



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
(50521) INGENIERIA QUIMICO
(505) FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
(QUIMICAS)

PROPIEDADES TEXTURALES OBTENIDAS DE UN ARREGLO EN LA
ISOTERMA DE ADSORCIÓN

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIATURA COMO INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:
HERNANDEZ FERNANDEZ ANDREA

DIRECTOR DE TESIS
FIS. CARLOS JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ

MÉXICO, D.F. ABRIL 2015



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.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis padres *Esperanza Fernández, Silvestre Hernández†* por su amor, trabajo y sacrificios para brindarme los apoyos necesarios en estos años, pues gracias a su sabiduría obtuve la madurez en la determinación a mis objetivos y a mis hermanas *Julieta y Lourdes* por su apoyo permanente y gentil. A mi familia de remembranza y cotidiana mi abuelita *Trinidad Carmona†*, así como mis sobrinos *Andres, Sofia y Natalia* por darme fuerza con su compañía y alegría.

A todos mis profesores que influyeron en mí con sus experiencias y enseñanzas durante toda mi formación, sobre todo a aquellos que me ayudaron a tomar la decisión que me llevaría a elegir la carrera de Ingeniera Química.

Gracias a mis amigos y compañeros de estudio que siempre estuvieron animándome a seguir adelante y brindándome su apoyo con sus palabras de aliento, por los consejos y ayuda que me brindaron para que pudiera concluir esta tesis *Dalia Cano, Hayde Rodríguez, Selene Soria, Carlos Torres* y por haber hecho de mi etapa estudiantil un trayecto de vida que nunca olvidare.

Quiero agradecer a todos los miembros del jurado *I.Q. Eduardo Vázquez Zamora, I.Q. Raul Ramón Mora Hernández, Dr. Roberto Mendoza Serna, I.Q. Dominga Ortiz Bautista, Fis. Carlos Javier Martínez Gómez* por brindarme sus aportaciones en la corrección del presente trabajo, así como por su apoyo solidario en el desarrollo de diversos proyectos que tuvimos en común.

Un especial agradecimiento a mi director de tesis *Carlos Javier Martínez Gómez* por su constante apoyo, sus orientaciones e indicaciones pero sobre todo por la confianza que ha tenido en mí siempre, además de ser para mí el ejemplo de una gran persona.

Finalmente le agradezco a la *Universidad Nacional Autónoma de México* la institución que me dio grandes etapas felices en mi vida y además me permitió formarme dándome los conocimientos y el temple requerido para ser un Ingeniero químico.

INDICE

Resumen	6
Introducción general	7
Objetivos	10
1. ADSORCIÓN COMO TÉCNICA	11
1.1 Características del material estudiado	11
1.2 Adsorción	12
1.3 Adsorción física y química	14
1.4 Potencial de adsorción	17
1.5 Isotermas de adsorción	20
1.6 Termodinámica de la adsorción	23
1.6.1 Descripción de sistema	25
1.6.2 Equilibrio de adsorción	27
1.6.3 Ecuaciones de la capa superficial.....	35
2. ÁREA ESPECÍFICA Y ESTRUCTURA POROSA	40
2.1 Introducción.....	40
2.2 Área específica BET.....	41
2.3 El punto B	48
2.4 Condensación capilar	49
2.5 Distribución de diámetro de poro BJH	50
2.6 Distribución de diámetro de poro ponderada DDPP.....	58
3. HISTÉRESIS DE LA CONDENSACIÓN CAPILAR	61
3.1 Introducción.....	61
3.2 a Rizo de histéresis. Tipo A.....	63
3.2 b Rizo de histéresis. Tipo F	66
3.3 Histéresis clasificación IUPAC	67

4 MATERIAL, EQUIPO UTILIZADO Y PROCEDIMIENTO	70
4.1 Introducción	70
4.2 Material utilizado para las mediciones.....	70
4.3 Equipo utilizado y procedimiento.....	71
5. RESULTADOS	76
5.1 Resultados experimentales e interpretación	76
5.2 Resultados de adsorción.....	77
5.3 Interpretación analítica de la isoterma de adsorción	88
5.3.1 Desarrollo analítico de la isoterma de adsorción	91
5.4 Normalización de la isoterma	92
5.4.1 Analisis la isoterma normalizada	100
5.5 Rotación de las isotermas normalizadas.....	100
5.6 Resultados de las isotermas normalizadas	103
5.6.1 Clasificación de la porosidad en términos de la región de la isoterma normalizada	104
5.7 Distribución ponderada	104
6. CONCLUSIONES	110
Referencias bibliograficas.....	112
Apendice A.....	114
Apendice B.....	123
Apendice C.....	126
Simbología.....	127

RESUMEN

Los sólidos que frecuentemente se usan en catálisis heterogénea son los soportes, precursores, sólidos intermedios y catalizadores, los que puedan ser usados por su forma en grandes agrupaciones tales como lechos o camas de pellets de diferentes formas.

La descripción de morfología agregada debe incluir la referencia de la estructura cristalina así como detalles de las formas de las partículas presentes en las diferentes fases y su arreglo en el equipo. La textura es definida por una geometría detallada del espacio vacío entre las partículas del catalizador y por las relaciones espaciales entre las diferentes fases presentes. Cuando se describe el agregado se debe mencionar los criterios de identificación.

La mayoría de los catalizadores son materiales de gran superficie tienen cierto grado de poros, la porosidad es un concepto relacionado con la textura y refiere al espacio de los poros en el material.

El volumen total de poro VP algunas veces llamado volumen de poro esférico es aquel volumen total accesible al vapor adsorbido en una presión cercana a la de saturación.

Finalmente la consideración referente a la región en la cual se van a difundir los reactantes pueden obtenerse por el rizo de histéresis sobre el cual se han asignado ciertas formas características relacionadas con la forma del rizo.

Se desarrolló un estudio de adsorción en nueve muestras para medir las propiedades mencionadas posteriormente usando el procedimiento de normalización en las variables de la isoterma se determinó en función de las muestras regiones claras de porosidad un método de confirmación en el área específica una ecuación para el volumen adsorbido en función de a presión y una D.D.P independiente de la interpolación.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Con el propósito de conocer los factores que intervienen en la eficiencia de una reacción catalítica, diversas áreas del conocimiento se han ido integrando a estas necesidades para poder responder el sin número de preguntas que se desprenden al querer conocer más acerca de la evolución de una reacción.

Así el control de la reacción se puede clasificar en ser endotérmica o exotérmica o el porcentaje de productos obtenidos para lo cual pueden usarse diversas espectroscopias como son el ultravioleta o el infrarrojo o para verificar el estado de los materiales reactantes y cuantificar un envejecimiento lo que se realiza por estudios de difracción de rayos X.

Sin embargo, actualmente después de muchos años de observación se cayó en cuenta de que las propiedades del sustrato en el que se depositan los metales para hacer el catalizador deben cumplir estas características que permitan que la reacción sea la más eficiente posible para ellos existen muchos factores que deben ser estudiados para obtener las propiedades dinámicas más adecuadas.

Hasta ahora los mejores beneficios para cumplir estos requisitos los proporcionan los estudios de adsorción y más específicamente los realizados con isotermas de adsorción de nitrógeno que nos permiten en base a los fundamentos y teorías dar una interpretación de las características de la superficie involucrada así como los de los trayectos que una partícula podría seguir al ponerse en contacto con la superficie y estar sometida a un gradiente de presión.

Las ecuaciones que a nivel macro responderían las preguntas como pueden ser las ecuaciones de Darcy y la ley de Hagen-Poiseuille presentan una merma en su interpretación debido a que la superficie así como las características geométricas juegan un papel ahora muy importante. Así como los parámetros proporcionados por las técnicas de adsorción han jugado un papel importante en los últimos años como los más aceptados para correlacionarlos con las propiedades que deben controlarse en un reactor y en la fabricación del catalizador.

La adsorción desde hace muchos años ha fungido como una técnica que aporta información al respecto de las propiedades superficiales de un sólido y los métodos que ella se derivan se sustentan en aproximaciones que al margen de un estudio formal siempre presentan debilidades. Así podemos hablar del método BET que se sustenta en un precepto de que la superficie interactuamente es plana y que posteriormente en la evaluación de la utilización de la isoterma I método queda muy cercano a la aplicación de una superficie con curvatura además de que la mejor aplicación del método es en materiales donde ostensiblemente existen poros con una curvatura asignada.

Otro problema que aparece en el procedimiento de las técnicas de adsorción es una aplicación un tanto analítica y que es una influencia en términos de las cantidades adsorbidas a baja presión dicha extrapolación en ciertas ocasiones es de baja aportación pues se sustenta en la experiencia del investigador y en la mayoría de las ocasiones puedes tomarse como una medida confirmatoria del método BET y no a la inversa además de que carece de una fundamentación analítica.

Finalmente debemos recordar que la isoterma de adsorción se ha empleado para calcular el volumen total de poro así como para determinar los radios característicos de una muestra lo que forma una distribución con el propósito de compararlo con una medida burda del radio promedio proveniente del volumen total del poro y del área BET. El método propuesto por Wheeler[S]y desarrollado por BJH[Y] tiene el problema de convertir un comportamiento físico finito, en un problema analítico infinito. Pues asocia un espesor infinito con lo que el volumen asociado a cierto radio puede ser medido varias veces en fin una aplicación de la paradoja de Zenon. Si bien el razonamiento es lógico implica que la cantidad evaporada en un sitio es proveniente de toda la superficie lo que es contradictorio para la ecuación de Kelvin.

Además que en el presente caso la interpolación predice como debió haber sido la adsorción y no como fue. En el presente trabajo se pretende encontrar pruebas más analíticas en el proceso de adsorción que permitan presentar a esta técnica como una herramienta más analítica que pictórica soportando los estudios realizados en desarrollos analíticos que confirmen cambios sustanciales en el proceso.

Objetivos

El tener un material poroso permite aumentar el contacto entre dos fases por lo que puede verse como un mal necesario, sin embargo, la técnica de adsorción ha proporcionado una vasta producción científica y se consideró que los límites a los que ha llegado la técnica se encuentran limitados por la falta de una interpretación analítica y que lleve a dicha área del quehacer científico a otro nivel.

En el presente trabajo se aporta una visión analítica del fenómeno y de ésta se desprenden ciertas correlaciones que bajo la visión del responsable permiten obtener ciertas conclusiones ulteriores a los estudios realizados con anterioridad en el área.

CAPITULO 1

ADSORCIÓN COMO TÉCNICA.

1.1 Características del material estudiado

Los materiales porosos son conocidos por ser de importancia en muchos procesos industriales, por ejemplo, catálisis, cromatografía, separación, transformación de aceites, contaminación de suelos. En todos estos sistemas, la estructura porosa es determinada para conocer las características fisicoquímicas. El tamaño y la forma no son fácilmente determinados. Los materiales microporosos no se analizan fácilmente usando microscopía electrónica o métodos de difracción. Cuando las dimensiones del radio de poro esta (2.50 μ m), generalmente se utiliza poro simetría de Mercurio la cual está basada en la condensación capilar del Hg. Pero para poros más pequeños que [A] los acotados en la porosimetría de mercurio en términos de su separación entre paredes principales de:

Microporos	$d < 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	$d \in (20, 500 \text{ \AA})$
Macroporos	$d > 500 \text{ \AA}$

En el presente trabajo no consideramos dimensiones menores establecidos por Dubinin[B] ultramicroporos y supermicroporos hasta 7 \AA aquellos que exhiben las mallas moleculares.

Los materiales con supermicroporos son sólidos, son muestras con áreas muy grandes y poros son accesibles a muy pocos tipos de moléculas.

$$10^{10} \text{ \AA} = 1m = \frac{1m}{10^{10}} = 1 \text{ \AA}$$

A lo largo del presente trabajo usaremos al hablar de dimensiones para los poros en angstrom $10^{10}m$ así que lo anterior quedará como:

$$(2.50) \cdot 10^{-6}(m) = (2.50) \cdot 10^{-6}(10^{10} \text{ \AA}) = (2.50) \cdot 10^4 \text{ \AA} = [20000-50000] \text{ \AA}$$

Es obvio que si el ancho del poro se reduce al término de las dimensiones moleculares, el valor del volumen de poro se vuelve muy difícil de evaluar. Por esta razón se ha recomendado que el término volumen de poro efectivo debe ser un procedimiento operacionalmente claro en una evaluación textural.

1.2 Adsorción

Las medidas de adsorción en una interface sólido-gas, siguen siendo una de las técnicas más populares para el estudio de sólidos microporos y mesoporosos tomando actualmente una gran importancia las isotermas en regiones muy bajas de presión relativa por la gran utilidad para la caracterización de las propiedades adsorbidas de materiales microporosos, sin embargo también es conocido que la condensación capilar en mesoporos viene acompañada con histéresis. Los progresos obtenidos se han encadenado con las formas características para generar cierta forma de rizo y así poderlos asociar con la naturaleza de la estructura porosa, pero mucho queda por hacer para explicar el mecanismo de llenado y vaciado de los mesoporos, los pequeños avances son más por análisis computacional dejando la responsabilidad de interpretación a un método y no a la comprensión del fenómeno pues la pregunta fundamental de porque escoger la rama de adsorción o desorción del rizo para el análisis de los mesoporos está aún sin resolver.

Además parece que la respuesta no es fácil pues los métodos computacionales están gobernados por la geometría del poro y configuración de la red.

La adsorción también ha sido utilizada para medir la influencia de la estructura porosa y la morfología externa en relación con la actividad catalítica pues se sabe [C] que a bajas temperaturas la actividad catalítica no varía con el tamaño del poro. Pero al aumentar la temperatura, la difusión en los poros estrechos de las esferas puede no mantenerse con la reacción catalítica. Consecuentemente a temperaturas mayores la reacción queda confinada a las capas externas de las esferas, donde la rugosidad de la superficie externa de los cuerpos del catalizador controla la velocidad de reacción. La efectividad del catalizador está de este modo controlada no solo por el sistema poroso. Sino también por la morfología externa del cuerpo de los catalizadores que frecuentemente es un sólido poroso termoestable catalíticamente inerte.

Lo anterior debe dar una idea de la trascendencia que forma en la ingeniería química la determinación de los parámetros de la estructura porosa y los medios que en el presente se tienen para llegar al entendimiento de las aportaciones de la estructura a la efectividad de un catalizador.

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

Cuando un gas llega a estar en equilibrio con la superficie de un sólido o un líquido, la concentración de las moléculas del gas es mayor en las inmediaciones de la superficie que en la fase del gas libre, a pesar de la naturaleza del gas o de

la superficie. Este proceso por el cual el exceso formado es en la superficie se llama adsorción. En cualquier sólido o líquido los átomos en la superficie están sujetos a fuerzas desequilibradas normales a la superficie plana y el balance de fuerzas es parcialmente recuperado por la adsorción de las moléculas de gas.

La adsorción debe ser distinguida de la absorción la cual envuelve la penetración de grandes cantidades del gas dentro de la estructura del sólido o líquido por medio de algún proceso de transferencia de masa. Puesto que la absorción es gobernada por las leyes de difusión ésta puede usualmente ser diferenciado del de adsorción por este comportamiento.

El término sorción es aplicado a casos donde ambos de los anteriores procesos pueden ocurrir simultáneamente. La adsorción de un gas sobre un sólido es un proceso espontaneo y por lo tanto es acompañado del decremento en la energía libre de Gibbs del sistema. Puesto que el proceso envuelve pérdida de grados de libertad del gas al pasar de gas libre a una película adsorbida.

Hay también un decremento en la entropía el que se sigue de la ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Que el proceso de adsorción deberá ser siempre exotérmico.

1.3 Adsorción física y química.

El proceso de adsorción puede ser clasificado de acuerdo a las fuerzas de interacción entre la sustancia en cualquier superficie en las que se lleva a cabo la adsorción entre el adsorbente y la sustancia que es adsorbida de la fase gaseosa

que se llama adsorbato. La naturaleza de estas fuerzas depende de la interacción envuelta.

La adsorción física también conocida como adsorción de Van der Waals es causada por las fuerzas de dispersión y las de repulsión de corto alcance, las primeras producidas por el movimiento continuo de los electrones de las moléculas.

Como consecuencia de este movimiento se presentan fluctuaciones de las componentes del momento dipolar, las cuales originan campos electrónicos.

Lo anterior implica un resultado, la formación de una capa físicamente adsorbida que puede ser comparada con la condensación de un vapor para formar un líquido.

A continuación se numeran algunas características de la adsorción física.

- a) El fenómeno es general y ocurre en cualquier sistema sólido-fluido, aunque es evidente que pueden ocurrir interacciones particulares, debidas en particular a la forma geométrica o a las propiedades electrónicas del adsorbato y/o el adsorbente.
- b) Las perturbaciones de los estados electrónicos del adsorbente y el adsorbato es mínima.
- c) La fisisorción no provoca cambios en la composición química del adsorbato.
- d) La energía de interacción entre las moléculas del adsorbente y el adsorbatoes del mismo orden de magnitud, pero es generalmente mayor que, la energía de condensación del adsorbato.

- e) El proceso de adsorción física, no envuelve una energía de activación.
- f) En condiciones apropiadas de presión y temperatura las moléculas de la fase gaseosa pueden adsorberse en exceso sobre aquellas que se encuentran en contacto directo con la superficie (llenado de microporos, adsorción de multicapas y/o condensación capilar).

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

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

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

- a) El fenómeno se caracteriza por su especificidad química.
- b) Los cambios electrónicos de los componentes involucrados en la quimisorción pueden ser detectados por técnicas físicas adecuadas por ejemplo: espectroscopias tales como, ultravioleta, infrarrojo, microondas etc, o por cambios en la conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética.
- c) La naturaleza química del adsorbato puede ser alterada tanto por reacción como por disociación superficiales de tal forma que al adsorberse no se puedan recuperar las especies originales; en este sentido la quimisorción puede no ser reversible.
- d) La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud que la energía de cambio en la reacción química entre el sólido y un fluido de modo que la

quimisorción es semejante a las reacciones químicas en general, puede ser exotérmica o endotérmica.

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

1.4 Potencial de adsorción.

El fenómeno de adsorción fue observado siglos atrás sin embargo no es hasta este siglo que con la existencia de las teorías electromagnéticas, así como las contribuciones de la mecánica cuántica que se pudo establecer un esquema pertinente que pudiera explicar en cierta forma la procedencia de las fuerzas implicadas para el entendimiento en la consecución del fenómeno.

Así podemos decir, que las teorías pioneras postuladas por polanyi[D][E] en su teoría del potencial en la que se establece que las fuerzas de largo alcance provenían de la superficie del sólido llevando éstas a tener películas de muchos diámetros de espesor. Sin embargo, nunca define las dimensiones del espesor.

Lennard-Jones demuestran en el año de 1932 que si calculan los campos de Van der Waals en la vecindad de los sólidos es posible estimar la magnitud de los calores de adsorción física de ciertos gases sobre la superficie de los sólidos.

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

$$E = ar^{-m} + br^{-n}$$

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

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

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

$$(\nabla E)_{r_e \rightarrow 0} = \left(\frac{dE}{dr} \right)_{r_e \rightarrow 0} = 0$$

Por lo que la ecuación 1.1 queda

$$mar^{-m-1} - nbr_0^{-n-1} = 0 \quad 1.1$$

De donde:

$$b = (mn)^{-1}ar_0^{n-m} \quad 1.2$$

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

$$E_0 = [(mn)^{-1} - 1]ar_0^{-m} \quad 1.3$$

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

Las conclusiones a las que se puede llegar con respecto a las fuerzas de adsorción física que actúan entre un sólido (adsorbente) y una molécula de adsorbato (gas o vapor), son las siguientes: las fuerzas de dispersión estarán siempre presentes; cuando la molécula posee un momento dipolar permanente las fuerzas de dispersión representan la mayor contribución a la energía total de adsorción. La dependencia con la distancia es tal que la primera capa de las moléculas adsorbidas estará fuertemente fijada a la superficie, en tanto que las capas superiores se fijarán más débilmente. Las fuerzas de dispersión serán considerablemente más fuertes dentro de microporos y prominencias que sobre superficies planas.

1.5 Isotermas de adsorción

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

En general sí A es la cantidad adsorbida:

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

Para el caso de la isoterma se tiene:

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

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

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

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

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

En la literatura existen una gran cantidad de isotermas de muy variadas formas, la mayoría de las cuales pueden clasificarse en 5 tipos de la figura 1.1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y colaboradores [G] en 1940, la cual no es totalmente general pues habrá isotermas que no pueden clasificarse en ninguno de estos cinco tipos, así como otros que sean clasificados dentro de dos tipos o más. De hecho muchas curvas determinadas experimentalmente y que quedan dentro de la clasificación presentan pequeñas discrepancias pues las cinco isotermas de la clasificación, por ejemplo las isotermas de los tipos I, II y V; en algunos casos al encontrarse en la vecindad de la presión de saturación del gas, muestran una desviación hacia arriba (líneas punteadas en la figura 1.1) las curvas IV y V siempre presentan histéresis.

Esta clasificación está relacionada con distintos fenómenos:

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

La isoterma del tipo II en bajas presiones presenta un comportamiento parecido al tipo I hasta el punto B por lo cual Emmet y Brunauer [G] consideran que en este punto la superficie del material está cubierta totalmente por una monocapa de

adsorbato después de este punto la adsorción es paulatina lo cual corresponde indudablemente a la formación de multicapas. Este tipo de isothermas las producen los óxidos de aluminio.

La isoterma del tipo III está caracterizada por un calor e adsorción igual o menor que el calor de licuefacción del adsorbato por lo que podemos establecer que en un inicio la interacción del adsorbato es más con el mismo que con la superficie como se verá en el capítulo siguiente. Esta isoterma es poco común, sin embargo, se ha obtenido en limaduras metálicas utilizando nitrógeno como adsorbato a -76K.

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

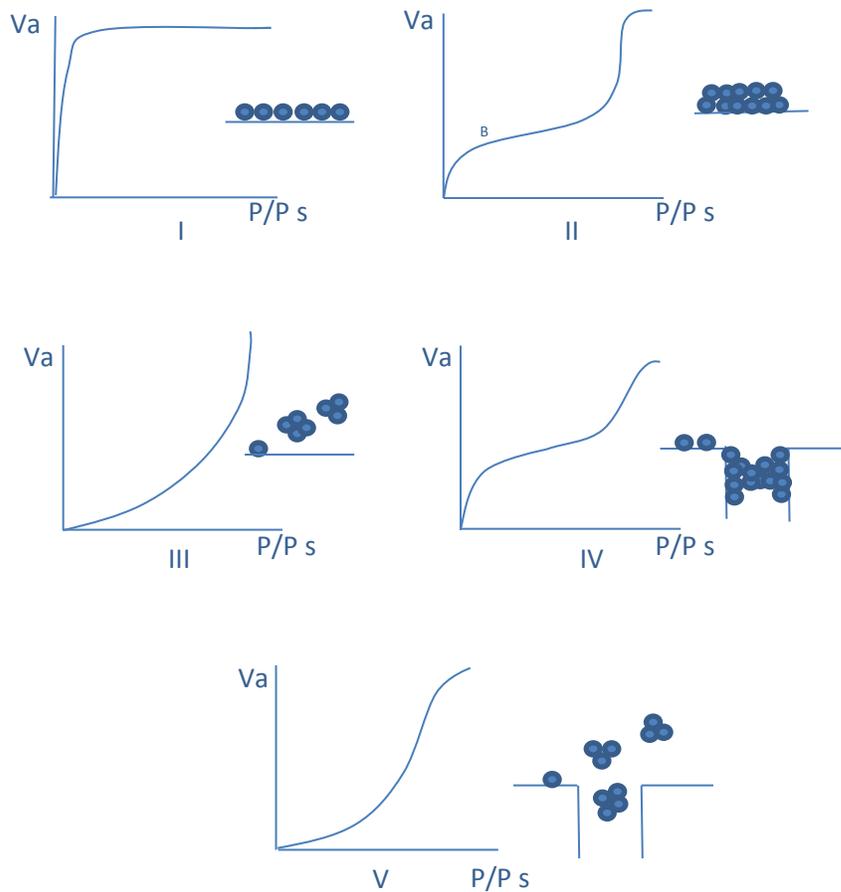


FIGURA 1.1
Los cinco tipos de isothermas de la clasificación BDDT
(V_a =volumen adsorbido por gramo, P/P_s =presión relativa)

1.6 Termodinámica de la adsorción.

El estudio de los fenómenos de adsorción por medio de la termodinámica no data de mucho tiempo. Antes de 1940 las relaciones entre los calores de adsorción y las isothermas de adsorción a través de la entropía, eran solo comprendidas vagamente y de ahí que las relaciones entre las diferentes energías, llamadas

“calores de adsorción” no eran claras. Está por demás señalar la importancia tan grande que desempeña la termodinámica en el tratamiento teórico de los fenómenos de adsorción, ya que es a través de ella como pueden ser comprendidos y estudiados conceptos tan importantes dentro del fenómeno como son: la entropía de adsorción, la presión de dispersión, el trabajo diferencial de adsorción, los calores de adsorción, etc.

El avance actual de la termodinámica de la adsorción física se debe en gran parte a los trabajos de Hill [H] Y Everett [I].

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

- a) El adsorbente se considera termodinámicamente inerte, es decir, que el cambio de una propiedad termodinámica del adsorbente (por ejemplo, su energía interna) es despreciable durante el proceso de adsorción a temperatura constante, comparado con el cambio de la misma propiedad del adsorbato.
- b) El adsorbente posee un área invariante con la temperatura, la cual es la misma para todos los adsorbatos. Esta suposición puede no ser válida por ejemplo, para un adsorbente microporoso el cual el área disponible para la adsorción depende del tamaño de la molécula de adsorbato.
- c) Se aplica la definición de Gibbs de la adsorción, la definición corresponde a la técnica volumétrica usual para obtener isothermas de adsorción, la que se

basa en medir el volumen de gas adsorbido o desorbido en condiciones de equilibrio termodinámico a temperatura constante.

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

1.6.1 Descripción del sistema

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

El sistema más práctico es el que considera una transición abrupta entre al adsorbato a una densidad relativamente alta del gas. Si esta región de transición se toma de espesor despreciable, se tendrá una superficie que encierra el adsorbente y al adsorbato. Esta combinación de adsorbente-adsorbato puede ser tratada como un sistema de dos componentes en equilibrio con una fase gaseosa, por los métodos de la termodinámica de soluciones desarrolladas por Everett[1] .

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

De acuerdo a Gibbs, el sistema considerado es el siguiente una capa superficial entre dos fases volumétricas homogéneas; en esta capa superficial se origina una variación de la concentración de los componentes en comparación con las fases homogéneas, por lo que en esta capa se originan ciertos excesos. El caso más

general, es cuando los excesos pueden ser positivos o negativos, se considera que el exceso es negativo cuando la cantidad del componente que se encuentra en el volumen de la capa superficial es menor que la cantidad que se encuentra en un volumen igual dentro de las fases volumétricas, mientras que se considera un exceso positivo cuando el componente se encuentra fundamentalmente en la superficie de separación.

El sistema se encuentra esquematizado en la figura 1.2 en donde se observa lo siguiente: dos fases volumétricas homogéneas denotadas por I y II; una capa heterogénea (en la dirección perpendicular a la superficie de separación), de superficie a y espesor $t = t' + t''$ que se encuentra entre las fases volumétricas I y II. Los espesores t' y t'' en ambos lados, de la superficie de separación se eligen de tal manera que fuera de sus límites, las dos fases volumétricas I y II sean completamente homogéneas. El espesor t no es grande ya que las fuerzas moleculares que provocan el desbalance son de corto alcance i.e disminuyen rápidamente con la distancia (sección 1.4).

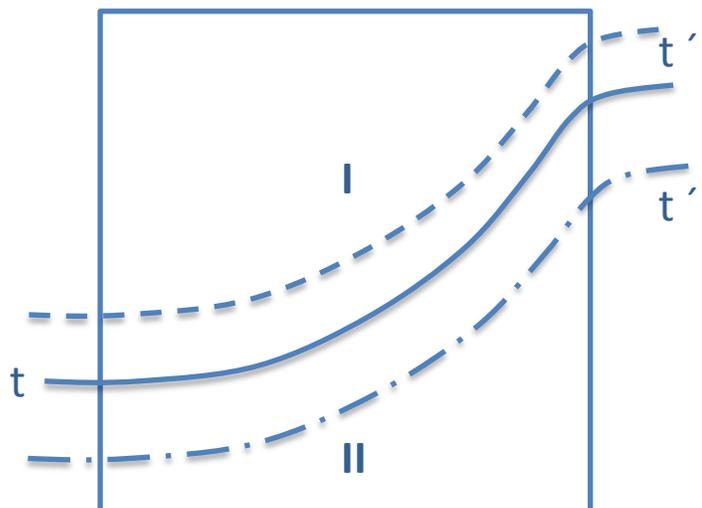


Figura 1.2
Esquema de la capa superficial entre dos fases homogéneas.

Las variaciones de la energía interna en las fases volumétricas I y II que están en contacto con la capa superficial, se pueden escribir de acuerdo a la termodinámica clásica de la siguiente manera:

$$dE' = T' dS' - p' dV' + \sum_i^c \mu_i dn_i' \quad 1.7$$

$$dE'' = T'' dS'' - p'' dV'' + \sum_i^c \mu_i dn_i'' \quad 1.8$$

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

1.6.2 Equilibrio de adsorción

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

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

$$dE = TdS - pdV + \gamma d@ + \sum_i^c \mu_i dn_i \quad 1.9$$

En virtud de la definición de γ ésta es una propiedad intensiva. Como las fases I y II son estables γ es positiva. Para sistemas homogéneos en equilibrio las variaciones de la energía interna se describen por la ecuación 1.7

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

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

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

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

Para cada uno de los sistemas homogéneos existe una relación de Gibbs del tipo(1.9) con sus propios parámetros termodinámicos. Como cada uno de estos sistemas homogéneos no está aislado del exterior, existen paredes sin restricción entre cada subsistema, estas paredes sin restricción obligan a que las variables termodinámicas de los diversos subsistemas homogéneos, estén relacionados

entre sí. Supóngase que el sistema ha llegado a la situación más estable y se encuentra en equilibrio, entonces se verá cuáles son las condiciones que se imponen a las variables termodinámicas. Se estudiará el caso de un conjunto de componentes presentes en las fases de un sistema aislado del exterior en donde no ocurren reacciones químicas. Las f fases están separadas por las interfases, las cuales son diatérmicas, no rígidas y permeables a todas las componentes. Las fases son sistemas homogéneos.

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

El carácter del recipiente impone las restricciones siguientes

- i. La energía total es constante.

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

- ii. El volumen total es constante

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

iii. El número de moles de cada componente es constante

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

De la relación(1.9) se obtiene para cada fase

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

Donde las variables termodinámicas T^j , p^j , μ_i^j son la temperatura, la presión y el potencial químico de la componente i en la fase j .

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

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

La condición de máxima estabilidad (máxima entropía) puede establecerse como:

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

Sujeta a las restricciones 1.10, 1.11, 1.12

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

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

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

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

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

De donde

$$\sum_j^f \left[\left(\frac{1}{T^j} - \theta \right) \delta E^j + (p^j / T^j - \varepsilon) \delta V^j - \sum_i (\lambda_i - \mu_i^j / T^j) \delta n_i^j \right] = 0 \quad 1.18$$

Obteniéndose

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

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

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

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

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

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

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

Y fácilmente por 1.19 y 1.21 el potencial químico de una componente en todas las fases del mismo.

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

De lo anterior y para dos fases se tiene:

$$\begin{cases} T' = T'' = T \\ \mu_i' = \mu_i'' = \mu_i \\ p' = p'' = p \end{cases} \quad 1.25$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$dE^s = TdS^s + \gamma d@ + \sum_i^c \mu_i dn_i^s \quad 1.29$$

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

En el equilibrio, la variación total de la energía interna asociada al desplazamiento de la superficie es igual a cero, por lo tanto, la condición de equilibrio mecánico del sistema, compuesto de dos fases (I y II) homogéneas y de una capa superficial entre las mismas es la siguiente:

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

Puesto que $dV' = dV''$ entonces:

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

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

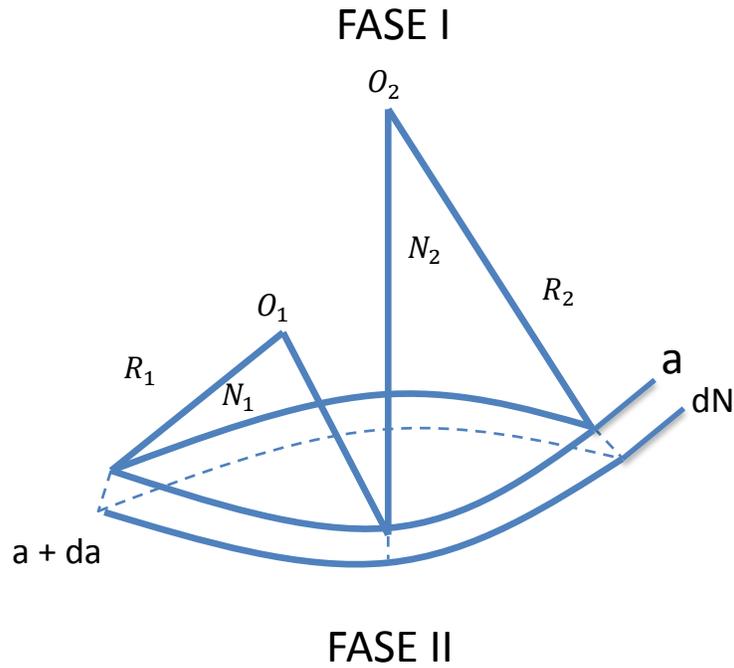


Figura 1.3
Desplazamiento del elemento de superficie @ a lo largo de la normal N.

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

$$@ = R_1 \varphi_1 * R_2 \varphi_2 \quad 1.32$$

Donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura; φ_1 y φ_2 los ángulos correspondientes y O_1 y O_2 los centros de curvatura.

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

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

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

Si $d@$ es la diferencial de área del elemento desplazado entonces

$$d@ = (R_1 + dN)\varphi_1(R_2 + dN)\varphi_2 - R_1\varphi_1 * R_2\varphi_2 \quad 1.34$$

De donde:

$$d@ = \{(R_1 + R_2)dN + (dN)^2\}\varphi_1\varphi_2 \quad 1.35$$

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

entonces:

$$d@ = (R_1 + R_2)dN\varphi_1\varphi_2 \quad 1.36$$

de la definición de @ se tiene $\varphi_1\varphi_2 = @/R_1 * R_2$ así

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

definiendo $K_1^{-1} = R_1$ y $K_2 = R_2^{-1}$ como curvaturas principales de la superficie @:

entonces 1.37 quedará como:

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

de la condición de equilibrio mecánico, ecuación 1.31 y de la ecuación 1.38 se

tendrá que :

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

En esta ecuación se observa que si $p' = p''$ entonces $(K_1 + K_2) = 0$ y puesto que $\gamma \neq 0$ entonces $K_1 + K_2 = 0$ lo cual sólo se cumple cuando $K_1 = K_2 = 0$ lo que corresponde a una superficie plana (el otro caso no tiene significado físico).

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

1.6.3 Ecuaciones de la capa superficial.

“Formula de adsorción de Gibbs”

Si se integra la ecuación 1.29 sobre las variables extensivas, manteniendo las intensivas (T, γ, μ_i) ; constantes se obtiene, para la energía interna:

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

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

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

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

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

Por lo tanto para un proceso isotérmico se tendrá que:

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

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} E^s/@ = E_s \\ S^s/@ = S_s \\ n_i^s/@ = \Gamma_i \end{array} \right\} \quad 1.44$$

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

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

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

De esta definición y de la ecuación 1.29 se vé que:

$$dF^s = S^s dT + \gamma d@ + \sum_i^c \mu_i dn_i^s \quad 1.46$$

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

$$\gamma = (\partial F^s / \partial @)_{T, n_i^s} \quad 1.47$$

Así mismo γ se puede tomar como la fuerza ejercida por unidad de longitud del contorno de la superficie de separación entre las fases.

Combinando las ecuaciones 1.43 y 1.44 se obtiene:

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

a esta ecuación se le denomina "Ecuación de adsorción de Gibbs".

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

La energía libre superficial por unidad de área es:

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

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

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

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

Y sus diferenciales:

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

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

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

La tensión superficial del adsorbente limpio es γ_s y la tensión superficial del adsorbente con adsorbato es γ como se muestra en la figura 1.4, γ tiende a disminuir @, mientras que γ_s tiende a aumentarla. Por otro lado desde el punto de vista molecular, las moléculas en “@” tienden a esparcirse en toda el área que les es posible las fuerzas del sólido limpio (las fuerzas de dispersión) son mayores en magnitud que las fuerzas de tensión superficial del adsorbato, esto es $\gamma_s > \gamma$.

La presión bidimensional se define como $\varphi = \gamma_s - \gamma$; resultando $\varphi > 0$ de manera análoga a la presión hidrostática p .

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

$$\varphi d@ = \gamma_s d@ - \gamma d@ \quad 1.54$$

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

$$dE^s = T dS^s - \gamma_s d@ + \gamma d@ + \sum_i^c \mu_i d n_i^s \quad 1.55$$

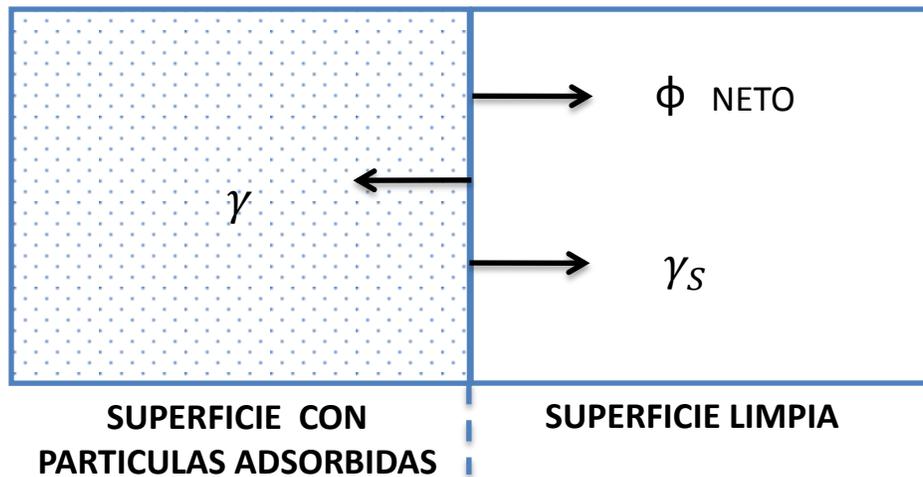


Figura 1.4
Moléculas adsorbidas en una superficie.

Sustituyendo 1.54 en 1.55

$$dE^s = T dS^s - \varphi d@ + \gamma d@ + \sum_i^c \mu_i d n_i^s \quad 1.56$$

Para la fase adsorbida, como ya se mencionó, el término análogo al trabajo mecánico $p dV$ para un fluido tridimensional es $\varphi(d@)$. La presión bidimensional es el negativo de la tensión superficial común y tiene unidades de (dina/cm).

En adsorción física, φ es positiva (aún para adsorción de multicapas); ya que el sistema efectúa trabajo sobre los alrededores durante el proceso conceptual de incrementar el área del adsorbente. Es posible expresar las funciones termodinámicas definidas anteriormente; entalpía, energía libre, energía interna, etc, en función de la presión bidimensional φ sustituyendo el trabajo correspondiente a la tensión superficial $-\varphi(d@)$.

Es importante hacer notar que a pesar de no existir una técnica experimental para medir la presión bidimensional directamente, similar a las medidas mecánicas de la tensión superficial, la presión bidimensional es una variable termodinámica fundamental, como lo son la entropía o la energía interna.

CAPITULO 2

AREA ESPECIFICA Y ESTRUCTURA POROSA DE SÓLIDOS

2.1 Introducción

Se considera que, otra propiedad física tan importante como el área específica, es la estructura porosa del material que si bien contribuye en el área efectiva del material también juega un papel muy importante en los procesos catalíticos pues la difusión dentro de los poros estrechos puede llegar a ser un factor importante en los valores de la velocidad de reacción del proceso. Se sabe que especialmente a presiones relativas altas la cantidad adsorbida depende del tamaño de poro [J]. El tamaño de los poros influencia el orden y la energía de activación de una reacción catalítica, así como la estabilidad de un adsorbente para ciertas aplicaciones puede depender de la estructura porosa [K].

La distribución de diámetro de poro (D.D.P) constituye otra de las formas más eficientes para comprender el comportamiento y la información relacionada con su actividad y envenenamiento. Para desarrollar un sistema eficiente que midiera la D.D.P Wheeler [S] propuso un método en términos de adsorción o desorción diferencial pero con el propósito de confirmar el modelo del gas para difusión.

Así se puede determinar que el factor de selectividad entre especies es función de los coeficientes de difusión entre especies y los radios involucrados.

2.2 Área Específica BET

Método de BRUNAUER EMMET y TELLER (BET)

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

Brunauer, Emmett y Teller [J] se basaron en un modelo con determinadas características físicas para obtener la ecuación general de las cinco isothermas de adsorción mencionadas en la sección 1.5 del capítulo anterior.

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

- a) La superficie del sólido es plana.
- b) El gas se encuentra en equilibrio interno y con la superficie a la temperatura T . La cual implica que la densidad del gas es uniforme y que la distribución de moléculas es maxwelliana.
- c) Entre las moléculas del gas adsorbido y la fase adsorbida se supone un equilibrio dinámico a una presión p , es decir, el número de moléculas adsorbidas es constante en el tiempo.
- d) Se considera además que independientemente del tipo de fuerzas que intervienen en la adsorción ésta es localizada, esto es, las moléculas no pueden desplazarse libremente sobre la superficie y no interactúan con las

moléculas adsorbidas vecinas. Las características adicionales propuestas por BET son:

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

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

- f) Las constantes de evaporación y condensación en todas las capas superiores a la primera son idénticas.
- g) Cuando p es igual a la presión de vapor saturado P_s el vapor se condensa como si fuese un líquido ordinario sobre la capa adsorbida por lo tanto el número n de las capas moleculares que se forma sobre la superficie se vuelve infinito.

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

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

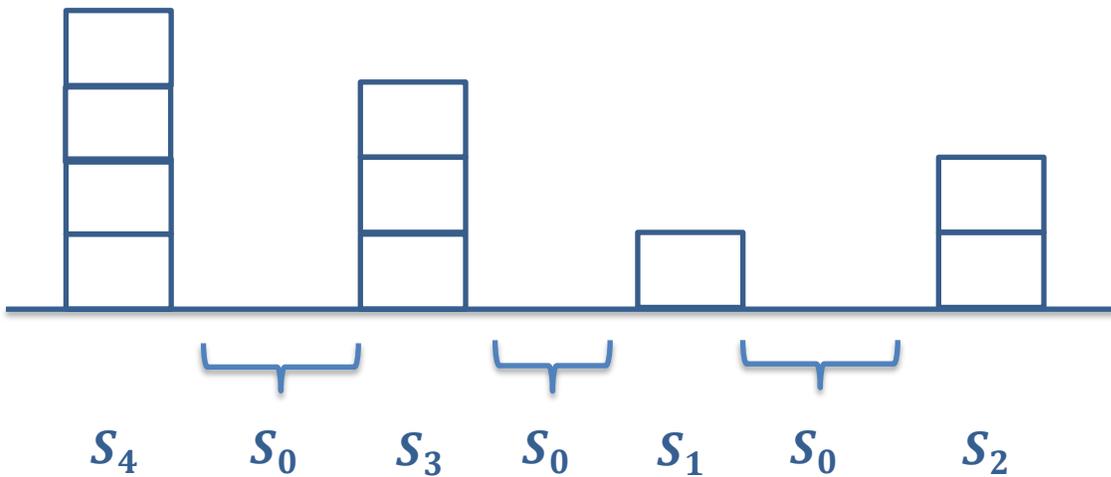


Figura 2.1
Representación gráfica del modelo de adsorción de BET

Para deducir la ecuación de BET se considera inicialmente lo que sucede en S_0 es igual al número de moléculas que se evaporan de S_1 , esto es:

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

A_1 y b_1 son los coeficientes de condensación y evaporación respectivamente.

En S_1 : La cantidad de moléculas que se adsorben S_1 más la cantidad de moléculas que se evaporan de S_1 es igual a la cantidad de moléculas que se condensan en S_0 más la cantidad de moléculas que se evaporan de S_2

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

Haciendo uso de 2.1 se tiene:

$$A_2 pS_1 = b_2 S_2 \exp[-E_2/RT] \quad 2.2$$

Similarmente para S_2

$$A_3 pS_2 = b_3 S_3 \exp[-E_3/RT] \quad 2.3$$

Para S_i

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

La superficie S total está dada por:

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

Y

$$Va/Vm = \sum_{i=0}^{i=\infty} iS_i/S \quad 2.6$$

De donde Va y Vm son el volumen adsorbido y el volumen de la monocapa por gramo de muestra respectivamente.

Para la deducción BET supusieron que

$$E_2 = E_3 = E_i = E_1$$

$$a_2 = a_3 = a_i \quad 2.7$$

$$b_2 = b_3 = b_i$$

Introdujeron las siguientes cantidades

$$g = b_i/A_i = \text{constante } i > 2$$

$$y = [A_i/b_i]p \exp[E_i/RT] \quad 2.8$$

$$x = [p/g] \exp[E_1/RT]$$

De modo que las ecuaciones 2.1 a 2.5 pueden escribirse como:

$$S_0 = yS_1$$

$$S_0 = xS_1 \quad 2.9$$

$$S_3 = xS_2 = x^2 S_1$$

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

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

Donde

$$C = [A_1/b_1] [g] \exp\left[\frac{(E_1 - E_2)}{RT}\right] \quad 2.11$$

La ecuación 2.6 se puede escribir como:

$$V_a/V_m = CS_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i / [S_0(1 + C \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i)] \quad 2.12$$

La suma en el denominador es una progresión geométrica dada por

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = x/(1 - x) \quad 2.13$$

Y el numerador puede ser transformado por:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i = X \left(\frac{d}{dx} \right) \sum_{i=1}^{i=\infty} x = x/(1-x)^2 \quad 2.14$$

Substituyendo estos resultados en la ecuación 2.12 se obtiene

$$V_a/V_m = CX/[1-x][1+(c-1)] \quad 2.15$$

Para la determinación de las constantes V_m y C la ecuación 2.15 se escribe de la siguiente forma

$$\left[\frac{x}{(1-x)} \right] \left[\frac{1}{V_a} \right] = \left[\frac{1}{V_m C} \right] + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] x \quad 2.16$$

Al linealizar la anterior ecuación:

la ordenada al origen $A = \frac{1}{V_m C}$; y la pendiente $B = \frac{C-1}{V_m C}$.

Se pueden obtener V_m y C como:

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad 2.17$$

$$C = 1 + \frac{B}{A} \quad 2.18$$

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

$$S/W = N \sigma_0 V_m/V_0 \quad 2.19$$

Donde S es el área total de la muestra entre el peso de la misma, N es el número de Avogadro, σ_0 es el área de la molécula del adsorbato y V_0 el volumen molar del gas a condiciones normales de presión y temperatura (22414 cc).

En este estudio el adsorbato utilizado es el nitrógeno cuya molécula tiene un área de 16.2Å, si se llama $S_{BET} = S/W$ entonces la ecuación 2.19 dará:

$$S_{BET} = 4.35 * V_m \quad 2.20$$

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

Sin embargo para este cálculo se hace la siguiente suposición:

$$\frac{A_1 b_2}{A_2 b_1} \approx 1$$

Por lo tanto:

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad 2.21$$

y

$$(E_1 - E_2) = RT \ln C \quad 2.22$$

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

La isoterma del tipo II se obtiene cuando $E_1 > E_2$ y las del tipo III cuando $E_1 < E_2$ resultan las del tipo V [T].

Para valores pequeños de x y $C \gg 1$ la ecuación 2.16 se reduce a la ecuación de Langmuir.

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

2.3 El punto B

El tipo II de las isothermas obtenidas experimentalmente frecuentemente presentan una porción recta, una característica no estrictamente compatible con las propiedades de la ecuación de BET proporcionando un punto de inflexión. El punto en el cuál la porción lineal fueron escogidos por Emmett y Brunauer[G] como el punto B y lo tomaron para indicar en donde se completa la monocapa, de modo que lo adsorbido en el punto B podemos suponer que digamos, debe ser igual a la capacidad de la monocapa.

Actualmente muchos autores consideran que existe una correlación adecuada entre los dos métodos siempre y cuando el método BET se aplique en el intervalo de la isoterma que contiene al punto B.

Se ha encontrado que la importancia de usar el punto B es que sirve para confirmar la capacidad de la monocapa por el método de BET.

Sin embargo, en ocasiones la determinación de punto B cuando la curva de la isoterma es muy pronunciada, corresponde a valores altos de C y el punto puede localizarse con precisión aún cuando la región lineal es corta. Cuando la rodilla es poco pronunciada es cuando C es pequeño y la determinación del punto B es difícil de localizar y el valor de V_m puede diferir ampliamente de la del método BET.

2.4 Condensación capilar.

El estudio de la estructura porosa de sólidos mesoporosos está muy relacionado en la interpretación de la isoterma tipo IV, además el intervalo de los mesoporos se considera que es aquel que la isoterma tipo IV se eleva. En presiones bajas la isoterma tipo IV es muy parecida a la II pero en cierto punto sufre una desviación hacia arriba hasta que su volumen no crece.

Una propiedad básica de la isoterma tipo IV es que al realizar la desorción se encuentra que aparece un rizo de histéresis. La forma del rizo difiere de un sistema a otro pero como indica la figura la cantidad adsorbida es siempre mayor para cualquier presión relativa a lo largo de la rama de desorción. La mayoría de los estudios que presentaron isotermas tipo IV tuvieron un rizo de histéresis por lo que fue necesario proporcionar una interpretación de este comportamiento.

Zsigmondy [N] señaló hacia la teoría de condensación capilar la cual de una forma u otra ha servido como un base virtual a toda la teoría subsecuente de las isotermas tipo IV. Zsigmondy hace uso del principio establecido por Thompson

que en equilibrio, la presión de vapor p sobre un menisco cóncavo de líquido puede ser menor que la presión de saturación P^0 a la misma temperatura; esto implica que un vapor puede ser capaz de condensar como líquido en los poros de un sólido, aun cuando la presión relativa es menor que la unidad.

La ecuación de Kelvin es

$$\ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \left(\frac{1}{r_m} \right) r_m \quad 2.23$$

Donde P/P^0 es la presión relativa del vapor en equilibrio con un menisco, teniendo radio de curvatura r_m , γ y V_L son la tensión superficial y el volumen molar del líquido adsorbato R y T tienen el significado usual.

Esta ecuación es, además la base completa casi de todos los procedimientos de cálculo de la D.D.P para las isothermas de tipo IV y que no puedan ser evaluadas de ninguna otra forma. Sin embargo, es imperativo reconocer las limitaciones impuestas por las bases termodinámicas de la ecuación.

2.5 Distribución de diámetro de poro (BJH).[Y]

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

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

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

En el año de 1945 Wheeler [S] propuso una teoría basada en la adsorción multicapas, para obtener la distribución del tamaño de los poros.

1. Propuso que en cualquier punto de la rama de desorción de la isoterma, todos los poros mayores que un cierto radio r_c están cubiertos por una capa adsorbida de espesor “ t ”, mientras, que todos, los poros menores que r_c , se llenan por condensación capilar.
2. Ya que todas las paredes de los poros no llenos tienen una capa adsorbida de espesor “ t ”, sobre ellos, propuso que el radio del menisco en un poro lleno, no fuese el radio del poro r_c sino un radio menor $r = r_c - t$. En otras palabras, en la adsorción no se está tratando con poros de radio físico verdadero, sino con multicapa adsorbida t figura 2.3. Por esta razón Wheeler utilizó la ecuación de Kelvin para el radio efectivo del tubo interior que queda después de la adsorción multimolecular.

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

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

Esto se obtiene a partir de la ecuación de Kelvin, ecuación 2.14 sustituyendo r_e por $(r_c - t)$.

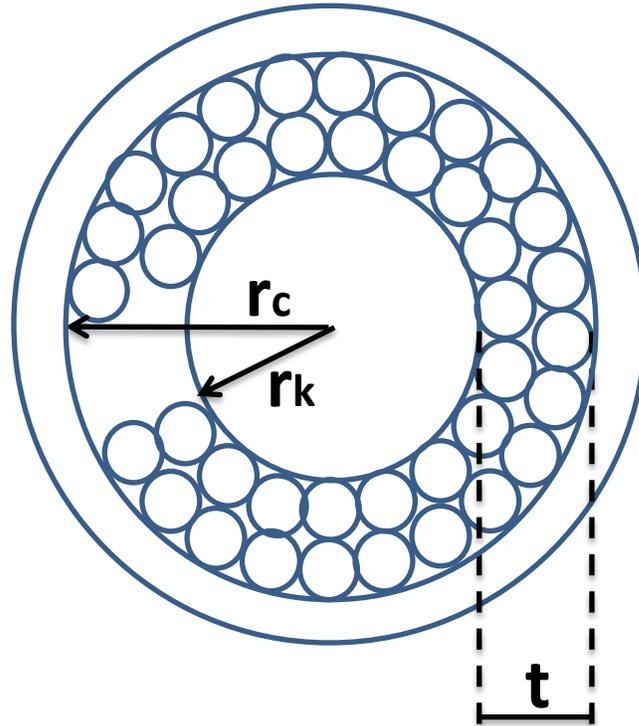


Figura 2.3
Esquema de un poro de radio real r_c , reducido por el espesor multimolecular t dando el radio r_k de kelvin

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

En 1948 Schull y colaboradores [P] demuestran que las isothermas de adsorción para sólidos no poroso en los cuales no hay indicios de condensación capilar el

cociente V_a/V_m es función de la presión relativa donde V_a es el volumen adsorbido y V_m es el volumen de la monocapa del material.

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

Bajo estas consideraciones t se calcula como.

$$t = \left(\frac{\varepsilon}{S}\right) * 10^{-4} \text{Å} = \left(\frac{MV_{ESP}}{22414}\right) \left(\frac{V_a}{S}\right) * 10^{-4} \text{Å} \quad 2.25$$

Donde:

t es el espesor de la capa adsorbida.

ε es el volumen del líquido adsorbido en ml.

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

M es el peso molecular del adsorbato.

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

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

Para el nitrógeno como adsorbato se tiene

$$t = 15.47 * (V_a/S) \text{Å}$$

Si se toma el área BET (ecuación 2.18) el espesor es igual a

$$t = 3.54 * (V_a/V_m) \text{Å} \quad 2.26$$

En el presente trabajo se proporcionan los métodos para determinar dos distribuciones de diámetro de poro usando el método de Wheeler a través del procedimiento BJH y otro usando la ponderación del volumen con los radios.

Las características de este método BJH [Y] son las siguientes:

- a) Se utiliza la isoterma de desorción.
- b) Se supone que los poros son de forma cilíndrica.
- c) Se supone como lo hizo Wheeler[S] ; que el volumen desorbido va en cualquier punto de la isoterma, es calculado como volumen líquido, como

$$V_a = V_c + V_1 \quad 2.27$$

Donde V_c es el volumen líquido que se desorbe capilarmente en poros de radio r_c y V_1 es el volumen desorbido por multicapas de las paredes de los poros con radios mayores que r_c .

- d) Cuando se inicia la desorción todos los poros se encuentran llenos de tal forma que $V_a = V_c$
- e) El espesor t en cualquier punto de la isoterma se calcula por medio de la ecuación 2.21

$$dp'' = (1/V_m)d\mu = (RT/V_m)d(\ln p) \quad 2.28$$

- f) El cálculo de la DDP se realiza hasta un radio mínimo de 15 Å[B]
- g) Los poros se clasifican en diferentes grupos en función de la presión.

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

$$r_j = (\bar{r}_{jmax} + \bar{r}_{jmin})/2 \quad 2.29$$

Tomando en cuenta que el volumen total desorbido durante el decremento j de presión Va_j es la suma del volumen desorbido capilarmente Vc_j y el volumen desorbido de las multicapas $V1_j$

$$Va_j = Vc_j + V1_{j-1} \quad 2.27a$$

Cuando se inicia la desorción, esto es, $(p/P_s) = 1$ todos los poros están llenos. Al bajar la presión a una presión (p/P_s) , los poros de radio r_1 se vacían quedando en sus paredes una capa adsorbida de espesor t_1 . Como ya se mencionó, en este paso $Va_1 = Vc_1$ de tal forma que el volumen total del poro de radio r_1 es:

$$Vc = R_{11}Vc_1 = R_{11}Va_1 \quad 2.30$$

Donde R_{11} está definido como

$$R_{11} = (\bar{r}_1/\bar{r}_1 - t_1)^2 \quad 2.31$$

De aquí

$$Vp_1 = (\bar{r}_1/\bar{r}_1 - t_1)^2 Va_1 \quad 2.32$$

En el siguiente paso, al pasar a $(p/P_s)_2$ con $(p/P_s)_1 > (p/P_s)_2$ el volumen Vp_2 se calcula como:

$$Vp_2 = R_{22}Vc_2 = (\bar{r}_2/\bar{r}_2 - t_2)^2 Vc_2 \quad 2.33$$

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

$$Vc_2 = Va_2 + V1_1 \quad 2.34$$

Donde $V1_1$ es la cantidad desorbida de los poros de radio \bar{r}_1 al reducirse la capa adsorbida en ellos de un espesor t_1 al nuevo espesor t_2 figura 2.4 $V1_1$ se calcula como:

$$V1_1 = Vp_1[(\bar{r}_1 - t_2/\bar{r}_1)^2 - (\bar{r}_1 - t_1/\bar{r}_1)^2] \quad 2.35$$

de aquí

$$Vp_2 = R_{22}(Va_2 - V1_1) = R_{22}(Va_2 - Vp) - [(\bar{r}_1 - t_2/\bar{r}_1)^2 - (\bar{r}_1 - t_1/\bar{r}_1)^2] \quad 2.36$$

Al reducirse la presión n veces $(p/Ps)_n$ el volumen de poro Vp_n será

$$Vp_n = R_{nn}Vcn \quad 2.37$$

con

$$Vc_n = Van - V1_{n-1} \quad 2.38$$

$V1_{n-1}$ es la cantidad que se desorbe de todos los poros mayores que el radio r_n al reducirse sus espesores t_{n-1} a un espesor t_n . El volumen es entonces

$$V1_{n-1} = \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left[\left(\frac{\bar{r}_j - t_{j+1}}{\bar{r}_j} \right)^2 \right] - \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right)^2 \right\} Vp_j \quad 2.39$$

Y así la ecuación 2.38 queda como:

$$Vp_n = Rnn \left[Van - \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_{j+1}} \right)^2 - \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right)^2 Vp \right] \quad 2.40$$

Al graficar Vp_n contra \bar{r}_n se obtienen la distribución de diámetro de poro del material. \bar{r}_n según sea el caso, se calcula por medio de las siguientes ecuaciones:

$(p_e/P_s) = \exp(-2\gamma Vm/RT r_e)$ para un menisco cóncavo.

$(p_c/P_s) = \exp(-\gamma Vm/RT r_c)$ para un poro cilíndrico abierto en sus extremos.

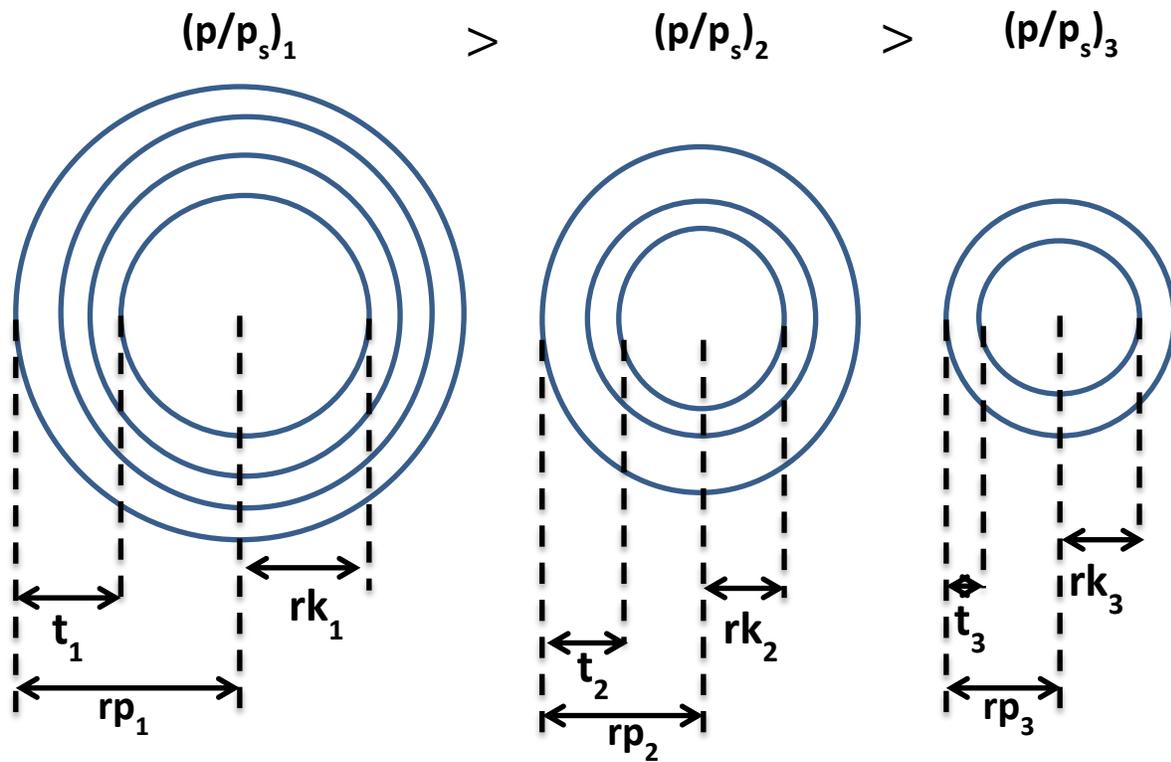


Figura 2.4
Representación esquemática del mecanismo de desorción en poros de diferentes radios y el espesor adsorbido en cada una de las presiones correspondientes a esos radios

El área de los poros de radio \bar{r}_n es

$$S_{pn} = 2Vpn/\bar{r}_n \quad 2.41$$

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

$$S_{acum} = \sum_{j=1}^n S_{p_j} \quad 2.42$$

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

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

$$V_{acum} = \sum_{j=1}^n V_{p_j} \quad 2.43$$

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

$$V_{liq} = 0.001558V \text{ a CNTP} \quad 2.44$$

Lo cual sólo se aplica al nitrógeno.

2.6 Distribución de diámetro de poro ponderada (DDPP).

En el presente trabajo también se desarrolla un método complementario al método de Wheeler dicho método usa solo los puntos experimentales con el propósito de evitar la interpolación entre puntos pues el método de Wheeler propone la posibilidad de calcular entre puntos varios radios con lo que se puede hacer un proceso que es finito infinito tantos radios como se deseen con lo que estamos procediendo como en la paradoja de Zenon y la contribución por cada volumen

puede ser infinita lo que puede explicar los volúmenes negativos en las distribuciones obtenidas por el método BJH[Y].

Por lo que tomando los volúmenes experimentales de dos puntos dados se calcula un radio por la ecuación de Kelvin y un espesor t .

$$V_{real} = -9.53/\ln P(I) \quad 2.45$$

$$t_{real} = 3.54(VI)/Vm \quad 2.46$$

$$radio\ total = r_{real} + t_{real} \quad 2.47$$

Asignado al valor superior tomando el siguiente punto.

$$r_{real}(2)$$

$$t_{real}(2)$$

Se obtiene el radio promedio y el t promedio para obtener

$$V_1 = (r_1/r_1 - t_1)^2 \Delta V_1 \quad 2.48$$

Puesto que

$$V_2 = (r_2/r_2 - t_2)^2 \left[\Delta V_2 - \left\{ \left(\frac{r_1-t_2}{r_1} \right)^2 - \left(\frac{r_1-t_1}{r_1} \right)^2 \right\} V_1 \right] \quad 2.49$$

$$V_2 = (r_2/r_2 - t_2)^2 [\Delta V_2 - \alpha V_1] \quad 2.50$$

Y V_3

$$V_3 = (r_3/r_3 - t_3)^2 \left[\Delta V_3 - \left\{ \left(\frac{r_1-t_3}{r_1} \right)^2 - \left(\frac{r_1-t_2}{r_1} \right)^2 \right\} V_1 + \left\{ \left(\frac{r_2-t_3}{r_2} \right)^2 - \left(\frac{r_2-t_2}{r_2} \right)^2 \right\} V_2 \right] \quad 2.51$$

$$V_3 = (r_3/r_3 - t_3)^2[\Delta V_3 - (\alpha_2 V_1 + \beta_1 V_2)] \quad 2.52$$

$$V_4 = (r_4/r_4 - t_4)^2[\Delta V_4 - (\alpha_3 V_1 + \beta_2 V_2 + \gamma_1 V_3)] \quad 2.53$$

Tomando para cada intervalo los promedios de las α, β y γ se determina un tamaño de poro para cada intervalo.

$$2 = \alpha_2 = A$$

$$3 = (\alpha_3 + \beta_3/2) = B$$

$$4 = (\alpha_4 + \beta_4 + \gamma_4/3) = C$$

$$5 = (\alpha_5 + \beta_5 + \gamma_5 + \delta_4/4) = D$$

Así puede determinarse la distribución de diámetro de poro que en el presente trabajo no proporciona volúmenes negativos.

Se realiza la regresión lineal para los primeros puntos y se calculan los restantes $n - 1$ correspondientes a las $n - 1$ diferencias de los n puntos tomar los valores promedio no dispersa los cálculos.

CAPITULO 3

HISTÉRESIS DE LA CONDENSACIÓN CAPILAR

3.1 Introducción

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

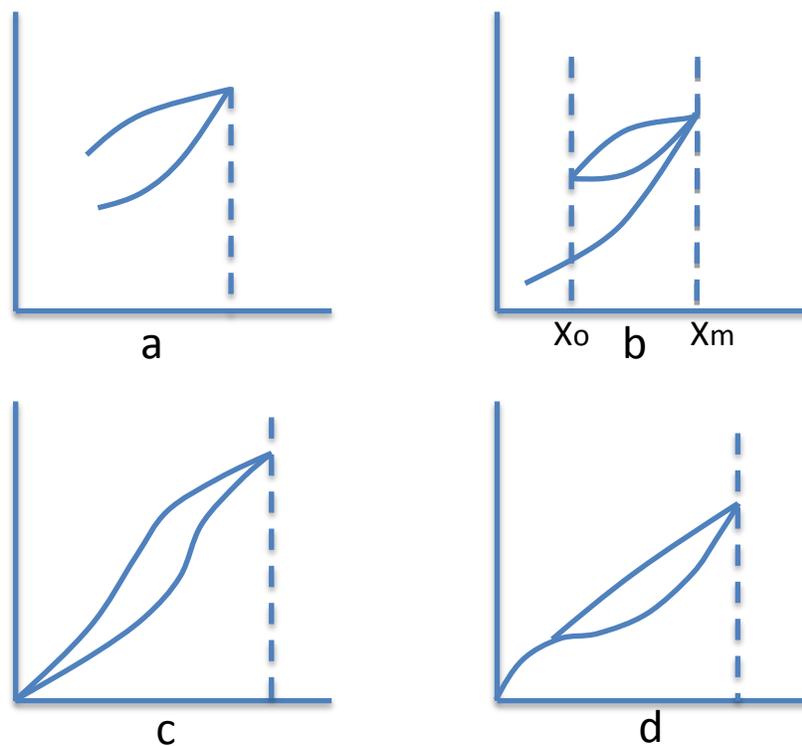


Figura 3.1
Histéresis

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

La histéresis puede observarse en todo el intervalo de valores de la variable independiente (figura 3.1 c) o estar confinada a un intervalo de valores limitado

(figura 3.1 d) En ambos casos el rizo que corresponde al intervalo máximo de valores x sobre los cuales ocurre la histéresis es denominado rizo principal.

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

El fenómeno de histéresis en proceso de adsorción-desorción de la isoterma de adsorción se explica si se supone que los poros del material son de forma cilíndrica abiertos en sus extremos (figura 3.1.1 b)

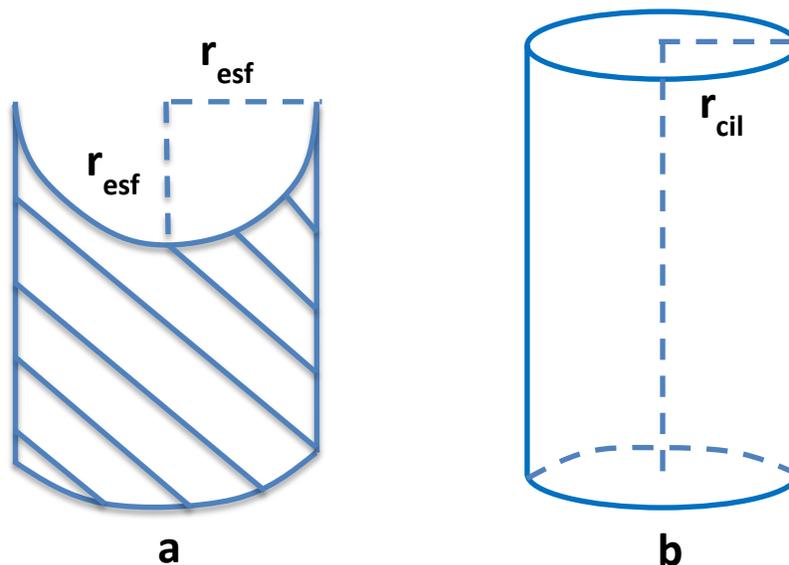


Figura 3.1.1

- A) Menisco esférico formado en un poro cilíndrico cerrado en un extremo.
- B) Menisco cilíndrico formado en un poro abierto en sus dos extremos.

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

$$\ln x = -\gamma vm/RT r \quad 2.23$$

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

$$\ln x = -2\gamma vm/RT r \quad 2.24$$

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

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

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

3.2 a Rizo de histéresis tipo A.

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

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

El llenado y el vaciado están gobernados por las ecuaciones 2.30 y 2.29 respectivamente. La relación existente entre las presiones a la que ocurre el llenado y el vaciado para este tipo de poros es la siguiente.

$$x_{des} = (x_{ads})^2 \quad 3.1$$

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

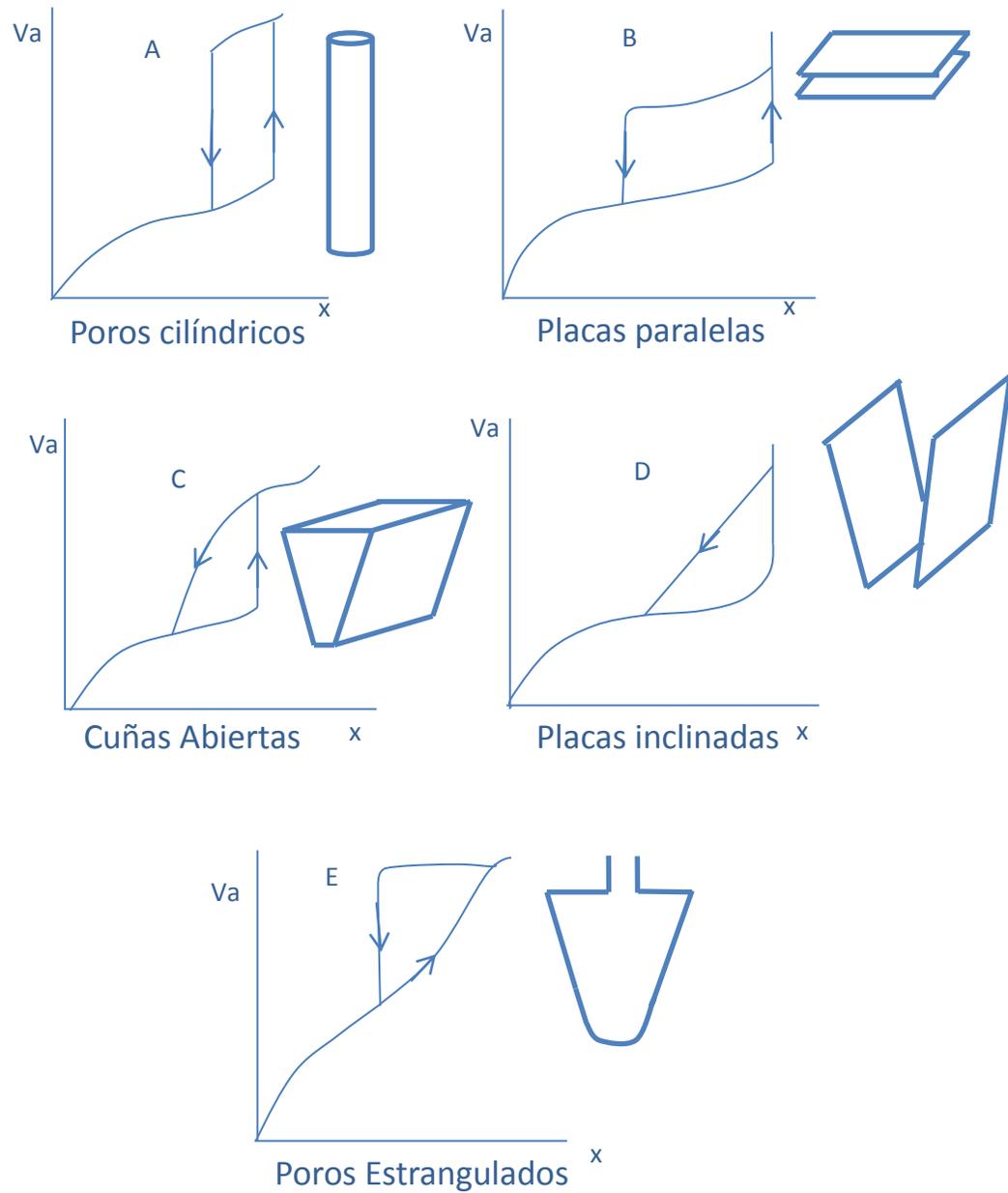


Figura 3.2
Los cinco tipos de rizados de histéresis de acuerdo a la clasificación de Boer.

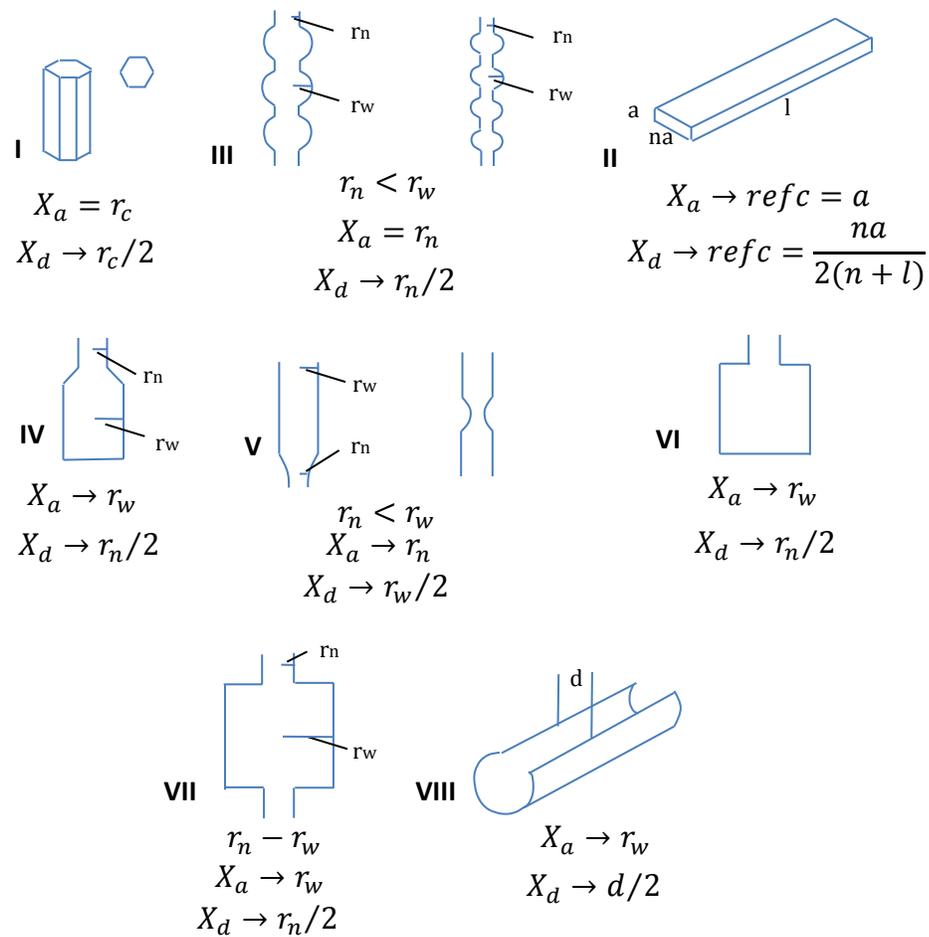


Figura 3.3
Formas de poro que generan un rizo de histéresis de tipo A.

3.2 b Rizo de histéresis tipo F.

Este rizo que no pertenece a la clasificación de Boer es el más común de encontrar y se caracteriza por que sus dos ramas adsorción – desorción son inclinadas como se muestra en la figura 3.4.

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

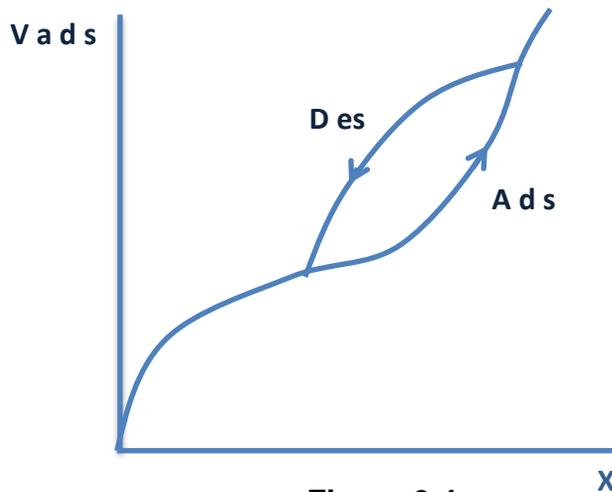


Figura 3.4
Rizo de histéresis del tipo F.

3.3 Histéresis clasificación IUPAC

La desorción del adsorbato, después de que la saturación se ha alcanzado, esta es puesta a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos frecuentemente toma lugar en bajas presiones que las de condensación capilar [W] produciendo la histéresis.

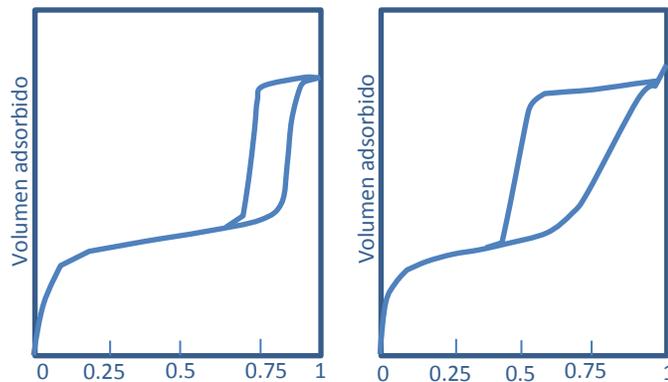
Esto se debe a la forma del poro para lo cual IUPAC[X] realiza otra clasificación.

La presente clasificación también se sustenta en la longitud del poro pero no difiere mucho de la propuesta geométrica de Boer por lo cual se anexa en segundo lugar.

1. Histeresis tipo H_1 y H_2 . Estos tipos de rizos son característicos de sólidos consistentes de poros cilíndricos que atraviesan a la muestra o por aglomerados de partículas esféricas en ambos casos los poros pueden tener un tamaño y forma

uniforme tipo H_1 , tamaños y formas no uniformes tipo H_2 . La histéresis es frecuentemente atribuida a las diferentes dimensiones de las bocas de los poros (puede considerarse el modelo de poro en forma de tintero) o un comportamiento diferente tanto en adsorción como en desorción a través de todo el poro cilíndrico. En los poros en forma de tintero como se discutió antes en función de la ecuación de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro suministra el vapor para la adsorción y la condensación en todo el cuerpo posteriormente), pero la evaporación del cuerpo del poro no puede ocurrir hasta que se alcanza la presión de la boca. En el caso de poros cilíndricos el menisco es el cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación.

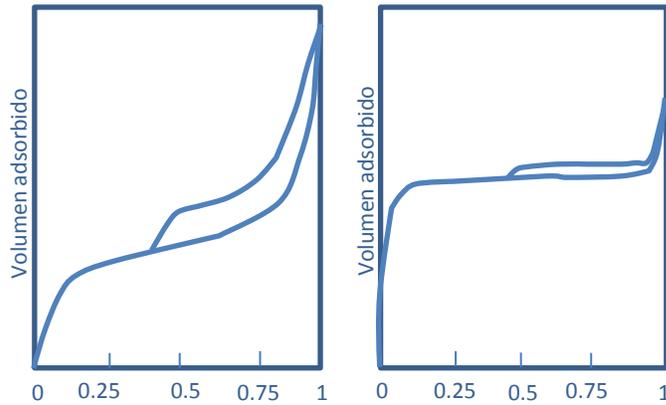
La mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase



2. Tipos H_3 y H_4 . Estos rizados de histéresis son usualmente encontrados en sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas haciendo poros en forma de cuña, placas paralelas uniformes proporcionan el tipo H_4 y no uniformes tipo H_3 en tamaño y forma. La histéresis se debe a la diferencia entre los procesos de adsorción y desorción en la geometría

definida por ejemplo placas paralelas puesto que el radio es infinito la condensación no tiene lugar a ninguna presión en la desorción el poro se vacía a la mitad de la separación de las placas $r = d/2$.

3. Carencia de histéresis.



CAPITULO 4

MATERIAL, EQUIPO UTILIZADO Y PROCEDIMIENTO.

4.1 Introducción

Con el propósito de obtener conclusiones determinantes en el presente trabajo nos dimos a la tarea de escoger las muestras que pueden ser decisivas al concluir el desarrollo efectuado para lo cual, se utilizaron muestras de hidróxido de aluminio (boehmita) tratadas a diferentes temperaturas las cuales sabemos que sufren cambios de fase cristalina a ciertas temperaturas. Estos cambios de fase además coincidentemente correspondieron con un cambio en la morfología, dicho sea de paso las isotermas de adsorción pueden utilizarse para realizar estudios y verificar los cambios de fase cristalina reportados en la bibliografía de la difracción de rayos x.

4.2 Material utilizado para las mediciones.

Se utilizó como muestra una boehmita comercial y fue desgasificada a una temperatura definida durante ocho horas en una atmosfera de Helio para evitar la formación de cierto tipo de estructura porosa adicional y con la presencia del Helio se supone que no hubo interacción con la malla del material.

Las cantidades a desgasificar fueron 5g. para cada tratamiento térmico y las temperaturas que se utilizan para el estudio se muestran a continuación.

100	200	300	400	450	500	600	700	850
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

4.3 Equipo utilizado y procedimiento

En la figura 4.2 se muestra un diagrama esquematizado del equipo utilizado.

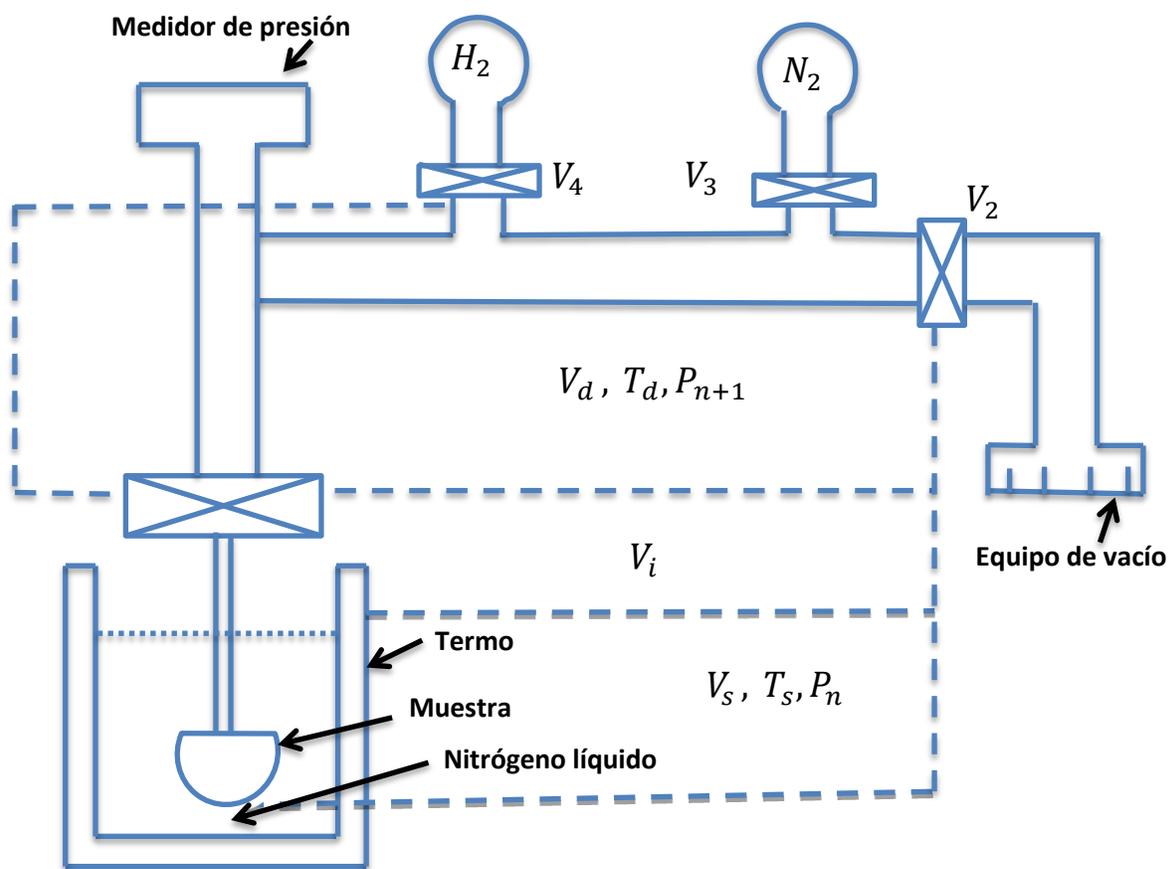


Figura 4.1
Esquema del equipo utilizado para la determinación de las isothermas de adsorción.

Para describir con mayor claridad los pasos experimentales se usará el diagrama anterior.

- a) La muestra se calienta y desgasifica, antes de colocar el baño, con el objeto de limpiar la superficie de ésta de cualquier sustancia que se encuentre fisisorbida, que afecte la porosidad, el área de la muestra y además haga que la interacción adsorbato – adsorbente no sea directa. Para tal efecto, se abren las válvulas V_1 y V_2 se hace vacío a través de la válvula V_2 y se mantienen cerradas las válvulas V_3 y V_4 ; al mismo tiempo la muestra se calienta, entre 100 y 400°C, pero siempre debajo de la temperatura de tratamiento, la desgasificación se considera adecuada cuando se llega a una presión final de 10^{-4} mmHg.
- b) El volumen V_d (Volumen de la tubería) es siempre el mismo y se calcula al momento de fabricarse al aparato. El volumen V_i (el volumen comprendido entre el baño de nitrógeno líquido y la válvula V_1) se determina por expansión de una cantidad conocida de He a temperatura constante
- c) Una vez que la muestra se ha limpiado se cierran las válvulas V_1 y V_2 , y se abre la válvula V_4 para introducir He en el espacio V_d hasta una cierta presión (generalmente es la presión atmosférica) y luego se cierra la válvula.

Estos tres primeros pasos son los de preparación.

- d) Después se abre la válvula V_1 y el He se expande hasta ocupar el espacio $V_d + V_i + V_s$ (éste último es el volumen de la celda sumergida en el

nitrógeno líquido) a una nueva presión. Si se considera al He como gas ideal, es fácil calcular el volumen V_s a partir de las temperaturas, de los volúmenes V_d y V_i , así como de las presiones medidas. En el volumen V_s no se incluye al volumen de la muestra. Esta determinación siempre se lleva a cabo al iniciar el experimento.

- e) Se limpia de nuevo todo el sistema, ahora del He que se uso en la determinación de V_s .
- f) Las válvulas, V_1, V_2, V_3 y V_4 están cerradas y se introduce a través de la válvula V_3 una cantidad de adsorbato (nitrógeno) en el espacio V_d que se encuentra a la temperatura T_d ahí se mide la presión que tiene p_i . La cantidad de gas se determina a través de la relación $p_i V_d = nRT_d$, R es la constante de los gases. Se abre ahora la válvula V_1 que comunica a la tubería de distribución con la celda de la muestra y el gas se expande en el nuevo volumen teniendo una nueva presión p_f . Parte de este gas se adsorbe en la muestra la cual se encuentra a una temperatura baja T_s , en este caso la del nitrógeno líquido. En esta etapa el gas se encuentra ahora parte en la tubería de interconexión a una temperatura intermedia T_i , parte en el espacio sobre la muestra a temperatura baja, y parte adsorbido. Un balance de material para comprender el cambio de la primera condición a la segunda es:

$$(p_i V_d / T_d) = (p_f V_d / T_d) + (p_f V_s / T_s) + (p_f V_i / T_i) + (760 V_a / 273) \quad 4.1$$

En la cual V_s, V_i, V_a son respectivamente, el volumen del espacio libre sobre la muestra, el volumen de la tubería interconectora y el volumen del gas adsorbido, este último expresado en condiciones normales de presión y temperatura

760 mmHg y 0°C respectivamente.

Cuando el proceso se repite con una segunda cantidad de gas, la presión P_f que fue la presión final en el paso anterior se convierte ahora en la presión de equilibrio P_e , con lo cual la ecuación para el balance del material queda como:

$$(p_e V_s / T_s) + (p_e V_i / T_i) + (p_i V_a / T_a) = (p_f V_a / T_a) + (p_f V_s / T_s) + (p_f V_i / T_i) + (760 V_a / 273) \quad 4.2$$

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

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

$$V_a / W = \left[\frac{273}{W} 760 \right] \left\{ [(p_i - p_f) \left(\frac{V_a}{T_a} \right) - (p_f - p_e) \left(\left(\frac{V_s}{T_s} \right) + (V_i - T_i) \right) - \left(\frac{k V_s}{T_s} \right) (p_f^2 - p_e^2)] \right\} \quad 4.3$$

Donde W es el peso de la muestra en gramos. El factor de corrección adecuado para el nitrógeno es de $6.6 * 10^{-6} [R]$.

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

CAPITULO 5

RESULTADOS.

5.1 Resultados experimentales e interpretación.

El presente capítulo es el resumen experimental del grupo de muestras en estudio y que permitirán comprobar el comportamiento en términos del estudio de las propiedades estructurales básicas. También se aplicó en ellas un modelo que permitirá obtener el área BET como resultado de un estudio analítico sustentado en la determinación de un punto de inflexión, el cual también se desarrolla analíticamente con el propósito de contribuir más profundamente a la interpretación del fenómeno de adsorción, se utiliza la normalización de las variables para mostrar que la isoterma migra desde una posición inicial asignada a micro porosidad, hasta una forma muy característica de macroporos, también se extiende el estudio para correlacionarlo al fenómeno de condensación capilar, tomando como referencia las propiedades estructurales, la forma del rizo y la región externa superior a las ramas de adsorción-desorción y la recta $y = x$ pues en el presente estudio se observa como evoluciona el rizo en términos de esta recta, finalmente el deseo de hacer más eficientes los estudios de adsorción se establece una relación analítica para cuantificar la distancia máxima entre la función que gobierna el llenado de los poros y la recta $y = x$ en el intervalo $[0,1]$ y con ello verificar si existe una relación funcional entre la presión relativa y la porosidad.

Se dirige el estudio a la determinación de las propiedades estructurales a través de métodos de medida, lo que se resume en la tabla 5.1.

Tabla 5.1

Propiedad estructural	Modelo de medida
Área específica	Región de presiones bajas de la isoterma (método de BET).
Área específica	Punto B. Determinación por normalización total de la isoterma.
Región de condensación capilar	Isoterma normalizada.
Distribución de diámetro de poro	Isoterma completa de nitrógeno. Rama de adsorción.
Cambio de estructura	Rizo de histéresis.

5.2 Resultados de adsorción

El primer grupo de gráficas muestra la evaluación de las formas de las isotermas como son área específica y volumen total de poro lo que se resume en la tabla 5.2 también la distribución de diámetro de poro como se podrá observar.

Se confirma una diferencia substancial en las propiedades medidas así como en la forma del rizo, después de una temperatura de tratamiento del 400°C y de 700°C el primer cambio se debe al cambio de fase cristalina al formarse γ alumina el segundo corresponde a la tendencia a α alumina según Lippens[V].

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_{BET}}$$

Tabla 5.2

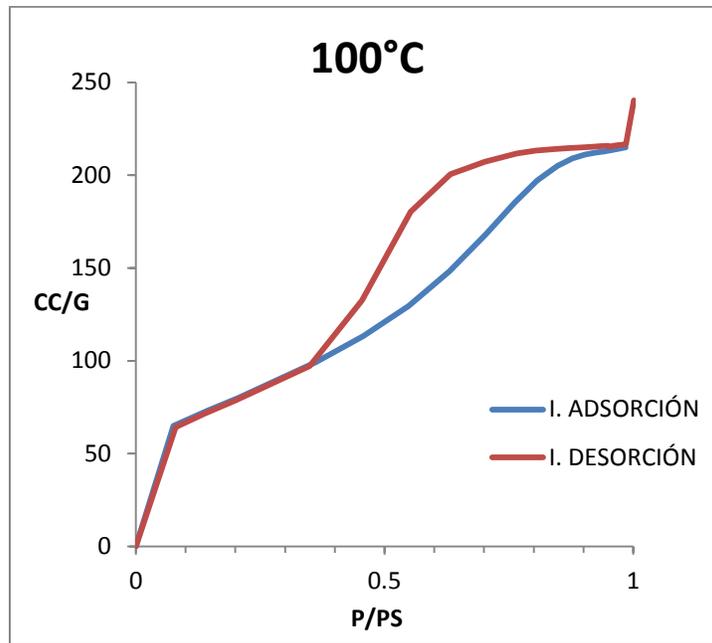
Muestra Bohemita	Área BET	Volumen total CC/g	Volumen de distribución	r promedio (Å)
100	284.56	0.3745	0.3367	26.3
200	283.02	0.4233	0.3499	29.91
300	243.14	0.3522	0.2936	28.98
400	231.32	0.3901	0.3233	33.72
450	233.75	0.5410	0.4746	46.28
500	189.74	0.5414	0.4795	57.06
600	197.84	0.5980	0.5485	60.45
700	189.35	0.5677	0.4903	58.9
850	37.6012	0.2003	0.1261	106.54

Para llegar al entendimiento adecuado de lo que aquí se presenta debemos tener presente la clasificación establecida desde el capítulo 1.

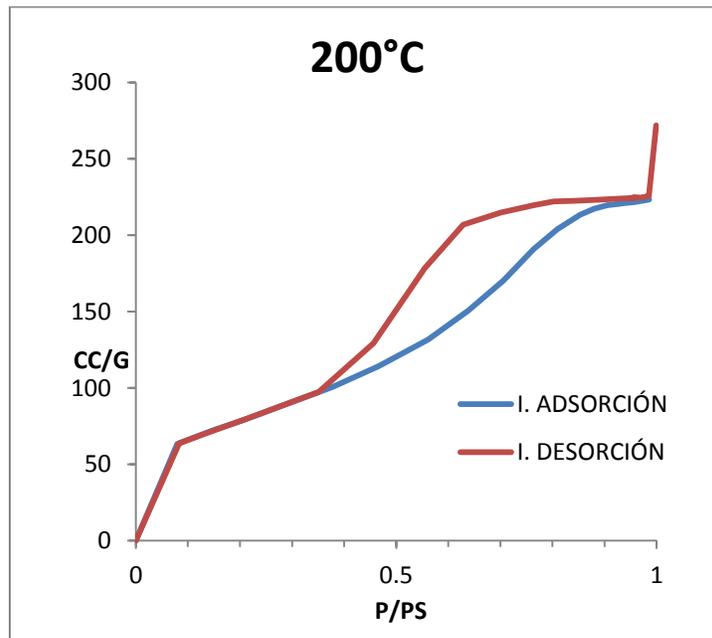
Tabla 5.2.1

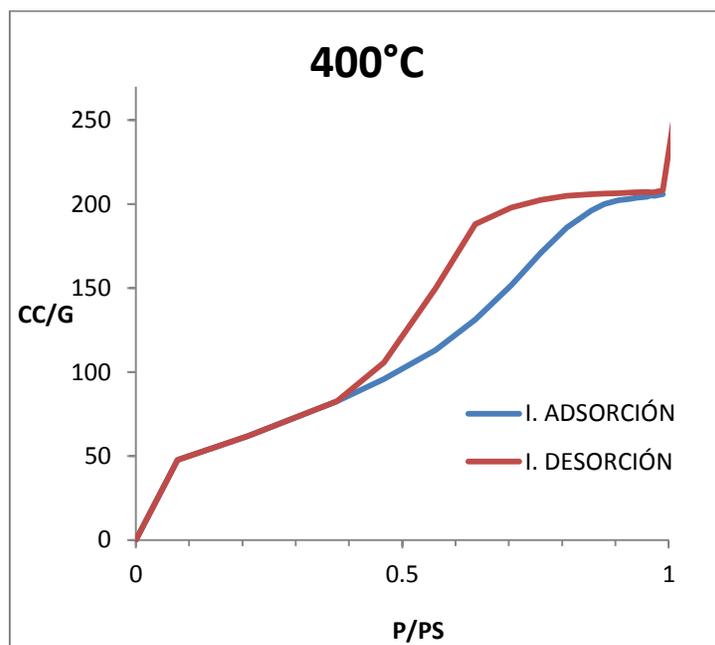
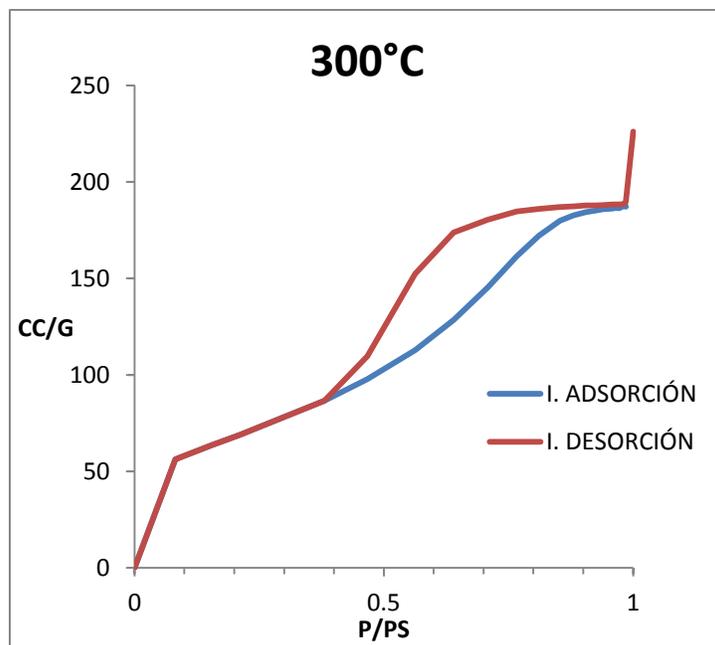
Grupo	
Microporos	$r < 20 \text{ Å}$
Mesoporos	$20 \text{ Å} < r < 500 \text{ Å}$
Macroporos	$r > 500 \text{ Å}$

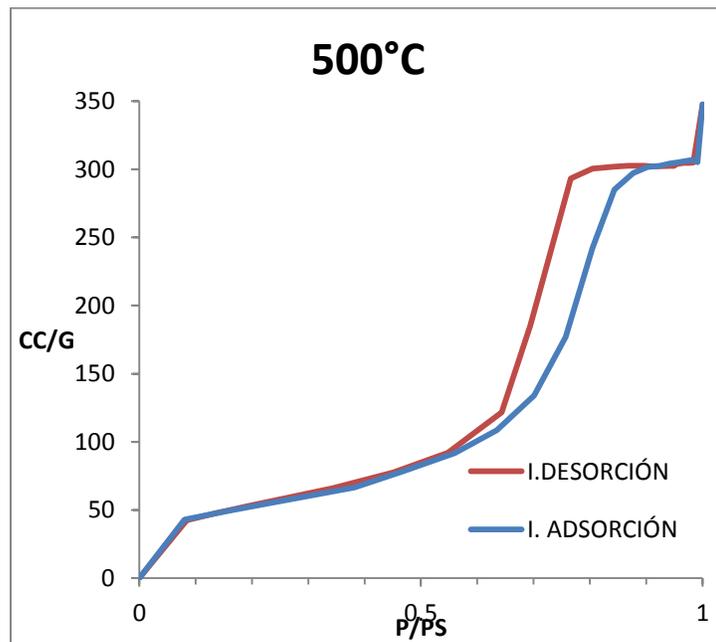
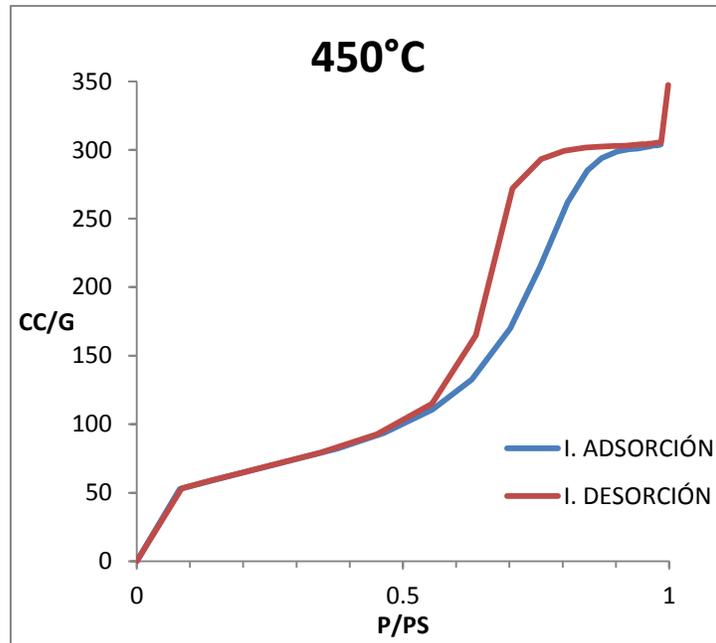
MUESTRAS DE ISOTERMAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO

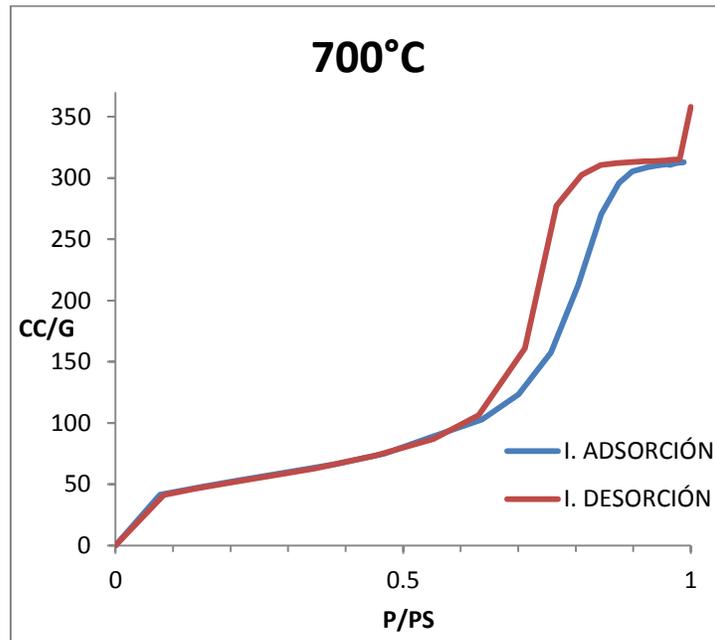
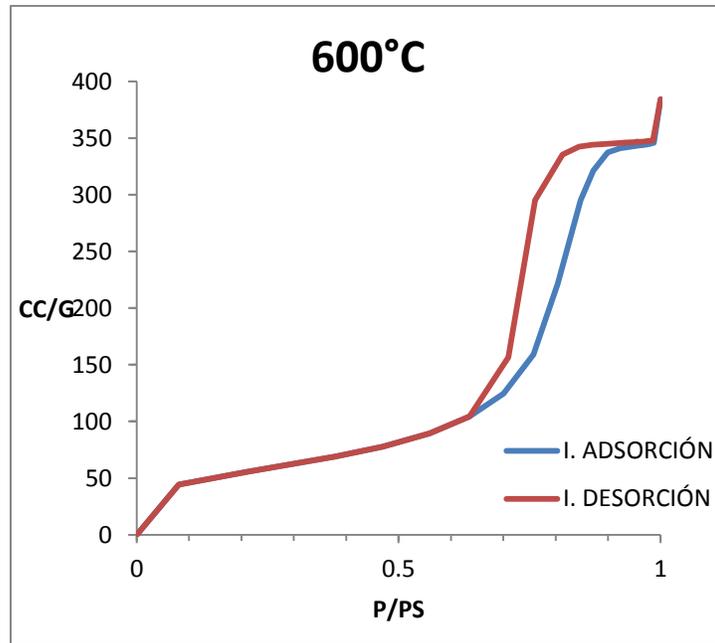


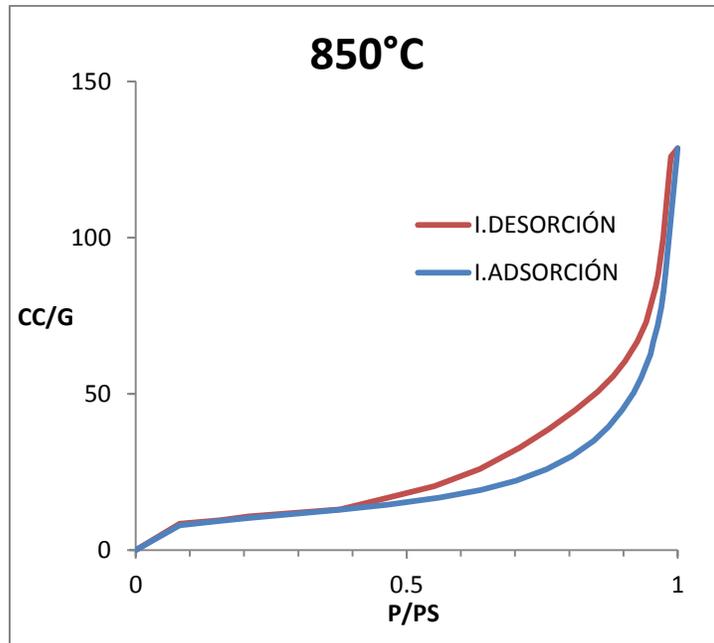
Isotermas reales de las muestras a diferentes temperaturas de tratamiento.



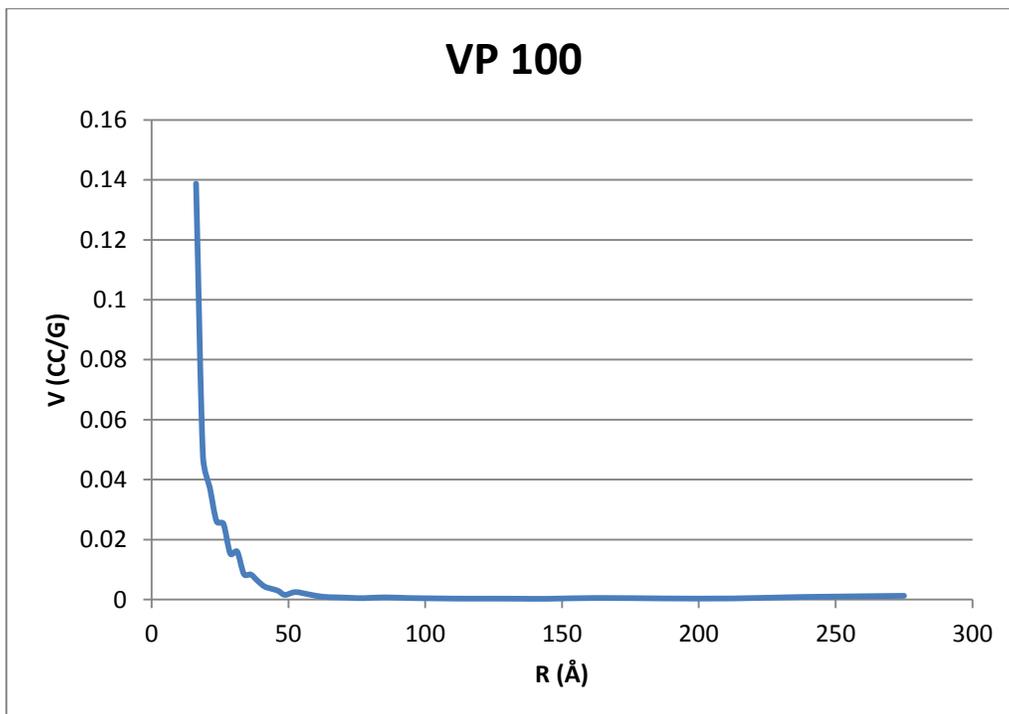


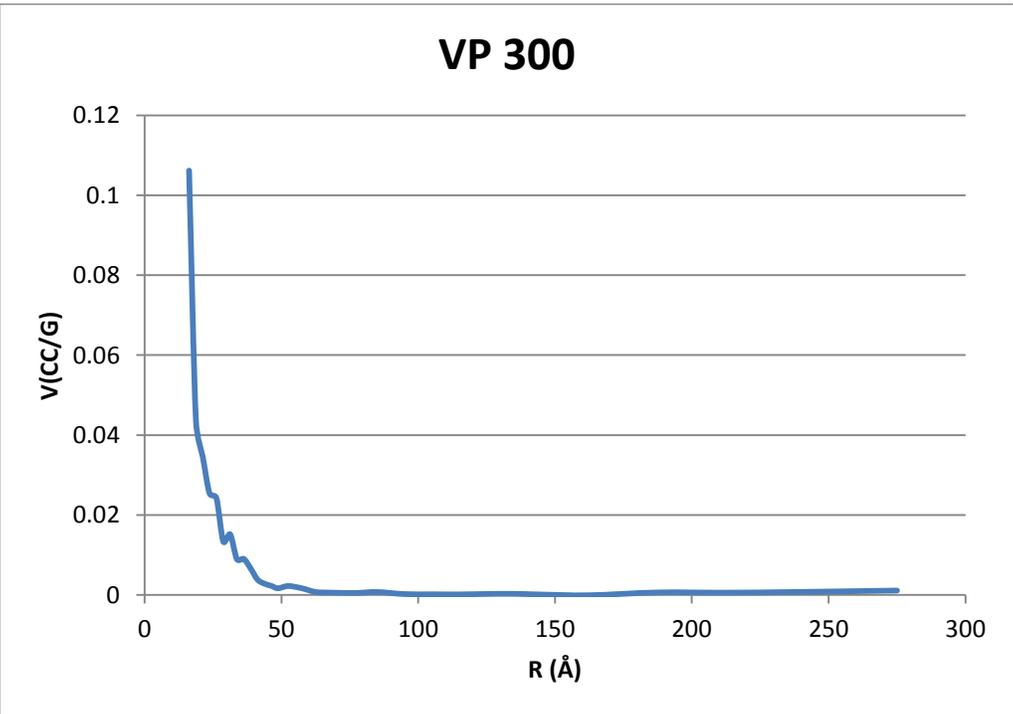
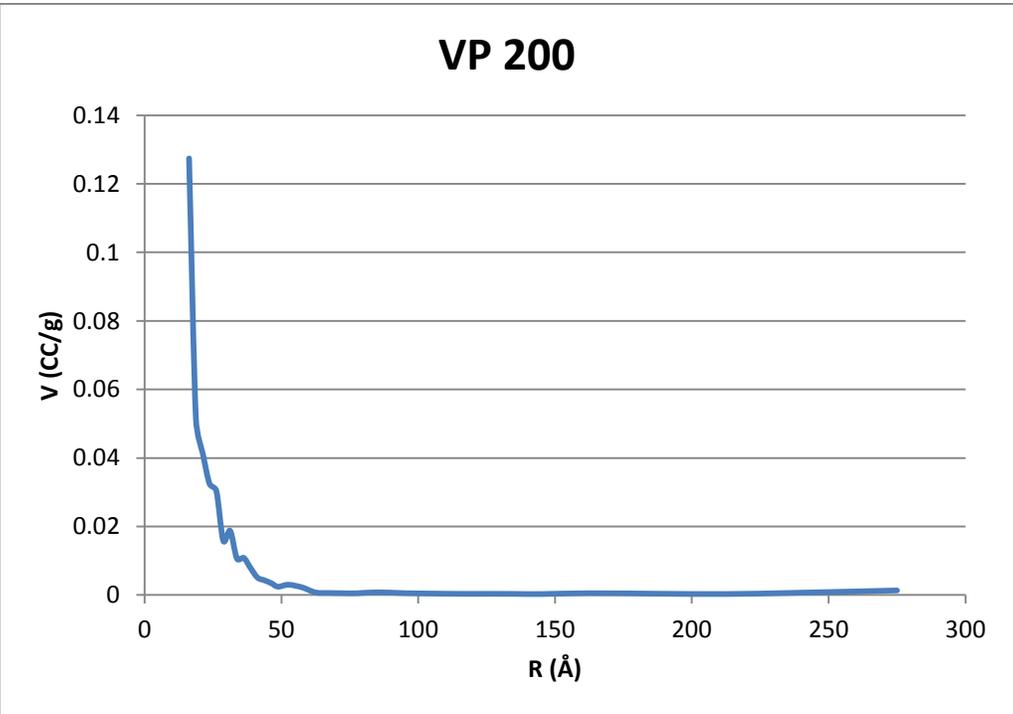


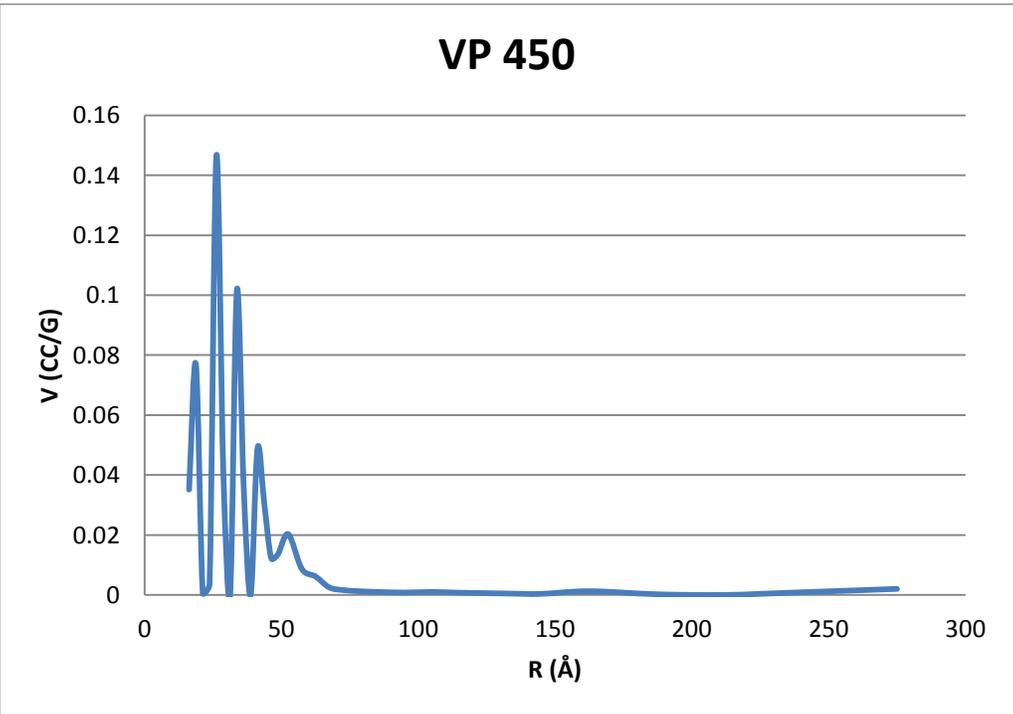
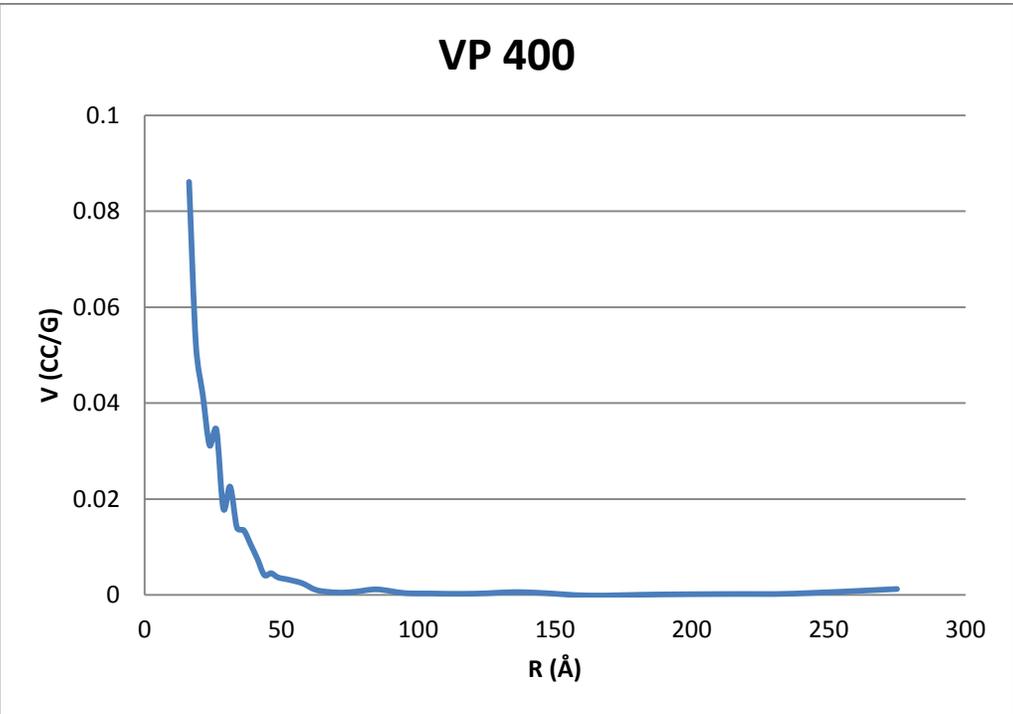


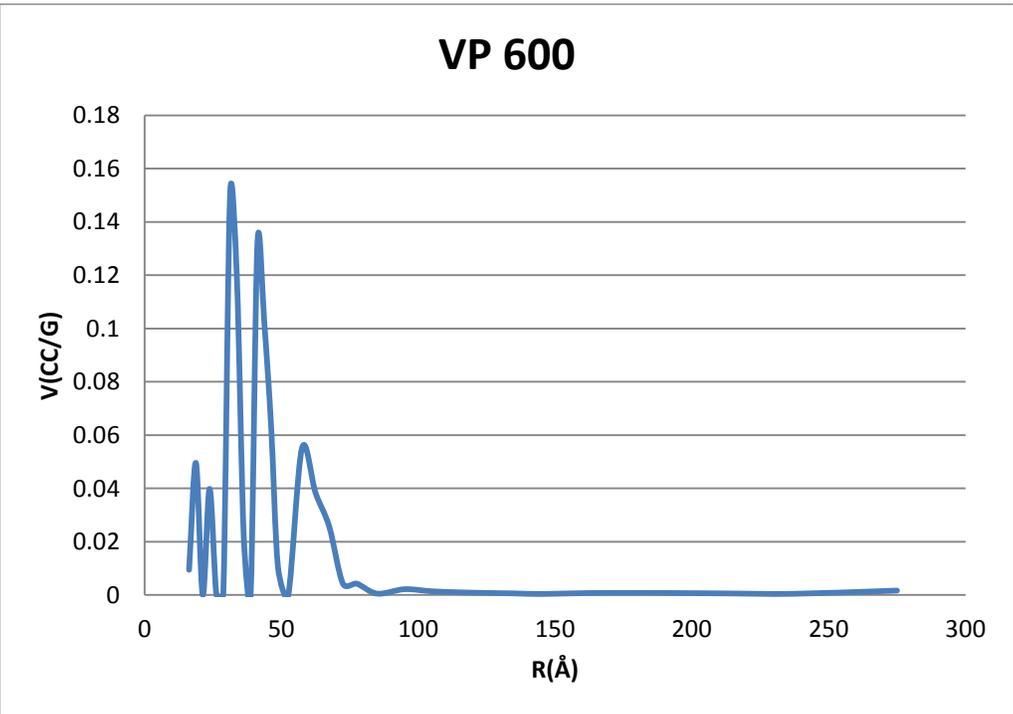
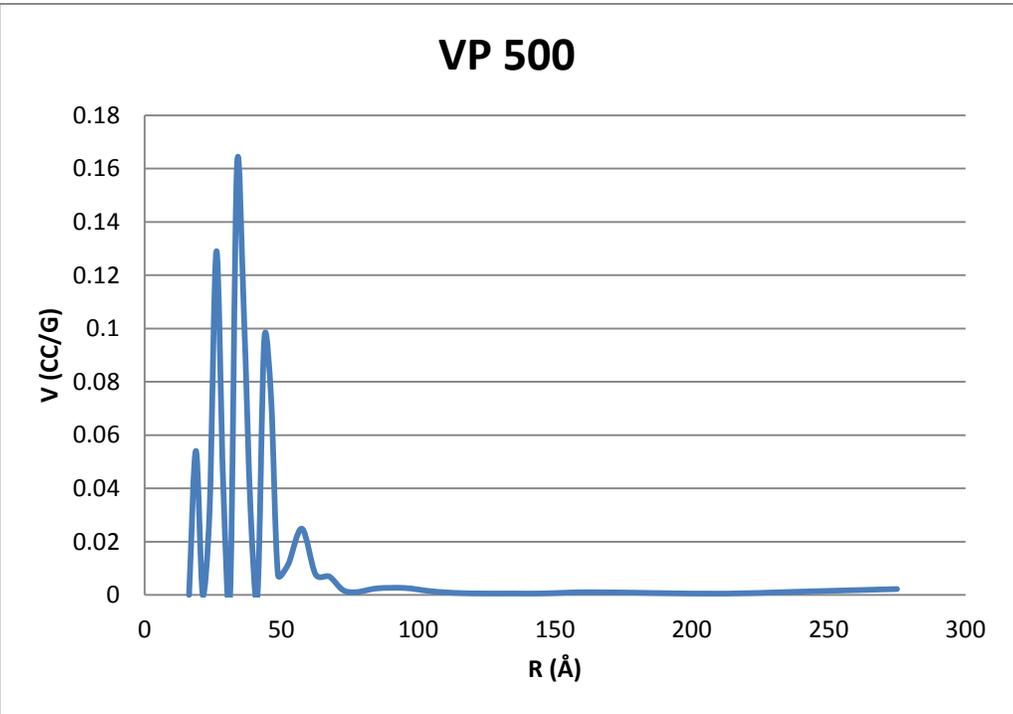


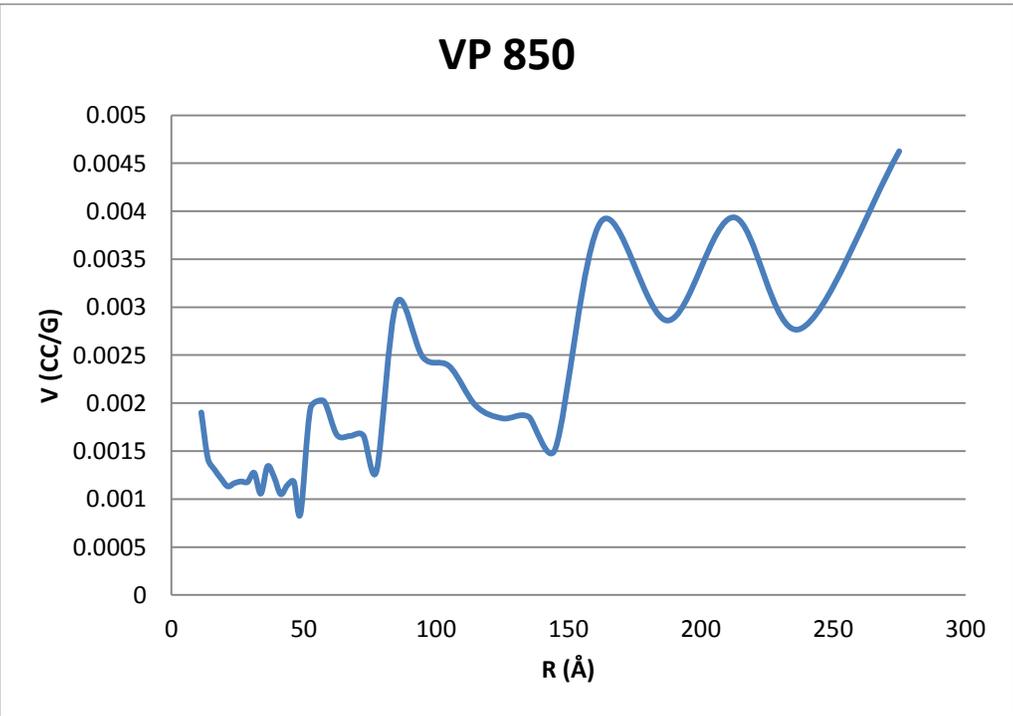
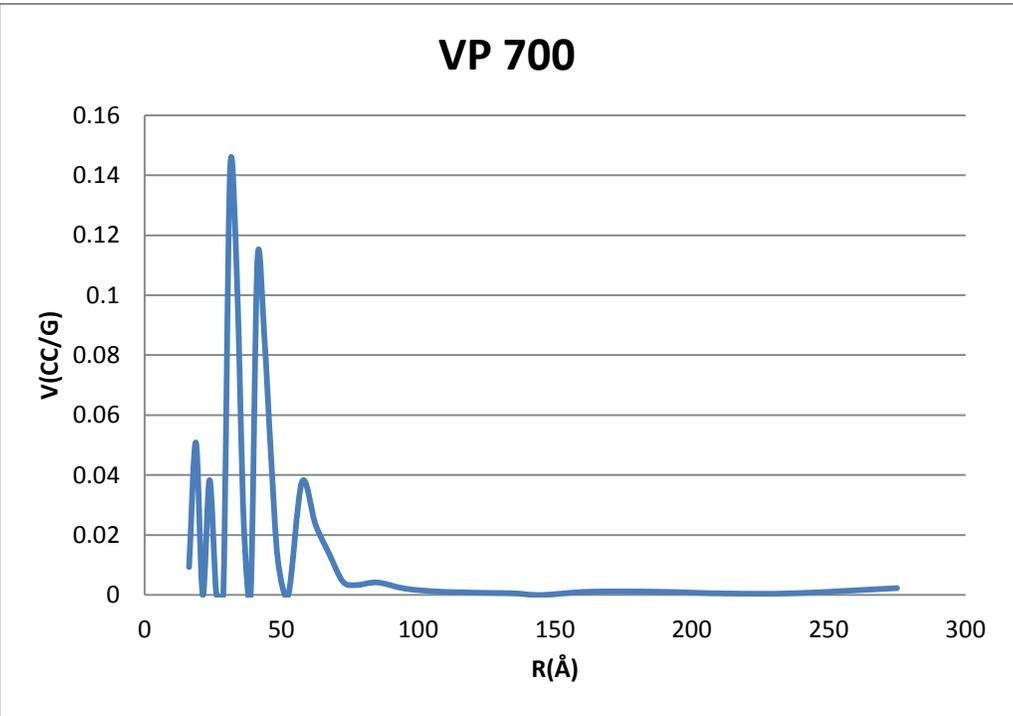
DISTRIBUCIÓN DE DIAMETRO DE PORO BJH











La clasificación más adecuada podría estar sustentada en la forma del rizo del cual podemos distinguir tres tipos diferentes entre temperaturas del tratamiento:

Tabla 5.3

Muestras °C	Tipo de rizo
100 - 400	Tipo F
450 - 700	Tipo A
850	Sin clasificación

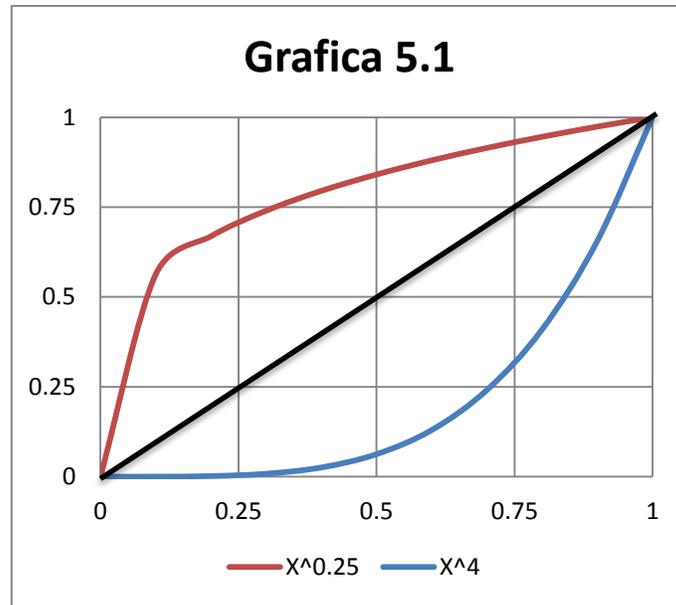
Las distribuciones se pueden clasificar en distribuciones con un máximo

100-400°C y con valores muy parecidos al volumen total de poro.

A distribuciones de 450 - 850°C oscilantes y que difieren mucho del volumen total de poro.

5.3 Interpretación analítica de la isoterma de adsorción.

Con el propósito de formalizar la razón de las secciones de la isoterma cuando se normalizan las variables, se realizó la siguiente discusión en función de desarrollos estrictamente analíticos, pues es sabido que las gráficas de la función $y = x^n$ entre $[0,1]$ son:



A $y = x^n \sin > 1$ convenientemente pensamos que n es entero y

B $y = x^n \sin < 1$ supongamos que $n = 1/m$ con m entero.

Entonces se puede afirmar que si la isoterma está por encima de $y = x$ la potencia es menor que uno tendiendo a 0 dando una pronunciada separación de la recta $y = x$. Tradicionalmente corresponde a una isoterma de Langmuir en fisisorción asociada a microporosidad lo que permite que la extensión del método BET no produzca errores substanciales en el cálculo de la monocapa a presiones posteriores a $P=0.3$.

Por otro lado podemos observar que para el caso de las isotermas tipo IV existe una región por encima de $y = x$ y posteriormente se abate la isoterma para quedar debajo de $y = x$ en esa región la cobertura de la superficie puede relacionarse con la presión elevada a una potencia entera y el suministro del adsorbato tiene que ser mayor por lo que se piensa que la formación de multicapas está acompañado por condensación capilar en estructuras que presentan curvaturas pronunciadas lo

que corresponde a la idea de tener poros de dimensiones mayores a los que se presentarían en muestras cuya isoterma se encontrará por encima de $y = x$.

Con lo anterior en mente y bajo la consideración de que los estudios realizados de muchas muestras terminan en los reportes gráficos tenemos el propósito de presentar un desarrollo que permita la cuantificación un poco más analítica del fenómeno de adsorción.

Una de las premisas del presente análisis al menos para isotermas del tipo IV es que a mayor separación de la isoterma de la recta $y = x$ en el caso que este por arriba la isoterma corresponde a mayor microporosidad y por el otro lado por abajo corresponde a mesoporosidad el desarrollo del presente trabajo se enfoca en que el problema es encontrar la máxima separación entre la recta y la isoterma. Este problema tiene su equivalente a considerar que la separación entre la isoterma al punto $[1,0]$ debe ser un mínimo para el caso que la función este por abajo así si $y = x^n$ con $n > 1$.

$$d^2 = (1 - x)^2 + (0 - x^n)^2$$

$$d^2 = 1 - 2x + x^2 + x^{2n}$$

$$\frac{dd^2}{dx} = -2 + 2x + (2n)x^{2n-1}$$

$$= 2(-1 + x + nx^{2n-1})$$

$$= 2(-1 + x - nx^{2n-1}) = 0$$

$$(nx^{2n-1} + x + 1) = 0$$

Para:

Tabla 5.4

n	Polinomio generado	Raíz entera
2	$2x^3 + x - 1 = 0$	0.58
3	$3x^5 + x - 1 = 0$	0.642
4	$4x^7 + x - 1 = 0$	0.692
5	$5x^9 + x - 1 = 0$	0.725

El anterior resultado prueba que potencias mayores correspondientes a poros de mayor dimensión tienen un corrimiento a valores mayores en el que aparece el máximo de separación entre la isoterma y la recta $y = x$.

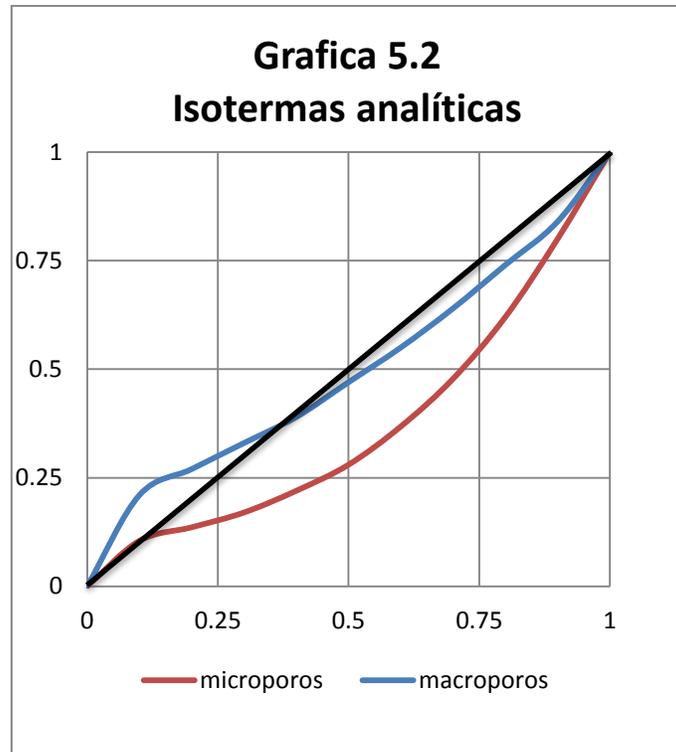
5.3.1 Desarrollo analítico de la isoterma de adsorción.

La posibilidad de explicar la isoterma de adsorción en términos de su trazo al parecer es muy difícil porque se tienen regiones de un gran crecimiento y luego de este se mantiene horizontal o viceversa por lo cual con el propósito de encontrar algo parecido en las funciones polinomiales desarrollamos un esquema que a grosso modo nos permite obtener el comportamiento requerido en ciertas regiones lo cual se obtuvo normalizando las variables. Así se puede (decir que muestras por arriba de la recta $y = x$) clasificar tomando como referencia la recta $y = x$.)

$$\text{Función A: } (0.17)(1 + x + x^2)(1 + 1.2x)(x^{0.7})$$

$$\text{Función B: } \frac{1}{10}(1 + x + x^2 + x^3 + x^4)(1 + 1.1x)(x^{0.7})$$

En general podemos ver que más términos en x^n nos llevan a que la función pegue más a la eje x alejándose de la recta $y = x$.



Lo que nos lleva a afirmar que existe una relación entre el tipo de isoterma y el tipo de fenómeno presentado en la superficie a mayor cantidad de términos de la presión relativa mayores son las dimensiones de los poros.

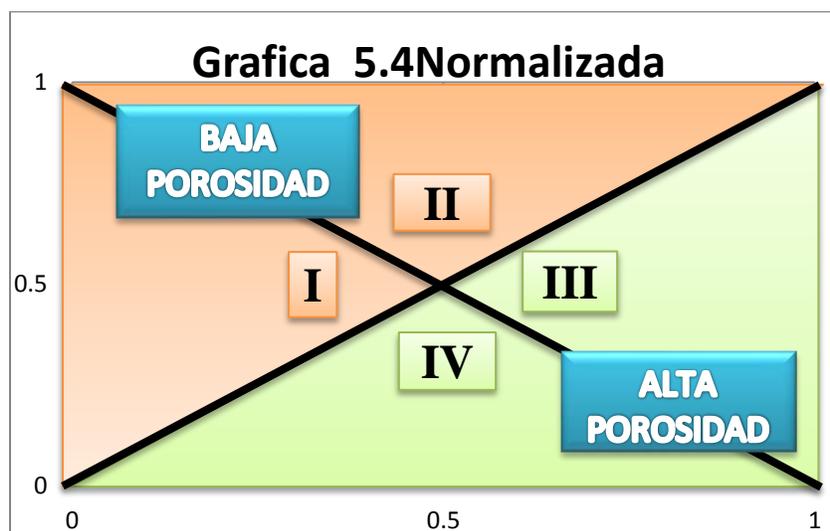
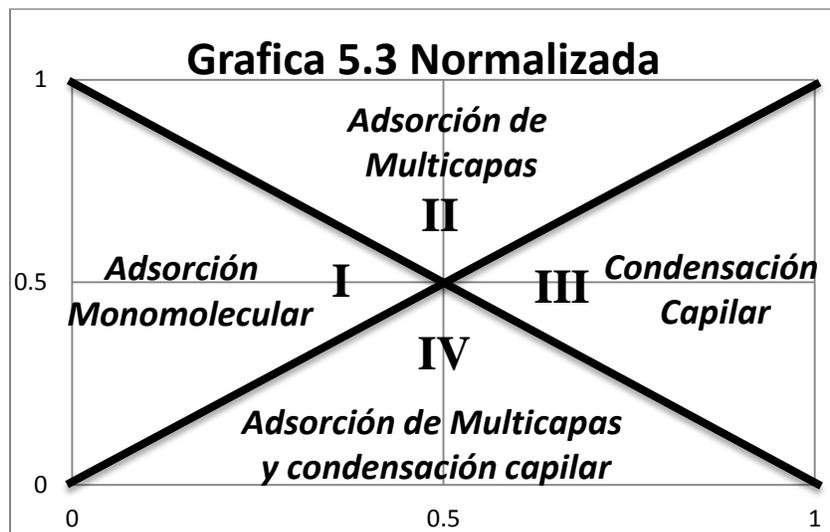
5.4 Normalización de la isoterma

Si bien es cierto que existen muchas recomendaciones para la interpretación de las isotermas de adsorción, principalmente cuando aparece el rizo de histéresis todas están sustentadas en la ecuación de Kelvin la que da respuesta a algunas interrogantes quedando frecuentemente un gran número de interrogantes.

Tomando en consideración que para el presente estudio se tuvo un profundo cuidado al medir los puntos cercanos a la saturación.

Según los resultados, al normalizar el volumen cada isoterma permite una mejor ordenación, de tal forma que, en términos de la isoterma formada, pudimos distinguir marcadamente una evolución a zonas en las que la incertidumbre se reduce. El procedimiento tal vez no pueda ser extendido, pero podría hacerse el intento para obtener una conclusión más analítica que cualitativa de una isoterma.

Un estudio con tanta teoría a su alrededor debe superar el comentario simplista de la forma geométrica, por lo que recomendamos, que al normalizar, se tienen que distinguir las siguientes zonas:



Puesto que la porosidad de una muestra depende de la energía libre de Gibbs de formación del material, entonces la cantidad de poros es una característica propia de material que dependerá del valor de las propiedades y su control al momento de formarse el material.

La propuesta se realiza en términos de que al formarse el material es la red formada la que define la porosidad de éste, distinguiéndose más el comportamiento entre el adsorbente – adsorbato que en la cantidad adsorbida en cierta zona de presión, procedimiento tradicionalmente utilizado.

La normalización define zonas muy definidas que pueden ser correlacionadas en los fenómenos que por muchos años se sospechaba que ocurrían pero que no podrían ser separados como independientes.

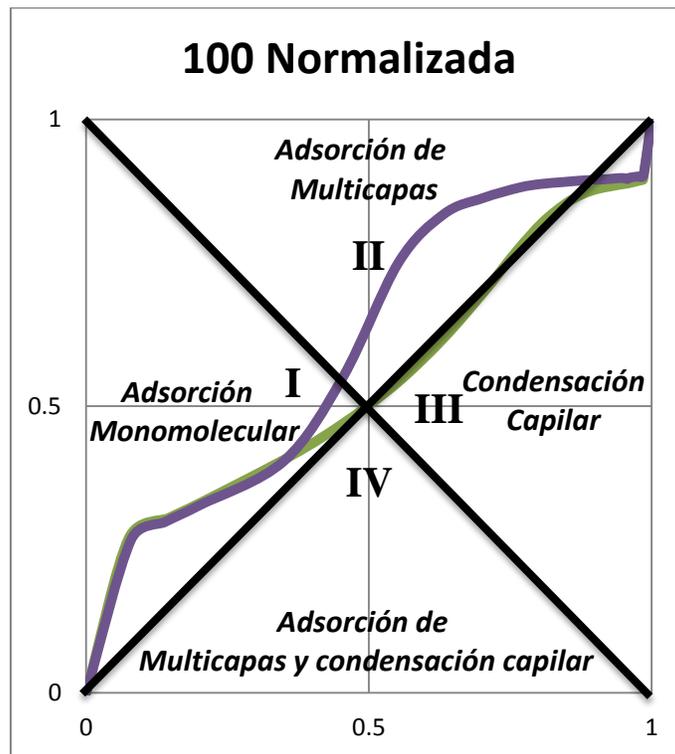
Las primeras isotermas sólo proporcionan una evolución más pictórica que analítica, sin embargo, al ser normalizada en volumen, podemos distinguir una marcada relación con la longitud de la rodilla que contendrá el punto B y el área propiamente; para las muestras de 100,200 y 300 podemos decir que el 50% son microporos y lo restante corresponde a adsorción de multicapas. Lo anterior puede constatarse en que la distribución de diámetro de poro de esta muestra no presenta una gran divergencia en el cálculo del área acumulada con BET ni con el volumen total de poros, al menos en la rama de adsorción.

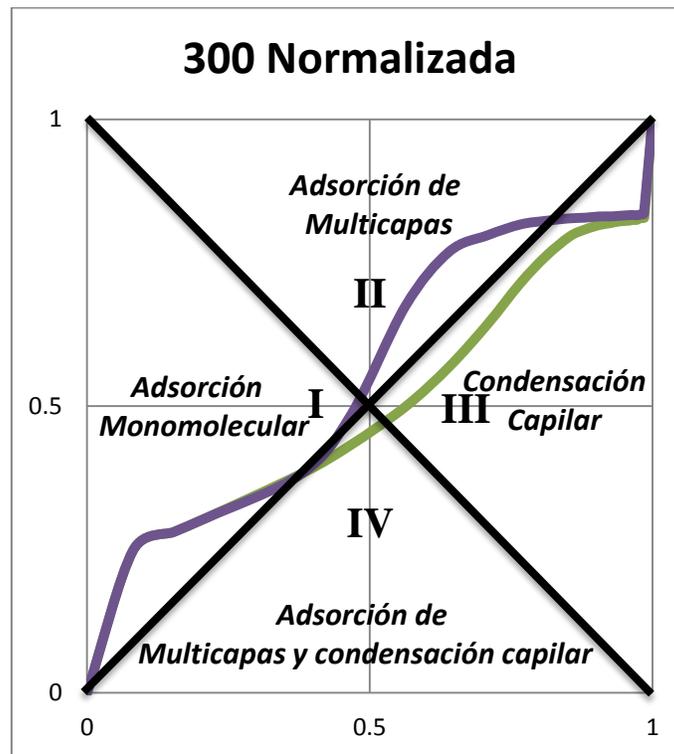
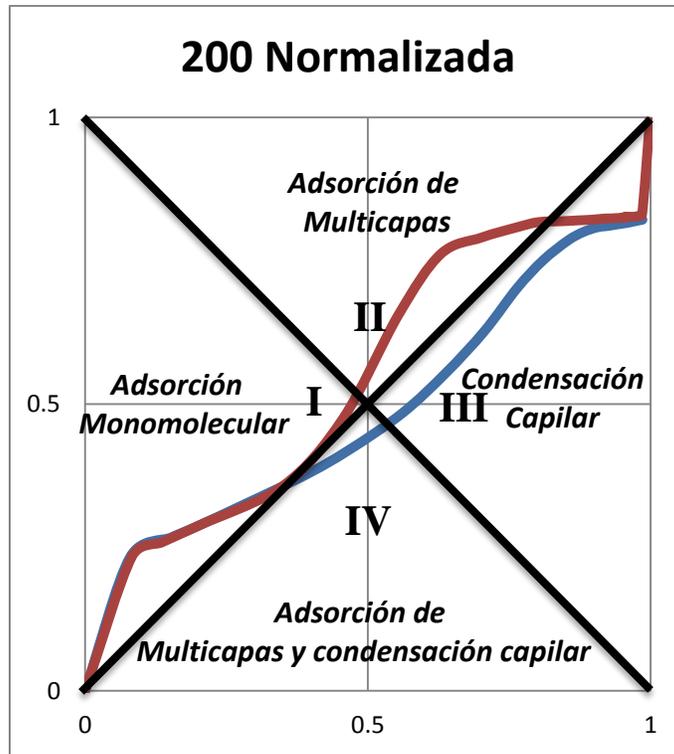
Hay que recordar que el método de Barrer Joyner Halenda [Y] para el cálculo de la D.D.P. se sustenta en adsorción de multicapas. Conforme la isoterma queda debajo de la recta $y = x$, las divergencias son mayores.

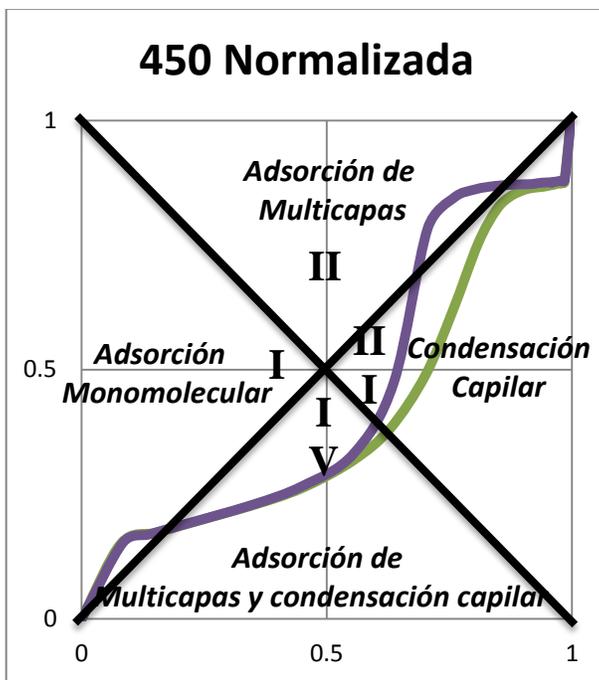
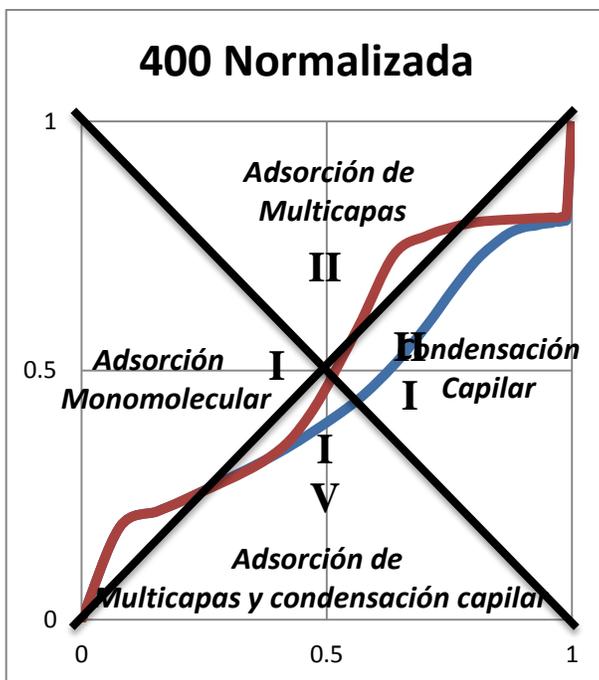
Además la región de presiones altas que corresponde posiblemente al llenado de poros grandes y el volumen intersticial sería acompañado de condensación capilar

y tiene la misma forma que cuando empieza la condensación capilar en mesoporos y siempre queda debajo de la recta $y = x$. La intersección de microporosidad corresponde a un 10%.

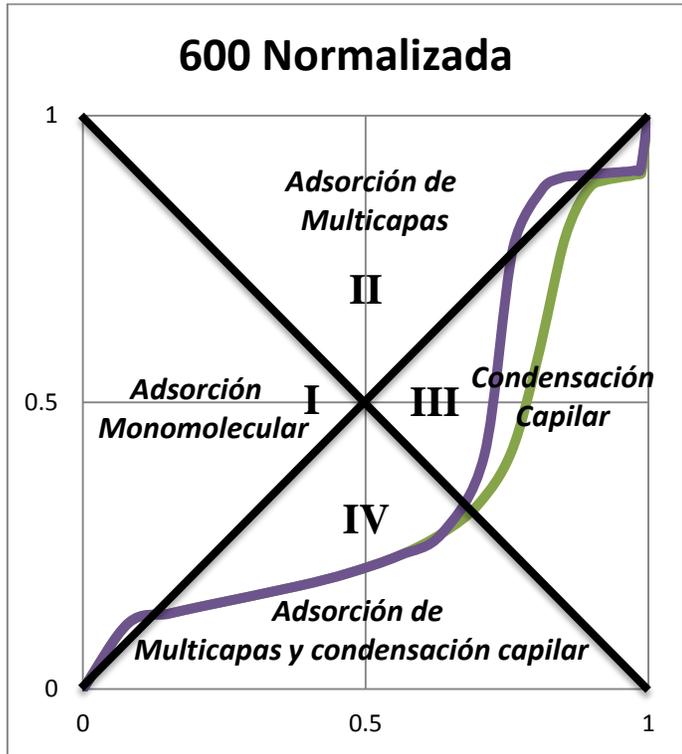
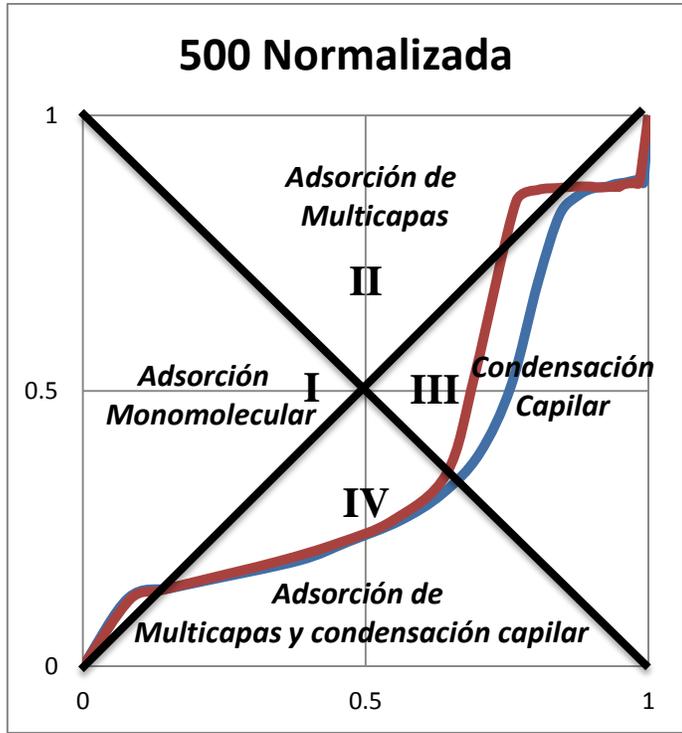
MUESTRAS DE ISOTERMAS NORMALIZADAS

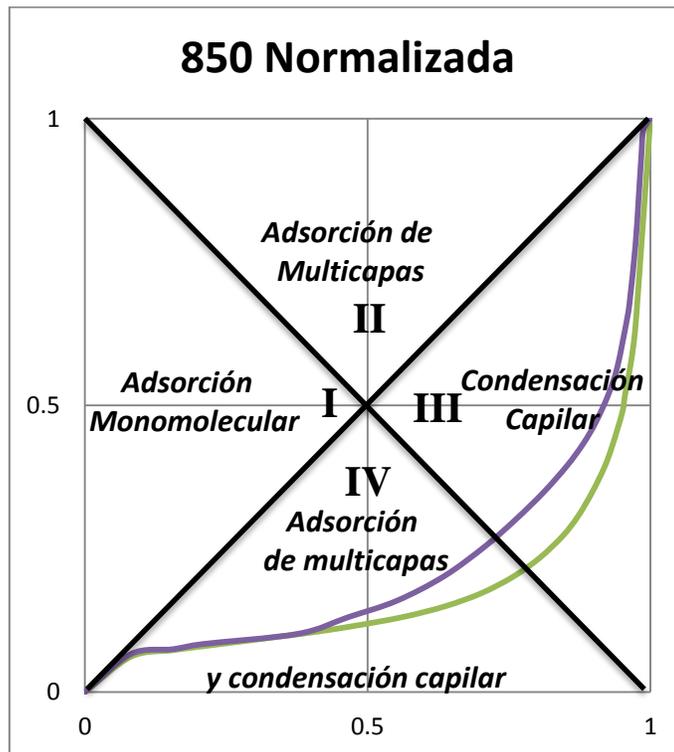
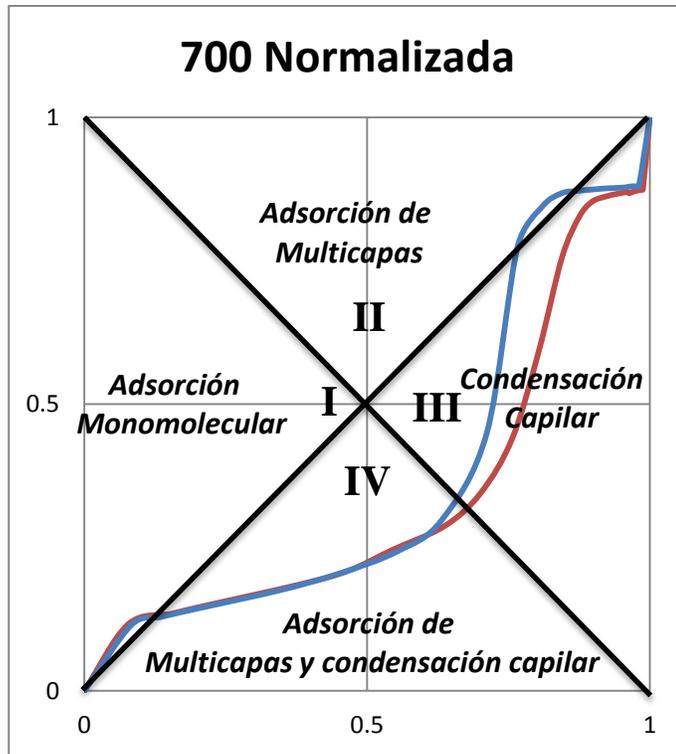






Podemos observar que en las isothermas no normalizadas hay una gran diferencia entre las muestras 400°C - 450°C. Sin embargo en la normalización son más parecidas estas y el método de BJH empieza a despegarse del volumen total de poro.





Conforme el área de los cuadrantes IV y III es mayor el método de BJH no puede correlacionarse con el VTP.

5.4.1 Análisis de la isoterma normalizada

Se puede observar según la ubicación de la isoterma que existen cuatro colocaciones principales:

Tabla 5.5

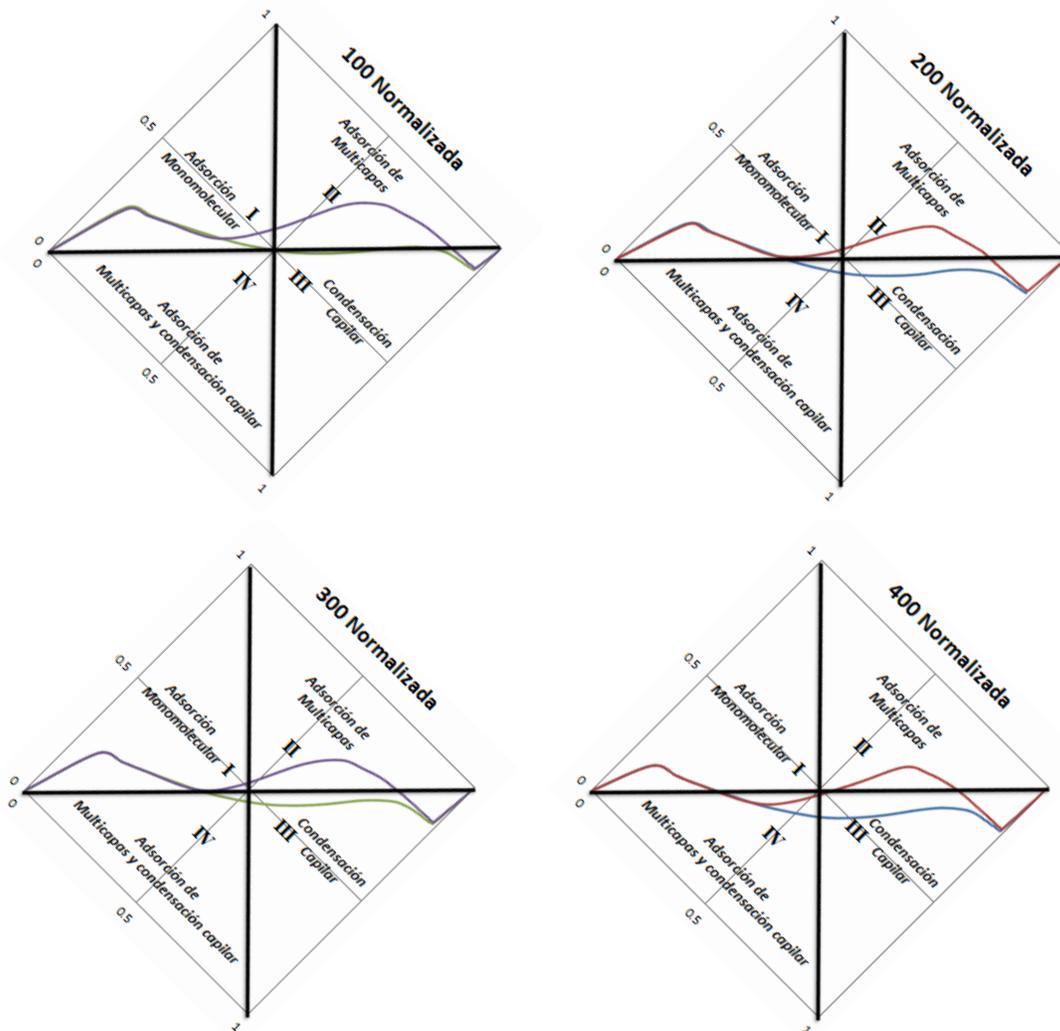
Muestras	% Microporosidad	% multicapas o Condensación capilar	% Volumen intersticial	Total	Eficiencia del método de BJH
100,200,300	40	50	10	100	Buena
400, 450	20	70	10	100	Regular
500,600,700	10	75	15	100	Mala
850	8	92	0	100	Mala

En el apéndice B se observa que el volumen total de pro obtenido de la D.D.P sólo es adecuado para las muestras que se ubican por encima de la recta $y = x$ y empieza a fallar el modelo para las muestras que atraviesan la recta $y = x$ en las cuales la forma del poro ha cambiado o ese traslado de la isoterma corresponde a condensación capilar y el llenado es más dominante que la adsorción de multicapas.

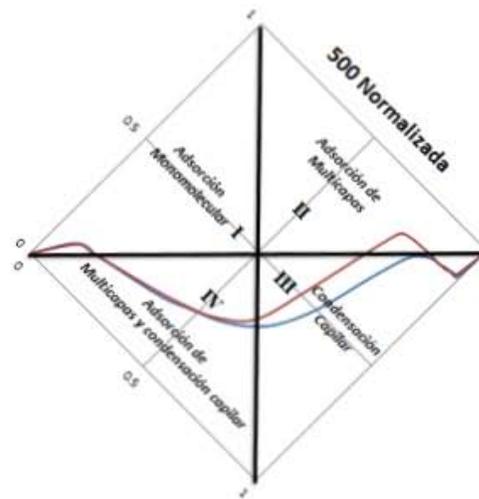
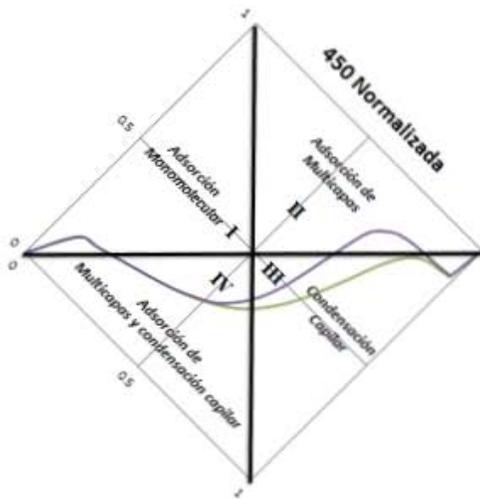
5.5 Rotación de las isotermas normalizadas.

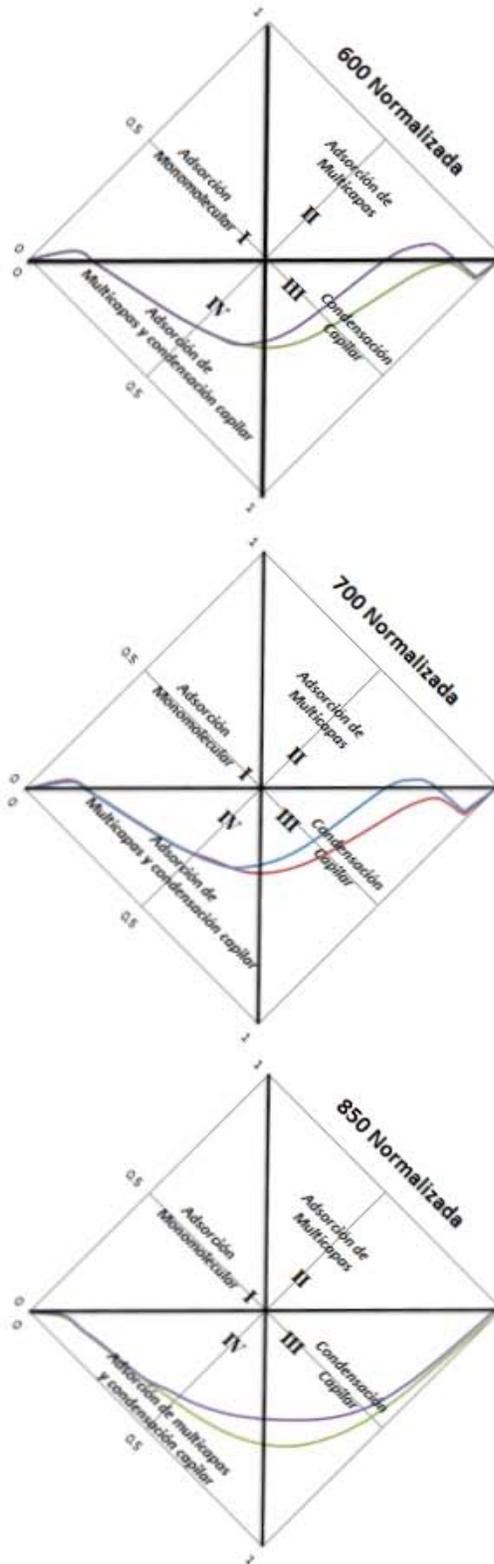
En la sección anterior cuando trazamos la recta $y = x$ sobre la isoterma se pudo observar que en las isotermas aparecen dos promontorios, realizando la rotación sobre la recta $y = x$ se observa que esos dos promontorios pueden considerarse como dos máximos, en los cuales se puede determinar el valor correspondiente al máximo en presión y con ello interpolar en la isoterma el volumen correspondiente a ese punto el cual se tomará como el aproximado del volumen de la monocapa y puede ser un criterio mejor que el del punto B lo cual se reporta en la tabla 5.5.

MUESTRAS DE ISOTERMAS NORMALIZADAS EN ROTACIÓN



El presente artificio para la isoterma de adsorción nos permite encontrar un volumen con el que podamos confiar como medida de haber cubierto la monocapa el cual escogeremos como el primer máximo de izquierda a derecha trazando una recta paralela al eje V y proyectar su valor en P a fin de interpolar V_m .





5.6 Resultados de las isothermas normalizadas.

La tabla 5.6 proporciona los datos de la rotación en el que se proporciona el volumen obtenido del máximo observado al normalizar las isotermas.

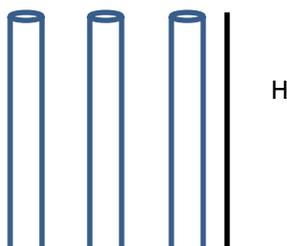
Tabla 5.6

Muestra	V_m BET	Volumen Punto Crítico	Área específica BET m^2/g	Área específica proveniente del punto máximo m^2/g	Error %	Volumen Total de Poro cc/g	Radio Promedio Å
100	65.41	67.41	284.56	293.23	3.4	0.3745	28.3
200	65.06	66.2	283.02	287.97	1.748	0.4233	
300	55.87	58.67	243.04	255.21	5	0.3522	
400	53.17	49.56	231.32	215.58	6.8	0.3901	40.02
450	53.73	53.21	233.75	231.46	0.97	0.541	
500	43.61	43.24	189.74	188.09	0.86	0.5414	58.83

Así se encontró que sobre la recta $y = x$ se distingue un trazo parecido a una letra **M** muy pronunciada a bajas temperaturas y corresponden a tener la menor porosidad. Para temperaturas mayores a 300°C las crestas se separan y aumenta la separación a la recta $y = x$.

Las muestras 500°C , 600°C y 700°C se extienden bajo $y = x$ y mantienen una dependencia con poros pequeños como con el volumen intersticial pero los poros son uniformes con dos salidas.

La muestra de 850°C pierde todo soporte a microporosidad y al volumen entre partículas y se hace dominante sobre el sustrato y la interpretación puede ser que la muestra evoluciona a poros de radios muy grandes pues el llenado se muestra por debajo de $y = x$ los poros largos muy estrechos forman poros grandes pero pequeños.



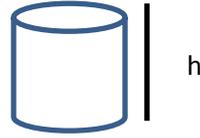


Figura 5.4
Los poros pequeños desaparecen para hacer un poro de radio mayor pero más pequeño.

5.6.1 Clasificación de la porosidad en términos de la región de la isoterma normalizada

La isoterma de adsorción puede ser explicada en función de la posición que esta guarda en relación a la recta $y = x$ con lo que se puede decir que los comportamientos reconocidos del adsorbente sobre la superficie a saber adsorción microporos corresponden a estar arriba de $y = x$, pocos términos del polinomio, adsorción de multicapas por debajo de la recta $y = x$, y condensación capilar una gran separación por debajo de $y = x$ un aumento considerable de términos polinomiales por lo que se propone la siguiente.

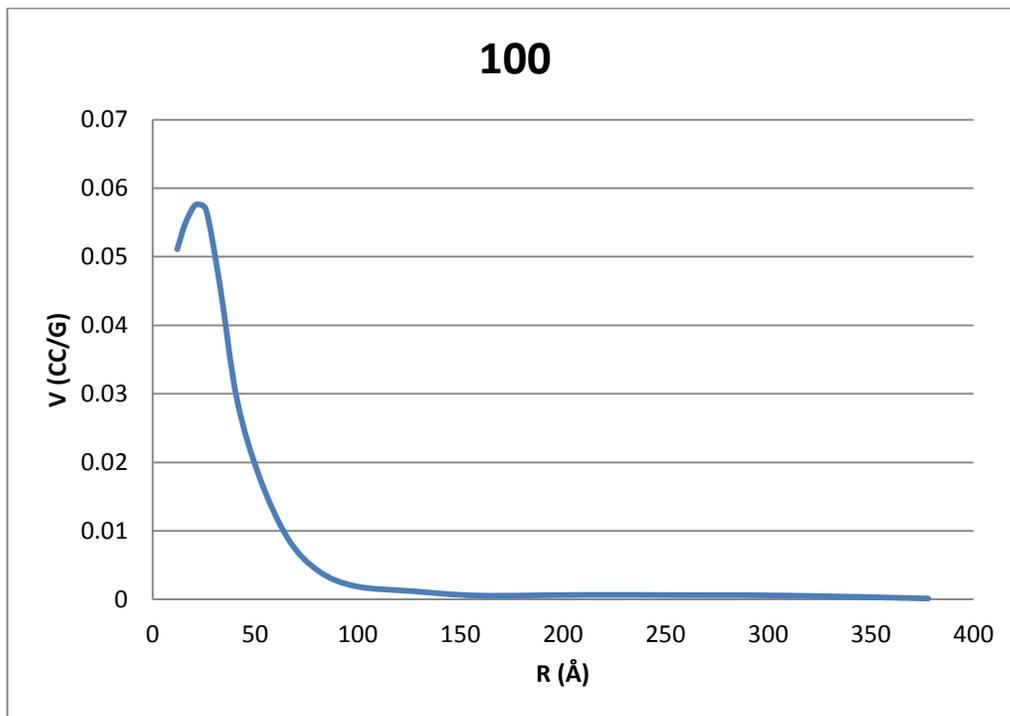
5.7 DISTRIBUCIÓN PONDERADA

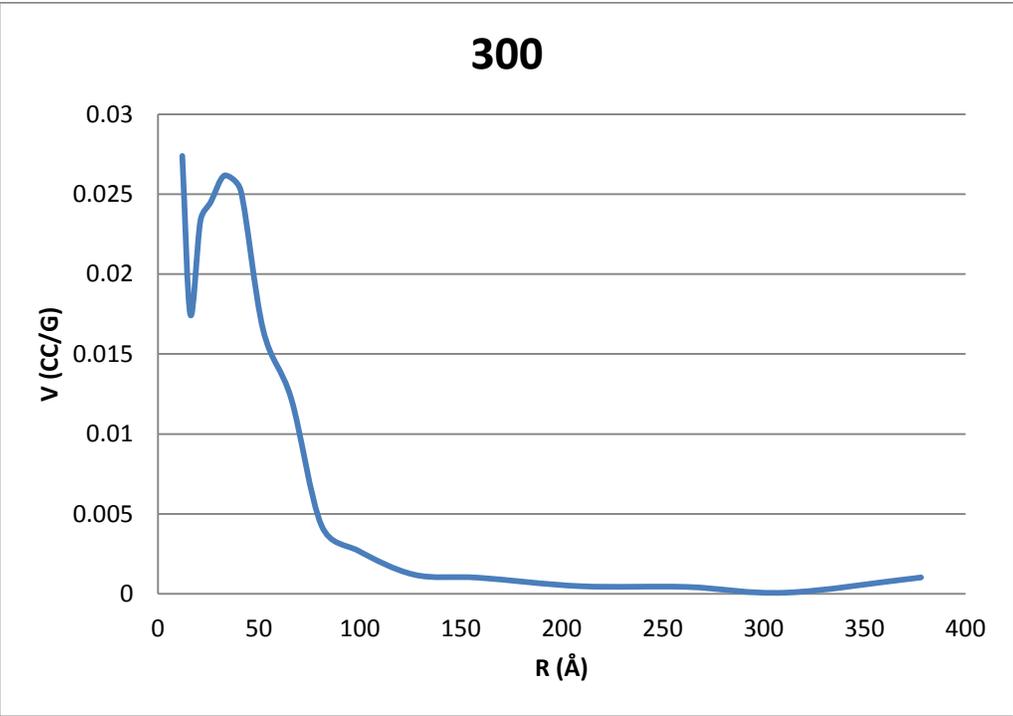
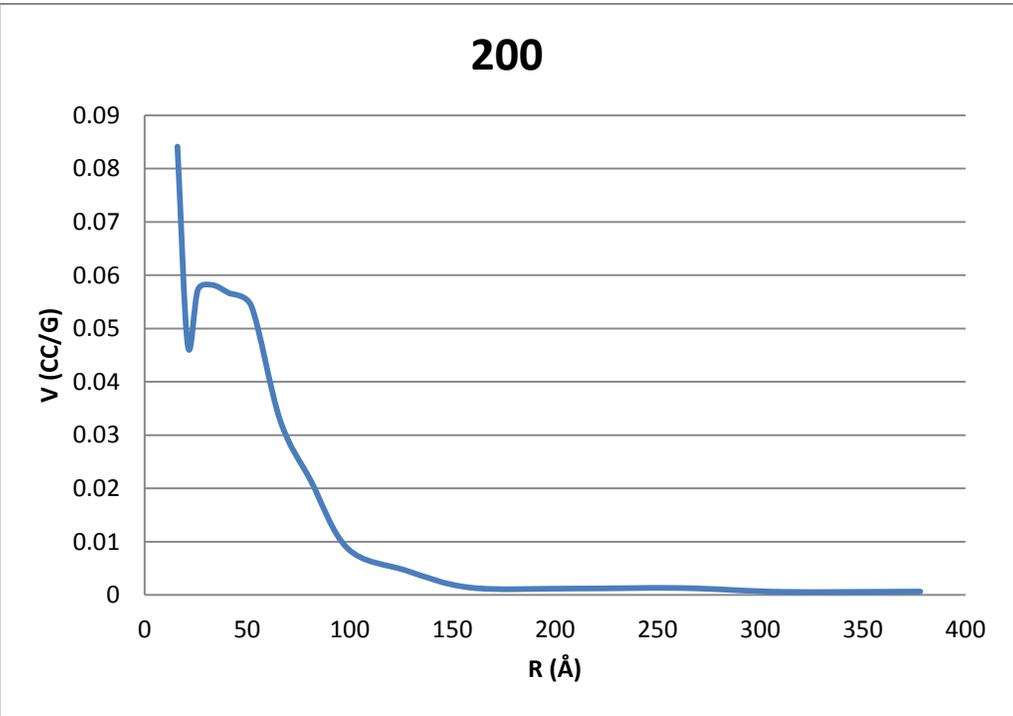
En el capítulo dos se sugirió un procedimiento para calcular una D.D.P. diferente a la de Wheeler con el propósito de evitar el número infinito de capas adsorbidas por lo que se tomaron espesores de mayores dimensiones el resultado de tal

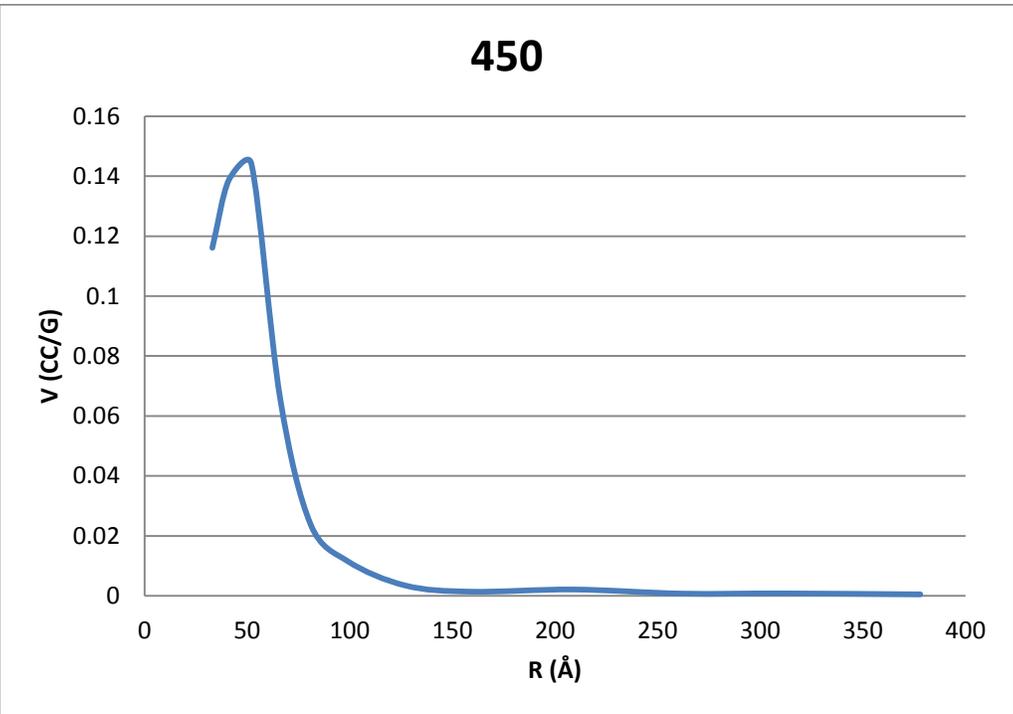
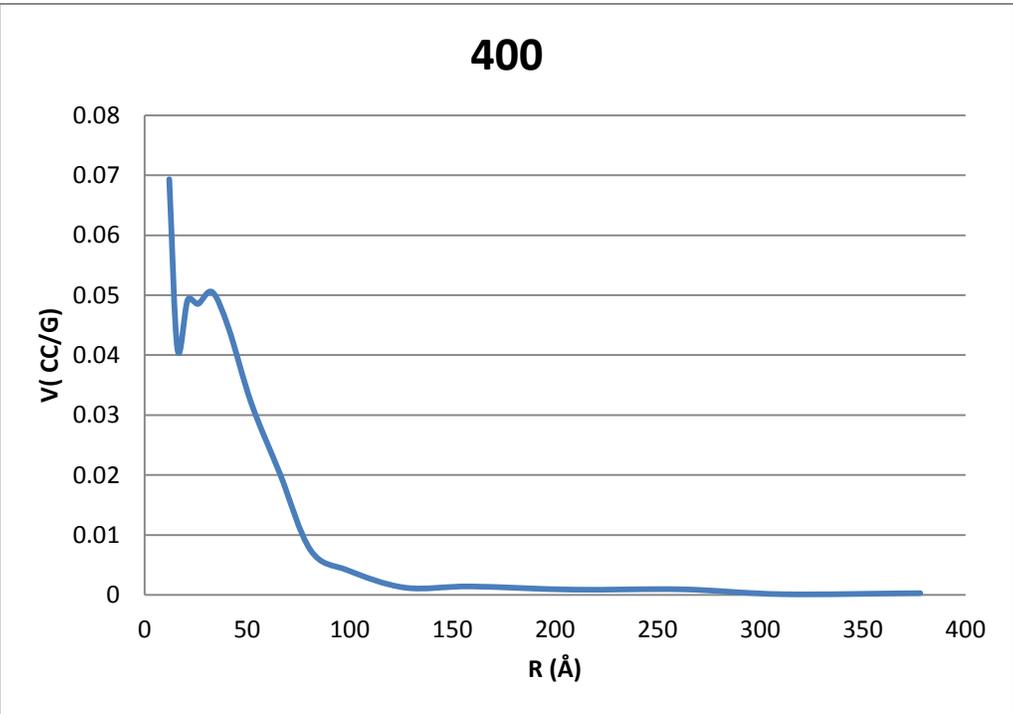
suposición es el siguiente utilizando para las muestras solo las ramas de adsorción.

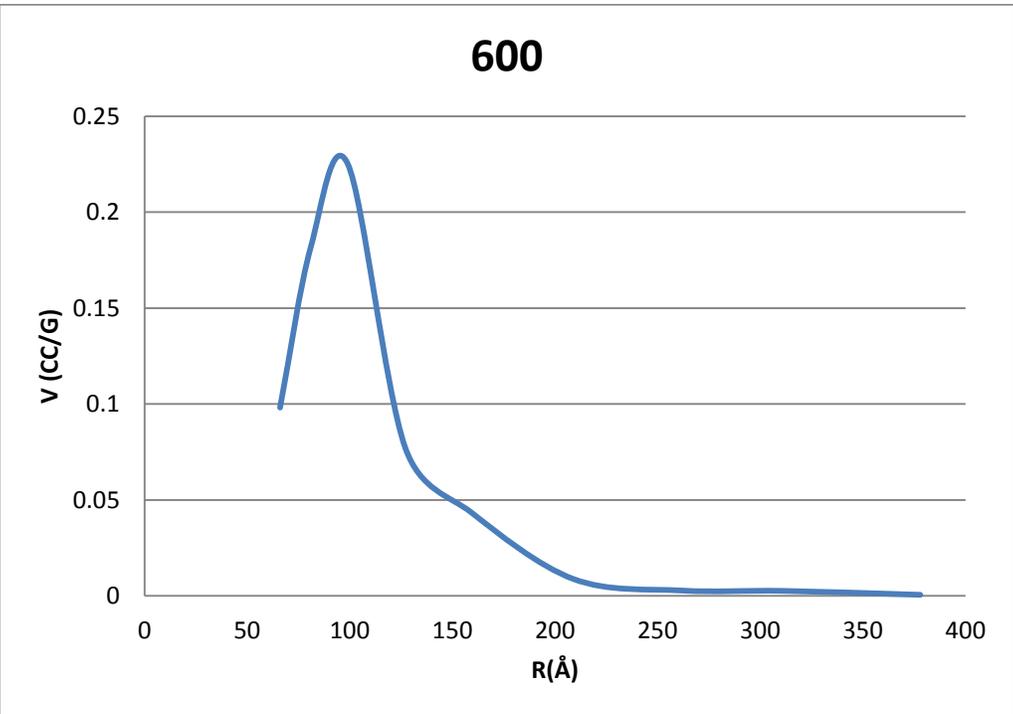
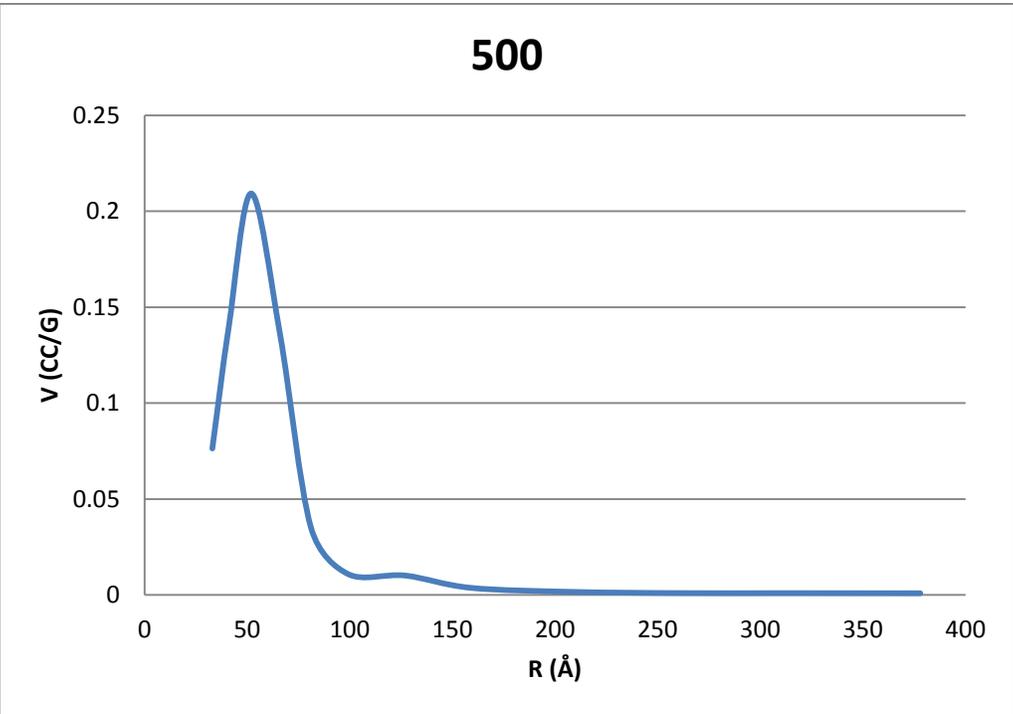
En el estudio se muestra como hay una evolución a radios mayores pero las distribuciones corresponden sólo a máximos evitando la medida oscilatoria de la distribución.

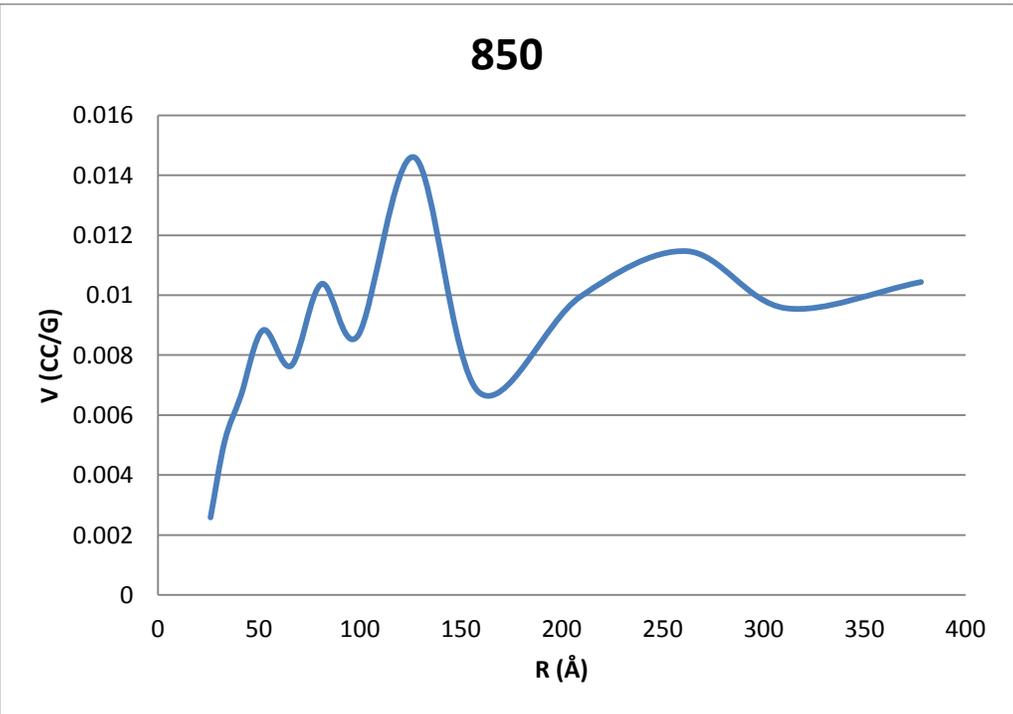
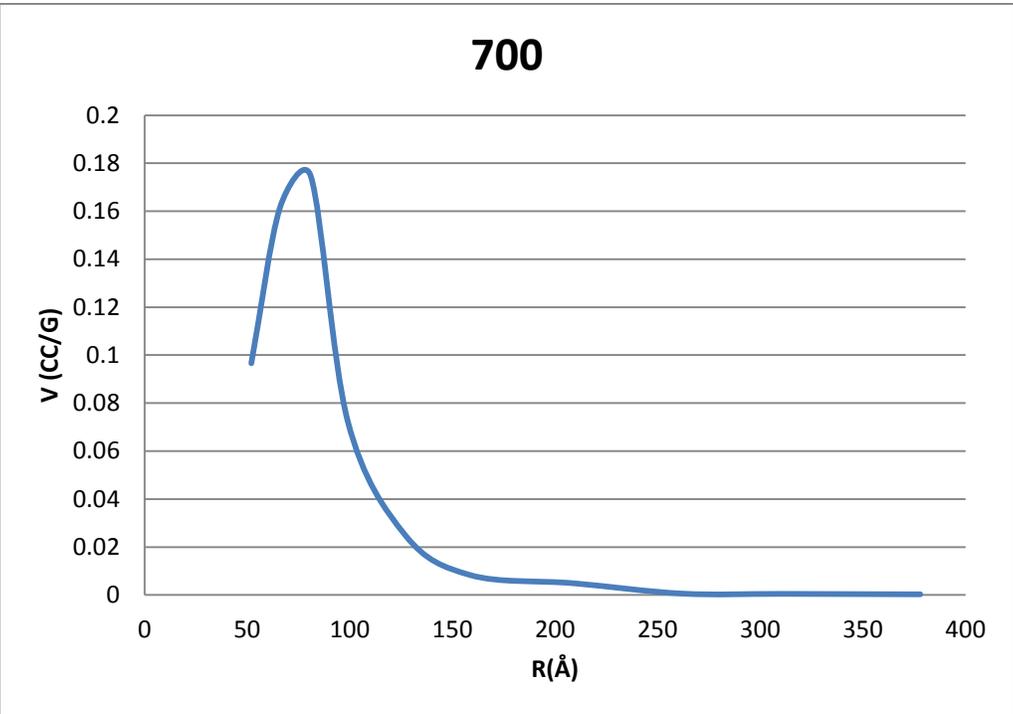
DISTRIBUCIÓN PONDERADA











CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

Haber rotado la isoterma nos permitió localizar un punto crítico para el proceso de adsorción que gratamente, en el momento de cuantificar, arrojó datos consistentes para la determinación del área específica evitando el desarrollo del método BET como se pudo constatar en la tabla 5.9.1

La técnica de normalización de las variables $(V_{ads}, k)(P/P_s, V_{ads}/V_{Total})$ permite detectar comportamientos diferentes que aunados al modelo de desarrollo polinomial explican que pocos términos en el desarrollo polinomial colocan a la isoterma por encima de la recta $y = x$ que correspondería a una muestra con poros de radios pequeños además la ganancia en volumen adsorbido que se presenta sin ser abrupta con respecto a la pendiente hace pensar que el llenado corresponde al llenado de poros muy largos de tal forma que la medida de equilibrio es más función de la longitud del poro que la presión pues las variaciones entre presiones sucesivas corresponda a volúmenes muy cercanos.

Se realizó el estudio dependiendo de la temperatura y las propiedades superficiales así como del volumen total de poro no presentan un cambio determinante e igualmente lo fue en el rizo de histéresis sin embargo la prueba en la dependencia con la temperatura en las isotermas normalizadas para las muestras entre [100 y 300] puede verificarse una evolución pasando de

encontrarse la muestra de 100 por encima de la recta $y = x$ a ir pasando por esta recta en una alta proporción bajo la recta $y = x$ dando pruebas de presentarse otro fenómeno tal vez el de multicapas que no varía mucho al alcanzar el tercer sector definido.

Las muestras tratadas a temperaturas mayores a 300° atraviesan la recta $y = x$ y existe un aumento en el volumen total de poro hasta que se inicia el otro cambio de fase cristalina cercano a 850°C en el que se puede concluir que predomina la condensación capilar.

Por lo anterior puede concluirse que la ubicación de la isoterma en relación a la recta $y = x$ debe considerarse como una característica morfológica de la muestra pues aporta información útil para el cálculo e interpretación de la distribución de diámetro de poro.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [A] Kenneth. S.W.Sing *“Characterización of Porous Solids”*
- [B] Dubinin M.M. 20 Th Congress of I. U. *“Pure and Appl. Chem.”* (1966) . p.10, 309,
- [C] Boon A.Q.M., Vander Griff C.J.G., Van Veldhuizen A.J.W and J.W. Geus. *“Influence of porous structure and external Morphology on activity of catalyst spheres prepared by the sol-gel method”* p. 717.
- [D] Polanyi M. verhdtsch.phys.Ges. (1914) p.16, 1012.
- [E] Polanyi M. verhdtsch.phys.Ges. (1916) p.16, 1012.
- [F] London F. Z *“physikChem”* (1930) p. 11, 63, 222,245.
- [G] Brunauer S. Deming L.S. Deming W.S. y Teller E. *“J. Amer. Chem.Soc.”* (1940) p. 62,1723
- [H] Hill T.L *“J. Chem. Phys.”* (1949) p.17,520.
- [I] Everett D.H. Trans Faraday Soc. (1950) p.46 453,1950.
- [J] Brunauer S., Emmett P. H. y Teller E. *“J. Amer. ChemSoc.”* (1938) p.60, 309.
- [K] Emmett P. H. y Brunauer S. J. *“J. Amer. Chem Soc.”* (1937) p.59,1553.
- [L] Guerassimov Y. Dreving V. *“Curso de Química Física”* Ed. Mir. V.1.(1964).
- [M] Langmuir I. *“J. Amer. Chem. Soc.”* (1916) p.38,2267.
- [N] Zsigmondy A. *“Amer. Chem.”* (1911) p.71,356.
- [O] Boer J.H. de *“The shapes of capillaries”* in D.H. Everet y F.S. Stone *“The Structure and Properties of porous Materials”* Butterworth, London (1958).
- [P] Shull C.G .Elkin P.B. and Roess L.C. *”Phisical Studies of gel microstructure”* J.Amer. Chem Soc. (1948) p.70,1405.
- [Q] Lippens B.C., Linsen B.G. y Boer de J.H. *“Journal of Catalysis”* (1964) p.3,32
- [R] Handbook CRC of *“Chemistry and Physics”* 59th Edition. 1978-1979 CRC.

[S] Wheeler A. Presentation at Catalysis Simposia Gibson Island A.A. A. S. Conferences Junio (1945).

[T] Maron y Prutton *"Fundamentos de fisicoquímica"* Limusa (1973) p.830 y siguientes.

[U] Lippens B.C., Boer de J.H. y Osinga T. Journal of Catalysis(1965)p. 4,643.

[V] Lippens B.C. *"Thesus Doctoral"*, Thecnological University of Delft 1961.

[W] Hendrick C. VanNess, Michael M. Abbott *"Termodinámica"* Shaum-McGraw Hill (1970) p.140.

[X] Gregg S.J.,Sing K.S.W., *"Adsorption, surface area and porosity"*, Academic Press. London (1982).

[Y] Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P., *"J. Amer. Chem.Soc."*, (1951) p.73,373.

[Z] Martínez G.C.J. *"Estudio de estructura porosa por medio de las isotermas de adsorción."* Tesis licenciatura. (1984).

APENDICE A

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 100°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0756	64.93	0.2701	0.081	64.25	0.2673
0.1463	73.32	0.3050	0.1561	71.6	0.2979
0.2059	80.12	0.3333	0.2087	78.62	0.3271
0.3618	99.3	0.4131	0.3774	97.18	0.4043
0.4569	113.32	0.4714	0.466	132.55	0.5514
0.5489	129.68	0.5395	0.551	180.31	0.7501
0.6309	148.29	0.6169	0.635	200.62	0.8346
0.7038	168.16	0.6996	0.7086	207.35	0.8626
0.7615	185.23	0.7706	0.7623	211.76	0.8809
0.807	197.15	0.8202	0.8111	213.27	0.8872
0.8474	204.97	0.8527	0.8528	214.08	0.8906
0.8784	209.12	0.8700	0.8814	214.64	0.8929
0.9041	211.17	0.8785	0.9033	215	0.8944
0.9249	212.18	0.8827	0.9256	215.25	0.8955
0.9396	212.83	0.8854	0.9417	215.59	0.8969
0.958	213.54	0.8883	0.9595	215.79	0.8977
0.9645	213.87	0.8897	0.964	215.38	0.8960
0.971	214.26	0.8913	0.9735	215.83	0.8979
0.9776	214.64	0.8929	0.9789	216.18	0.8993
0.9841	214.98	0.8943	0.9839	216.43	0.9004
0.9849	215.06	0.8947	0.9876	216.71	0.9015
1	240.38	1	1	240.38	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 200°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0797	63.4	0.2333	0.083	63.69	0.2344
0.1526	72.7	0.2675	0.1357	70.36	0.2589
0.2103	79.43	0.2923	0.2026	78.51	0.2889
0.3779	100.69	0.3706	0.351	97.3	0.3581
0.4662	114.06	0.4198	0.4564	129.12	0.4752
0.5612	131.62	0.4844	0.5545	178.29	0.6561
0.6382	150.68	0.5545	0.6288	206.91	0.7615
0.7063	170.47	0.6274	0.7008	214.74	0.7903
0.7639	190.77	0.7021	0.7636	219.61	0.8082
0.8098	203.94	0.7505	0.802	222.09	0.8173
0.853	213.22	0.7847	0.8424	222.47	0.8187
0.8801	217.27	0.7996	0.8704	222.88	0.8202
0.9053	219.57	0.8080	0.8956	223.21	0.8214
0.9253	220.29	0.8107	0.9184	223.77	0.8235
0.9401	220.95	0.8131	0.9304	223.83	0.8237
0.9584	221.69	0.8158	0.9584	224.29	0.8254
0.9652	222.07	0.8172	0.9512	224.31	0.8255
0.972	222.46	0.8187	0.9596	224.65	0.8267
0.9788	222.84	0.8201	0.9684	224.58	0.8265
0.9856	223.21	0.8214	0.9768	224.91	0.8277
0.9848	223.24	0.8216	0.9848	225.64	0.8304
1	271.73	1	1	271.73	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 300°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0817	56.2	0.2486	0.0817	56.2	0.2486
0.1538	63.45	0.2807	0.1538	63.45	0.2807
0.2114	68.98	0.3051	0.2114	68.98	0.3051
0.3806	86.56	0.3829	0.3806	86.56	0.3829
0.467	97.77	0.4325	0.467	109.63	0.4849
0.5629	112.76	0.4988	0.5629	152.42	0.6742
0.6402	128.47	0.5683	0.6402	173.83	0.7689
0.7081	145.27	0.6426	0.7081	180.34	0.7977
0.7662	161.45	0.7141	0.7662	184.62	0.8166
0.8112	172.07	0.7611	0.8112	186.05	0.8229
0.8536	179.9	0.7957	0.8536	187.03	0.8273
0.8806	182.64	0.8079	0.8806	187.29	0.8284
0.9056	184.38	0.8156	0.9056	187.78	0.8306
0.9257	185.15	0.8190	0.9257	187.81	0.8307
0.9399	185.8	0.8218	0.9399	188.01	0.8316
0.9584	186.11	0.8232	0.9584	188.3	0.8329
0.9649	186.44	0.8247	0.9649	188.34	0.8331
0.9719	186.39	0.8244	0.9719	188.25	0.8327
0.978	187.1	0.8276	0.978	188.53	0.8339
0.9846	187.43	0.8290	0.9846	188.81	0.8351
0.9854	187.22	0.8281	0.9854	190.28	0.8416
1	226.08	1	1	226.08	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 400°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0781	47.77	0.1860	0.0781	47.77	0.1860
0.154	55.8	0.2173	0.154	55.8	0.2173
0.2105	61.89	0.2410	0.2105	61.89	0.2410
0.3771	82.59	0.3216	0.3771	82.59	0.3216
0.4657	95.86	0.3733	0.4657	105.7	0.4116
0.5623	113.08	0.4403	0.5623	149.81	0.5833
0.6372	131.3	0.5113	0.6372	188.05	0.7323
0.7044	151.69	0.5907	0.7044	197.85	0.7704
0.7602	171.09	0.6662	0.7602	202.45	0.7883
0.8086	186.08	0.7246	0.8086	204.95	0.7981
0.8549	196.2	0.7640	0.8549	205.93	0.8019
0.8793	200.1	0.7792	0.8793	206.23	0.8030
0.9054	202.36	0.7880	0.9054	206.55	0.8043
0.9258	203.06	0.7907	0.9258	206.92	0.8057
0.9397	203.9	0.7940	0.9397	206.99	0.8060
0.9588	204.43	0.7960	0.9588	207.29	0.8072
0.9653	205.08	0.7986	0.9653	207.09	0.8064
0.9727	205	0.7983	0.9727	207.05	0.8062
0.9796	205.27	0.7993	0.9796	207.64	0.8085
0.982	205.54	0.8004	0.982	207.48	0.8079
0.989	205.99	0.8021	0.989	208.28	0.8110
1	256.81	1	1	256.81	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 450°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0805	52.61	0.1515	0.0843	53.07	0.1528
0.1516	59.96	0.1727	0.1369	58.79	0.1693
0.2101	65.65	0.1890	0.1945	64.39	0.1854
0.377	82.09	0.2364	0.3465	79.26	0.2282
0.4644	93.42	0.2690	0.4508	92.61	0.2667
0.5558	110.79	0.3190	0.5542	114.87	0.3308
0.6293	132.56	0.3817	0.637	164.83	0.4746
0.7014	169.79	0.4889	0.7059	272.04	0.7834
0.7569	214.51	0.6177	0.7594	293.4	0.8449
0.8091	261.85	0.7540	0.8031	299.26	0.8618
0.8462	285.03	0.8208	0.8423	301.61	0.8685
0.8733	294.06	0.8468	0.8704	302.29	0.8705
0.9027	298.9	0.8607	0.8948	302.76	0.8718
0.9249	300.49	0.8653	0.9187	302.99	0.8725
0.9406	301.03	0.8668	0.9303	303.59	0.8742
0.9571	302.15	0.8701	0.9513	304.17	0.8759
0.9641	302.57	0.8713	0.9583	303.75	0.8747
0.9707	303.3	0.8734	0.9596	304.38	0.8765
0.9781	303.34	0.8735	0.9682	304.7	0.8774
0.9847	304.06	0.8756	0.9765	305.25	0.8790
0.9847	303.91	0.8751	0.9851	305.5	0.8797
1	347.27	1	1	347.27	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 500°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0803	43.06	0.1239	0.0841	42.49	0.1223
0.1537	49.13	0.1414	0.1357	47.71	0.1373
0.2113	53.54	0.1541	0.1943	52.96	0.1524
0.3819	66.66	0.1918	0.344	66.1	0.1902
0.4687	78.51	0.2259	0.4505	77.59	0.2233
0.5604	91.82	0.2642	0.5479	92.01	0.2648
0.6351	108.7	0.3128	0.6433	121.61	0.3499
0.7011	134.05	0.3857	0.6942	185.41	0.5335
0.7571	176.88	0.5090	0.7661	293.12	0.8435
0.8047	242.19	0.6969	0.8043	300.45	0.8646
0.8433	285.06	0.8203	0.8424	301.71	0.8682
0.8771	297.26	0.8554	0.8683	302.52	0.8705
0.9025	301.48	0.8675	0.8962	302.61	0.8708
0.9252	302.48	0.8704	0.9122	302.01	0.8690
0.9419	304.22	0.8754	0.9345	302.39	0.8701
0.9576	305.03	0.8777	0.9497	302.51	0.8705
0.9642	305.55	0.8792	0.9407	302.66	0.8709
0.9707	306.08	0.8808	0.9631	304.48	0.8762
0.9773	306.59	0.8822	0.9674	304.62	0.8766
0.9843	306.79	0.8828	0.9763	304.67	0.8767
0.9913	304.98	0.8776	0.9837	304.82	0.8771
1	347.52	1	1	347.52	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 600°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0805	44.24	0.1151	0.0805	44.24	0.1151
0.152	50.55	0.1315	0.152	50.55	0.1315
0.2103	55.46	0.1443	0.2103	55.46	0.1443
0.3791	68.93	0.1793	0.3791	68.93	0.1793
0.4692	77.7	0.2022	0.4692	77.7	0.2022
0.5597	89.56	0.2330	0.5597	89.56	0.2330
0.6352	104.42	0.2717	0.6352	104.42	0.2717
0.7007	124.44	0.3238	0.7098	156.58	0.4074
0.7579	159.13	0.4140	0.7606	295.32	0.7684
0.8039	221.26	0.5757	0.8129	335.33	0.8725
0.8474	295.23	0.7681	0.8444	342.34	0.8907
0.8719	321.34	0.8361	0.8703	344.01	0.8951
0.8991	337.37	0.8778	0.8994	345.01	0.8977
0.9232	340.96	0.8871	0.9175	345.52	0.8990
0.9396	342.21	0.8904	0.9335	346.05	0.9004
0.9598	343.51	0.8938	0.9491	346.43	0.9014
0.9668	343.81	0.8945	0.9565	346.73	0.9021
0.9741	344.4	0.8961	0.9595	346.72	0.9021
0.9807	344.97	0.8976	0.9681	347	0.9028
0.9811	345.1	0.8979	0.9763	347.55	0.9043
0.9877	345.67	0.8994	0.9857	347.8	0.9049
1	384.34	1	1	384.34	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 700°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.0773	41.48	0.1159	0.0839	41.38	0.1156
0.1541	48.17	0.1346	0.136	46.16	0.1289
0.2108	52.91	0.1478	0.1934	50.86	0.1421
0.3821	66.52	0.1858	0.3458	62.8	0.1754
0.4675	75.05	0.2096	0.4518	73.37	0.2049
0.5454	88.12	0.2462	0.5527	86.93	0.2428
0.6371	102.87	0.2874	0.6316	106.43	0.2973
0.7008	123.44	0.3448	0.7117	160.95	0.4496
0.7569	157.71	0.4405	0.7662	277.35	0.7747
0.8039	212.43	0.5934	0.8102	302.45	0.8449
0.8446	270.51	0.7556	0.8432	310.47	0.8673
0.8749	295.73	0.8261	0.8708	312	0.8715
0.8979	305.35	0.8530	0.8946	312.79	0.8737
0.9247	308.81	0.8626	0.921	313.6	0.8760
0.9399	310.06	0.8661	0.9325	313.77	0.8765
0.9604	311.35	0.8697	0.9518	314.13	0.8775
0.9633	310.6	0.8676	0.9547	314.16	0.8776
0.9721	311.76	0.8709	0.963	314.66	0.8790
0.9786	312.25	0.8722	0.9712	314.99	0.8799
0.9852	312.75	0.8736	0.9745	314.92	0.8797
0.9877	312.93	0.8741	0.9807	315.31	0.8808
1	357.99	1	1	357.99	1

BOHEMITA TRATADA EN AIRE 850°C					
ISOTERMA DE ADSORCIÓN			ISOTERMA DE DESORCIÓN		
P/PS	CC/G	NORMALIZADA	P/PS	CC/G	NORMALIZADA
0	0	0	0	0	0
0.081	7.9334	0.0617	0.081	8.5185	0.0663
0.1561	9.4053	0.0732	0.1561	9.6319	0.0749
0.2087	10.2873	0.0800	0.2087	10.7869	0.0839
0.3774	12.9766	0.1009	0.3774	13.0873	0.1018
0.466	14.6342	0.1138	0.466	16.8213	0.1308
0.5608	16.7929	0.1306	0.551	20.4519	0.1591
0.6368	19.2401	0.1497	0.635	25.9676	0.2020
0.7015	22.2	0.1727	0.7086	32.7715	0.2549
0.7579	25.919	0.2016	0.7623	38.7534	0.3014
0.8043	30.1067	0.2342	0.8111	44.8011	0.3485
0.8454	35.0703	0.2728	0.8528	50.7778	0.3950
0.8723	39.4846	0.3071	0.8814	55.7221	0.4334
0.8976	44.9397	0.3495	0.9033	60.4651	0.4703
0.9188	50.4553	0.3924	0.9256	66.6888	0.5187
0.9324	55.1417	0.4289	0.9417	72.9671	0.5675
0.9503	62.7055	0.4877	0.9595	84.1794	0.6548
0.9549	66.4597	0.5169	0.964	88.2627	0.6865
0.9628	71.7554	0.5581	0.9735	100.109	0.7787
0.9702	77.8914	0.6058	0.9789	110.205	0.8572
0.9743	83.0784	0.6462	0.9839	120.025	0.9336
0.9777	88.7418	0.6902	0.9876	125.941	0.9796
1	128.566	1	1	128.566	1

APENDICE B

DISTRIBUCIÓN DE DIAMETRO DE PORO BJH

RM	VP 100	VP ACUM 100	VP 200	VP ACUM 200	VP 300	VP ACUM 300
275	0.001269	0.001269	0.001326	0.001326	0.00111	0.00111
237.5	0.000867	0.002136	0.000629	0.001955	0.000744	0.001854
212.5	0.000382	0.002518	0.000284	0.002239	0.000588	0.002442
187.5	0.000387	0.002905	0.000376	0.002615	0.00063	0.003072
162.5	0.000546	0.003451	0.000524	0.003139	-0.000067	0.003005
145	0.000269	0.00372	0.000272	0.003411	0.000114	0.003119
135	0.00029	0.00401	0.000322	0.003733	0.000288	0.003407
125	0.000323	0.004333	0.000337	0.00407	0.000251	0.003658
115	0.000313	0.004646	0.000334	0.004404	0.00014	0.003798
105	0.000392	0.005038	0.000419	0.004823	0.000176	0.003974
95	0.000502	0.00554	0.000538	0.005361	0.000225	0.004199
85	0.000745	0.006285	0.000783	0.006144	0.00074	0.004939
77.5	0.00048	0.006765	0.000498	0.006642	0.000505	0.005444
72.5	0.000599	0.007364	0.00052	0.007162	0.000528	0.005972
67.5	0.000758	0.008122	0.000588	0.00775	0.000602	0.006574
62.5	0.000947	0.009069	0.000736	0.008486	0.000753	0.007327
57.5	0.001728	0.010797	0.002237	0.010723	0.001675	0.009002
52.5	0.002495	0.013292	0.002994	0.013717	0.002244	0.011246
48.75	0.00158	0.014872	0.002424	0.016141	0.001674	0.01292
46.25	0.00292	0.017792	0.003458	0.019599	0.002298	0.015218
43.75	0.003622	0.021414	0.0043	0.023899	0.002843	0.018061
41.25	0.004375	0.025789	0.005076	0.028975	0.003862	0.021923
38.75	0.006243	0.032032	0.007833	0.036808	0.006644	0.028567
36.25	0.00837	0.040402	0.010843	0.047651	0.009044	0.037611
33.75	0.00849	0.048892	0.010593	0.058244	0.00894	0.046551
31.25	0.016018	0.06491	0.018748	0.076992	0.015176	0.061727
28.75	0.015337	0.080247	0.015836	0.092828	0.013396	0.075123
26.25	0.025291	0.105538	0.030281	0.123109	0.024241	0.099364
23.75	0.026082	0.13162	0.032417	0.155526	0.025396	0.12476
21.25	0.037435	0.169055	0.041324	0.19685	0.034574	0.159334
18.75	0.048038	0.217093	0.05144	0.24829	0.043733	0.203067
16.25	0.13873	0.355823	0.127404	0.375694	0.106163	0.30923

RM	VP 400	VP ACUM 400	VP 450	VP ACUM 450	VP 500	VP ACUM 500
275	0.00125	0.00125	0.00204	0.00204	0.002229	0.002229
237.5	0.00029	0.00154	0.000815	0.002855	0.001197	0.003426
212.5	0.000203	0.001743	0.000029	0.002884	0.000518	0.003944
187.5	0.000109	0.001852	0.000237	0.003121	0.000719	0.004663
162.5	-0.000105	0.001747	0.001265	0.004386	0.001054	0.005717
145	0.000432	0.002179	0.00037	0.004756	0.000566	0.006283
135	0.000604	0.002783	0.000448	0.005204	0.000573	0.006856
125	0.000355	0.003138	0.000603	0.005807	0.000561	0.007417
115	0.000244	0.003382	0.000768	0.006575	0.000727	0.008144
105	0.000309	0.003691	0.001	0.007575	0.001379	0.009523
95	0.000404	0.004095	0.000816	0.008391	0.002634	0.012157
85	0.001163	0.005258	0.00102	0.009411	0.002476	0.014633
77.5	0.000721	0.005979	0.001301	0.010712	0.001102	0.015735
72.5	0.000504	0.006483	0.001649	0.012361	0.001847	0.017582
67.5	0.000626	0.007109	0.002516	0.014877	0.006938	0.02452
62.5	0.00108	0.008189	0.00616	0.021037	0.007696	0.032216
57.5	0.002472	0.010661	0.008624	0.029661	0.024891	0.057107
52.5	0.003208	0.013869	0.020294	0.049955	0.011553	0.06866
48.75	0.003666	0.017535	0.013609	0.063564	0.007532	0.076192
46.25	0.004541	0.022076	0.01233	0.075894	0.073764	0.149956
43.75	0.004163	0.026239	0.030338	0.106232	0.096187	0.246143
41.25	0.007501	0.03374	0.048869	0.155101	-0.117923	0.12822
38.75	0.010548	0.044288	-0.014266	0.140835	0.031335	0.159555
36.25	0.013498	0.057786	0.035301	0.176136	0.107005	0.26656
33.75	0.01402	0.071806	0.101844	0.27798	0.160715	0.427275
31.25	0.022588	0.094394	-0.022411	0.255569	-0.075739	0.351536
28.75	0.018052	0.112446	0.041713	0.297282	0.04091	0.392446
26.25	0.034439	0.146885	0.146541	0.443823	0.129007	0.521453
23.75	0.031193	0.178078	0.003774	0.447597	0.031453	0.552906
21.25	0.04179	0.219868	0.000578	0.448175	-0.031696	0.52121
18.75	0.052148	0.272016	0.076813	0.524988	0.05409	0.5753
16.25	0.086126	0.358142	0.035164	0.560152	-0.014518	0.560782

RM	VP 600	VP ACUM 600	VP 700	VP ACUM 700	VP 850	VP ACUM 850
275	0.001653	0.001653	0.002286	0.002286	0.0046255	0.0046255
237.5	0.000451	0.002104	0.000581	0.002867	0.0027725	0.007398
212.5	0.000581	0.002685	0.00051	0.003377	0.003936	0.011334
187.5	0.000765	0.00345	0.001095	0.004472	0.0028605	0.0141945
162.5	0.000733	0.004183	0.00109	0.005562	0.003899	0.0180935
145	0.000373	0.004556	-0.001092	0.00447	0.001522	0.0196155
135	0.000601	0.005157	0.000557	0.005027	0.001857	0.0214725
125	0.000764	0.005921	0.000704	0.005731	0.0018415	0.023314
115	0.000988	0.006909	0.000904	0.006635	0.001972	0.025286
105	0.001388	0.008297	0.001269	0.007904	0.0023835	0.0276695
95	0.002169	0.010466	0.002153	0.010057	0.002478	0.0301475
85	0.000506	0.010972	0.004184	0.014241	0.003042	0.0331895
77.5	0.004258	0.01523	0.003319	0.01756	0.001297	0.0344865
72.5	0.00419	0.01942	0.004433	0.021993	0.0016615	0.036148
67.5	0.02558	0.045	0.013629	0.035622	0.001658	0.037806
62.5	0.038229	0.083229	0.023401	0.059023	0.001668	0.039474
57.5	0.05503	0.138259	0.037677	0.0967	0.002023	0.041497
52.5	-0.033015	0.105244	-0.007211	0.089489	0.0019455	0.0434425
48.75	0.010456	0.1157	0.011361	0.10085	0.000849	0.0442915
46.25	0.063175	0.178875	0.045768	0.146618	0.0011795	0.045471
43.75	0.102031	0.280906	0.086358	0.232976	0.0011435	0.0466145
41.25	0.132305	0.413211	0.112077	0.345053	0.001051	0.0476655
38.75	-0.136603	0.276608	-0.098096	0.246957	0.0012305	0.048896
36.25	0.02175	0.298358	0.023914	0.270871	0.0013405	0.0502365
33.75	0.118229	0.416587	0.105448	0.376319	0.0010555	0.051292
31.25	0.150557	0.567144	0.141896	0.518215	0.001273	0.052565
28.75	-0.015018	0.552126	-0.020489	0.497726	0.001178	0.053743
26.25	-0.031801	0.520325	-0.031567	0.466159	0.001183	0.054926
23.75	0.039835	0.56016	0.038347	0.504506	0.0011655	0.0560915
21.25	-0.005607	0.554553	-0.002703	0.501803	0.001132	0.0572235
18.75	0.049555	0.604108	0.050834	0.552637	0.0012125	0.058436
16.25	0.009441	0.613549	0.009307	0.561944	0.0013075	0.0597435

APENDICE C

DISTRIBUCIÓN PONDERADA

RM	100	200	300	400	450	500	600	700	850
378	0.00013	0.00065	0.00103	0.00031	0.00052	0.0009	0.00057	0.00028	0.01044
311	0.00055	0.00059	7.8E-05	0.00013	0.00084	0.00097	0.00262	0.00047	0.00957
262	0.00063	0.0013	0.00044	0.00094	0.00077	0.00098	0.00278	0.00058	0.01147
209	0.00066	0.00121	0.00048	0.00089	0.00214	0.00161	0.0088	0.00489	0.00994
159	0.00056	0.00138	0.00101	0.00143	0.00141	0.00372	0.04367	0.00824	0.00676
127	0.00119	0.00464	0.0012	0.00122	0.00347	0.01013	0.07723	0.02496	0.0146
99	0.00192	0.0087	0.00271	0.00412	0.01156	0.01098	0.22513	0.07245	0.00865
81	0.00411	0.02142	0.00427	0.00741	0.02368	0.03537	0.1819	0.17456	0.01038
66	0.00886	0.03283	0.0122	0.02018	0.06609	0.13586	0.09815	0.16163	0.00765
52	0.01792	0.05422	0.01655	0.03199	0.14421	0.20924		0.09661	0.00883
41	0.02935	0.05666	0.02521	0.04442	0.13866	0.1396			0.00664
33	0.04545	0.05816	0.02617	0.05051	0.1161	0.07634			0.00513
26	0.0569	0.0573	0.02448	0.04853					0.00259
21	0.0576	0.0469	0.02335	0.04923					
16	0.0549	0.08413	0.01747	0.04098					
12	0.0511		0.02739	0.06933					

SIMBOLOGÍA

\dot{A} – Armstrong.
 a – Constante.
 r – Constante.
 m - Constante.
 b - Constante
 r - Distancia de separación.
 n – Constante.
 r_c - Distancia de equilibrio.
 E_0 - Energía de disociación de la molécula.
 A - Cantidad adsorbida.
 p – Presión.
 T - Temperatura.
 p_s - Presión de vapor saturado.
 V - Volumen.
 S - Entropía.
 μ_i - Potencial Químico.
 γ - Tensión superficial.
 n_i - Número de moles.
 E^j - Energía interna de la fase.
 θ - Multiplicador de Lagrange.
 ε - Multiplicador de Lagrange.
 λ_i - Multiplicador de Lagrange.
 E^s – Energía superficial.
 S^s - Entropía superficial.
 $@$ - Área.
 R_1 - Radio de curvatura.
 R_2 - Radio de curvatura.
 φ_1 - Angulo.
 φ_2 - Angulo.
 O_1 - Centro de curvatura.
 O_1 - Centro de curvatura.
 N - Vector de desplazamiento normal a la superficie.
 K_1 – Curvatura de superficie.
 K_2 – Curvatura de superficie.
 r – Radio.
 Γ_i - Número de moles por unidad de superficie, magnitud absoluta de adsorción de Gibbs.
 G - Energía libre de Gibbs.
 γ_s – Tensión superficial del adsorbente limpio.
 γ – Tensión superficial del adsorbente con adsorbato.
 φ – Presión bidimensional.
 p – Presión hidrostática.

A_1 – Coeficiente de condensación.
 b_1 – Coeficiente de evaporación.
 S_0 – Cantidad de moléculas que se condensan.
 S_1 – Cantidad de moléculas que se adsorben.
 S – Superficie Total.
 V_a – Volumen adsorbido.
 V_m – Volumen monocapa.
 S_{BET} – Área BET.
 C – Constante.
 P/P_0 - Presión relativa del vapor en equilibrio con un menisco,
 r_m – Radio de curvatura.
 V_L - Volumen molar del líquido adsorbato.
 R – Constante de los gases.
 t - Espesor de la capa adsorbida.
 E - Volumen del líquido adsorbido en ml.
 S - Área específica del adsorbente en m^2/g .
 M - Peso molecular del adsorbato.
 V_{ESP} - Volumen específico del adsorbato en ml/g .
 V_C - Volumen líquido que se desorbe.
 V_1 - Volumen desorbido por multicapas de las paredes de los poros.
 V_{a_j} – Volumen total desorbido.
 V_{C_j} – Suma del volumen desorbido capilarmente.
 V_{1_j} – Volumen desorbido de las multicapas.
 V_{p_n} – Volumen de poro.
 $V_{1_{n-1}}$ – Cantidad que se desorbe de poros mayores.
 S_{pn} – Área de poros.
 S_{acum} – Área total acumulada.
 V_{acum} – Volumen acumulado.
 V_{liq} – Volumen del líquido.
 V_d - Volumen de la tubería.
 V_i - Volumen entre el baño del nitrógeno.
 V_s - Volumen de la celda sumergida en nitrógeno.