo de t (Å).

Método C: La gráfica experimental de los valores de t y p / p_0 , obtenidos por Shull [52], forman otra alternativa interesante (Fig. 3.32).

Método D: Otra opción, es que los valores de t corregidos (t') pueden obtenerse con:

$$(r')^2 - 2r_p r' + 2r_p t = 0 \quad (3.112)$$



Radio de poro = 50 A°

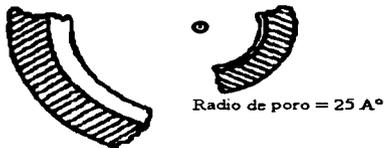


Fig. 3.34. El área sombreada es el espesor multicapa obtenido a partir de datos experimentales para cristales grandes. El área no sombreada es el espesor extra predicho por la teoría BET.

Si estos valores de r' se aplican para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, las siguientes modificaciones son necesarias:

$$r_p = r_k + t' \quad (3.113)$$

y:

$$\Delta t = t'_1 - t'_2 \quad (\text{para un paso desde } p_1 \text{ a } p_2) \quad (3.114)$$

Es fácil ver que la solución de la ecuación (3.112) para t' tiene la forma:

$$t'_n = r_p - \sqrt{r_p^2 - 2r_p t_n} \quad (3.115)$$

Este método fue sugerido por Kiselev y Karnaukhov [57], en este método t' es el espesor corregido de la película adsorbida en un radio de poro cilíndrico r_p .

Esta última ecuación corresponde a las capas adsorbidas perdidas desde una superficie plana. El método B tiene que ser usado junto con la ecuación (3.115) para dar un valor corregido de t , o sea t' , para usarse en las ecuaciones (3.113) y (3.106) para obtener una presión relativa en la cual los radios de poro r_p están casi vacíos de condensado capilar.

Método E: Se basa en el uso de la ecuación:

$$t = 3.43 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{0.334} \quad (3.116)$$

Esta ecuación fue específicamente empleada para Aluminas, Sílices y Arcillas [58].

Método F: Para este método se usa la ecuación:

$$t = 3.19 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{0.450} \quad (3.117)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Que se utilizó para carbones negros grafitizados [59].

3.21. Uso de la t-Plot para la caracterización de la microporosidad

La t-plot de Lippens y de Boer [60]. Esta basada en la curva-t, la cual es una gráfica de la isoterma estándar (o isoterma universal, que es una isoterma basada en un sólido conocido libre de poros, especialmente de microporos) que se muestra en la Fig. 3.35, con t , el espesor estadístico de la película, en vez de \bar{n} / \bar{n}_m , como la variable dependiente. La conversión es acompañada por tomar \bar{n} / \bar{n}_m como el número de capas moleculares en la película, multiplicada por el espesor de una sola capa molecular t_m , de manera que:

$$t = (\bar{n} / \bar{n}_m) t_m \quad (3.118)$$

Capítulo 3

En donde, por supuesto t representa el espesor promedio, para nitrógeno a 77 K, $t_m = 3.54 \text{ \AA}$, con la suposición de que el arreglo de las moléculas en la película es un empaquetamiento hexagonal.

Para una isoterma en cuestión, si esta se gráfica como una t-Plot, es decir; una curva de la cantidad adsorbida contra t en vez de p/p_0 , donde el valor de t es tomado a partir de tablas o de una ecuación que relacione t y p/p_0 , las formas para el cálculo de t fueron explicadas en la sección anterior, aunque la fórmula dada por de Boer es la recomendada.

La pendiente de la t-Plot (es decir; p_i) debe ser igual a \bar{n}_m / t_m , ya que el número de capas moleculares es igual a:

$$t / t_m = \bar{n} / \bar{n}_m \quad (3.119)$$

Por eso:

$$\bar{n} = t / t_m (\bar{n}_m) \quad (3.120)$$

o:

$$\bar{n} = p_i t \quad (3.121)$$

Donde:

$$p_i = \bar{n}_m / t_m \quad (3.122)$$

Donde el área de superficie específica en m^2/g (S) esta relacionada con la pendiente de la t-Plot por medio de la ecuación:

$$S = A_{cs} t_m N p_i \quad (3.123)$$

Para nitrógeno a 77 K con, $A_{cs} = 16.2 \text{ E-20 m}^2/\text{molécula}$, $t_m = 3.54 \text{ \AA}$, la ecuación anterior queda como:

$$S = 3.45 \text{ E5 } p_i \quad (3.124)$$

Si el adsorbente contiene mesoporos, la condensación, capilar ocurre en cada poro cuando la presión relativa alcanza un valor el cual es relacionado al radio del poro por la ecuación de Kelvin y una isoterma tipo IV resultara, cuando la condensación capilar toma lugar, el consumo a una presión relativa dada aumentara debido a la cantidad de adsorbato condensado en los poros, por lo

tanto la t-Plot muestra una desviación hacia arriba lo que ocasiona que la intersección de la recta con el eje de la cantidad adsorbida no sea positivo.

Si los microporos están presentes en el sólido; se obtiene una isoterma estándar del tipo II en el cual la adsorción aumenta en la región de baja presión, la t-Plot en la rama de alta presión es todavía lineal (es un indicativo de que los mesoporos están ausentes), pero cuando se extrapola al eje de la cantidad adsorbida da una intersección positiva la cual es equivalente a el volumen microporoso (V_p). La pendiente de la rama lineal es ahora proporcional al área de superficie externa del sólido.

Un análisis de los microporos, basado por el uso de las t-Plots ha sido descrito por Mikhail et al. [61]. La base del método t-Plot es que la adsorción de nitrógeno @ 77 K sobre materiales no porosos es descrito por la isoterma universal (Fig. 3.35) su construcción requiere el conocimiento del área superficial del adsorbente.

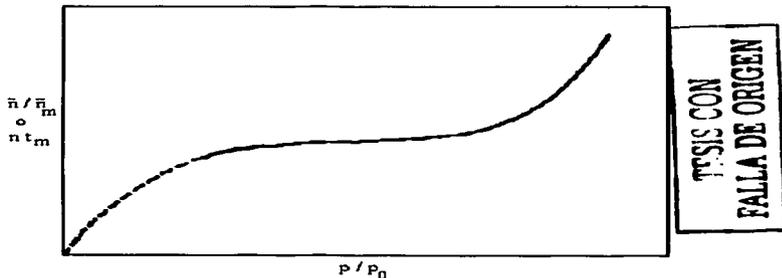


Fig. 3.35. Adsorción de nitrógeno @ 77 K sobre materiales no porosos, la isoterma universal.

La isoterma universal tiene como ordenadas a \bar{n} / \bar{n}_m o nt_m donde \bar{n} es la cantidad adsorbida, \bar{n}_m es la cantidad necesaria para la formación de una monocapa y la relación:

$$n = \bar{n} / \bar{n}_m \quad (3.125)$$

o:

$$n = t / t_m \quad (3.126)$$

n es el número de capas moleculares y t_m es el espesor de una monocapa. Una gráfica de \bar{n} (o más frecuentemente como v) contra nt_m para un adsorbente de área conocida se espera que tenga un comportamiento lineal (Fig. 3.36, Curva A), que pase a través del origen y con un gradiente igual a \bar{n}/nt_m o \bar{n}_m/t_m . Por lo tanto, el uso satisfactorio de la t-Plot para la determinación del área superficial depende de la forma y magnitud de la isoterma universal al igual que de t_m .

Si la adsorción es completa en la microporosidad a bajas presiones relativas, luego la t-Plot toma la forma de la Fig. 3.36, Curva B, en donde la sección lineal esta desplazada verticalmente hacia arriba.

Sing [62] sugiere que la intersección, V_p (Fig. 3.36), es una medida del volumen microporoso, el gradiente de la línea recta da una medida del área de la superficie no incluida dentro del significado de microporosidad. Las suposiciones fundamentales de la interpretación de Sing [62] son que la adsorción en la microporosidad es completa a una presión relativa baja, tal que la adsorción subsiguiente ocurre únicamente sobre la superficie expuesta, y la sección en la t-Plot da por extrapolación el valor de V_p .

La nueva propuesta de Mikhail et al. [61] es opuesta a la de Sing. Una vez obtenida la t-Plot para un gel de sílice, similar a la presentada en la Fig. 3.37, Mikhail et al, establecen que la sección lineal extrapolada de la t-Plot describe la adsorción monomolecular sobre la superficie total del poro y que cuando la adsorción subsiguiente ocurre, los microporos son llenados.

Una suposición adicional es que este llenado de los microporos, es esencialmente similar a la adsorción sobre una superficie despejada, con la formación de capas sucesivas de adsorbato.

En términos cuantitativos esto implica que la adsorción ocurre a presiones relativas altas, las cuales son equivalentes a los valores de t de 7.5 a 8.5 Å para el llenado de poros de 15 a 17 Å de diámetro.

Esta suposición no esta de acuerdo con el mecanismo de llenado de los microporos descrito por Cadenhead y Everret [63] y Dubinin [64].

La adsorción potencial es más alta en microporos con diámetros que se aproximen al tamaño de la molécula de adsorbato. En poros de casi dos diámetros de ancho, la influencia de las paredes opuestas es todavía importante, y una vez que una molécula es adsorbida el poro es reducido efectivamente en tamaño de manera que este se llena espontáneamente.

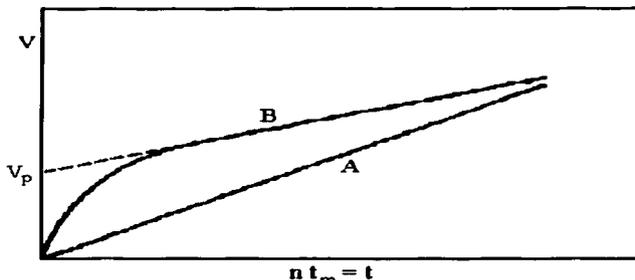


Fig. 3.36. Adsorción de nitrógeno @ 77 K: (A) la t-Plot para materiales no porosos; (B) para un material que presenta microporosidad.

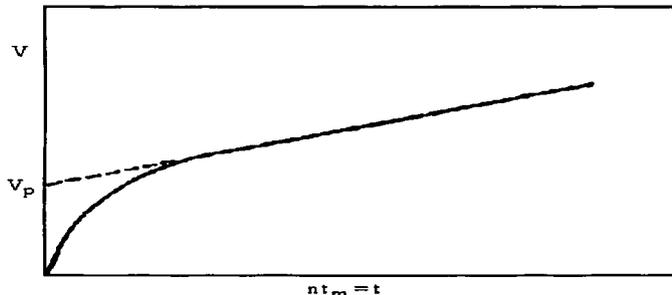


Fig. 3.37. Adsorción de nitrógeno @ 77 K sobre un gel de sílice, el uso de la t-Plot de acuerdo a Mikhail et al. [61].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, para poros de tres, cuatro o quizás cinco diámetros moleculares de ancho, se llenan con adsorbato a presiones relativas bajo las cuales números equivalentes de multicapas se forman en una superficie despejada.

Cuando los poros llegan a ser tan anchos, la adsorción en ambas paredes no da lugar a la adsorción espontánea reversible, y por lo tanto los poros dejan de ser definidos como microporos.

3.22. Distribución de tamaño de poro

Debido a que los poros del adsorbente presentan tamaños diferentes, es necesario tener una idea acerca de que tamaño de poro predomina más y cual menos, por lo que una medida importante de la estructura porosa son las gráficas de distribución de tamaño de poro.

La distribución de tamaño de poro (que esta con respecto al radio de poro promedio y en ocasiones del diámetro de poro) es función de la distribución del área o de la distribución del volumen que cada tamaño de poro presenta, o sea:

$$A'(\bar{r}_p) = \frac{A(\bar{r}_p)}{\Delta r_p} \quad (3.127)$$

$$V'(\bar{r}_p) = \frac{V(\bar{r}_p)}{\Delta r_p} \quad (3.128)$$

Las gráficas que se obtienen indican en ocasiones, claramente el diámetro o radio de poro promedio (que se define en ocasiones como el tamaño el cual divide la curva de distribución en dos partes iguales) estimado o que se supone que existe en el adsorbente, pero en otros casos la forma de la gráfica no permite estimarlo con claridad, pero si indicar con ayuda de las elevaciones y descensos presentados, el diámetro o radio de poro promedio que sobresale(n) más, y cuales son los que están en menor proporción.

A menudo la distribución de tamaño de poro es calculada a partir de las isotermas de desorción, sin embargo; varios autores han puesto en discusión, sobre cual de las dos isotermas (adsorción o desorción) debiera ser usada para el cálculo de la distribución de tamaño de poro [65, 66], sin embargo; para el

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

caso de poros de tipo "corte" la elección no es difícil, ya que durante la adsorción no existe equilibrio.

El poro puede ser visto como dos placas infinitas que se llenan lentamente con el adsorbato y por lo tanto la isoterma de desorción puede ser usada en este caso. Por otra parte la isoterma de adsorción es recomendada [67] para sólidos que tienen poros con estructura de "botella".

Cabe señalar que Cranston & Inkley [68] publicaron un método que en esencia corresponde al método BJH, pero que introduce el uso de tablas de cálculo, y que utilizan tanto las isotermas de adsorción como de desorción, probando con esto, que las isotermas de adsorción, si bien no representan rigurosamente el equilibrio termodinámico, pueden ser más útiles que las isotermas de desorción en ciertos casos.

Existen en la actualidad, una gran variedad de métodos para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, aunque en las siguientes secciones se presentaran solo los métodos BJH, DH, HK y DA, cada uno con su fundamento teórico, algoritmo para el cálculo de la distribución de tamaño de poro y desde luego sus limitaciones.

3.23. Método DH [69]

3.23.1 Introducción

Varios métodos han sido propuestos para el cálculo de la distribución de tamaño de poro a partir de datos de adsorción [70 – 74]. Generalmente el loop de desorción una isoterma de adsorción es usado para relacionar la cantidad de adsorbato perdido en un paso de desorción teórico con el tamaño de poro promedio vacío en el paso.

Un poro pierde su adsorbato líquido condensado a una presión relacionada con el radio de poro por la ecuación de Kelvin (con la consideración de poro cilíndrico), ya que se conoce la tensión superficial del adsorbato, el ángulo de contacto y el volumen molar a la temperatura de adsorción. La dificultad en el cálculo resulta a partir del hecho que aún cuando un poro ha sido vaciado del líquido condensado, las multicapas de moléculas adsorbidas permanecen sobre la superficie interior de los poros. Estas multicapas continúan reduciéndose conforme la desorción procede. La medida de desorción es hecha de esta manera, con la eliminación de líquido condensado de algunos poros, más las pérdidas de adsorbato de las superficies expuestas en pasos anteriores.

3.23.2. Críticas a otros métodos

El método de Shull [74] involucra un procedimiento difícil de ajustar los datos experimentales a funciones de distribución Maxwellianas o Gaussianas, y se ha demostrado [71] que estos tipos de distribución son inadecuados para algunos adsorbentes. Mientras que el método de Pierce [70] es muy aproximado, por otra parte Dubinin [73] involucra aproximaciones sucesivas en los cálculos. El método de Barret et. al. [71] parece ser el más adecuado.

Si la cantidad de material adsorbido, para algún punto sobre la isoterma, es convertido a volumen líquido y la cantidad de adsorbato perdido en el paso de desorción es ΔV ; luego ΔV es la suma de la desorción capilar ΔV_c y la desorción multicapa ΔV_m :

$$\Delta V = \Delta V_m + \Delta V_c \quad (3.129)$$

El número de moléculas en la multicapa varía sobre la superficie, pero para alguna presión relativa p/p_0 , el espesor promedio t puede ser determinado,

al igual que el decremento del espesor multicapa Δt para el paso de desorción. Si consideramos por el momento que ΔV_m puede ser calculado, luego ΔV_c para el paso de desorción puede estimarse. Este volumen, ΔV_c , es el líquido capilar perdido en el comienzo y el final de un paso entre dos presiones relativas p_1/p_0 y p_2/p_0 . Cuando el líquido del capilar se desorbe, las multicapas abandonan las paredes, y por eso el radio del menisco del capilar condensado r_{k1} y r_{k2} son relacionados por p_1/p_0 y p_2/p_0 respectivamente por la ya mencionada ecuación de Kelvin:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\sigma\bar{V}}{r_k R_{G,i} T} \cdot \cos \theta \quad (3.106)$$

Los dos radios r_{k1} y r_{k2} son relacionados para el actual radio de poro r_{p1} y r_{p2} por:

$$r_{k1} = r_{p1} - t_1 \quad (3.130)$$

$$r_{k2} = r_{p2} - t_2 \quad (3.131)$$

Ecuaciones que se anuncian como "el radio del condensado capilar r_k será igual a el radio del poro menos el espesor de la película adsorbida sobre las paredes".

Donde t_1 y t_2 son los espesores de la multicapa a la presión dada. El valor de ΔV_c puede ser asignado convenientemente para poros de radio promedio r_{p1} y r_{p2} denotado como \bar{r}_p . Similarmente \bar{r}_k es el radio promedio de r_{k1} y r_{k2} .

La cantidad ΔV_c debe ser multiplicada por un factor $[r_p/(r_p - t)]^2$ para dar el valor de ΔV_p que es el volumen actual de los poros, debido a multicapas de adsorbato de espesor t que abandonan las paredes de los poros. En el inicio del paso de desorción, este factor, llamado R_n , llega a ser $[r_{p1}/(r_{k1} + \Delta t)]^2$, donde $(r_{k1} + \Delta t)$ es el radio de los intersticios interiores de las multicapas en un poro de radio r_{p1} al final de un paso. Ya que este factor cambiara para poros en el rango r_{p1} y r_{p2} , el valor promedio $[\bar{r}_p/(\bar{r}_k + \Delta t)]^2$ deberá ser usado en un paso actual de desorción:

Por eso:
$$\Delta V_p = R_n \Delta V_c \quad (3.132)$$

Capítulo 3

El área superficial, S_p , de los poros comprendidos en los pasos puede ser determinado a partir de:

$$S_p = 2 \Delta V_p / \bar{r}_p \quad (3.133)$$

Las áreas de estos poros se pueden sumar como en los cálculos precedentes para varios pasos de desorción, dando $\sum S_p$ el valor de ΔV_m para un paso particular, debiera ser $\Delta t \sum S_p$, donde Δt es la multicapa delgada para el mismo paso, y $\sum S_p$ es el valor único para el paso precedente. Sin embargo; este considera el área $\sum S_p$ como plana. Aunque en realidad esta multicapa delgada es formada en las paredes curvas del poro, por eso, $\Delta t \sum S_p$ sobreestima el valor de ΔV_m .

Un factor de corrección para las curvaturas de las paredes de poro es requerido, desafortunadamente, cuando los cálculos han avanzado durante varios pasos, el rango de tamaños de poro es considerable, y el factor requerido varía insignificamente para todos estos poros.

Barret et. al. [71] Uso un factor de c igual a $(\bar{r}_p - t_p) / \bar{r}_p$ al cual se le asigna una elección de valores constantes, es decir 0.9, 0.85, 0.80 ó 0.75 (que serán escogidos de acuerdo a el rango aproximado de tamaños de poro esperados). Este procedimiento da resultados razonablemente aproximados para poros con radios por debajo de 35 Å. Sin embargo, para poros de 7 Å (el límite más bajo del método) un valor de c de 0.55 es requerido, el valor cambia con el incremento del tamaño de poro también rápidamente, por lo que será correcto asignar un valor constante.

La ecuación final se convierte en:

$$\Delta V_p = R_p (\Delta V - c \Delta t \sum S_p) \quad (3.134)$$

Cranston & Inkley [72] superan el error con el uso de un valor de c variable, ambos para el paso de la desorción que este siendo calculado y uno para cada tamaño de poro involucrado en los pasos previos de desorción. Ellos multiplicaron S_p para cada rango de tamaño de poro por este valor individual de c en vez de sumar S_p . Como un cálculo precedente bajo los tamaños de poro pequeños, para este método resultan hasta 14 multiplicaciones y sumas

para encontrar el valor de ΔV_m para una línea de cálculo y por eso es muy laborioso.

3.23.3. Teoría del método DH

El método DH esta basado en algunas sugerencias hechas por Wheeler [75] las tablas necesarias para usar este método no han sido publicadas previamente, pero se presentan en este trabajo junto con las ecuaciones necesarias para efectuar los cálculos. Los valores de t usados por varios autores fueron obtenidos a partir de datos de adsorción para una serie de adsorbatos no porosos [74], aunque Wheeler propuso el uso de la ecuación de Halsey [76] para obtener los valores de t (en Å):

$$t = 4.3 \left(\frac{-5}{\ln p/p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.110)$$

(para la adsorción de nitrógeno @ -195.8°).

Los valores de t calculados coinciden con los obtenidos para una $p/p_0 > 0.5$, pero son más grandes para presiones relativas más bajas. Wheeler cree que este será el caso para la adsorción en poros estrechos donde las paredes de los alrededores tienden al aumento de la adsorción.

Para producir una ecuación general para la desorción, Wheeler usa las siguientes ecuaciones para el volumen total, área y longitud de poros, siendo n el número de los pasos completados de desorción:

$$V_c [< \bar{r}_{pn}] = \int_0^{\bar{r}_{pn}} \pi \bar{r}_p^2 L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p \quad (\text{para poros en pasos futuros}) \quad (3.135)$$

$$S [> \bar{r}_{pn}] = \int_{\bar{r}_{pn}}^{\infty} 2\pi \bar{r}_p L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p \quad (\text{para poros en pasos previos}) \quad (3.136)$$

$$L [> \bar{r}_{pn}] = \int_{\bar{r}_{pn}}^{\infty} L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p \quad (\text{para poros en pasos previos}) \quad (3.137)$$

Capítulo 3

Los términos de agrupación de la izquierda significan el rango de cálculo de los términos. La longitud de los poros es una función continua de \bar{r}_p , es decir $L(\bar{r}_p)$, el cual es la distribución requerida.

Despejando ΔV_c de la ecuación (3.129):

$$\Delta V_c = \Delta V - \Delta V_m \quad (3.138)$$

O para el paso n:

$$\Delta V_c = \Delta V_n - \Delta V_m \quad (3.139)$$

En un poro de radio \bar{r}_p ($> \bar{r}_{pn}$) el volumen de adsorbato sobre las paredes es dado por la geometría de un cilindro como:

$$\begin{aligned} \text{Pared de adsorción en un poro} &= \pi [\bar{r}_p^2 - (\bar{r}_p - t_n)^2] L(\bar{r}_p) \\ &= \pi (2\bar{r}_p t_n - t_n^2) L(\bar{r}_p) \end{aligned} \quad (3.140)$$

Donde el valor de t_n es para el paso n.

La adsorción total de pared en todos los poros de radio desde \bar{r}_{pn} a ∞ es:

$$\begin{aligned} V_m &= \int_{\bar{r}_{pn}}^{\infty} \pi (2\bar{r}_p t_n - t_n^2) L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p = t_n \int_{\bar{r}_{pn}}^{\infty} 2\pi \bar{r}_p L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p - \pi t_n^2 \int_{\bar{r}_{pn}}^{\infty} L(\bar{r}_p) d\bar{r}_p \\ &= t_n S [> \bar{r}_{pn}] - \pi t_n^2 L [> \bar{r}_{pn}] \end{aligned} \quad (3.141)$$

El cambio de la desorción se determina por diferenciación:

$$dV_m = dt_n S [> \bar{r}_{pn}] - \pi 2t_n dt_n L [> \bar{r}_{pn}] \quad (3.142)$$

Cambiando a términos Δ para pasos finitos:

$$\Delta V_m = \Delta t_n S [> \bar{r}_{pn}] - 2\pi t_n \Delta t_n L [> \bar{r}_{pn}] \quad (3.143)$$

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Las funciones de longitud y de área pueden ser expresadas en términos finitos, así como las sumatorias de longitud y área de poros considerados en pasos previos:

$$\Delta V_m = \Delta t_n \sum S_p - 2\pi t_n \Delta t_n \sum L_p \quad (3.144)$$

Donde $\sum L_p$ es la sumatoria de las longitudes individuales de poros en cada paso previo de desorción. Luego usando la ecuación (3.139):

$$\Delta V_c = \Delta V_n - \Delta t_n \sum S_p + 2\pi t_n \Delta t_n \sum L_p \quad (3.145)$$

y ya que $\Delta V_p = R_n \Delta V_c$ -ecuación (3.132)-:

$$\Delta V_p = R_n (\Delta V_n - \Delta t_n \sum S_p + 2\pi t_n \Delta t_n \sum L_p) \quad (3.146)$$

Así que el valor de ΔV_p puede ser encontrado para un paso particular.

De la ecuación (3.133):

$$S_p = 2 \Delta V_p / \bar{r}_p.$$

Similarmente:

$$L_p = S_p / 2\pi \bar{r}_p \quad (3.147)$$

Estos dos términos pueden ser sumados renglón por renglón.

No hay necesidad de encontrar el valor de L_p , ya que el valor de $2\pi \sum L_p$ se necesita $2\pi L_p$ es sumado y dado por:

$$2\pi L_p = S_p / \bar{r}_p \quad (3.148)$$

El uso de la ecuación (3.146) no requiere alguna aproximación para la desorción multicapa, usando en el método de Barret et. al., y no involucra los cálculos tediosos de Cranston & Inkley.

La ecuación (3.146) es similar a una ecuación sugerida por Montarnal [77], en donde se usa una modificación directa del método de Barret et al.. Con un

RECIBO
MAY 1971
CENTRO DE INVESTIGACIONES
CIC

valor variable para $c = (\bar{r}_p - t_p) / \bar{r}_p$, aunque esta ecuación no es estrictamente verdadera para los poros más pequeños.

3.23.4. Algoritmo para la construcción de la curva de distribución de tamaño de poro con el método DH

La Tabla 3.3, es un formato (hoja maestra) que muestra parte del método, como recopilar los datos y el uso de las ecuaciones:

Tabla 3.3						
Hoja maestra para la distribución de tamaño de poro						
1	2	3	4	5	6	7
r_p (Å)	p/p_0	r_k (Å)	t (Å)	Δt (Å)	\bar{r}_p (Å)	Δr_p (Å)

A fin de ilustrar como se llenan las columnas de la Tabla 3.3, a continuación estableceremos un algoritmo de cálculo:

Col (1), r_p (Å): Son valores escogidos convenientes, por lo general se suponen valores desde 7 Å hasta 100 Å, asegurando con esto la transición Micro y Mesoporosa .

Col (2), p/p_0 : Como los valores de r_p son por lo general escogidos de tal manera que sean números enteros, el cálculo de p/p_0 se realiza de la siguiente manera:

1) Necesitamos las ecuaciones:

* Ecuación de Kelvin:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\sigma\bar{V}}{r_k R_{G,I} T} \cdot \cos\theta \quad (3.106)$$

Para el caso de nitrógeno:

$$\sigma = 8.836 \text{ E} - 3 \text{ N/m}$$

$$\bar{V} = 34.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\theta = 0^\circ$$

$$R_{G,I} = 8.3143 \text{ Nm/mol K}$$

$$T = 77.35 \text{ K (punto de ebullición normal del nitrógeno)}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Se convierte en:

$$\ln p / p_0 = \frac{-2(34.68 E - 6 m^3 / mol)(8.836 E - 3 N / m)}{r_k (8.3143 Nm / mol K)(77.35K)}$$

$$\ln p / p_0 = \left(\frac{-9.5296 E - 10 m}{r_k} \right) \left(\frac{1 E 10 A}{1 m} \right)$$

Por lo que se tiene finalmente:

$$\ln p / p_0 = \frac{-9.53}{r_k}$$

Resolviendo para r_k :

$$r_k = \frac{-9.53}{\ln p / p_0} \quad (3.149)$$

* Ecuación de Halsey:

$$t = 4.3 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.110)$$

Y la ecuación que relaciona t y r_k (y desde luego r_p):

$$r_k = r_p - t \quad (3.150)$$

2) Sustituyendo las ecuaciones (3.149) y (3.110) en (3.150):

$$\frac{-9.53}{\ln p / p_0} = r_p - 4.3 \left(\frac{-5}{\ln p / p_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.151)$$

Con esto se sustituye el valor de r_p para cada renglón en la ecuación (3.151) y se resuelve para su valor de p / p_0 correspondiente (que por la forma de la ecuación será necesario el uso de un método numérico adecuado para hallar el valor de p / p_0).

Col (3), r_k (Å): Se calcula para cada renglón, una vez conocido el valor de p/p_0 que se sustituye en la ecuación (3.149) y con esto se obtienen los valores de r_k respectivos.

Col (4), t (Å): Se calcula una vez conocido el valor de p/p_0 para cada renglón, sustituyendo en la ecuación (3.110) para hallar los valores de t respectivos.

Col (5), Δt (Å): Con ayuda de la columna de t , se obtiene restando el valor de t con el valor de t inmediato superior cuyo renglón contiene a Δt que se quiere calcular.

Col (6), \bar{r}_p (Å): Los valores de \bar{r}_p son los promedios de r_p entre los pasos, por lo con la columna de r_p , se calcula promediando el valor de r_p inmediato superior con el valor de r_p del renglón de abajo, cuyo renglón es el mismo del de \bar{r}_p que se desea calcular (por eso siempre el valor de \bar{r}_p para el primer renglón permanecerá en blanco).

Col (7), Δr_p (Å): Usando la columna de r_p , se obtiene restando el valor de r_p con el valor de r_p inmediato superior cuyo renglón contiene a Δr_p que se quiere calcular.

Esta tabla no es suficiente para poder determinar la distribución de tamaño de poro (gráfica) para un adsorbente dado por lo que es necesario construir otra tabla para este fin, pero cuya base es la Tabla 3.3.

Por lo que continuación mostramos el formato requerido, que corresponde a la Tabla 3.4:

Tabla 3.4

Formato de cálculo para la distribución de tamaño de poro

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p_0	V_{ads} (mL.S.T.P.)	V_{liq} (mL)	ΔV (mL)	Δt (Å)	t (Å)	\bar{r}_p (Å)	U (Å ²)

Tabla 3.4 cont.

Formato de cálculo para la distribución de tamaño de poro						
9	10	11	12	13	14	15
A	B	$\Delta V - A + B$	r_k	\bar{r}_k	\bar{r}_p	R_n
(mL. E-4)	(mL. E-4)	(mL)	(Å)	(Å)	(Å)	

Tabla 3.4 cont.

Formato para el cálculo de la distribución de tamaño de poro							
16	17	18	19	20	21	22	23
ΔV_p	$\sum \Delta V_p$	S_p	$\sum S_p$	$2\pi d_p$	$\sum 2\pi d_p$	Δr_p	$\Delta V_p / \Delta r_p$
(mL)	(mL)	(m ²)	(m ²)	(cm. E12)	(cm. E12)	(Å)	(mL/Å)

A continuación presentamos el algoritmo para la construcción de la Tabla 3.4:

Col (1), p/p_0 : Esta columna es la misma que la de p/p_0 de la Tabla 3.3 y cuyo cálculo ya se ha descrito.

Col (2), v_{ads} (mL.S.T.P.): Esta columna corresponde a los volúmenes adsorbidos, mismos que son leídos a partir de la isoterma de adsorción dependiendo del valor de p/p_0 del renglón a tratar.

Col (3), V_{liq} (mL): Esta columna corresponde a la cantidad adsorbida en algún punto (v_{ads}); es decir, la columna anterior es convertida a volumen líquido V_{liq} .

Volumen molar: Según la hipótesis de Avogadro, volúmenes iguales de los gases ideales a la misma temperatura y presión contienen un número igual de moléculas; el volumen molar de un gas cualquiera a temperatura y presión normal, o condiciones normales (T.P.N), 0 °C y 760 mm de Hg es 22.4 L/mol ó sea 22.4 mL/mol.

Por lo que la forma más directa de calcular V_{liq} a partir de v_{ads} es calcular los moles de gas $\left(\frac{v_{ads}}{22.4 \text{ E}3} \right)$ y multiplicar por el volumen molar líquido (\bar{V}), por lo que para nitrógeno a la temperatura y presión estándar, esta es dada por:

$$V_{\text{liq}} = \frac{v_{\text{ads}}}{22.4 \text{ E}3} \bar{V} \quad \text{ó sea} \quad V_{\text{liq}} = \frac{v_{\text{ads}} (34.68 \text{ cm}^3 / \text{mol})}{22.4 \text{ E}3 \text{ cm}^3 / \text{mol}}$$

Finalmente:

$$V_{\text{liq}} = v_{\text{ads}} \times 0.001555 \text{ mL, en donde } v_{\text{ads}} [=] \text{ mL.} \quad (3.152)$$

O también cuando se reportan los valores de v_{ads} en mg (X_{ads}), la fórmula a utilizar se demostrara a continuación:

Calculando la densidad del nitrógeno a condiciones (T.P.N):

$$pV = n_m R_{G,I} T \quad (3.153)$$

$$\text{Pero:} \quad n_m = m / P.M^{N_2} \quad (3.154)$$

Sustituyendo n_m en la ecuación del gas ideal y expresando la ecuación resultante como la relación m/v :

$$m/v = \rho^{N_2} = p (P.M^{N_2}) / R_{G,I} T \quad (3.155)$$

Calculando la densidad del N_2 (ρ^{N_2}):

$$\rho^{N_2} = \frac{(1 \text{ atm})(28 \text{ g/mol})}{(273.15 \text{ K}) \left(82.057 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)} = 1.2492 \text{ E-3 g/mL}$$

Por lo que la ecuación de V_{liq} se transformara en:

$$V_{\text{liq}} = \frac{X_{\text{ads}}}{22.4 \text{ E}3 (\rho^{N_2})} \bar{V} \quad (3.156)$$

ó sea:

$$V_{\text{liq}} = \frac{X_{\text{ads}} (34.68 \text{ cm}^3 / \text{mol})}{(22.4 \text{ E}3 \text{ cm}^3 / \text{mol})(1.2492 \text{ E-3 g/mL})}$$

$$V_{\text{liq}} = X_{\text{ads}} (1.2393 \text{ cm}^3/\text{g}) = X_{\text{ads}} (1.2393 \text{ E-3 cm}^3/\text{mg})$$

O expresando finalmente como:

$$V_{liq} = X_{ads} \times 0.001244 \text{ mL, en donde } X_{ads} [=] \text{ mg} \quad (3.157)$$

Col (4), ΔV (mL): Con la columna de V_{liq} , se calcula restando el valor de V_{liq} del renglón que se localiza en el mismo renglón de ΔV que se quiere calcular al valor de V_{liq} inmediato superior (por eso siempre el valor de ΔV para el primer renglón permanecerá en blanco).

Col (5), Δt (Å): Esta columna es la misma que la de Δt de la Tabla 3.3 y cuyo cálculo ya se ha descrito.

Col (6), t (Å): Esta columna es la misma que la de t de la Tabla 3.3 y cuyo cálculo ya se ha descrito.

Col (7), \bar{t} (Å): Con la columna de t , se calcula promediando el valor de t del renglón inmediato superior (con respecto al renglón que contiene \bar{t} que se desea calcular) con el valor de t que se localiza en el mismo renglón de \bar{t} (por eso siempre el valor de \bar{t} para el primer renglón permanecerá en blanco).

Col (8), U (Å²): Esta columna se obtiene multiplicando los elementos correspondientes de la columna (5) y la columna (7), o sea por medio de la ecuación:

$$U = \bar{t} \times \Delta t \quad (3.158)$$

Col (9), A (mL. E-4): El valor de A para cada uno de los renglones se calcula con la siguiente ecuación:

$$A = \Delta t \times \sum S_p \quad (3.159)$$

En donde $\sum S_p$ son los elementos de la columna (19) y corresponde al valor del renglón inmediato superior (con respecto al renglón que contiene A que se desea calcular) y que se multiplica con el valor de Δt que se localiza en el mismo renglón de A (por eso siempre el valor de A para el primer renglón permanecerá indeterminado ya que para los primeros renglones de $\sum S_p$ sus valores no pueden calcularse y en algunos casos para los renglones siguientes, una indeterminación (-) multiplicada por una constante será igual a otra indeterminación).

Capítulo 3

Col (10), B (mL, E-4): El valor de B para cada uno de los renglones se obtiene con ayuda de la siguiente ecuación:

$$B = U \times \sum (L_p \times 2\pi) \quad (3.160)$$

En donde $\sum (L_p \times 2\pi)$ corresponde al valor del renglón inmediato superior (con respecto al renglón que contiene B que se desea calcular) y que se multiplica con el valor de U que se localiza en el mismo renglón de B (por eso siempre el valor de B para el primer renglón permanecerá indeterminado)

Col (11), $\Delta V - A + B$ (mL): Trabajando con renglones, esta columna se calcula con la fórmula:

$$\text{Col (11)} = \Delta V - A + B \quad (3.161)$$

ó sea:

$$\text{Col (11)} = \text{Col (4)} - \text{Col (9)} + \text{Col (10)}$$

Col (12), r_k (Å): Esta columna es la misma que la de r_k de la Tabla 3.3, y cuyo cálculo ya se ha descrito.

Col (13), \bar{r}_k (Å): Con la columna de r_k , se calcula promediando el valor de r_k del renglón inmediato superior (con respecto al renglón que contiene \bar{r}_k que se desea calcular) con el valor de r_k que se localiza en el mismo renglón que \bar{r}_k (por eso siempre el valor de \bar{r}_k para el primer renglón permanecerá en blanco).

Col (14), \bar{r}_p (Å): Esta columna es la misma que la de \bar{r}_p de la Tabla 3.3, y cuyo cálculo ya se ha descrito.

Col (15), R_n : Realizando los cálculos con renglones, esta columna se calcula con la siguiente ecuación:

$$R_n = \frac{(\bar{r}_p)^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2} \quad (3.162)$$

ó sea:

$$R_n = \frac{(\text{Col(14)})^2}{(\text{Col(13)} + \text{Col(5)})^2}$$

Col (16), ΔV_p (mL): Realizando los cálculos con renglones, esta columna se calcula con la siguiente fórmula:

$$\Delta V_p = (\Delta V - A + B)R_n \quad (3.163)$$

ó sea:

$$\Delta V_p = (Col(4) - Col(9) + Col(10))Col(15)$$

Col (17), $\sum \Delta V_p$ (mL) : Esta columna se refiere a los valores de ΔV_p acumulados, por lo que es necesario usar las columnas de ΔV_p y $\sum \Delta V_p$ para el llenado de la columna, cuyo primer renglón esta indeterminado, por lo que los renglones siguientes comienzan sumando el elemento de la columna de $\sum \Delta V_p$ (que para el primer renglón esta indeterminado) con el elemento de ΔV_p del renglón de abajo y cuyo resultado es el valor de $\sum \Delta V_p$ para este renglón, a su vez este valor se suma con el elemento de ΔV_p del renglón de abajo para obtener un nuevo valor de $\sum \Delta V_p$ para este renglón y así sucesivamente.

Col (18), S_p (m²): Trabajando con renglones, esta columna se calcula con la fórmula:

$$S_p = \frac{2\Delta V_p}{r_p} \quad (3.133)$$

ó sea:

$$S_p = \frac{2(col(16))}{col(14)}$$

Col (19), $\sum S_p$ (m²) : Esta columna se refiere a los valores de S_p acumulados por lo que es necesario usar las columnas S_p y $\sum S_p$ para el llenado de la columna y cuyo primer renglón esta indeterminado, por lo que los renglones siguientes comienzan sumando el elemento de la columna de $\sum S_p$ (que para el primer renglón esta indeterminado) con el elemento de S_p del renglón de abajo y cuyo resultado es el valor de $\sum S_p$ para este renglón, a su vez este valor se suma con el elemento de S_p del renglón de abajo para obtener un nuevo valor de $\sum S_p$ para este renglón y así sucesivamente.

Col (20), $2\pi L_p$ (cm. E12): Trabajando con renglones, esta columna se calcula con la siguiente ecuación:

$$2\pi L_p = \frac{S_p}{r_p} \quad (3.148)$$

ó bien:

$$2\pi L_p = \frac{\text{col}(18)}{\text{col}(14)}$$

Col (21), $\sum 2\pi L_p$ (cm. E12): Esta columna se refiere a los valores de $2\pi L_p$ acumulados por lo que es necesario usar las dos columnas ($2\pi L_p$ y $\sum 2\pi L_p$) para el llenado de la columna y cuyo primer renglón esta indeterminado.

Por lo que los renglones siguientes comienzan sumando el elemento de la columna de $\sum 2\pi L_p$ (que para el primer renglón esta indeterminado) con el elemento de $2\pi L_p$ del renglón de abajo y cuyo resultado es el valor de $\sum 2\pi L_p$ para este renglón, a su vez este valor se suma con el elemento de $2\pi L_p$ del renglón de abajo para obtener un nuevo valor de $\sum 2\pi L_p$ para este renglón y así sucesivamente.

Col (22), Δr_p (Å): Esta columna es la misma que la de Δr_p de la Tabla 3.3, y cuyo cálculo para esa columna se ha descrito anteriormente.

Col (23), $\Delta V_p / \Delta r_p$ (mL/Å): Trabajando con renglones, esta columna se calcula con la fórmula:

$$\text{Col (23)} = \Delta V_p / \Delta r_p \quad (3.164)$$

ó sea:

$$\text{Col (23)} = \text{col}(16) / \text{col}(22)$$

Ya que los intervalos de r_p no son constantes, la relación $\Delta V_p / \Delta r_p$ debe determinarse, donde Δr_p es el rango de poro sobre los pasos, esta cantidad se gráfica contra \bar{r}_p para encontrar la distribución de tamaño de poro.

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

A continuación señalaremos un ejemplo para el uso de los algoritmos, en donde los intervalos de radio de poro se escogieron para el uso de un gel de sílice como adsorbente. Los procedimientos de cálculo descritos en la Tabla 3.3 se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5

Hoja maestra para la distribución de tamaño de poro

1	2	3	4	5	6	7
r_p (Å)	p/p_0	r_k (Å)	t , (Å)	Δt (Å)	\bar{r}_p (Å)	Δr_p (Å)
100	0.894	84.77	15.23	—	—	—
90	0.881	75.35	14.65	0.58	95	10
80	0.866	65.99	14.01	0.64	85	10
70	0.854	56.68	13.32	0.69	75	10
60	0.818	47.44	12.56	0.76	65	10
50	0.780	38.31	11.69	0.87	55	10
45	0.754	33.79	11.21	0.48	47.5	5
40	0.722	29.31	10.69	0.52	42.5	5
35	0.682	24.88	10.12	0.57	37.5	5
30	0.628	20.51	9.49	0.63	32.5	5
25	0.556	16.22	8.78	0.71	27.5	5
24	0.538	15.38	8.62	0.16	24.5	1
23	0.519	14.54	8.46	0.16	23.5	1
22	0.499	13.70	8.30	0.16	22.5	1
21	0.477	12.87	8.13	0.17	21.5	1
20	0.453	12.05	7.95	0.18	20.5	1
19	0.428	11.23	7.77	0.18	19.5	1
18	0.401	10.42	7.58	0.19	18.5	1
17	0.371	9.62	7.38	0.20	17.5	1
16	0.340	8.83	7.17	0.21	16.5	1
15	0.306	8.05	6.95	0.22	15.5	1
14	0.270	7.28	6.72	0.23	14.5	1
13	0.232	6.52	6.48	0.24	13.5	1
12	0.192	5.78	6.22	0.26	12.5	1
11	0.152	5.05	5.95	0.27	11.5	1
10	0.111	4.34	5.66	0.29	10.5	1
9	0.074	3.66	5.34	0.32	9.5	1
8	0.042	3.00	5.00	0.34	8.5	1
7	0.018	2.38	4.62	0.38	7.5	1

En la Tabla 3.5, los radios de poro en el final de cada paso es r_p , el radio actual referido a p/p_0 , por la ecuación de Kelvin es r_k esta dado por $r_k = r_p - t$ como se señaló anteriormente, en esta Tabla la ecuación de Kelvin se muestra con las constantes requeridas insertadas.

Capítulo 3

Los valores de p/p_0 se escogen para dar valores de r_p convenientes, pero debido a la interconexión de los términos, esto ha sido realizado por prueba y error. El valor de Δt da el cambio en t entre los pasos y \bar{r}_p es el valor promedio de r_p entre los pasos. Mientras que para los cálculos señalados en la Tabla 3.4, siguiendo el algoritmo planteado para su elaboración y aplicado para el ejemplo de la Tabla 3.5 se muestra en la Tabla 3.6

Tabla 3.6
Cálculo de la distribución de tamaño de poro (D.H)

1	2	3	4	5	6	7	8
p/p_0	V_{ads} (mL.S.T.P.)	V_{liq} (mL)	ΔV (mL)	Δt (Å)	t (Å)	\bar{r} (Å)	U (Å ³)
0.894	337	0.5240	0	—	15.23	—	—
0.881	337	0.5240	0	0.58	14.65	14.94	8.67
0.866	337	0.5240	0	0.64	14.01	14.33	9.17
0.854	337	0.5240	0	0.69	13.32	13.665	9.43
0.818	336	0.5225	0.0015	0.76	12.56	12.94	9.83
0.780	335	0.5209	0.0016	0.87	11.69	12.125	10.55
0.754	334.5	0.5201	0.0008	0.48	11.21	11.45	5.50
0.722	334	0.5194	0.0007	0.52	10.69	10.95	5.69
0.682	332	0.5163	0.0031	0.57	10.12	10.405	5.93
0.628	328	0.5100	0.0063	0.63	9.49	9.805	6.18
0.556	314	0.4883	0.0217	0.71	8.78	9.135	6.49
0.538	310	0.4821	0.0062	0.16	8.62	8.70	1.39
0.519	304	0.4727	0.0094	0.16	8.46	8.54	1.37
0.499	298	0.4634	0.0093	0.16	8.30	8.38	1.34
0.477	290	0.4510	0.0124	0.17	8.13	8.215	1.40
0.453	278	0.4323	0.0187	0.18	7.95	8.04	1.45
0.428	264	0.4105	0.0218	0.18	7.77	7.86	1.41
0.401	242	0.3763	0.0342	0.19	7.58	7.675	1.46
0.371	231	0.3592	0.0171	0.20	7.38	7.48	1.50
0.340	225	0.3499	0.0093	0.21	7.17	7.275	1.53
0.306	218	0.3390	0.0109	0.22	6.95	7.06	1.55
0.270	208	0.3234	0.0156	0.23	6.72	6.835	1.57
0.232	198	0.3079	0.0155	0.24	6.48	6.6	1.58
0.192	189	0.2939	0.0140	0.26	6.22	6.35	1.65
0.152	179	0.2783	0.0156	0.27	5.95	6.085	1.64
0.111	166	0.2581	0.0202	0.29	5.66	5.805	1.68
0.074	154	0.2395	0.0186	0.32	5.34	5.5	1.76
0.042	—	—	—	0.34	5.00	5.17	1.76
0.018	—	—	—	0.38	4.62	4.81	1.83

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Tabla No. 6 cont.

Cálculo de la distribución de tamaño de poro (D.H)

9	10	11	12	13	14	15
A (mL. E - 4)	B (mL. E - 4)	$\Delta V - A + B$ (mL)	r_k (Å)	r_k (Å)	\bar{r}_p (Å)	R_n
—	—	—	84.77	—	—	—
—	—	—	75.35	80.06	95	1.388
—	—	—	65.99	70.67	85	1.421
—	—	—	56.68	61.335	75	1.462
—	—	0.0015	47.44	52.06	65	1.514
0.6	0.1	0.0015	38.31	42.875	55	1.580
0.7	0.1	0.0007	33.79	36.05	47.5	1.691
1.0	1.2	0.0006	29.31	31.55	42.5	1.756
1.4	0.3	0.0030	24.88	27.095	37.5	1.837
3.4	0.7	0.0060	20.51	22.695	32.5	1.941
11.0	2.8	0.0209	16.22	18.365	27.5	2.077
7.5	2.2	0.0057	15.38	15.8	24.5	2.356
9.3	2.8	0.0087	14.54	14.96	23.5	2.416
12.1	3.7	0.0085	13.70	14.12	22.5	2.483
16.1	5.1	0.0113	12.87	13.285	21.5	2.551
21.9	7.1	0.0172	12.05	12.46	20.5	2.630
29.8	9.9	0.0198	11.23	11.64	19.5	2.722
42.0	14.4	0.0314	10.42	10.825	18.5	2.818
63.3	22.5	0.0130	9.62	10.02	17.5	2.932
75.6	26.8	0.0044	8.83	9.225	16.5	3.055
82.8	28.7	0.0055	8.05	8.44	15.5	3.203
91.8	31.3	0.0096	7.28	7.665	14.5	3.369
106.5	36.4	0.0085	6.52	6.90	13.5	3.575
127.0	43.5	0.0056	5.78	6.15	12.5	3.803
141.5	49.5	0.0064	5.05	5.415	11.5	4.084
—	—	—	4.34	4.695	10.5	4.427
—	—	—	3.66	4.0	9.5	4.836
—	—	—	3.00	3.33	8.5	5.364
—	—	—	2.38	2.69	7.5	5.968

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

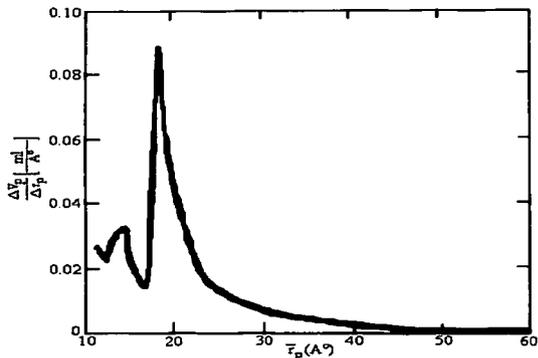
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 16 cont.

Cálculo de la distribución de tamaño de poro (D.H)							
16	17	18	19	20	21	22	23
ΔV_p (mL)	$\sum \Delta V_p$ (mL)	S_p (m ²)	$\sum S_p$ (m ²)	$2\pi L_p$ (cm. E 12)	$\sum 2\pi L_p$ (cm. E 12)	Δr_p (Å)	$\Delta V_p / \Delta r_p$ (mL/Å)
—	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	—	—	—	10	—
0	—	—	—	—	—	10	—
0	—	—	—	—	—	10	—
0.023	0.0023	0.71	0.71	0.011	0.011	10	0.00023
0.023	0.0046	0.71	1.42	0.011	0.022	10	0.00023
0.0012	0.0058	0.51	1.93	0.011	0.033	5	0.00024
0.0010	0.0068	0.47	2.40	0.011	0.044	5	0.0002
0.0055	0.0123	2.93	5.33	0.078	0.122	5	0.0011
0.0166	0.0289	10.22	15.55	0.314	0.436	5	0.0033
0.0434	0.0723	31.56	47.11	1.147	1.583	5	0.00868
0.0134	0.0857	10.94	58.05	0.447	2.030	1	0.0134
0.0210	0.1067	17.87	75.92	0.760	2.790	1	0.021
0.0211	0.1278	18.76	94.68	0.834	3.624	1	0.0211
0.0288	0.1566	26.71	121.47	1.246	4.870	1	0.0288
0.0452	0.2018	44.10	165.57	2.151	7.021	1	0.0452
0.0539	0.2557	55.28	220.85	2.835	9.856	1	0.0539
0.0885	0.3442	95.68	316.53	5.172	15.028	1	0.0885
0.0381	0.3823	43.54	360.07	2.488	17.516	1	0.0381
0.0134	0.3957	16.24	376.31	0.984	18.500	1	0.0134
0.0176	0.4133	22.71	399.02	1.465	19.965	1	0.0176
0.0323	0.4456	44.55	443.57	3.072	23.037	1	0.0323
0.0304	0.4760	45.04	488.61	3.336	26.373	1	0.0304
0.0213	0.4973	34.08	522.69	2.726	29.099	1	0.0213
0.0267	0.5240	46.43	569.12	—	—	1	0.0267
—	—	—	—	—	—	1	—
—	—	—	—	—	—	1	—
—	—	—	—	—	—	1	—
—	—	—	—	—	—	1	—
—	—	—	—	—	—	1	—

Las cantidades adsorbidas son tomadas a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno @ -195.8° sobre un gel de sílice, los valores adsorbidos se leen y se colocan en la columna v_{ads} . Todas las cantidades están entonces expresadas por gramo de adsorbente.

La cantidad adsorbida en algún punto es convertida a volumen líquido V_{liq} como se demostro, ya sea para v_{ads} en mL. T.P.N ó X_{ads} en mg. Los símbolos U , A y B se usan para simplificar los cálculos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.38. Distribución de tamaño de poro.

Una vez hechos los cálculos de la columna de $\Delta V_p / \Delta r_p$, esta se gráfica contra \bar{r}_p y se muestra en la Fig. 3.38.

El método descrito ha mostrado tener ventajas claras en relación a otros métodos, como en exactitud matemática y facilidad de uso. Se ha demostrado además que el método se presta para ser usado en una computadora, y se ha cuestionado mucho la conveniencia de usar la ecuación de Kelvin cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares. Los resultados son indudablemente falsos para el rango más bajo de tamaño de poro, por lo que esto debe ser tomado en cuenta cuando evaluamos los resultados obtenidos, pero no quita méritos a los mejoramientos incorporados al método DH.

3.24. Método BJH [78]

3.24.1. Introducción

Wheeler [79] propuso una teoría la cual es una combinación de la adsorción multicapa BET y consideraciones de la teoría de condensación capilar, esta teoría puede ser resumida por la ecuación:

$$V_s - v_{ads} = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} (r_p - t)^2 L(r_p) dr_p \quad (3.165)$$

Donde V_s es el volumen de gas adsorbido a la presión de saturación, v_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión p , $L(r_p) dr_p$ es la longitud total de los poros cuyo radio está entre r_p y $r_p + dr_p$. r_{pn} es el radio crítico, que es el radio del poro más grande lleno completamente con adsorbato líquido a una presión particular y t es el espesor de la multicapa, la cual aumenta normalmente a la presión p .

Wheeler considera al radio del poro como equivalente a la suma del espesor multicapa (igual que el calculado a partir de la teoría BET) y el radio normalmente calculado a partir de la simple ecuación de Kelvin y sugiere además que la distribución del tamaño de poro $L(r_p)$ puede ser aproximada por una distribución simple maxweliana o distribución Gaussiana.

Shull [80] señala que el espesor BET llega a ser mucho más grande que el espesor experimental para superficies planas en la región de alta presión. Shull propone el uso de datos experimentales [81, 82] tomados a partir de isotermas de nitrógeno para materiales cristalinos con el fin de determinar el espesor multicapa, t , en la teoría Wheeler desarrolló después un método simplificado para ajustar los datos experimentales a funciones de distribución Maxweliana o Gaussiana.

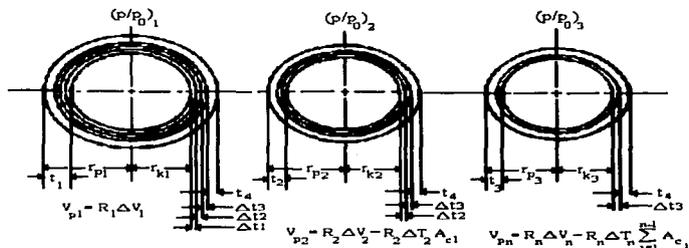
Casi simultáneamente Oulton [83] propuso un método para determinar la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma, sin la necesidad de asumir una forma definida para la distribución. Las correcciones hechas por él para la adsorción física sobre las paredes de los poros capilares vacías de adsorbato condensado (llamado condensado capilar), debido a la consideración de que el espesor de la capa físicamente adsorbida es constante e igual a el número estadístico de monocapas a la presión relativa del punto de

histéresis. Un análisis formal de las relaciones entre las isotermas de desorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido y la distribución del volumen del poro y área con respecto al radio del poro, se realiza con la consideración de que el equilibrio entre la fase gas y la fase adsorbida durante la desorción es determinada por dos mecanismos:

- (1) Adsorción física sobre las paredes del poro (que ocurre con la misma extensión si el área comprendida esta constituida por las paredes de los poros o por una superficie plana impenetrable para el nitrógeno).
- (2) Condensación capilar, la que Oulton ha llamado el "volumen capilar interior". Los resultados del análisis serán aplicados a varios adsorbentes utilizando los datos experimentales usados por Shull [80], para proporcionar una relación funcional entre el espesor de la capa físicamente adsorbida (t) y la presión relativa, además de utilizar la ecuación clásica de Kelvin que relaciona la depresión de la presión de vapor para el radio capilar, para definir las relaciones entre el volumen de condensado capilar y la presión relativa.

3.2.4.2. Teoría del método BJH

Considerando un sistema de poros cilíndricos abiertos (ver Fig. 3.39) tales que todos los poros de igual radio pueden ser considerados que se comportan de la misma manera con respecto al cambio de la presión relativa del adsorbato.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.39. Representación esquemática del mecanismo supuesto de desorción, mostrando tres poros diferentes al igual que el espesor de la capa físicamente adsorbida en los tres primeros decrementos de presión relativa.

Asumiendo que la presión relativa $(p/p_0)_1$ difiere infinitesimalmente de la unidad, de manera que sustancialmente todos los poros están llenos con líquido. Los poros más grandes tienen un radio r_{p1} , sobre su superficie, esto es una capa físicamente adsorbida de moléculas de espesor estadístico t_1 . Dentro de esta capa físicamente adsorbida esta el capilar interior con radio r_k a partir del cual la evaporación ocurre cuando p/p_0 disminuye.

Bajo las condiciones de equilibrio especificados, la relación entre el volumen de poro, V_{p1} , y el volumen interior de capilar, V_{k1} , es:

$$V_{p1} = V_{k1} \left(\frac{r_{p1}^2}{r_{k1}^2} \right) \quad (3.166)$$

Sin embargo; esta relación no es útil ya que V_{k1} es desconocida. Para obtener datos útiles es necesario un $(p/p_0)_1$ más bajo para un valor $(p/p_0)_2$ más pequeño, esto resulta en la desorción de un volumen medido de gas adsorbido ΔV_1 . La reducción en la presión relativa resulta no solo por el vaciado de los poros más grandes de su condensado capilar, sino además por la reducción del espesor de la capa físicamente adsorbida denotada por la cantidad Δt_1 . Como consecuencia de la reducción en la presión relativa y la desorción concurrente, la ecuación (3.166) puede ser reescrita como:

$$V_{p1} = R_1 \Delta V_1 \quad (3.167)$$

Donde $R_1 = \bar{r}_{p1}^2 / (\bar{r}_{k1} + \Delta t_1)^2$ y ΔV_1 es el volumen observado de gas desorbido. Una complicación se presenta cuando se intenta aplicar razonamientos similares para la obtención del volumen del segundo poro por reducción de $(p/p_0)_2$ a $(p/p_0)_3$, cuando esto sucede el volumen de líquido desorbido no es únicamente el que viene del segundo poro sino que además incluye la de un segundo adelgazamiento de la capa físicamente adsorbida dejada atrás en el primer poro. Si el volumen el cual es desorbido por este adelgazamiento se designa por $V_{\Delta t_2}$, luego:

$$V_{p2} = R_2 (\Delta V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (3.168)$$

$$\text{Donde } R_2 = \bar{r}_{p2}^2 / (\bar{r}_{k2} + \Delta t_2)^2.$$

Por inspección de la Fig. 3.39, se muestra que:

$$V_{\Delta 2} = \pi L_1 (r_{k1} + \Delta t_1 + \Delta t_2)^2 - \pi L_1 (r_{k1} + \Delta t_1)^2 \quad (3.169)$$

Donde L_1 es la longitud de un poro.

Aunque no debiera ser demasiado laborioso evaluar $V_{\Delta 2}$ a partir de la ecuación (3.169) donde el adelgazamiento ocurre a partir de las paredes de un poro únicamente, es obvio que cuando un número mayor de poros llegan a ser considerados los cálculos se vuelven imprácticos.

Una expresión alternativa para $V_{\Delta 2}$ es:

$$V_{\Delta 2} = \Delta t_2 A c_1 \quad (3.170)$$

Donde $A c_1$ es el área promedio a partir del cual el gas físicamente adsorbido es desorbido.

La ecuación (3.170) puede ser generalizada a fin de representar cualquiera de los pasos de la desorción, escribiéndola en la forma:

$$V_{\Delta n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad (3.171)$$

Debemos notar que la sumatoria es simplemente la suma del área promedio en poros no llenos, pero no incluyen los poros que fueron vaciados de condensado capilar en la n -ésima desorción.

Generalizando la ecuación (3.168) y sustituyendo (3.171) para $V_{\Delta n}$ tenemos:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad (3.172)$$

La ecuación (3.172) es una expresión exacta para el modelo de poros en consideración.

Capítulo 3

La ecuación (3.172) es todavía insatisfactoria como un recurso de cálculo porque la cantidad A_c para algún tamaño único de poro vacío no es constante ya que varía con cada decremento sucesivo en p/p_0 . Por otra parte A_p , el área de cada poro es constante y puede ser calculada a partir de su volumen por la relación $A_p = 2V_p/r_p$, los cálculos sucesivos de las A_p 's pueden ser sumadas acumulativamente, de manera que en algún paso en la desorción $\sum A_p$ sea una cantidad conocida, por lo tanto si algún medio accesible para calcular $\sum A_c$ a partir de $\sum A_p$ puede ser encontrada, la ecuación (3.172) se convierte en un recurso práctico de cálculo.

El procedimiento el cual ha sido un recurso para obtener un medio práctico para calcular $\sum A_c$ a partir de $\sum A_p$ está ejemplificado por la Fig. 3.40. Esta considera que todos los capilares vaciados de su condensado durante un decremento de la presión relativa tiene un radio promedio, r_p , entre el radio correspondiente a los valores superiores y más bajos de p/p_0 .

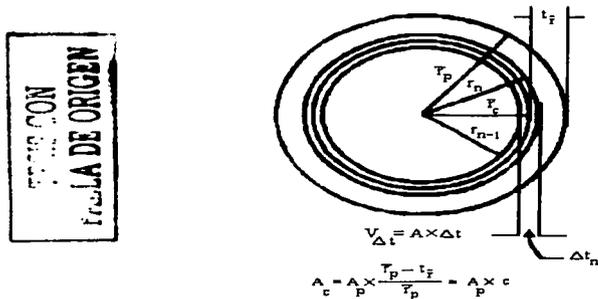


Fig. 3.40. Relación de $V_{\Delta t}$ para r_p en el n-ésimo paso.

La Fig. 3.40, representa los cambios en el espesor (Δt_n) de la capa físicamente adsorbida de un poro previamente vaciado de radio \bar{r}_p durante el n-ésimo paso de la desorción. El radio capilar antes de la desorción es r_{n-1} y después de la desorción este es r_n y su valor promedio es r_p . Ya que el

capilar es concéntrico con el poro, el área promedio del "capilar" durante la desorción el cual produce Δt_n es igual a $A_p \times (\bar{r} / \bar{r}_p)$. Además $\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_{\bar{r}}$ donde $t_{\bar{r}}$ es el espesor de la capa físicamente adsorbida para el valor correspondiente de p/p_0 , para una referencia conveniente la relación $(\bar{r} / \bar{r}_p) = (\bar{r}_p - t_{\bar{r}}) / \bar{r}_p$ ha sido designada como "c" de esta manera la ecuación (3.172) puede ser expresada como:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{pj} \quad (3.173)$$

Donde $c = (\bar{r}_p - t_{\bar{r}}) / \bar{r}_p$.

La ecuación (3.173) suministra una base práctica para el cálculo de las distribuciones de volumen de poro con respecto al radio del poro, este depende únicamente de dos consideraciones fundamentales y que son:

- (1) Los poros son cilíndricos (más precisamente que el volumen del poro y el volumen capilar están relacionados mutuamente con alguna medida adecuada de sus secciones transversales).
- (2) La cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenido por el adsorbente por dos mecanismos:
 - (a) Adsorción física sobre las paredes del poro.
 - (b) Condensación capilar dentro del volumen interior del capilar.

Para que la ecuación (3.173) sea útil, es necesario obtener una relación funcional entre p/p_0 y r_k y entre p/p_0 y Δt . Los valores de r_k fueron calculados a partir de la ecuación clásica de Kelvin mencionada anteriormente:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\sigma\bar{V}}{r_k R_G T} \cdot \cos \theta \quad (3.106)$$

Los valores de t como una función de la presión relativa fueron obtenidos a partir de la curva de los datos experimentales (Fig. 3.32) usados por Shull [80], ya que de la ecuación (3.107):

$$r_p = r_k + t \quad (3.107)$$

La adición de las dos curvas da las relaciones entre r_p y la presión relativa. En la ecuación (3.173) se puede observar que \bar{r}_p y el \bar{r}_k correspondiente a este, se utilizan, mientras que Δt y ΔV son los incrementos actuales correspondientes al decremento en la presión relativa. Para simplificar y acelerar los cálculos, los valores de $R = \bar{r}_p^2 / (\bar{r}_k + \Delta t)^2$ se calcularon como funciones de \bar{r}_p para incrementos de radio de poro de 10 Å, desde 10 a 300 Å; de 5 Å desde 10 a 200 Å; y de 1 Å desde 7 a 25 Å.

TIENE CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.7

Datos experimentales de Shull, leídos a partir de la Fig. 3.32.

p/p_0	t (Å)
0.10	4.45
0.165	4.74
0.20	5.25
0.332	5.95
0.40	6.50
0.50	7.45
0.60	8.40
0.70	9.70
0.80	12.0
0.90	16.0
0.927	16.61
0.930	16.79
0.932	16.97
0.947	18.25
0.949	18.39
0.950	18.52

Con la Fig. 3.32 (curva C) puede construirse la Tabla 3.7. Ya que los datos experimentales obtenidos por Shull [80] están representados por una curva, se leen los valores de t correspondientes a su valor de p/p_0 para hallar una ecuación que represente sus datos con el mejor coeficiente de correlación posible, la ecuación resultante servirá para plantear el algoritmo para la construcción de las curvas de distribución de tamaño de poro con el método BJH así como para agilizar los cálculos.

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

Usando una regresión polinomial de quinto grado para los datos de la Tabla 3.7, de la forma:

$$t = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5 \quad (3.174)$$

En donde $x = p/p_0$, y los coeficientes del polinomio tienen los valores numéricos siguientes:

- $a_0 = 3.4122$
- $a_1 = 13.4697$
- $a_2 = -44.9103$
- $a_3 = 129.7606$
- $a_4 = -168.4425$
- $a_5 = 88.6193$

Con un coeficiente de correlación de 0.999327. Con ayuda de esta ecuación pueden realizarse los cálculos que se presentan en la Tabla 3.8:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 3.8
Para una $\Delta r_p = 5 \text{ \AA}$

1	2	3	4	5	6	7	8
r_p	p/p_0	t	r_p	Δt	r_k	r_k	R
10	0.158	4.834	12.5	1.244	5.164	8.021	1.820
15	0.3436	6.078	17.5	1.083	8.920	10.878	2.140
20	0.4760	7.1611	22.5	0.913	12.837	14.879	2.029
140	0.9255	16.868	142.5	0.149	123.092	125.498	1.286
145	0.9282	17.017	147.5	0.139	127.905	130.300	1.278
150	0.9307	17.156	152.5	0.137	132.696	135.163	1.27
190	0.9460	18.056	192.5	0.093	171.672	174.193	1.219
195	0.9475	18.149	197.5	0.087	176.715	179.202	1.213
200	0.9489	18.2360	-	-	181.690	-	-

a. Para hacer la tabla numéricamente más compacta los valores de r_p y sus cantidades se listan en el mismo renglón como el límite más bajo de los Δr_p para el cual ellos se refieren.

El algoritmo para la construcción de la Tabla 3.8, se presenta a continuación:

Col (1), r_p (\AA): Son valores de r_p escogidos (de tal manera que sean números enteros) y que por lo general se suponen valores para incrementos de 5 \AA ($\Delta r_p = 5 \text{ \AA}$), es decir, ir incrementando los valores supuestos de r_p cada 5 \AA .

Capítulo 3

Para radios de poro de casi 60 Å, los incrementos de 10 Å son convenientes, sin embargo; si la isoterma de desorción es muy representativa en la región correspondiente a radios de poro de 60 Å, puede ser necesario usar aún incrementos más pequeños.

Col (2), (p/p_0): Como se suponen valores de r_p el cálculo de p/p_0 se realizara de la siguiente manera:

1) Necesitamos las ecuaciones:

* Ecuación de Kelvin:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\sigma\bar{V}}{r_k R_G T} \cdot \cos\theta \quad (3.106)$$

Que como hemos visto anteriormente para el caso de nitrógeno se convierte en:

$$\ln p/p_0 = \frac{-9.53}{r_k}$$

Resolviendo para r_k :

$$r_k = \frac{-9.53}{\ln p/p_0} \quad (3.149)$$

* Ecuación polinómica de quinto grado, que representa los valores experimentales de t obtenidos por Shull, como una función de p/p_0 :

$$t = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5, \quad x = p/p_0$$

* Y la ecuación que relaciona t y r_k (y desde luego r_p):

$$r_k = r_p - t \quad (3.150)$$

2) Sustituyendo (3.149) y (3.174) en (3.150):

$$3) \frac{-9.53}{\ln p/p_0} = r_p - (3.4122 + 13.4697 x - 44.9103 x^2 + 129.7606 x^3 - 168.4425 x^4 + 88.6193 x^5) \quad (3.175)$$

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

La columna 2 se calcula entonces sustituyendo el valor de r_p para cada renglón en la ecuación (3.175) y se resuelve para su valor de p/p_0 correspondiente.

Col (3), t (Å): Conocido el valor de p/p_0 para cada renglón, se sustituye en la ecuación (3.174) para hallar el valor de t respectivo.

Col (4), \bar{r}_p (Å): Con la columna de r_p ; de abajo hacia arriba, se calcula promediando el valor inmediato inferior de r_p con el valor de r_p correspondiente al mismo renglón del de \bar{r}_p que se desea calcular. Para el primer renglón de \bar{r}_p (el último de la columna) estará en blanco.

Col (5), Δt (Å): Con la columna de t , de abajo hacia arriba, esta columna se calcula restando el valor de t inmediato inferior con el valor de t correspondiente al mismo renglón del de Δt que se va a calcular, por lo que el primer valor de Δt (el último de la columna) estará en blanco.

Col (6), r_k (Å): Esta columna se calcula sustituyendo los valores de p/p_0 para cada renglón en la ecuación de Kelvin -ecuación (3.106)-.

Col (7), \bar{r}_k (Å): Trabajando con la columna de r_k , de abajo hacia arriba, esta columna se calcula promediando el valor inmediato inferior de r_k con el valor de r_k correspondiente al mismo renglón del de \bar{r}_k que se desea calcular, por lo que el primer valor de \bar{r}_k (el último de la columna) estará en blanco.

Col (8), R : Realizando los cálculos con renglones esta columna se calcula con la ecuación:

$$R = \frac{\bar{r}_p^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2} \quad (3.176)$$

3.24.3. Determinación de c

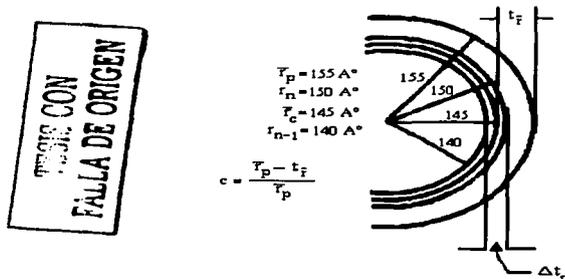


Fig. 3.41. Estructura del poro que ejemplifica el cálculo de c .

Por ejemplo para el caso de $\bar{r}_p = 155 \text{ \AA}$ y $t_{\bar{f}}$ es el espesor de la capa físicamente adsorbida a la mitad, entre r_{n-1} y r_n , i.e., entre 150 y 140 \AA (ó sea $\bar{r}_c = 145 \text{ \AA}$), y por eso a partir de la Tabla 3.8, encontramos para $r_p = 145 \text{ \AA}$, $t = 17.017 \text{ \AA}$, o efectivamente, 17 \AA . De aquí que $c = (155-17)/155 = 0.890$. es claro que para algún poro más grande que 155 \AA de radio, el valor de c para este cambio de p/p_0 será más grande que 0.890 y que para todos los poros más pequeños no tendrá significado, excepto para el poro de 145 \AA , el cual es tratado por el factor R , todos ellos todavía contienen su condensado capilar y por eso no entran en los cálculos

Además es claro que con los decrementos subsiguientes de p/p_0 , el valor de c para $\bar{r}_p = 155 \text{ \AA}$ llega a ser más grande, ya que cuando p/p_0 se aproxima a cero \bar{r}_c/\bar{r}_p se aproxima a 1. Por lo que el algoritmo de cálculo de los valores de c del ejemplo anterior es formulado como:

Considerando $\bar{r}_p = 155 \text{ \AA}$

Como $\Delta r_p = 5 \text{ \AA}$

De la Fig. 3.41, podemos ver rápidamente que:

$$\begin{aligned} \bar{r}_p &= 155 \text{ \AA} \\ r_n &= 150 \text{ \AA} \\ \bar{r}_c &= 145 \text{ \AA} \\ r_{n-1} &= 140 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Con el valor de $\bar{r}_c = 145 \text{ \AA}$, entonces:

- 1.- Buscar el valor de \bar{r}_c en la Tabla 3.8 (columna de r_p).
- 2.- Sobre este renglón buscar su valor de t (que será su $t_{\bar{r}}$ para esta \bar{r}_p).
- 3.- Una vez conocido el valor de $t_{\bar{r}}$ calcular c con la fórmula:

$$c = \frac{\bar{r}_p - t_{\bar{r}}}{r_p} \quad (3.177)$$

Para investigar los límites dentro de los cuales c varía en la práctica, varios cálculos similares a los del ejemplo anterior fueron hechos y los datos obtenidos fueron graficados, tal y como lo muestra la Fig. 3.42.

En la Fig. 3.42, los valores de c para poros de varios radios son graficados contra los valores de \bar{r}_p que corresponden a los valores apropiados de p/p_0 , en vez de graficarlos con los valores mismos de p/p_0 . También la Fig. 3.42 muestra todos los valores posibles de c para poros de todos los radios desde 25 hasta 280 \AA . Como p/p_0 disminuye a partir del valor correspondiente de 280 \AA ($p/p_0 = 0.965$) hasta el correspondiente a 25 \AA ($p/p_0 = 0.580$), dentro de estos límites para todos los tamaños c varía entre los límites de 0.72 y 0.97. Además es claro que con el decremento en p/p_0 , el valor de c llegará a ser más grande, ya que cuando p/p_0 se aproxima a cero, \bar{r}_c/\bar{r}_p se aproxima a 1.

La amplia variación en los posibles valores de c para poros de diferentes tamaños en algún valor único de p/p_0 , sugiere que no es posible escoger un valor promedio de c para cada valor de p/p_0 el cual debiera estar lo bastante aproximado del único valor correcto para todos los tamaños de poros vacíos a cada valor particular de p/p_0 .

mejor CON
...
VALOR DE ORIGEN

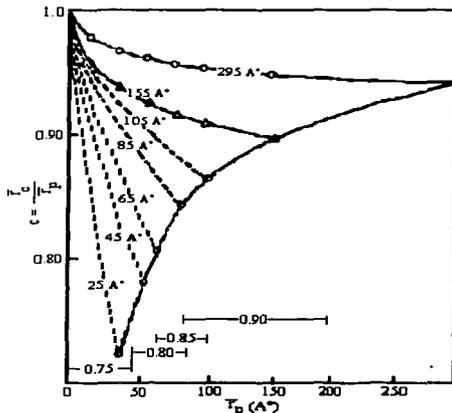


Fig. 3.42. Variación de c con r_p para poros de diferentes radios, además se muestran los rangos de radios de poro máximos sobre los cuales se ha encontrado un valor constante aproximado de c que resulta ser satisfactorio.

Sin embargo, la experiencia con este tipo de cálculos ha mostrado que una aproximación adecuada es posible, por ejemplo se sabe que el término de corrección completo $R_n \Delta t_n \sum A c_j$ es poco despreciable para todos los poros arriba de 165 Å de radio. Además la corrección generalmente no es una cantidad superior al 50 % del término $R_n \Delta V_n$ de la ecuación (3.172) para los poros de todos los radios por debajo de 35 ó 40 Å, y si el error en el término de corrección es 10 %, el error resultante en V_{pm} será por lo tanto una cantidad no superior al 5% para poros de 35 ó 40 Å. Además se ha notado que el factor más importante en el término de corrección de la ecuación (3.172) es $\sum A c_j$, este factor es afectado principalmente por los poros más pequeños.

Tomando todos estos factores en cuenta parece probable que una aproximación muy cercana a la distribución correcta de tamaño de poro debe ser obtenida con el uso de un valor constante de c para algún adsorbente

único. El límite más bajo de la curva de la Fig. 3.42, se ha encontrado después de que varios valores promedio han sido probados para dar el mejor valor de c . Además en vista de que lo observado fueron pequeños cambios en c y que tienen un pequeño efecto sobre la distribución, por lo que se determino usar el valor de c únicamente con las 5 centésimas más próximas.

Si se acepta que un valor constante de c puede ser usado para algún adsorbente único, luego el factor $\sum A_c$ en el término de corrección de la ecuación (3.172) puede ser reemplazado por $c \times \sum A_p$ y la ecuación se convierte en:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n c \Delta t \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj} \quad (3.178)$$

La cuál es la ecuación de trabajo. La ventaja de usar valores de c restringido a pares múltiplos de 0.05 es evidente, porque esto hace posible la construcción de un número limitado de tablas de valores de $R \times \Delta t \times c$ como funciones del radio de poro promedio \bar{r}_p , a partir del cual los valores del término de corrección de la ecuación (3.178) puedan ser leídos directamente. Esto hace los cálculos con menor dificultad y consumo de tiempo.

La Tabla 3.9 lista los valores de $R \times \Delta t \times c$ (el producto resultante ha sido designado como C^*) para valores de c de 0.75, 0.80, 0.85 y 0.90 y para incrementos de p/p_0 correspondientes a varios incrementos de radio de poro promedio (\bar{r}_p) sobre los rangos de \bar{r}_p que han sido generalmente más usados, las tablas de incrementos de 1 Å (no mostradas en este trabajo) son necesarias únicamente para materiales que tienen una gran cantidad de poros por debajo de 25 Å.

La Fig. 3.42, Indica los rangos de radio de volumen de poro máximo para el cual los cuatro valores de c han encontrado aplicación práctica, el mejor valor de c depende de la distribución en conjunto y no de la localización del volumen de poro máximo.

Las columnas de \bar{r}_p , R y Δt se obtienen a partir de la Tabla 3.8, para una Δr_p determinada. Los valores de C^* (Å) se calculan multiplicando los elementos de R y Δt con los distintos valores de c , la Tabla 3.9, muestra la forma de realizar los cálculos para el caso de una $\Delta r_p = 5 \text{ Å}$.

Tabla 3.9

Valores numéricos de C^* como una función de \bar{r}_p cuando $\Delta r_p = 5 \text{ \AA}$

$\Delta r_p = 5 \text{ \AA}$			$C^* = (R)(\Delta r)(c)$			
\bar{r}_p	R	Δr	$c = 0.75$	$c = 0.80$	$c = 0.85$	$c = 0.90$
12.5	1.820	1.244	1.698	1.811	1.924	2.037
17.5	2.140	1.083	1.738	1.854	1.969	2.085
22.5	2.029	0.913	1.389	1.481	1.574	1.667
142.5	1.286	0.149	0.143	0.153	0.162	0.172
147.5	1.278	0.139	0.133	0.142	0.150	0.159
152.5	1.27	0.137	0.130	0.139	0.147	0.156
192.5	1.219	0.093	0.085	0.090	0.096	0.102
197.5	1.213	0.087	0.079	0.084	0.089	0.094

En general es posible usar los valores de c correspondientes al volumen de poro máximo. Porque en esta etapa del cálculo únicamente la distribución sin corregir (columna 7, de la Tabla 3.10) se conoce y es necesaria para obtener un valor de c aproximado, a partir de esta distribución incorrecta. Sin embargo si la curva de distribución esta sesgada puede ser necesario usar un valor de c más alto o más bajo, el cual aplique para el volumen poroso considerado cuando la distribución es simétrica.

Debe recordarse que el valor de c en la ecuación (3.178) es únicamente un valor promedio usado para reducir la enorme cantidad de cálculos implicados con una aplicación rígida de la ecuación (3.173) la cual es una ecuación exacta, por lo que si se dispone de una computadora debiera ser totalmente práctico el uso de la ecuación (3.173) en vez de la ecuación (3.178) y calcular un valor de c para cada poro a cada cambio en la presión relativa durante el paso de la desorción. Bajo tales circunstancias, el procedimiento constituye un método independiente pero indudablemente arduo para la estimación del área superficial de sólidos porosos.

Aun cuando se use el valor promedio de c de la ecuación (3.178). Se ha demostrado según la experiencia adquirida para la realización de estos cálculos que los resultados obtenidos son similares con los encontrados para el área BET [84].

ERROR CON
 FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, el procedimiento descrito fue ideado no para el propósito de cálculo de áreas, sino para la determinación de la distribución de áreas y volúmenes a través de poros de radio variable.

Consecuentemente, si un cuestionable valor de c escogido para los cálculos da un área de poro acumulada más grande que el área medida BET es aconsejable repetir los cálculos usando un valor de c 0.05 más pequeño a fin de tener resultados concordantes, ya que el área BET es calculada a partir de la parte de baja presión relativa de la isoterma, mientras que la estimación a partir de las curvas de distribución involucran principalmente la porción de alta presión, ajustando la distribución del área acorde con el área BET para el establecimiento de una consistencia interna de la distribución del volumen de poro así calculada.

La Fig. 3.44, muestra el efecto de las variaciones en c , en el orden de ± 0.05 para los cálculos de distribución de volumen de poro son casi insignificantes, más sin embargo; el efecto de tales variaciones sobre el área acumulada son algo más grandes.

Para la muestra de la Fig. 3.44, se aplicó el procedimiento para la determinación de las áreas acumuladas de poro correspondientes a los valores de c de 0.80, 0.85 y 0.90 y que son 62.2, 64.6 y 67.9 m^2/g respectivamente, mientras que el área BET es 66.4 m^2/g . Estos son resultados típicos y diversos autores por lo tanto consideran que aunque el procedimiento planteado no fue ideado como un método para estimar áreas superficiales, este es, sin embargo; capaz de proporcionar los valores para el área superficial.

No obstante ya que el método BET es mejor desde el punto de vista de facilidad y velocidad, es deseable hacer los pocos ajustes necesarios para tener la distribución de área lo más similar posible con el área BET, en el cual un valor seleccionado de c puede dar un resultado no razonable.

Sin embargo; no existe una relación obvia entre los términos de corrección del método BJH y el método BET de cálculo de áreas superficiales. Shull [80] calculó su relación entre la presión relativa y el espesor t de la capa físicamente adsorbida, con la consideración de la corrección de las áreas BET calculadas a partir de isothermas experimentales. Aunque esto no invalida la teoría del método, si a futuro algún método confiable para la estimación de t es ideado, los valores más confiables de t pueden ser usados para construir una serie de tablas corregidas de conformidad con la teoría descrita.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

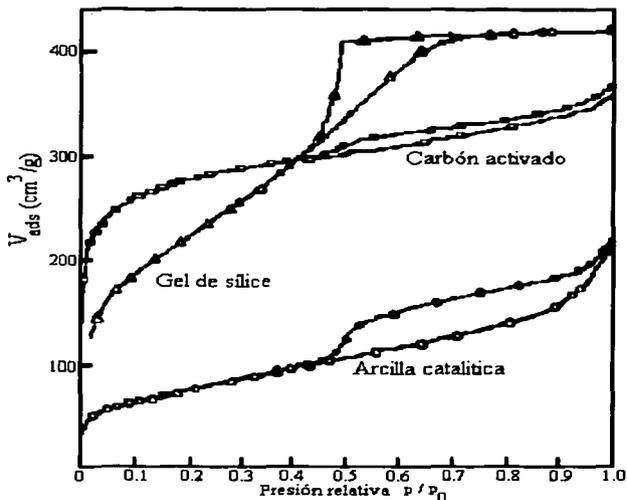


Fig. 3.43. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -195°C , para un catalizador de arcilla, un carbón activado y un gel de sílice; los puntos completamente rellenos son de desorción.

Por ejemplo las isothermas de adsorción-desorción a las temperaturas del nitrógeno líquido para un catalizador de arcilla natural craqueada, un carbón activado y un gel de sílice se muestran en la Fig. 3.43, estas fueron seleccionadas para mostrar los tipos de isothermas para las cuales el método BJH ha sido aplicable hasta ahora.

Aunque la ecuación (3.178) es teóricamente aplicable hasta presiones relativas muy cerca de la unidad, para cálculos prácticos es necesario poner un límite superior arbitrario sobre los radios de poro, debido a las relaciones logarítmicas entre los radios de poro y las presiones relativas, esto llega a ser necesario a medida que la saturación esta cercana por el uso de incrementos

cada vez más grandes de radios, a fin de detectar algún cambio en el volumen desorbido.

Para evadir esta dificultad, los poros más grandes que 300 Å de radio se ignoran y los cálculos comienzan a una presión relativa de 0.967, esto no niega la existencia de poros más grandes, aunque: tales poros grandes pueden contener tan solo un 10 % del volumen total del condensado, su número es generalmente pequeño comparado al número de poros más pequeños y por lo tanto estos no contribuyen apreciablemente a la curva de distribución de volumen de poro.

Además el área de tales poros grandes es generalmente menor de 1 % del área total del adsorbente y por eso contribuye poco para algún fenómeno superficial que este siendo investigado. La concordancia obtenida entre el área estándar BET y el área calculada con este método es una evidencia adicional de que los poros con radios por encima de 300 Å son poco importantes en la distribución del área total.

3.24.4. Algoritmo para la construcción de las curvas de distribución de volumen de poro y curvas de poro acumulado con el método BJH

Podemos establecer con todo esto un algoritmo de cálculo para la construcción de las curvas de distribución de volumen de poro y las curvas de poro acumulado, por lo que se requerirá de las siguientes columnas.

Tabla 3.10					
1	2	3	4	5	6
r_p (Å)	p/p_0	v_{ads} @ S.T.P (cm ³ /g)	V_{liq} (cm ³ /g)	ΔV (cm ³ /g)	r_p (Å)

Tabla 3.10 cont					
7	8	9	10	11	12
$\Delta V \times R$ (cm ³ /g)	$C^* \times \sum A_p$ (cm ³ /g)	V_p (cm ³ /g)	$\sum V_p$ (cm ³ /g)	A_p (m ²)	$\sum A_p$ (m ²)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3

La descripción detallada de cada una de las columnas se da a continuación:

Col (1), r_p (Å): Esta columna es la misma que la de la columna de r_p de la Tabla 3.8 y como señalamos ahí, son valores supuestos enteros de r_p , que generalmente se incrementa a cada 5 Å, aunque puede seleccionarse otra Δr_p .

Col (2), p/p_0 : Esta columna es la misma que la de la columna de p/p_0 de la Tabla 3.8.

Col (3), v_{ads} @ STP (cm^3/g): Esta columna corresponde a los volúmenes experimentales de nitrógeno adsorbido a las presiones relativas correspondientes a cada renglón, el valor de este v_{ads} es leído a partir de la isoterma de desorción.

Col (4), V_{liq} (cm^3/g): Esta columna corresponde a los volúmenes líquidos, calculados con la multiplicación de los datos de la columna 3 y el factor de conversión, para pasar de cm^3 @ STP a cm^3 de nitrógeno líquido en su punto de ebullición, tal y como se había mencionado en el método DH, la forma de calcular V_{liq} a partir de v_{ads} es calcular los moles de gas $\left(\frac{v_{ads}}{22.4 E3}\right)$ y multiplicar por el volumen molar líquido (\bar{V}), por lo que para nitrógeno a la temperatura y presión estandar, esta es dada por:

$$V_{liq} = \left(\frac{v_{ads}}{22.4 E3}\right) \bar{V} \quad \text{o sea} \quad V_{liq} = \frac{v_{ads} (34.68 \text{ cm}^3 / \text{mol})}{22.4 E3 \text{ cm}^3 / \text{mol}}$$

Por lo que finalmente se tiene:

$$V_{liq} = v_{ads} \times 0.001555 \text{ mL, en donde } v_{ads} [=] \text{ mL.} \quad (3.152)$$

Col (5), ΔV (cm^3/g): Este es el volumen de líquido desorbido entre 2 presiones relativas consecutivas de la columna 2, y se calcula con ayuda de la columna de V_{liq} , los cálculos se harán de abajo hacia arriba, restando el valor de V_{liq} perteneciente al mismo renglón de ΔV que se quiere calcular con el valor de V_{liq} inmediato inferior. Por esta razón el primer renglón (el último de la columna de ΔV) estará en blanco.

Col (6), \bar{r}_p (Å): Con la columna de r_p , los cálculos se harán de abajo hacia arriba por lo que los valores se obtienen promediando el valor inmediato inferior de r_p con el valor de r_p perteneciente al mismo renglón de r_p que se quiere calcular.

Col (7), $\Delta V \times R$ (cm³/g): Efectuando operaciones con renglones esta columna se calcula multiplicando los elementos de la columna 5 con los elementos correspondientes de R (que se calcula tal y como se señaló en la Tabla 3.8 para un Δr_p determinado).

Col (8), $C^* \times \sum A_p$ (cm³/g): Los elementos de esta columna son términos de corrección que pueden ser despreciados para valores de \bar{r}_p arriba de 165 Å; aunque esto no quiere decir; que los valores en la columna de \bar{r}_p necesariamente tengan que llegar como límite a 165 Å. Para valores superiores a 165 Å los elementos correspondientes de esta columna permanecen en blanco y cuando nos aproximamos al valor de 165 Å se empiezan a realizar los cálculos de abajo hacia arriba multiplicando el valor de C^* perteneciente al mismo renglón del de $C^* \times \sum A_p$ que se quiere calcular con el valor de $\sum A_p$ del renglón inmediato inferior. Como hemos visto C^* depende de la Δr_p , la p/p_0 y el valor de c seleccionado. Para la construcción de la columna de C^* a distintos valores de c ver el algoritmo de la Tabla 3.9.

Col (9), V_p (cm³/g): Realizando cálculos con renglones esta columna se obtiene restando los elementos de la columna 8 a los elementos respectivos de la columna 7, esta columna será por supuesto idéntica a la columna 7 para valores de \bar{r}_p en los cuales el término de corrección de la columna 8 sea despreciable.

Col (10), $\sum V_p$ (cm³/g): Los elementos de esta columna son los volúmenes acumulativos de poro y que se obtienen con la suma progresiva de abajo hacia arriba de los elementos de la columna 9.

Col (11), A_p (m²/g): Los elementos de esta columna se tratan del área de los poros de radio promedio, y se calculan a partir de la ecuación:

$$A_p = 2 \frac{V_p}{r_p} E4 \quad (3.179)$$

Donde los valores de V_p y r_p se obtienen a partir de las columnas 9 y 6 respectivamente.

Col (12), $\sum A_p$ (m²/g): Con el cálculo de esta columna se obtiene el área acumulativa de poro sumando progresivamente de abajo hacia arriba los valores de A_p de la columna 11.

Como habíamos señalado anteriormente, los elementos de esta columna son usados para calcular los términos de corrección en la columna 8.

TESIS CON
 TABLA DE ORIGEN

Tabla 3.11

Cálculos para las distribuciones de área y volumen de poro con el método BJH

1	2	3	4	5	6
r_p (Å)	p/p_0	$V_{ads} @$ S.T.P (cm ³ /g)	V_{liq} (cm ³ /g)	ΔV (cm ³ /g)	r_p (Å)
10	0.165	18.1	0.0282	0.0079	12.5
15	0.352	23.2	0.0361	0.0071	17.5
20	0.488	27.7	0.0432	0.0063	22.5
25	0.580	31.8	0.0495	0.0061	27.5
30	0.642	35.7	0.0556	0.0055	32.5
260	0.963	143.5	0.2227	0.0009	265.0
270	0.964	144.1	0.2236	0.0008	275.0
280	0.965	144.7	0.2244	0.0005	285.0
290	0.966	145.0	0.2249	0.0003	295.0
300	0.967	146.109	0.2272	-	-

En la Tabla 3.11 aparecen los cálculos para un hueso carbonizado. Como podemos observar, los valores de p/p_0 no corresponden a los de r_p tal y como se calculan en la Tabla 3.8, porque estos valores se obtuvieron experimentalmente para el caso del hueso carbonizado y difieren muy poco con los obtenidos del algoritmo de la Tabla 3.8, aunque el simple hecho de tener valores diferentes de p/p_0 ocasiona la construcción de nuevas Tablas 3.8 y 3.9, pero para propósitos ilustrativos mostramos solamente la Tabla 3.11 para ejemplificar los cálculos que se tienen que realizar siguiendo el algoritmo por columnas explicado, para esta Tabla el valor de c usado fue de 0.85.

Tabla VII Cont

Cálculos para las distribuciones de área y volumen de poro con el método BJH					
7	8	9	10	11	12
$\Delta V \times R$ (cm ³ /g)	$C^* \times \sum A_p$ (cm ³ /g) 1E-4	V_p (cm ³ /g)	$\sum V_p$ (cm ³ /g)	A_p (m ² /g)	$\sum A_p$ (m ² /g)
0.0183	148.34	0.00346	0.2272	5.53	67.86
0.0150	106.0	0.0044	0.2238	5.03	62.33
0.0125	80.9	0.0044	0.2194	3.91	57.30
0.0115	63.7	0.0051	0.2150	3.71	53.39
0.0099	50.4	0.0049	0.2099	3.02	49.68
0.0011	-	0.0011	0.0029	0.13	0.26
0.0009	-	0.0009	0.0018	0.07	0.13
0.0006	-	0.0006	0.0009	0.04	0.06
0.0003	-	0.0003	0.0003	0.02	0.02
-	-	-	-	-	-

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Las operaciones descritas arriba son realizadas hasta que el primer valor de la columna $\sum V_p$, (de arriba hacia abajo) iguala el volumen medido de los poros hasta 300 Å, esta cantidad aparece, en la línea del fondo de la columna 4, esto hace posible una anticipación según la tendencia de los valores de V_p del paso para el cual el volumen de poro medido será consumido en este punto a fin de obtener los V_p para el próximo poro. En ocasiones es conveniente repetir los calculos usando incrementos más pequeños de Δr_p .

En general si el valor correcto de c ha sido escogido, el volumen del poro medido será consumido a, o antes de que r_p alcance 12.5 Å. Si esto no ocurre y $\sum A_p$ no excede el área medida (BET), será necesario entonces repetir esta última parte del cálculo, comenzando con los valores a 20-25 Å., y usando valores de C^* para incrementos de 1 Å de r_p , pero esta situación se presenta únicamente con materiales porosos muy finos.

Si el valor propio de c ha sido escogido, el valor para $\sum A_p$, cuando $\sum V_p$ iguala el volumen de poro medido debe ser similar con el área BET dentro de un error experimental del 5 %.

Habiendo completado los cálculos mostrados en la Tabla 3.11, es posible dividir todos los V_p 's por los Δr 's respectivos y graficar los resultantes $V_p/\Delta r$'s contra los correspondientes \bar{r}_p 's para obtener las curvas de distribución de volumen de poro. Para tener una consistencia con los símbolos de uso más común $V_p/\Delta r$ puede ser designado como $\Delta V/\Delta r$.

En la práctica se ha encontrado que los errores en la lectura de los valores de v_{uds} @ S.T.P (columna 3 de la Tabla 3.11) resulta con variaciones en los valores finales de V_p , los cuales frecuentemente hacen el trazado de la curva de distribución uniforme problemática, para evitar esta dificultad los valores de $\sum V_p$ (columna 9) son graficados contra r_p para obtener una curva acumulativa de volumen de poro como se muestra en la Fig. 3.44 (note que en esta instancia $\sum V_p$ es graficado contra los valores apropiados de r_p y no de \bar{r}_p , debido a que esta es una curva acumulativa e incluye todo el volumen bajo el límite más bajo de cada Δr).

Cuando la curva acumulativa se construye es posible determinar por inspección si hay más de un punto de inflexión y dibujar una curva suave a través de los puntos, los cuales parecen razonablemente representar la conducta característica de la distribución.

A partir de la curva de la Fig. 3.44, los valores continuos para la distribución del volumen de poro, $\Delta V/\Delta r$ como una función de \bar{r}_p pueden ser determinados.

Los valores de $\sum V_p$ como una función de r_p tienen la ventaja adicional sobre el cálculo inmediato de $\Delta V/\Delta r$ como una función de \bar{r}_p a partir de la columna 9 de la Tabla 3.11, podemos ver a partir de la curva continua donde el volumen de poro esta cambiando más rápidamente y puede localizarse aproximadamente el volumen de poro máximo.

Por lo tanto es posible escoger los intervalos de radio de poro sugeridos (Δr 's), haciéndolos pequeños cuando el volumen de poro esta cambiando rápidamente, y más grandes cuando este esta cambiando más lentamente. Sin embargo; cualquiera que sea el intervalo usado, el valor de \bar{r}_p es simplemente el punto medio de ese intervalo.

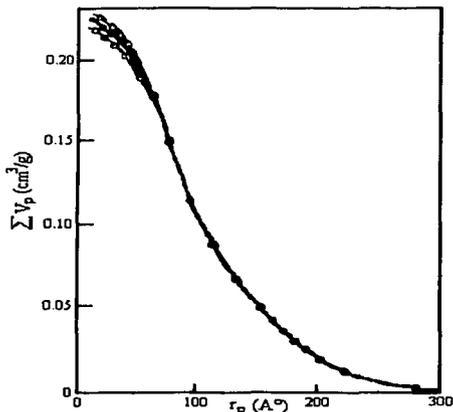


Fig. 3.44. Curva del volumen acumulativo del poro, mostrando el efecto del uso de distintos valores de c : Δ , $c = 0.80$; \bullet , $c = 0.85$; \circ , $c = 0.90$.

En la Fig. 3.45, se muestran las curvas de distribución para los tres adsorbentes correspondientes a las isothermas de la Fig. 3.43.

Obviamente no debe ser rígidamente "correcta" la curva de distribución construida porque los poros no son cilíndricos sino espacios de forma irregular entre los cristales y subsecuentemente el término "radio de poro" no tiene significado físico, excepto posiblemente un significado estadístico como r en la ecuación $r = \sqrt{A/\pi}$ donde A es el área seccional transversal de alguna forma irregular.

Este método es aplicable para adsorbentes finamente porosos, reconociendo que el concepto de un menisco en equilibrio con un vapor deja de tener un significado preciso cuando el radio capilar se aproxima al diámetro de las moléculas de adsorbato, por consecuencia la extensión del uso de la ecuación de Kelvin a radios de poro muy pequeños constituye una extrapolación la cual no puede ser rigurosamente justificada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

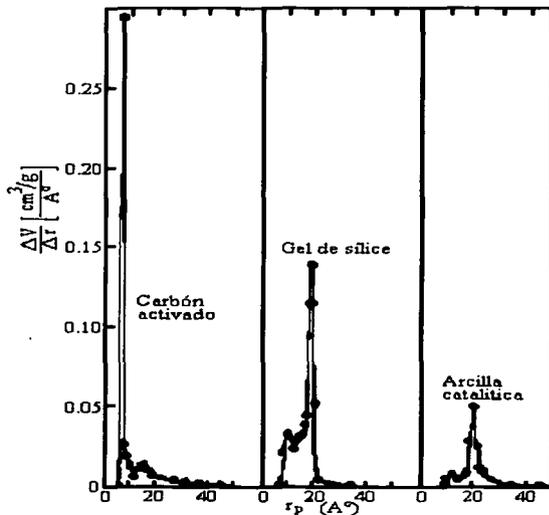


Fig. 3.45. Curvas de distribución de volumen de poro para los tres adsorbentes de las isotermas mostradas en la Fig. 3.43.

Sin embargo; es claro que únicamente una pequeña fracción del volumen total es contenido en poros de radios pequeños y arrojan dudas acerca de la aplicabilidad de la ecuación de Kelvin. Por ejemplo parece fácil considerar la probabilidad de un repentino rompimiento de una curva continua como la mostrada en la Fig. 3.44, ocurrido debido a un fracaso repentino de la ecuación de Kelvin para aplicarla a radios de 15 ó 10 Å.

3.25. Método HK [85]

3.25.1. Introducción

Los carbones activados usados como tamizado molecular usualmente contienen poros de "corte-semejante" del orden de 0.1 nm y las distancias entre las paredes del "corte" son de interés desde el punto de vista de los procesos de separación. Kawazoe et al. [86 - 88] reportan estudios de varias propiedades de tamizado molecular de carbones activados. Sin embargo; estos autores encontraron trabajos teóricos no reportados sobre distribuciones de tamaño de poro en la escala de dimensiones moleculares.

Como se mencionó anteriormente Dollimore y Heal estudiaron y criticaron los métodos existentes que se usaron para el cálculo de la distribución de tamaño de poro. Ellos señalan que su método presenta muchas ventajas pero que tiene algunos problemas cuando los poros se aproximan a dimensiones moleculares, debido a que la ecuación de Kelvin se ha usado, este problema se ha reportado además en otra parte [89].

En el dominio microporoso la llamada "superficie exterior" de átomos de carbón puede ser considerada como el "radio efectivo del átomo de carbón" [90], por lo tanto el tamaño de poro mismo debiera ser llamado "el tamaño de poro efectivo" esta definición por Everret se usa en el caso de microporos. Para poros grandes, el problema del dudoso tamaño de la "superficie exterior" es insignificante.

3.25.2. Teoría del método HK

Considerando el cambio integral molar de la energía libre (función de Gibbs para T = constante):

$$\Delta G^{ads} = \Delta H^{ads} - T\Delta S^{ads} \quad (3.180)$$

El cambio molar integral de entalpía sobre la adsorción es [91]:

$$\Delta H^{ads} = -q^{diff} - R_{G,1}T + K(T\beta' / \theta_1)(\partial\pi' / \partial T)_{\theta_1} \quad (3.181)$$

La definición calorimétrica de q^{diff} es:



$$q^{diff} = \Delta H^{vap} - R_{G,I}T - (\partial h_f / \partial n_a)_T \quad (3.182)$$

El cambio integral molar de entropía es:

$$\Delta S^{ads} = \Delta S^{tr} + \Delta S^{rot} + \Delta S^{vib} \quad (3.183)$$

Excepto para ΔS^{tr} , los términos de esta ecuación son casi constantes, y podemos con esto escribir:

$$\Delta S^{ads} = \Delta S^{tr}(w/w_\infty) + \Delta S_0 \quad (3.184)$$

El cambio de energía libre puede ser calculado a partir de la presión fase-gas. Combinando esta con la ecuación previa:

$$\begin{aligned} \Delta G^{ads} &= R_{G,I}T \ln(p/p_0) \\ &= \Delta H^{ads} - T(\Delta S^{tr}(w/w_\infty) + \Delta S_0) \end{aligned} \quad (3.185)$$

Si consideramos el límite de ΔG^{ads} cuando p se aproxime a p_0 .

$$\lim_{w \rightarrow w_\infty} \Delta S^{tr}(w/w_\infty) = 0$$

$$\lim_{p \rightarrow p_0} R_{G,I}T \ln(p/p_0) = \Delta H_0^{ads} - T\Delta S_0 = 0 \quad (3.186)$$

Luego:

$$\Delta H_0^{ads} = T\Delta S_0 = -\Delta H^{vap} = -T\Delta S^{vap} \quad (3.187)$$

Podemos además escribir:

$$\begin{aligned} R_{G,I}T \ln(p/p_0) &= -q^{diff} - R_{G,I}T + K(T\beta' / \theta_1)(\partial\pi' / \partial T)_{\theta_1} \\ &- T(\Delta S^{tr}(w/w_\infty) + \Delta S_0) \end{aligned} \quad (3.188)$$

Suponiendo que $K(T\beta' / \theta_1)(\partial\pi' / \partial T)_{\theta_1} \cong R_{G,I}T$, la expresión puede ser simplificada a:

$$R_{G,I} T \ln (p / p_0) - \Delta H^{vap} = -q^{diff} - T \Delta S^{tr} (w / w_\infty) \quad (3.189)$$

En el rango de $p / p_0 \geq p_c / p_0 > 0$, ya que la fase adsorbida se considera similar a la fase líquida, por eso:

$$\left| T \Delta S^{tr} (w / w_\infty) \right| \ll \left| q^{diff} \right| \quad (3.190)$$

$$-q^{diff} = R_{G,I} T \ln (p / p_0) - \Delta H^{vap} \quad (3.191)$$

Habiendo considerado la definición de q^{diff} sobre el nivel molecular [91]:

$$-q^{diff} = U_0 + P_a - \Delta E^{vb} - \Delta E^{tr} - \Delta E^{rot} \quad (3.192)$$

Por lo que se usa la misma lógica para obtener:

$$R_{G,I} T \ln (p / p_0) = U_0 + P_{a-a} \quad (3.193)$$

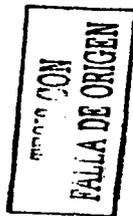
Donde:

U_0 = Es la expresión de las interacciones adsorbente-adsorbato.

P_{a-a} = Es una función implícita de las interacciones adsorbato-adsorbato-adsorbente.

Algunos autores [90, 92, 93] han determinado funciones potenciales sobre una capa de carbón y dentro de un poro teniendo forma "corte-semejante" o cilíndrica. Ellos sugieren que el llamado potencial (10 : 4) es probablemente más realista que el potencial (9 : 3), pero no es posible escoger entre estos modelos con la certeza precisa para los cuales estos potenciales representen los datos de la adsorción.

Los microporos de materiales de tamizado molecular son generalmente considerados por ser de tipo "corte" entre dos capas planas de carbones grafitizados [86]. Suponiendo que los campos potenciales de estas capas pueden ser aproximadas por un potencial de la capa grafitica, se pueden usar expresiones matemáticas simples.



La función potencial [94] sobre una superficie grafitica (interacción de energía entre una molécula de gas y una capa grafitica infinita) es:

$$\Phi = 3.06 \Phi^* [-(\sigma_* / r)^4 + (\sigma_* / r)^{10}] \quad (3.194)$$

Donde:

$$\Phi^* = (N_a A_a) / (3.06)(2\sigma_*^4) \quad (3.195)$$

Donde σ_* es la distancia entre un átomo de gas y la superficie a una energía de interacción cero, r es la distancia de separación de una molécula de adsorbato a un átomo de la capa superficial de adsorbente, N_a es el número de átomos por unidad de área superficial de adsorbente, A_a es una constante dada por las ecuaciones Kirkwood-Müller, London, etc.

La función potencial entre dos capas paralelas para el caso de una molécula de adsorbato es:

$$\Phi = \left[(N_a A_a) / (2\sigma_*^4) \right] \cdot \left[-\left(\frac{\sigma_*}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma_*}{r}\right)^{10} - \left\{ \sigma_* / (l-r) \right\}^4 + \left\{ \sigma_* / (l-r) \right\}^{10} \right] \quad (3.196)$$

Donde l es la distancia entre los núcleos de las dos capas (ver Fig. 3.46). La teoría de Frenkel-Halsey-Hill [95 - 98] usa las expresiones Kirkwood-Müller para el cálculo del potencial de adsorción.

Una expresión similar se usa para el caso de adsorción sobre dos superficies paralelas. El potencial, originado a partir de las interacciones de las moléculas de adsorbato en un poro, incrementan la energía de interacción. La función potencial entre las dos capas de carbón llenas con adsorbato es:

$$\Phi = \frac{N_a A_a + N_A A_A}{2\sigma_*^4} \left[-\left(\frac{\sigma_*}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma_*}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_*}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma_*}{l-r}\right)^{10} \right] \quad (3.197)$$

Donde N_A es el número de moléculas por unidad de área del adsorbato y

$$A_a = \frac{6m_e c_{luz}^2 \alpha_a \alpha_A}{\chi_a + \chi_A} \quad (3.198)$$

$$A_A = \frac{3m_e c_{luz}^2 \alpha_A \chi_A}{2} \quad (3.199)$$

Donde m_e es la masa de un electrón, c_{luz} es la velocidad de la luz, α_a es la polarizabilidad y χ_a es la susceptibilidad magnética de un átomo adsorbente, α_A y χ_A son la polarizabilidad y susceptibilidad magnética de una molécula de adsorbato.

La ecuación (3.197) consiste de dos partes, una de ellas, $N_a A_a / 2 \sigma^*$ multiplicada por la expresión en paréntesis, corresponde a $N^{-1} \cdot U_0$ -ecuación (3.193)-; las otras corresponden a $N^{-1} \cdot P_{a-a}$ -ecuación (3.193)-.

Habiendo tomado esto en cuenta en la ecuación (3.193), puede ser calculado un valor potencial promedio que depende de los valores absolutos de las distancias entre las dos capas:

$$R_{G,1} T \ln(p/p_0) = N \frac{N_a A_a + N_A A_A}{2 \sigma^* (l-d)} \int_{d/2}^{l-d/2} \left[-\left(\frac{\sigma^*}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma^*}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma^*}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma^*}{l-r}\right)^{10} \right] dr \quad (3.200)$$

Donde N es el número de Avogadro y:

$$d = d_a + d_A \quad (3.201)$$

d_a es el diámetro de un átomo adsorbente, y d_A es el diámetro de una molécula de adsorbato tal y como se muestra en la Fig. 3.46.

La integración de la ecuación (3.200) da el siguiente resultado:

TERCER CON
 SALIDA DE ORIGEN

$$R_{G,I} T \ln(p / p_0) = N \frac{N_a A_a + N_l A_l}{\sigma^3 (l-d)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (3.202)$$

Donde l debería ser más grande que d . Cuando $l = d$, la ecuación (3.200) da un valor finito de p / p_0 , p_c / p_0 , por eso la ecuación (3.202) se considera válida para $p / p_0 \geq p_c / p_0$, la cual satisface la condición establecida para la deducción de la ecuación (3.191).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

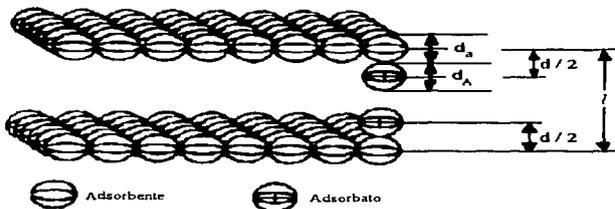


Fig. 3.46. Geometría de tipo "Plancha" en donde se muestran las distancias d_a , d_A , d y l , la adsorción ocurre sobre las dos superficies paralelas.

Ahora tenemos una función de p con respecto a l . Con el uso de los datos de una isoterma de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido, donde $w / w_\infty = q(p)$. La expresión:

$$w / w_\infty = f(l - d_a) \quad (3.203)$$

Puede ser obtenida, esta función nos da la distribución de tamaño de poro efectivo, ya que w es considerado como la masa de nitrógeno adsorbido en el interior de los poros más pequeños que $(l - d_a)$ y w_∞ es la cantidad máxima de nitrógeno adsorbido dentro de los poros.

3.25.3. Cálculo de los parámetros del modelo

Los datos físicos necesarios se presentan en la Tabla 3.12. Everett y Pawl [90] dan una ecuación para calcular los valores de σ_* :

$$\sigma_* = 0.858 d / 2 \quad (3.204)$$

d se calcula con la ecuación (3.201), por otra parte, de acuerdo con Walker [94] los valores para N_a y N_A son:

$$N_a = 3.845E15 \text{ molec./cm}^2$$

$$N_A = 6.7E14 \text{ molec./cm}^2$$

Dato físico	Carbón	Nitrógeno
Diámetro (nm)	0.34	0.30
Densidad (g/cm ³)	-	0.808
Polarizabilidad (cm ³)	1.02E-24	1.46E-24
Susceptibilidad (cm ³)	13.5E-29	2E-29

Para el cálculo de A_a y A_A se usaran las ecuaciones (3.198) y (3.199) respectivamente, por lo que los valores de las constantes necesarias son:

$$c_{Hz} = 2.9979E10 \text{ cm/s}$$

$$m_e = 9.10938E-28 \text{ g}$$

$$N = 6.02252E23 \text{ molec./g}$$

3.25.4. Algoritmo para la construcción de la distribución de tamaño de poro usando el método HK

Para graficar la distribución de tamaño de poro se siguen los siguientes pasos:

1) Calcular A_a y A_A usando los valores de c_{Hz} , m_e , N señalados en la sección anterior y de la Tabla 3.12, se tiene que:

$$\alpha_a = 1.02E-24 \text{ cm}^3$$

$$\alpha_A = 1.46E-24 \text{ cm}^3$$

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
 TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3

$$\chi_a = 13.5E-29 \text{ cm}^3$$

$$\chi_A = 2E-29 \text{ cm}^3$$

$$d_a = 0.34 \text{ nm}$$

$$d_A = 0.30 \text{ nm}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (3.198) y (3.199):

$$A_a = \frac{6(9.10938E - 28 \text{ g})(2.9979E10 \text{ cm/s})^2(1.02E - 24 \text{ cm}^3)(1.46E - 24 \text{ cm}^3)}{13.5E - 29 \text{ cm}^3 + \frac{1.46E - 24 \text{ cm}^3}{2E - 29 \text{ cm}^3}}$$

$$A_a = 9.08096E-59 \text{ g} \cdot \text{cm}^8/\text{s}^2$$

$$A_A = \frac{3(9.10938E - 28 \text{ g})(2.9979E10 \text{ cm/s})^2(1.46E - 24 \text{ cm}^3)(2E - 29 \text{ cm}^3)}{2}$$

$$A_A = 3.5858E-59 \text{ g} \cdot \text{cm}^8/\text{s}^2$$

2) Estimar el valor de σ_* :

Calculando d con la ecuación (3.201):

$$d = 0.34 + 0.30 = 0.64 \text{ nm}$$

y de la ecuación (3.204) calculamos σ_* :

$$\sigma_* = 0.858(0.64 \text{ nm})/2 = 0.275 \text{ nm} = 27.5 \text{ E-9 cm.}$$

3) Calcular los valores de ρ / ρ_0 para una l determinada:

$$\text{Con } R_{G,l} = 8.3143 \text{ kJ/kgmol} \cdot \text{K}$$

$$R_{G,l} = 8.3143 \text{ E3 J/kgmol} \cdot \text{K} = 83.14 \text{ E6 cm}^2/\text{s}^2 \cdot \text{K}$$

A la temperatura del N_2 líquido, $T = 77 \text{ K}$, la ecuación (3.202) se convierte en:

$$\ln p/p_0 = \frac{61.38}{(l-0.64)} \left[\frac{1.9063 E-3}{(l-0.32)^3} - \frac{2.7484 E-7}{(l-0.32)^9} - 0.05036 \right] \quad (3.205)$$

Con esta ecuación podemos calcular el valor de p/p_0 para un valor de l (en nm) dado, la ecuación (3.205) aplica para tamaños de poro efectivo ($l-d_a$) entre 0.35 y 1.4 nm, con esto puede construirse la Tabla 3.13. Las columnas de la Tabla 3.13, se calculan siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

Col (1), Método DH: Para fines comparativos esta columna muestra el tamaño de poro efectivo usando el método DH correspondiente a la p/p_0 de la columna 4.

Col (2), $l-d_a$ (nm): Es el tamaño de poro efectivo y que para el método HK aplica para una $l-d_a$ entre 0.35 y 1.4 nm, para compararlo con el método DH se extendieron los valores hasta una $l-d_a = 10$ nm.

Tabla 3.13

1	2	3	4
Método DH (nm)	$l-d_a$ (nm)	l (nm)	p/p_0
-	0.40	0.74	1.795E-7
-	0.43	0.77	7.738E-7
-	0.46	0.80	2.803E-6
-	0.50	0.84	1.206E-5
-	0.60	0.94	1.714E-4
-	0.70	1.04	9.636E-4
-	0.80	1.14	3.157E-3
1.16	1.10	1.44	2.328E-2
1.32	1.30	1.64	5.499E-2
1.46	1.50	1.84	7.822E-2
2.23	3.0	3.34	0.3187
5.09	10.0	10.34	0.7271

Col (3), l (nm): Los elementos de esta columna se obtienen al sumar el diámetro del adsorbente (carbón), $d_a = 0.34$ nm a cada uno de los elementos de la columna 2.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Col (4), p/p_0 : Conocido cada elemento de l de la columna 3, sustituir en la ecuación (3.205), para encontrar su valor de p/p_0 correspondiente.

Las curvas obtenidas al graficar el tamaño de poro efectivo para el modelo DH y HK con el valor de p/p_0 se muestran en la Fig. 3.47, como podemos observar las 2 curvas se interceptan en un tamaño de poro de 1.34 nm correspondiente a una $p/p_0 = 5E-2$, a esta presión relativa las pendientes de las dos curvas son casi iguales y en este punto de intersección los dos métodos deben ser combinados; es decir, por arriba de 1.34 nm el método DH puede ser usado, mientras que por debajo de 1.34 nm el método HK es conveniente.

Hasta aquí aplica el algoritmo en general y para un caso específico se siguen los pasos:

4) Leer las cantidades adsorbidas w , de las isothermas de adsorción correspondientes a la p/p_0 de la columna (4) de la Tabla 3.13, se usa la isoterma de adsorción cuando los valores de p/p_0 no pueden leerse de la isoterma de desorción, aunque en caso de poder hacerlo se recomienda leerlas de la isoterma de desorción.

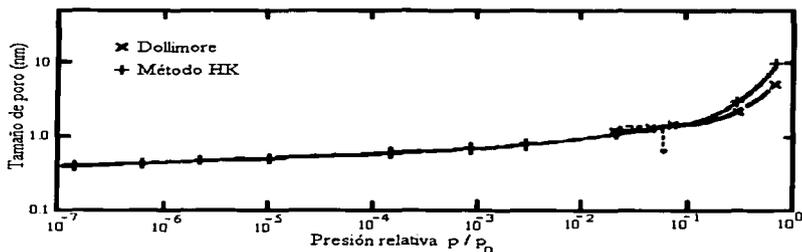


Fig. 3.47. Gráficas de tamaño de poro vs presión relativa.

5) Leer la cantidad adsorbida en la isoterma de adsorción para una $p/p_0 = 0.90$, esta cantidad resultante será designada como w_∞ .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

6) Identificados los valores de w del paso 4, dividir las cantidades de w por w_{∞} (del paso anterior).

7) Obtenida la columna de w/w_{∞} , graficarlas con su correspondiente tamaño de poro efectivo $l - d_n$ y la curva resultante será la distribución de tamaño de poro efectivo. En resumen necesitamos ahora una Tabla de cálculo como:

Tabla 3.14

1	2	3	4
$l - d_n$ (nm)	p/p_0	w (g N ₂ /g. Ads)	w/w_{∞}

Tabla 3.15

HGS 638 $w_{\infty} = 173.2$ mg N₂/g. Ads ($p/p_0 = 0.90$)

Datos de Adsorción			Datos de desorción		
P (Pa)	w (mg N ₂ /g. C ads.)	p/p_0	P (Pa)	w (mg N ₂ /g. C ads.)	p/p_0
3.07E-2	3.34	3.03E-7	8.87E4	173.1	8.75E-1
5.07E-2	6.7	5E-7	7.07E4	173.1	6.97E-1
1.08E-1	13.7	1.07E-6	5.60E4	172.8	5.52E-1
1.47E-1	18.7	1.45E-6	3.04E4	170.1	3E-1
2.80E-1	38.4	2.76E-6	2.12E4	168.4	2.09E-1
4.67E-1	52.1	4.61E-6	1.47E4	167.0	1.45E-1
1.35	95.3	1.33E-5	1.25E4	166.1	1.24E-1
5.73	114	5.66E-4	6.40E3	163.1	6.32E-2
2.13E2	141	2.11E-3	1.84E3	157.1	1.82E-2
1.33E3	152.4	1.32E-2	9.33E2	152.4	9.21E-3
6.27E3	157.1	6.18E-2	2.93E2	146.4	2.89E-3
1.09E4	163.1	1.08E-1	7.47	137.7	7.37E-4
2.20E4	166.8	2.17E-1	-	-	-
5.20E4	170.8	5.13E-1	-	-	-
7.13E4	171.8	7.04E-1	-	-	-
8.53E4	173.1	8.42E-1	-	-	-
9.87E4	173.5	9.74E-1	-	-	-

En donde las dos primeras columnas se obtienen de la Tabla 3.13. Como ejemplos de aplicación del método HK, consideremos a los carbonos HGS 638

**TESIS CON
PARTIDA DE ORIGEN**

y HGM 366, los datos de adsorción-desorción para estos carbones son dados en las Tablas 3.15 y 3.16 respectivamente.

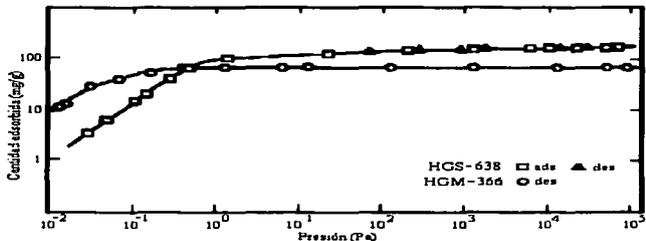


Fig. 3.48. Isotermas de adsorción-desorción para los carbones HGM 366 y HGS 638.

Las isotermas correspondientes a estos valores de adsorción-desorción para ambos carbones se muestran en la Fig. 3.48.

TEXTO CON
 FALLA DE ORIGEN

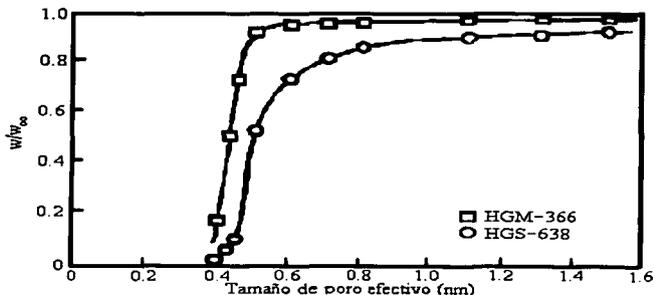
Tabla 3.16

HGM 366 $w_{\infty} = 67.5$ mg N₂/g. C ads. ($p/p_0 = 0.90$)

Datos de desorción		
p (Pa)	w (mg N ₂ /g. C. ads.)	p/p_0
9.33E4	67.5	9.21E-1
5.33E4	67.4	5.26E-1
1.33E4	66.7	1.32E-1
1.33E3	66.1	1.32E-2
1.33E2	65.3	1.32E-3
1.33E1	64.5	1.32E-4
6.67	64.4	6.58E-5
1.33	62.6	1.32E-5
4E-1	61.5	3.95E-6
1.67E-1	48.1	1.64E-6
6.67E-2	37.0	6.58E-7
3.07E-2	26.1	3.03E-7
1.60E-2	12.3	1.58E-7
1.33E-2	10.6	1.32E-7

Como podemos observar se usara la isoterma de adsorción del carbón HGS 638 para estimar w a las p/p_0 de la Tabla 3.13, la de desorción no es muy útil porque no cubre un rango de p/p_0 amplio que permita leer las cantidades de w , sin embargo; para el carbón HGM 366 se usara la isoterma de desorción para leer las w ya que esta sí cubre el rango de p/p_0 señalado en la Tabla 3.13.

Usando los datos de p/p_0 de las isotermas, los valores de w correspondientes a el tamaño de poro $l-d_n$ pueden identificarse fácilmente y graficando w/w_∞ contra $l-d_n$ las distribuciones de tamaño de poro efectivo se muestran en la Fig. 3.49.



TRUCO CON
LEER
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.49. Graficas de las distribuciones de tamaño de poro efectivo para los carbones HGM 366 y HGS 638.

El método HK ha mostrado tener ventajas sobre otros métodos, sin embargo; tanto el método HK y DH son teóricamente exactos y fáciles de usar, el método HK se distingue de otros métodos ya que considera las propiedades de los materiales adsorbentes.

Dollimore y Heal reconocen que casi 1.5 nm es el límite más bajo de su método, en el caso de poro cilíndrico y por debajo de este valor da resultados erróneos y para el método HK da valores incongruentes para poros grandes, por lo que se establece que los dos modelos juntos cubren el rango completo de tamaño de poro.

3.26. Método DA

3.26.1. Teoría del método DA

La distribución de tamaño de poro esta representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d(w/w_0)}{dr} = 3n^* \left(\frac{K_*}{E}\right)^{n^*} r_p^{-(3n^*+1)} \exp\left[-\left(\frac{K_*}{E}\right)^{n^*} r_p^{-3n^*}\right] \quad (3.206)$$

Donde:

r_p = Radio de poro (nm).

K_* = Constante de interacción, que tiene los siguientes valores:

Para N_2 , $K_* = 2.96 \text{ kJ} \cdot \text{nm}^3/\text{mol}$

Para Ar, $K_* = 2.34 \text{ kJ} \cdot \text{nm}^3/\text{mol}$

Una gráfica de $d(w/w_0)/dr$ contra r_p da la distribución de tamaño de poro para el método DA.

n^* tiene un valor numérico entero, generalmente entre 1 y 3.

Los valores de n^* y E son obtenidos a partir de la ecuación de Dubinin-Astakhov [99]:

$$w/w_0 = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon}{E}\right)^{n^*}\right] \quad (3.207)$$

En donde:

w = Peso adsorbido de adsorbato @ p/p_0 y T.

w_0 = Peso total adsorbido del sistema microporoso (peso total ocupado por los microporos).

E = Es la energía libre característica de adsorción (kJ/mol).

ϵ = Es el potencial de adsorción y esta representado por la ya comentada ecuación:

$$\epsilon = R_{G,I} T \ln (p_0 / p) \quad (3.95)$$

Donde:

$R_{G,I}$ = Constante del gas ideal, $R_{G,I} = 8.3143E-3$ kJ/mol K

T = Temperatura (K).

E tiene la propiedad de ser equivalente al valor de ϵ cuando $w/w_0 = 1/e = 0.368$.

Sustituyendo (3.95) en (3.207):

$$w / w_0 = \exp \left[- \left(\frac{R_{G,I} T}{E} \right)^{n^*} \ln^{n^*} (p_0 / p) \right] \quad (3.208)$$

Aplicando logaritmos a ambos miembros de la ecuación (3.208) y cambiando a logaritmos de base 10 resulta:

$$\log w = \log w_0 - D' \log^{n^*} (p_0 / p) \quad (3.209)$$

Donde:

$$D' = 2.303 n^* - 1 \left(\frac{R_{G,I} T}{E} \right)^{n^*} \quad (3.210)$$

3.26.2. Algoritmo para la construcción de la distribución de tamaño de poro con el método DA

Como podemos observar la ecuación Dubinin-Astakhov requiere de los parámetros n^* y E , estos son calculados iterativamente cuando la ecuación (3.209) no da una línea recta, para graficar esta posible línea recta los valores de w y (p_0 / p) se obtienen de la isoterma de adsorción a presiones relativas bajas, por lo que para efectuar el procedimiento iterativo en la obtención de n^* y E se siguen los siguientes pasos:

1) Obtener de la isoterma de adsorción los valores de w y p_0 / p (que es el valor numérico inverso de las presiones relativas), ya que son necesarios para la construcción de la posible línea recta representada por la ecuación (3.209).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2) Suponer un valor de $n^* = 1$ y graficar los valores obtenidos, si estos representan una línea recta definida entonces calcular w_0 que representa la ordenada al origen de la ecuación (3.209) y el valor de E que esta implícito en la pendiente D' (con valor positivo) representada por la ecuación (3.210) a partir del cual el valor de E puede ser obtenido.

Si no se obtiene una línea recta definida entonces efectuar los pasos siguientes:

3) Suponer un valor de w_0 (que puede tomarse como referencia el obtenido en el paso anterior, aun cuando no hallan representado un comportamiento lineal los datos de adsorción).

4) Con este valor de w_0 , calcular su w por medio de la ecuación:

$$w/w_0 = 0.368 \quad (3.211)$$

5) Conocido el valor de w , leer a que valor de presión relativa le corresponde en la isoterma de adsorción, a dicha presión relativa la designaremos como $(p/p_0)_x$.

6) Calcular un valor de E preliminar con la ecuación:

$$E = 2.303 R_{G,I} T \log (p_0 / p)_x \quad (3.212)$$

7) Seleccionar un valor de w de la isoterma de adsorción que cumpla con:

$$0.70 < w/w_0 > 0.80$$

al valor de w que cumpla con lo establecido en la expresión anterior le llamaremos w_y .

8) Conocido w_y , buscar a que valor de presión relativa le corresponde en la isoterma de adsorción a esta presión relativa le llamaremos $(p/p_0)_y$.

9) Calcular una ϵ_y con la ecuación:

$$\epsilon_y = R_{G,I} T \ln (p_0 / p)_y \quad (3.213)$$

Donde $(p_0 / p)_y$ es el valor numérico inverso del valor de $(p / p_0)_y$ del paso anterior.

10) Calcular un valor de n^* preliminar por medio de la ecuación:

$$n^* = \frac{\log \left[2.303 \log \left(\frac{w_0}{w_y} \right) \right]}{\log (\epsilon_y / E)} \quad (3.214)$$

Redondear n^* al valor numérico entero inmediato superior.

11) Con este nuevo valor de n^* sustituir en la ecuación (3.209) para volver a graficar los datos de la isoterma de adsorción, si con este valor de n^* se obtiene ahora si una línea recta bien definida, aquí terminan los cálculos y el valor de n^* y E (del paso 6) calculados se sustituyen en la ecuación (3.206) para realizar la construcción de la distribución de tamaño de poro, para valores de r_p seleccionados por lo general en el área microporosa.

En caso de que el valor de n^* origine una línea recta no clara o definida, volver al paso 3.

3.27. Referencias

- [1] H. D. Crockford and Samuel B. Knight, Fundamentals of Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 1979, 12th ed., Pág. 385.
- [2] Gilbert W. Castellan; Physical Chemistry., Addison Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, E.U.A, 1987, 3rd ed., Pág. 454.
- [3] Samuel Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, d van Nostrand Company Inc. New York, 7th ed., Pág. 1077.
- [4] J. M. Hofman-Züiter, "Chemical and Thermal stability of (Modified) Mesoporous Ceramic Membranes", Proefschrift Universiteit Twente Enschede, Netherlands. (1995) 12.
- [5] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. **31**, 578 (1972).
- [6] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, surface Area and Porosity, Academic Press, N. Y., 2nd ed., 1982, Pág. 23.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- [7] S. Lowell and Joan E. Shields. Powder Surface Area And Porosity, 3rd ed., Chapman & Hall, Pág. 3.
- [8] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1723 (1940).
- [9] Langmuir, I. J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1368 (1918).
- [10] R. SH. Mikhail and F. A. Shebl. J. Of Colloid and Interface Science, **32**, 505 (1970).
- [11] S. Lowell, J. Shields. G. Charalambous and J. Manzione, J. Colloid and Interface Science. **86**, 191 (1982).
- [12] P. H. Emmett and S. Brunauer., J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1553 (1937).
- [13] Hill, T. L., J. Chem. Phys. **14**, 268 (1946).
- [14] Lowell, S., Powder Technol. **12**, 291 (1975).
- [15] Lowell, S., Introduction to Powder Surface Area, Wiley Interscience, New York, 1979. Pág. 43.
- [16] S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
- [17] Gurvitsh, L. J. Phys. Chem. Soc. Russ., **47**, 805 (1915).
- [18] Refer. [8].
- [19] Lambert and Clark, Proc. Roy. Soc., **A122**, 497 (1929).
- [20] Schlüter, Z. Physik. Chem., **A153**, 68 (1931).
- [21] Pidgeon, Can. J. Research, **12**, 41 (1935).
- [22] Coolidge, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 596 (1924).
- [23] McGavack and Patrick, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 946 (1920).
- [24] W. D. Harkins and G. Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1366 (1944)
- [25] V. P. Dreving, A. V. Kiselev, and O. A. Likhacheva, Zh. Fiz. Khim, **25**, 710 (1951) [Chem. Abstr., **47**, 4164c].
- [26] Halsey G. D., J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).
- [27] J. L. Soto, P. W. Fisher, A. J. Glessner and A. L. Myers, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **77**, 157 (1981).
- [28] D. Atkinson and G. Curthoys, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **77**, 897 (1981).
- [29] Polanyi, M. Verh. Dtsch. Phys. Ges., **16**, 1012 (1914).
- [30] H. Marsh and B. Rand., J. of Colloid and Interface Science, **33**, 101 (1970).
- [31] Spencer, D. H. T., and R. L. Bond, ed, Porous Carbon Solids, Chapt 3. Academic Press, London, 1967.

Fundamentos teóricos para la determinación de las propiedades texturales

- [32] Dubinin, M. M., J. Colloid Interface Sci. **23**, 487 (1967).
- [33] Dubinin, M. M., and Zaverina, E. D. Acta Physicochim. U.R.S.S. **4**, 647 (1936).
- [34] Dubinin, M. M., and Zaverina, E. D and Radushkevich, L. V. Zhur. Fiz. Khim. **21**, 1351 (1947).
- [35] Dubinin, M. M., in P. L. Walker, ed "Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2. Arnold, London, 1966. Pág. 51.
- [36] Bering, B. P., Dubinin, M. M., and Serpinsky, V. V., J. Colloid Interface Sci. **21**, 378 (1966).
- [37] Marsh, H., and Siemieniewska, T., Fuel. **46**, 441 (1967).
- [38] Sutherland J. W., in R. L. Bond, ed, Porous Carbon Solids, Chapt. 1 Academic Press, London, 1967.
- [39] Marsh, H., Fuel. **44**, 253 (1965).
- [40] Walker, P. L., Jr, Austin, L. G., and Nandi, S. P., in P. L. Walker, Jr., ed, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2. Arnold, London, 1966. Pág. 279.
- [41] Lamond, T. G., and Marsh, H., Carbon **1**, **281**, 293 (1964).
- [42] Chiche, P., Marsh, H., And Pregermain, S., Fuel., **46**, 341 (1967).
- [43] Dubinin, M. M., Bering, B. P., Serpinskii, V. V., And Vasilev, B. N., Surface Phenomena in Chemistry and Biology. Pergamon Press, London, 1958. Pág. 172.
- [44] Ross, S., And Olivier, J. P., On Physical Adsorption. Interscience, New York, 1964. Pág. 13.
- [45] Barrer, R. M., J. Colloid Interface. Sci. **21**, 415 (1966).
- [46] Radushkevich, L. V., Zh. Fiz. Khim. **23**, 1410 (1949).
- [47] Duncan, J. Shaw., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 2nd Edition Butterworth & Co. (Publishers) Ltd. London. 1977. Pág. 124.
- [48] Zsigmondy, A., Z. Anorg. Allgem. Chem. **71**, 356 (1911).
- [49] de Boer J. H. The structure and Properties of Porous Materials. Butterworths, London, (1958), Pág. 68.
- [50] Cohan, L. H. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 433 (1938).
- [51] "Reporting Physisorption Data for Gas/ Solids Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", Publication by Commission 1.6 of the international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
- [52] C. G. Shull, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1405 (1948).
- [53] P. H Emmett and T. DeWitt, Ind. Chem., Anal. Ed., **13**, 28 (1941).

IMPRESO CON
PAPERA DE ORIGEN

Capitulo 3

- [54] W. D. Harkins and Jura, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1362 (1944).
- [55] Refer. [26].
- [56] de Boer, J. h., Lippens, B. C., And Linsen, B. G., J. Catal. **3**, 36 (1964).
- [57] Kiselev, A. V., And Karnaukhov, A. T., Russ. J. Phys. Chem. (English transl.), **34**, 1021 (1960).
- [58] Cranston, R. W. And Inkley, F. A., Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 9 (A. Farkas, ed.), Academic Press, New York, 1957.
- [59] Lippens, B. C., Linsen, B. G., And de Boer, J. H., J. Catalysis., **3**, 32 (1964).
- [60] B. C. Lippens and J. H. de Boer, J. Catalysis., **4**, 319 (1965).
- [61] Mikhail, R. S., Brunauer, S., And Bodor, E. E. J. Colloid Interface Sci. **26**, 45 (1968).
- [62] Sing, K. S. W., Chem. Ind. (London) (Nov) 1968, 1520.
- [63] Cadenhead, D. A., And Everett, D. H., Conf. Ind. Carbon Graphite, 1st. 1958, 272.
- [64] Refer [35].
- [65] M. J. Gleselman, M.A. Anderson, M. D. Moosemiller, C. G. Hill, Sep. Sc. Techn. **23**, 1695 (1988).
- [66] K. S. W. Sing (ed.), Iupac Report: Reporting Physisorption data for gas Solid Systems (recommendations 1984), pure & Appl. Chem. **57** [4], 603 (1985).
- [67] Broekhoff, J. C . P. and de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysis, J. Catalysis, **10**, 153 (1968).
- [68] R. W. Cranston and F. A. Inkley. "Advances in Catalysis", **9**, 143, Academic Press (1957).
- [69] Dollimore D. and G. R. Heal, J. Appl. Chem., **14**, 109 (1964).
- [70] Pierce, C., J. Phys. Chem., **57**, 64, 149 (1953).
- [71] Barrett, E.P., Joyner, L.G. & Halenda, P. P., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 373 (1951).
- [72] Refer [68].
- [73] Dubinin, M. M., Zh. Fiz. Khim., **30**, 1652 (1956).
- [74] Refer. [52]
- [75] Wheeler, A., Catalysis (New York: Reinhold). **2**, 116 (1955).
- [76] Refer. [26]
- [77] Montarmal, R., J. Phys. Radium, **14**, 732 (1953).
- [78] Refer. [71]

- [79] A. Wheeler, presentations at catalysis symposia, Gibson Island A. A. A. S Conferences, June, 1945, and June, 1946.
- [80] Refer. [52]
- [81] P.H. Emmett and T. Dewitt, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 28 (1941):
- [82] W. D. Harkins and G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1362 (1944).
- [83] T. D. Oulton, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 1296 (1948).
- [84] Refer. [16]
- [85] Géza Horvath and Kunitaro Kawazoe; *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470 (1983).
- [86] Chihara, K., M. Suzuki and K. Kawazoe; *AIChE J.*, **24**, 237 (1948).
- [87] Kawazoe, K., V.A. Astakhov, T. Hawaii and y. Eguchi; *Kagaku Kōgaku*, **35**, 1006 (1971).
- [88] Kawazoe, K., T. Kawai, Y. Eguchi and K. Itoga; *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 158 (1974).
- [89] Jüntgen, H. And H. Seewald; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **79**, 737 (1975).
- [90] Everett, D. H. and J.C. Powl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- [91] Refer. [44]
- [92] Sams, J. R., G. Constabaris and G.D. Halsey; *J. Phys. Chem.*, **64**, 1689 (1960).
- [93] Stoeckli, F. *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2195 (1974).
- [94] Walker, P. L. *Chemistry and Physics of carbon*. Marcel Dekker, New York. **2**, 349 (1966).
- [95] Frenkel, J. *Kinetic theory of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1946).
- [96] Frankenburg, W. G., V. I. Komarenwsky and E. K. Rideal, Eds. *Advances in catalysis*, **9**, 211 (1952).
- [97] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.*, **17**, 590, 668 (1949).
- [98] Refer. [26]; *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1082 (1952).
- [99] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, *Adv. Chem. Ser.* **102**, 69 (1971).

Capítulo 4. Procedimiento de operación estándar para el QUANTASORB JR

4.1. Fundamentos teóricos

4.1.1. Método dinámico (o continuo) de adsorción

Loebenstein y Deltz [1] en 1951 propusieron una nueva técnica de adsorción que no requiere el uso de vacío, en el cual adsorbieron Nitrógeno de una mezcla de Nitrógeno y Helio y la cantidad adsorbida fue determinada por el decremento de la presión a volumen constante, sus resultados concuerdan con las mediciones volumétricas de vacío hechas con una gran variedad de muestras, sin embargo; en 1958, Nelson y Eggertsen [2], extendieron la técnica de Loebenstein y Deltz mediante el flujo continuo de una mezcla de Helio y Nitrógeno a través de una muestra y usaron un detector de conductividad térmica para sensar el cambio de la composición del gas durante el proceso de adsorción y desorción cuando la celda que contiene la muestra fue sumergida y removida de un “baño frío” respectivamente, ya que la adsorción se lleva a cabo manteniendo fija la presión y variando la temperatura, el método de adsorción que usaremos en este trabajo es de este tipo.

4.1.2. Presión de vapor saturado (p_0) para nitrógeno

Dentro de la relación p/p_0 el termino p_0 es la presión de vapor saturado en equilibrio exhibida por el nitrógeno puro contenido en la celda cuando esta se sumerge en nitrógeno líquido refrigerante, la temperatura del nitrógeno líquido, usualmente contenido en un vaso Dewar (baño frío) esta siempre a un punto de ebullición diferente del normal, debido principalmente a las impurezas disueltas de la atmósfera y a los cambios de la presión ambiental, las impurezas disueltas generalmente incrementan la temperatura del baño frío lo suficiente para causar el incremento de la presión de vapor del nitrógeno líquido puro dentro de la celda de 10 – 20 mmHg por encima de la presión ambiental, por lo tanto la presión de vapor saturado corregida estará dada por la suma de la presión ambiental y 15 mmHg (la mitad del rango de aumento) o sea:

$$P_{N_2}^{Sat} = p_0 = P_{atm} + 15 \text{ mmHg} \quad (4.1)$$

Cuando se lleva a cabo la medición de áreas superficiales, el efecto de usar una presión de vapor saturada incorrecta es reducida por la naturaleza de la curva BET ya que la ordenada y la abscisa se desvían en la misma dirección provocando que la pendiente permanezca casi sin cambio, para valores de C cercanos a 100 una pendiente de 1000 y una intersección de 10, un error de 15 mmHg en un total de 760 mmHg (casi 2 %) producirá menos del 1 % de error en el área superficial [3].

Cuando el tamaño de poro es analizado encima del rango usual BET de p/p_0 , el error asociado con las mediciones de p_0 es insignificante cuando se comparan a muchas otras suposiciones hechas.

4.1.3. Características del gas acarreador

El método dinámico de adsorción requiere que el adsorbato sea mezclado con un gas acarreador inerte (usualmente helio), para garantizar la efectividad del gas acarreador este debe satisfacer dos requerimientos:

- 1.- No debe ser adsorbido a la temperatura del "baño frío".
- 2.- Debe poseer una conductividad térmica suficientemente diferente que la del adsorbato de manera que pequeños cambios en la concentración puedan ser detectados.

Como en este trabajo se utilizó He (no se usa casi H_2 por los riesgos implicados en su manejo) discutiremos la posible influencia del He en la adsorción.

Las principales fuerzas de licuefacción y adsorción son las mismas en origen y magnitud, los gases encima de su temperatura crítica, t_{cr} , no pueden ser licuados porque su energía térmica es insuficiente para superar su potencial intermolecular, aunque el potencial de adsorción de un gas puede ser más grande que su potencial intermolecular, el He no es adsorbido a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K, temperatura del baño frío) porque esta temperatura esta a más de 14 veces la temperatura crítica del Helio (5.3 K) y por esto la condensación de He es imposible a 77 K. El nitrógeno si es adsorbido a 77 K ya que su $t_{cr} = 126$ K.

4.2. Descripción general

El equipo disponible para realizar las mediciones consiste básicamente del QUANTASORE Jr que es un aparato medidor de área superficial (Fig. 4.1) y que tiene una particularidad importante, que consiste en dos métodos que pueden ser usados para establecer las concentraciones de adsorbato (p/p_0).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

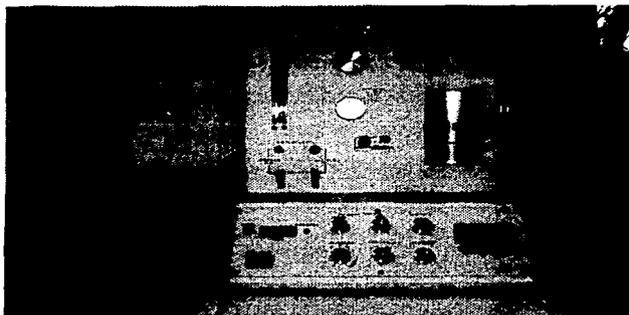


Fig. 4.1. QUANTASORE Jr.

El primero de ellos es usar tanques que tengan las mezclas de nitrógeno y helio hechas a concentraciones generalmente en el rango de aplicación de la ecuación BET (es decir; tanques con mezclas de N_2-H_2 entre 0.05 y 0.35 de fracción mol de nitrógeno) estos tanques estarán conectados por lo general con tubería de cobre en los puertos que se localizan en el costado lateral derecho del QUANTASORE Jr, que son los rotulados como 1, 2, 3 y 4, la selección de las mezclas gaseosas contenidas en los tanques se realizará por medio de la válvula que se localiza arriba y que esta rotulada como GAS SELECTOR VALVE que es una válvula que puede girar 360° y que cuyo pico señalará el número de puerto de mezcla gaseosa que este siendo utilizada en ese momento, otra parte importante son las entradas rotuladas como COLD TRAP que sirven para montar una trampa fría para el flujo de mezcla gaseosa proveniente de los cilindros a fin de condensar a los posibles contaminantes que puedan influir en los resultados de las mediciones realizadas y consiste básicamente de un portacelda, celda y vaso dewar, la celda vacía se une al

portacelda por medio de las tuercas, adaptadores y empaques del portacelda para tener un buen sellado de la celda, el vaso dewar es llenado con N_2 líquido y colocado en la pinza localizada en la barra de sujeción, a continuación se sube el vaso dewar para mantener a la celda sumergida en el N_2 . La entrada de conexión rotulada como "A" sirve para administrar adsorbato puro (generalmente N_2) para llevar a cabo operaciones de calibración y desgasificación, mientras que el interruptor que se localiza a un lado de la entrada de conexión "A" rotulado como POWER sirve para encender el QUANTASORB Jr.

La desventaja de tener que realizar las concentraciones de adsorbato o de presiones relativas de esta forma, es que se necesitan muchos tanques de mezclas gaseosas, por consecuencia más gastos y espacio suficiente, además de que solo se lograría trabajar en el rango BET de presiones relativas [0.05–0.35] a menos de que se dispongan de más tanques con mezclas gaseosas que proporcionen las presiones relativas (p/p_0) por encima del rango BET [0.35– ≈ 1], cosa que no es muy viable. Todo lo anterior se lleva a cabo siempre y cuando no se disponga de un equipo adicional denominado LINEAR MASS FLOW CONTROLLER. (Fig. 4.2).

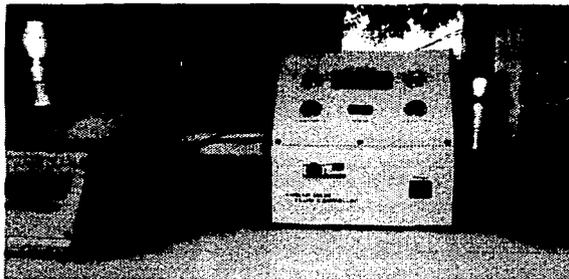


Fig. 4.2 LINEAR MASS FLOW CONTROLLER

El segundo método para establecer las distintas p/p_0 , es cuando si se dispone del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER, que como su nombre lo indica es un dispositivo mezclador de gases, este método a diferencia del primero no necesita los mínimo cuatro tanques de mezcla ya hechas, puesto que con un

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

tanque de N_2 y otro de He es más que suficiente, ya que el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER se encarga de hacer las mezclas gaseosas a las concentraciones de p/p_0 deseadas. Para los objetivos de este trabajo es necesario construir las curvas de adsorción y desorción (que implica usar casi todo el rango de p/p_0) ya que la forma del poro es difícil conocerla a menos que un estudio cuidadoso sea hecho con respecto a la forma del loop de histéresis y con la clasificación dada por de Boer [4] tratar de predecir la forma y que también son útiles para la construcción de las curvas de distribución de tamaño de poro, por estas razones la necesidad de construir ambas isotermas de adsorción y desorción es evidente.



Fig. 4.3. Localización de la trampa fría en el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER.

Como se dispone del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER las concentraciones de mezcla gaseosa se realizarán usando el segundo método, para este caso las conexiones rotuladas como IN NITROGEN e IN HELIUM localizadas en la parte lateral izquierda del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER estarán unidas a las válvulas de los cilindros de nitrógeno y helio puros respectivamente y su entrada al equipo se efectuara abriendo las válvulas de aguja situadas en la parte superior de cada una de las conexiones de entrada antes mencionadas, también cuenta con una conexión rotulada como MIXED GASOUT que es la salida de mezcla gaseosa p/p_0 efectuada por el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER y estará unida por medio de tubería al puerto de conexión # 1 del QUANTASORB Jr, cerciorándonos que la válvula GAS SELECTOR VALVE marque siempre 1,

porque las entradas 2, 3 y 4 no se ocuparan ya, la otra conexión de salida localizada debajo de MIXED GASOUT (que no tiene nada rotulado) será la salida de adsorbato puro y se mirará al puerto de conexión "A" del QUANTASORB JR. Por otra parte, del lado lateral derecho del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER esta localizada también una trampa fría (Fig. 4.3) que cuando se dispone del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER es la trampa que estará funcionando, mientras que la del QUANTASORB JR ya no es necesaria.

El LINEAR MASS FLOW CONTROLLER tiene la flexibilidad de usar He o H₂ como gas acarreador, al igual que la posibilidad de usar como adsorbatos Kr, Ar, CO₂, CO, N₂, CH₄, SO₂ y C₂H₄ que se pueden seleccionar por medio de las perillas localizadas en la parte superior frontal del equipo, otras combinaciones típicas de gas acarreador/adsorbato que pueden ser usadas son: He/Co, He/CO₂, He/SO₂, H₂/N₂ y He/CH₄, como en las mediciones efectuadas de este trabajo se usaron He y N₂ las flechitas de las perillas deberán marcar siempre estos sitios, en medio de estas perillas esta localizada una pantalla o display que muestra los flujos volumétricos tanto del gas acarreador como de adsorbato, seleccionando estas lecturas con el interruptor de abajo rotulado como READ OUT el número romano I para gas acarreador y/o II para gas adsorbato. Las perillas localizadas a los lados de este interruptor rotuladas como FLOW CONTROL I y FLOW CONTROL II sirven para ajustar los valores numéricos de los flujos volumétricos tanto de gas acarreador y del adsorbato respectivamente que aparecerán en el display, el interruptor localizado hasta abajo rotulado como POWER sirve para encender el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER. Los cálculos para conocer los flujos volumétricos necesarios de gas acarreador y adsorbato para obtener una p/p_0 deseada serán explicados más adelante.

Volviendo nuevamente al QUANTASORB JR en su parte frontal se identifica una serie de válvulas rotuladas como GAS FLOW CONTROLS que esta dividida a la vez por dos pares de válvulas rotuladas como ADSORBATE GAS y CALIBRATION GAS, las válvulas de abajo son válvulas de tambor y se caracterizan por un cerrado rápido ya que basta con levantarlas para permitir el paso del flujo gaseoso y bajarlas para impedirlo mientras que las válvulas de arriba son válvulas de aguja y a diferencia de las de tambor permiten un ajuste de flujo gaseoso más preciso, ya que cuentan con una escala impresa que aparece conforme giramos la válvula en el sentido de las manecillas del reloj, para el caso de las válvulas de ADSORBATE GAS

sirven para bloquear al flujo de mezcla gaseosa que servirá para llevar a cabo las mediciones y cuya lectura de ajuste se observara en el rotámetro rotulado como ADSORBATE FLOW RATE que se encuentra inmediatamente arriba de esta serie de válvulas, mientras que las válvulas de CALIBRATION GAS sirven para permitir (e impedir) el flujo de adsorbato puro necesario para efectuar las operaciones de calibración en los tapones rotulados como CALIBRATION que se localizan al lado superior derecho del rotámetro y cuya finalidad es inyectar un volumen conocido de nitrógeno (adsorbato puro) dentro de la corriente de flujo para simular una señal de desorción (que estará representada por la curva generada en el monitor) y que será muy similar en cuanto a la forma de la señal de desorción, esto se logra mediante el uso de las jeringas de calibración para obtener una muestra de gas de calibración, insertando la aguja de la jeringa en la entrada rotulada como OUT cuyo volumen de gas (V_{cal}) estará establecido por la posición del embolo de la jeringa a la escala impresa, después se procede a inyectar este volumen dentro de la entrada de calibración rotulada como IN, con esto la señal de calibración comienza a aparecer segundos después en el monitor de la computadora, una vez establecidas estas curvas las lecturas proporcionadas en el integrador digital A_{des} y A_{cal} para las señales de desorción y calibración respectivamente nos permiten calcular el volumen de adsorbato desorbido cuando se baja el vaso dewar y la celda se calienta a temperatura ambiente, por medio de la ecuación:

$$V_{des} = V_{cal} \left(\frac{A_{des}}{A_{cal}} \right) \quad (4.2)$$

En donde:

V_{des} = Es el volumen de adsorbato desorbido por la muestra.

V_{cal} = Es el volumen de calibración (volumen de gas inyectado).

A_{des} = Lectura del integrador (valor de "Desorption integral" en el software ver Fig. 4.8.) para el área bajo la señal de desorción.

A_{cal} = Lectura del integrador (valor de "Calibration integral" en el software, ver Fig. 4.8.) para el área bajo la señal de calibración.

Describiendo otra parte, es fácil identificar una perilla grande que puede seleccionar solo dos opciones y que son SHORT PATH y LONG PATH, generalmente la selección de SHORT PATH es la más común, y se utiliza la posición LONG PATH para muestras que presentan áreas superficiales muy

grandes, ya que la selección de esta posición permite desorber volúmenes de hasta 100 cm³, al recorrer la mezcla gaseosa un camino o trayectoria mayor dentro del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER ayuda a la reducción de la velocidad a la cual se desorbe el material para facilitar a los sensores de conductividad térmica una mejor cuantificación de la velocidad de flujo producida por la desorción.

Como se había señalado anteriormente el QUANTASORE JR determina el área superficial de una muestra adsorbiendo a un componente (adsorbato) contenido en una mezcla gaseosa (el otro componente es el gas inerte acarreador), este proceso de adsorción y desorción es monitoreado por el QUANTASORE JR midiendo el cambio en la conductividad térmica, es decir; el cambio de composición de la mezcla gaseosa durante las operaciones de adsorción y desorción por medio de dos detectores, como estos detectores son muy sensibles debe existir siempre un flujo gaseoso que pase a través de ellos al encender el QUANTASORE JR, por lo que la otra perilla grande localizada al lado de la serie de válvulas de GAS FLOW CONTROLS, sirve para asegurar que exista siempre un flujo gaseoso y consta de dos opciones que son SAMPLE CELL BY-PASS y otra opción que no tiene rotulado nada, la opción SAMPLE CELL BY-PASS sirve para desviar el flujo gaseoso dentro del QUANTASORE JR a los detectores cuando retiramos el portacelda/celda de la estación de medición, mientras que la otra opción que no dice nada se utiliza cuando se están efectuando mediciones con el portacelda/celda colocado en la estación de medición con lo que la mezcla gaseosa no necesita ser desviada porque esta pasando a través de la celda y garantiza de esta manera el flujo de gas por los detectores.

La estación de medición son las salidas que aparecen rotuladas como OUT SAMPLE IN y que al igual que las trampas frías constan de un vaso dewar, portacelda, celda y las pinzas para sostener el vaso dewar a la barra de sujeción, si N₂ va a ser usado como adsorbato el vaso dewar tendrá la función del "baño frío" y utilizará para tal fin N₂ líquido, puesto que para producir la adsorción de la muestra contenida en la celda es necesario disminuir la temperatura de la misma.

A continuación describiremos la parte inferior del QUANTASORE JR, la cual esta formada esencialmente por una serie de perillas o potenciómetros, además de las pantallas digitales, cada una de estas partes las comentaremos en seguida:

Potenciómetros o perillas rotulados como BRIDGE ZERO.

Estas perillas o potenciómetros son dos y están rotuladas a la vez como COARSE y FINE :

Potenciómetro de COARSE zero, sirve para ajustar a cero el puente de filamento, es decir; colocar una línea de base con valor de cero en el display medidor de señales, cuando este muestre un valor numérico alejado del cero.

Potenciómetro de FINE zero, sirve también para ajustar a cero, pero para valores en el display medidor de señales próximos a cero.

Estas perillas en conjunto, ajustan la línea de base a cero durante el transcurso de una determinación, aunque también puede usarse la perilla de ZERO ADJUST, pero es recomendable hacerlo mejor con los de BRIDGE ZERO.

Perilla THRESHOLD, sirve para ajustar el sistema (es un indicativo del equipo para identificar en que parte inicial empezara a integrar la curva - señales- tanto de desorción como de calibración) para que el foquito verde rotulado como THRESHOLD que esta a un lado del display integrador digital (COUNT) deje de estar prendido (si es que esta mal ajustado) cuando la línea de base del display medidor de señal esta entre los valores de 1.0 y 0.5 y la línea de base vaya en orden descendente.

El display integrador digital es una pantalla que muestra los valores de A_{cal} y A_{des} cuando se este llevando a cabo la operación de integración para la señal de calibración y señal de desorción respectivamente.

Perilla ATTENUATION, como su nombre lo dice sirve para atenuar (los sensores "sientan" más o menos) las señales, con valores rotulados en la periferia de la perilla que van desde la unidad hasta 512 en un orden de duplicación de las opciones (es decir; 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 y 512), una posición del atenuador de 1, 2 y 4 sirve para cuando una sensibilidad extrema sea requerida, pero para realizar las mediciones un valor de 32 es generalmente conveniente ya que dependiendo el valor de atenuación determinara la altura de la señal de forma Gaussiana de desorción que aparecera en el graficador de las señales (Fig. 4.8).

Existe una última opción de selección de esta perilla que es ∞ y se usa cuando se quiere ajustar la línea de base en el display medidor de señales a cero.

usando simultáneamente la perilla rotulado como ZERO ADJUST, esto se hace antes de efectuar mediciones como por ejemplo al empezar a trabajar con el equipo o al terminar una medición y empezar a realizar otra.

CURRENT (I_B), sirve para controlar la corriente a 150 ma (mili amperes) que es la corriente a la cual esta diseñado el equipo y que normalmente deberá pasar a través de los dos puentes de filamento de Wheatstone.

Botón RESET, es un botón localizado al lado izquierdo del display integrador digital y sirve para la marcación de un valor de cero inmediato del display integrador digital.

Perilla ZERO ADJUST, sirve para colocar la línea de base a un valor de cero con una posición de la perilla de ATTENUATION de ∞ al comienzo de una medición, aunque un valor de + 1.0 a -1.0 es adecuado.

La serie de botones localizados abajo del display medidor de señales son cuatro y cuyas funciones son:

Botón TEM, sirve para ver la temperatura a la cual se esta desgasificando la muestra, al apretar este botón aparece en el display la temperatura en °C y que casi es la misma que la fijada en el TEMP SET °C.

Botón DES, nos permite visualizar en el display la línea de base (valores de voltaje positivos) generadas por la operación de desorción.

Botón ADS, sirve para visualizar en el display la línea de base (valores de voltaje negativos) debidas a la operación de adsorción.

Botón I_B , es un botón que al oprimirlo muestra en el display el valor de la corriente en miliamperes (ma) ajustada con la perilla de CURRENT (I_B).

4.3. Procedimiento para desgasificar

Debido a que todas las sustancias sólidas adsorben contaminantes de la atmósfera, es necesario darles un tratamiento de desgasificación con el fin de eliminar a estos contaminantes gaseosos o humedad adsorbida, para esto se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

* Materiales y equipo utilizado:

- Embudo para añadir la muestra a la celda (accesorio del QUANTASORB JR).
- Alcohol.
- Agua.
- Jabón.
- Piseta.
- Guantes de uso para cirujano.
- Balanza.
- QUANTASORB JR.



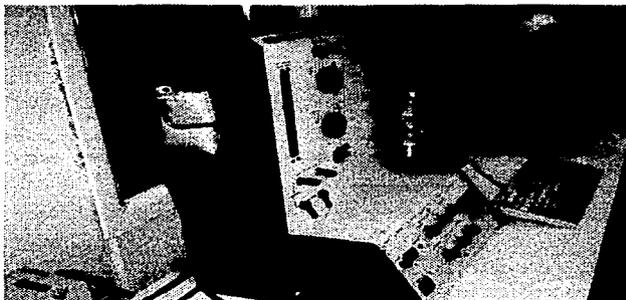
Fig. 4.4. Sistema portacelda/celda, en donde se observa el orden de colocación (de izquierda a derecha) del empaque, adaptador y tuerca.

- 1.- Lavar perfectamente con agua y jabón las celdas, y el portacelda (con adaptadores, tuercas y empaques) la piseta se usara para un mejor lavado de la parte interna de las celdas.
- 2.- Dar un "baño" con alcohol a la celda para acelerar la evaporación de los restos de agua, esperar a que la evaporación o el secado ocurra.
- 3.- **IMPORTANTE** : a partir de este punto manipular la celda limpia y el portacelda (con adaptadores, tuercas y empaques) usando los guantes para evitar ensuciarla y registrar un peso de la muestra contenida erróneo.
- 4.- Pesar el portacelda con empaques, adaptadores y tuercas, junto con la celda vacía (Fig. 4.4) y registrar su masa.
- 5.- Adicionar con el embudo la muestra a la celda, procurando que solo ocupe aproximadamente el 70 % de la capacidad de la celda para que permita un flujo libre y adecuado de la mezcla gaseosa, ya que si se llena el bulbo de la

celda no existirá libertad de flujo acarreador/adsorbato y la posibilidad de que se dañen los detectores es muy grande.

6.- Ya que se adicionó la cantidad adecuada o deseada de muestra dar vuelta a las tuercas (cerciorándonos de la adecuada posición de los adaptadores y empaques tal y como se ilustra en la Fig. 4.4) para un buen sellado de la celda al portacelda y evitar así fugas y contaminación. El portacelda esta provisto por válvulas cerradas que al momento de quitarse del equipo se "cierran" para evitar que entre aire a la celda y se contamine de nuevo y al momento de colocarse al equipo se "abran" para permitir el flujo de mezcla gaseosa acarreador/adsorbato (para las mediciones y trampas) o de N_2 puro (para desgasificar).

7.- Colocar el portacelda/celda en la mantilla de calentamiento, sujetar con la abrazadera de la mantilla para evitar que el portacelda/celda se salga de la mantilla de calentamiento a continuación ir a la estación de desgasificación que se localiza del lado lateral izquierdo del QUANTASORE Jr. (Fig. 4.5) colocar el portacelda/celda en la entrada rotulada como OUTGAS haciendo presión hacia adentro y escuchar un leve "tronido" con esto se asegura una buena conexión al equipo, conectar a continuación el enchufe de la mantilla de calentamiento en la entrada rotulada como MANTLE y la otra extensión en la entrada adjunta rotulada como T/C.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.5. Estación de desgasificación del QUANTASORE Jr. En donde se puede ver el portacelda/celda en la entrada OUTGAS y la mantilla de calentamiento sujetada con la abrazadera para empezar a desgasificar la muestra contenida en la celda.

8.- Después ajustar una temperatura para desgasificar que se programa en un control de temperatura que se encuentra en la parte frontal del QUANTASORB Jr (esquina inferior izquierda) rotulado como TEMP SET °C.

9.- Proceder a desgasificar a un tiempo y temperatura que será función del material contenido en la celda, para el caso de nuestras muestras se sometieron @ 350 °C por 12 Hrs.

10.- Una vez pasado el tiempo adecuado de desgasificación colocar el control de temperatura marcando cero, esperar a que se enfríe la celda y después quitarla de la estación de desgasificación, jalando hacia fuera el portacelda hasta escuchar nuevamente un leve tronido y pesar de nuevo el sistema portacelda/celda, registrar esta masa.

11.- Restar la masa obtenida en el paso 4 a esta última, el resultado será la masa real de muestra contenida en la celda.

12.- Una vez realizado todo lo anterior estamos listos para empezar a realizar mediciones.

PRECAUCIÓN : La mantilla de calentamiento no deberá ser sometida a un calentamiento por encima de 300 °C, para temperaturas por encima de 300 °C (hasta 400 °C), tanto las celdas como las mantillas de calentamiento de cuarzo son recomendadas.

4.4. Ajuste de la p/p_0 en el "LINEAR MASS FLOW CONTROLLER"

Para llevar a cabo las mezclas gaseosas de adsorbato/acarreador y tener las distintas p/p_0 se usa el siguiente algoritmo (siempre y cuando estemos a 1 atm y 20 °C):

1.- Establecer la presión relativa p/p_0 deseada.

2.- Necesitamos conocer la presión atmosférica (P_{atm}) del lugar donde efectuaremos las mediciones.

3.- Una vez conocido lo anterior se tiene de la ecuación (4.1) que:

$$P_{N_2}^{Sat} = P_{atm} + 15 \text{ mmHg} \quad (4.1)$$

4.- Para la presión parcial del N_2 esta dada por:

$$\hat{P}_{N_2} = (P / P_0) (P_{N_2}^{Sat}) \quad (4.3)$$

5.- De la suma:

$$\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{He} = \dot{V} = 20 \text{ cm}^3/\text{min} \quad (4.4)$$

(20 cm^3/min de mezcla gaseosa @ 1 atm y 20 °C).

6.- Para el flujo volumétrico de N_2 :

$$\dot{V}_{N_2} = \frac{(\hat{P}_{N_2}) (\dot{V})}{P_{atm}} \quad (4.5)$$

7.- Y para el flujo volumétrico del helio, con la ayuda de la ecuación del paso 5:

$$\dot{V}_{He} = \dot{V} - \dot{V}_{N_2} = 20 - \dot{V}_{N_2} \quad (4.6)$$

8.- Conocidos estos flujos de Nitrógeno y de Helio la presión parcial del nitrógeno (verificando) es:

$$\hat{P}_{N_2} = \left(\frac{\dot{V}_{N_2}}{\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{He}} \right) (P_{atm}) \quad (4.7)$$

Mientras que:

$$P / P_0 = \frac{\hat{P}_{N_2}}{P_{N_2}^{Sat}} \quad (\text{que debe ser la establecida en el paso 1}). \quad (4.8)$$

Con estos cálculos, los resultados obtenidos para el \dot{V}_{N_2} y el \dot{V}_{He} del paso 6 y 7 respectivamente serán los valores numéricos que deberá marcar el display del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER, ajustándolo con las perillas de

TESIS CON
 FOLIA DE ORIGEN

FLOW CONTROL I y FLOW CONTROL II para tener el valor de p/p_0 del paso 1, cabe aclarar que como la presión ambiental del laboratorio no es de 760 mmHg, sino aproximadamente de 585 mmHg, el algoritmo anterior debe ser modificado debido al cambio de presión, específicamente sufrirá el cambio la ecuación (4.4).

Para esto la velocidad adecuada de flujo de mezcla gaseosa N_2 -He es de 20 cm^3/min de mezcla gaseosa @ 1 atm y 20 °C con una lectura de rotámetro de 70, y para hacer la corrección por presión hacemos pasar solo He en el sistema (QUANTASORB Jr + LINEAR MASS FLOW CONTROLLER) de menos a más hasta que el flujo alcance un valor de 70 en el rotámetro, y el valor del flujo que aparece en el display del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER corresponderá al flujo corregido necesario para tener un valor de 70 a una presión atmosférica diferente. En nuestro caso el valor del flujo es de 10.97 cm^3/min , con esto la ecuación (4.4) queda entonces como:

$$\dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{He} = \dot{V} = 10.97 \text{ cm}^3/\text{min} \quad (4.9)$$

Por lo que esta es la ecuación con la que se realizaran los cálculos.

4.5. Descripción del software del QUANTASORB Jr

La descripción y uso del software del QUANTASORB Jr se realizara de una manera general con lo que solo nos limitaremos a mencionar sus partes más importantes y necesarias que consisten en saber "alimentar" la información tanto de especificaciones iniciales (peso de la muestra, temperatura ambiental, presión ambiental, tipo de adsorbato etc) y de recibir la información de salida (área de superficie total, área de superficie específica, A_{dex} , A_{eul} etc). Aunque aclarando que con ayuda de esta guía resumida de uso del software, las descripciones detalladas de las opciones faltantes puede entenderse fácilmente conforme el operador del equipo este familiarizado con el.

Si se ha encontrado el archivo QUANT2PC deberá aparecer en el monitor de la computadora el menú de los datos de entrada (DATA ENTRY MENU) que aparece en la Fig. 4.6, las características de este menú que pueden identificarse son:

[G] ID. : Apretando la letra "G" del teclado de la computadora se sombrea esta parte y sirve para poner un nombre que identifique a la muestra que va a

ser analizada, una vez que se ha teclado este nombre apretar la tecla "enter" para aceptarlo y aparecerá ahora escrito en el espacio que se había sombreado.

Análogamente, todas las opciones encerradas en [] nos indicara la tecla que deberá ser oprimida para teclear información o tener acceso a otros menús del software.

[H] Weight : Permite introducir el valor de la masa de la muestra contenida en la celda (la obtenida en el paso 11 de la sección del procedimiento para desgasificar), apretar la tecla "enter" para aceptarlo y aparezca el valor teclado escrito.

[I] Operator : Sirve para escribir el nombre de la persona que va a realizar la determinación, apretar la tecla "enter" para aceptarlo y aparezca en el espacio sombreado.

[D] Amb. Pres. : Sirve para teclear la presión atmosférica del lugar donde estamos realizando la medición, de entrada el software da un valor de 760 mmHg.

[E] Temp. : Sirve para teclear la temperatura atmosférica del lugar donde estamos realizando la medición, de entrada el software da un valor de 20 °C.

8/27/102
17:59

[A] Strip chart		[F3] Plot	[F6] File
[B] Ctr Variables		[F4] Report	[F7] Defaults
[C] Edit data		[F5] Header	[F8] Gas Table
[D] Amb. Pres. 760.00			[F10] Data Entry
[E] Temp. 20			
[F] Adsorbate Nitrogen			

[G] ID.	[H] Weight	1	[I] Operator
---------	------------	---	--------------

1	0.	0	0	0.	N
2	0.	0	0	0.	N
3	0.	0	0	0.	N
4	0.	0	0	0.	N
5	0.	0	0	0.	N
6	0.	0	0	0.	N
7	0.	0	0	0.	N
8	0.	0	0	0.	N
9	0.	0	0	0.	N
0	0.	0	0	0.	N

[J] Outgas None	[K] Desc. None
[X] Exit Program	

Copyright (C) 1989 Quantachrome Corp. VERSION 1.1

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.6. Menú de los datos de entrada para el software del QUANTASORB Jr.

[F] Adsorbate : Nos permite teclear el nombre del adsorbato que va a ser utilizado y de entrada el software nos marca Nitrogen.

[C] Edit data : Esta opción la ocupamos para poder escribir en cada uno de los renglones desde el punto 1 hasta 0 (columna Pnt#) incluyendo también a las demás columnas con ayuda de las flechas de navegación, las columnas faltantes que se pueden identificar se utilizan para:

Cal vol : Muestra el volumen de calibración V_{cal} (volumen inyectado con la jeringa) para cada uno de los puntos que se vayan obteniendo.

Desorption : Esta columna nos muestra el valor de A_{dex} una vez que el integrador digital ha determinado el valor para cada p/p_0 .

Calibration : Esta columna nos muestra el valor de A_{cal} una vez que el integrador digital ha determinado el valor para cada p/p_0 .

Ads/conc : Esta columna sirve para teclear la p/p_0 especifica para cada corrida o renglón.

Calc. Y/N : Esta columna sirve para aceptar el cálculo de la operación de desorción y calibración para ese valor de p/p_0 , seleccionando Y (yes) para aceptarlo o N (no) para rechazarlo.

[B] Clr Variables : Nos sirve para borrar toda la información contenida en el DATA ENTRY MENU incluyendo las columnas y dejarlo en blanco para empezar nuevas determinaciones.

[F3] Plot : Sirve para mostrar la curva BET, una vez que se han obtenido como mínimo dos puntos, que son suficientes para construirla.

[F5] Header : Al escoger esta opción aparece en el monitor la Fig. 4.7, para su llenado también se tecldea la letra que aparece entre [] así, tendremos acceso para teclear la información que ahí se señala.

[F6] File : Al escogerlo, nos sirve para guardar en el disco duro de la computadora los resultados de las corridas que se hayan realizado.

[A] Strip Chart : Cuando seleccionamos esta opción aparece en el monitor de la computadora el graficador que se muestra en la Fig. 4.8, y es en donde aparecen las señales de desorción y calibración de forma Gaussiana generadas por el QUANTASORB Jr.

En la parte superior de este graficador aparecen las leyendas Desorption integral y Calibration integral que nos mostraran los valores de A_{des} y A_{cal} respectivamente una vez realizada una corrida para un valor de p / p_0 .

También aparece Cal vol = Nos muestra el volumen de gas adsorbato inyectado con la jeringa en la entrada de calibración IN, para teclear el valor hay que oprimir la tecla C (Calibrate) con esto Cal vol =, comenzara a parpadear.

Corrected vol = Una vez terminada la medición muestra el valor del volumen (cm^3) corregido que comparó el software con el volumen de gas adsorbato desorbido por la muestra y el volumen de adsorbato que se utilizó para la calibración.

Al apretar la tecla D (Desorb) aparecerá parpadeando arriba de "Relative time" la leyenda "Desorption mode" que nos permite informarle al software que esta activado el modo de desorción y empiece a construir la señal, ya que hemos bajado el vaso dewar y el gas adsorbato adsorbido por la muestra se esta desorbiendo a temperatura ambiente.

4.6. Procedimiento para efectuar mediciones en el QUANTASORB Jr

Teniendo una descripción general de estos equipos, podemos establecer el siguiente procedimiento para empezar a realizar nuestras mediciones:

- 1.- Verificar que exista gas de N_2 y He en los cilindros.
- 2.- Levantar (para abrir) las válvulas de tambor de IN NITROGEN e IN HELIUM del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER para que puedan pasar los gases al equipo.
- 3.- Poner la trampa fría del LINEAR MASS FLOW CONTROLLER tal y como se describió en la sección de la descripción general.
- 4.- Encender el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER.

5.- Ajustar la p/p_0 deseada en el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.4.

6.- Levantar (para abrir) las válvulas de tambor de ADSORBATE GAS y CALIBRATION GAS del QUANTASORB JR.

7.- **PRECAUCIÓN:** Verificar que la perilla grande marque SAMPLE CELL BY-PASS en caso que no este instalado el portacelda/celda en la estación de medición (OUT SAMPLE IN), puesto que si esto no se realiza se dañaran los detectores de conductividad térmica y ocasionaran que el equipo se descomponga, en caso de tener un portacelda/celda en la estación de medición puede seleccionarse la otra opción de la perilla.

8.- Encender el QUANTASORB JR.

9.- Dejar estabilizar los equipos ½ hr para que lleguen a un equilibrio térmico, pasado este tiempo el equipo esta listo para empezar a realizar mediciones.

10.- Si el foquito de THRESHOLD esta encendido verificar las posiciones de la perilla THRESHOLD y ajustar el sistema hasta que deje de estar encendido, si el foquito verde esta apagado no ajustar nada.

También verificar la corriente de los puentes de filamento, que como habíamos dicho debe estar en un valor de 150 ma, en caso de que no lo este, ajustar con la perilla CURRENT (I_H) hasta leer este valor en el display medidor de señales al oprimir el botón I_H .

11.- Encender la computadora para hacer uso del software, cuyo nombre de archivo es QUANT2PC.

12.- Efectuar el procedimiento para desgasificar señalado en la sección 4.3.

13.- Una vez terminada la operación de desgasificación, en la que se ha determinado principalmente la masa real de la muestra, colocar ahora el portacelda/celda en la estación de medición (OUT SAMPLE IN) de la misma forma en que se coloco en la estación de desgasificación (OUTGAS).

14.- Cambiar de posición la perilla que tenía seleccionada la opción SAMPLE CELL BY-PASS, para permitir que el flujo de mezcla gaseosa no se desvíe dentro del equipo y empiece a pasar a través de la celda.

15.- Poner la perilla de ATTENUATION en la posición ∞ y con la perilla ZERO ADJUST colocar la línea de base a un valor de cero, aunque los valores pueden oscilar entre +1.0 y -1.0.

16.- Como paso opcional, pueden usarse las perillas de BRIDGE ZERO para ajustar la línea de base a cero, pero como habíamos comentado en párrafos anteriores es mejor hacerlo como lo describimos en el paso anterior.

17.- Una vez que se ha logrado tener una línea de base de cero o entre +1.0 y -1.0 el equipo esta listo para empezar a hacer mediciones.

18.- Teclar la información señalada en el HEADER MENU después pasar al menú DATA ENTRY MENU aquí las columnas que si pueden llenarse de entrada son las de Cal vol para teclar el valor del volumen inyectado (en cm^3), la de Ads/conc para teclar el valor de p/p_0 y la de Calc. Y/N para aceptar el cálculo para este valor de p/p_0 .

19.- Subir el vaso Dewar (Fig. 4.9) para provocar el fenómeno de adsorción, podemos observar en el display medidor de señal los valores de voltaje negativos siempre y cuando este apretado el botón ADS, aunque es conveniente tener siempre apretado el botón DES con el cual los valores del voltaje mostrados serán positivos, esto es preferible ya que es la señal que utiliza el software del QUANTASORB Jr para el cálculo del área superficial.

TIENE CON
FALLA DE ORIGEN

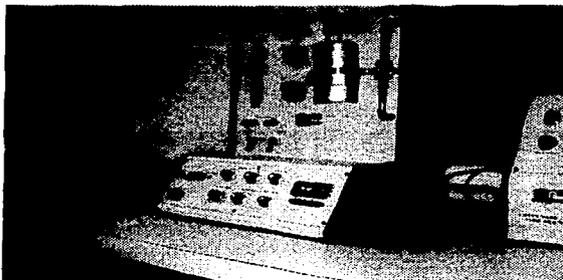


Fig. 4.9. Determinación del área superficial, en donde se esta llevando a cabo la adsorción por disminución de la temperatura (provocada por el baño frio) de la muestra contenida en la celda.

20.- Esperar a que la línea de base llegue nuevamente al valor de cero si se tarda para hacerlo o esta cercano al valor se usaran entonces las perillas de COARSE y FINE del BRIDGE ZERO para ajustar la línea de base.

A continuación describiremos dos casos anormales en esta etapa de las determinaciones.

21.- Si ha llegado a cero y vuelve a “subir” o “bajar” la línea de base dependiendo que botón este apretado, si el de ADS y DES nos dará un indicativo de si la muestra esta bien desgasificada o no (esto debido a que el detector 2 sensa algo que sale de la muestra una vez terminado el fenómeno de adsorción), en tal caso esperar a que llegue nuevamente a cero, si no llega a un valor de cero o tarda mucho usar nuevamente las perillas de COARSE y FINE del BRIDGE ZERO

22.- También en esta etapa de la determinación, no es normal que en el display integrador (COUNT) aparezcan valores numéricos, si se da el caso; ignorar estos valores y resetear el display con el botón RESET.

23.- Una vez que se ha llegado a la línea de base a un valor de cero (que querrá decir que los detectores de conductividad térmica han llegado al equilibrio), pasar en el software al menú del graficador (Fig. 4.8), después bajar el vaso Dewar para provocar el fenómeno inverso (desorción), apretar la tecla D (Desorb) para informarle al software que esta activado el modo de desorción y aparecerá parpadeando “Desorption mode” arriba de “Relative time”.

24.- Esperar unos cuantos segundos y después empezara a mostrar valores numéricos el COUNT lo que nos señalara que esta empezando el proceso de integración de la señal que esta apareciendo en el graficador, una vez terminado el trazado de la señal el valor de la integración (A_{dex}) será el que aparece adelante de la leyenda “Desorption integral”.

25.- Proceder a calibrar la señal de desorción, insertando la aguja de la jeringa de calibración (Fig. 4.10) en la entrada rotulada como OUT para obtener un volumen de adsorbato puro (V_{cal}).

Posteriormente se procede a inyectar este volumen dentro de la entrada de calibración rotulada como IN, apretar la tecla C (de Calibrate) para teclear el volumen de gas adsorbato inyectado, pasados unos cuantos segundos

empezara a mostrar nuevamente valores numéricos el COUNT lo que nos señalara que esta empezando el proceso de integración de la señal de calibración que aparece en el graficador, una vez terminado el trazado de la señal, el valor de la integración (A_{cal}) será el que aparece adelante de la leyenda "Calibration integral".

TRABAJA CON
...SIS CON
FALLA DE ORIGEN



Fig. 4.10. Celda, embudo para adicionar muestra a la celda y la jeringa para efectuar las calibraciones.

26.- Con esto ir al menú Report para ver el resultado del área de superficie total y el área de superficie específica cuando solo se ha determinado una corrida de adsorción a una p/p_0 , cuando se han realizado ya varias experiencias es posible ver información como:

- Pendiente (s).
- Intersección u ordenada al origen (i^*).
- Constante C de BET.
- Coeficiente de correlación.
- Masa de la monocapa.

27.- Para efectuar otras determinaciones a un diferente valor de p/p_0 ajustar otra vez el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER y regresar al paso 15, y si la isoterma de adsorción completa quiere construirse repetir este procedimiento varias veces en el intervalo de p/p_0 de [0.05 – 0.99].

4.7. Procedimiento para construir la isoterma de desorción en el QUANTASORB Jr

La construcción de la isoterma de desorción difiere de la de adsorción por lo que ahora se siguen los siguientes pasos:

- 1.- Colocar el portacelda/celda con muestra de masa conocida en la estación de medición.
- 2.- Ajustar el LINEAR MASS FLOW CONTROLLER a una $p/p_0 = 0.99$.
- 3.- Ajustar la línea de base a un valor de cero.
- 4.- Subir el vaso Dewar para mantener a la muestra sumergida en el baño frío, esperar a que la adsorción ocurra a una $p/p_0 = 0.99$ para garantizar que la superficie del adsorbente este saturada con adsorbato.
- 5.- Sin bajar el vaso Dewar, cambiar la p/p_0 a un valor más bajo, por ejemplo 0.95, con esto el adsorbato que está en exceso tendera a desorberse de la superficie de la muestra que ahora se encuentra en equilibrio con una $p/p_0 = 0.95$.
- 6.- Debido a este adsorbato en exceso el display medidor de señales cuantificara este flujo de gas variando el valor de los voltajes mostrados en el display, una vez que la señal permanece a un valor constante, ajustar a cero la línea de base.
- 7.- Ir al menú del graficador, después bajar el vaso Dewar para provocar la desorción, apretando la tecla D para activar el modo de desorción.
- 8.- Una vez construida la señal de desorción y efectuada su integración calibrar la señal.
- 9.- Efectuado el proceso de calibración en el que la señal de calibración ha sido integrada, ir al menú Report para consultar la información de esta corrida, de esta manera el punto correspondiente a una $p/p_0 = 0.95$ ha sido obtenido.
- 10.- Para obtener más puntos de construcción de la isoterma de desorción, volver al paso 2, siempre partiendo desde una $p/p_0 = 0.99$ e ir bajando los

valores de p/p_0 hasta tener los puntos necesarios para el trazado de la isoterma.

4.8. Determinación del área superficial con el método BET multipunto en el QUANTASORB Jr

Para llevar a cabo las determinaciones de área superficial en el QUANTASORB Jr que realiza la adsorción por el método de flujo continuo o dinámico, existen tres factores que deben ser tomados en cuenta para determinar el área de superficie específica (área por gramo) de una muestra cualquiera, estas son:

- 1.- Consideración de la presión relativa.
- 2.- El peso de la muestra.
- 3.- El peso de adsorbato adsorbido sobre la superficie de la muestra a varias presiones relativas en el rango $0.05 < p/p_0 < 0.35$.

Para esta última consideración, el peso de adsorbato adsorbido es determinado aplicando la ecuación del gas ideal e involucrando las lecturas proporcionadas por el integrador, en los procesos de desorción y calibración por medio de la ecuación:

$$w = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \frac{P_{atm}}{R_{G,J}} \frac{M}{T} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} W_{cal} \quad (4.10)$$

Donde:

- w = Masa de adsorbato adsorbido sobre la muestra.
- V_{cal} = Volumen de calibración (cm^3).
- A_{des} = Valor de la lectura de la integral de desorción.
- A_{cal} = Valor de la lectura de la integral de calibración.
- P_{atm} = Presión atmosférica.
- M = Peso molecular del adsorbato (28 g/gmol para N_2).
- T = Temperatura
- $R_{G,J}$ = Constante universal de los gases.
- W_{cal} = Peso del gas de calibración (g).

El algoritmo de cálculo para el área superficial con el método BET multipunto esta dado en el apéndice A.

4.9. Determinación del área superficial con el método BET punto único en el QUANTASORB Jr

Como habíamos mencionado en el capítulo anterior, para este método una intersección de cero en la ordenada al origen simplifica la ecuación BET y la transforma en:

$$\frac{1}{w(p_0/p - 1)} = \frac{1}{w_m} p/p_0 \quad (3.76)$$

o su ecuación equivalente:

$$w_m = w(1 - p/p_0) \quad (3.77)$$

Con la medición de una cantidad de gas adsorbido a un valor de $p/p_0 = 0.30$, la capacidad de la monocapa puede ser calculada sustituyendo la ecuación (4.10) en (3.77) con lo que se obtiene:

$$w_m = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \frac{P_{atm} M}{R_{G,I} T} (1 - p/p_0) \quad (4.11)$$

Como habíamos visto en la sección 3.8, el área superficial total de la muestra S_t (en m^2) esta dada por la ecuación:

$$S_t = \frac{w_m N A_{cs}}{M} E - 20 \quad (3.8)$$

Sustituyendo la ecuación (4.11) en (3.8) y simplificando obtenemos:

$$S_t = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \frac{P_a N A_{cs}}{R_{G,I} T} (1 - p/p_0) E - 20 \quad (4.12)$$

Usando un valor de $R_{G,I} = 82.1 \frac{mL \cdot atm}{mol \cdot K}$, $P_{atm} = 1 \text{ atm}$, $A_{cs} = 16.2 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$ y $T = 298 \text{ K}$ para N_2 como adsorbato, la ecuación (4.12) se reduce finalmente a:

$$S_t = 3.98 \frac{A_{des}}{A_{cat}} V_{cat} (1 - p/p_0) m^2 \quad (4.13)$$

Para ver el algoritmo de cálculo para el área superficial con el método BET punto único, remitirse al apéndice B.

4.10. Seguridad para el manejo de N₂ [5]

Antes de empezar con los procedimientos en sí, el manejo de nitrógeno requiere el uso de la ropa adecuada. Deben tomarse precauciones especiales para evitar salpicaduras en los ojos, manos y pies principalmente cuando se este manejando, debe siempre usarse ropa protectora para asegurar un alto nivel de seguridad personal. Por lo general la ropa de seguridad incluye visor o gafas, guantes de cuero, botas de cuero, protectores de oídos y un overol, si este último es usado las mangas deben estar desenrolladas y las botamangas no deberán estar metidas entre las botas.

4.11. Referencias

- [1] Loebenstein, W.V. and Deitz, V.R. J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 51 (1951).
- [2] Nelson, F.M. and Eggertsen, F.T. Anal. Chem., **30**, 1387 (1958).
- [3] S. Lowell, and Joan E. Shields. Powder Surface Area and Porosity, Third Edition, ed. Chapman & Hall. Pág. 170.
- [4] J. H. de Boer, "The structure and properties of porous materials" , Butterworth, London, (1958). Pág. 68.
- [5] Manual de seguridad, compañía AGA.

Capítulo 5. Propiedades texturales de los xerogeles y sólidos calcinados de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

5.1. Introducción

En este capítulo mostraremos los resultados de las propiedades texturales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinados a diferentes temperaturas que son:

Sistemas Poliméricos	- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	- AcacH	- 400 °C
			- 500 °C
			- 600 °C
		- AnhH	- 400 °C
			- 500 °C
			- 600 °C
	- $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	- AcacH	- 300 °C
			- 500 °C

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Mostraremos para cada temperatura de calcinación las columnas de p/p_0 y la cantidad adsorbida (v_{ads}), obtenidas mediante las pruebas realizadas en el *QUANTASORB Jr.*, estos datos nos ayudarán a construir las respectivas isothermas de adsorción-desorción para cada sistema ternario, y a partir de las isothermas se construirán las t-Plots al igual que las curvas de distribución de tamaño de poro usando los métodos DA, HK, BJH y DH, para estos dos últimos métodos las gráficas están en escala logarítmica y se usaron en los cuatro métodos las isothermas de desorción para efectuar los cálculos.

Estableceremos como orden de presentación al sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado con los dos agentes quelantes y mostraremos sus isothermas con AcacH a las distintas temperaturas de calcinación, t-Plots y finalmente las curvas de distribución de tamaño de poro con los métodos señalados anteriormente. Posteriormente se presentarán los resultados del mismo sistema polimérico pero ahora sintetizado con AnhH como agente quelante.

Finalmente se mostrarán los resultados del sistema polimérico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (que fue sintetizado solamente con AcacH) presentado de la misma manera que para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

5.2. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (con AcacH)

Resultados obtenidos a las temperaturas de calcinación de 400, 500 y 600 °C:

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 400 °C ($W_{\text{muestra}} = 0.2914$ g. Desgasificada @ 350 °C, 12 hrs.)

P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP	P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP	P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP
5.0716E-02	16.6141	7.0831E-01	22.9218	6.3469E-01	23.3100
1.0121E-01	18.6126	7.6330E-01	22.9829	5.8489E-01	23.2993
1.5016E-01	19.9620	8.1300E-01	23.0548	5.3472E-01	23.2869
2.0138E-01	20.5771	8.6261E-01	23.1515	4.8504E-01	23.2650
2.5508E-01	21.0383	9.1201E-01	23.2935	4.3572E-01	23.2211
3.0590E-01	21.4325	9.6061E-01	23.5167	3.8836E-01	23.0190
3.5760E-01	21.7389	9.9678E-01	24.1755	3.3755E-01	22.8494
4.0960E-01	21.9658	9.4337E-01	23.5218	2.8767E-01	22.6636
4.5713E-01	22.2474	8.8590E-01	23.4109	2.3904E-01	22.4189
5.1110E-01	22.4043	8.3248E-01	23.4270	1.9109E-01	22.0905
5.6207E-01	22.5208	7.8405E-01	23.3693	1.4421E-01	21.6372
6.1190E-01	22.6283	7.3483E-01	23.3380	9.9906E-02	20.9937
6.6240E-01	22.7210	6.8471E-01	23.3236		

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 500 °C ($W_{\text{muestra}} = 0.2637$ g. Desgasificada @ 350 °C, 12 hrs.)

P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP	P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP	P/P_0	v_{ads} [cc/g] STP
5.0872E-02	15.1626	7.1338E-01	21.5733	6.3560E-01	21.8455
1.0010E-01	16.9761	7.6342E-01	21.6681	5.8552E-01	21.7868
1.4607E-01	18.0709	8.1351E-01	21.7898	5.3474E-01	21.7300
2.0131E-01	18.9043	8.6312E-01	21.9368	4.8556E-01	21.6679
2.5414E-01	19.5535	9.1226E-01	22.1480	4.3629E-01	21.5676
3.0826E-01	20.0070	9.5909E-01	22.5219	3.8930E-01	21.2661
3.5952E-01	20.3651	9.9655E-01	23.3323	3.3899E-01	20.9734
4.0984E-01	20.6509	9.4513E-01	22.5218	2.8845E-01	20.6705
4.6162E-01	20.8628	8.8761E-01	22.3013	2.3979E-01	20.2975
5.1244E-01	21.0290	8.3633E-01	22.1771	1.9141E-01	19.8113
5.6292E-01	21.1730	7.8568E-01	22.0555	1.4417E-01	19.1710
6.1316E-01	21.2920	7.3570E-01	21.9712	9.8765E-02	18.2957
6.6163E-01	21.4638	6.8551E-01	21.9056		

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 600°C ($w_{\text{muestra}} = 0.1974$ g. Desgasificada @ 350°C , 12 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
4.9555E-02	3.4548	7.1430E-01	5.2816	6.3493E-01	5.4481
1.0662E-01	3.9518	7.6393E-01	5.3272	5.8457E-01	5.4358
1.6045E-01	4.2473	8.1425E-01	5.3577	5.3484E-01	5.4189
2.1256E-01	4.4461	8.6407E-01	5.4108	4.8477E-01	5.4002
2.6267E-01	4.6235	9.1371E-01	5.5135	4.3488E-01	5.3611
3.1365E-01	4.7330	9.6341E-01	5.6355	3.8507E-01	5.2858
3.6393E-01	4.8386	9.9940E-01	6.4877	3.3557E-01	5.1987
4.1399E-01	4.9244	9.4138E-01	5.6589	2.8552E-01	5.0985
4.6385E-01	5.0002	8.8458E-01	5.6283	2.3580E-01	4.9822
5.1434E-01	5.0570	8.3477E-01	5.5836	1.8628E-01	4.8332
5.6390E-01	5.1061	7.8478E-01	5.5439	1.3719E-01	4.6405
6.1421E-01	5.1400	7.3494E-01	5.5014	8.9082E-02	4.3808
6.6295E-01	5.2415	6.8470E-01	5.4841		

Con estos resultados las isothermas se muestran en la Fig. 5.1

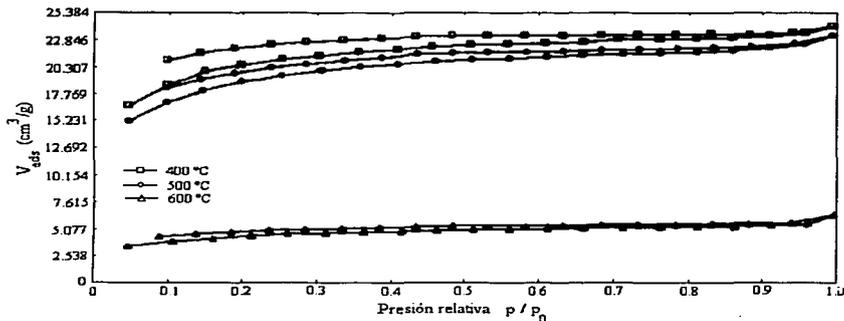


Fig. 5.1. Isothermas de Adsorción-Desorción para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

Con estas isothermas podemos construir las gráficas de las Figs. 5.2 a 5.6.

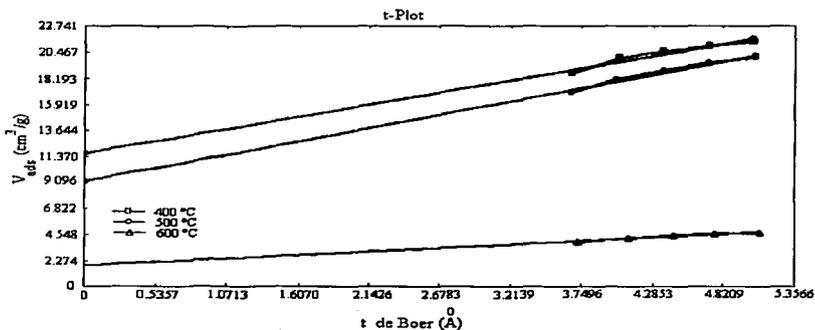


Fig. 5.2. t-Plots para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

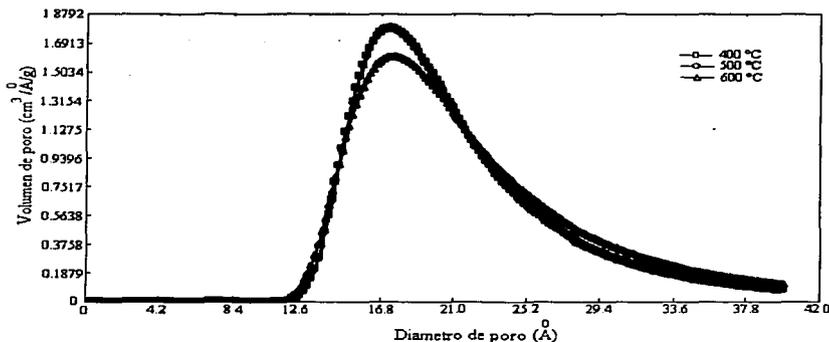


Fig. 5.3. Distribución de tamaño de poro con el método DA para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

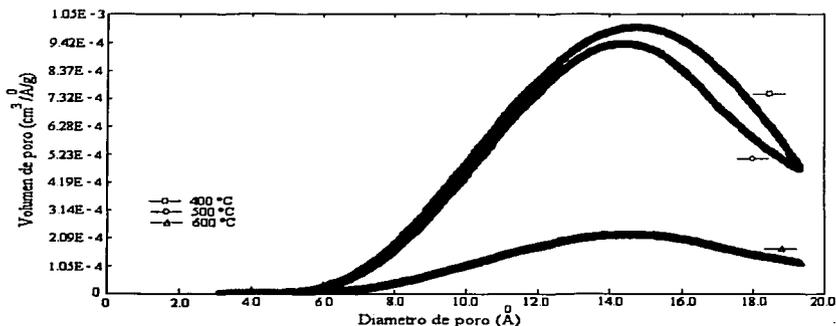


Fig. 5.4. Distribución de tamaño de poro con el método HK para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) calcinado a diferentes temperaturas.

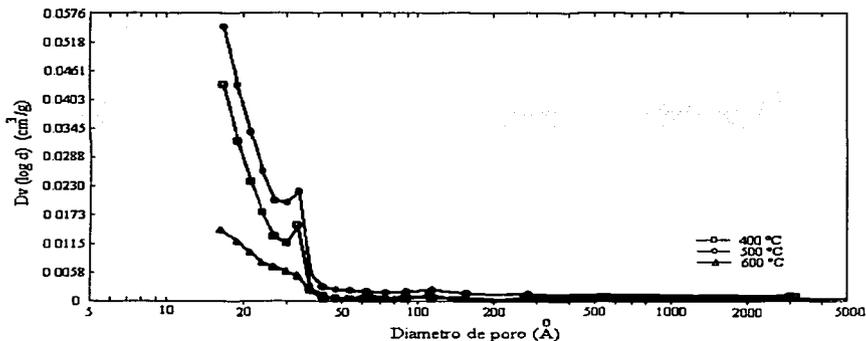


Fig. 5.5. Distribución de tamaño de poro con el método BJH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) calcinado a diferentes temperaturas.

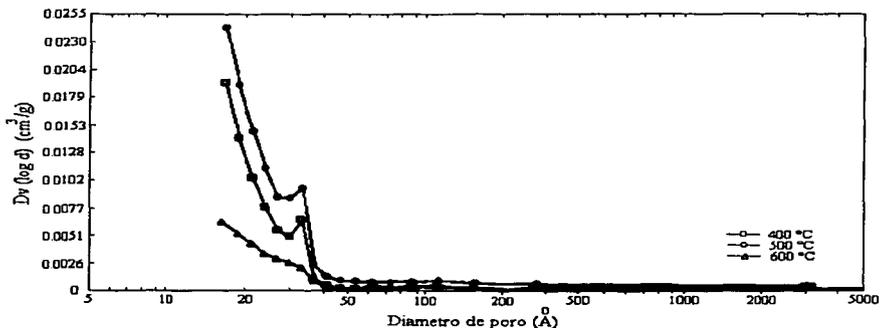


Fig. 5.6. Distribución de tamaño de poro con el método DH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) calcinado a diferentes temperaturas.

Los resultados finales de las propiedades texturales para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) se presentan en la Tabla 5.1, y cuyos cálculos se realizaron según lo establecido en la teoría del método correspondiente.

Tabla 5.1
Propiedades texturales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH)

Propiedad textural	Área de superficie específica (m^2/g)		Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Å)			
	BET Multipunto	Área Sup. Langmuir		t-Plot	BJH	DH	DA
400 °C	62.77	100.5	11.500	16.75	16.75	17.4	14.77
500 °C	58.94	95.38	9.096	16.72	16.72	17.4	14.48
600 °C	13.89	23.01	1.980	16.30	16.30	17.6	14.62

5.3. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (con AnHH)

Resultados obtenidos a las temperaturas de calcinación de 400, 500 y 600 °C:

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 400 °C ($w_{\text{muestra}} = 0.2613$ g. Desgasificada @ 350 °C, 12 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
5.8501E-02	8.0878	7.1418E-01	9.7787	6.3381E-01	10.1894
1.0364E-01	8.4979	7.6416E-01	9.8148	5.8428E-01	10.2092
1.5520E-01	8.8647	8.1403E-01	9.8554	5.3443E-01	10.2192
2.1013E-01	9.0548	8.6417E-01	9.9031	4.8455E-01	10.2287
2.6055E-01	9.2343	9.1379E-01	9.9677	4.3489E-01	10.2323
3.1038E-01	9.3931	9.6332E-01	10.0798	3.8471E-01	10.2280
3.6310E-01	9.4665	9.9940E-01	10.5762	3.3257E-01	10.2627
4.1402E-01	9.5051	9.3858E-01	10.1711	2.8309E-01	10.2564
4.6407E-01	9.5384	8.8481E-01	10.1302	2.3363E-01	10.2393
5.1422E-01	9.5705	8.3445E-01	10.1219	1.8404E-01	10.1963
5.6432E-01	9.6003	7.8450E-01	10.1265	1.3500E-01	10.1190
6.1185E-01	9.7074	7.3431E-01	10.1387	8.7250E-02	9.9662
6.6427E-01	9.7398	6.8452E-01	10.1538		

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 500 °C ($w_{\text{muestra}} = 0.0446$ g. Desgasificada @ 350 °C, 12 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
6.1421E-02	0.2619	7.1495E-01	1.3885	6.3539E-01	1.4387
1.1400E-01	0.3733	7.6343E-01	1.7497	5.8403E-01	1.4479
1.6446E-01	0.4809	8.1540E-01	1.7497	5.3750E-01	1.2925
2.1477E-01	0.5351	8.6476E-01	1.8879	4.8523E-01	1.0793
2.6480E-01	0.6126	9.1468E-01	2.0382	4.3416E-01	1.1132
3.1456E-01	0.6634	9.6201E-01	2.6590	3.8499E-01	1.0057
3.6870E-01	0.8046	9.9940E-01	6.3340	3.3521E-01	0.9281
4.1487E-01	0.8883	9.4206E-01	2.4661	2.8497E-01	0.7705
4.6506E-01	0.9572	8.8573E-01	2.2349	2.3512E-01	0.5981
5.1388E-01	1.2162	8.3541E-01	2.0730	1.8516E-01	0.5002
5.6451E-01	1.3940	7.8347E-01	2.2229	1.3534E-01	0.4145
6.1501E-01	1.5073	7.3566E-01	1.8924	8.5697E-02	0.3107
6.6618E-01	1.3351	6.8545E-01	1.5932		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ calcinado a 600 °C ($w_{\text{muestra}} = 0.1653$ g. Desgasificada @ 350 °C, 12 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
6.2782E-02	0.0380	7.1512E-01	0.1609	6.3523E-01	0.1823
1.1442E-01	0.0439	7.6504E-01	0.1697	5.8553E-01	0.1538
1.6468E-01	0.0517	8.1481E-01	0.1758	5.3524E-01	0.1266
2.1493E-01	0.0542	8.6426E-01	0.1985	4.8535E-01	0.1061
2.6508E-01	0.0657	9.1332E-01	0.2926	4.3526E-01	0.0843
3.1530E-01	0.0387	9.6453E-01	0.3471	3.8548E-01	0.0583
3.6485E-01	0.0520	9.9667E-01	1.7307	3.3469E-01	0.1025
4.1497E-01	0.0617	9.4298E-01	0.3242	2.8583E-01	0.0794
4.6488E-01	0.0673	8.8558E-01	0.2430	2.3508E-01	0.0588
5.1494E-01	0.0689	8.3550E-01	0.2098	1.8523E-01	0.0527
5.6446E-01	0.1328	7.8349E-01	0.2668	1.3555E-01	0.0471
6.1493E-01	0.1471	7.3535E-01	0.2445	8.5857E-02	0.0406
6.6496E-01	0.1553	6.8532E-01	0.2090		

MATERIAL CON
FALLA DE ORIGEN

Con estos resultados las isotermas se muestran en la Fig. 5.7

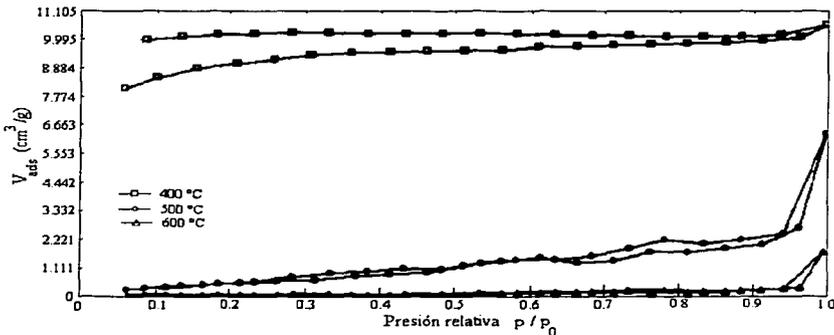


Fig. 5.7. Isotermas de Adsorción-Desorción para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Anh11) calcinado a diferentes temperaturas.

Con estas isotermas podemos construir las graficas de las Figs. 5.8 a 5.12.

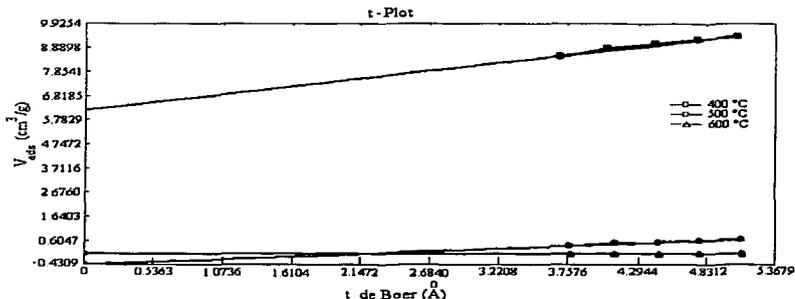


Fig. 5.8. t-Plots para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) calcinado a diferentes temperaturas.

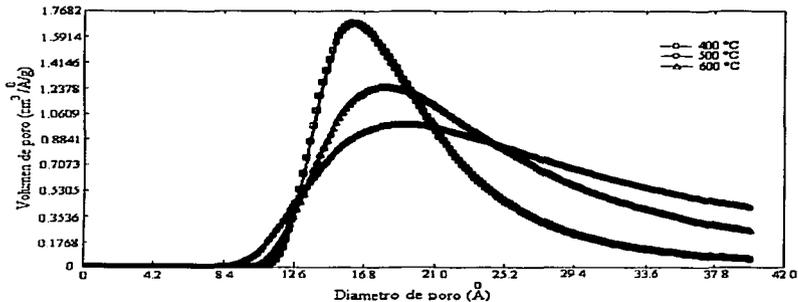


Fig. 5.9. Distribución de tamaño de poro con el método DA para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) calcinado a diferentes temperaturas.

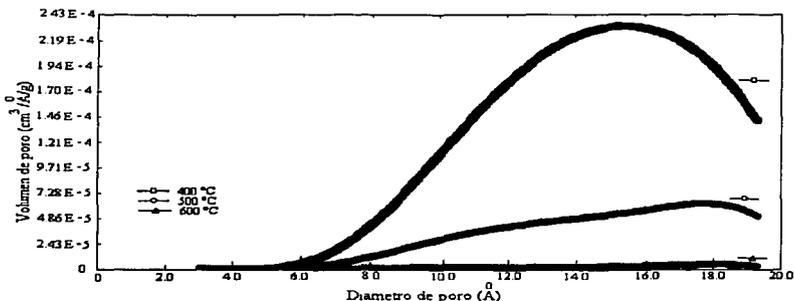


Fig. 5.10. Distribución de tamaño de poro con el método HK para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) calcinado a diferentes temperaturas.

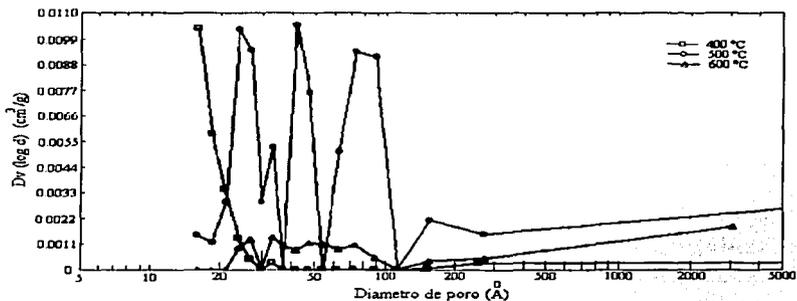


Fig. 5.11. Distribución de tamaño de poro con el método BJH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) calcinado a diferentes temperaturas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

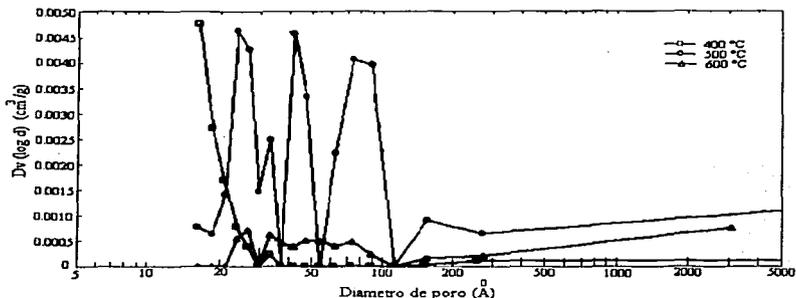


Fig. 5.12. Distribución de tamaño de poro con el método DH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) calcinado a diferentes temperaturas.

Los resultados finales de las propiedades texturales para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH) se muestran en la Tabla 5.2, y los cálculos también se realizaron según lo establecido en la teoría del método correspondiente.

Tabla 5.2
Propiedades texturales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH)

Propiedad textural	Área de superficie específica (m^2/g)		Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Å)			
	BET Multipunto	Área Sup. Langmuir	t-Plot	BJH	DH	DA	HK
400 °C	2.70	43.08	6.300	16.19	16.19	16.40	15.38
500 °C	2.32	5.101	-	23.71	23.71	19.20	17.73
600 °C	0.1195	-	0	26.51	306.2	18.20	17.98

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (con Acach)

Resultados obtenidos a las temperaturas de calcinación de 300 y 500 °C:

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinado a 300 °C ($w_{\text{muestra}} = 0.0684$ g. Desgasificada @ 350 °C, 4 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
6.1497E-02	1.1181	7.1421E-01	2.2147	6.3528E-01	2.5444
1.1424E-01	1.3002	7.6422E-01	2.2767	5.8526E-01	2.4845
1.6449E-01	1.4234	8.1452E-01	2.3606	5.3426E-01	2.5188
2.1433E-01	1.5260	8.6535E-01	2.4829	4.8451E-01	2.5806
2.6431E-01	1.6000	9.1314E-01	2.8898	4.3608E-01	2.5385
3.1449E-01	1.7027	9.6349E-01	3.1253	3.8461E-01	2.4462
3.6464E-01	1.7988	9.9940E-01	5.8839	3.3560E-01	2.3705
4.1468E-01	1.8814	9.4637E-01	3.0424	2.8561E-01	2.2925
4.6500E-01	1.9553	8.8579E-01	2.9015	2.3491E-01	2.2138
5.1409E-01	2.0390	8.3536E-01	2.8301	1.8506E-01	2.1498
5.6490E-01	2.0710	7.8619E-01	2.7530	1.3528E-01	2.0588
6.1552E-01	2.1215	7.3598E-01	2.6902	8.5343E-02	1.9387
6.6390E-01	2.1671	6.8542E-01	2.6111		

Datos de la Adsorción-Desorción para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ calcinado a 500 °C ($w_{\text{muestra}} = 0.1290$ g. Desgasificada @ 350 °C, 4 hrs.)

p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP	p/p_0	v_{ads} [cc/g] STP
6.0068E-02	0.6366	7.1472E-01	1.5192	6.3559E-01	1.6502
1.1396E-01	0.7465	7.6411E-01	1.5936	5.8430E-01	1.6784
1.6420E-01	0.8267	8.1189E-01	1.8289	5.3497E-01	1.6220
2.1430E-01	0.8923	8.6342E-01	1.9396	4.8535E-01	1.5585
2.6454E-01	0.9506	9.1443E-01	2.0527	4.3557E-01	1.4863
3.1460E-01	1.0123	9.6297E-01	2.2681	3.8640E-01	1.3022
3.6442E-01	1.0699	9.9645E-01	4.0697	3.3568E-01	1.1792
4.1445E-01	1.1313	9.4949E-01	2.2269	2.8534E-01	1.0841
4.6461E-01	1.1951	8.8609E-01	2.0423	2.3544E-01	1.0001
5.1448E-01	1.2585	8.3564E-01	1.9622	1.8527E-01	0.9174
5.6438E-01	1.3214	7.8536E-01	1.8979	1.3524E-01	0.8289
6.1457E-01	1.3862	7.3590E-01	1.8190	8.5423E-02	0.7343
6.6423E-01	1.4538	6.8483E-01	1.7342		

Con estos resultados, las isotermas se muestran en la Fig. 5.13

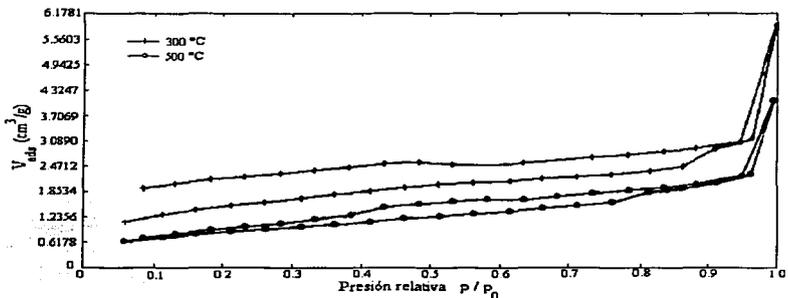


Fig. 5.13. Isotermas de Adsorción-Desorción para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

Con estas isotermas podemos construir las graficas de las Figs. 5.14 a 5.18.

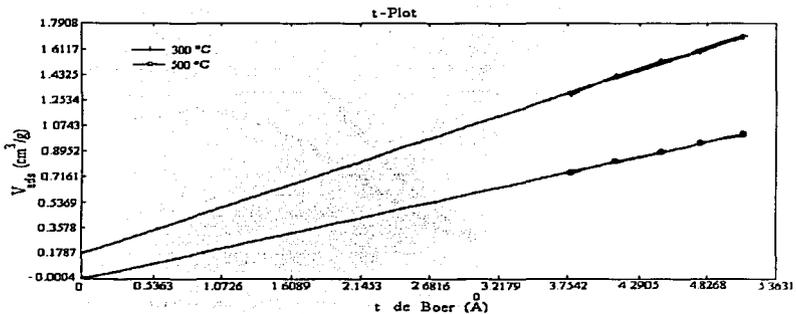


Fig. 5.14. t-Plots para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CALDERÓN
 CALDERÓN, VERACRUZ
 2011

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

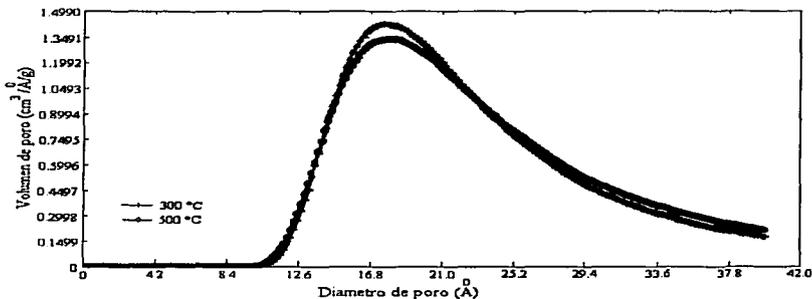


Fig. 5.15. Distribución de tamaño de poro con el método DA para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

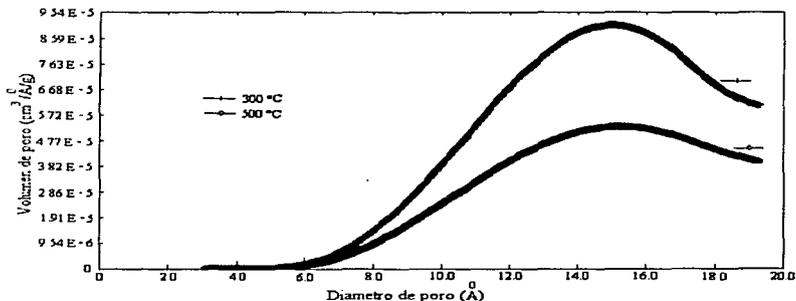


Fig. 5.16. Distribución de tamaño de poro con el método HK para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) calcinado a diferentes temperaturas.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

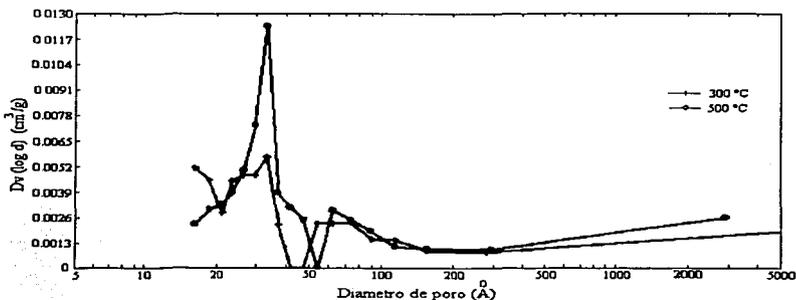


Fig. 5.17. Distribución de tamaño de poro con el método BJH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AcacH) calcinado a diferentes temperaturas.

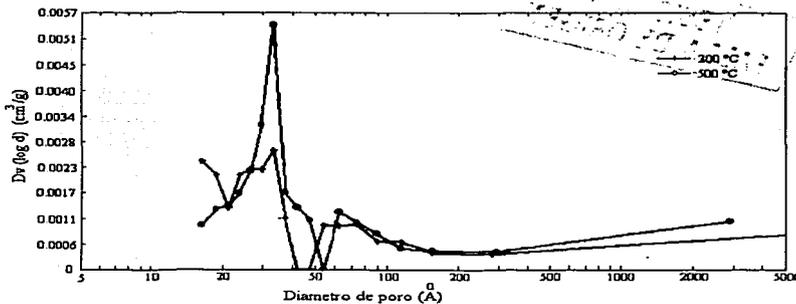


Fig. 5.18. Distribución de tamaño de poro con el método DH para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AcacH) calcinado a diferentes temperaturas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 5

Los resultados finales de las propiedades texturales para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) se presentan en la Tabla 5.3:

Propiedad textural	Área de superficie específica (m^2/g)		Volumen microporoso (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Å)			
	BET Multipunto	Área Sup. Langmuir		t-Plot	BJH	DH	DA
300 °C	5.108	8.95	0.1787	14.96	13.38	17.8	15.02
500 °C	3.085	5.514	-	33.06	33.06	18.0	15.27

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN

Capítulo 6. Análisis de resultados y comparativos

6.1. Análisis de resultados

6.1.1. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Acach)

* Para este sistema se encontró que las isotermas de adsorción para las temperaturas de 400 y 500 °C resultan ser del tipo I, según la clasificación dada por BDDT [1]. Mientras que su forma de ciclo de histéresis son del tipo H_4 , considerando la clasificación de la IUPAC [2] que es un indicativo de microporosidad.

* Para la isoterma de 600°C se encuentra que es similar a la del tipo Langmuir, debido a que la isoterma de desorción coincide casi con la de adsorción , lo que ocasiona que una porción grande de su ciclo de histéresis cubra un rango de p/p_0 relativamente grande, y que se extiende posteriormente a un rango de p/p_0 más bajo, sugiriendo con esto que la estructura del poro es ancha [3].

* Las t-Plots para este sistema confirman la existencia de microporos, ya que para las tres temperaturas de calcinación, la intersección de las rectas con el eje de los volúmenes de adsorbato adsorbido son valores positivos.

* Las gráficas de distribución de tamaño de poro nos permiten establecer que en efecto, los diámetros de poro promedio están por debajo del valor de 20 Å (sólidos microporosos), para las tres temperaturas de calcinación con los cuatro métodos utilizados. Además la forma de todas las curvas de distribución de tamaño de poro muestran también en menor proporción la existencia de tamaños de poro mayores a 20 Å (sólidos mesoporosos), debido a que las gráficas se extienden hacia la zona de mesoporosidad de manera asíntótica conforme el diámetro de poro aumenta.

* Los valores para el área superficial específica decrecen con el incremento de la temperatura de calcinación, esto puede ser atribuido al fenómeno de sinterización (reducción del área superficial de un cuerpo) [4], que se presenta tanto con los resultados del método BET multipunto y Langmuir. Los valores del área superficial específica son mayores con el método Langmuir para cada una de las temperaturas de calcinación comparadas con las del método BET multipunto y debido a que la forma de las isotermas son del tipo I los resultados de área superficial con el método de Langmuir parecen ser los

más confiables, no así los obtenidos con el método BET multipunto que considera solamente el rango de $0.05 < p/p_0 < 0.35$.

Por otra parte, el volumen microporoso aumenta conforme la temperatura de calcinación decrece, mientras que el diámetro de poro promedio con los métodos BJH y DH resultan ser los mismos para todas las temperaturas de calcinación y muestran una disminución muy ligera de diámetro de poro conforme la temperatura de calcinación aumenta, no así con el método DA que presenta el caso contrario y para el método HK la temperatura de calcinación de 500 °C presenta el diámetro de poro promedio menor (14.48 Å).

6.1.2. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnhH)

* Con este sistema la isoterma de adsorción para la temperatura de 400 °C resulta ser del tipo I (sólidos microporosos) y la forma del ciclo de histéresis se asemeja a un tipo H_4 en la clasificación IUPAC, el hecho de que el ciclo de histéresis no se cierre en la región de p/p_0 bajas es consecuencia de la poca desorción de N_2 para estos valores de p/p_0 , esto debido a que el N_2 no es desorbido fácilmente por algunos poros a 77 K [5].

* Para la isoterma de adsorción a 500°C resulta ser del tipo III (mesoporos), según la clasificación dada por BDDT, con ciclo de histéresis cerrado el cual representa a una histéresis del tipo A en la clasificación dada por de Boer [6] , característico para una estructura de poro cilíndrico, el ciclo está principalmente en la región de p/p_0 más alta que sugieren la existencia de poros anchos [7].

* Y por último la isoterma a la temperatura de calcinación de 600 °C tiene una forma irregular pero muy parecida al tipo Langmuir, aunque puede observarse que para valores altos de presiones relativas se muestra un cambio considerable de la cantidad adsorbida lo que hace pensar la existencia de poros de diámetro mayor de 20 Å.

* Debido a la intersección positiva de la recta t-Plot para la temperatura de calcinación de 400°C, y la forma de su isoterma de adsorción-desorción nos confirma que sí se trata de una superficie microporosa. Por otra parte, las t-Plots para las temperaturas de 500 y 600 °C muestran intersecciones con un

valor de casi cero (600 Å) y un valor negativo (500 Å), esto indica la existencia de mesoporos en la superficie del óxido.

* Las curvas de distribución de tamaño de poro muestran una distribución estrecha en todos los métodos utilizados. Es claro que para la temperatura de calcinación de 400 °C con los métodos DA y HK existe una distribución monomodal mayor (con respecto a la distribución del volumen de poro que cada tamaño de poro presenta) y está también más cargada hacia la izquierda en comparación con las otras dos temperaturas de calcinación (500 y 600 °C) que se extienden más conforme aumenta el diámetro de poro, lo que ratifica claramente que el óxido calcinado a 400 °C es sin duda alguna microporoso.

* Un análisis similar se presenta con los métodos BJH y DH que como se observa en la Fig. 5.11 y 5.12 el comienzo de la distribución con ambos métodos se da en la parte superior (altas distribuciones de volumen de poro) para la temperatura de 400 °C, esto indica que la mayor parte de los tamaños de poro para el sólido calcinado está en la región de microporosidad y conforme el diámetro de poro aumenta, la distribución decrece drásticamente lo que muestra también la existencia de diámetros de poro mayores a 20 Å (mesoporos) muy insignificantes sobre la superficie en cuestión, mientras que para los sólidos calcinados a 500 y 600 °C las curvas de distribución comienzan desde abajo (baja distribución de volumen de poro); es decir, en la región de microporosidad lo que nos indica la existencia de pocos microporos y conforme el diámetro de poro aumenta la distribución de tamaño de poro presenta varias elevaciones en el rango de mesoporosidad denotando la existencia de esta clase de poros.

* Por otra parte, para este sistema los valores del área superficial específica aumentan conforme disminuye la temperatura de calcinación, el decremento del área superficial puede ser atribuido a la desaparición de los poros más pequeños ocasionado por el tratamiento térmico. Cabe aclarar que por la forma de las isothermas para los sólidos calcinados a 500 y 600 °C los resultados del área superficial específica con el método BET multipunto son los más adecuados mientras que para la isoterma de 400 °C que resultó ser del tipo I el valor del área superficial específica con el método Langmuir es la más confiable, ya que el método Langmuir es el que mejor representa la adsorción localizada para este tipo de isoterma.

También la disminución del área superficial específica se refleja en el volumen microporoso, ya que solamente el sólido calcinado a 400 °C presenta

un valor numérico positivo y para las otras temperaturas de calcinación no existen valores definidos. Analizando los diámetros de poro promedio para los métodos BJH y DH (que aplican para el caso de estructuras mesoporosas) estos aumentan conforme también lo hace la temperatura de calcinación, debido a que los poros pequeños desaparecen y ocasionan que la presencia de los mesoporos sea ahora la que predomine, mostrándose nuevamente sinterización en la superficie del sólido. Los métodos DA y HK señalan que los diámetros de poro menores se presentan para la temperatura de calcinación de 400 °C. Los resultados para las temperaturas de 500 y 600 °C presentan valores altos casi ya fuera del rango de aplicabilidad de los métodos lo que ocasiona que sean poco confiables.

6.1.3. Análisis de resultados para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach)

* En este sistema se encontró que para la temperatura de calcinación de 300 °C resulta ser una isoterma del tipo II considerando la clasificación BDDT con un ciclo de histéresis del tipo H_4 en la clasificación IUPAC, que no se cierra para los valores bajos de p/p_0 . Esto supone la existencia de microporos en el sólido calcinado. Por otra parte, para la isoterma del sólido calcinado a 500 °C presenta un comportamiento similar al tipo IV en la clasificación BDDT, que proporciona con certeza la existencia de mesoporos en el óxido, el escalón mostrado en la curva de desorción entre los valores de p/p_0 de 0.75 y 0.82 nos demuestra que la estructura del poro es del tipo E en la clasificación dada por de Boer, sugiriendo una forma de “cuello de botella”, el escalón es debido al tamaño del cuello de los poros (cuello de botella), o a la inestabilidad natural del nitrógeno líquido a esta presión relativa [8].

* Analizando la t-Plot para la temperatura de 300 °C, es fácil observar la tendencia de una segunda pendiente lineal conforme aumentan los valores de t , lo que evidentemente cortará un valor de v_{ads} más alto que la primera pendiente lineal. La primera pendiente lo hace a un valor positivo de casi cero, lo que afirma probablemente la presencia de una muestra mesoporosa y que para altos valores de t (o de p/p_0) los microporos existentes se llenan debido a la condensación capilar que ocasiona la desviación de la pendiente superior a un valor de v_{ads} positivo más grande que confirmaría la existencia de microporos.

* Para el caso del sólido calcinado a 500 °C la t-Plot corta al eje de v_{ads} con un valor de aproximadamente cero lo que nos hace pensar que este adsorbente está constituido en su mayor parte por mesoporos.

* Las curvas de distribución de tamaño de poro muestran también un comportamiento estrecho en todo el rango de diámetros de poro. Para la temperatura de 300 °C se confirma claramente la presencia de microporos con el empleo de los cuatro métodos. Mientras que para la temperatura de 500 °C, la t-Plot pronostica la presencia de mesoporos, lo que se confirma con los métodos BJH y DH que se distinguen por caracterizar bien esta zona de diámetros de poro y aunque los métodos DA y HK proporcionan diámetros de poro promedio por debajo de 20 Å esto ocasiona una incertidumbre acerca de si se trata un material microporoso o mesoporoso, en tales casos se considera un material en el cual están presentes microporos y mesoporos.

* Con este sistema a las dos temperaturas de calcinación el área superficial con los métodos BET multipunto y Langmuir también disminuye con la temperatura de calcinación, esto debido a que es muy probable que algunos de los poros finos (microporos) en el óxido calcinado fueron obstruidos durante el proceso de calcinación. Estructuralmente el óxido a temperaturas elevadas esta más organizado, es menos poroso y además menos reactivo y por la forma mostrada de las isotermas, los valores para el área superficial con el método BET multipunto resultan ser los más adecuados.

Solamente se presenta un valor positivo para el volumen microporoso (a 300 °C) y para 500 °C resulta un valor físicamente inaceptable (valor negativo). El diámetro de poro promedio con los cuatro métodos usados aumenta con el incremento de la temperatura de calcinación, se presenta un comportamiento microporoso a la temperatura de calcinación de 300 °C con los cuatro métodos de distribución de tamaño de poro y para 500 °C los métodos BJH y DH reportan valores para mesoporos, y los métodos DA y HK de microporos lo que ratifica la existencia de porosidad del tipo micro y mesoporoso.

6.2. Análisis comparativos de los óxidos calcinados

Debido a que las relaciones molares entre los agentes quelantes y los iones metálicos son en todos los casos 2:1, es posible hacer una comparación entre el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado con los agentes quelantes AcacH y AnH al igual que una comparación entre los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados ambos con AcacH.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

* El sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado utilizando AcacH genera estructuras meramente microporosas para las tres temperaturas de calcinación analizadas y para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado con AnHH como agente estabilizante, solo se muestra este comportamiento textural a la temperatura de 400 °C ya que para las temperaturas de 500 y 600 °C nos indica un comportamiento textural de tipo micro y mesoporoso.

* El sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados ambos con AcacH demuestran que se favorece la obtención de estructuras microporosas con el empleo de AcacH como agente quelante para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, ya que para las dos temperaturas de calcinación analizadas para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ solo es posible obtener muestras microporosas para la temperatura de calcinación más baja de estudio, cosa que no ocurre para el óxido de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

* Hasta donde sabemos no se reportan resultados de análisis textural para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la literatura, lo que nos limita el hacer una comparación con los resultados obtenidos en este trabajo.

* Según Monica Popa et al. [9] reportan los valores de área superficial específica con el método BET para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado vía sol-gel (con agente quelante no especificado), para el rango de temperaturas de calcinación de 400 y 600 °C sus valores de área superficial se encuentran entre 190 y 175 m^2/g , pero no se especifican diámetros de poro promedio. Comparando sus áreas superficiales específicas con las de este trabajo, tenemos que las encontradas para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH) son las mayores áreas superficiales logradas por nosotros y las del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AnHH) las de menor área superficial, aun así nuestros valores de área superficial son menores que los obtenidos por Monica Popa y colaboradores, creemos sin embargo; entre otras cosas que esto es consecuencia de las relaciones molares utilizadas (para nuestro sistema con ambos agentes quelantes la relación Si-Al-Zr es de 80-7-13 y para Monica Popa 90-5-5 respectivamente).

6.3. Referencias

- [1] S. Brunauer, L. S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1723 (1940).
- [2] "Reporting Physisorption data for gas/solids systems with special reference to the determination of surface area and porosity"., Publicación by comisión.
- [3] Stuart W. Carr, Duan Li Ou and Alice S. Sullivan, J. Of Sol-Gel Science and Technology, **13**, 31 (1998).
- [4] George W. Scherer, J. of Sol-Gel Science and Technology, **8**, 353 (1997).
- [5] P. J. Barrie, S. W. Carr, D. L. OU, and A. C. Sullivan, Chem. Mater. **7**, 265 (1995).
- [6] de Boer J. H. The structure and Properties of Porous Materials, Butterworths, London, 1958. Pág. 68.
- [7] K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W Sing And H. Kral, Characterisation of Porous Solids (Elsevier, 1988), Pág. 101.
- [8] Stuart W. Carr, Duan Li Ou And Alice C. Sullivan, Journal of Sol-Gel Science And Technology, **13**, 31 (1998).
- [9] Monica Popa, Jose M. Calderon-Moreno, Liliana Popescu, Masato Kakihana, Ramon Torecillas. J. of Non-Cryst. Solids, **297**, 290 (2002).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Capítulo 7. Conclusiones**7.1. Conclusiones**

Con la culminación de este trabajo se encuentra finalmente que:

* Los objetivos planteados para este trabajo de tesis se cumplieron, al determinar las propiedades texturales de los sólidos calcinados de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, propiedades que juegan un papel muy importante en la determinación de varios parámetros como por ejemplo la permeabilidad, difusividad, factores de separación y resistencia mecánica que son de interés para la elaboración de una membrana.

* Se realizó la síntesis de los polímeros de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AcacH y AnH) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AnH) mediante el proceso Sol-Gel..

* Existe una adsorción mayor (como lo muestran las isothermas de adsorción/desorción) para todos los sistemas poliméricos a temperaturas de calcinación bajas, o bien la porosidad en los óxidos calcinados desaparece con el aumento de la temperatura.

* La sinterización de los sólidos calcinados de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es la causante de la disminución del área superficial específica, que se presenta conforme la temperatura de los sólidos calcinados aumenta.

* El óxido calcinado de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado utilizando AcacH, según las determinaciones texturales realizadas es microporosa para las tres temperaturas de calcinación, no así los otros sistemas poliméricos que no presentan un comportamiento totalmente microporoso en el rango de temperaturas de calcinación estudiados.

* Por otra parte, para los fines que se persiguen en el proyecto de investigación (y para el cual esta tesis forma parte) se tienen como objetivos obtener sólidos microporosos para la preparación de membranas para la separación de gases, por lo que el polímero de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizado con AcacH es sin duda alguna la mejor opción.

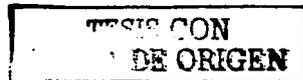
7.2. Recomendaciones

Como actividades adicionales o complementarias (pero que están fuera del alcance de los objetivos de esta tesis) que se encontraron para este trabajo y que consideramos por hacer están:

* Realizar estudios complementarios ajustando las variables involucradas en la síntesis (relaciones molares de los óxidos, pH, precursores metálicos, tipo de catalizador, orden de adición, etc) con la finalidad de que los sólidos finales que no presentan un comportamiento totalmente microporoso lo sean.

* Efectuar la síntesis del polímero de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ usando como agente quelante (AnhH) y determinar sus propiedades texturales para establecer si también resulta ser una buena opción para la obtención de sólidos microporosos, o bien para darle otras aplicaciones que ya se han hecho con este sistema [1 - 4].

*La determinación de las propiedades texturales del sólido calcinado de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) se realizaron solo a las temperaturas de calcinación de 300 y 500 °C, para obtener la información de análisis textural necesaria y saber con certeza si cumple con los requisitos para ser considerada en la elaboración de las membranas. La razón de esta suficiencia es porque se ha encontrado que la temperatura común o de interés para la elaboración de las membranas es de 500°C [5, 6] en la mayoría de los casos. Aunque no está por demás conocer el comportamiento textural de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Acach) a otras temperaturas de calcinación.



7.3. Referencias

- [1] J. Covino and A. C. Finlinson. Chemical Processing Of Advanced Materials, Edited by Jonh Wiley And Sons, Inc. 1992. Pág. 457.
- [2] E. Yeatman, K. Pita and M. Ahmad. J. Of Sol-Gel Science and Technology, **13**, 517 (1998).
- [3] Enciclopedia Autodidacta Océano; Tomo IV, Editorial Océano, Barcelona España, 1995. Pág. 997.
- [4] J. Caldwell, T. Che and Cruse, Material Research Symposium Process. **198**, 727 (1990).
- [5] J. Mendez Vivar, R. Mendoza Serna, P. Bosch, V. H. Lara and C. J. Brinker. Inorganic Membranes, Proceeding of The Fourth International conference on Inorganic Membranes, Gattinburg, Tennessee, July 14-18, 1996. Pág. 30.
- [6] Masashi Asaeda and Michinari Kashimoto. Membranes, Proceeding of The Fifth International conference on Inorganic Membranes, Nagoya, June 22-26. 1998. Pág. 172.

Apéndice A

Determinación del área superficial BET con el método multipunto.

Fecha: _____ Muestra: _____ Masa de la muestra ($w_{muestra}$) = _____ g.
 Operador: _____ Condiciones de desgasificación: _____

Hoja de datos para el cálculo del área superficial con el método BET multipunto.

# de punto	X_{N_2}	P atm	P_0 atm	P/P_0	P_0/P	$(P_0/P)-1$	V_{cal} cm ³	W_{cal} g.	A_{des}	A_{cal}	$w = (A_{des}/A_{cal})W_{cal}$ g	$w[(P_0/P)-1]$	$1/w[(P_0/P)-1]$
1													
2													
Cont...													

Presión ambiental, $P_{atm} =$ _____ atm. Graficar $1/w[(P_0/P)-1]$ vs P/P_0 $S_1 = w_m (6.023E23) A_{cs} / M$

Presión de vapor $P_0 =$ _____ atm. Pendiente (s) = _____ g⁻¹ Para N₂: $S_1 = w_m (3.483E3) m^2$

Temperatura ambiente T = _____ K Intersección (i^*) = _____ g⁻¹ $S_1 =$ _____ m².

Peso molecular del adsorbato (M) = _____ g/gmol $w_m = 1/(s+i^*)$ $S = S_1 / w_{muestra}$

Área seccional transversal del adsorbato $A_{cs} =$ _____ m²/molécula $w_m =$ _____ g. $S =$ _____ m²/g

Masa del gas de calibración, $W_{cal} =$ _____ g.

$P = X_{N_2} P_{atm}$

PREPIS CON FALDA DE ORIGEN

Apéndice B

Determinación del área superficial BET con el método de punto único

Muestra: _____ Fecha: _____
 Masa Total: _____ Operador: _____
 Condiciones para desgasificar: _____
 Masa de la muestra ($w_{muestra}$): _____ g.

Ecuación operacional:

$$S_t = (1 - p / p_0) (A_{des} / A_{cat}) V_{cal} (N A_{cs} P_{atm} / R_{G,I} T) m^2$$

Donde:

p = Presión parcial del adsorbato.

p_0 = Presión de vapor saturado del adsorbato.

N = Número de Avogadro. (6.023E23)

V_{cal} = Volumen de calibración.

A_{des} = Área de la señal de desorción.

A_{cs} = Área seccional transversal de la molécula de adsorbato ($m^2/molécula$).

T = Temperatura ambiente (K).

$R_{G,I}$ = Constante del gas ideal, 82.1 $cm^3 atm/K mol$.

P_{atm} = Presión ambiental (atm).

A_{cat} = Área de calibración.

Para nitrógeno como adsorbato a $T = 295 K$ y $P_{atm} = 1 atm$.

$$S_t = (1 - p / p_0) (A_{des} / A_{cat}) V_{cal} (4.03) m^2$$

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
p atm			
p_0 atm			
A_{des}			
V_{cal}			
A_{cat}			
S_t m^2			
$S = S_t / w_{muestra}$	m^2/g	m^2/g	m^2/g

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN