



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SEGUIMIENTO DE CAMBIO MORFOLÓGICO POR ADSORCIÓN.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
BRIONES TAVARES CARLOS ALFONSO

DIRECTOR DE TESIS
FÍSICO CARLOS JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2017



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.

SEGUIMIENTO DE CAMBIO MORFOLÓGICO POR ADSORCIÓN.

AGRADECIMIENTOS 2

RESUMEN 3

INTRODUCCIÓN GENERAL 4

ORDENACIÓN DE LAS ISOTERMAS 9

OBJETIVOS 11

1 ADSORCIÓN COMO TÉCNICA 12

1.1 CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL ESTUDIADO 12

1.2 ADSORCIÓN 13

1.3 ADSORCIÓN FÍSICA 15

1.4 POTENCIAL DE ADSORCIÓN 16

1.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN 19

1.6 TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN 22

1.6.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA 23

1.6.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN 25

1.6.3 ECUACIONES DE LA CAPA SUPERFICIAL 32

2 INTERFASE 38

2.1 LAS PROPIEDADES DE LA INTERFASE 39

2.2 LA UBICACIÓN DE LA ISOTERMA EN EL PLANO (X, Y) 43

2.3 ÁREA ESPECÍFICA BET 44

2.3.1 MÉTODO DE BRUNAUER, EMMET Y TELLER (BET) 44

2.3.2 EL PUNTO B 50

2.4 CONDENSACIÓN CAPILAR 51

2.5 DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO (BJH) 52

3 HISTÉRESIS DE LA CONDENSACIÓN CAPILAR 61

3.1 INTRODUCCIÓN 61

3.2 RIZO DE HISTÉRESIS

3.2.1 TIPO A 63

3.2.2 TIPO F 65

3.3 HISTÉRESIS CLASIFICACIÓN IUPAC 66

4 MANEJO DE LAS ISOTERMAS 69

5 RESULTADOS EXPERIMENTALES 81

5.1 MÉTODO ANALÍTICO 81

5.2 LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO 82

5.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL PUNTO B 83

6 CONCLUSIONES 91

APÉNDICE I: ISOTERMAS EXPERIMENTALES 93

APÉNDICE II: TABLAS DE DISTRIBUCIONES 104

BIBLIOGRAFÍA 115

AGRADECIMIENTOS.

“GRACIAS... TOTALES”

Gracias a la vida por permitirme concluir una nueva etapa en mi realización personal y seguir planteando nuevas metas e ilusiones. Gracias al pueblo de México por creer en él y apoyar el talento que ayuda a la conformación de una mejor sociedad que de mejores oportunidades en condiciones de igualdad. Gracias a mi familia, a mi padre Alfonso Briones Rangel y a mi madre María Cruz Tavares Sánchez por brindarme su apoyo. Gracias al profesor Carlos J. Martínez Gomes, al maestro Tomás Vargas Ramirez y al Ing. Rene de la Mora por su amistad y conocimiento. Gracias a mis amigos y en general a todos los que estuvieron presentes en el desarrollo y compartición de esta parte de mi vida. Sin mas por el momento reciban de mi un fuerte abrazo y afectuoso saludo.

SEGUIMIENTO DE CAMBIO MORFOLÓGICO POR ADSORCIÓN.

RESUMEN.

Mediante el estudio de la adsorción y el análisis de diversos tipos de isothermas que éste conlleva, se presenta un método de interpretación por el cual al tener la gráfica y su versión normalizada obtenemos detalles sobre el tipo de adsorción que se está llevando a cabo, basados en el área y en el volumen de la muestra.

Se utiliza como referencia la clasificación BDDT que distingue 5 tipos de isoterma con su respectiva forma de poro y el subsecuente llenado que origina.

INTRODUCCIÓN GENERAL.

Los estudios en catálisis llevan a comparar familias de muestras y actualmente se hacen las isotermas de cada catalizador obtenido, pero los aportes para la isoterma siempre son vagos y el estudio sobre esas familias de isotermas ahora es muy disperso pues no existe una metodología para cuantificar los cambios. Por lo cual pensamos que profundizar en el tema siempre será provechoso como de una gran dificultad.

Los estudios de adsorción con todo y que tienen cerca de un siglo de desarrollarse aún no han podido encontrar la conclusión que sea su detonante y pueda la metodología empleada establecerse como una técnica independiente y con valor e importancia propia, tal vez lo contrario nunca pueda existir como tal y las técnicas de adsorción tendrán que ser solo apéndices cuando se hable de propiedades texturales. Un ámbito distinto sería buscar algún procedimiento que permitiera ir más allá de las propiedades heurísticas de los estudios morfológicos sin el uso de espectroscopias. La mitad del siglo pasado se intentó correlacionar comportamientos muy mecánicos o muy mecanicistas al llenado y vaciado de los poros quedando interrogantes de cómo debe terminar una isoterma de adsorción cercana a la saturación del gas adsorbato y que sucede en el punto de cerradura del rizo de histéresis ¿una celada a la ecuación de Kelvin? O un proceso no entendido profundamente pues no hay una ecuación que considere la reversibilidad de la adsorción con la desorción. A mi parecer los desarrollos consistentes están mutilados, esta mutilación proporciona sus primeros errores en el cálculo de la DDP, así como su consecuente aplicación al método BET con no malos resultados.

Por otro lado la gran experiencia requerida para la obtención del punto B descalifica a muchos investigadores, que no tienen la notable experiencia al obtener isotermas, de saber cuántas entran en el terreno de lo cualitativo. Al menos sabemos que no son provechosos.

Así con el propósito de buscar mejores indicios de la porosidad y una interrelación con el área de un material y usando como procedimiento aquel establecido en la tesis de Andrea Hdez. Fdez. [0] y, tratando de aplicar propiedades de funciones a las gráficas obtenidas se pudo con ello realizar ciertos procedimientos que nos permiten vislumbrar varios parámetros obtenibles que pueden llevarnos a calificaciones más precisas del fenómeno de interacción entre área y porosidad. Hoy día puede decirse que hay comportamientos de las isothermas con fenómenos específicos, pues la isoterma tipo I puede ser asignada a una curva parecida a la isoterma tipo V pero de diferente sentido que corresponde a poros de grandes dimensiones; la reducción entre los volúmenes de poro así como en el área lleva a la evaluación fijando la longitud de los poros, (en el cambio de fase no rompe la relación de la porosidad con el área).

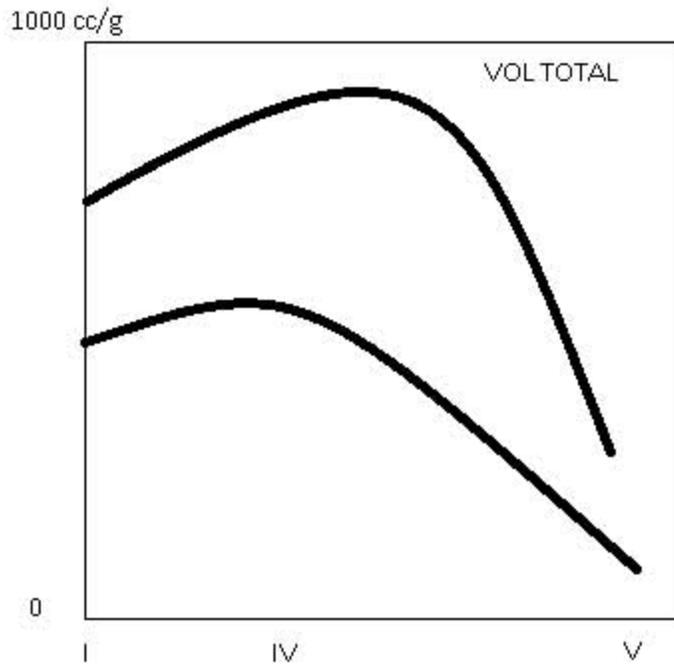
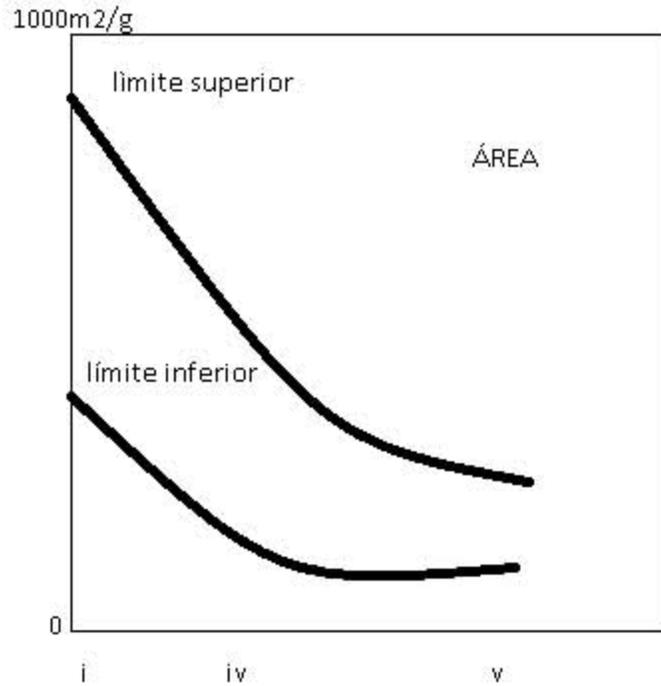
La isoterma tipo IV lleva a diversas conjeturas, si llega a la saturación en forma horizontal en un intervalo amplio, si de ser horizontal su llegada presenta una elevación súbita o si solo la llegada es abrupta.

Actualmente los estudios de adsorción son ampliamente usados como una técnica de caracterización de los materiales en los que se cree que sus propiedades útiles dependen del área del material, sin embargo, la evolución de la técnica llevo a la necesidad de medir el volumen total de poro, por lo que fue necesario estudiar el material adsorbente hasta valores de 1 de la presión relativa del adsorbato y con esto se dio un proceso de clasificación del tipo de gráficas que se podían obtener en general, hoy en día el procedimiento se enfoca en tomar el uno de presión relativa en un baño de nitrógeno líquido (-196 °C) para realizar los estudios morfológicos y aunque comercialmente se utilizan otros adsorbatos, por ejemplo Argón, no se calcula la isoterma por lo caro de la técnica y lo poco representativa que puede ser al determinar las otras propiedades requeridas del adsorbente como son el volumen total de poro y la distribución de diámetro de poro (DDP).

Este procedimiento de caracterización presenta algunos escollos producto de la aparición o medición de la característica, por ejemplo cuando se habla del tipo de isotermas que se pueden encontrar no existe unión entre los tipos de isotermas pues no se puede encontrar una muestra microporosa con un área pequeña, entonces la forma de la isoterma tipo I debe estar asociada a la presencia de microporos, pues la existencia de estos se dará en toda la muestra y su llenado determinará las características texturales del material. En forma similar una muestra que presente una isoterma tipo V no adsorbe las cantidades que puede adsorber una isoterma tipo I o una tipo IV, aunque un volumen total de poro puede verse reducido hasta en un orden de magnitud, así podemos decir que para el caso del Nitrógeno:

Isoterma.	Área. (m ² /g)	Vtp (cc/g)
I	(500-1000)	(0.28-0.358)
IV	(40-350)	(0.4-1.4)
V	(0-20)	(0.001-0.08)

La gran diferencia en las medidas de las propiedades texturales principales lleva a comprender lo difícil que será encontrar parámetros que se correlacionen con los provenientes de tales propiedades, sin embargo las isotermas son características.



Si bien es cierto que estos intervalos parecen muy arbitrarios, en general es difícil encontrar muestras que se salgan de las formas de las isotermas y de las propiedades aquí establecidas, claro sin olvidar que dichas medidas provienen de un solo adsorbato.

La propuesta aquí, busca una nueva interpretación de las cualidades de un material, en función de las isotermas de adsorción y, se encuentra en la normalización de ambas variables (volumen adsorbido y presión relativa), a fin de establecer que propiedades texturales pueden tener cada tipo de isoterma medida. El estudio se realiza en isotermas con las características requeridas con el propósito de encontrar propiedades que puedan referir o reducir especificaciones medidas con los métodos convencionales. La posición de la isoterma normalizada permite el reconocimiento de ciertas características propias del material como son:

Adsorción de microporos.

Adsorción de multicapas.

Condensación capilar.

ORDENACIÓN DE LAS ISOTERMAS.

Es importante ver que el pico de la microporosidad se divide en lo correspondiente a microporos y poros un poco mayores, en los que el potencial de adsorción se ha reducido pero que no pueden presentar condensación capilar por lo que es más difícil condensar que evaporar, haciendo que el rizo de histéresis se amplíe.

Se realiza el estudio de diversas isothermas provenientes de la literatura, resultando una agrupación muy ilustrativa del comportamiento de la adsorción en un conjunto adecuado. En una combinación de las isothermas y un estudio de cambio de fase cristalina coherentes de un soporte sometido a cambios de temperatura, usando como parámetros de estudio la obtención del área BET, así como su confirmación al realizar un ajuste en la ecuación de dicha área y con los mismos métodos empleados para la obtención de los parámetros de la superficie, se puede certificar lo robusto del procedimiento de BET.

Asimilando esto como un sustento analítico, la ordenación de las isothermas se realiza en función del valor del área, sin tomar otras propiedades pues se requiere dejar la validez de la hipótesis en función de un parámetro ordenado.

Tomando en cuenta la subutilización de la isoterma de adsorción se piensa que puede intentarse un mejor entendimiento de ésta en términos de propuestas confirmatorias, pues el proceso de adsorción depende de diversos factores y hay muchas teorías que aparecen para tratar de describirlo, procedimiento que se sigue cuando no se tiene un conocimiento preciso del evento físico. Lo anterior es lo que hace motivante el estudio de la adsorción y con ello las propiedades que se suponen pueden ser medidas a través de este procedimiento; el desarrollo de esta visión se soporta en la utilización del método BET y de dos propuestas a él; un método analítico y un método de cálculo. Dichas propuestas resultaron ser confirmatorias del método BET el cual fue utilizado como un procedimiento

de ordenación con el que se realiza el estudio de la morfología y el comportamiento del adsorbato.

Como punto de partida se usó la ordenación de un grupo de isotermas obtenidas y otras de la literatura, siguiendo el orden en función del área BET se dispusieron las isotermas con el propósito de observar características que nos dijeran algo más sobre las propiedades morfológicas. Lo anterior fue la motivación del presente desarrollo, el cual es diferente a otros en forma substancial y por la cantidad de aportaciones que pueden desprenderse, también deja autónoma la isoterma de adsorción para poder realizar afirmaciones sobre el adsorbente, por lo que consideramos que el procedimiento brinda aportes novedosos pertinentes y consistentes pues puede explicar en términos analíticos la evolución de las etapas de la adsorción.

OBJETIVOS.

- Plantear un método para la identificación de muestras estudiadas por las isothermas de adsorción-desorción que genera su estudio, mediante la caracterización adecuada de las propiedades texturales del adsorbente y permitir una mayor utilidad de las gráficas de dichas isothermas, mediante un ajuste para la ecuación de BET y obtener valores de mayor aproximación a dicha 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 de los materiales referidos y evalúan así su utilidad específica en los procesos en los que se emplearan. El tamaño y la forma no son fácilmente determinados pues para llegar a alguna conclusión se requieren varias técnicas o trayectos de investigación. Aun así los materiales microporosos no se analizan fácilmente usando microscopia electrónica o métodos de difracción. Cuando las dimensiones del radio de poro son cercanas a $2.50\mu\text{m}$, generalmente se utiliza porosimetría de Mercurio la cual está basada en la penetración del Hg en los poros. Pero para poros más pequeños [3] que 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 [11] 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 sus poros son accesibles a muy pocos tipos de moléculas.

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

A lo largo del presente trabajo usaremos angstrom $10^{-10}m$ al hablar de dimensiones para los poros. 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 microporosos y mesoporosos, tomando actualmente una gran importancia las isothermas 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 en dirección del análisis computacional dejan 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 [4], pues se sabe que a bajas temperaturas esta actividad 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 está en contra de la velocidad de reacción. La efectividad del catalizador esta de este modo controlado 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 tiene 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 realiza, se efectuaran 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 se forma un exceso 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 dado por la ecuación.

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

Porque el proceso de adsorción deberá ser siempre exotérmico.

1.3 ADSORCIÓN FÍSICA.

Este proceso puede ser clasificado de acuerdo a las fuerzas de interacción entre la sustancia que es adsorbida de la fase gaseosa, llamada adsorbato y, la superficie denominada adsorbente en la que se lleva a cabo la adsorción. 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:

- 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.
- Las perturbaciones de los estados electrónicos del adsorbente y el adsorbato son mínimas.
- La fisisorción no provoca cambios en la composición química del adsorbato.
- La energía de interacción entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato es del mismo orden de magnitud, pero es generalmente mayor que, la energía de condensación del adsorbato.
- El proceso de adsorción física, no envuelve una energía de activación.
- 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).

1.4 POTENCIAL DE ADSORCIÓN.

El fenómeno de adsorción fue observado siglos atrás sin embargo no es hasta el siglo pasado 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 [5], [6], 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 un 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 [7] 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, aunque proporciona valores consistentes para las consideraciones de conservación.

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

$$mar_0^{-m-1} + nbr_0^{-n-1} = 0 \quad 1.1$$

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, pues al final el equilibrio requiere de una función de optimización del campo producido por el adsorbente.

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 si A es la cantidad adsorbida:

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

Para el caso de la isoterma se tiene:

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

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

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

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

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

En la literatura existen una gran cantidad de isotermas de muy variadas formas, la mayoría de las cuales pueden clasificarse en 5 tipos de la figura. 1.1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y colaboradores [8] 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, las curvas IV y V siempre presentan histéresis.

Dicha clasificación está relacionada con distintos fenómenos: La isoterma del tipo I esta 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 [8] 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 isotermas las producen los óxidos de aluminio.

La isoterma del tipo III está caracterizada por un calor de adsorción igual o menor que el calor de licuefacción del adsorbato 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.

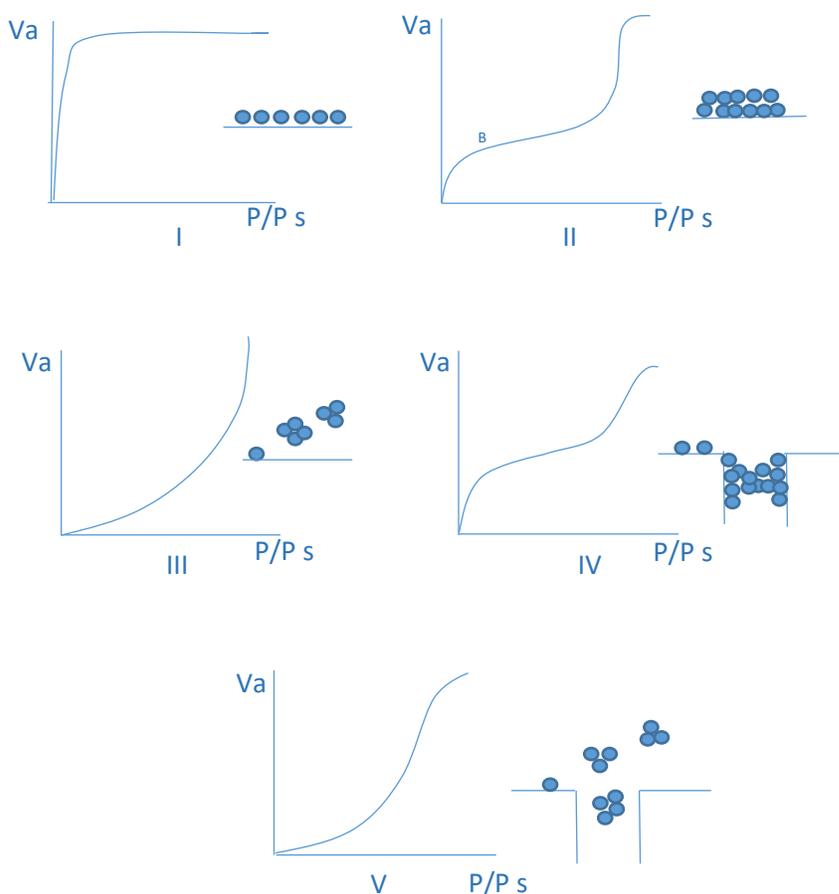


FIGURA 1.1 Los cinco tipos de isothermas de la clasificación BDDT (V_a =volumen adsorbido por gramo, P/P_s =presión relativa)

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 [9] Y Everett [10].

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 el adsorbato a una densidad relativamente alta del gas. Si esta región de transición se toma de espesor despreciable, se tendrá una superficie que encierra 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 [10].

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, brindándole ciertas propiedades a la fase lo que no sucede para el exceso negativo.

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 y disminuyen rápidamente con la distancia (sección 1.4).

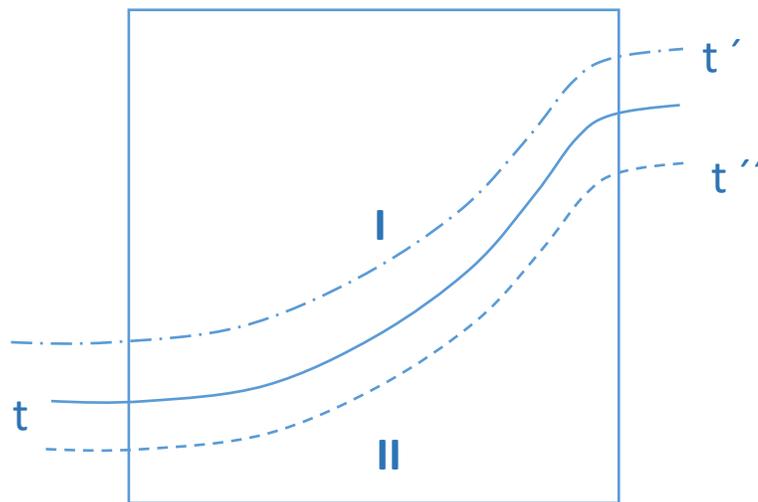


Figura 1.2 Esquema de la capa superficial entre dos fases homogéneas.

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 aislado 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_i^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

La energía total es constante.

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

El volumen total es constante

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

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:

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

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:

$$\left\{ \begin{array}{l} T' = T'' = T \\ \mu_i' = \mu_i'' = \mu_i \\ p' = p'' = p \end{array} \right\} \quad 1.25$$

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.

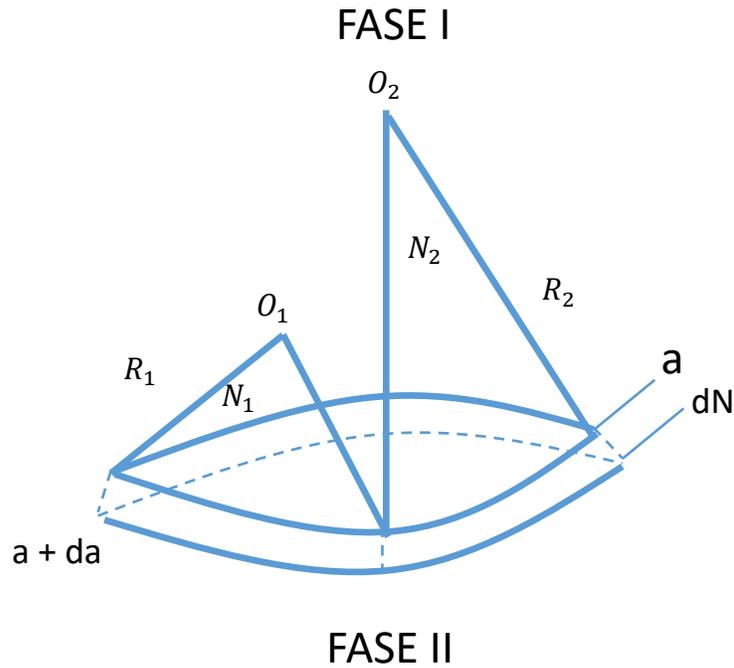


Figura 1.3 Desplazamiento del elemento de superficie @ a lo largo de la normal N.

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 ve 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:

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

A esta ecuación se le denomina “Ecuación de adsorción de Gibbs”, que 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:

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

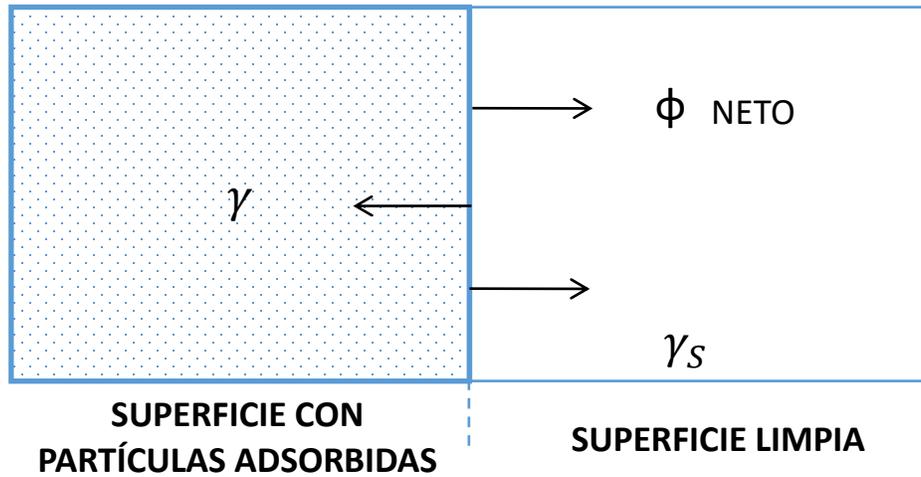


Figura 1.4 Moléculas adsorbidas en una superficie.

Sustituyendo 1.54 en 1.55

$$dE^S = TdS^S - \varphi d@ + \sum_i^c \mu_i dn_i^S \quad 1.56$$

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, etcétera, 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.

CAPÍTULO 2 LA INTERFASE.

El tratamiento termodinámico del equilibrio gas/adsorbato presenta problemas para la aplicación de ecuaciones termodinámicas. El campo de fuerza del adsorbente sólido influye en las propiedades de la fase gaseosa adyacente, pero su efecto decrece rápidamente con la distancia, las propiedades del gas cambian rápidamente en la vecindad inmediata de la fase sólida. Existe una región de cambio la cual contiene gradientes en las propiedades del gas, pero la distancia dentro de la fase gaseosa en la que el sólido crea su influencia no se puede establecer con precisión.

A este problema se le da la vuelta por medio de un enfoque ideado por J. W. Gibbs, pensemos que las propiedades de la fase gas se extienden sin cambios hasta la superficie sólida. En tal caso las diferencias entre las propiedades reales y las propiedades sin variación pueden atribuirse a una superficie matemática, que se trata como una fase bidimensional con sus propias propiedades termodinámicas. Lo anterior no solo proporciona una superficie de fase exactamente definida que explique las singularidades de la región interfacial, sino que también extrae éstas de la fase gas tridimensional, de manera que ésta también se puede tratar con certeza. El sólido, a pesar de la influencia de su campo de fuerza, se supone inerte y no participa de otra forma en el equilibrio gas/adsorbato. Así, para propósitos de análisis termodinámico, el adsorbato se trata como una fase bidimensional, inherentemente un sistema abierto ya que está en equilibrio con la fase gas [12].

2.1 PROPIEDADES DE LA INTERFASE.

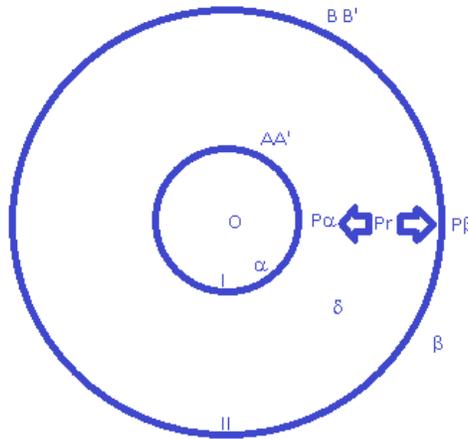


Figura 2.1 Cambio de presión en la sección transversal de las fases I y II.

En la figura 2.1 se muestra una sección transversal de las fases I y II separadas por una capa superficial δ siendo limitadas por las superficies circulares concéntricas AA' y BB'. Debe suponerse homogeneidad completa en la dirección normal del papel, se supone que las propiedades de la fase δ son iguales en todo punto equidistante normal al dibujo que pasa por la O. En toda la fase α hasta AA' hay presión uniforme P^α , en toda la fase β por encima de BB' hay una presión uniforme P^β . Entre AA' y BB' la presión P_r paralela a los radios de los cilindros AA' y BB' varia continuamente, pero no necesariamente de forma monótona entre los valores P^α P^β .

En el capítulo anterior para superficies planas se indicó que los planos geométricos AA' y BB' pueden estar a cualquier distancia entre sí, siempre que la capa inhomogénea este comprendida entre ellos. Por el contrario y en el caso de superficies curvadas es necesario que estén tan próximas como sea posible, pero que contenga la capa inhomogénea como

antes con esta condición puede esperarse que dr para el caso sea de entre [10-100] Å° (referencia Guggenheim Trans Faraday soc.) (940, 36, 408).

Dentro de una fase homogénea la fuerza que se ejerce sobre cualquier elemento de área es independiente de la orientación de este, pero en una capa inhomogénea no ocurre lo anterior. La fuerza por unidad de área en dirección paralela a la superficie AA' y BB' Se indicará por $P_r - Q$ y P_r y Q . son funciones de r . Q es cero para $r = r_\alpha$ y $r = r_\beta$ pero al menos en un punto intermedio Q es mayor que cero. Es posible que Q tenga valores negativos entre $[r_\alpha, r_\beta]$ pero su valor medio ha de ser siempre positivo. Un balance de estadística elemental sobre la materia contenida en el equilibrio entre la sección AA' y BB' requiere que se verifique para todo valor de r .

$$d(P_r r) = (P_r - Q)dr \quad 2.1$$

O

$$dP_r = -Q \frac{dr}{r} \quad 2.2$$

Así

$$P^\alpha - P^\beta = \int_{r_\alpha}^{r_\beta} Q \frac{dr}{r} \quad 2.3$$

Sean

$$\bar{r} = \frac{r_\alpha + r_\beta}{2} \quad 2.4$$

$$\gamma = \int_{r_\alpha}^{r_\beta} Q dr \quad 2.5$$

$$\gamma' = \bar{r} \int_{r_\alpha}^{r_\beta} Q \frac{dr}{r} \quad 2.6$$

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{\gamma'}{\bar{r}} \quad 2.7$$

Si el espesor de la interfase es despreciable frente a una curvatura es decir:

$$r_\beta - r_\alpha \ll \bar{r} \quad 2.8$$

Puede lograrse la diferencia entre r_α , r_β y \bar{r} . Se puede por tanto tomar γ igual a γ' , entonces se tendrá:

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{\gamma}{r} \quad 2.9$$

Para una interfase esférica

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{r} \quad 2.10$$

Otra forma

$$P^\alpha - P^\beta = \gamma \left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \right) \quad 2.11$$

Esta fórmula implica que se ignora la diferencia entre las longitudes de r_α y r_β . Debe quedar claro que la condición $r_\beta - r_\alpha \ll r$ la idea de tensión superficial no está clara pues el gas estará sometido por otros tipos de interacción.

Se sabe que la anterior fórmula es la base para la determinación experimental de γ , en condiciones que para una buena medida de la tensión superficial es necesario que el espesor de la capa sea despreciable frente a los radios principales de la curvatura de la superficie. La diferencia de presión $P^\alpha - P^\beta$ es fundamental en la medida de γ , por lo tanto en una definición se mostrará que dicha diferencia de presión no influye en las otras propiedades de la interfase. El espesor de la capa es fundamental para que este bien definida entonces τ :

$$\tau = r_\beta - r_\alpha \quad 2.12$$

La hipótesis fundamental para que γ entre bien definida es entonces

$$\frac{1}{\tau} \gg \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \quad 2.13$$

Así

$$(P^\alpha - P^\beta)\tau \ll \gamma \quad 2.14$$

En el trabajo total realizado sobre una capa superficial de plana para alterar su área y volumen es

$$|(P^\alpha - P^\beta)dv^\tau| \ll |\gamma dA| \quad 2.15$$

Por lo tanto para una interfase cuyo espesor es pequeño comparado con su curvatura, la tensión superficial está definida sólo para tales capas y pueden aplicarse directamente.

Hemos de tener en consideración que la comprobación experimental se realiza empleando capilares de diferentes dimensiones para medir y comprobar que ésta es independiente de los capilares. Sin embargo dicha comprobación sólo se ha podido efectuar con capilares de diámetro muy superior al diámetro menor permitido por la teoría.

La adsorción como técnica de caracterización ha dejado en muchos casos más interrogantes que respuestas concisas que lleven a elucidar más sobre la morfología porosa de un material o sobre el desarrollo de la adsorción sobre el material, porque el rizo de cerradura de histéresis presenta una paradoja en el valor de los radios. Dado que no se puede aseverar que fenómenos ocurren en la adsorción; la condensación capilar o la adsorción de multicapas, pues una marcada incidencia de la adsorción de multicapas refuerza la existencia de la condensación capilar.

Actualmente los estudios de adsorción se basan en la determinación de la isoterma completa de adsorción; ramas de adsorción-desorción para obtener primero el área específica o área BET y llevar la isoterma hasta la presión de saturación y con ello calcular el volumen total de poro, seguido de la determinación bajo un modelo analítico pudiéndose calcular el radio promedio probable que tiene la muestra. Estudios más recientes hicieron

que en el afán de conocer más sobre la muestra, los investigadores calcularan el trazo intermedio de la isoterma y, luego calcular la distribución de diámetro de poro (DDP) con lo cual se pueden ver las dispersiones sobre aquel valor promedio obtenido con el volumen total de poro y el área BET, encontrándose muchas veces grandes divergencias por las limitantes que se intuye debe tener la ecuación de Kelvin sobre películas muy delgadas y, cómo aplica dicha ecuación cuando se alcance el rizo de histéresis pues no habría manera de que el radio tuviera las mismas dimensiones cuando los radios de curvatura son tan diferentes. Hay que tener en cuenta que la desventaja hacia la DDP es la interpolación entre puntos pues obliga a suponer que el método llena los poros y no el proceso físico ni la morfología, lo que es falso.

2.2 LA UBICACIÓN DE LA ISOTERMA EN EL PLANO (x, y).

Un rearrreglo de la isoterma permite al menos en un sustento analítico encontrar algunas propiedades que tradicionalmente se miden de la isoterma con una mejor calidad y también le aportan a estas propiedades características analíticas medibles y que pueden confirmarse experimentalmente.

El arreglo propuesto por A. H. F. [0] lo hemos llevado a una generalización sobre muestras medidas por nosotros, así como en muestras de artículos que son clásicos en el estudio de adsorción [15] y, al igual con otro grupo de datos recientes proveniente de la literatura de experimentación y servicio.

En primer término pensando que el procedimiento puede dar vistas de una aplicación más profunda, estamos obligados a establecer el procedimiento en todas las isotermas definidas por BDDT [8] para que al igual que la clasificación original determinar qué tipo de comportamiento se tiene en la muestra recordando las cinco isotermas, proponemos dichas isotermas normalizadas para poder reconocerlas. Hemos de mencionar que las isotermas

de la clasificación de BDDT no obedecían a representar la porosidad sino que solamente era una aportación al comportamiento de lo adsorbido pues siempre se busca el mejor adsorbato esto es; aquel que garantizara la eficiencia en la medida, es decir la determinación adecuada de la isoterma.

Mucho se ha caminado y hoy día quién goza la mayor preferencia como adsorbato es el nitrógeno y los otros adsorbatos aparecen en aplicaciones más deterministas y después de haber aplicado el estudio de nitrógeno, pues es ostensiblemente más barato y mejor controlado

2.3 ÁREA ESPECÍFICA BET.

2.3.1 MÉTODO DE BRUNAUER, EMMETT y TELLER (BET).

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

Brunauer, Emmett y Teller [13] se basaron en un modelo con determinadas características físicas para obtener la ecuación general de las cinco isotermas de adsorción mencionadas en la sección 1.5 del capítulo anterior.

Utilizaron las características del modelo propuesto por Langmuir [18] 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 2.2

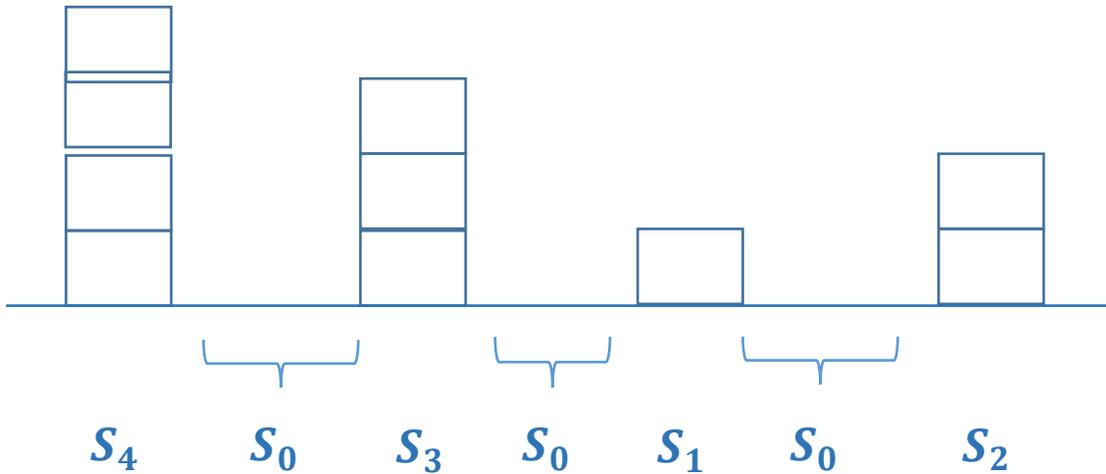


Figura 2.2 Representación gráfica del modelo de adsorción de BET

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

$$A_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp[-E_1/RT] \quad 2.16$$

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

En S_1 : La cantidad de moléculas que se adsorben en 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 2.16 se tiene:

$$A_2 pS_1 = b_2 S_2 \exp[-E_2/RT] \quad 2.17$$

Similarmente para S_2

$$A_3 pS_2 = b_3 S_3 \exp[-E_3/RT] \quad 2.18$$

Para S_i

$$A_i pS_{i-1} = b_i S_i \exp[-E_i/RT] \quad 2.19$$

La superficie S total está dada por:

$$S = \sum_{i=0}^{i=\infty} S_i \quad 2.20$$

Y

$$Va/Vm = \sum_{i=0}^{i=\infty} iS_i/S \quad 2.21$$

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

$$E_2 = E_3 = E_i = E_1$$

$$a_2 = a_3 = a_i \quad 2.22$$

$$b_2 = b_3 = b_i$$

Introdujeron las siguientes cantidades

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

$$y = [A_i/b_i]p \exp[E_i/RT] \quad 2.23$$

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

De modo que las ecuaciones 2.16 a 2.20 pueden escribirse como:

$$S_0 = yS_1$$

$$S_0 = xS_1 \quad 2.24$$

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

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

$$S_i = Cx^i S_0 \text{ Para } i > 0 \quad 2.25$$

Donde

$$C = [A_1/b_1] [g] \exp\left[\frac{(E_1 - E_2)}{RT}\right] \quad 2.26$$

La ecuación 2.21 se puede escribir como:

$$V_a/V_m = CS_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i / [S_0(1 + C \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i)] \quad 2.27$$

La suma en el denominador es una progresión geométrica dada por

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = x/(1 - x) \quad 2.28$$

Y el numerador puede ser transformado por:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} i x^i = X \left(\frac{d}{dx} \right) \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = x/(1 - x)^2 \quad 2.29$$

Substituyendo estos resultados en la ecuación 2.27 se obtiene

$$V_a/V_m = CX/[1 - x][(1 - x) + cx] \quad 2.30$$

Para la determinación de las constantes V_m y C la ecuación 2.30 se escribe de la siguiente forma

$$\left[\frac{x}{(1-x)} \right] \left[\frac{1}{V_a} \right] = \left[\frac{1}{V_m C} \right] + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] x \quad 2.31$$

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:

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad 2.32$$

$$C = 1 + \frac{B}{A} \quad 2.33$$

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

$$S/W = N \sigma_0 V_m / V_0 \quad 2.34$$

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 2.62 dará:

$$S_{BET} = 4.35 * V_m \quad 2.35$$

Por medio de la ecuación 2.26 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:

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

Por lo tanto:

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad 2.36$$

Y

$$(E_1 - E_2) = RT \ln C \quad 2.37$$

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 [14].

Para valores pequeños de x y $C \gg 1$ la ecuación 2.31 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.

2.3.2 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 [8] 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 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.

La determinación del punto B cuando la curva de la isoterma es muy pronunciada corresponde a valores altos de C y el punto puede localizarse con precisión aun cuando la región lineal es corta. La rodilla es poco pronunciada cuando C es pequeño y la determinación del punto B es difícil de localizar y el valor de V_m puede diferir ampliamente de los valores de V_m 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 [19] señaló hacia la teoría de condensación capilar la cual de una forma u otra ha servido como una base virtual a toda la teoría subsecuente de la isoterma 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

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \left(\frac{1}{r_m}\right) \quad 2.38a$$

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 isotermas 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). [2]

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 [1] propuso una teoría basada en la adsorción multicapas, para obtener la distribución del tamaño de los poros.

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. 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 la multicapa adsorbida “t”, figura 2.3. Por esta razón Wheeler utilizó la ecuación de Kelvin para el radio efectivo del tubo interior que queda después de la adsorción multimolecular. El tamaño del poro verdadero máximo, r_c , que se llena por condensación capilar a una presión ($p = P_s$) está dado por:

$$r = [-2\gamma V_m / RT \ln(p=P_s)] + t \quad 2.38$$

Esto se obtiene a partir de la ecuación de Kelvin, ecuación 2.38a sustituyendo r_e por $(r_c - t)$.

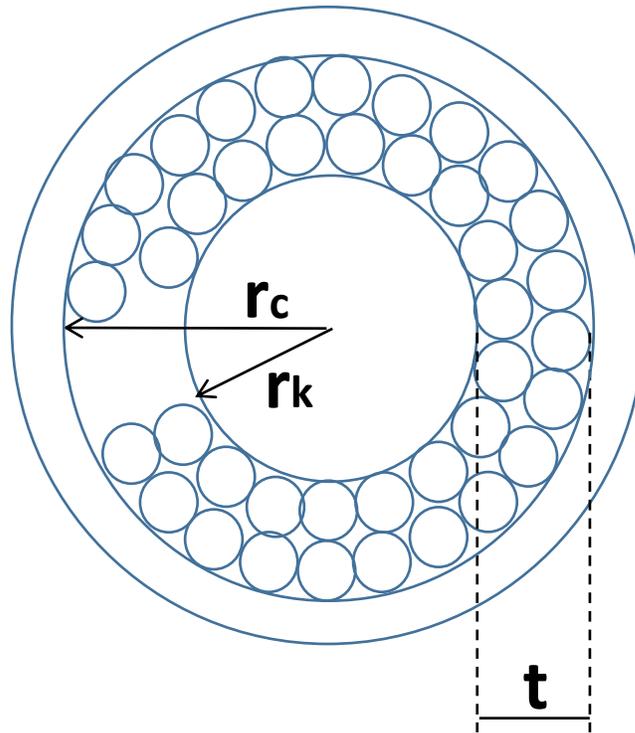


Figura 2.3 Esquema de un poro de radio real r_c , reducido por el espesor multimolecular t dando el radio r_k de kelvin.

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 Shull y colaboradores [15] demuestran que las isotermas de adsorción para sólidos no porosos 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 Shull sirvieron a de Boer y colaboradores [16], [17], 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.

$$t = \left(\frac{\varepsilon}{S}\right) * 10^{-4} \text{ \AA} = \left(\frac{MV_{ESP}}{22414}\right) \left(\frac{V_a}{S}\right) * 10^{-4} \text{ \AA} \quad 2.39$$

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 la ecuación (2.37) toma los valores y se tiene:

$$t = 15.47 * (V_a/S) \text{ \AA} \quad 2.40$$

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

$$t = 3.54 * (V_a/V_m) \text{ \AA} \quad 2.41$$

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 [2] 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 [1]; que el volumen desorbido en cualquier punto de la isoterma, es calculado como volumen líquido, como

$$V_a = V_c + V_1 \quad 2.42$$

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 2.36

$$dp'' = (1/V_m)d\mu = (RT/V_m)d(\ln p) \quad 2.43$$

- f) El cálculo de la DDP se realiza hasta un radio mínimo de 15 \AA , [11].
- 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:

$$r_j = (\bar{r}_{jmax} + \bar{r}_{jmin})/2 \quad 2.44$$

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 $V1_j$

$$Va_j = Vc_j + V1_{j-1} \quad 2.44a$$

Cuando se inicia la desorción, esto es, $(P/P_s) = 1$ todos los poros están llenos. Al bajar la presión a una presión (P_1/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:

$$Vc = R_{11}Vc_1 = R_{11}Va_1 \quad 2.45$$

Donde R_{11} está definido como

$$R_{11} = (\bar{r}_1/\bar{r}_1 - t_1)^2 \quad 2.46$$

De aquí

$$Vp_1 = (\bar{r}_1/\bar{r}_1 - t_1)^2 Va_1 \quad 2.47$$

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:

$$Vp_2 = R_{22}Vc_2 = (\bar{r}_2/\bar{r}_2 - t_2)^2 Vc_2 \quad 2.48$$

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

$$Vc_2 = Va_2 + V1_1 \quad 2.49$$

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:

$$V1_1 = Vp_1[(\bar{r}_1 - t_2/\bar{r}_1)^2 - (\bar{r}_1 - t_1/\bar{r}_1)^2] \quad 2.50$$

De aquí

$$Vp_2 = R_{22}(Va_2 - V1_1) = R_{22}(Va_2 - Vp_1) - [(\bar{r}_1 - t_2/\bar{r}_1)^2 - (\bar{r}_1 - t_1/\bar{r}_1)^2] \quad 2.51$$

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

$$Vp_n = R_{nn}Vcn \quad 2.52$$

Con

$$Vc_n = Van - V1_{n-1} \quad 2.53$$

$V1_{n-1}$ 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

$$V1_{n-1} = \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left[\left(\frac{\bar{r}_j - t_{j+1}}{\bar{r}_j} \right)^2 \right] - \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right)^2 \right\} Vp_j \quad 2.54$$

Y así la ecuación 2.38 queda como:

$$Vp_n = Rnn \left[Van - \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_{j+1}} \right)^2 - \left(\frac{\bar{r}_j - t_j}{\bar{r}_j} \right)^2 Vp \right] \quad 2.55$$

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.

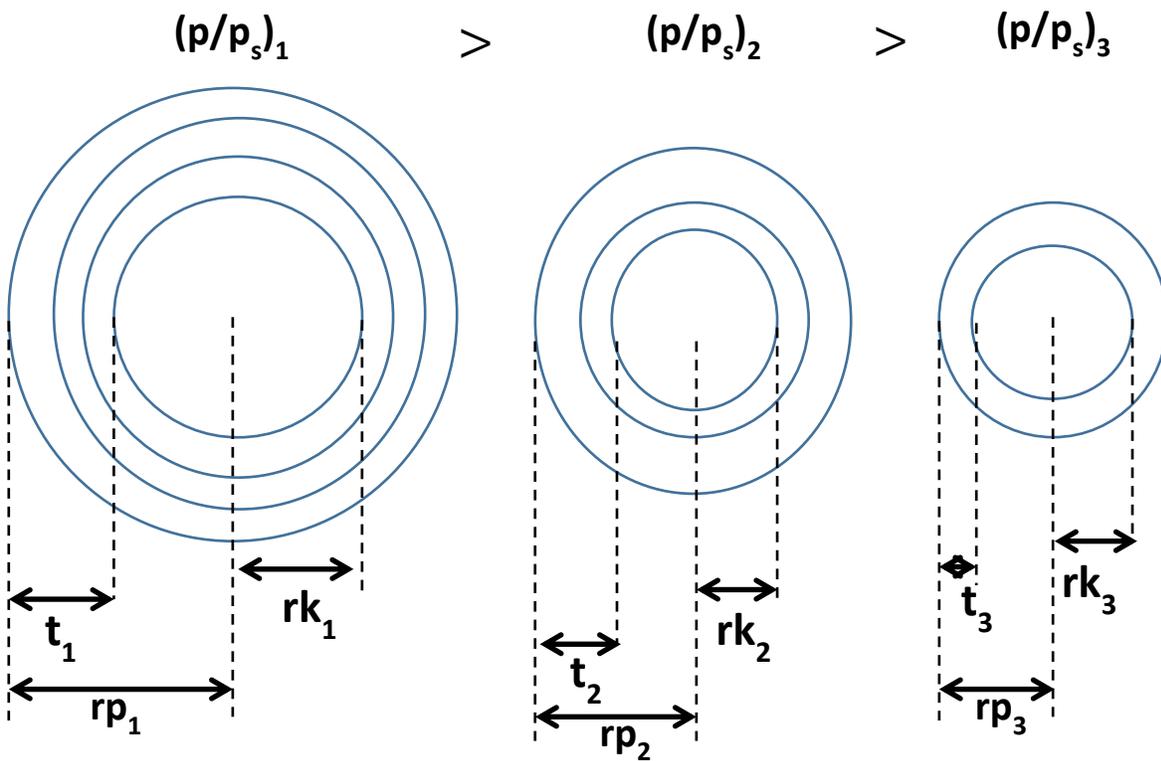


Figura 2.4 Representación esquemática del mecanismo de desorción en poros de diferentes radios y el espesor adsorbido en cada una de las presiones correspondientes a esos radios

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

$$S_{pn} = 2Vpn/\bar{r}_n \quad 2.56$$

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

$$Sacum = \sum_{j=1}^n S_{p_j} \quad 2.57$$

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,

$$V_{acum} = \sum_{j=1}^n V_{p_j} \quad 2.58$$

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

$$V_{liq} = 0.001558V \text{ a CNTP} \quad 2.59$$

Lo cual sólo se aplica al nitrógeno.

CAPÍTULO 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 ", la variable dependiente " y " toma valores diferentes a los obtenidos en el proceso inicial. (Figura 3.1 a).

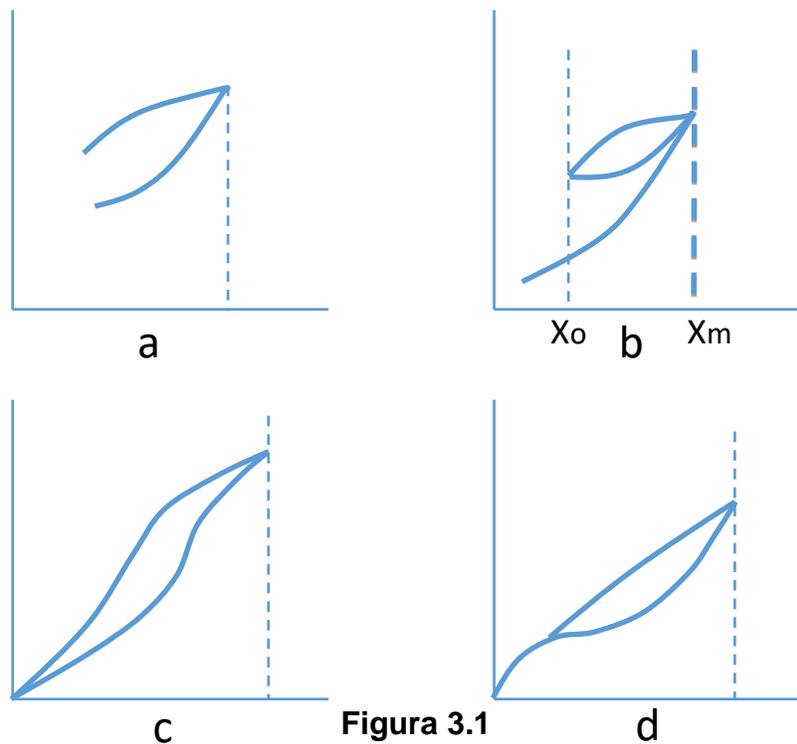


Figura 3.1
Histéresis

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)

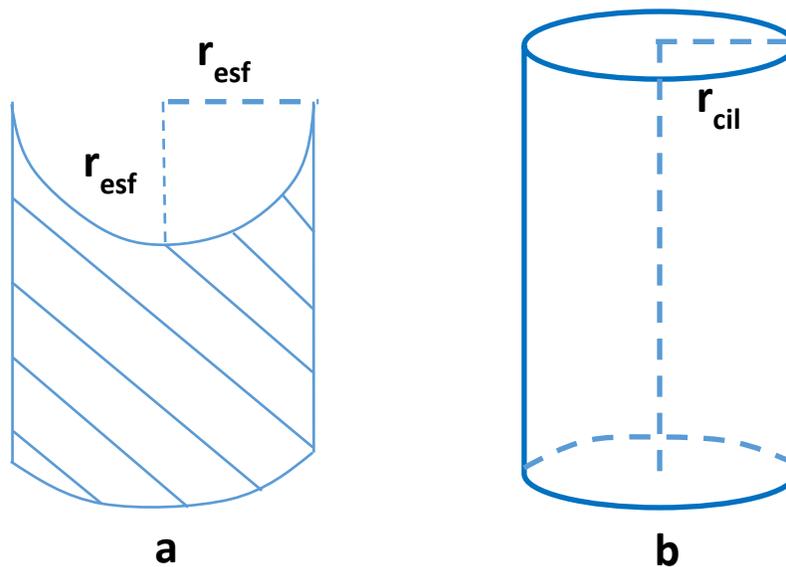


Figura 3.1.1

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 2.38a

$$\ln x = -\gamma v m / R T r \quad 3.1$$

Después de alcanzada la presión de saturación, al disminuir la presión en la desorción en los poros se forma un menisco esférico (Figura 3.1.1 a) y la ecuación que gobierna el vaciado de éste es la ecuación 3.2.

$$\ln x = -2\gamma v m / R T r \quad 3.2$$

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 [20] propuso varios 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.

3.2.1 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 presentará este tipo de isoterma.

El llenado y el vaciado están gobernados por las ecuaciones 3.1 y 3.2 respectivamente. La relación existente entre las presiones a la que ocurre el llenado y el vaciado para este tipo de poros es la siguiente.

$$x_{des} = (x_{ads})^2 \quad 3.3$$

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

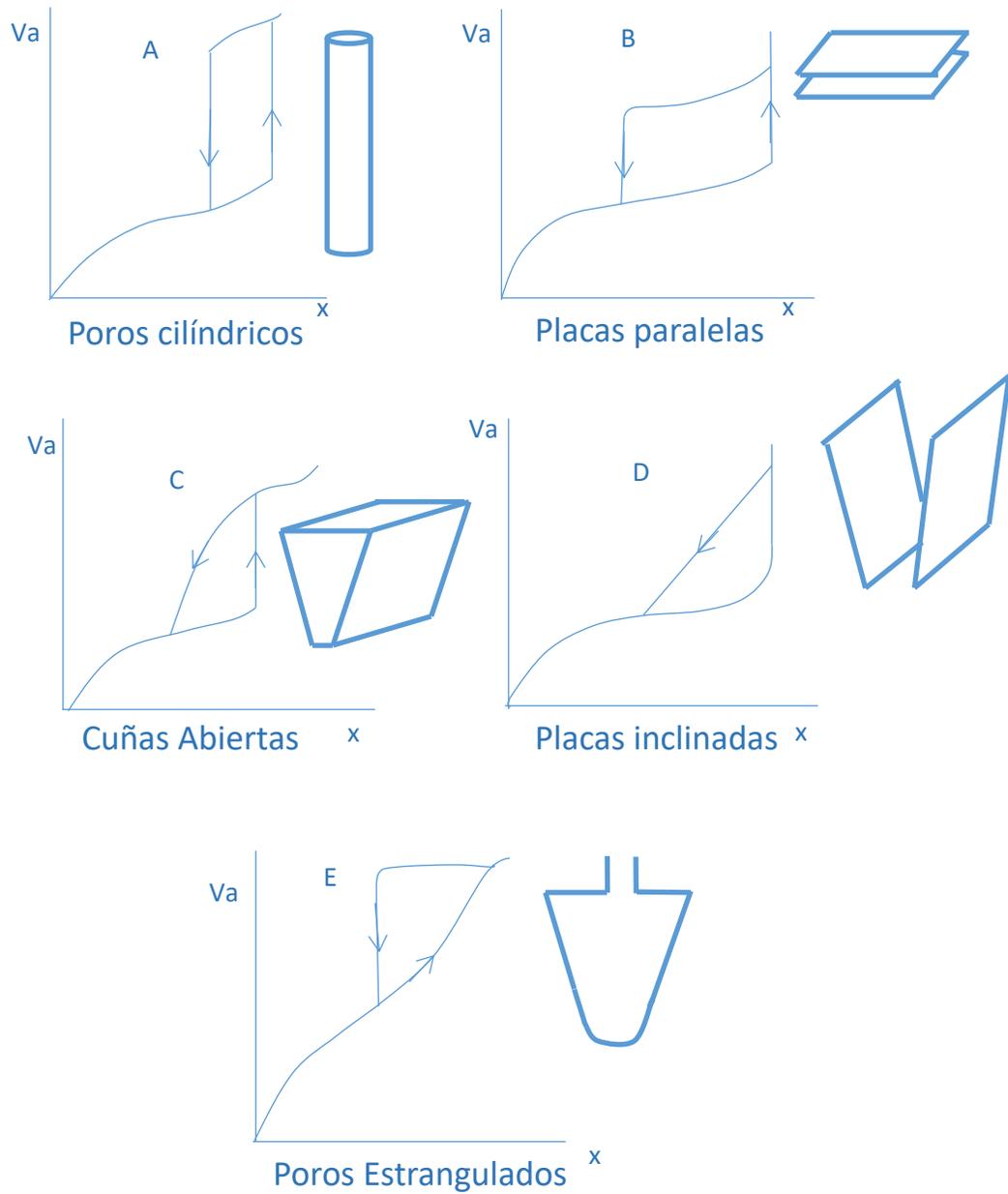


Figura 3.2
Los cinco tipos de rizos de histéresis de acuerdo a la clasificación de Boer.

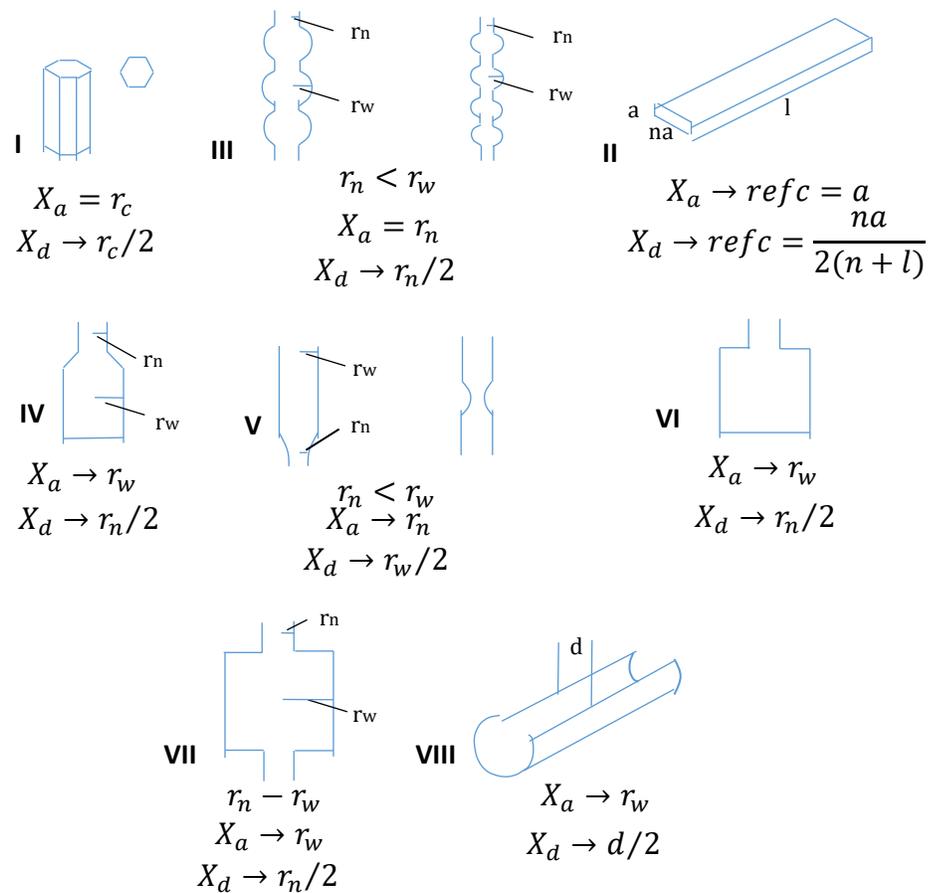


Figura 3.3
Formas de poro que generan un rizo de histéresis de tipo A.

3.2.2 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.

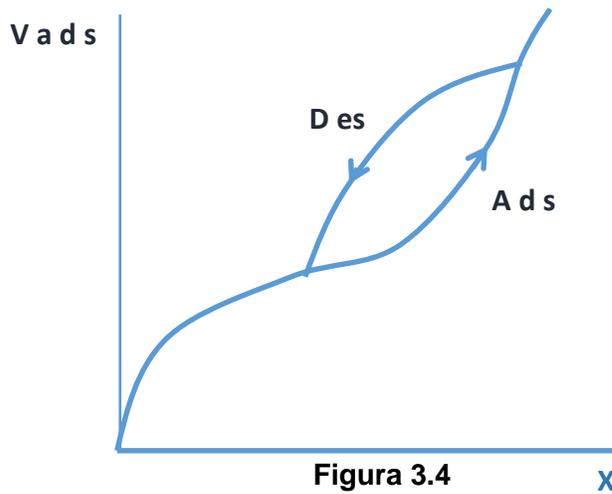


Figura 3.4
Rizo de histéresis del tipo F.

3.3 Histéresis clasificación IUPAC

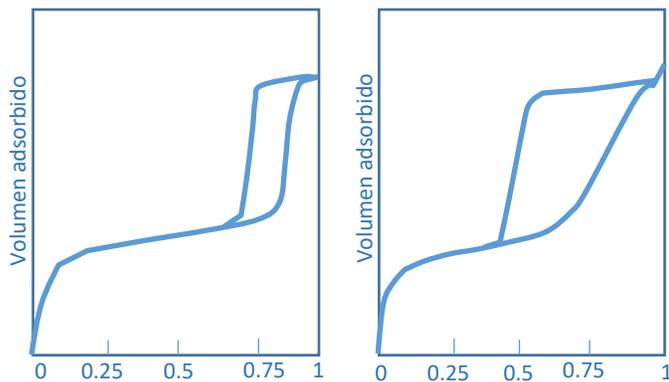
La desorción del adsorbato, después de que la saturación se ha alcanzado, es opuesta a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos frecuentemente toma lugar en presiones mas bajas que la condensación capilar [W] produciendo la histéresis. Esto se debe a la forma del poro para lo cual I. U. P. A. C. [21], 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. Histéresis tipo H₁ y H₂. 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 H₁, tamaños y formas no uniformes tipo H₂. La histéresis en 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.

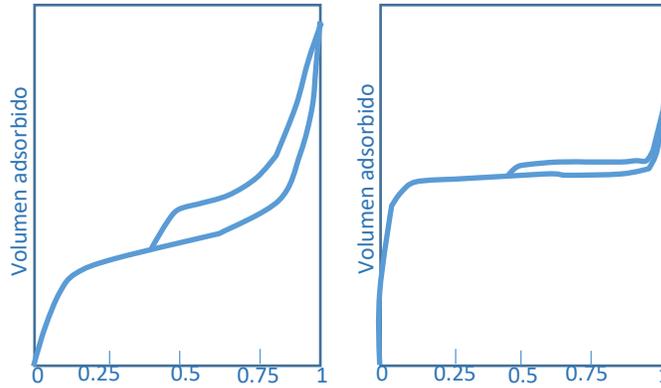
La mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase



2. Tipos H₃ y H₄ . 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 H₄ y no uniformes tipo H₃ 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.

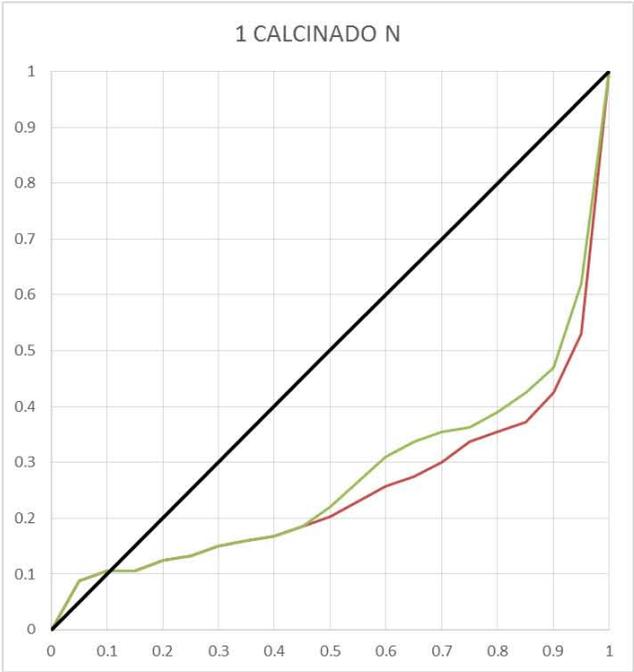
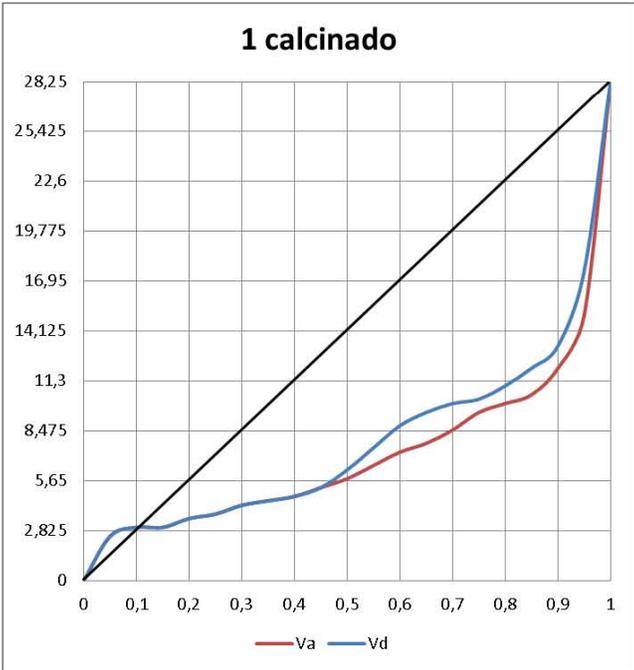


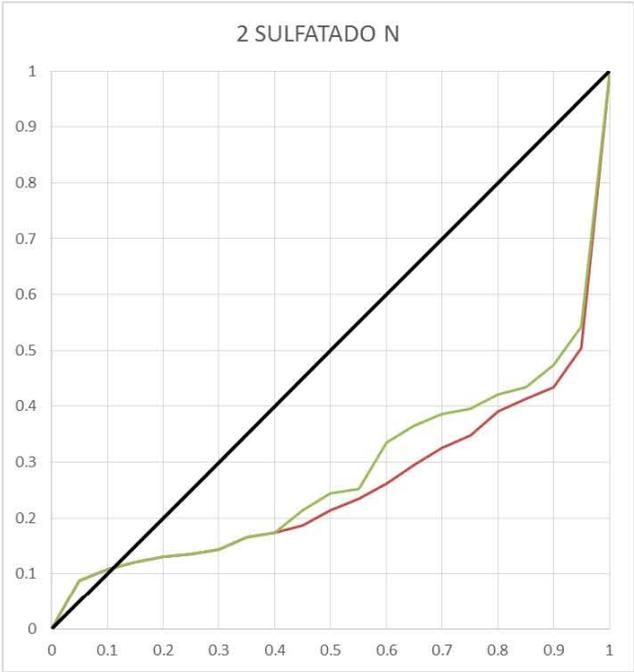
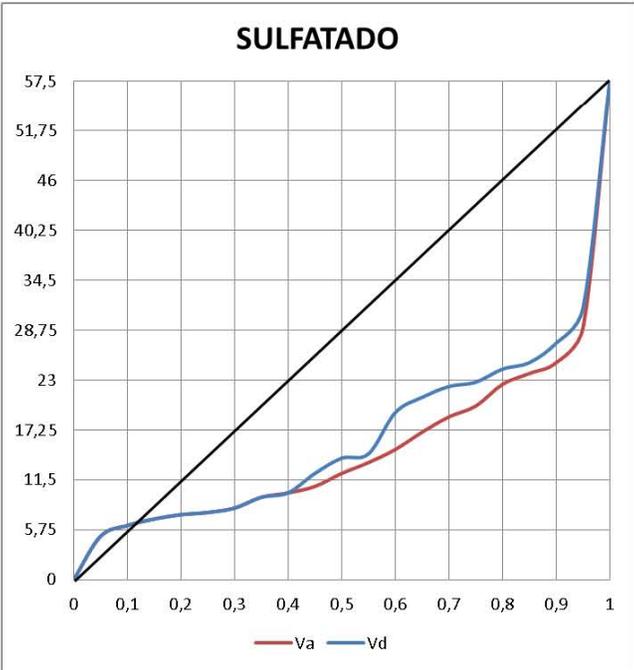
CAPÍTULO 4 MANEJO DE LAS ISOTERMAS

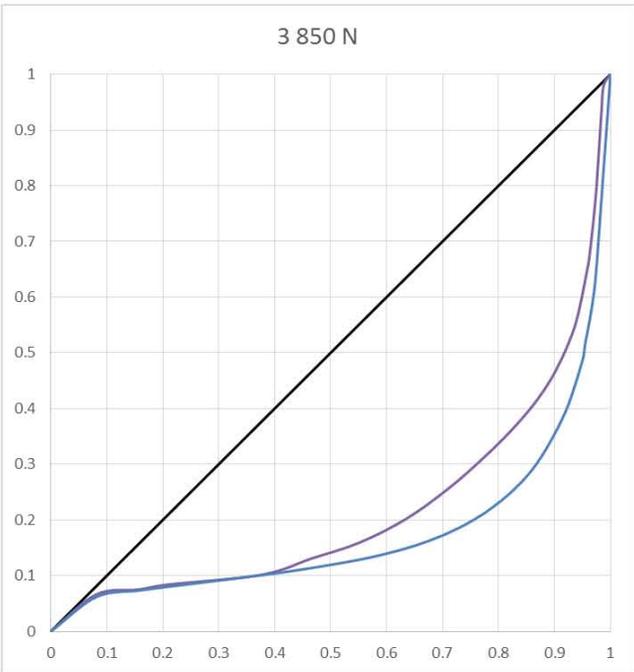
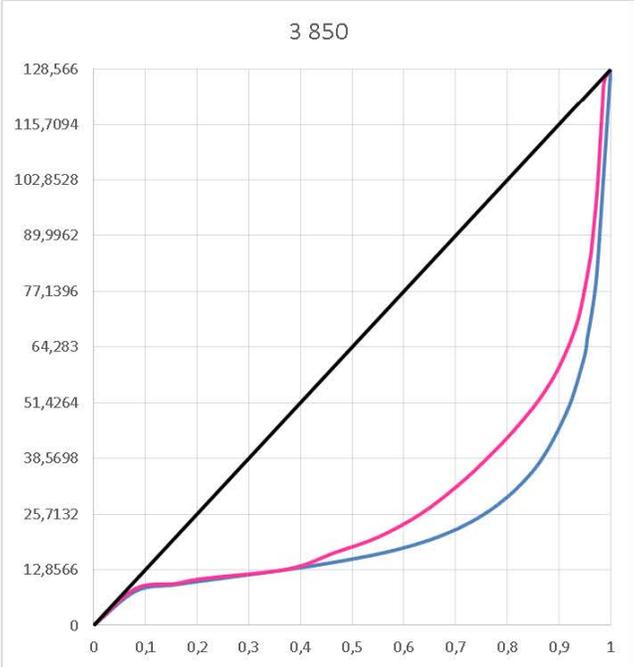
Antes de llegar a interpretaciones ulteriores tendremos que dar soporte a las propuestas establecidas, en este momento tendremos que escoger un camino que nos permita descubrir las interrelaciones entre el adsorbente, el adsorbato, la presión y su morfología.

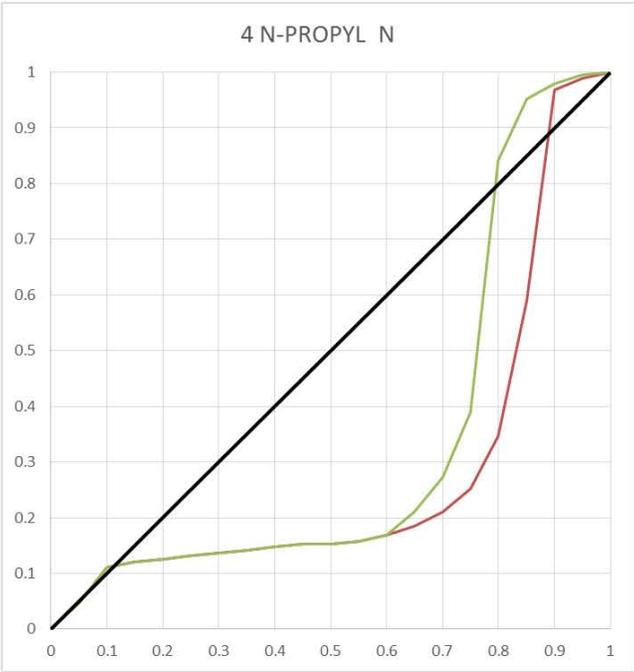
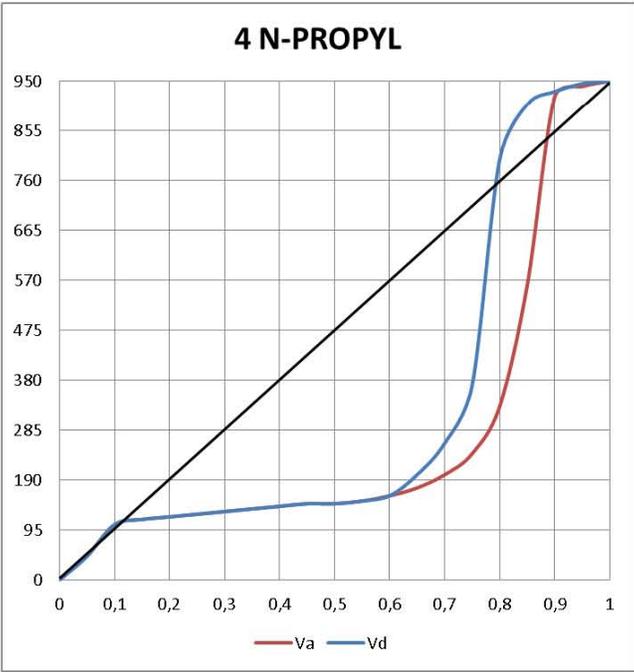
El primer gran intento de explicar estas interrelaciones fue la clasificación de BDDT, al establecer que existen diferentes tipos de isothermas. Los desarrollos posteriores fueron y han sido el tratar de explicar la información experimental obtenida para un uso tecnológico, pero esos estudios o reportes técnicos no aportaron información sobre las isothermas; por lo que abordamos el comportamiento geométrico de la isoterma para poder vislumbrar una característica a las isothermas que permita encontrar esa regularidad de los fenómenos y sus intervalos de validez. Por ello y antes de confirmar tenemos que realizar un alto y poner los límites que por sí solo las isothermas dentro de una clasificación imponen. En el presente desarrollo las isothermas fueron normalizadas también en volumen, aceptando que la propuesta de los autores antes mencionados no lo consideró y que la interpretación se hace sobre las formas establecidas al hacer la normalización pues es sabido que ciertos tipos de isothermas difieren de las otras en algunos órdenes de magnitud (en volumen adsorbido). Así que si al normalizar el volumen obtenemos el tipo definido, se da la interpretación del fenómeno en términos de la figura. Para isothermas normalizadas que dieran los tipos de la clasificación de BDDT las figuras son las siguientes.

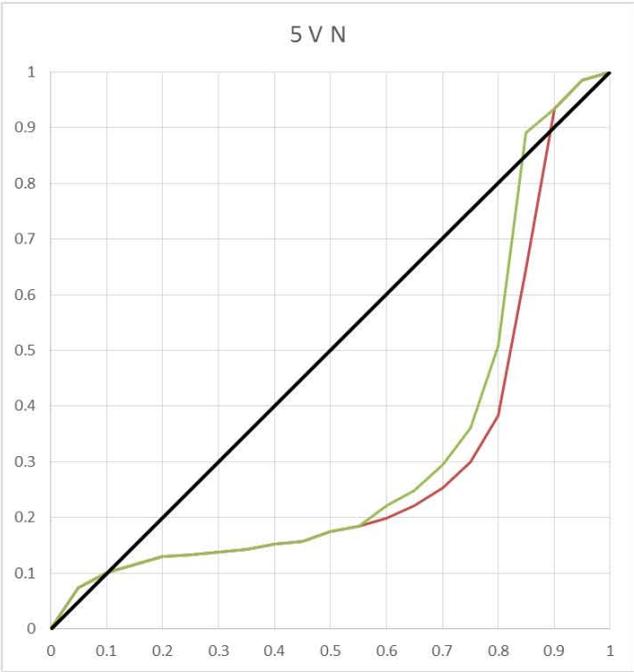
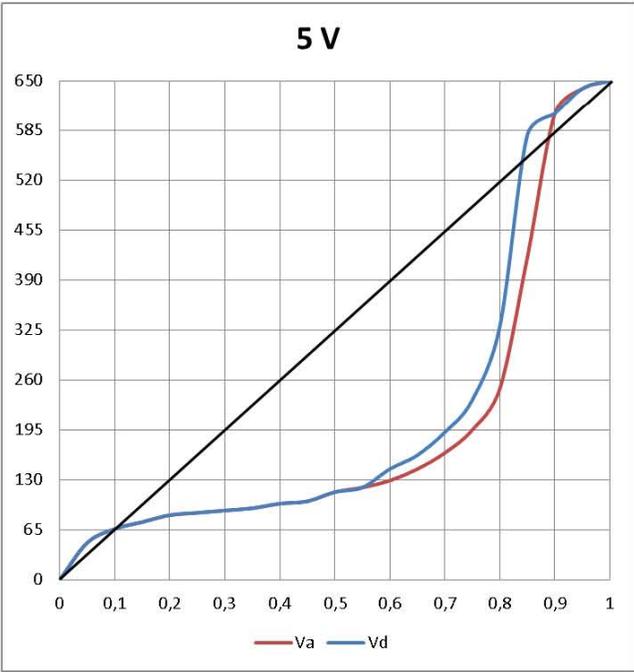
Para dichas isothermas marcamos la región correspondiente al primer máximo para poder encontrar una clasificación eficiente realizamos una partición del cuadrante como se muestra a continuación.

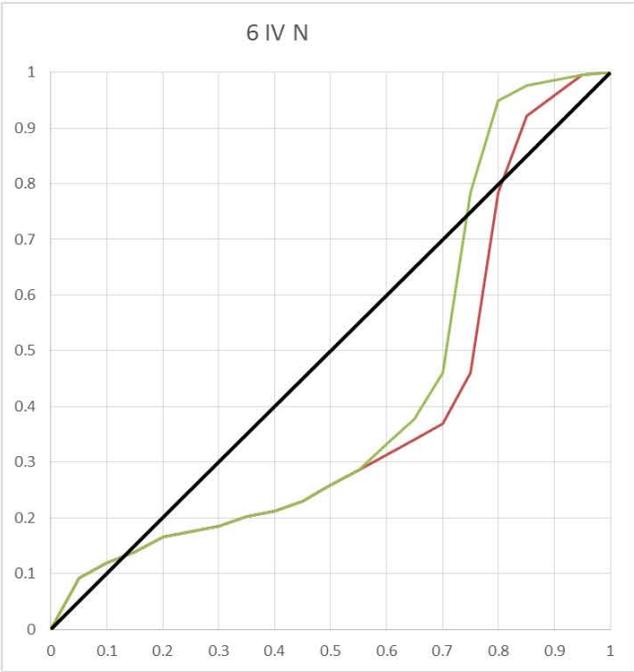
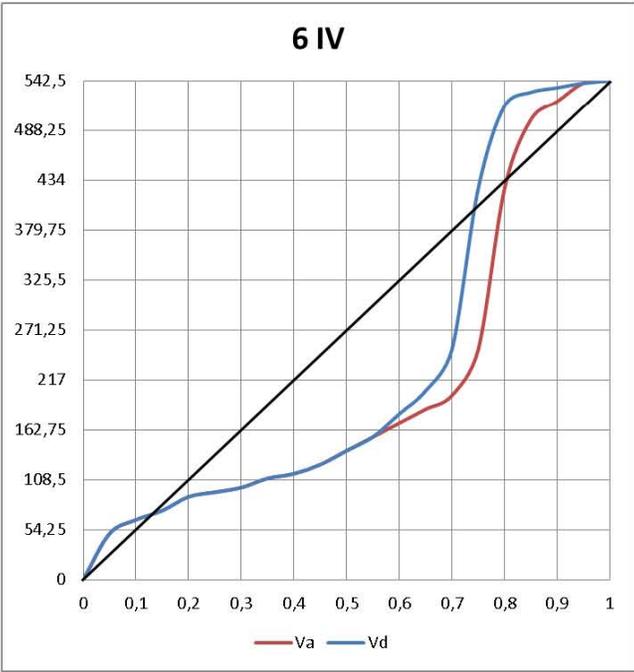


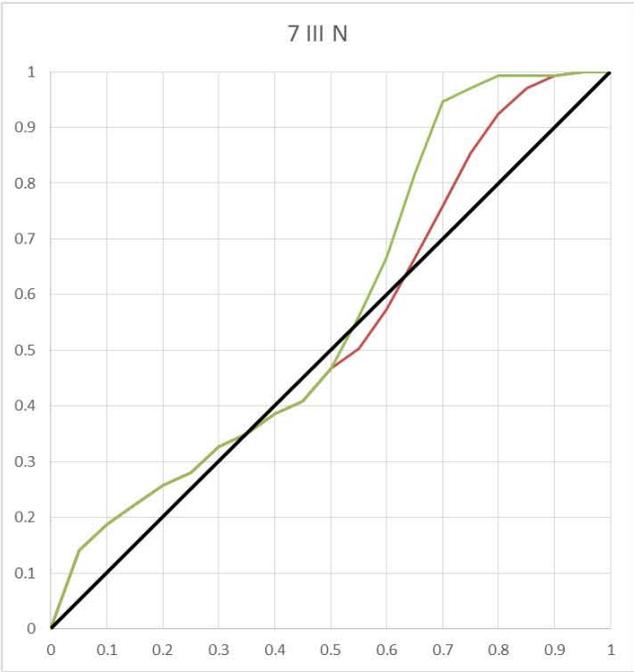
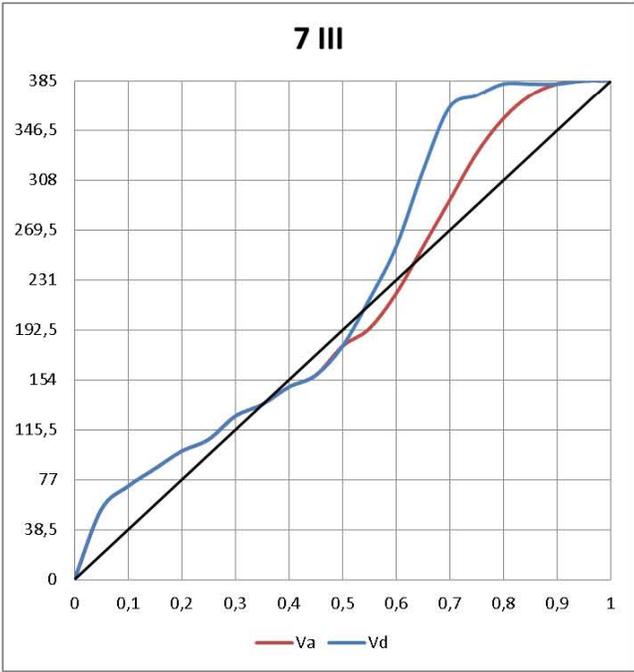


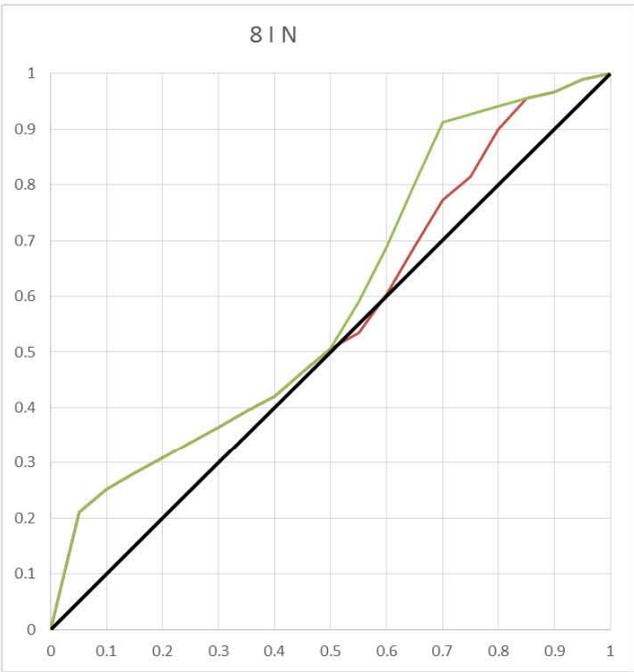
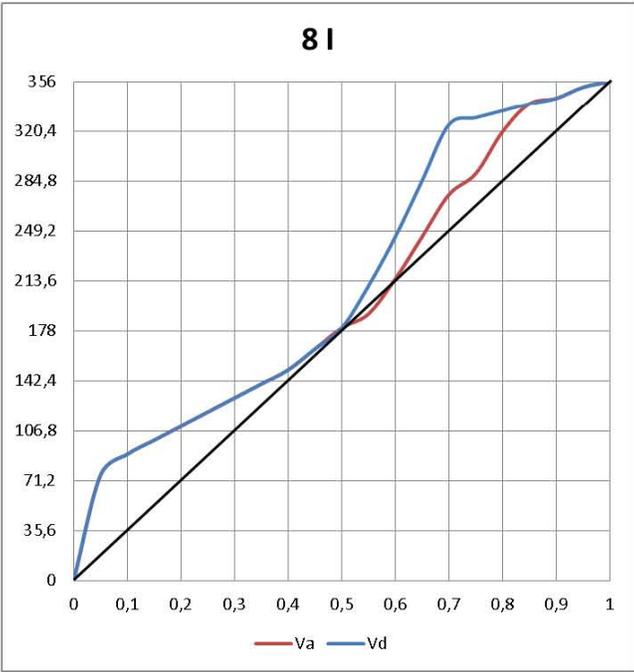


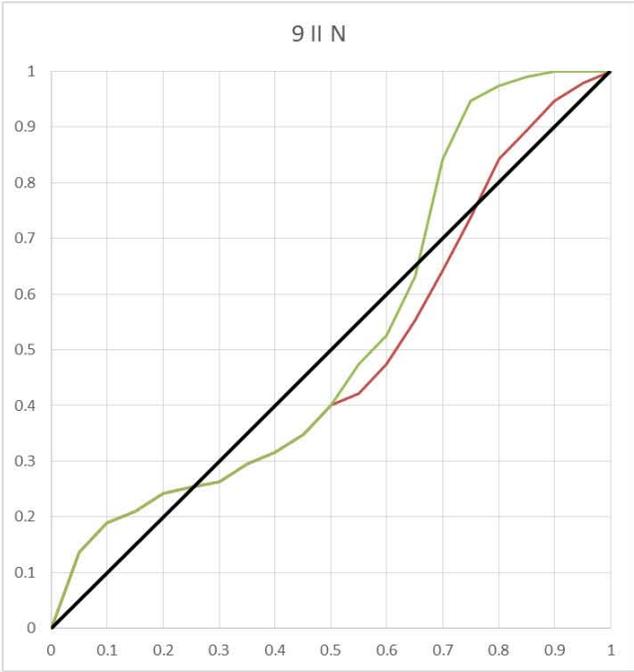
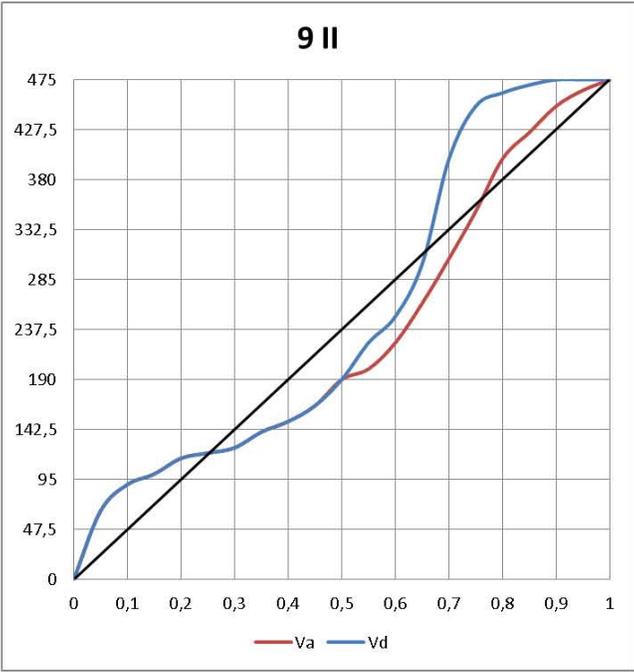


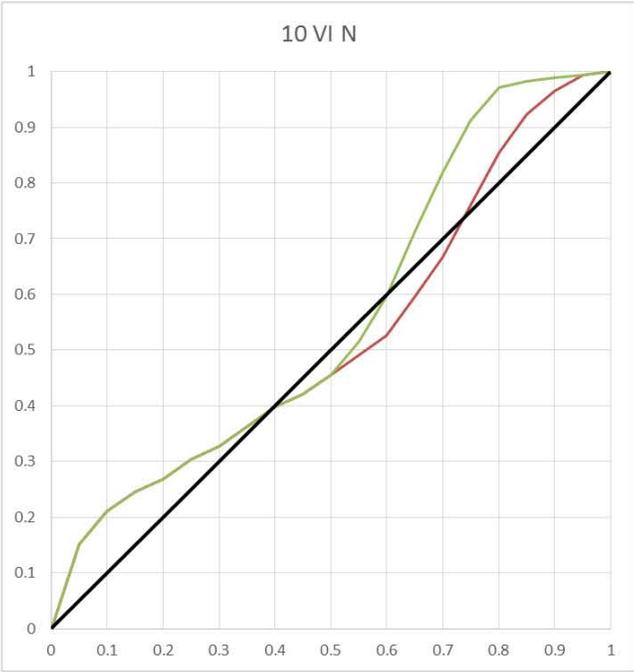
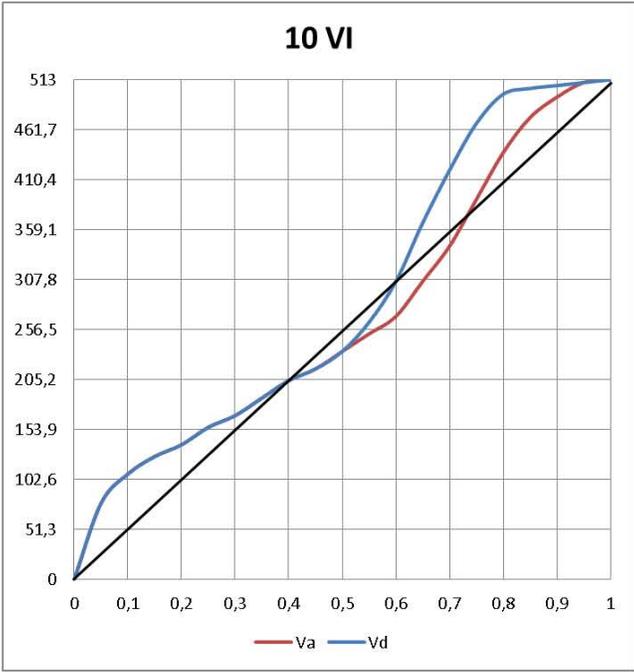


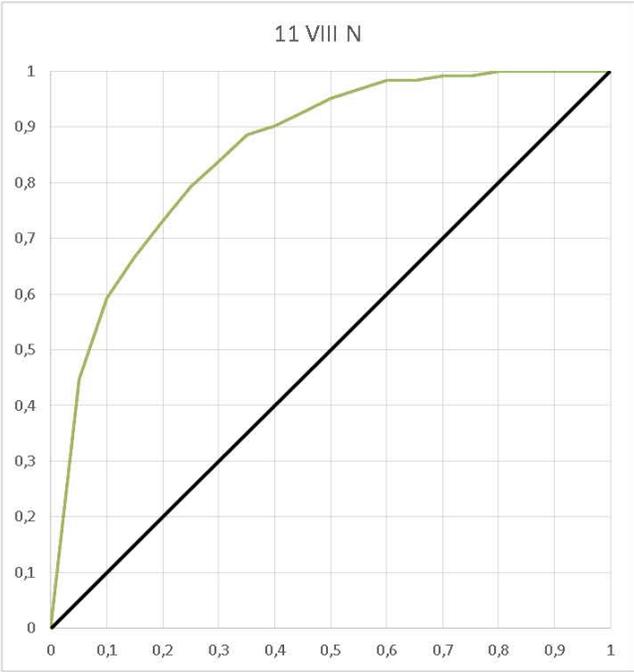
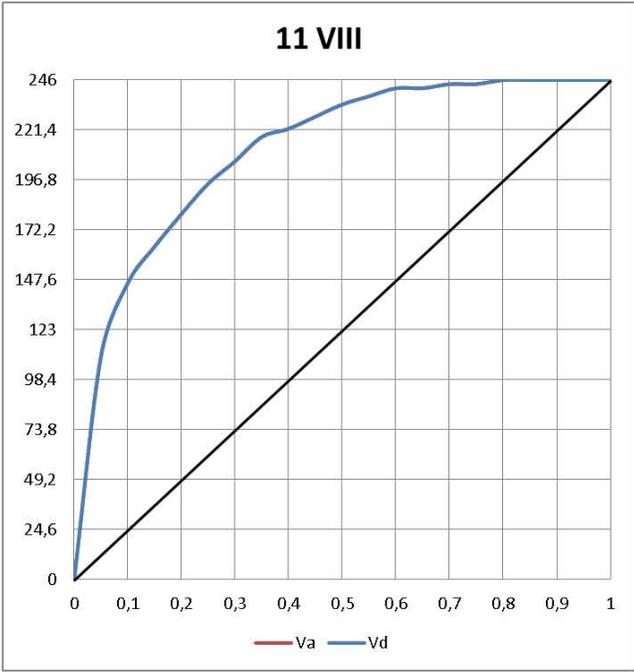












CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para el desarrollo del estudio las muestras utilizadas fueron ordenadas en función de su área BET y posteriormente a estas muestras se les aplicaron las consideraciones que pueden ser utilizadas como desarrollos derivados y que fortalezcan las características del material estudiado, se implementó un esquema nuevo para el método B, así como otro derivado del desarrollo del método de BET y, finalmente se hizo una aproximación por una constante del método BET.

Finalmente se ordenaron las distribuciones de diámetro de poro con el fin de determinar las características de estas en función de la localización de la isoterma en relación a la recta $y=x$.

A continuación se presentan los resultados experimentales de once muestras diferentes, calcinado, sulfatado, y n-propyl, una bohemita que presenta evolución con cambio de fase [0] y siete mezclas de Alúmina- Zeolita.

Para realizar el estudio consideramos el orden en función del área BET, para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos utilizamos dos técnicas adicionales:

5.1 MÉTODO ANALÍTICO.

La ecuación de BET utiliza para la ordenada datos provenientes de la isoterma pero transformados esto es $y \equiv \frac{x}{(1-x^2)V_a}$. Un pequeño arreglo a esta deducción con el mismo comportamiento y siendo discontinua cuando $x=1$ pero que permite una mayor sensibilidad cerca de $x=0$, es la transformación $y \equiv \frac{x}{(1-x^2)V_a}$ proporcionando valores muy cercanos al área BET.

Esta ecuación proporciona el volumen de la monocapa que cubre a un sólido y hace posible el cálculo del área específica, además de dar el dato promedio del calor de adsorción en la

primera capa, obteniendo la B y A de este cambio, con lo que determinamos los valores de V_m y C de la ecuación de BET.

5.2 LA DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO.

Se presentan las distribuciones de diámetro de poro de las muestras en un estudio y para rizados parecidos, calcinado y sulfatado tienen formas de rizo parecidas y presentando máximos en 230 y 220 Å respectivamente, la muestra 850 mantiene el mismo espectro pero sus máximos son más amplios con menor contenido en los poros, la separación de la isoterma es mayor.

La muestra n-propyl presenta una oscilación de mayor frecuencia lo que corresponde a poros de dimensiones cercanas a los 40 Å, sin embargo, el método de Wheeler proporciona valores negativos y el volumen adsorbido es muy grande, al igual que las muestras V y IV.

Las muestras 7,8 y 10 arriba de la recta $y=x$ presentan una distribución sin picos un radio principal sin oscilación lo que puede corresponder al llenado de multicapas de tal forma que el llenado de capas paralelas está presente por la formación del rizo.

La muestra 9 manifiesta un aumento en las dimensiones de las placas que tienen una pequeña deformación pues el rizo se amplía cercano a la presión de saturación.

La isoterma II que es de microporos llenos y alguna presencia de adsorción de multicapas, la separación entre paredes no puede manifestarse para definir un radio de separación, con lo que puede entenderse que las moléculas se superponen dentro de una separación de dimensiones del tamaño de la molécula.

5.3 APLICACIÓN DEL MÉTODO DEL PUNTO B.

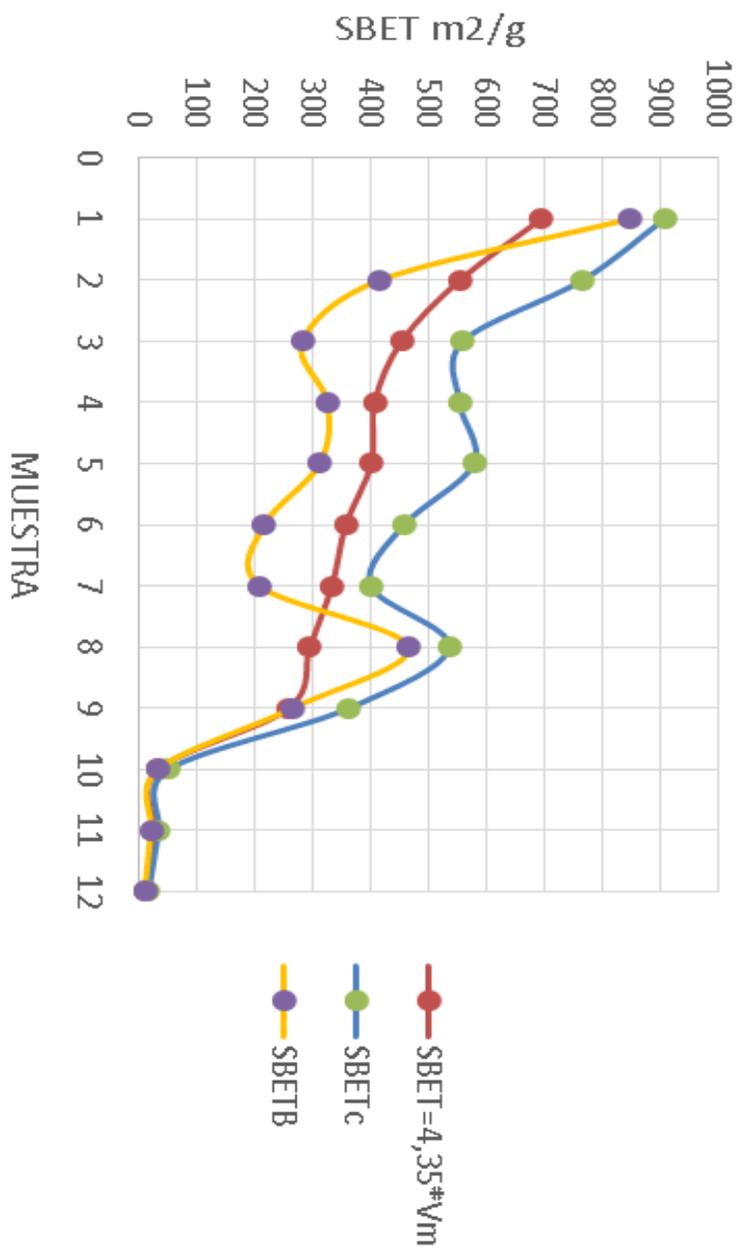
El método del punto B jugó un papel importante a mediados del siglo pasado, sin embargo, puesto que dependía de la experiencia del investigador y además existían curvas donde dicho punto no daba evidencias de ser un punto si no una región se consideró que si al normalizar la isoterma y si se gráfica sobre esta la recta $y=x$, en la mayoría de las muestras se observa una intersección sobre dicha recta, tomando el punto medio de ese segmento y al proyectarlo sobre la isoterma se tendrá una buena aproximación del punto que marca el llenado de la monocapa. Para muestras que se encuentran por debajo de $y=x$ se consideró el punto de mayor cercanía a esta recta. Los datos se muestran en la gráfica de la ordenación del área.

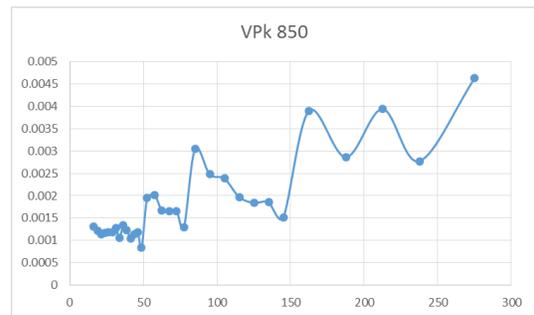
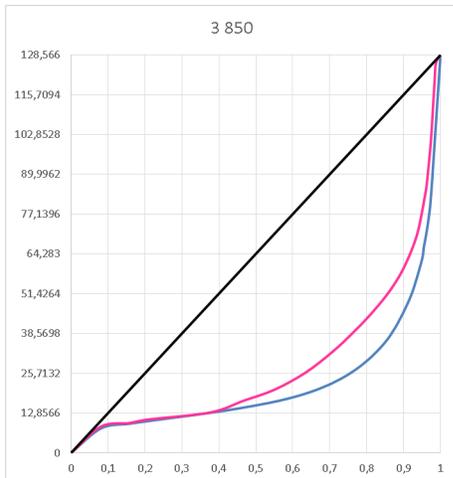
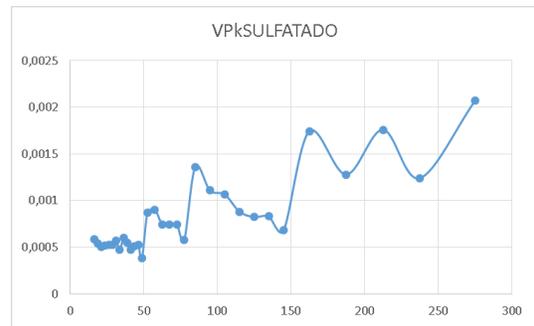
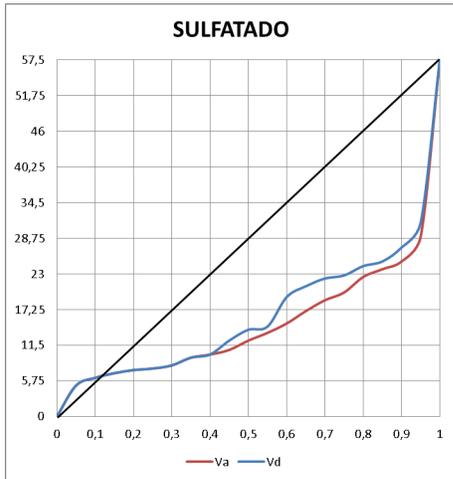
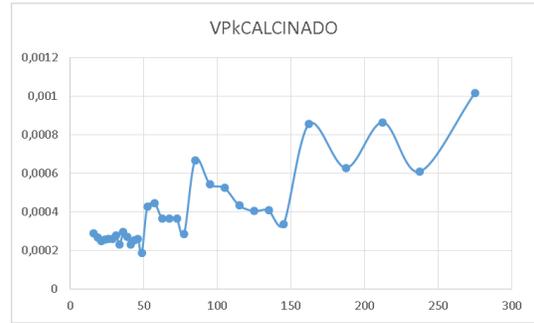
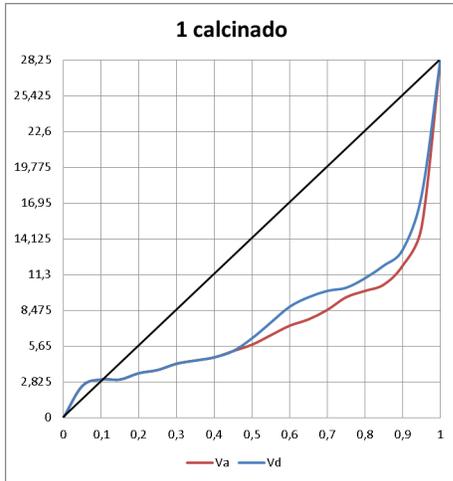
En un inicio el procedimiento para el cálculo del área como un primer acercamiento era posiblemente obtener un resultado aproximado del área y, se ideó un método rápido que considera un valor que se acerca a V_m y la respuesta fue para isothermas tipo IV en la determinación del punto B donde se forma una rodilla, sin embargo, dicho punto es en ocasiones poco visible y (al tener varias representaciones) se determina solamente por experiencia, además, fue necesario hacer la determinación del punto B, para obtener una tercera fuente de comparación y reforzar el criterio de ordenación. A lo sumo la importancia del punto B es la confirmación de la capacidad de la monocapa por el método BET, siempre y cuando éste se encuentre en el punto de inflexión de la isoterma, facilitándose su localización con una curva pronunciada y C elevada y, dificultándose con C pequeña y curva pequeña. Las muestras en estudio son: calcinado, sulfatado, al 850, n-propyl, y las zeoh V, IV, III, I, II, VI, VIII.

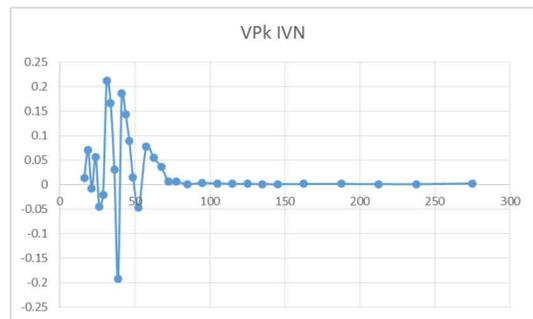
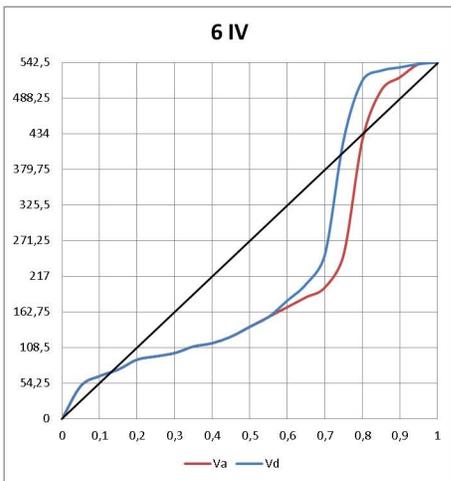
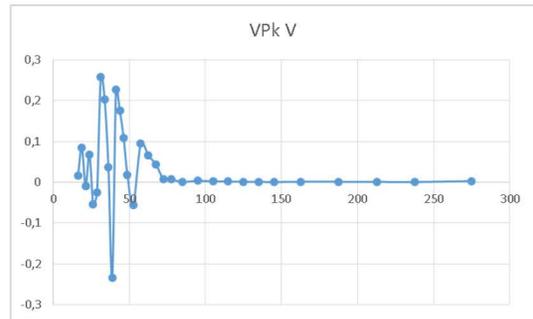
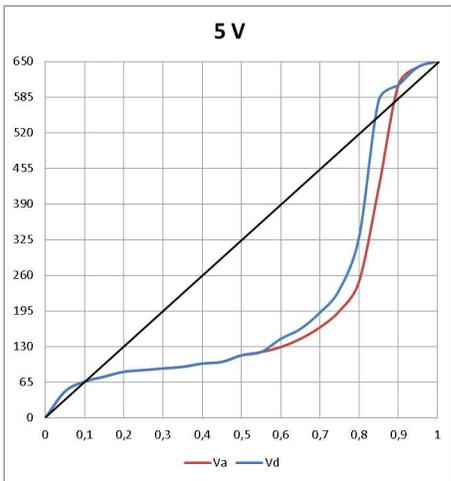
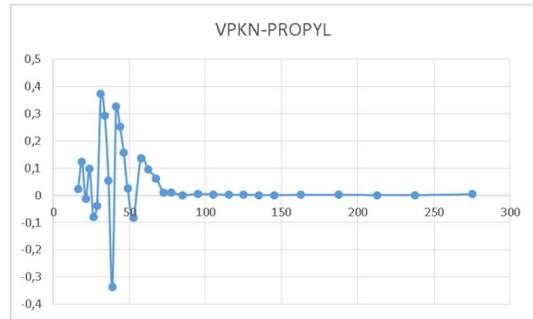
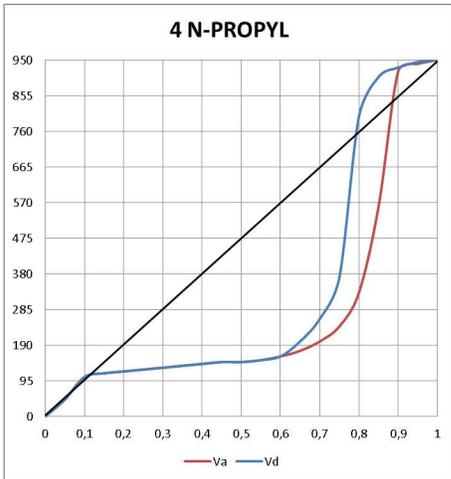
MUESTRA.
CALCINADO
SULFATADO
AL 850
N-PROPYL
ZEOH V
ZEOH IV
ZEOH III
ZEOH I
ZEOH II
ZEOH VI
ZEOH VIII

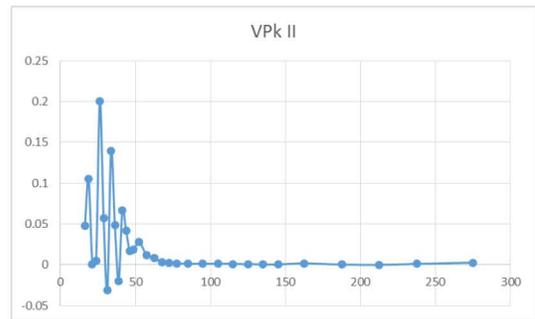
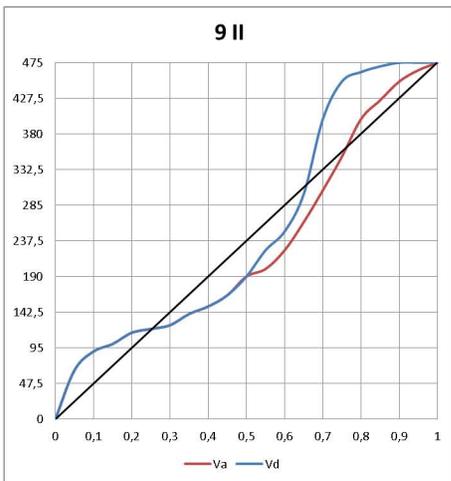
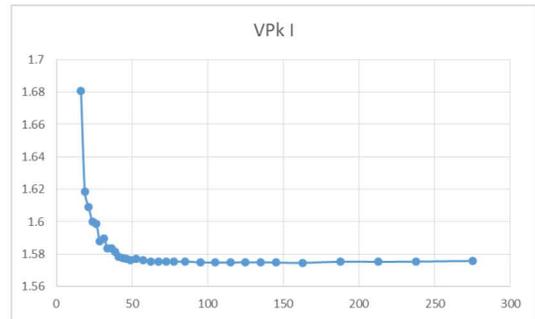
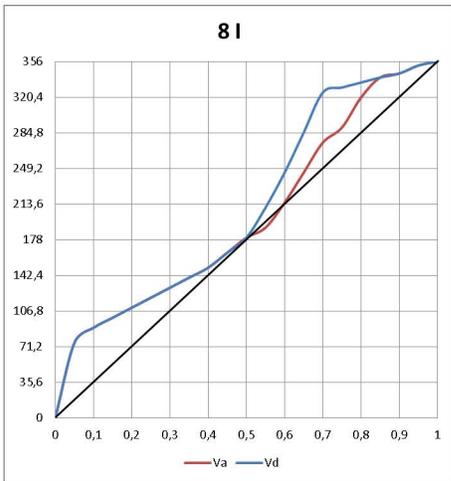
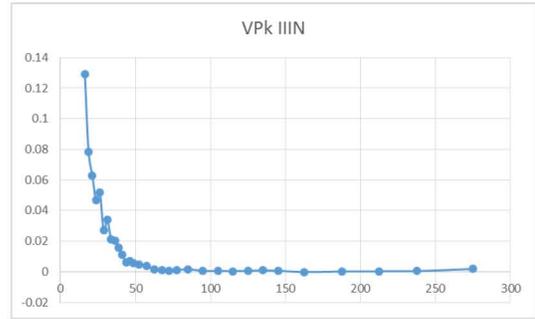
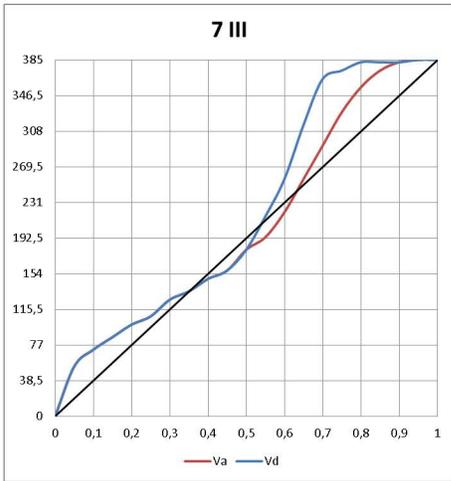
muestra	Vm	SBET=4,35*V/Vt=0,001558 m		Vsat	Vtd=10000(2 Vmc	SBETc	Vmb	SBETB		
CALCINADO	2,95638	12,860253	0,0440135	-0,1364	28,25	68,4488867	4,08734	17,7799	2,5	10,875
SULFATADO	6,1296	26,66376	0,089585		57,5	67,1960744	8,052332	35,02759	5	21,75
850	7,9496	34,58076	0,20030583		128,566	115,848135	12,11	52,71	7,93	34,4955
N-PROPYL	68,02459	295,906967	1,4801	0,9	950	100,038199	123,1856	535,8576	107	465,45
V	76,785	334,01475	1,0127	0,6363	650	60,6380407	92,1357	400,7904	48	208,8
IV	82,2625	357,841875	0,844436	0,545	542	47,1960415	105,4507	458,7105	50	217,5
III	92,3531	401,735985	0,59983	0,43	385	29,8619005	133,022	578,6458	72	313,2
I	93,7031	407,608485	0,554648		356	27,2147426	127,2864	553,6961	75	326,25
II	104,3725	454,020375	0,74005		475	32,5998585	128,7441	560,037	65	282,75
VI	127,5022	554,63457	0,799254	0,36	513	28,8209226	176,1722	766,3491	96	417,6
VIII	159,8082	695,16567	0,383268		246	11,0266665	208,653	907,6406	195	848,25

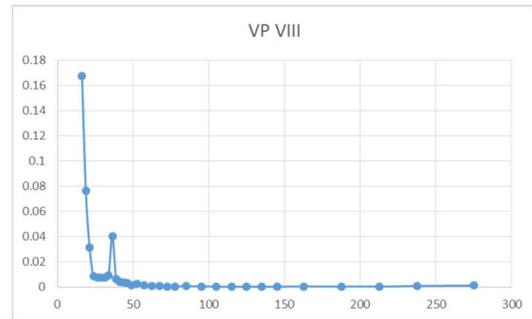
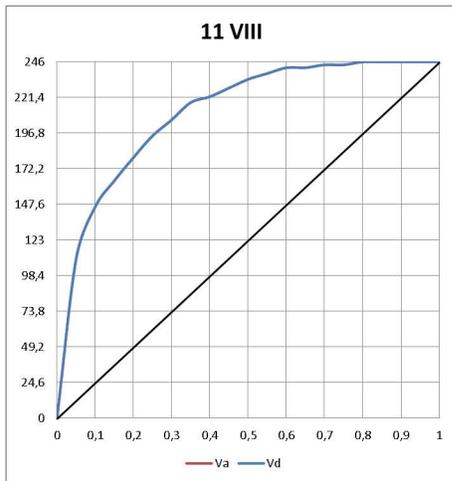
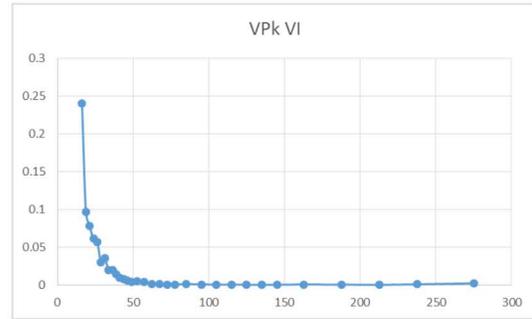
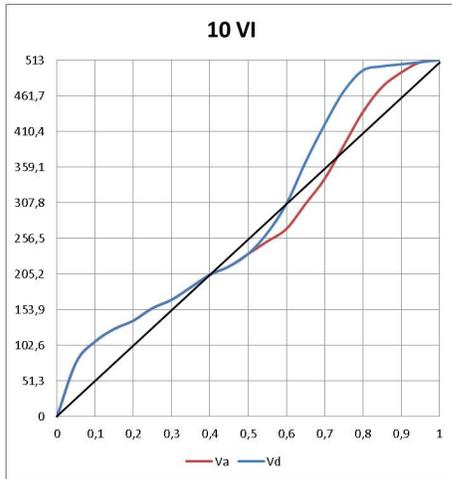
COMPARACIÓN SBET











CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES.

Este trabajo presenta un método para evaluar de forma precisa las características de una isoterma de adsorción, así como determinar satisfactoriamente las propiedades texturales del adsorbente, el cual es concluyente en forma positiva ya que al evaluar las isotermas en base a su área específica, podemos denotar de forma adecuada el tipo de poro así como la fenomenología de su llenado, basándonos en una ponderación de la teoría de BET, aproximada por el método del punto B tenemos un mejor acercamiento al volumen de la monocapa.

El desarrollo de los métodos para la determinación del área específica no presento una variación en la ordenación arrojada por el método BET así se pudo observar la fortaleza de dicho método y confirmar la pretendida utilidad del punto B para con ello fortalecer la ordenación propuesta por el método de Brunauer, Emmett y, Teller. Así la ordenación confirmada nos llevó a observar que conforme se reduce el área específica la DDP se vuelve oscilante y dista mucho de los valores de BET lo que implica un error en el modelo o intersección entre poros, es decir, un volumen flotante o de intersección el cual será menor cuando las separaciones son pequeñas o sea lo correspondiente a microporos por lo que podemos afirmar que el modelo es adecuado sin poder discriminar en adsorción entre adsorción de multicapas o condensación capilar.

Finalmente se observó que cuando la isoterma se encuentra por arriba de $y=x$ en las variables normalizadas la DDP tiene una distribución unimodal.

APÉNDICES.

I.- ISOTERMAS EXPERIMENTALES.

CALCINADO.

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	2,5	0,05	2,5
0,1	3	0,1	3
0,15	3	0,15	3
0,2	3,5	0,2	3,5
0,25	3,75	0,25	3,75
0,3	4,25	0,3	4,25
0,35	4,5	0,35	4,5
0,4	4,75	0,4	4,75
0,45	5,25	0,45	5,25
0,5	5,75	0,5	6,25
0,55	6,5	0,55	7,5
0,6	7,25	0,6	8,75
0,65	7,75	0,65	9,5
0,7	8,5	0,7	10
0,75	9,5	0,75	10,25
0,8	10	0,8	11
0,85	10,5	0,85	12
0,9	12	0,9	13,25
0,95	15	0,95	17,5
1	28,25	1	28,25

SULFATADO.

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	5	0,05	5
0,1	6,25	0,1	6,25
0,15	7	0,15	7
0,2	7,5	0,2	7,5
0,25	7,75	0,25	7,75
0,3	8,25	0,3	8,25
0,35	9,5	0,35	9,5
0,4	10	0,4	10
0,45	10,75	0,45	12,25
0,5	12,25	0,5	14
0,55	13,5	0,55	14,5
0,6	15	0,6	19,25
0,65	17	0,65	21
0,7	18,75	0,7	22,25
0,75	20	0,75	22,75
0,8	22,5	0,8	24,25
0,85	23,75	0,85	25
0,9	25	0,9	27,25
0,95	29	0,95	31,25
1	57,5	1	57,5

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,081	7,9334	0,081	8,5185
0,1561	9,4053	0,1561	9,6319
0,2087	10,2873	0,2087	10,7869
0,3774	12,9766	0,3774	13,0873
0,466	14,6342	0,466	16,8213
0,5608	16,7929	0,551	20,4519
0,6368	19,2401	0,635	25,9676
0,7015	22,2	0,7086	32,7715
0,7579	25,919	0,7623	38,7534
0,8043	30,1067	0,8111	44,8011
0,8454	35,0703	0,8528	50,7778
0,8723	39,4846	0,8814	55,7221
0,8976	44,9397	0,9033	60,4651
0,9188	50,4553	0,9256	66,6888
0,9324	55,1417	0,9417	72,9671
0,9503	62,7055	0,9595	84,1794
0,9549	66,4597	0,964	88,2627
0,9628	71,7554	0,9735	100,109
0,9702	77,8914	0,9789	110,205
0,9743	83,0784	0,9839	120,025
0,9777	88,7418	0,9876	125,941
1	128,566	1	128,566

N-PROPYL

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	45	0,05	45
0,1	105	0,1	105
0,15	115	0,15	115
0,2	120	0,2	120
0,25	125	0,25	125
0,3	130	0,3	130
0,35	135	0,35	135
0,4	140	0,4	140
0,45	145	0,45	145
0,5	145	0,5	145
0,55	150	0,55	150
0,6	160	0,6	160
0,65	175	0,65	200
0,7	200	0,7	260
0,75	240	0,75	370
0,8	330	0,8	800
0,85	560	0,85	905
0,9	920	0,9	930
0,95	940	0,95	945
1	950	1	950

V

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	48	0,05	48
0,1	66	0,1	66
0,15	75	0,15	75
0,2	84	0,2	84
0,25	87	0,25	87
0,3	90	0,3	90
0,35	93	0,35	93
0,4	99	0,4	99
0,45	102	0,45	102
0,5	114	0,5	114
0,55	120	0,55	120
0,6	129	0,6	144
0,65	144	0,65	162
0,7	165	0,7	192
0,75	195	0,75	234
0,8	249	0,8	330
0,85	420	0,85	579
0,9	607	0,9	607
0,95	640	0,95	640
1	650	1	650

IV

ADS		DES	
$x(P/P^\circ)$	Va	$x(P/P^\circ)$	Vd
0	0	0	0
0,05	50	0,05	50
0,1	65	0,1	65
0,15	75	0,15	75
0,2	90	0,2	90
0,25	95	0,25	95
0,3	100	0,3	100
0,35	110	0,35	110
0,4	115	0,4	115
0,45	125	0,45	125
0,5	140	0,5	140
0,55	155	0,55	155
0,6	170	0,6	180
0,65	185	0,65	205
0,7	200	0,7	250
0,75	250	0,75	425
0,8	425	0,8	515
0,85	500	0,85	530
0,9	520	0,9	535
0,95	540	0,95	540
1	542,5	1	542,5

III

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	54	0,05	54
0,1	72	0,1	72
0,15	85,5	0,15	85,5
0,2	99	0,2	99
0,25	108	0,25	108
0,3	126	0,3	126
0,35	135	0,35	135
0,4	148,5	0,4	148,5
0,45	157,5	0,45	157,5
0,5	180	0,5	180
0,55	193,5	0,55	216
0,6	220,5	0,6	256,5
0,65	256,5	0,65	315
0,7	292,5	0,7	364,5
0,75	328,5	0,75	373,5
0,8	355,5	0,8	382,5
0,85	373,5	0,85	382,5
0,9	382,5	0,9	382,5
0,95	385	0,95	385
1	385	1	385

I

ADS		DES	
x(P/P°)	Va	x(P/P°)	Vd
0	0	0	0
0,05	75	0,05	75
0,1	90	0,1	90
0,15	100	0,15	100
0,2	110	0,2	110
0,25	120	0,25	120
0,3	130	0,3	130
0,35	140	0,35	140
0,4	150	0,4	150
0,45	165	0,45	165
0,5	180	0,5	180
0,55	190	0,55	210
0,6	215	0,6	245
0,65	245	0,65	285
0,7	275	0,7	325
0,75	290	0,75	330
0,8	320	0,8	335
0,85	340	0,85	340
0,9	344	0,9	344
0,95	352	0,95	352
1	356	1	356

II

ADS		DES	
$x(P/P^\circ)$	V_a	$x(P/P^\circ)$	V_d
0	0	0	0
0,05	65	0,05	65
0,1	90	0,1	90
0,15	100	0,15	100
0,2	115	0,2	115
0,25	120	0,25	120
0,3	125	0,3	125
0,35	140	0,35	140
0,4	150	0,4	150
0,45	165	0,45	165
0,5	190	0,5	190
0,55	200	0,55	225
0,6	225	0,6	250
0,65	262,5	0,65	300
0,7	305	0,7	400
0,75	350	0,75	450
0,8	400	0,8	462,5
0,85	425	0,85	470
0,9	450	0,9	475
0,95	465	0,95	475
1	475	1	475

VI

ADS		DES	
$x(P/P^\circ)$	V_a	$x(P/P^\circ)$	V_d
0	0	0	0
0,05	78	0,05	78
0,1	108	0,1	108
0,15	126	0,15	126
0,2	138	0,2	138
0,25	156	0,25	156
0,3	168	0,3	168
0,35	186	0,35	186
0,4	204	0,4	204
0,45	216	0,45	216
0,5	234	0,5	234
0,55	252	0,55	264
0,6	270	0,6	306
0,65	306	0,65	366
0,7	342	0,7	420
0,75	390	0,75	468
0,8	438	0,8	498
0,85	474	0,85	504
0,9	495	0,9	507
0,95	510	0,95	510
1	513	1	513

VIII

ADS		DES	
$x(P/P^\circ)$	Va	$x(P/P^\circ)$	Vd
0	0	0	0
0,05	110	0,05	110
0,1	146	0,1	146
0,15	164	0,15	164
0,2	180	0,2	180
0,25	195	0,25	195
0,3	206	0,3	206
0,35	218	0,35	218
0,4	222	0,4	222
0,45	228	0,45	228
0,5	234	0,5	234
0,55	238	0,55	238
0,6	242	0,6	242
0,65	242	0,65	242
0,7	244	0,7	244
0,75	244	0,75	244
0,8	246	0,8	246
0,85	246	0,85	246
0,9	246	0,9	246
0,95	246	0,95	246
1	246	1	246

II.- TABLAS DE DISTRIBUCIONES.

RM	VPkCALCINADO	VP AC
275	0,00101637	0,00101637
237,5	0,00060921	0,00162557
212,5	0,00086486	0,00249044
187,5	0,00062854	0,00311898
162,5	0,00085673	0,00397571
145	0,00033443	0,00431014
135	0,00040804	0,00471818
125	0,00040464	0,00512282
115	0,00043331	0,00555613
105	0,00052373	0,00607986
95	0,00054449	0,00662436
85	0,00066842	0,00729278
77,5	0,00028499	0,00757777
72,5	0,00036508	0,00794285
67,5	0,00036431	0,00830717
62,5	0,00036651	0,00867368
57,5	0,00044452	0,0091182
52,5	0,00042749	0,00954569
48,75	0,00018655	0,00973224
46,25	0,00025917	0,00999141
43,75	0,00025126	0,01024267
41,25	0,00023094	0,01047361
38,75	0,00027038	0,01074399
36,25	0,00029455	0,01103854
33,75	0,00023193	0,01127047
31,25	0,00027972	0,01155019
28,75	0,00025884	0,01180903
26,25	0,00025994	0,01206897
23,75	0,0002561	0,01232507
21,25	0,00024874	0,01257381
18,75	0,00026642	0,01284023
16,25	0,0002873	0,01312753

RM	VPkSULFATADO	VP AC
275	0,00206871	0,00206871
237,5	0,00123998	0,00330869
212,5	0,00176034	0,00506903
187,5	0,00127933	0,00634836
162,5	0,00174379	0,00809216
145	0,0006807	0,00877286
135	0,00083053	0,00960338
125	0,00082359	0,01042698
115	0,00088196	0,01130894
105	0,001066	0,01237494
95	0,00110826	0,0134832
85	0,00136051	0,01484371
77,5	0,00058007	0,01542378
72,5	0,00074309	0,01616687
67,5	0,00074153	0,0169084
62,5	0,000746	0,0176544
57,5	0,00090477	0,01855916
52,5	0,00087011	0,01942927
48,75	0,00037971	0,01980898
46,25	0,00052752	0,0203365
43,75	0,00051142	0,02084792
41,25	0,00047005	0,02131797
38,75	0,00055033	0,0218683
36,25	0,00059953	0,02246783
33,75	0,00047206	0,02293989
31,25	0,00056934	0,02350923
28,75	0,00052685	0,02403608
26,25	0,00052909	0,02456516
23,75	0,00052126	0,02508642
21,25	0,00050628	0,0255927
18,75	0,00054228	0,02613498
16,25	0,00058477	0,02671975

RM	VP 850	VP ACUM
275	0,0046255	0,0046255
237,5	0,0027725	0,007398
212,5	0,003936	0,011334
187,5	0,0028605	0,0141945
162,5	0,003899	0,0180935
145	0,001522	0,0196155
135	0,001857	0,0214725
125	0,0018415	0,023314
115	0,001972	0,025286
105	0,0023835	0,0276695
95	0,002478	0,0301475
85	0,003042	0,0331895
77,5	0,001297	0,0344865
72,5	0,0016615	0,036148
67,5	0,001658	0,037806
62,5	0,001668	0,039474
57,5	0,002023	0,041497
52,5	0,0019455	0,0434425
48,75	0,000849	0,0442915
46,25	0,0011795	0,045471
43,75	0,0011435	0,0466145
41,25	0,001051	0,0476655
38,75	0,0012305	0,048896
36,25	0,0013405	0,0502365
33,75	0,0010555	0,051292
31,25	0,001273	0,052565
28,75	0,001178	0,053743
26,25	0,001183	0,054926
23,75	0,0011655	0,0560915
21,25	0,001132	0,0572235
18,75	0,0012125	0,058436
16,25	0,0013075	0,0597435

RM	VPKN- PROPYL	VP AC
275	0,00408585	0,00408585
237,5	0,00111477	0,00520062
212,5	0,0014361	0,00663672
187,5	0,00189091	0,00852763
162,5	0,00181181	0,01033944
145	0,00092197	0,01126142
135	0,00148554	0,01274695
125	0,00188844	0,01463539
115	0,00244212	0,01707751
105	0,00343083	0,02050833
95	0,00536128	0,02586962
85	0,00125072	0,02712034
77,5	0,01052483	0,03764516
72,5	0,01035675	0,04800191
67,5	0,06322805	0,11122996
62,5	0,09449356	0,20572352
57,5	0,13602188	0,3417454
52,5	-0,08160571	0,26013969
48,75	0,0258449	0,28598459
46,25	0,1561545	0,44213909
43,75	0,25219787	0,69433696
41,25	0,32702844	1,0213654
38,75	-0,33765214	0,68371326
36,25	0,05376115	0,73747441
33,75	0,29223571	1,02971012
31,25	0,37214331	1,40185343
28,75	-0,03712115	1,36473229
26,25	-0,07860498	1,28612731
23,75	0,09846323	1,38459054
21,25	-0,01385925	1,37073129
18,75	0,1224889	1,49322019
16,25	0,02333605	1,51655624

RM	VPk V	VP AC
275	0,002835	0,002835
237,5	0,00077349	0,0036085
212,5	0,00099645	0,00460495
187,5	0,00131203	0,00591698
162,5	0,00125714	0,00717412
145	0,00063972	0,00781384
135	0,00103075	0,0088446
125	0,00131031	0,01015491
115	0,00169449	0,01184939
105	0,00238051	0,0142299
95	0,00371998	0,01794988
85	0,00086782	0,01881771
77,5	0,00730275	0,02612046
72,5	0,00718613	0,03330658
67,5	0,04387139	0,07717798
62,5	0,06556526	0,14274324
57,5	0,09438009	0,23712333
52,5	-	-
	0,05662291	0,18050042
48,75	0,01793273	0,19843315
46,25	0,1083493	0,30678246
43,75	0,17498992	0,48177237
41,25	0,22691183	0,7086842
38,75	-	-
	0,23428318	0,47440102
36,25	0,03730269	0,51170371
33,75	0,20277056	0,71447426
31,25	0,25821522	0,97268948
28,75	-	-
	0,02575686	0,94693262
26,25	-	-
	0,05454082	0,8923918
23,75	0,06831966	0,96071146
21,25	-	-
	0,00961638	0,95109508
18,75	0,0849901	1,03608519
16,25	0,01619194	1,05227713

RM	VPkIV	VP AC
275	0,00233098	0,00233098
237,5	0,00063598	0,00296696
212,5	0,0008193	0,00378626
187,5	0,00107877	0,00486503
162,5	0,00103364	0,00589867
145	0,00052599	0,00642466
135	0,0008475	0,00727216
125	0,00107736	0,00834952
115	0,00139323	0,00974275
105	0,00195729	0,01170004
95	0,00305862	0,01475867
85	0,00071354	0,01547221
77,5	0,00600443	0,02147664
72,5	0,00590854	0,02738518
67,5	0,03607173	0,06345691
62,5	0,05390876	0,11736568
57,5	0,07760075	0,19496643
52,5	- 0,04655622	0,14841021
48,75	0,01474457	0,16315478
46,25	0,08908646	0,25224123
43,75	0,14387939	0,39612062
41,25	0,18657038	0,582691
38,75	- 0,19263122	0,39005978
36,25	0,03067084	0,42073062
33,75	0,16672105	0,58745167
31,25	0,2123085	0,79976018
28,75	- 0,02117769	0,77858249
26,25	-0,0448443	0,73373819
23,75	0,05617347	0,78991166
21,25	- 0,00790673	0,78200493
18,75	0,06988016	0,8518851
16,25	0,01331326	0,86519836

RM	VPkIII	VP AC
275	0,00187391	0,00187391
237,5	0,00043475	0,00230865
212,5	0,00030432	0,00261298
187,5	0,0001634	0,00277638
162,5	-	
	0,00015741	0,00261897
145	0,00064762	0,00326659
135	0,00090547	0,00417207
125	0,00053219	0,00470425
115	0,00036579	0,00507004
105	0,00046323	0,00553327
95	0,00060565	0,00613892
85	0,00174348	0,0078824
77,5	0,00108087	0,00896327
72,5	0,00075556	0,00971883
67,5	0,00093845	0,01065728
62,5	0,00161906	0,01227634
57,5	0,00370584	0,01598217
52,5	0,00480919	0,02079137
48,75	0,00549579	0,02628716
46,25	0,00680753	0,03309469
43,75	0,00624086	0,03933555
41,25	0,01124494	0,05058048
38,75	0,01581277	0,06639326
36,25	0,02023519	0,08662845
33,75	0,02101774	0,10764619
31,25	0,03386224	0,14150843
28,75	0,02706221	0,16857063
26,25	0,05162837	0,22019901
23,75	0,04676221	0,26696122
21,25	0,06264844	0,32960966
18,75	0,07817638	0,40778605
16,25	0,12911366	0,5368997

RM	VPki	VP ACU
275	1,57578348	1,57578348
237,5	1,57541748	3,15120096
212,5	1,57526148	4,72646244
187,5	1,57530348	6,30176592
162,5	1,57460648	7,8763724
145	1,57478748	9,45115989
135	1,57496148	11,0261214
125	1,57492448	12,6010458
115	1,57481348	14,1758593
105	1,57484948	15,7507088
95	1,57489848	17,3256073
85	1,57541348	18,9010208
77,5	1,57517848	20,4761993
72,5	1,57520148	22,0514007
67,5	1,57527548	23,6266762
62,5	1,57542648	25,2021027
57,5	1,57634848	26,7784512
52,5	1,57691748	28,3553687
48,75	1,57634748	29,9317161
46,25	1,57697148	31,5086876
43,75	1,57751648	33,0862041
41,25	1,57853548	34,6647396
38,75	1,58131748	36,2460571
36,25	1,58371748	37,8297745
33,75	1,58361348	39,413388
31,25	1,58984948	41,0032375
28,75	1,58806948	42,591307
26,25	1,59891448	44,1902215
23,75	1,60006948	45,7902909
21,25	1,60924748	47,3995384
18,75	1,61840648	49,0179449
16,25	1,68083648	50,6987814

RM	VPkII	VP AC
275	0,00279018	0,00279018
237,5	0,00111471	0,00390489
212,5	3,9664E-05	0,00394455
187,5	0,00032415	0,0042687
162,5	0,00173019	0,00599889
145	0,00050606	0,00650495
135	0,00061275	0,0071177
125	0,00082474	0,00794244
115	0,00105042	0,00899287
105	0,00136774	0,0103606
95	0,00111607	0,01147667
85	0,00139509	0,01287177
77,5	0,00177942	0,01465119
72,5	0,0022554	0,01690659
67,5	0,00344122	0,02034781
62,5	0,00842526	0,02877307
57,5	0,01179536	0,04056842
52,5	0,02775684	0,06832526
48,75	0,01861352	0,08693878
46,25	0,01686419	0,10380297
43,75	0,04149438	0,14529735
41,25	0,0668399	0,21213725
38,75	-	-
	0,01951212	0,19262513
36,25	0,04828246	0,24090759
33,75	0,13929573	0,38020331
31,25	-	-
	0,03065234	0,34955098
28,75	0,05705238	0,40660336
26,25	0,20042943	0,60703279
23,75	0,00516184	0,61219463
21,25	0,00079055	0,61298518
18,75	0,10505992	0,7180451
16,25	0,04809508	0,76614017

RM	VPkVI	VP AC
275	0,00250352	0,00250352
237,5	0,00118757	0,00369108
212,5	0,0005362	0,00422728
187,5	0,0007099	0,00493718
162,5	0,00098932	0,0059265
145	0,00051354	0,00644005
135	0,00060794	0,00704799
125	0,00063626	0,00768425
115	0,0006306	0,00831485
105	0,00079108	0,00910593
95	0,00101576	0,01012169
85	0,00147832	0,01160001
77,5	0,00094024	0,01254025
72,5	0,00098177	0,01352202
67,5	0,00111016	0,01463218
62,5	0,00138958	0,01602176
57,5	0,00422351	0,02024527
52,5	0,00565274	0,02589801
48,75	0,00457657	0,03047457
46,25	0,00652878	0,03700336
43,75	0,0081185	0,04512185
41,25	0,0095836	0,05470546
38,75	0,01478888	0,06949434
36,25	0,02047183	0,08996617
33,75	0,01999982	0,10996599
31,25	0,03539665	0,14536264
28,75	0,02989873	0,17526137
26,25	0,05717121	0,23243258
23,75	0,06120403	0,29363662
21,25	0,07802065	0,37165726
18,75	0,09711989	0,46877715
16,25	0,24054164	0,70931879

RM	VP VIII	VP ACUM
275	0,001269	0,001269
237,5	0,000867	0,002136
212,5	0,000382	0,002518
187,5	0,000387	0,002905
162,5	0,000546	0,003451
145	0,000269	0,00372
135	0,00029	0,00401
125	0,000323	0,004333
115	0,000313	0,004646
105	0,000392	0,005038
95	0,000502	0,00554
85	0,000745	0,006285
77,5	0,00048	0,006765
72,5	0,000599	0,007364
67,5	0,000758	0,008122
62,5	0,000947	0,009069
57,5	0,001728	0,010797
52,5	0,002495	0,013292
48,75	0,00158	0,014872
46,25	0,00292	0,017792
43,75	0,003622	0,021414
41,25	0,004375	0,025789
38,75	0,006243	0,032032
36,25	0,040402	0,072434
33,75	0,0091	0,081534
31,25	0,00771	0,089244
28,75	0,00732	0,096564
26,25	0,00779	0,104354
23,75	0,00864	0,112994
21,25	0,0314	0,144394
18,75	0,0763	0,220694
16,25	0,16714	0,387834

BIBLIOGRAFÍA:

- 0.-HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ ANDREA., TESIS PROPIEDADES TEXTURALES OBTENIDAS DE UN ARREGLO EN LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN., (2015), F. E. S. ZARAGOZA U. N. A. M.
- 1.- WHEELER, A., PRESENTATION AT CATALYSIS., SIMPOSIA GIBSON ISLAND., A.A., A., S., CONFERENCES JUNIO (1945)
- 2.-BARRET, E., P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., J. AMER. CHEM. SOC., (1951) PP 73,373.
- 3.-KENNETH. S. W. SING, CHARACTERIZATION OF POROUS SOLIDS.
- 4.-BOON A. Q. M., VANDER GRIFT C. J. G., VAN VELDHUIZEN A. J. W, J. W. GEUS., INFLUENCE OF POROUS STRUCTURE AND EXTERNAL MORPHOLOGY ON ACTIVITY OF CATALIST SPHERES PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD., PP 717.
- 5.-POLANYI M., VERHDTSCH. PHYS. GES. (1914) PP 16, 1012
- 6.- POLANYI M., VERHDTSCH. PHYS. GES. (1916) PP 16, 1012
- 7.-LONDON F. Z., PHISYKCHEM (1930) PP 11, 63, 222, 245.
- 8.-BRUNAUER S., DEMING L. S., DEMING W. S., TELLER E., J. AMER. CHEM. SOC., (1940) PP 62, 1723.
- 9.-HILL T. L., J. CHEM. PHYS., (1949) PP 17, 520.
- 10.-EVERETT D. H., TRANS FARADAY SOC., (1950), PP 453, 1950.
- 11.-DUBININ M. M., 20TH CONGRESS OF I. U., PURE AND APPL. CHEM., (1966), PP 10, 309.

- 12.-J., M., SMITH, H., C., VAN NESS, M., M., ABBOTT, INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA, SÉPTIMA EDICIÓN, MC GRAW HILL, MÉXICO 2007. PP 606-607.
- 13.-BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E., J. AMER. CHEM. SOC., (1938), PP 60, 309.
- 14.-MARON Y PRUTON., FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA., LIMUSA., (1973), PP 830 Y SIGUIENTES.
- 15.-SHULL C. G., ELKIN P. B. AND ROESS L. C., PHYSICAL STUDIES OF GEL MICROSTRUCTURE., J. AMER. CHEM. SOC., (1948), PP 70, 1405.
- 16.-LIPPENS B. C., LINSEN B. G., BOER DE J. H. JOURNAL OF CATALYSIS., (1964), PP3, 32.
- 17.-LIPPENS B. C., BOER DE J. H., OSINGA T., JOURNAL OF CATALYSIS., (1965) PP 4643.
- 18.-MÁRTINEZ GÓMEZ C. J. ESTUDIO DE ESTRUCTURA POROSA POR MEDIO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN. TESIS LICENCIATURA. (1984).
- 19.-ZSIGMONDY A. "AMER.CHEM.", 1911, PP. 71, 356.
- 20.-BOER J. H., "THE SHAPES OF CAPILLARIES" IN EVERET D. H. AND STONE F. S., "THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS MATERIALS", BUTTERWORTH, LONDON, 1958.
- 21.-GREGG S. J., SING T. S. W., "ADSORPTION, SURFACE AREA AND POROSITY", ACADEMIC PRESS. LONDON, 1982.