

UCH-FC
DDG-Q
C 828
e. 1



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS
INTERFACIALES Y SU APLICACION AL SISTEMA
SILICA - AGUA

Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias

OJ-0211211

por
Joaquín Cortés Garrido
Noviembre, 1975

Patrocinante: Profesor Sergio Droquett

Facultad de Ciencias
Universidad de Chile



INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Comisión de Doctorado de la Facultad de Ciencias que
la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

JOAQUIN CORTES GARRIDO

ha sido aprobado por la Comisión Informante de Tesis como requisito de
Tesis para el grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química en el
Examen de Defensa de Tesis rendido el día 16 de Enero de 1976.

Patrocinante de Tesis


Comisión Informante de Tesis
Dr. Osvaldo Alvarez Araya


Comisión Informante de Tesis
Dr. Juan Alberto Costamagna


Comisión Informante de Tesis
Dr. Sergio Droguett

Comisión Informante de Tesis
Dr. José Miguel Rodríguez

Comisión Informante de Tesis
Dr. Luis Sepúlveda A.







cbg.

INTRODUCCION

A través del desarrollo de ésta tesis mostraremos una serie de contribuciones tanto teóricas como experimentales, que pretenden buscar algunos caminos de solución a los problemas que presentan algunos tipos de interfases, cuyas características peculiares impiden su tratamiento con las teorías tradicionales de la Química de Superficie. Un caso típico, que es además de gran importancia experimental, lo constituye el sistema sílica-agua, que hemos elegido como prototipo y a partir del cuál iremos revisando los diferentes enfoques fisicoquímicos del tratamiento de una interfase particular.

El autor está convencido de la equivalencia entre las soluciones que pueden lograrse para ese sistema prototipo y las de los problemas generales que plantean los modelos de la Fisicoquímica de Superficie, puesto que justamente ese tipo de sistemas se ubica en el límite entre los que responden a las teorías más conocidas y entre los que les presentan alguna resistencia. Lo que se logre entonces en el conocimiento de la interfase sílica - agua, se logrará también en el progreso de la teoría.

Comenzaremos el análisis desde un punto de vista termodinámico basado en consideraciones acerca de las interacciones intermoleculares en la interfase con el cálculo subsiguiente de la energía libre interfacial. Si esta energía libre puede ser conocida desde los parámetros de las interfases individuales, el problema estaría termodinámicamente resuelto. Esto lamentablemente no es simple. El más conocido de los

modelos de este tipo es sin duda el de Fowkes que mostrara grandes éxitos en interfases con interacciones de dispersión dejando de lado aquellas que nos interesan. El capítulo 1 muestra una posibilidad de solución, que llamaremos Teoría Particular de Fowkes, y que publicara el autor de ésta tesis en 1974. Esa solución inicial aparece sin embargo superada en el capítulo 2 con un planteamiento más completo, que denominaremos Teoría General de Fowkes. Allí se muestra resuelto exitosamente el problema que presentan interfases con interacciones diferentes a la de dispersión, particularmente el sistema sílica-agua. Es interesante hacer notar como así se hace posible, no sólo predecir los calores de adsorción y de inmersión, sino incluso calcular desde la teoría, aparentemente por primera vez, la energía libre superficial de ciertos sólidos como la sílica.

¿Y qué pueden decir los enfoques experimentales?. La falta de acuerdo de los datos de la literatura decidió al autor a desarrollar sus propios experimentos para confrontar la teoría. Un camino clásico que permite obtener parámetros termodinámicos es la determinación de la isoterma de adsorción. El capítulo 5 mostrará la construcción de un equipo volumétrico de adsorción que permita esas determinaciones y los capítulos 6, 8 y 9 intentarán el análisis de esos datos, en especial bajo dos puntos de vista: desde la Termodinámica Clásica y Estadística como se verá en el capítulo 9, y a partir del análisis de la isoterma analítica, como se verá en el capítulo 8. Los fundamentos de ésto último se basan en ciertos estudios teóricos desarrollados en el capítulo 6, que muestran ciertos planteos generales relacionados con un modelo de adsorción. El capítulo 7, por otra parte, aprovecha esas ideas en el cálculo de la presión de esparcimiento a partir de una ecuación paramétrica de adsorción.

Un enfoque experimental alternativo lo constituye la adaptación de una moderna técnica, el método T.P.D., que al ser modificado en forma original por el autor logra no sólo fundamentar exitosamente la teoría general de Fowkes del capítulo 2 para nuestro sistema, sino que conforma además el aporte de un nuevo camino experimental en el estudio de los fenómenos interfaciales.

Finalmente, conviene plantear aquí algunas aclaraciones generales. Primeramente, ésta tesis está conformada en su mayor parte por el trabajo personal del autor, como se observa en las publicaciones a que ha dado lugar y que aparecen en las Referencias Especiales de la página 205. Sin embargo, se han agregado también contribuciones hechas en colaboración con personal de su grupo y con el Profesor Encargado, don Sergio Droguett, en vista que se refieren a trabajos del autor sobre el tema que aquí nos interesa. Así fué posible reunir en diez artículos (dos de ellos aún en poder de la Editorial) y 10 presentaciones a Congresos, los diferentes aspectos de éste extenso trabajo.

Una dificultad formal es necesario agregar: En la redacción de varios sectores del texto y en vista de que se estaba modificando una técnica o bien criticando y reformulando alguna teoría, no fué fácil separar con precisión los antecedentes históricos de la creación que se intentaba. Las separaciones en secciones de los capítulos pretendieron ese objetivo, pero muchas veces la formulación de Antecedentes no fué tan sólo recopilación, sino que configuran puntos de vista del autor acerca de determinadas materias de tal modo que la forma de presentación de ellas es ya original por ser parte intrínseca de modificaciones hechas con posterioridad.

CAPITULO 1

TEORIA PARTICULAR PARA LA ENERGIA LIBRE INTERFACIAL

1. Introducción

1.1. El fenómeno de la adsorción.

Si una molécula de gas choca con una superficie puede suceder que se refleje elásticamente de manera que el ángulo de incidencia resulte igual al de reflexión, o bien, lo que es más probable, que se quede en la superficie por un cierto lapso de tiempo τ (segs). Esto origina una mayor concentración de moléculas cerca de la superficie que en el resto de la fase gas y el fenómeno que así resulta se denomina adsorción. La existencia de τ puede asociarse físicamente al calor de adsorción Q que es una medida de la interacción entre la molécula de gas y la superficie del sólido. Frenkel (1) ya en 1924 postuló la relación:

$$\tau = \tau_0 \exp (Q/RT) \quad (1-1)$$

donde T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases y τ_0 el tiempo de la oscilación perpendicular a la superficie de la molécula de gas en el estado adsorbido. Clásicamente el calor de adsorción era considerado como una forma de diferenciar la adsorción física de la química. Por ejemplo, se decía, la adsorción es física cuando el calor de adsorción es menor que 20 (Kcal/mol) y química si es en cambio mayor. La ecuación (1-1) indicaría entonces a la adsorción

física relacionada con valores pequeños del tiempo Υ en tanto que la adsorción química significaría valores de Υ altos. En lo que sigue de esta tesis, y a pesar de la opinión del autor de que no tendrían un sentido muy preciso las definiciones clásicas de fisisorción y quimisorción, aceptaremos con Boer (1) para la primera el caso en que la molécula conserva su individualidad y hablaremos en cambio de adsorción química si la molécula pierde, recibe o intercambia electrones durante el proceso de adsorción.

El número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie σ (cm^{-2}), dependerá del número de las que chocan con ésta en la unidad de tiempo n ($\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$), y del tiempo Υ (segs) que permanecerán allí. La ecuación fundamental de la adsorción podrá escribirse entonces en la forma (1):

$$\sigma = n \Upsilon \quad (1-2)$$

Por supuesto, todo lo anterior vale en general y para cualquier interfase. El valor de σ resulta razonable ya que, a pesar de que Υ puede ser muy pequeño, n por otra parte es muy grande. En general n depende de la velocidad y presión de las moléculas de gas y Υ de la energía de adsorción.

1.2. La energía libre interfacial.

Bajo el punto de vista de las interacciones intermoleculares una molécula cualquiera del seno de una de las fases puede considerarse en equilibrio y, por lo tanto, solicitada por las moléculas adyacentes con fuerzas atractivas de igual magnitud desde todas direcciones. Una de la superficie, en cambio, tendrá una mayor cantidad de moléculas en la

dirección del seno del líquido que hacia el exterior si por ejemplo se encuentra éste en equilibrio con su propio vapor. El resultado se traduce en una resultante normal a la superficie y en la dirección de la fase. Una forma de analizar éste efecto es considerar que la atracción tiende a reducir el número de moléculas de la superficie en un sector que llamaremos "región superficial" que no necesariamente reside en la monocapa superficial, como se argumenta a veces, sino que alcanza hasta la segunda o tercera capa. Esta reducción lleva consigo un aumento de la distancia intermolecular lo que, al igual que en el caso de un resorte, solo es posible lograrlo efectuando un trabajo, el que deberá restituirse al sistema si deseáramos retornar las distancias a su condición normal. Esto explica porqué existe una energía libre superficial la que designaremos por γ_i para la fase i . Esta cantidad, que tiene unidades de energía por unidad de superficie (erg/cm^2) y que puede considerarse como la energía necesaria para llevar una molécula desde el seno del líquido hasta la superficie, tiene también unidades de fuerza por unidad de longitud (dina/cm), razón por la cuál suele dársele en el caso de los líquidos, el nombre adicional de tensión superficial. (2)

Consideremos ahora el caso de un interfase que se forma cuando ponemos en contacto dos fases cualquiera. Siguiendo la argumentación dada hasta ahora, podemos definir una "región interfacial" en forma enteramente análoga a la región superficial, como aquella zona en que las moléculas no poseen las distancias intermoleculares normales que tienen en el seno de las fases debido a la existencia de una situación de desequilibrio. Designaremos por γ_{ij} (erg/cm^2) la energía libre interfacial existente entre la fase i en contacto con la fase j .

Algunas recientes teorías para la energía libre interfacial han pretendido explicar algunos aspectos del fenómeno de la adsorción conjuntamente con otros problemas de interés para el fisicoquímico de superficie. Los dos primeros capítulos de ésta tesis abordarán ese enfoque termodinámico mostrando contribuciones que el autor ha logrado en el plano de la teoría. Los resultados y análisis obtenidos se proyectarán más adelante en la explicación del sistema experimental silica agua como un posible camino de estudio entre otros que se considerarán. Así teoría y experimento se irán superponiendo y complementando en ésta tesis para intentar contribuir a la comprensión de los fenómenos superficiales en general a través del sistema particular agua adsorbida sobre silica.

2. Antecedentes

Teoría de Fowkes para la energía libre interfacial

La posibilidad de calcular en forma teórica la energía libre interfacial a partir del conocimiento de las energías libres de las fases individuales ha sido un gran anhelo de los investigadores de superficie, ya que tal posibilidad traería consigo la solución de una serie de problemas clásicos como predicción de ángulos de contacto, calores de adsorción y de inmersión, cálculo de constantes atractivas, etc. Una teoría de éste tipo permite, como lo muestra el mismo Fowkes (2), relacionar los parámetros experimentales que se obtienen en estudios hechos sobre sistemas gas - sólido con los determinados sobre los de líquido - sólido lo que es de gran importancia experimental.

J.W.S. Rayleigh ya en 1883 (3) fué el primero que abordó el problema, proponiendo que, si la fuerza

ejercida por una molécula es una función universal de la distancia desde la molécula, entonces:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i \gamma_j)^{0.5} \quad (1-3)$$

Rayleigh encontró, con los escasos resultados experimentales de esa época, que la ecuación (1-3) no los interpretaba, de dónde concluyó que era incorrecta.

En 1953 y 1954 una teoría fué desarrollada por Girifalco y Good (4,5), los que propusieron una expresión similar a la ecuación (1-3) pero incluyendo un parámetro ϕ ajustable el cuál es una propiedad del sistema. La ecuación tiene la forma:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\phi(\gamma_i \gamma_j)^{0.5} \quad (1-4)$$

Posteriormente en una serie de trabajos F.M. Fowkes desarrolló una teoría unificada para tratar las interacciones físicas en la interfase (2,6,7,8) que ha logrado un relativo éxito en sus predicciones y ha sido adoptada por una gran cantidad de investigadores en el tratamiento de sus resultados. (9,10,11). Ya que en éste capítulo se mostrarán algunas contribuciones del autor de ésta tesis para resolver algunas cuestiones de esa teoría, desarrollaremos con algún detalle las hipótesis en que se basa.

Primeramente, consideremos la idea del origen de la energía libre superficial concebida como una consecuencia de las fuerzas intermoleculares existentes en cada fase. Estas fuerzas, que por cierto dependen de la naturaleza específica del material que se considera, son de diverso tipo. Las fuerzas de dispersión de London, por ejemplo, existen en

todas las sustancias y son siempre atractivas. La primera hipótesis planteada por Fowkes se basa en la idea de concebir como separables y aditivas a dichas contribuciones de dispersión de la energía libre interfacial γ_i^d del resto de las contribuciones que puedan existir. Esto sería así, como lo indica el mismo Fowkes (2) porque: "las fuerzas de dispersión no son apreciablemente influenciadas por otras fuerzas intermoleculares, de modo que puede suponerse que las fuerzas de dispersión y otras fuerzas intermoleculares son generalmente aditivas". Así es entonces posible escribir la primera hipótesis de la teoría de Fowkes por medio de la ecuación:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^K \quad (1-5)$$

donde γ_i^K es toda contribución a la energía libre superficial que no sea de dispersión. Por ejemplo en el agua dicha contribución sería polar, γ_i^P , en el mercurio metálica, γ_i^m , y γ_i^π en el benceno y en sistemas con electrones π .

La segunda hipótesis tiene relación con la idea general de una ecuación para la energía libre interfacial. Racionalicemos en términos cualitativos la forma de una ecuación del tipo de las (1-3) y (1-4) recién vistas. Cuando la interfase aumenta por unidad de área, las moléculas de la fase i deben moverse desde el interior de la fase exactamente como cuando la segunda fase es el vapor de i más bien que la fase j . Por eso aparece el término γ_i . Un argumento igual justifica el término γ_j . Pero las moléculas de la fase i , cuando se mueven hacia la interfase, son atraídas por las moléculas de j , y ésta atracción es mayor que la del vapor ya que también es mayor la densidad de partículas. Es evidente entonces que el término de estabilización resulte negativo. El promedio geométrico $(\gamma_i \gamma_j)^{0.5}$, es postulado por analogía

con la hipótesis de Berthelot (12) para la constante atractiva de la ecuación de Van der Waals.

$$a_{12} = (a_{11} a_{22})^{0.5} \quad (1-5)$$

donde a_{11} y a_{22} son las constantes atractivas para las moléculas de las especies (1) y (2) respectivamente y a_{12} para las interacciones de moléculas de especies (1) y (2).

La segunda hipótesis de la teoría de Fowkes, llamada por Bikerman (13) "hipótesis de segregación", permite considerar en el cálculo de la energía libre interfacial entre dos fases donde solo una posea componente diferente al de dispersión en γ_i , que el término de estabilización en la ecuación (1-3) incluya solo los componentes de dispersión de ambas fases. Es posible entonces escribir que:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_{id} \gamma_{jd})^{0.5} \quad (1-7)$$

En el caso en que ambas fases sean líquidas, las energías libres pueden ser también concebidas como tensiones superficiales. Allí la ecuación (1-7) puede visualizarse fácilmente como la suma de dos tensiones de la forma $\gamma_i - (\gamma_{id} \gamma_{jd})^{0.5}$ donde cada una de ellas ha resultado de la tensión de la fase menos la atracción ejercida por la otra fase, ésta última igual al promedio geométrico explicado.

La hipótesis de segregación ha sido criticada por Bikerman (13) y, según Zettlemoyer (14), en general el esquema de Fowkes debe ser una "sobresimplificación la cual prueba su utilidad probablemente debido a la cancelación de efectos no tomados en cuenta". Una corrección ha sido propuesta en literatura por el mismo Fowkes (2) para el caso en que ambas fases

posean componentes diferentes al de dispersión, la que ha sido expresada matemáticamente en trabajos de diferentes autores (9,10,15). Allí la ecuación (1-7) toma la forma:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} - \Gamma(\gamma_i^K, \gamma_j^K) \quad (1-8)$$

dónde Γ representaría la contribución de estabilización, diferente a la de dispersión, que no había sido tomada en cuenta.

En lo que continúa de ésta tesis, llamaremos "Teoría Particular" de Fowkes a la ecuación (1-7), en tanto que la ecuación (1-8) será la expresión de la "Teoría General".

3. Contribuciones a la Teoría Particular

3.1. Ecuación de Lavelle y Zettlemoyer

La teoría particular de Fowkes ha demostrado ser útil en una gran cantidad de sistemas, en especial para calcular la contribución de dispersión γ^d de la energía libre interfacial. Sin embargo, en otros donde incluso debería aplicarse la hipótesis de segregación ha fracasado claramente. Es el caso por ejemplo de los compuestos fluorocarbonados (2) donde solo existen fuerzas de dispersión y el caso más interesante aún de los sistemas con electrones π . Aquí la teoría de Fowkes predice por ejemplo, que no habría interacción entre mercurio y los electrones π de compuestos aromáticos, aún cuando medidas del potencial de contacto y del calor de adsorción sugieren un efecto considerable (2). Esta situación fué resuelta por Lavelle y Zettlemoyer (14) aplicando la teoría de Fowkes, pero utilizando el medio aritmético para el término de

estabilización en lugar del medio geométrico. Esto último, por ser un postulado por analogía solo puede justificarse según sus resultados. La aplicación con éxito de otro tipo de promedio como el aritmético para sistemas en que es válida la hipótesis de segregación deja abierta una duda que, según el autor de ésta tesis no parece que pueda resolverse desde la teoría.

La ecuación propuesta ahora tendrá la forma:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - (\gamma_i^d + \gamma_j^d) \quad (1-9)$$

Zettlemoyer muestra que la ecuación (1-9) tiene en la teoría la misma consistencia interna que la ecuación (1-7) de Fowkes. El autor de ésta tesis, por otra parte, ha generalizado la idea de Zettlemoyer para otros tipos de promedios demostrando, al menos para el sistema mercurio agua, que la consistencia interna es condición necesaria pero no suficiente en una teoría de éste tipo, proponiendo además, una ecuación general que pudiera ser aplicada según formas alternativas para diferentes sistemas experimentales. A continuación transcribiremos esa contribución (16).

3.2. Generalización de la teoría particular

Fowkes (2) determinó desde su ecuación y con datos experimentales para energías libres interfaciales de hidrocarburos, que $\gamma_{HG}^d = 200$ (erg/cm²) y $\gamma_{H_2O}^d = 21,8$ (erg/cm²). Introduciendo esos valores en la ecuación (1-7) obtuvo para la interfase mercurio agua $\gamma_{HG/H_2O} = 424,8$ (erg/cm²) en excelente acuerdo con el valor experimental de 426 (erg/cm²). Usando el medio aritmético, y por lo tanto la ecuación (1-9), Lavelle y Zettlemoyer (14) determinaron con

los mismos datos experimentales de Fowkes un valor igual para la energía libre superficial del agua, $\gamma^d_{\text{H}_2\text{O}} = 22$ (erg/cm²) pero uno muy diferente para el mercurio, $\gamma^d_{\text{HG}} = 108$ (erg/cm²). Sin embargo, la energía libre interfacial $\gamma_{\text{HG/H}_2\text{O}} = 416$ (erg/cm²), resultó otra vez de acuerdo con el valor experimental. Este resultado, en opinión de Zettlemoyer (14), indicaría que la ecuación (1-9) tiene la misma consistencia interna que la ecuación de Fowkes.

El autor de ésta tesis propuso posteriormente (16) una ecuación más general cuya expresión tiene la forma:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2A \quad (1-10)$$

donde A representa diversos tipos de promedios conocidos tales como el geométrico de Fowkes (GM), el aritmético de Lavelle y Zettlemoyer (AM), el cuadrático (QM), el anarmónico (ANM) y el armónico (ARM) definidos para nuestros propósitos por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \text{GM} &= (\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} \\ \text{AM} &= \frac{(\gamma_i^d + \gamma_j^d)}{2} \\ \text{QM} &= \left[\frac{(\gamma_i^d)^2 + (\gamma_j^d)^2}{2} \right]^{0.5} \\ \text{ANM} &= \frac{(\gamma_i^d)^2 + (\gamma_j^d)^2}{(\gamma_i^d + \gamma_j^d)} \\ \text{ARM} &= \frac{2 \gamma_i^d \gamma_j^d}{(\gamma_i^d + \gamma_j^d)} \end{aligned} \quad (1-11)$$



Cuando la ecuación (1-10) es aplicada respectivamente a las interfases hidrocarburo - mercurio e hidrocarburo-agua usando los datos experimentales de Fowkes (2), se obtienen con los diferentes promedios de (1-11), las Tablas (1-1) y (1-2).

Veamos ahora la forma en que éstas Tablas fueron determinadas. Todos los hidrocarburos poseen sólo fuerzas intermoleculares de dispersión, de manera que en todos los casos $\gamma_j = \gamma_{HC} = \gamma_{HC}^d$. Si conocemos la energía libre interfacial entre por ejemplo el mercurio, cuya energía libre superficial conocemos ($\gamma_i = \gamma_{HG}$), y un hidrocarburo, $\gamma_{ij} = \gamma_{HG/HC}$, podemos resolver la ecuación (1-10) para $\gamma_i^d = \gamma_{HG}^d$ con cada uno de los hidrocarburos. Esto ha sido hecho para cada promedio. En la última línea de la Tabla (1-1) aparecen las energías libres medias de dispersión del mercurio en cada caso. En forma enteramente análoga han sido obtenidas en la Tabla (1-2) las energías libres interfaciales de dispersión para el agua según los diferentes promedios.

Dos aspectos en relación a éstas tablas cabe aquí destacar. Primero, como se observa en la Tabla (1-1), los valores de γ_{HG}^d resultan diferentes según los diferentes promedios, e incluso no siempre tienen sentido físico los resultados, como en el caso del medio armónico. Segundo, y en relación a la Tabla (1-2), todos los valores de $\gamma_{H_2O}^d$ obtenidos con los diferentes promedios e hidrocarburos resultan ser aproximadamente iguales, como ya lo había notado Lavelle y Zettlemyer con los promedios aritmético y geométrico (14)

Si ahora, con los valores de las energías libres superficiales de dispersión para el mercurio y el agua que aparecen en las Tablas (1-1) y (1-2) y las energías libres

T A B L A (1-1)
 Determinación de γ_1^d para mercurio según diferentes promedios
 (Ergs/cm² a 20°C)

HIDROCARBURO	γ_2	γ_{12}	γ_1^d				
			GM	AM	QM	ANM	ARM
N-HEXANO	18.4	378	210	106	86	73	-45
N-OCTANO	21.8	375	196	109	90	78	-65
N-NONANO	22.8	372	199	112	93	80	-70
BENCENO	28.85	363	195	121	102	90	-125
TOLUENO	28.5	359	207	125	105	92	-111
O-XILENO	30.1	359	200	125	105	93	-135
m-XILENO	28.9	357	210	127	106	93	-112
p-XILENO	28.4	361	202	123	103	90	-114
n-PROPILBENCENO	29.0	363	194	121	102	90	-128
n-BUTILBENCENO	29.2	363	193	121	102	90	-131
PROMEDIO			200.6	119.0	99.4	86.9	-103.6

$\gamma_1^d = 484 \text{ ergs/cm}^2 \text{ a } 20^\circ\text{C} \text{ (3)}$

T A B L A (1-2)

Determinación de γ_1^d para agua según diferentes promedios
(Ergs/cm² a 20°C)

HIDROCARBURO	γ_2	γ_{12}	γ_1^d				
			GM	AM	QM	ANM	ARM
N-HEXANO	18.4	51.1	21.8	21.7	21.6	21.5	22.0
N-HEPTANO	20.4	50.2	22.7	22.6	22.6	22.5	22.7
N-OCTANO	21.8	50.8	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
N-DECANO	23.9	51.2	21.7	21.6	21.5	21.5	21.7
N-TETRADECANO	25.6	52.2	20.8	20.6	20.3	19.9	21.0
CICLOHEXANO	25.5	50.2	22.7	22.6	22.5	22.4	22.8
DECALIN	29.9	51.4	22.0	21.4	20.5	18.9	22.5
WHITE OIL (25°)	28.9	51.3	22.0	21.5	20.8	19.8	22.3
PROMEDIO			22.0	21.8	21.5	21.1	22.1

$$\gamma_1 = 72.8 \text{ ergs/cm}^2 \text{ a } 20^\circ\text{C (3)}$$

superficiales conocidas utilizamos nuevamente la ecuación (1-10), obtenemos las energías libres interfaciales entre el mercurio y el agua según los diferentes promedios. Los resultados aparecen en la Tabla (1-3).

TABLA (1-3)

Energías libres interfaciales para mercurio/agua (erg/cm²) a 20°C calculadas con la ecuación (1-10) usando diferentes promedios.

$\gamma_{\text{HG/H}_2\text{O}}$				
GM	AM	QM	ANM	ARM
424	416	413	409	444

Resulta notable observar como, y a pesar de las marcadas diferencias para γ_{HG}^d , se obtienen siempre valores $\gamma_{\text{HG/H}_2\text{O}}$ prácticamente iguales al valor experimental de 426 (erg/cm²). Esto muestra que la ecuación (1-10) posee consistencia interna con cualquiera de los promedios escogidos, de tal manera que dicha consistencia no puede ser un criterio para probar la teoría, como lo pretendían Lavelle y Zettlemoyer. Con ésto queda en suspenso la pregunta acerca de cuál es el valor correcto para γ^d . Sin embargo, la ecuación (1-10) deja la posibilidad de operar en la búsqueda del tipo de promedio adecuado a cada sistema experimental o, según frase del autor: "ésto nos lleva a creer que un estudio más

completo que incluya diferentes sistemas experimentales y el uso de la ecuación (1-10) puede darnos una mejor comprensión del fenómeno de las interacciones físicas en la interfase" (16). Por ejemplo, si se trata de sistemas con electrones π habrá que utilizar el medio aritmético, tal como lo demostrara Zettlemyer (14). La teoría queda hasta aquí en suspenso para sistemas en que sería válida la hipótesis de segregación, y los criterios generales que puedan deducirse a partir de la ecuación (1-10) necesitan mayor trabajo experimental futuro. En todo caso no conviene olvidar que una vez elegido un tipo de promedio para operar, es necesario ser consecuentes continuando todos los cálculos con él hasta el final de la operatoria que se siga.

En la sección siguiente de éste capítulo veremos otro ejemplo donde aplicaremos la teoría particular antes de mostrar en el capítulo siguiente una formulación general y la aplicación de éstas ideas al fenómeno de la adsorción.

3.3. Correlación de Thelen

E. Thelen (17) aplicó la teoría particular de Fowkes con el medio geométrico para obtener una correlación empírica de la energía libre de dispersión de metales similar a la relación lineal encontrada por J.H. Hildebrand y otros (18) entre la energía libre superficial γ^s y la densidad de energía cohesiva para materiales orgánicos.

La conocida ecuación de Young (19) para el ángulo de contacto θ de un líquido sobre un sólido, tiene la forma:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta \quad (1-12)$$

donde γ_{SL} es la energía libre entre las interfases sólido y líquido, γ_L la del líquido y γ_S la que corresponde al sólido. Utilizando además la ecuación (1-10) de la teoría particular para la interfase sólido líquido, y si suponemos con Thelen que el coeficiente de esparcimiento Π_e es igual a cero, que será el caso de los sistemas que se considerarán aquí, se cumplirá que:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2A \quad (1-13)$$

Introduciendo la ecuación (1-13) en (1-12) tendremos entonces que:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2A \quad (1-14)$$

ecuación que usó Thelen para la interacción de metales limpios con agua y con A igual al promedio geométrico. La Tabla (1-4) muestra para los metales con los que experimentó Thelen, los valores de la componente de dispersión de la energía libre superficial según los diferentes promedios. Para agua a 20 (°C) se tomó siempre $\gamma_L = 72,8$ (erg/cm²) y $\gamma_L^d = 21,8$ (erg/cm²). La figura (1-1) muestra las correlaciones obtenidas, desde donde se observa que siempre, cualquiera sea el promedio que se tome, tendremos una línea recta si se grafica con Thelen (17) y por analogía con J.H. Hildebrand (18), $\gamma_S^d / v^{1/3}$ versus $\Delta Ev/V$ si V es el volumen atómico en (cm³) y ΔEv es la energía de vaporización en (Kcal). Esto indica que todos los promedios sirven si se desea tener una útil correlación empírica. El promedio geométrico dá como resultado una recta más cercana al origen que en el caso de las obtenidas con los otros promedios. Estas últimas, curiosamente, interceptan el eje de ordenadas aproximadamente en el mismo punto.

Las correlaciones empíricas según los diferentes promedios, corresponden a la ecuación general:

$$\left(\gamma_s^d / V^{1/3} \right) = M \frac{\Delta_{Ev}}{V} + N \quad (1-15)$$

siendo los valores de M y N aquellos que aparecen en la Tabla (1-4)

TABLA (1-4)
Recta Thelen según diferentes promedios

Metal	V(cm ³)	Δ_{Ev}/V	$\gamma_s^d / V^{1/3}$			
			GM	AM	ANM	QM
Ag	10,3	6544	39,04	29,53	23,87	26,11
Au	10,2	8706	56,08	37,43	28,56	32,04
Pd	8,9	10416	62,67	40,84	30,85	34,76
Pt	9,1	15044	90,79	51,13	36,59	42,27
	M		0,0059	0,0025	0,0014	0,0018
	N		1,7	14,7	15,2	15,1

4. Algunas críticas acerca de la teoría de Fowkes.

La teoría de Fowkes ha sido criticada en la literatura desde dos puntos de vista. El primero, debido a Bikerman (13), plantea que la hipótesis de segregación pareciera estar en desacuerdo con la teoría electromagnética. El desarrollo del capítulo 2 pretende una posible solución a ésta situación. El segundo punto de vista considera que la teoría, por no tomar en cuenta cambios entrópicos superficiales, debería aplicarse más bien a la energía superficial que a la energía libre (19, 20). Con respecto a éste segundo punto, aunque una solución definitiva de él deberá esperar un mayor desarrollo de la termodinámica interfacial, ha tenido hasta la fecha dos tipos de respuesta. La primera supone que los éxitos en la predicción de resultados son debidos a efectos compensatorios (14, 21), mientras que otros autores se inclinan a dudar que ecuaciones tales como la (1-10) tengan como consecuencia necesaria una entropía interfacial nula (7). Es evidente, sin embargo, que un mayor trabajo futuro en el plano teórico deberá intentar una respuesta más completa a éstas cuestiones.

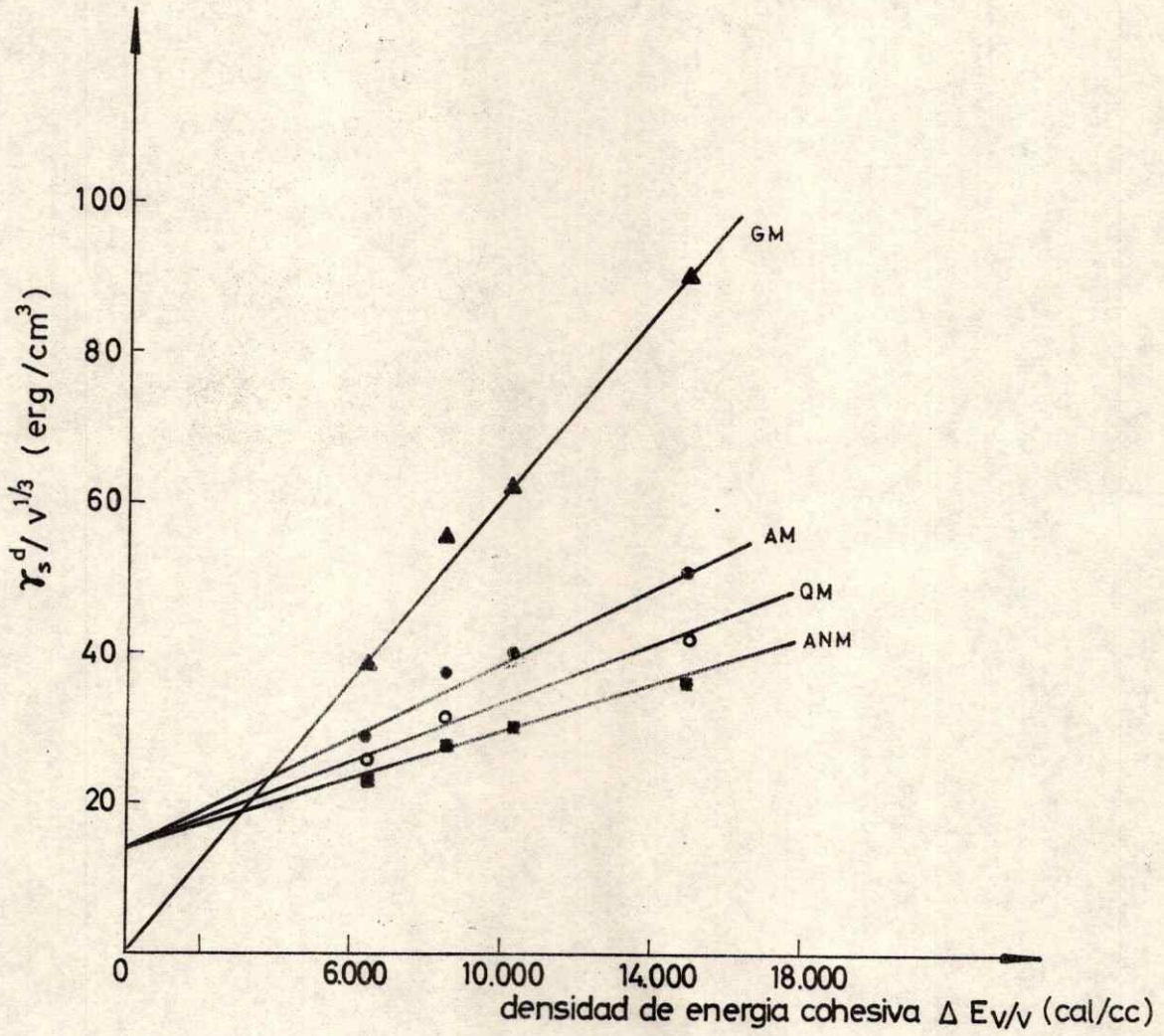


Fig. (1-1) CORRELACION DE THELEN SEGUN DIFERENTES PROMEDIOS

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 1.

1. de Boer, J.H., "The Dynamical Character of Adsorption", 2^oed., Oxford University Press, London, 1968.
2. Fowkes, F.M., Ind. Eng. Chem. 56, 40 (1964).
3. Rayleigh, J.W.S., Phil. Mag [5] 16, 309 (1883); Scient. Papers 2, 230 (1900).
4. Girifalco, L.A., Ph.D. thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, 1954.
5. Girifalco, L.A., y Good, R.J., J. Phys. Chem., 61, 904 (1957).
6. Fowkes, F.M., J. Phys. Chem. 66, 382 (1962); 67, 2538 (1963).
7. Fowkes, F.M., "Chemistry and Physics of Interfaces". Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. 1965.
8. Fowkes, F.M., en "Advances in Chemistry Series", N^o43, p. 99. Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1964.
9. Good, W.R., J. Colloid Interface Sci. 44, 63 (1973).
10. Owens, D.K., y Wendt, R.C., J. Applied Polymer Sci. 13, 1741 (1969).
11. Dann, J.R., J. Colloid Interface Sci. 32, 321 (1970).
12. Berthelot, D., Compt. rend., 126, 1703, 1857 (1898).
13. Bikerman, J.J., J. Adhesion 3, 19 (1971).
14. Zettlemyer, A.C., J. Colloid Interface Sci, 28, 343 (1968).
15. Kaelble, D.H., J. Adhes. 2, 66 (1970).
16. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 45, 209 (1973).
17. Thelen, E., J. Phys. Chem. 71, 1946 (1967)
18. Hildebrand, J.H., y Scott, R.L., "The solubility of Non - electrolytes", 3rd. ed. Reinhold, New York, 1950.

19. Adamson, A.W., J. Phys. Chem. 72, 2284 (1968)
20. Padday, J.F. y Uffindell, N.D., J. Phys. Chem. 72, 1407 (1968).
21. Good, R.J., en "Advanced in Chemistry Series", N°43, p. 74. Amer. Chem. Soc., Washington, D.C, 1964.

CAPITULO 2

TEORIA GENERAL PARA LA ENERGIA LIBRE INTERFACIAL

1. Introducción

En el capítulo anterior hemos desarrollado una parte de los análisis y contribuciones del autor sobre lo que hemos llamado la Teoría Particular de Fowkes. El interés de extender las ideas fundamentales de esa teoría a sistemas que incluyan interacciones diferentes a las de dispersión, nos ha llevado a considerar la teoría general representada por la ecuación (1-8), donde aparece el término \square que es la contribución no tomada en cuenta en la teoría particular. La ecuación (1-8), sin embargo, aunque en general la consideremos correcta, no aparece como una consecuencia lógica de una teoría general sino, como una especie de corrección empírica que resuelve problemas. Esta crítica no es solo una cuestión de forma o elegancia, ya que probaremos que la sistematización y ordenamiento de la teoría permite resolver incógnitas ignoradas, lo que no puede hacerse con la aplicación directa de la ecuación (1-8). En particular nos referiremos a la posibilidad de separar contribuciones diferentes de parámetros termodinámicos, tales como el calor de adsorción y el de inmersión.

Esta generalización de la teoría particular ha sido formulada por el autor de ésta tesis (1), y es el resultado del análisis de las consecuencias de una interpretación de R.J. Good, sobre la teoría de Fowkes reflejada en una frase de la cita (2) : "Fowkes ha propuesto que una expresión de la

forma de la ecuación (1-4) con $\theta = 1$ sea aplicada a cada componente de la tensión superficial". Esta interpretación de Good no ha sido explicitada en forma matemática en literatura. El autor de ésta tesis mostrará que es posible incluir como casos particulares de ésta idea general las ecuaciones (1-7) y (1-8) y que podrá ser útil, entre otras aplicaciones, en el cálculo de los calores de adsorción e inmersión separados en sus diferentes componentes. Esto es lo que veremos a continuación.

2. La Teoría General

Si llamamos γ_{ij}^d y γ_{ij}^p las componentes de dispersión y polar de la energía libre interfacial, podremos escribir la ecuación (2-1) en forma similar a la (1-5) del capítulo anterior. Incluiremos en el término "polar" (p) toda contribución diferente a la de dispersión como por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, etc. En éste sentido adoptaremos aquí la terminología usada por diferentes autores (3,4) aunque, por supuesto, éste término es el que llamaríamos K en el capítulo 1. Luego:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^d + \gamma_{ij}^p \quad (2-1)$$

Cada uno de éstos componentes debería expresarse entonces según ésta interpretación, en una forma similar a la ecuación (1-7), o sea:

$$\gamma_{ij}^d = \gamma_i^d + \gamma_j^d - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} \quad (2-2)$$

$$\gamma_{ij}^p = \gamma_i^p + \gamma_j^p - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{0.5} \quad (2-3)$$

Desde las ecuaciones (2-1), (2-2) y (2-3) se tiene que:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i^d + \gamma_i^p + \gamma_j^d + \gamma_j^p - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{0.5} \quad (2-4)$$

y con la ecuación (1-5) podremos escribir:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{0.5} \quad (2-5)$$

que es la misma ecuación (1-8) si $\Gamma = 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{0.5}$. Esta expresión para Γ ya ha sido intentada en la literatura (4,5,6) para algunos sistemas con relativo éxito. Se observa que la ecuación (2-4) se reduce a la ecuación (1-7) para el caso en que, por ejemplo, $\gamma_i^p = 0$ y, por lo tanto, $\gamma_i = \gamma_i^d$. Es interesante anotar que para que ésto suceda, Γ debe anularse cuando lo haga γ_i^p , lo que no ocurriría si se intenta otra forma de promedio como las propuestas en la literatura por Zettlemoyer (3) y por el autor de ésta tesis (7), tal como lo hemos mostrado en el capítulo 1. Por otra parte, puede observarse que la hipótesis de segregación no es una necesidad de la ecuación (2-4) por lo que las objeciones de Bikerman (8) a ésta hipótesis no son aplicables a ésta ecuación sino a la (1-7). Vemos entonces que la crítica se reduce entonces a la forma que pudiera tener la función Γ .

3. Cálculo del calor de adsorción y de inmersión

Fowkes ha mostrado (9) que el calor integral de adsorción ΔH_{ads}^0 de un vapor L y un adsorbente S en la presión de saturación ($P/P_0 = 1.0$) puede derivarse desde la ecuación (1-7) y la expresión (2-6) dada por Harkins (10) para la presión de esparcimiento de equilibrio Π_e del film adsorbido.

Esta relación será demostrada en el capítulo 3.

$$\pi_e = \gamma_S - (\gamma_L + \gamma_{SL}) \quad (2-6)$$

Si ΔF_{ads}° es la energía libre de adsorción por unidad de área de adsorbente en $P/P_0 = 1.0$, entonces entre las ecuaciones (1-7) y (2-6) se tiene que:

$$\Delta F_{ads}^\circ = -\pi_e = 2\gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0.5} \quad (2-7)$$

donde los subíndices L y S designan las fases líquida y sólida respectivamente. Por lo tanto, desde la termodinámica se puede escribir que:

$$\Delta H_{ads}^\circ = \Delta F_{ads}^\circ - T \frac{\partial \Delta F_{ads}^\circ}{\partial T} \quad (2-8)$$

por lo que:

$$\begin{aligned} \Delta H_{ads}^\circ = & 2\gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - \\ & - 2T \left(\frac{d\gamma_L}{dT} - \sqrt{\gamma_L^d} \frac{d\sqrt{\gamma_S^d}}{dT} - \sqrt{\gamma_S^d} \frac{d\sqrt{\gamma_L^d}}{dT} \right) \end{aligned} \quad (2-9)$$

En forma enteramente análoga es posible obtener una expresión para el calor de inmersión ΔH_i . En éste caso si ΔF_i es la energía libre de inmersión, tendremos que (9):

$$\Delta F_i = \gamma_{SL} - \gamma_S = \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0.5} \quad (2-10)$$

y

$$\Delta H_i = \Delta F_i - T \frac{\partial \Delta F_i}{\partial T} \quad (2-11)$$

por lo que:

$$\Delta H_i = \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - T \left(\frac{d\gamma_L}{dT} - 2 \sqrt{\gamma_L^d} \frac{d\sqrt{\gamma_S^d}}{dT} - 2 \sqrt{\gamma_S^d} \frac{d\sqrt{\gamma_L^d}}{dT} \right) \quad (2-12)$$

Las ecuaciones (2-9) y (2-12) son aplicables a sistemas donde existan solo interacciones de dispersión y se cumpla la hipótesis de segregación. Una interpretación incorrecta sería suponer válidas las ecuaciones (2-9) y (2-12) para obtener la componente de dispersión de los calores de inmersión y de adsorción en sistemas donde existan otro tipo de interacciones. Por ejemplo, en el sistema agua sobre sílica que será analizado más adelante, se obtendrían entonces para esos procesos exotérmicos calores positivos.

Si el término γ_{SL} , que en las ecuaciones (2-9) y (2-12) fué calculado con la ecuación (1-7), es ahora reemplazado por las expresiones que resultan en las ecuaciones (2-2) y (2-3), es posible obtener las componentes polar y de dispersión de los calores de inmersión y adsorción. Un desarrollo similar al anterior permite tener las expresiones siguientes:

$$\Delta H_{ads}^d = 2\gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - 2T \left[\frac{d\gamma_L^d}{dT} - \frac{d\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{dT} \right] \quad (2-13)$$

$$\Delta H_{ads}^p = 2\gamma_L^p - 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} - 2T \left[\frac{d\gamma_L^p}{dT} - \frac{d\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{dT} \right] \quad (2-14)$$

$$\Delta H_i^d = \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - T \left[\frac{d\gamma_L^d}{dT} - 2 \frac{d\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}}{dT} \right] \quad (2-15)$$

$$\Delta H_i^p = \gamma_L^p - 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} - T \left[\frac{d\gamma_L^p}{dT} - 2 \frac{d\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{dT} \right] \quad (2-16)$$

$$\Delta H_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^d + \Delta H_{ads}^p \quad (2-17)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^d + \Delta H_i^p \quad (2-18)$$

Es evidente que las ecuaciones (2-17) y (2-18) pueden deducirse con la ayuda de la expresión (1-8), pero en ese caso no es posible obtener la separación de los componentes.

4. Aplicaciones al sistema sílica agua

Un sistema frecuente de la literatura es el formado por agua y diferentes formas de sílica. Hay gran desacuerdo en los parámetros termodinámicos experimentales de adsorción para éste sistema, debido principalmente a la dificultad que hay en definir adecuadamente la historia de cada sólido. Con el objeto de analizar la aplicación de las expresiones anteriores a éste sistema, hemos tomado de la literatura para 25 (°C) de temperatura los datos necesarios que parezcan más representativos.

De la cita (9) tomamos $\gamma_S^d = 78$ para la sílica, $\gamma_L^d = 21,7$ y $\gamma_L^p = 50,28$ (erg/cm²) para el agua, y en la cita (11) el coeficiente de temperatura de la tensión

superficial del agua $\frac{d\gamma_L}{dT}$ igual a - 0,16075.

El cálculo del coeficiente de temperatura de los componentes de dispersión se ha calculado en la forma usual (9) considerando que γ^d varía con la cuarta potencia de la densidad del material considerado. Esta forma empírica de hacer el cálculo se basa en la conocida dependencia de la tensión superficial de los hidrocarburos, los que poseen sólo componente de dispersión, con la cuarta potencia de la densidad. Generalizando esa idea puede entonces escribirse que:

$$\frac{\gamma_1^d}{\gamma_2^d} = \left(\frac{d_1^d}{d_2^d} \right)^4 \quad (2-19)$$

En el caso de los sólidos, sin embargo, se ha tomado empíricamente una dependencia con $d^{8/3}$ (9), de manera que:

$$\frac{\gamma_{S1}^d}{\gamma_{S2}^d} = \left(\frac{d_1^d}{d_2^d} \right)^{8/3} \quad (2-20)$$

En la tabla (2-1) aparecen los valores de las componentes de dispersión y polar a diferentes temperaturas para el agua en el rango 20 - 40 (°C). Las densidades fueron tomadas de la cita (12) y los cálculos se hicieron con la ayuda de la ecuación (2-19) y a partir de $\gamma_L^d = 21,8$ calculado por Fowkes (9) para 20(°C). Los datos, que aparecen diagramados en la figura (2-1), permiten obtener para $\frac{d\gamma_L^d}{dT}$ el valor de - 0,02584.

TABLA (2-1)
Energías Libres Superficiales del Agua (erg/cm²)

T(°C)	d^4 (gr/cm ³) ⁴	γ^d	γ^p	γ
20	0,99294	21,80	50,95	72,75
22	0,99123	21,76	50,68	72,44
24	0,98932	21,72	50,41	72,13
26	0,98730	21,67	50,15	71,82
28	0,98512	21,63	49,87	71,50
30	0,98279	21,58	49,60	71,18
35	0,97645	21,44	48,94	70,38
40	0,96932	21,28	48,28	69,56

TABLA (2-2)
Energía Libre Superficial de dispersión
para el cuarzo (erg/cm²)

T(°C)	$d^{8/3}$ (gr/cm ³) ^{8/3}	γ^d
0	13,4615	78,20
50	13,3939	77,80
100	13,3265	77,41
150	13,2593	77,02
200	13,1790	76,56
250	13,0856	76,01
300	12,9927	75,47
350	12,9002	74,94

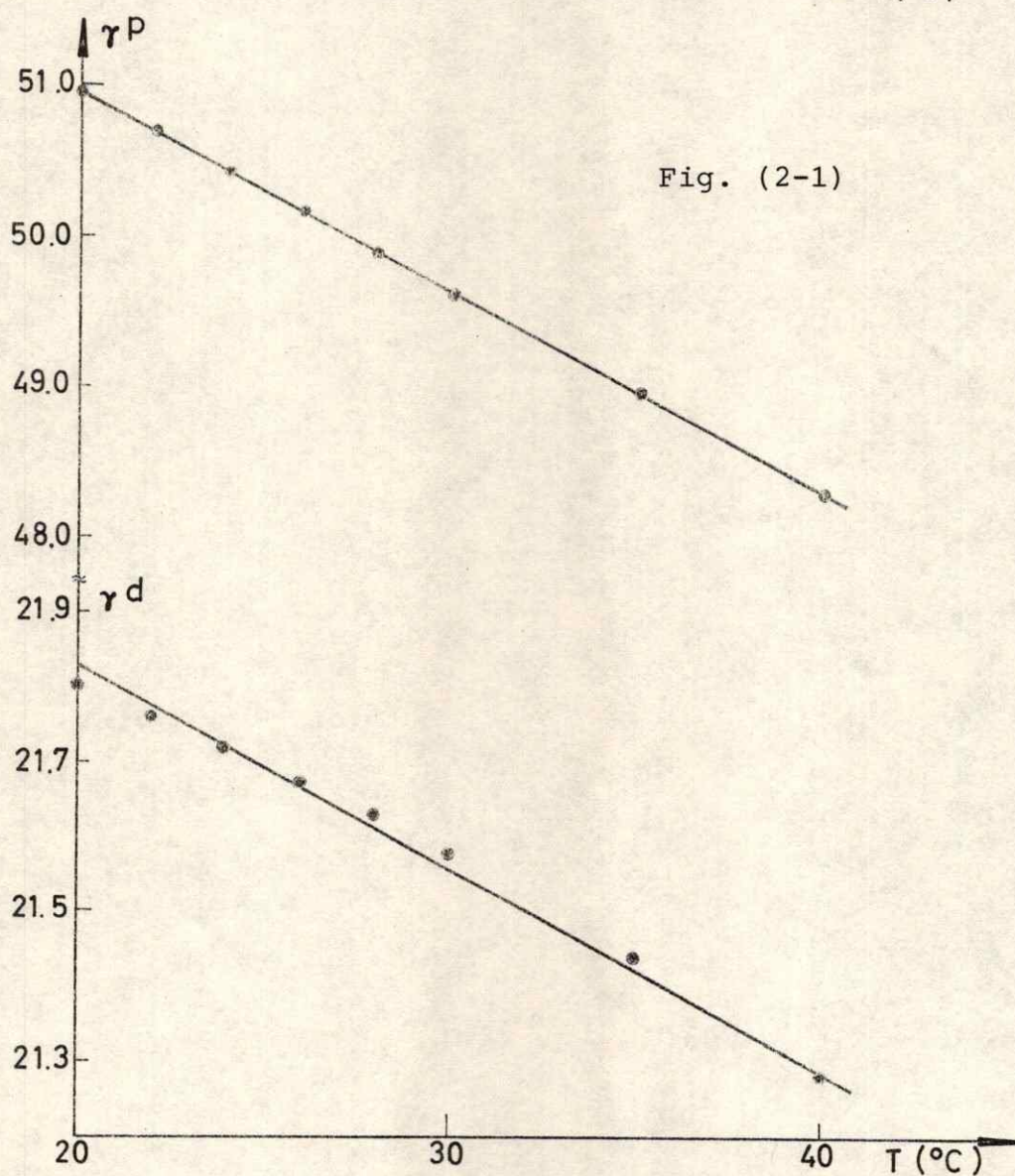
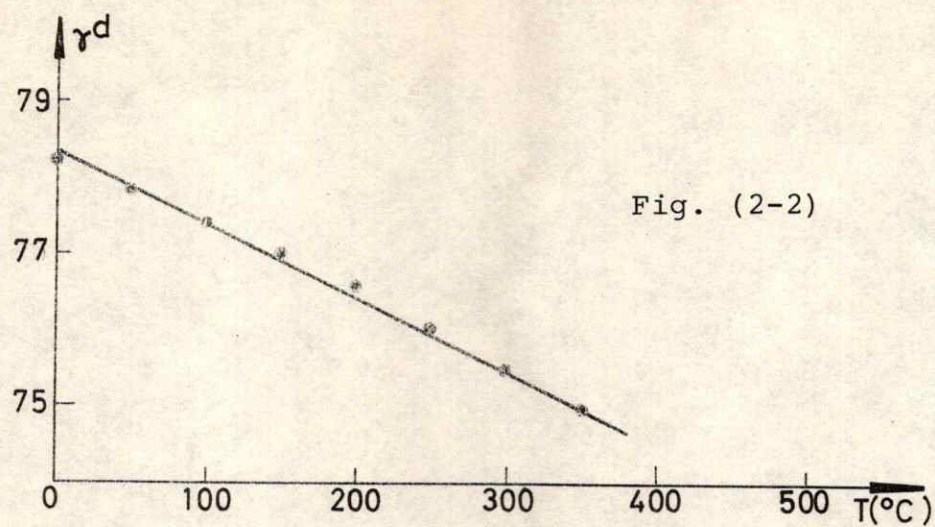


Fig. (2-1) ENERGIAS LIBRES SUPERFICIALES DEL AGUA

Fig. (2-2) ENERGIA LIBRE SUPERFICIAL DE DISPERSION DE CUARZO

El valor de $\frac{d\gamma_L^p}{dT}$, por otra parte, aunque puede determinarse en la misma forma, lo calculamos con la ayuda de la ecuación (1-5) ya que entonces:

$$\frac{d\gamma_L^p}{dT} = \frac{d\gamma_L}{dT} - \frac{d\gamma_L^d}{dT} = -0,1349 \quad (2-21)$$

En la Tabla (2-2) y figura (2-2) están para el cuarzo los datos de la energía libre superficial de dispersión utilizando ahora la ecuación (2-20) y el valor $\gamma_S^d = 78$ (erg/cm²) a 25(°C) (9), obteniéndose $\frac{d\gamma_S^d}{dT} = -0,009316$. Las densidades se obtuvieron de las "International Critical Tables" (12) y el intervalo que se consideró fué 0 - 350 (°C).

Como no fué posible tener el coeficiente de temperatura del componente polar de la energía libre superficial del sólido $\frac{d\gamma_S^p}{dT}$ para utilizarlo en las ecuaciones (2-13) a (2-18), se $\frac{d\gamma_S^p}{dT}$ tomó a éste igual al valor correspondiente del agua $\frac{d\gamma_L^p}{dT} = -0,1349$. Dos argumentos apoyan ésta elección: primero, el error que se comete es pequeño debido a la forma de las ecuaciones, y segundo parece razonable tomar ésta aproximación para una superficie sólida con una importante concentración de grupos silanoles. Este es, como se sabe, un tipo de supuesto razonable usado comúnmente en la práctica de Química de Superficie.

5. Energía libre superficial de la sílica

Finalmente, será necesario en los cálculos de los calores tener la componente polar de la energía libre

superficial de la sílica γ_S^p , cuyo valor no parece haber sido determinado hasta ahora. Esto permite calcular la tensión superficial de la sílica sólida, lo que constituye un mérito adicional de ésta teoría si consideramos que no es posible obtener ese valor desde el experimento. En general la tensión superficial de los sólidos no ha podido determinarse en forma directa salvo para aquellos metales sobre los cuáles es posible efectuar mediciones del estiramiento de alambres delgados a temperaturas altas. La forma de resolver la situación es generalmente a través de ciertas correlaciones empíricas como aquella de Hildebrand (13) citada en el capítulo anterior o bien tomando en cuenta como criterio que, en contra de lo que pudiera creerse, las diferencias de la tensión superficial de una substancia entre los estados sólido y fundido no es importante. En ésta sección estamos aprovechando la teoría de Fowkes, para determinar tensiones superficiales de sólidos de alta energía superficial como sílica lo que se ha llevado a cabo en algunos sólidos de baja energía como hidrocarburos y polímeros utilizando la teoría particular (5).

El cálculo de γ_S^p sílica puede hacerse a partir de la ecuación (2-5) aplicada a la interfase sílica - agua y del trabajo de adhesión W_A cuyo valor en la literatura (14) para agua sobre cuarzo es igual a $388 \text{ (erg/cm}^2\text{)}$. La definición de W_A es:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2-22)$$

y desde la ecuación (2-5) para la interfase sólido líquido se tiene que:

$$W_A = 2 (\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2 (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad (2-23)$$

En la ecuación (2-23) todos los términos son conocidos para nuestro sistema en estudio excepto γ_s^p que resulta así igual a 465 (erg/cm²). Esto permite obtener con la ecuación (1-5) el valor 543 (erg/cm²) para la energía libre superficial del cuarzo. Aunque no podemos comparar éste valor con datos experimentales, la magnitud es del orden esperado en ésta clase de óxidos. Por ejemplo la tensión superficial del vidrio fundido a 1000 (°C) es igual a 300 (erg/cm²) y del cuarzo fundido 260 (erg/cm²) a 1400 (°C). La tensión superficial de la sílica sólida, que deberá ser mayor que la de ésta fundida, debería entonces resultar del orden de la calculada por nosotros con la teoría general.

6. El calor de inmersión y de adsorción para el sistema sílica agua

En la columna MG (Medio Geométrico) de la Tabla (2-3) aparecen los valores del calor de inmersión y de adsorción con sus respectivos componentes de dispersión y polar calculados con los resultados obtenidos en las secciones anteriores y con las ecuaciones (2-13) a (2-18). A pesar de la dificultad en definir el sistema experimental con rigurosidad tanto de los parámetros elegidos en la literatura como de los datos experimentales con los que puedan compararse los resultados de la Tabla (2-3), existe un notable acuerdo entre el valor del calor de inmersión calculado con la ecuación (2-18) y 379 ± 6 (erg/cm²) para el agua y sílica (Hi-Sil) dado en literatura (15). Por otra parte, la componente de dispersión constituye aproximadamente un 17% del calor de inmersión total, lo que resulta muy razonable si se considera que ese orden de magnitud, por ejemplo, ha sido obtenido para sistemas similares por Lavelle y Zettlemyer (16).

En relación a ΔH°_{ads} el autor de ésta tesis obtuvo recientemente (17) 276 (erg/cm²) para la adsorción de agua sobre aerosil utilizando la técnica de Desorción con Temperatura Programada (T.P.D.), como se detallará en el capítulo 4. Ese valor está en excelente acuerdo con el calculado desde la ecuación (2-17).

TABLA (2-3)

Valores de los calores de adsorción y de inmersión (erg/cm²) para el sistema sílica - agua.

	ΔH_a	ΔH_a^d	ΔH_a^p	ΔH_i	ΔH_i^d	ΔH_i^p
MG	-299,2	-39,5	-259,7	-418,7	-68,9	-349,8
MA	-238,5	-32,1	-206,4	-358,0	-61,5	-296,5
EXP	-276 (Cita 17)			-379±6 (Cita 15)		

7. Parámetro θ de Girifalco y Good

La ecuación (2-5) toma en cuenta todas las interacciones existentes en la interfase, de modo que la energía libre interfacial γ_{ij} obtenida, debería ser la misma que la dada por la ecuación (1-4) del capítulo anterior. En tal caso es fácil demostrar para el parámetro θ de Girifalco y Good la relación:

$$\theta = \frac{(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{0.5} + (\gamma_i^p \gamma_j^p)^{0.5}}{(\gamma_i \gamma_j)^{0.5}} \quad (2-24)$$

Introduciendo los valores correspondientes al sistema sílica agua que estamos analizando en la ecuación (2-24), es obtenido un valor $\phi = 0.984$. Si bien no es fácil predecir teóricamente un valor para ϕ con los métodos propuestos en literatura (2) el obtenido resulta con un razonable orden de magnitud para el sistema considerado, especialmente si recordamos con Good (2) que ϕ deberá tener un valor cercano a la unidad en interfases con interacciones del tipo puente de hidrógeno como es el caso que aquí consideramos.

8. Otros promedios

Anteriormente, indicamos que la forma de la función \int de la ecuación (1-8) debería anularse cuando lo hiciera cualquiera de los componentes polares de alguna de las fases de modo de garantizar que la ecuación (1-7) sea un caso particular de la ecuación (2-5). Si otros promedios fueran considerados, por ejemplo el aritmético, no se cumpliría dicha condición y no sería válida la hipótesis de segregación. Es interesante observar los resultados que se obtienen en ese caso para el sistema que hemos estado estudiando. Los parámetros necesarios para el agua son curiosamente los mismos cualquiera sea el promedio que se elija como mostráramos anteriormente en el capítulo 1. Para la sílica tomamos $\gamma_s^d = 59,4$ de la cita (3) y calculamos para $\frac{d\gamma_s^d}{dT}$ un valor igual a $-0,01347$, ambos para el medio aritmético. Con tales valores y las mismas ecuaciones usadas para el caso del medio geométrico después de cambiar un promedio por otro, se obtiene la columna MA (medio aritmético) de la Tabla (2-3).

Resulta curioso que los valores experimentales se encuentren entre aquellos calculados con los medios

geométrico y aritmético. A pesar de estar más cerca de los primeros (MG), la Tabla (2-3) no es, por supuesto, un antecedente suficiente para decidir entre promedios diferentes, tal como fué la conclusión de la teoría particular en el capítulo 1. De todas maneras, la teoría general prueba ser exitosa en predecir valores de calores de inmersión y adsorción así como la descomposición de tales valores en sus diferentes componentes. Además, es el medio mejor fundamentado para calcular la tensión superficial de sólidos de alta energía superficial en la actualidad.

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 2.

1. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Enviado para su publicación).
2. Good, R.J., Advances in Chemistry Series 43, 74 (1964).
3. Zettlemyer, A.C., J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968).
4. Good, W.R., J. Colloid Interface Sci. 44, 63, (1973).
5. Owens, D.K., y Wendt, R.C., J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969).
6. Kaelble, D.H., J. Adhes 2, 66 (1970).
7. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 45, 209 (1973).
8. Bikerman, J.J., J. Adhesion 3, 19 (1971).
9. Fowkes, F.M., Ind. Eng. Chem. 56, 40 (1964).
10. Harkins, W.D., "Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, N.Y., 1952.
11. Johansson, K., y Eriksson, J.C., J. Colloid Interface Sci. 40, 398 (1972).
12. International Critical Tables, 4, 20 (1928).
13. Hildebrand, J.H., y Scott, R.L., "The solubility of Non-electrolytes", 3rd. Edition (Dover Publ. INC., N.Y.)
14. Boyd, G.E., y Livingston, H.K., J. Am. Chem. Soc. 64, 2383 (1942).
15. Matayo, D.R., y Wightman, J.P., J. Colloid Interface Sci. 44, 162 (1973).
16. Lavelle, J.A., y Zettlemyer, A.C., J. Phys. Chem. 71, 414 (1967).
17. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Aceptado para su publicación).

CAPITULO 3

EL METODO DE DESORCION CON TEMPERATURA PROGRAMADA (T.P.D.)

1. Introducción

En los primeros capítulos hemos desarrollado algunas ideas basadas en un enfoque teórico de los fenómenos que ocurren en una interfase. Detengámonos ahora a considerar esos fenómenos en el plano experimental, preocupándonos en forma especial del proceso de la adsorción.

En literatura puede recogerse información experimental de sistemas que envuelven un gas adsorbido en un sólido, basada en el uso de diferentes técnicas. Quizás la más común y directa de ellas sea la determinación de la isoterma de adsorción que veremos en parte en éste capítulo, para sistemas de quimisorción y en capítulos posteriores para sistemas de fisorción. Otra técnica desarrollada recientemente es la Desorción con Temperatura Programada (T.P.D.), cuya construcción y puesta en marcha será desarrollada en éste capítulo además, de su aplicación a un tipo de sistema para el cuál la técnica ha sido originalmente proyectada. Posteriormente y en el capítulo siguiente, mostraremos la adaptación y modificación del método propuesto por el autor de ésta tesis (1), para obtener información de la superficie de sílica, así como de las interacciones de ésta con moléculas de agua. Esto hará posible tener resultados que pueden explicarse con las teorías desarrolladas en el capítulo 2, junto con lograr en general extender las posibilidades de la técnica T.P.D.



2. El método T.P.D.

La idea de una técnica basada en la adsorción de un gas sobre un sólido con la desorción posterior por calentamiento, fué primeramente utilizada para obtener información cinética de la adsorción y desorción de gases, desde sitios activos de la superficie de un metal. La desorción era seguida midiendo los cambios de presión de la fase gas, con un detector de ionización. Esa técnica, llamada "Flash Desorption" (F.D.) (2) fué adoptada más tarde por Amenomiya y Cvetanovic (3), pero en condiciones similares a las empleadas en el estudio de reacciones catalíticas para estudiar materiales diferentes a metales, como por ejemplo, catalizadores óxidos. La velocidad de calentamiento fué muy inferior a la de Flash Desorption, así como también fué diferente el sistema de detección. A ésta técnica F.D. modificada le fué dado el nombre de Desorción con Temperatura Programada (T.P.D.) y en esa forma se utiliza en éste capítulo.

En lo substancial, el método T.P.D. consiste de las siguientes etapas: 1) Pretratamiento del sólido, 2) Adsorción del gas, 3) Salida de la fase gaseosa, 4) Desorción programada del gas residual adsorbido sobre la superficie en el flujo de gas portador, 5) Detección del gas desorbido y la obtención correspondiente del Cromatógrafo de Desorción, el que analizado convenientemente permite obtener parámetros cinéticos y termodinámicos del sistema, 6) Análisis de los gases desorbidos para asegurar su identidad.

En el capítulo siguiente, la técnica T.P.D. será aplicada al estudio de la superficie de Aerosil. Las etapas serán las mismas descritas aquí, pero con la exclusión de la etapa 2, la adsorción del gas. Se obtendrán así

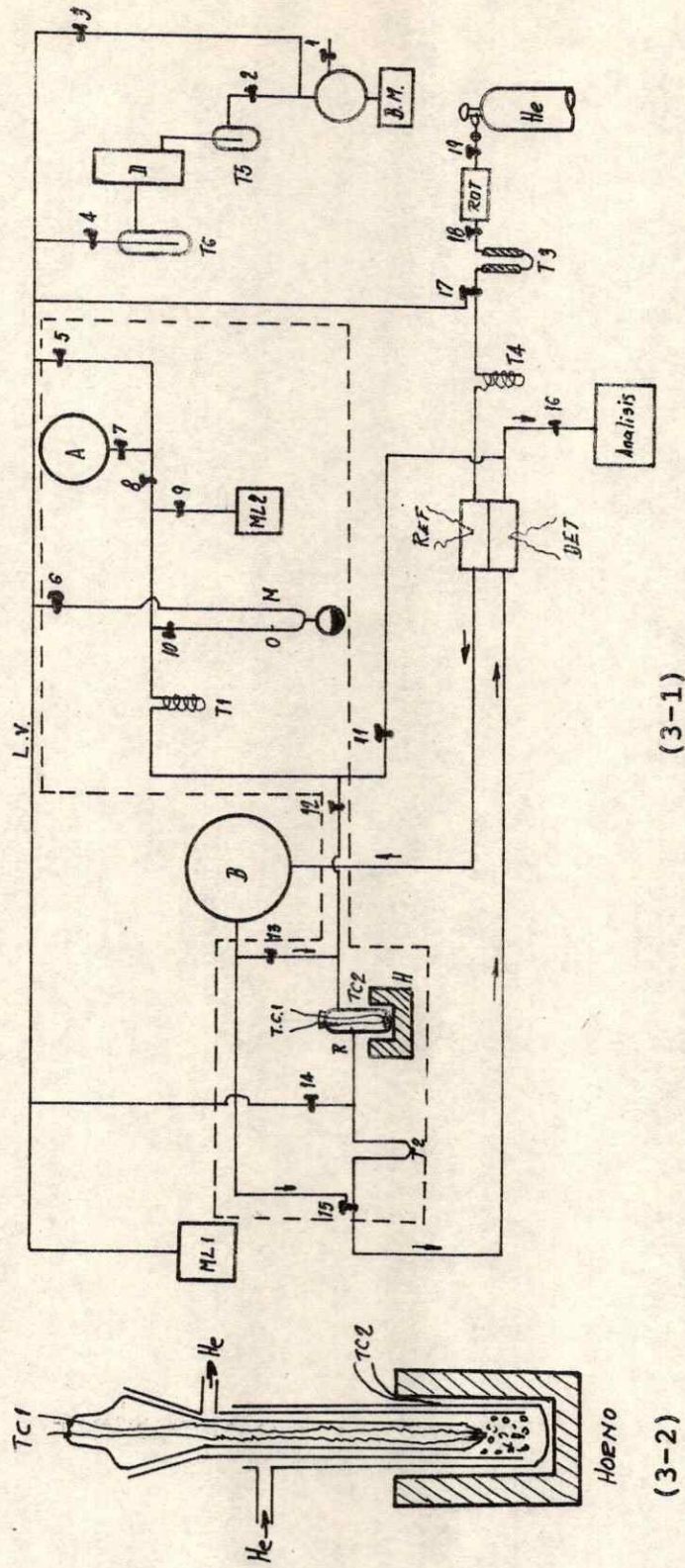
diagramas similares a los del método de Análisis Térmico Diferencial (D.T.A.), pero con mayores posibilidades de información.

Para adaptar a la experiencia de nuestro laboratorio el método T.P.D., elegimos como sistema de prueba uno que se adaptará a las condiciones que Amenomiya y Cvetanovic plantearon en sus experimentos originales. La idea era dominar los problemas que una nueva técnica trae consigo antes de proceder a las innovaciones proyectadas en el estudio de la superficie de la sílica. El sistema elegido consistió en la adsorción de monóxido de carbono a 40 (°C) sobre cobalto soportado en Kieselguhr, que permitió el estudio de un proceso de quimisorción sobre sitios activos metálicos en parte parecidos a los sistemas F.D. originales.

Con el objeto de no extender innecesariamente esta tesis, expondremos con cierta brevedad éstos estudios preliminares de quimisorción. El lector interesado puede remitirse a un trabajo del autor (4) ya publicado. Por otra parte, cabe indicar que aprovecharemos de dar la explicación del procedimiento experimental, calibración del equipo, etc., a través del desarrollo de éste sistema experimental.

3. Descripción del Equipo

El aparato diseñado para efectuar los experimentos T.P.D. es el que aparece en la figura (3-1), y es similar a uno usado por Amenomiya y Cvetanovic (3,5). En el sector derecho superior aparecen esquematizadas las partes principales de un equipo de alto vacío: una bomba mecánica BM, en serie con una bomba de difusión de mercurio D. Un medidor de presión



(3-1)

(3-2)

Fig. (3-1) ESQUEMA DEL EQUIPO DE DESORCION CON TEMPERATURA PROGRAMADA
 Fig. (3-2) CORTE DEL REACTOR DEL EQUIPO DE LA FIGURA (3-1)

tipo McLeod ML1, que permite lecturas hasta 10^{-6} (Torr), fué unido a la línea de vacío LV en el sector del equipo más alejado de las bombas de vacío. La línea de puntos que encierra un sistema volumétrico y estático de adsorción, similar al que será descrito en el capítulo 5, tiene un recipiente A para el gas, un manómetro M y un McLeod ML2 con lecturas hasta 10^{-2} (Torr) y un reactor R para el sólido.

En el sector inferior del diagrama está representada la línea del gas portador con un rotámetro ROT para medir el flujo de gas, trampas de purificación T3 y T4, la primera de ellas con silicagel a la temperatura del nitrógeno líquido y las celdas de conductividad térmica de referencia REF y de detección DET. El volumen buffer B del circuito permite reducir posibles fluctuaciones en la velocidad de flujo. El horno H del reactor fué conectado fuera de diagrama a un programador lineal de temperatura (Carlo Erba L.T. Programmer), con el objeto de tener el calentamiento programado requerido. La termocupla TC1 ubicada en el seno del sólido, permite seguir el incremento de temperatura a través del tiempo, en tanto que la termocupla TC2 forma parte del circuito de programación. Los gases son analizados después de salir a través de la llave 16.

Los sensores de detección REF y DET, del tipo termistores, de alta sensibilidad a temperatura ambiente, forman parte de un circuito tipo puente y están conectados a un registrador en la misma forma que en cromatografía de gases. El diagrama que se tiene entonces en el registrador, permite tener una señal proporcional a la cantidad de gas desorbido a cada temperatura. Ese tipo de diagrama lo llamaremos "Cromatograma de Desorción"

En la figura (3-2) se ha esquematizado un corte transversal del reactor utilizado R que, igual al propuesto por Amenomiya y Cvetanovic (3), permite la obtención de diagramas sin fluctuaciones perturbadoras.

4. Desarrollo del Experimento

4.1. Tratamiento del sólido

Tal como se ha dicho, iremos describiendo etapas, explicando calibración y funcionamiento del equipo, así como la interpretación de resultados para la adsorción de CO sobre cobalto - kieselguhr. El sólido es un catalizador comercial típico de hidrogenación (G-61, Girdler Corporation), que consiste en 60% de cobalto (como óxido) depositado sobre kieselguhr, que fué reducido "in situ" con un flujo de $30 \text{ (cm}^3\text{/mto)}$ de hidrógeno obtenido de un generador electrolítico (Milton Roy Co.) por 12 horas a $300 \text{ (}^\circ\text{C)}$, como ya ha sido descrito (4) en base al procedimiento original de Kokes (6). Posteriormente y conforme a la primera etapa del experimento T.P.D., se procedió a la limpieza de la superficie del sólido a $300 \text{ (}^\circ\text{C)}$ y 10^{-5} (Torr) durante 5 (hs). La muestra de 0,73 (grs), fué reemplazada en el reactor antes de cada experimento. Las termocuplas TC1 y TC2 permiten la lectura de temperatura en el lecho del sólido y el control del horno respectivamente. Ambas termocuplas fueron de Cromen-Alumen y se calibraron previamente. La evacuación se hizo conectando el sector del reactor a la línea de vacío a través de las llaves 12 y 14. El medidor tipo McLeod ML1 permitió la lectura de la presión alcanzada por el sistema.

4.2 Adsorción del gas

La segunda etapa consiste en la adsorción de un gas sobre el sólido, proceso que puede ser determinado cuantitativamente en el equipo volumétrico de adsorción encerrado por línea de puntos en el diagrama. Para ello una cantidad de gas del balón A, en éste caso CO, es encerrado en el volumen V_I (5-7-0-11-12) y luego expandido al volumen (12-13-14-15) del reactor V_R . Ambos volúmenes se calibraron previamente con un gas inerte (Helio 99,99%), que no se adsorbe en las paredes del equipo, ni en el sólido a la temperatura de calibración, obteniéndose 88 (cm^3) para V_I y 71 (cm^3) para V_R . El equilibrio de adsorción fué alcanzado rápidamente, pero en todos los casos se mantuvo el sistema durante 15 minutos antes de sacar la fase gas.

En un experimento de adsorción es fácil calcular con esos datos el número de moles inicial y final de gas. Luego, por diferencia se tiene la cantidad de moles de adsorbato a cada presión de equilibrio con lo que puede construirse una isoterma de adsorción.

En la figura (3-3) aparece una isoterma típica de quimisorción, obtenida para la adsorción de CO sobre Cobalto/Kieselguhr a 40(°C) de temperatura, donde n_a representa los micromoles de adsorbato a cada presión de equilibrio P (Torr). La curva n_c ha sido obtenida calculando los micromoles desorbidos correspondientes desde el cromatograma de desorción en la forma que veremos más adelante.

La interpretación de éste tipo de isotermas fué dada por primera vez por Langmuir (7) con un modelo simple que, en términos de la formulación del capítulo 1 se basa en

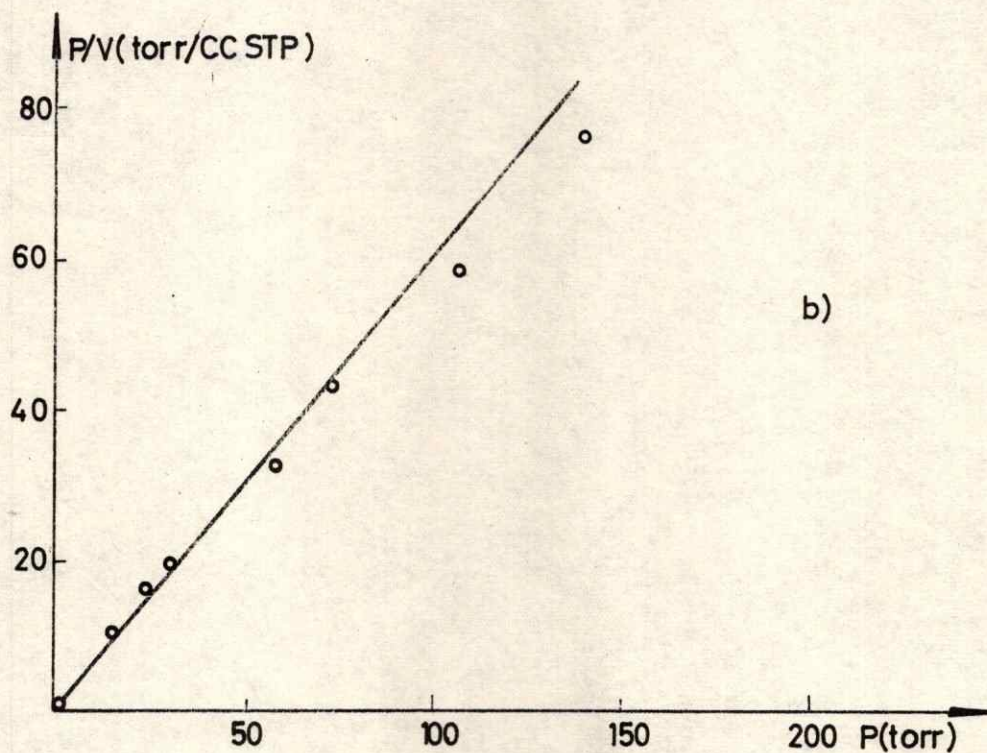
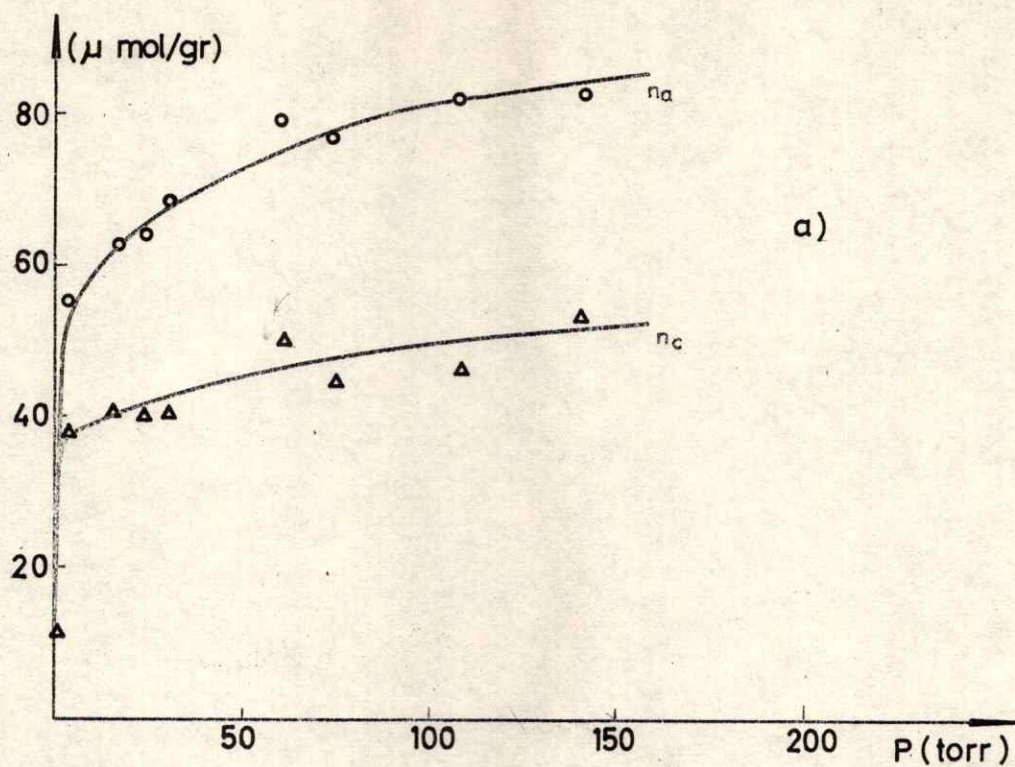


Fig. (3-3) b) RECTA DE LANGMUIR

Fig. (3-3) a) ISOTERMAS DE ADSORCION DE MONOXIDO DE CARBONO
 SOBRE COBALTO/KIESELGUHR A 40(°C)
 na : CANTIDAD TOTAL ADSORBIDA
 nc : CANTIDAD ADSORBIDA CALCULADA DESDE EL
 CROMATOGRAMA

dos supuestos: (1) El calor de adsorción es el mismo para cada molécula que choca con la superficie del sólido y (2) La molécula que choca con una ya adsorbida vuelve de inmediato a la fase gas.

Los supuestos llevan implícitos la homogeneidad de la superficie y la adsorción en una capa unimolecular, siendo éste último propio de una quimisorción. Si llamamos σ_0 las moléculas por cm^2 necesarias para completar la monocapa considerando los postulados anteriores la ecuación (1-1) toma la forma:

$$\sigma = n (1 - \sigma/\sigma_0) \tau \quad (3-1)$$

que en términos del grado de recubrimiento $\theta = \sigma/\sigma_0$ puede escribirse como:

$$\theta = \frac{\frac{n\tau}{\sigma_0}}{1 + \frac{n\tau}{\sigma_0}} \quad (3-2)$$

Por otra parte, y desde la teoría cinética de gases, se tiene para el número de choque contra las paredes la expresión:

$$n = \frac{N P}{\sqrt{2 \pi M R T}} \quad (3-3)$$

si N es el número de Avogadro, P la presión, M el peso molecular, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Si además definimos la constante:

$$K = \frac{N}{\sqrt{2 \pi M R T}} \cdot \frac{\tau}{\sigma_0} \quad (3-4)$$

la ecuación (3-2) queda finalmente como:

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad (3-5)$$

que es la ecuación de Langmuir. Si, por otra parte, V es el volumen a condiciones normales de presión y temperatura (P.T.N.) por gramo de sólido, y V_m el correspondiente a la monocapa, entonces $\theta = V/V_m$, por lo que la ecuación (3-5) puede ser escrita también como:

$$P/V = 1./K V_m + P/V_m \quad (3-6)$$

La figura (3-3-b) muestra la recta que se obtiene al graficarse la isoterma de la figura (3-3-a) en la forma P/V versus la presión P , desde la cuál se tiene para V_m , usando cuadrados mínimos, un valor igual a $1,69 \text{ (cm}^3 \text{ P.T.N./gr)}$. Si además, se supone que las moléculas de CO se adsorben sólo sobre los átomos de cobalto metálico y sabiendo que el área BET total del sólido con N_2 a $78 \text{ (}^\circ\text{K)}$ es de $77 \text{ (M}^2\text{/gr)}$, se deduce que el área activa del sólido para la adsorción de CO es de un 7%, que constituye un orden de magnitud usual para sistemas de éste tipo.

En el capítulo anterior hicimos notar que consideraríamos a la adsorción química como aquella en que la molécula adsorbida no conserva su individualidad. Entre las características más importantes de la quimisorción, o al menos para la mayoría, está la de poseer un calor de adsorción alto, ser localizada, o sea, la adsorción ocurre en determinados lugares de la superficie del sólido llamados sitios activos y no alcanzar su acción más allá de la monocapa. Entre éstas características las dos últimas son hipótesis implícitas del modelo de Langmuir, de manera que su aplicación

a la quimisorción es justificado. Aunque el uso de la ecuación de Langmuir permite determinar el valor de V_m , el modelo no considera la heterogeneidad superficial de los sitios activos. Existen otros modelos que también interpretan una isoterma de quimisorción y, a pesar que no permiten el cálculo de la monocapa, poseen otras ventajas. Entre los modelos más conocidos están las isotermas de Freundlich y Temkin que difieren de la de Langmuir en la curva de calor que postulan. Ambos suponen heterogeneidad de la superficie pero, mientras la de Temkin considera una variación lineal del calor de adsorción con la superficie cubierta, la de Freundlich postula una variación logarítmica. La figura (3-4) muestra las curvas de calor de cada uno de éstos tres modelos para el fenómeno de la quimisorción.

Hemos desarrollado una demostración para la ecuación de Langmuir en parte por su simplicidad y en parte, porque será la base de ciertas ecuaciones de fisisorción que se considerarán en el capítulo 6. Las expresiones de Freundlich y Temkin junto a las ecuaciones de las curvas de calor que postulan, serán dadas a continuación sin demostración para ser utilizadas en la interpretación de los resultados experimentales que mostraremos aquí. El lector interesado podrá encontrar los desarrollos completos en la cita (8) de éste capítulo.

La ecuación de Freundlich dada originalmente en forma empírica (9) y demostrada posteriormente (8), tiene la expresión:

$$\theta = (a_0 P)^{RT/q_m} \quad (3-7)$$

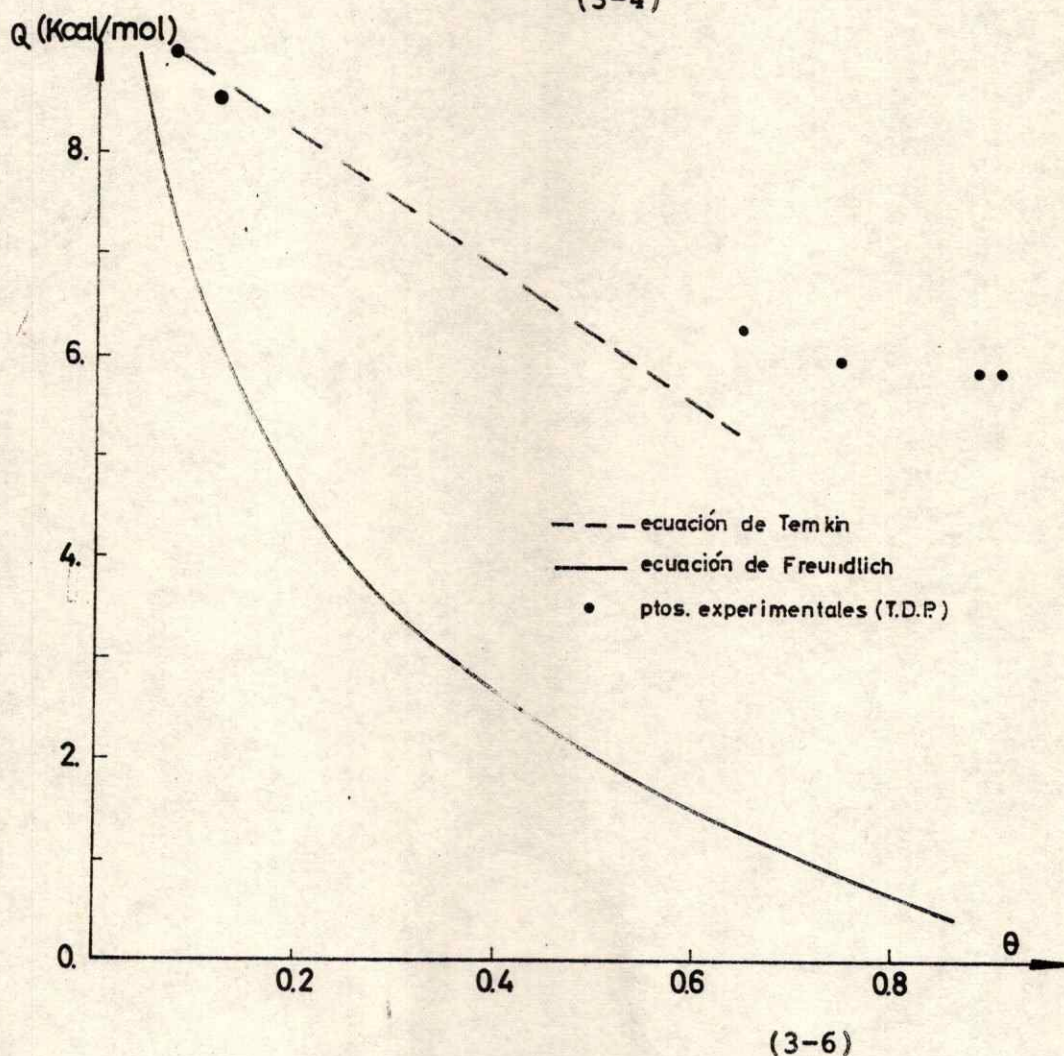
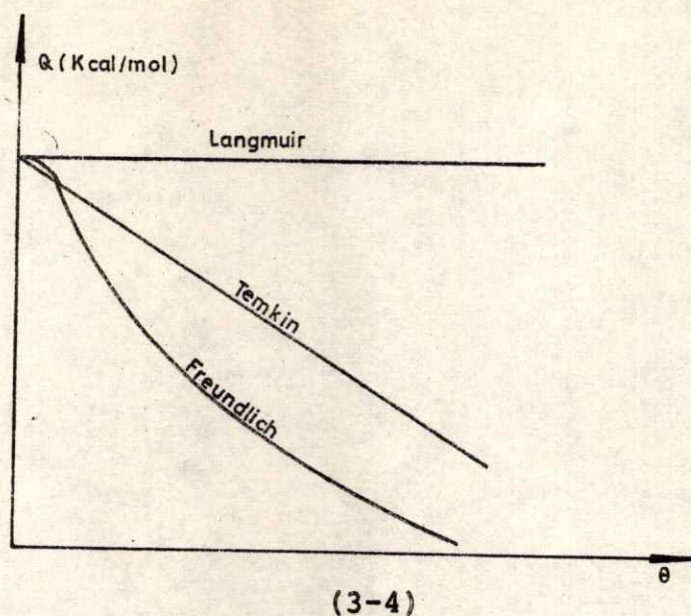


Fig. (3-4) CURVA DE CALOR POSTULADA POR DIFERENTES MODELOS DE QUIMISORCION

Fig. (3-6) CURVAS DE CALOR TEORICAS Y EXPERIMENTALES

donde a_0 y q_m son constantes que pueden obtenerse desde la pendiente y la intersección de la recta que resulta al diagramar $\log \theta$ versus $\log P$, ya que la ecuación (3-7) puede escribirse también como:

$$\log \theta = RT/q_m \log a_0 + RT/q_m \log P \quad (3-8)$$

Después de calcular el valor de la constante q_m es posible diagramar la curva de calor que postula el modelo y que corresponde a la ecuación:

$$Q = - q_m L_n \theta \quad (3-9)$$

donde Q es calor de adsorción.

La ecuación de Temkin (10), por otra parte, tiene la expresión:

$$\theta/(1-\theta) = a_1 P e^{q_0 (1-\alpha\theta) / RT} \quad (3-10)$$

donde a_1 y α son constantes y q_0 es el calor de adsorción cuando $\theta = 0$. Las constantes pueden obtenerse desde la recta en el diagrama $L_n P$ versus θ en el sector de recubrimiento intermedio, ya que la ecuación (3-10) puede colocarse también como:

$$L_n P = - L_n q_0 / RT + \frac{q_0 \alpha \theta}{R T} + L_n \theta / (1-\theta) \quad (3-11)$$

Es claro que en el sector intermedio, donde los valores de θ son cercanos a 0,5, el último término de la ecuación (3-11) puede ser despreciado. La curva de calor que corresponde a éste modelo tiene la expresión:

$$Q = q_0 (1 - \alpha \theta) \quad (3-12)$$

Puede observarse que los parámetros que se obtienen a partir de la isoterma no son suficientes para diagramar la ecuación (3-12), de modo que es necesario agregar un dato adicional, por ejemplo q_0 como lo haremos nosotros.

En las figuras (3-5-a) y (3-5-b) aparecen los puntos experimentales obtenidos para la isoterma y las curvas teóricas calculadas con las ecuaciones de Temkin y Langmuir, después de haber determinado los parámetros con un ajuste de cuadrados mínimos de las ecuaciones linealizadas.

En la figura (3-6) aparece la curva de calor según el modelo de Freundlich. Suponiendo además el valor de q_0 para la ecuación (3-12) igual al obtenido por extrapolación desde Freundlich, puede graficarse también la curva de calor de Temkin. Junto a ambas curvas aparecen en la figura (3-6) los puntos experimentales obtenidos desde el cromatograma de desorción, como se verá luego. Es notable la adecuación de los puntos a bajos recubrimientos entre modelos tan diferentes como son el de Freundlich y el del método T.P.D., ya que incluso coinciden hasta recubrimientos de un 70%. Los puntos experimentales de valores altos de θ no pueden ser considerados aquí, puesto que se verá que corresponden a un mecanismo complejo que ya no tiene relación con un modelo simple de quimisorción.

4.3. El cromatograma de desorción

El gas portador, Helio 99,99%, que se mantiene en un flujo constante igual a $19(\text{cm}^3/\text{mto})$ en éstos experimentos,

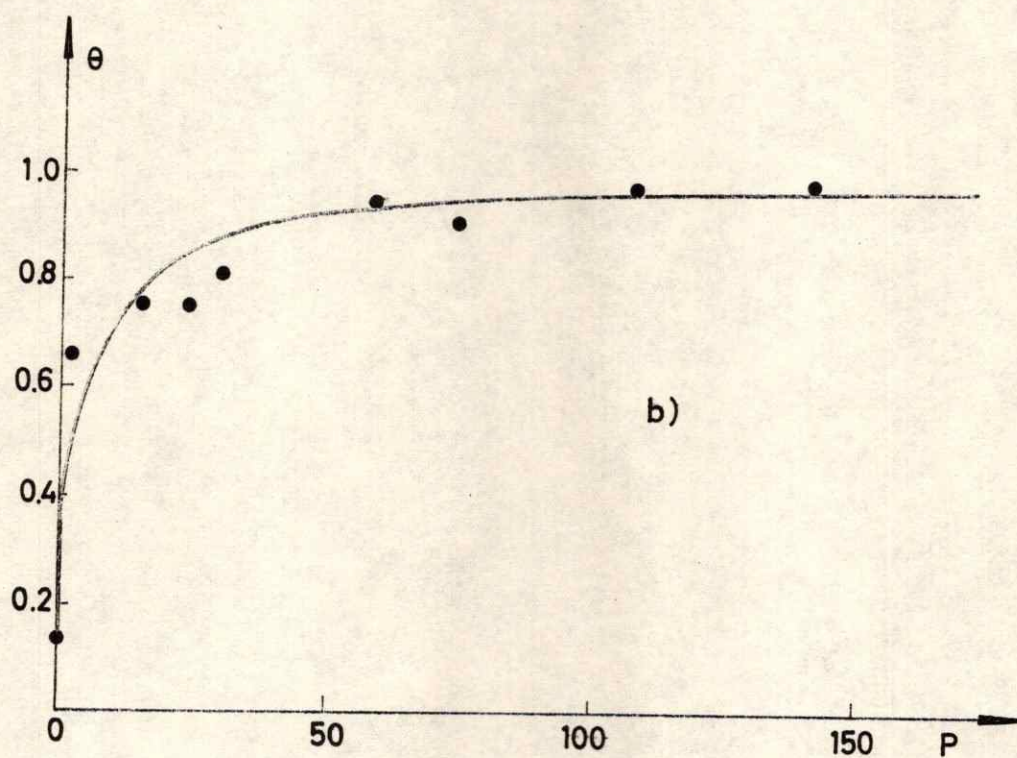
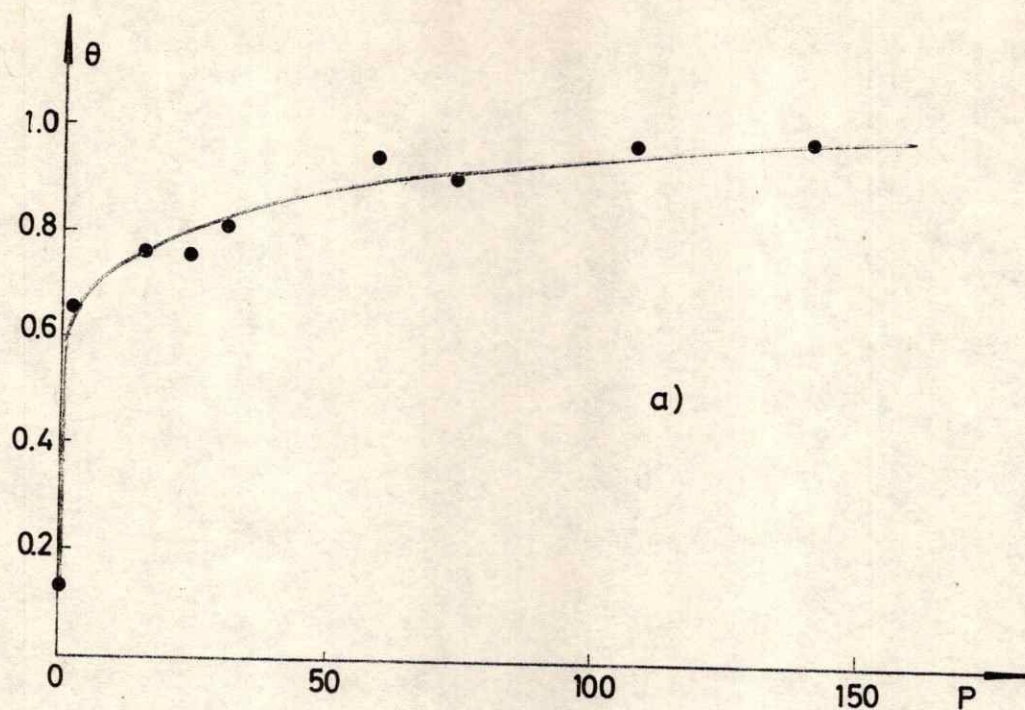


Fig. (3-5) ISOTERMAS TEORICAS Y PUNTOS EXPERIMENTALES DE LA FIGURA (3-3)

a) ECUACION DE TEMKIN

b) ECUACION DE LANGMUIR

pasa a través del rotámetro ROT, cuya calibración previa fué hecha con un medidor de burbuja, se muestra en la figura (3-7-a). Luego el Helio pasa a través de las trampas de purificación T_3 y T_4 en la figura (3-1), la primera de ellas con sílica gel y ambas colocadas en termos con nitrógeno líquido. Posteriormente, el Helio purificado es transportado en serie a través de las ramas de referencia y de detección de una celda de conductividad térmica y en paralelo con respecto al sector del equipo dónde está ubicado el reactor.

Terminada la etapa de adsorción del experimento T.P.D. correspondiente a un punto de equilibrio de la isoterma de la sección anterior, se deja salir la fase gas del reactor haciendo pasar el gas portador a través del reactor por medio de las llaves 13 y 15. Un peak es observado entonces en el registrador de detección, cuya área correspondió a los micromoles de CO calculados en la fase gas encerrada en el volumen V_R del reactor. En la figura (3-7-b) aparece la recta de calibración del registrador de detección para CO, obtenida previamente midiendo el área del peak detectado correspondiente a una cantidad de gas conocida, calculada con la ley de gases ideales en el sector del reactor.

Después de obtener la señal correspondiente a la fase gas, es necesario esperar el tiempo suficiente (aproximadamente 15 minutos en éste experimento), para permitir al registrador retornar a la línea base. Luego se procede al aumento lineal de la temperatura del reactor con una velocidad de calentamiento β ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$) determinada. En nuestro equipo esto se hizo con un Programador L.T. Carlo Erba. Un cromatograma T.P.D. es obtenido entonces en el registrador de detección, cuyos peaks se deben al gas que se desorbe a diferentes temperaturas. Las cantidades de CO desorbido fueron

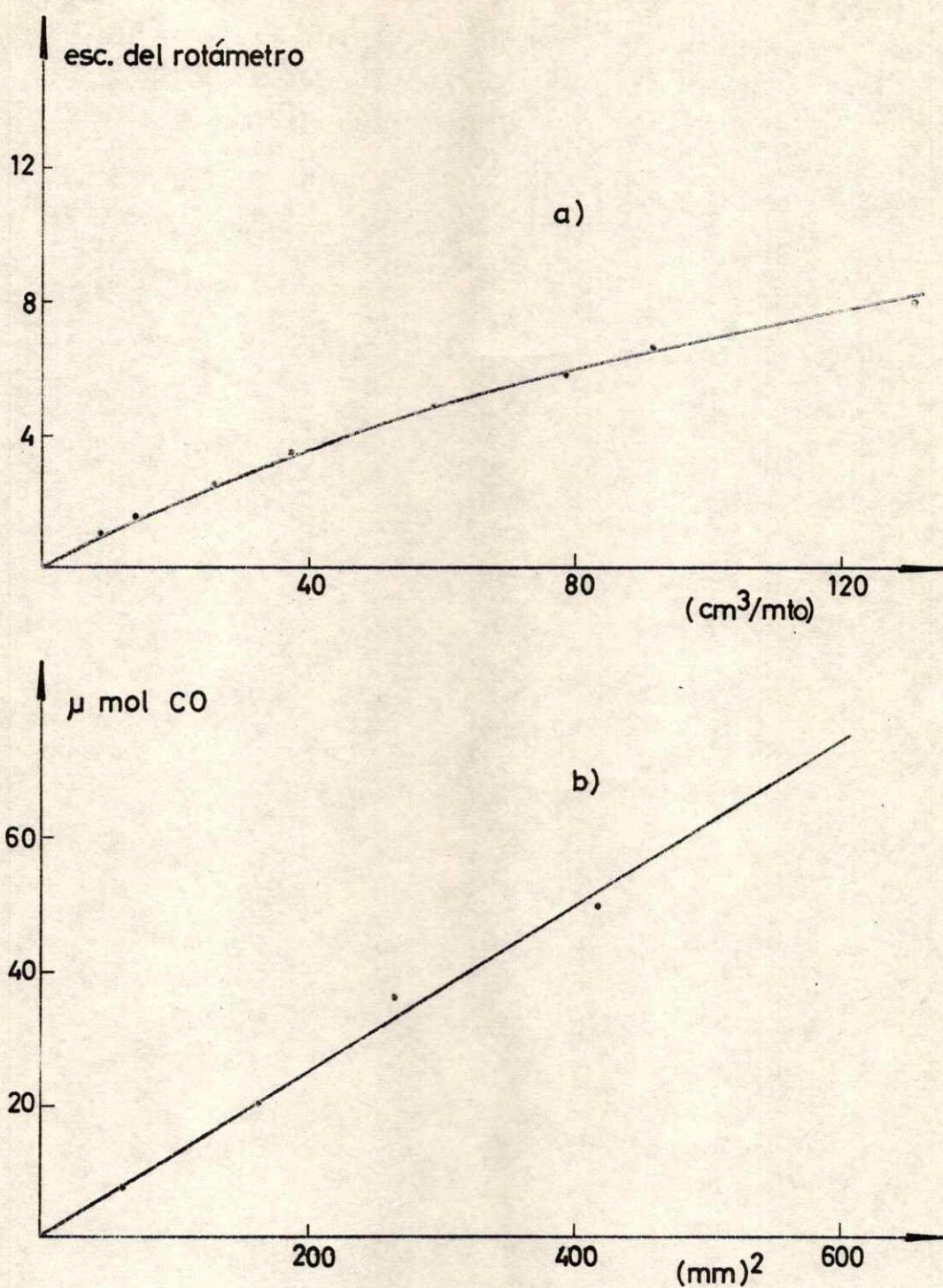


Fig. (3-7) a) CURVA DE CALIBRACION DEL ROTAMETRO DEL GAS PORTADOR (He)

b) CURVA DE CALIBRACION DEL AREA DEL CROMATOGRAMA (CO). GAS PORTADOR (He): $19 (\text{cm}^3/\text{mt})$.

calculadas desde las áreas bajo los peaks con la recta de calibración de la figura (3-7-b).

Finalmente, los gases desorbidos fueron coleccionados a través de la llave 16 en una trampa con zeolita 5 A sumergida en nitrógeno líquido y analizados con un espectrómetro infrarrojo Leitz (Modelo III G). En todos los casos examinados sólo pudo ser detectado monóxido de carbono.

La figura (3-8) muestra algunos típicos cromatogramas para el sistema CO sobre Cobalto/kieselguhr, donde no se hace aparecer el peak de la fase gas. El cromatograma (a) fué obtenido a bajas presiones de equilibrio de CO, 10^{-2} (Torr) y, en ese caso, $n_c/n_a = 1$. El cromatograma (b) se refiere a un experimento hecho a una presión de equilibrio mayor, 72,5 (Torr), donde $n_c/n_a = 0,5$, lo que quiere decir que sólo el 50% del gas adsorbido aparece en el cromatograma. El tercer caso (c) fué obtenido a la presión de equilibrio de 10^{-2} (Torr) con $n_c/n_a = 1$, pero donde la temperatura de reducción en el tratamiento del sólido fué alcanzada con éste en contacto con la atmósfera en vez de Helio como fué en los otros casos.

En todos los ejemplos, una gran cantidad de agua origina una señal aproximadamente a 480(°C) y que corresponde a la descomposición térmica del sólido. Si los cromatogramas fueran determinados más allá de la temperatura de descomposición, el CO desorbido no podría distinguirse del agua de descomposición. Experimentos efectuados en kieselguhr puro muestran un grado de descomposición menor, lo que sugiere que el soporte sufre algún cambio durante la preparación del catalizador.

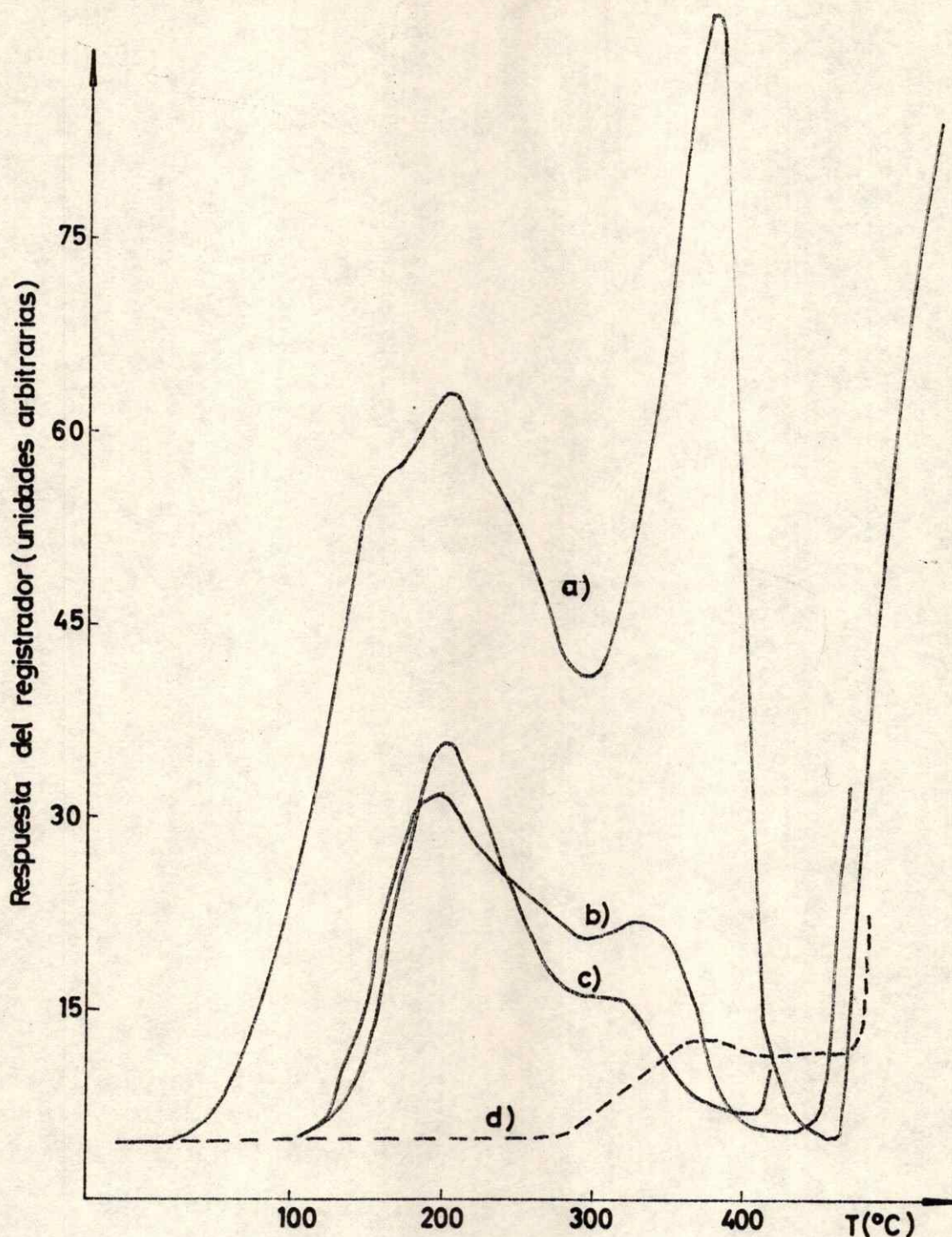


Fig. (3-8) CROMATOGRAMAS T.P.D.

- a) CALENTAMIENTO PARA REDUCCION DEL SOLIDO: ATMOSFERA DE HELIO. $n_a = 76,5$ (mol/gr) $= 19,6$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$)
- b) CALENTAMIENTO PARA REDUCCION DEL SOLIDO: ATMOSFERA DE HELIO. $n_a = 11,8$ (moles/gr) $22,9$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$)
- c) CALENTAMIENTO PARA REDUCCION DEL SOLIDO: ATMOSFERA DE AIRE. $n_a = 11,7$ (moles/gr) $= 18,3$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$)

En la misma figura (3-8) aparece un diagrama con línea de puntos que corresponde a un experimento "blanco", obtenido calentando el sólido sin adsorción previa de CO. Se observa el apareamiento del mismo peak de descomposición además, de un pequeño peak de agua aproximadamente a 350(°C).

Con el objeto de comprobar la influencia de la temperatura de reducción del sólido, se hicieron algunos experimentos con el sólido reducido en el mismo flujo de hidrógeno pero ahora a 380 (°C). Dentro del error experimental no fueron observadas diferencias en los cromatogramas, excepto en la temperatura de descomposición que resultó ser mayor que para el sólido reducido a 300 (°C). Por otra parte, experimentos hechos sobre kieselguhr puro mostraron que el CO no se adsorbe sobre el soporte.

En todos los cromatogramas se obtuvieron dos peaks; uno a temperaturas bajas que llamaremos peak I y otro a temperaturas altas que sería el peak II.

4.4. Análisis matemático del cromatograma de desorción

Un estudio matemático del cromatograma de desorción fué hecho originalmente por G. Carter (11) y por P.A. Redhead (12). Daremos aquí, sin embargo, una síntesis del desarrollo dado por R.J. Cvetanovic y Y. Amenomiya (3), para tener las ecuaciones necesarias que permitan el tratamiento de los cromatogramas experimentales que se muestran en éste capítulo y el siguiente.

Si designamos por β (°C/mto) la velocidad de calentamiento, podemos escribir para una ley lineal de

calentamiento del sólido que:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3-13)$$

Si se alcanza un estado estacionario, se desprecia la difusión en los poros del sólido y se supone desorción de primer orden, el balance de material para una muestra de un sólo componente estará dado por:

$$- v_m \frac{\partial \theta}{\partial t} = v_m k_d \theta - k_a C (1-\theta) \quad (3-14)$$

o bien

$$F C = V_S v_m k_d \theta - V_S k_a C (1-\theta) \quad (3-15)$$

donde V_S es el volumen de la fase sólida en el lecho catalítico, k_d y k_a las constantes de velocidad de desorción y adsorción respectivamente, θ la fracción de superficie cubierta, v_m la cantidad de muestra adsorbida por unidad de volumen de la fase sólida cuando $\theta = 1$, F es la velocidad de flujo del gas portador y C la concentración de la muestra en la fase gas y en el tiempo t . Desde las ecuaciones (3-13) y (3-14) se tiene que:

$$- v_m \beta \frac{d\theta}{dT} = v_m k_d \theta - k_a C (1-\theta) \quad (3-16)$$

y entre ésta ecuación y la expresión (3-15) se llega a:

$$C = - \frac{V_S v_m \beta}{F} \frac{d\theta}{dT} \quad (3-17)$$

Otra expresión para C puede despejarse de la ecuación (3-15):

$$C = \frac{V_S v_m k_d \theta}{F + V_S k_a (1-\theta)} \quad (3-18)$$

El procesamiento matemático del cromatograma de desorción requiere la solución de las ecuaciones (3-17) y (3-18), lo que implica un complejo problema matemático, no siempre posible de resolver. Sin embargo, puede llegarse fácilmente a ecuaciones útiles si se agregan algunos supuestos simplificadores. El primero de ellos será considerar una superficie homogénea, lo que significa que tanto k_d como la energía de activación para la desorción E_d no dependen de θ . La dependencia de k_d con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius, donde A es el factor pre-exponencial de desorción, vale decir:

$$k_d = A \exp(-E_d/RT) \quad (3-19)$$

Consideremos además en la ecuación (3-18) dos casos límites:

1) El flujo F es suficientemente alto para considerar que no hay readsorción. En ese caso $F \gg V_S k_a (1-\theta)$ desde donde la ecuación (3-18) se reduce a la expresión:

$$C = V_S v_m k_d \theta / F \quad (3-20)$$

Considerando las ecuaciones (3-17), (3-19) y (3-20) podemos escribir que:

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{-\theta A}{\beta} \exp(-Ed/RT) \quad (3-21)$$

Si observamos que el cromatograma de desorción es el diagrama que resulta al graficar la concentración C frente a la temperatura T , la concentración en el máximo de un peak, C_M , que corresponde a la temperatura T_M , cumple con la condición $\frac{dC}{dT} = 0$ la cuál, unida a las ecuaciones (3-20) y (3-21) queda en la forma:

$$(k_d)_M = \beta \frac{Ed}{R T_M^2} \quad (3-22)$$

que puede también escribirse como:

$$2 \log T_M - \log \beta = \frac{Ed}{2,303 R T_M} + \log (Ed/AR) \quad (3-23)$$

2) El otro caso límite considera que la readsorción ocurre libremente por lo que, se establece un equilibrio entre los procesos de adsorción y desorción. Allí se cumplirá que $F \ll V_S k_a (1-\theta)$ por lo que la ecuación (3-18) se reduce a:

$$C = v_m K \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (3-24)$$

donde $K = k_d/k_a$ es la constante de equilibrio de la desorción. Con éstas condiciones es fácil demostrar en forma análoga al caso anterior la expresión:

$$2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta Ha}{2,303 R T_M} + \log \frac{(1-\theta_M)^2 V_S \Delta Ha}{F A^* R} \quad (3-25)$$

donde ΔHa es el calor de adsorción, θ_M la fracción de superficie cubierta en el máximo del peak y A^* queda definida por

la relación $\exp (\Delta S_a/R)$ si ΔS_a es la entropía de adsorción.

Estos casos límites pueden ser impuestos en el experimento variando convenientemente el flujo F . Muchos ejemplos se ubican entre ambos extremos si excluimos la posibilidad de control por difusión en los poros del sólido. Cvetanovic y Amenomiya (3) muestran que en este último caso, si se excluye la difusión de Knudsen, la expresión que debe ser utilizada en vez de las ecuaciones (3-23) y (3-25) anteriores tiene la forma:

$$2 \log T_M - \log \beta = \frac{\Delta H_a}{2,303R T_M} + L_n \frac{l^2 \Delta H_a}{\pi^2 R A^* D_0} \quad (3-26)$$

Esta ecuación ha sido deducida considerando un modelo particular de poros cilíndricos paralelos de largo l , pero su forma puede considerarse general. D_0 es una función del coeficiente de difusión.

Si se determinan los valores de T_M para cada velocidad de calentamiento β , es posible graficar $2 \log T_M - \log \beta$ versus $1/T_M$ obteniéndose una línea recta cuya pendiente permite el cálculo de E_d o ΔH_a dependiendo si el proceso toma lugar sin o con readsorción. En el sistema que estamos considerando el equilibrio es alcanzado rápidamente, por lo que puede suponerse que la adsorción es no activada ($E_a = 0$) (13) obteniéndose siempre el calor de adsorción, ya que entonces $\Delta H_a = E_a - E_d = - E_d$. Es interesante no olvidar que, aunque la difusión en los poros fuera la etapa que controla, de todas maneras el valor calculado desde la pendiente sería el calor de adsorción. La intersección, por supuesto, tendrá en cada caso un significado diferente.

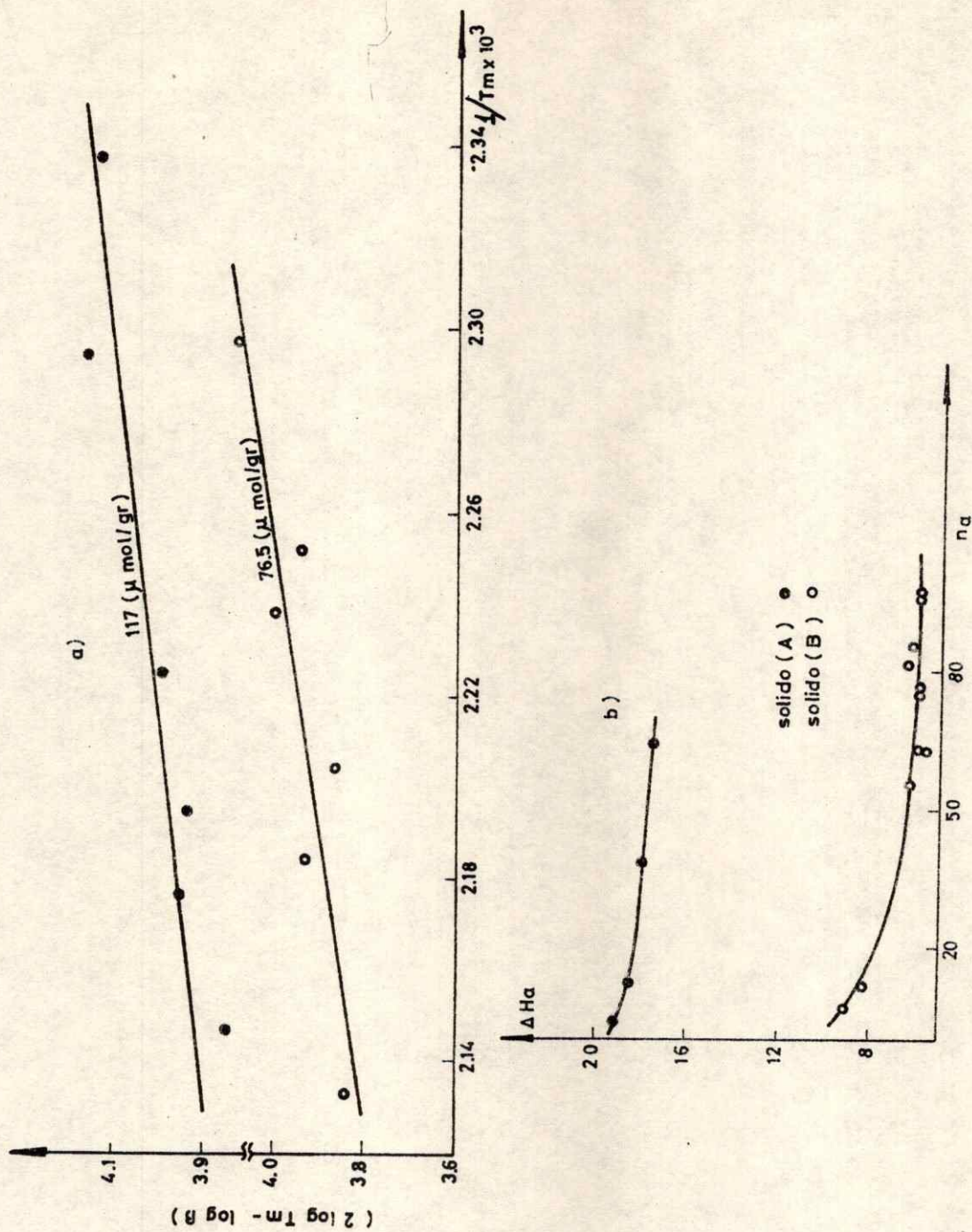


Fig. (3-9) a) RECTAS T.D.P. PARA EL PEAK I DEL SOLIDO CON CALENTAMIENTO PREVIO REDUCCION ATMOSFERA DE HELIO.

b) CURVAS DE CALOR DE ADSORCION. SOLIDO A: CORRESPONDIENTE A CROMATOGRAMAS (3-8 a y b). SOLIDO B: CORRESPONDIENTE A CROMATOGRAMA (3-8-c).

Una forma de comprobar que el fenómeno se produce sin readsorción, es asegurarse que T_M sea el mismo para diferentes valores de flujo del gas portador. En tal caso, podemos usar la ecuación (3-23) y obtener los valores de E_d y A . En el sistema que analizamos, se observó una variación leve de T_M con el flujo de manera que el valor de A deberá ser considerado como una aproximación. Afortunadamente, ya que $E_a = 0$, siempre se obtiene ΔH_a desde la pendiente.

Como se observa en la figura (3-8) todos los cromatogramas registrados en éstos experimentos presentan dos peaks que llamaremos I y II, siendo el primero el correspondiente a la temperatura menor. Manteniendo constante la cantidad adsorbida y variando la velocidad de calentamiento β entre los valores 12 y 35 ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$), se hicieron una serie de experimentos que permitieron, al aplicar la ecuación (3-23) dibujar diagramas como los que se muestran en la figura (3-9-a) para las cantidades adsorbidas 11,7 (μ moles/gr) y 76,5 (μ moles/gr) respectivamente, sobre el sólido cuyo calentamiento previo a la reducción con hidrógeno se hizo en una atmósfera inerte de helio. No fué posible obtener buenas rectas cuando se aplicó la ecuación (3-23) al peak II, lo que sugiere que en ese caso el mecanismo de desorción no es simple.

Aplicando cuadrados mínimos a las rectas de la figura (3-9-a) se obtuvieron los valores 8,3 y 5,9 ($K_{\text{cal}}/\text{mol}$) respectivamente para ΔH_a . En la figura (3-9-b) es graficado ΔH_a versus la cantidad adsorbida n_a para el peak I con el sólido reducido de las dos formas diferentes ya indicadas.

Los valores de ΔH_a de la figura (3-9-b) constituyen dos puntos para la curva de calor. El resto se obtuvo en la forma usual con la aproximación que considera constante

el valor de la intersección de la recta T.P.D. y calcula entonces ΔH_a con la ecuación (3-23) y el valor de T_M que se tiene para los diferentes cromatogramas correspondientes a valores diversos de n_a .

Antes de discutir la curva de calor, conviene detenerse un poco en el análisis de las especies quimisorbidas que deberíamos asociar a los peaks obtenidos en el cromatograma. En la figura (3-10) hemos reunido las especies adsorbidas postuladas en literatura para sistemas formados con CO adsorbido sobre diferentes metales (8,14). Dos de esas especies, las más conocidas, han recibido los nombres de configuración tipo puente y lineal respectivamente. Las especies que se muestran han sido postuladas en base a experimentos de infrarrojo de la fase adsorbida y, aunque no lo han sido para el caso del cobalto se han estudiado, sin embargo, sistemas con CO sobre una gran cantidad de metales diversos como por ejemplo hierro y níquel. La forma (b) sólo tiene valor histórico.

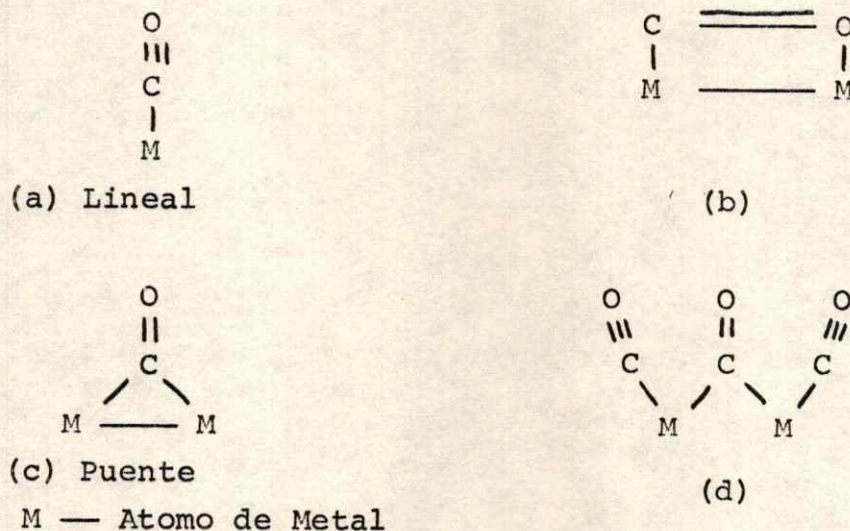


Fig. (3-10) ESPECIES SUPERFICIALES MONOXIDO DE CARBONO ADSORBIDO SOBRE METALES.

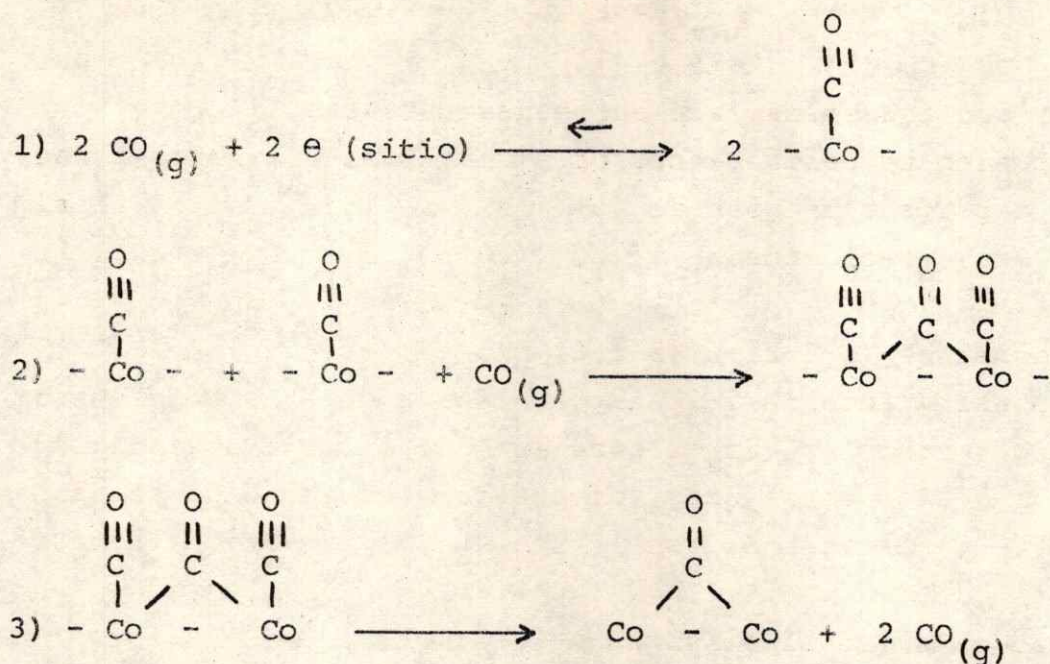


Fig. (3-11) MECANISMO PROPUESTO PARA LA ADSORCION - DESORCION DE MONOXIDO DE CARBONO SOBRE COBALTO/ KIESELGUHR.

Desde la figura (3-10) resulta evidente suponer que las especies desorbidas que corresponden al peak I del cromatograma serán las de configuración lineal y que el mecanismo adsorción - desorción es el de la etapa reversible (1) del mecanismo total que hemos propuesto en la figura (3-11).

La curva de calor, por otra parte, nos indica que los sitios para la adsorción, que serían los átomos de cobalto, puesto que demostramos que el CO no se adsorbe en el kieselguhr, son más bien homogéneos bajo el punto de vista energético, excepto en la región de recubrimiento muy bajo. No vamos a discutir aquí las diferencias encontradas

para el calor de adsorción del CO sobre el sólido reducido a condiciones distintas. Sin embargo, cabe hacer notar que en ambos casos el calor de adsorción resulta de un orden de magnitud varias veces el calor de condensación del CO que es 1,4 ($K_{\text{cal}}/\text{mol}$).

Hayward y Trapnell (8), basados en determinaciones experimentales de la constante C de BET, establecen el valor 6 ($K_{\text{cal}}/\text{mol}$) como el límite superior para el calor de fisisorción de CO sobre cualquier sólido, de manera que valores superiores indicarían adsorción química. Si éste criterio es aceptado, significaría que nuestro sistema corresponde a quimisorción, aunque para el sólido calentado en una atmósfera inerte antes de la reducción para altos recubrimientos, estaríamos cerca del límite de la fisisorción.

Si se comparan los cromatogramas (1) y (2) de la figura (3-8) puede observarse que el peak II prácticamente no existe en los casos de recubrimiento bajo, aunque aumenta luego fuertemente con n_a . En otras palabras, el peak II debe corresponder a especies superficiales que necesitan una concentración mínima de especies I para comenzar a aparecer. Esta evidencia, junto a las especies de la figura (3-10) y al hecho de que sólo se obtiene CO como gas desorbido, permiten proponer un mecanismo de tres etapas como el de la figura (3-11). La primera etapa reversible, como ya se ha explicado, muestra la relación de las especies superficiales con el peak I. La etapa (2) indica que es necesaria una concentración suficiente de configuraciones lineales de CO para tener entre las especies las distancias necesarias para permitir la formación de una configuración (d), puesto que estamos ante un caso de adsorción localizada.

La etapa (3) explica la obtención del CO que corresponde al peak II quedando en la superficie las especies (c) tipo puente que explican la diferencia entre la cantidad de CO adsorbido n_a y la desorbida n_c de la figura (3-3-a). Las configuraciones tipo (c) son siempre las más difíciles de descomponer como lo demuestra por ejemplo J.T. Yates y C.W. Garland, para CO y níquel soportado (14).

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 3.

1. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Aceptado para su publicación).
2. Ehrlich, G., Advan. Catalysis 14, 256 (1963).
3. Cvetanovic, R.J., y Amenomiya, Y., Advan. Catal. Relat. Subj. 17, 103 (1967).
4. Cortés, J., y Droguett, S., J. Catalysis 38, 477 (1975).
5. Amenomiya, Y., y Cvetanovic, R.J., Phys. Chem. 67, 144 (1963).
6. Kokes, R.J., J. Amer. Chem. Soc., 82, 3018 (1960).
7. Langmuir, I., J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
8. Hayward, D.O., y Trapnell, B.M.W. en "Chemisorption" (ed. Butterworths) London, 1964.
9. Freundlich, H., Colloid y Capillary Chemistry. London; Methuen, 1926.
10. Frumkin, A., y Slygin, A. Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 791 (1935).
11. Carter, G., Vacuum. 12, 245 (1962).
12. Redhead, P.A., Vacuum. 12, 203 (1962).
13. Adrian, J.C., y Smith, J.M., J. Catal. 18, 57 (1970).
14. Yates, J.T., y Garland, C.W., J. Phys. Chem. 65, 617 (1961).

CAPITULO 4

APLICACION DEL METODO T.P.D. AL ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE AEROSIL.

1. Introducción

El problema de las interacciones de agua con sílica está íntimamente relacionado con el estudio de las especies superficiales de la sílica. Ambas son cuestiones fundamentales en relación a las líneas de trabajo que el autor se ha planteado en los últimos años. Por una parte, porque la sílica es un sólido polar modelo para resolver cuestiones teóricas relacionadas con superficies polares de lo que el capítulo anterior es un ejemplo típico. Por otra parte, la sílica es un sólido ácido cuya comprensión es necesaria y fundamental para estudiar los fenómenos que ocurren sobre superficies ácidas más complejas como zeolitas o algunos catalizadores de procesos relacionados con la Industria del Petróleo, como son las Alúminas y Sílicas-aluminas. Finalmente, algunos aspectos particulares han atraído la atención de nuestro grupo, como son los fenómenos aún no comprendidos claramente de las especies supermóviles formadas sobre las superficies de algunas sílicas y que configuran fases con características especiales y cuyos aspectos no sólo tienen interés teórico, ya que son la base en el estudio de nucleantes.

En la sección anterior se ha mostrado el estudio de un sistema que ha permitido sugerir la posibilidad de aplicar el método T.P.D., que es una técnica relativamente nueva

y aún poco utilizada por los laboratorios de superficie, para comprender los fenómenos que ocurren sobre sílica. Las especies superficiales del CO adsorbido sobre metales, como mostráramos en la figura (3-10), hacen pensar que ésta técnica podría permitir el estudio de las especies superficiales de sílicas. Sobre dicha materia se han hecho estudios utilizando técnicas diversas, pero a pesar de ello las controversias son aún marcadas, tanto en la individualización cualitativa de las especies, como en la determinación de parámetros termodinámicos. De éste último, un buen ejemplo es el estudio de Wade y Hackerman (1). En la próxima sección se mostrará una síntesis bibliográfica que hemos hecho para ubicarnos en el problema.

La pregunta sobre las posibilidades que nos presenta la técnica T.P.D. para estudiar la superficie de la sílica, puede aclararse si tomamos la curva del experimento "blanco" que aparece en la figura (3-8) del capítulo anterior. La conclusión más importante que puede obtenerse de dicha curva, es que no se puede efectuar experimentos T.P.D. con especies superficiales que se desorban a temperaturas mayores que la temperatura de descomposición del sólido. Como veremos más adelante, la sílica se descompone de alguna manera a temperaturas cercanas a la del ambiente, de modo que prácticamente es imposible hacer experimentos de éste tipo sobre esa temperatura. La misma figura, por otra parte, muestra un peak de agua pequeño aproximadamente a los 350(°C). Esto último sugirió la idea de experimentar con la técnica T.P.D., pero utilizando la sílica sin adsorber substancia alguna previa sobre su superficie. En otras palabras, estudiar su descomposición en forma similar a un experimento de Análisis Térmico Diferencial como por ejemplo, a los hechos por Young con Aerosil (2). La nueva técnica empleada aquí, sin

embargo, permite mayores posibilidades si sus resultados son interpretados adecuadamente.

Existe otro aspecto que justifica la idea de aplicar el método T.P.D. en ésta forma particular, y es el clásico problema de la limpieza de la superficie del sólido previo a un experimento de adsorción. El concepto de limpieza superficial es en general relativo. Por ejemplo, no es necesario ser muy rigurosos con ella si se desea determinar el área de un sólido. En cambio es importante si se trata de obtener parámetros termodinámicos y cinéticos, en especial del sector más activo de la superficie. En general, una superficie se limpia combinando el aumento de temperatura con la disminución de la presión. Si observamos la ecuación (1-2), vemos que la temperatura influye en el tiempo γ a través de la ecuación (1-1) y, para una temperatura de tratamiento determinada, una disminución de la presión influye sólo en el valor de n , a través de la forma indicada por la ecuación (3-3). Por ejemplo, si tenemos a temperatura ambiente aire con un 10% de humedad, lo que corresponde aproximadamente a una presión de 1,8 (mm Hg) de agua, la monocapa es cubierta en una millonésima de segundo, lo que implicaría una adsorción instantánea. Si ésto no es así, se debe a que la velocidad es controlada por la difusión de las moléculas de agua a través del 90% de aire restante.

El alto vacío alcanzado por equipos usuales de laboratorio es del orden de 10^{-6} (Torr), lo que implica un valor de n para el agua aún muy alto. Los vacíos mayores alcanzados por la naturaleza, como lo hace notar Boer (3), son los que ocupan el espacio exterior con concentraciones tan bajas como $60(\text{ats}/\text{cm}^3)$. Allí aún n es tan alto como 2×10^7 lo que implica que la monocapa es cubierta en 3 años. Cuerpos cósmicos

que demoran años en atravesar nubes de esa densidad pueden pasar luego cerca del sol. Los gases adsorbidos ahora se desorben excitados, lo que es una moderna explicación de la existencia de los cometas.

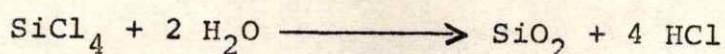
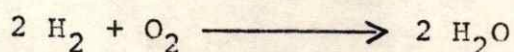
Vemos entonces, que la limpieza del sólido nunca puede obtenerse en forma completa, lo que puede observarse para el Aerosil en la figura (4-2), como se analizará luego. Sin embargo, el método T.P.D. puede utilizarse en forma tal que para la obtención de ciertos parámetros podamos independizarnos de la limpieza superficial. Es el caso del cálculo del calor de adsorción de agua sobre Aerosil, cuyo valor veremos que está notablemente de acuerdo con el previsto por nosotros teóricamente en el capítulo 2.

La obtención de algunos parámetros de adsorción es un mérito claro de ésta nueva adaptación del método T.P.D. Pero además, es posible agregar nuevos antecedentes por un camino experimental diferente a los conocidos y que se reúnen en la próxima sección, sobre las especies superficiales de la sílica. Finalmente, permite obtener información adicional sobre mecanismos superficiales, heterogeneidad de grupos silanos, influencia del agua fisisorbida en la deshidratación superficial, así como de otros fenómenos de interés.

2. Antecedentes sobre especies superficiales de sílicas

Todos los elementos del IV Grupo de la Tabla Periódica forman dióxidos, que es además el único óxido conocido del silicio en cuyo caso recibe el nombre genérico de sílica. Tres formas cristalinas existen en la naturaleza para el caso del óxido de silicio: el cuarzo, la tridimita y la

crystalita. Es posible además, obtener varias formas amorfas por deshidratación del hidróxido correspondiente, o por una combustión en fase gaseosa. En éste último caso se ha logrado un producto de gran pureza, 99,8% de SiO_2 , lo que ha resuelto un clásico problema experimental. El Aerosil es un ejemplo típico que se obtiene en un proceso de pirólisis, donde una mezcla homogénea de vapor de SiCl_4 y los gases que forman agua en la combustión son quemados en una cámara enfriada. Así se hidroliza el SiCl_4 formándose el óxido y ácido clorhídrico que es separado. Las reacciones son entonces las siguientes:



El aerosol que resulta es coagulado separándose partículas de Aerosil. Si se ajusta la concentración de SiCl_4 , el tiempo de exposición y la temperatura de la llama, pueden obtenerse diferentes tamaños de partículas y superficie del sólido (4),

Una partícula elemental de sílica amorfa, consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 donde cada átomo de silicio se une a cuatro átomos de oxígeno y cada oxígeno a su vez a dos silicios. En ciertos sitios además, las partículas pueden estar unidas por puentes Si - O - Si.

En general la superficie de las silicas se encuentran cubiertas por grupos silanoles (OH) que son los responsables de su naturaleza hidrofílica y por agua molecular. La naturaleza química de la sílica está determinada por el número, distribución y reactividad de los grupos silanoles

superficiales. La tabla (4-1) es el resultado de una revisión en la literatura donde, a pesar de la divergencia de opiniones, los grupos silanoles han sido clasificados en tres tipos caracterizados por la frecuencia del infrarojo y por la temperatura de descomposición. Tales datos aparecen según diversos autores junto a las estructuras propuestas que definen cada una de las especies, y los posibles mecanismos de descomposición.

Además de los grupos silanoles, es en general aceptada la presencia de agua en la superficie de la sílica. El acuerdo entre los investigadores es, sin embargo, aquí menor que con los silanoles. Stöber (13) por ejemplo, postula tres especies en la superficie de Aerosil: a) Agua adsorbida en forma no específica que sale a los 115(°C), b) Agua monomolecular o quimisorbida que es expulsada sobre los 400 (°C) y c) Agua formando los grupos silanoles. Aunque el primer tipo de agua, al cuál nosotros nos referiremos como agua multimolecular, es inobjetable, la table (4-2) muestra la falta de acuerdo de los diferentes autores acerca de las condiciones de eliminación de ese tipo de agua adsorbida.

El segundo tipo de agua, cuya existencia es sin duda verdadera, se ha prestado para una serie de equívocos, incluso a veces semánticos. En primer lugar, según por ejemplo C. Okkerse (8): "el término agua quimisorbida" o "agua ligada" se refiere a los grupos OH unidos químicamente al átomo de silicio superficial! En tal sentido el agua quimisorbida estaría correspondiendo al tercer tipo de la clasificación de Stöber, distinguiéndose del agua fisisorbida, pues éste término indica "agua molecular adsorbida en la superficie de la sílica" (8). Existe también confusión entre el agua quimisorbida y, como lo afirman ciertos autores el

T A B L A (4-1)
Grupos Silanoles de Sílicas

	OH aislado	OH geminal	OH vecinal, interactuante o perturbado
E s t r u c t u r a	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} > \text{Si} (\text{OH})_2 \\ > \text{Si} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	
I R	3750 (cm^{-1}) (5) 3743 (cm^{-1}) (6) 3740 (cm^{-1}) (7) 3650-3750 (cm^{-1}) (8) 2,74 (μ) (9)	3500 (cm^{-1}) (6) 3650 (cm^{-1}) (7)	3640 (cm^{-1}) (6) 3660-3680 (cm^{-1}) (11) 3650 (7)
T(°C)	200-400(°C) (Vacío) Decrece (9) > 750(°C) (Vacío) sólo aislados (5) aún quedan (10)	200(°C) (Vacío) (Rev) (9) 400(°C) (Vacío) (Irrev) (9)	> 650(°C) Escasos (5) 800-900 Desaparecen (11) 200-300 Comienzan a salir (5) Existen hasta 650(°C) (10)

T A B L A (4-1) Cont.

Mecanismos de descomposición de silanoles en sílicas

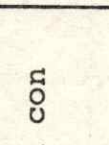
OH aislado	OH geminal	OH vecinal, interactuante o perturbado
<p>a) Si α OH es alto</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>En forma reversible (9)</p>	<p>a) Cada grupo geminal tiene una capa vecina con silanol aislado</p> $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \quad (9)$	<p>a)</p>  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \quad (12)$
<p>b) Si α OH es bajo (2 a 3) hay migración superficial de protones previo a mecanismo (a) (9) b)</p>	<p>c) Mecanismo (b) es falso pues superficie aumenta su hidrofobicidad y no su polaridad en los experimentos hechos (9).</p>	<p>b) Entre partículas vecinas</p> $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \quad (12)$
<p>c) Si temperatura alta</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si} - \text{H} \end{array} \quad (12)$	<p>d) Mecanismo (c) es falso pues sólo sale H₂O y superficie quedaría demasiado polar (9)</p>	<p>c) Mecanismo (b) es falso pues superficie aumenta su hidrofobicidad y no su polaridad en los experimentos hechos (9).</p>

TABLA (4-2)

Condiciones de eliminación del agua fisisorbida en sílica según diferentes autores.

Temperatura de eliminación (°C)	Otras condiciones	Observaciones	Cita
115			2
100			1
105	aire, 24 hs	No sale totalmente	27
Ambiente	vacío, 16 hs	Sale agua exterior	9
200	vacío, 16 hs	Sale agua en capilares	9
Rango 25-105		Sale agua fisisorbida	33
180		Sale agua fuertemente fisisorbida	33
Ambiente	vacío	Disminuye	26
150-200		Desaparece	26
120			36
25-200			21

agua "fuertemente fisisorbida", para la cuál también ha sido atribuída la banda de absorción de $3500 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (8) que otros, como se ve en la tabla (4-1) atribuyen a grupos silanoles geminales.

En resumen, y es la opinión del autor de ésta tésis, aceptaremos los grupos silanoles superficiales, cuya existencia será demostrada experimentalmente en éste capítulo por primera vez con la técnica T.P.D., y agua molecular adsorbida. Esta última, por otra parte, existirá de dos formas diferentes : monomolecular específica y multimolecular no específica. Ambas corresponden al agua molecular adsorbida discutida desde un enfoque teórico en el capítulo 2 y serán parte importante en la discusión de los capítulos 8 y 9. Bajo el punto de vista experimental, ambos tipos de agua adsorbida aparecerán en los experimentos T.P.D. formando el peak I de los cromatogramas, así como explicarán la existencia de las isotermas de adsorción del capítulo 5.

3. Aplicación del método T.P.D. al Aerosil

El método T.P.D., el equipo que se utiliza y la forma de operar fueron detallados ya en el capítulo anterior. El sólido utilizado fué Aerosil 200 (Degussa) de área BET $200 \text{ (M}^2\text{/gr)}$, cuya caracterización y obtención se dieron en la sección anterior. El método de obtención garantiza pureza de 99,98 % de SiO_2 .

Después de introducir en el reactor aproximadamente 0,05 (grs) de Aerosil, el que fué cambiado en cada experimento, se procede en el mismo orden ya descrito para un experimento T.P.D., excepto la etapa de adsorción. El

cromatograma que se obtiene entonces corresponde a la descripción de las sustancias existentes en la superficie del sólido ya que, como lo indican trabajos anteriores (14), la masa interior de éste no se descompone en el rango de temperaturas a que se hicieron los experimentos.

Todos los cromatogramas muestran en general dos grandes peaks. Designemos por peak I aquél obtenido en el rango de temperaturas menores que 200 (°C), y por peak II al de rango superior. En la sección anterior hemos desarrollado un estudio bibliográfico acerca de las especies superficiales de la sílica y desde allí resulta evidente inferir que el peak I corresponde a agua adsorbida, en tanto que el peak II a la descomposición de los grupos silanoles de la superficie. Siempre se obtuvo agua desde ambos peaks, cuando se analizaron las sustancias desorbidas.

En la figura (4-1) aparecen una serie de cromatogramas que resultan de experimentos T.P.D. hechos sobre Aerosil tratado previamente "in situ" a diferentes temperaturas, anotadas sobre las curvas, durante 24 horas a una presión de 10^{-5} (Torr). Posteriormente, el sólido es enfriado a la misma presión hasta temperatura ambiente antes de cada experimento. La velocidad de calentamiento fué la misma para todos los cromatogramas e igual a 22 (°C/mto).

Young (2) en sus experimentos D.T.A. con Aerosil obtuvo una banda endotérmica aproximadamente a 100 (°C) que identificó con agua fisisorbida, y una a 350 (°C) que asoció con la condensación de los grupos silanoles. En nuestros experimentos hemos efectuado una limpieza suficiente de la superficie, para que hubiéramos esperado la eliminación total del agua fisisorbida. Sin embargo, el peak I aparece a la

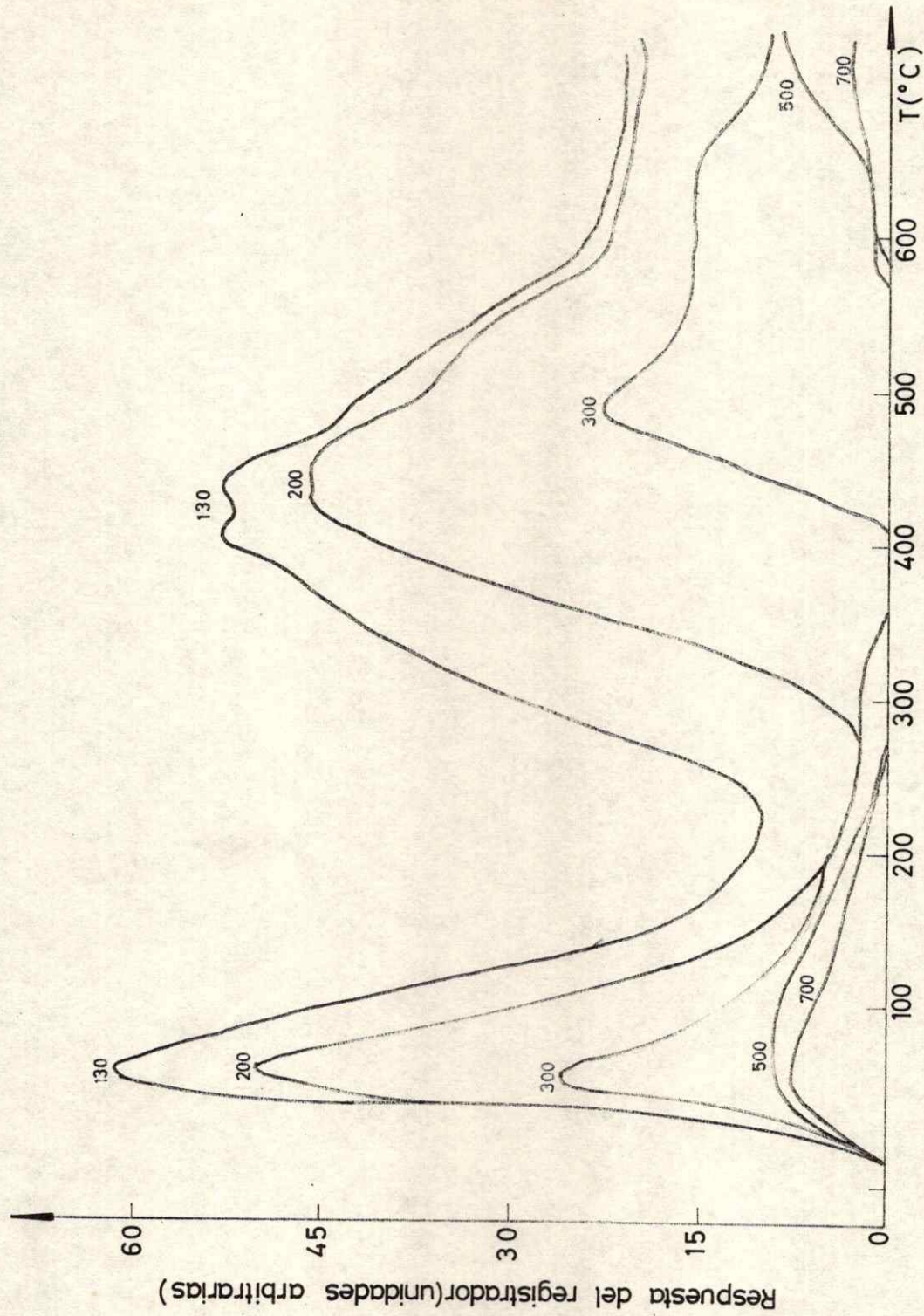


Fig. (4-1) CROMATOGRAMAS T.P.D. PARA AEROSIL TRATADO A 10^{-4} (TORR) Y DIFERENTES TEMPERATURAS. $\beta = 22$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$). LA TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$) ES MARCADA EN CADA CURVA.

misma temperatura en el cromatograma A de la figura (4-5) obtenido con Aerosil sobre el cuál no se ha hecho tratamiento previo al experimento, salvo sacar el aire del reactor antes de introducir el flujo de Helio. El rango de temperaturas del peak I corresponde, según la tabla (4-2), al agua adsorbida físicamente que en la terminología del capítulo 1 es el agua molecular de la fase adsorbida. El área del peak I disminuye manifiestamente con el tratamiento, lo que debería corresponder a una cierta heterogeneidad energética que, sin embargo, no alcanza a manifestarse en los valores de T_M y por lo tanto, en la variación del calor de adsorción ΔH_a con la cantidad adsorbida, como se observa en la figura (4-4). A temperaturas superiores a 300 ($^{\circ}\text{C}$), sin embargo, la permanencia del peak I ya no puede atribuirse a tal efecto. Esto es evidente si observamos la tabla (4-2) dónde, a pesar de las discrepancias, existe acuerdo que incluso el agua ocluída en capilares pequeños ya ha sido eliminada a temperaturas superiores a los 200 ($^{\circ}\text{C}$), (15).

Anteriormente, hemos indicado que el número de choques contra las paredes es suficiente como para impedir el mantenimiento de una superficie limpia, incluso en vacíos como al que enfriamos la muestra antes de cada experimento. Este efecto es muy claro en la serie de experimentos mostrados en la figura (4-2). Allí se obtuvieron cromatogramas consecutivos sobre el mismo sólido a 56 ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$) en todos los casos. El área del peak I, que en el diagrama corresponde al sólido tratado a 110 ($^{\circ}\text{C}$) durante 24 (hs) en alto vacío, es proporcional a la cantidad de substancia desorbida. Se observa que ésta área disminuye manifiestamente después del primer experimento, manteniéndose luego constante en la serie de cromatogramas posteriores. Esta explicación del efecto observado parece más razonable que suponer como

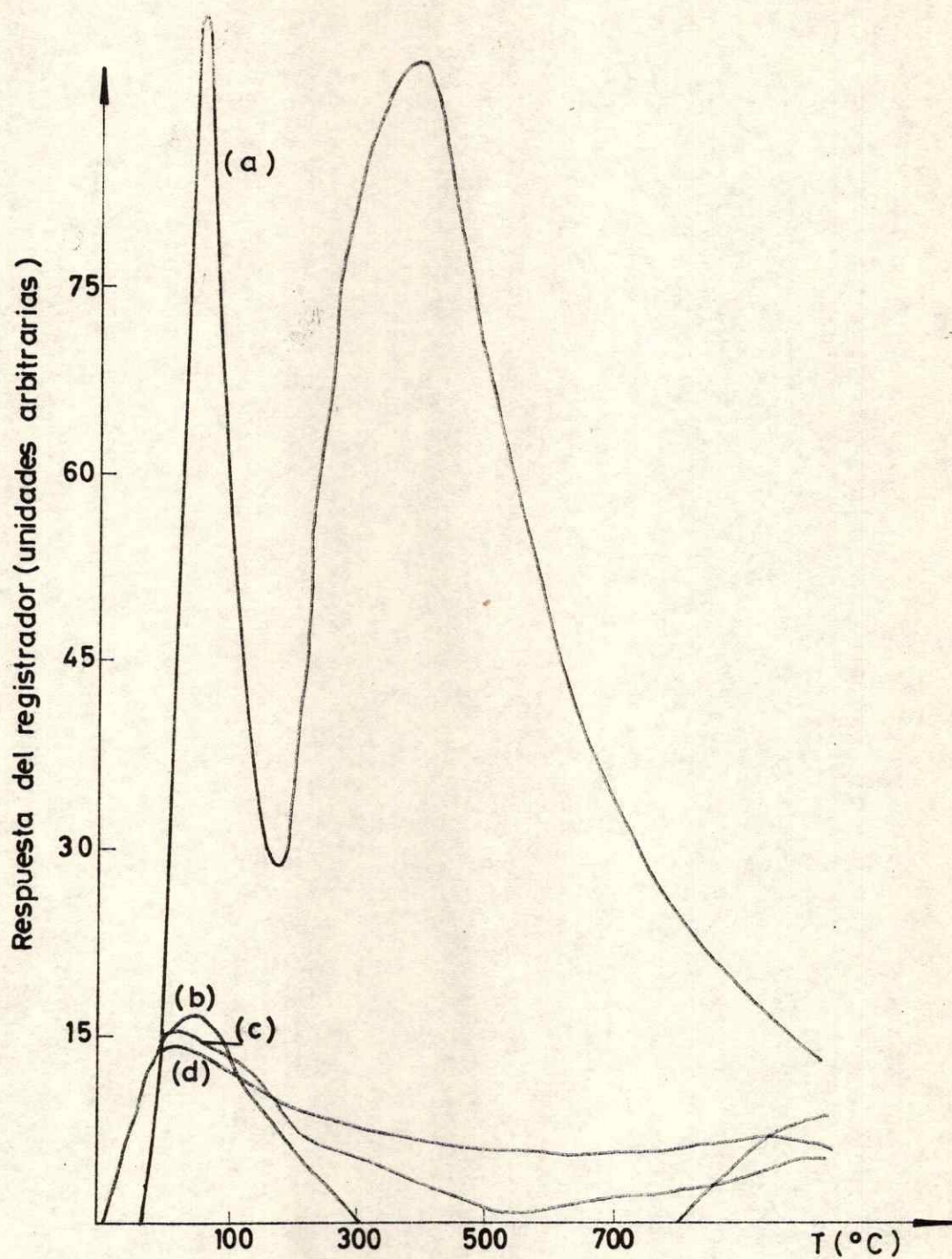


Fig. (4-2) CROMATOGRAMAS T.P.D. PARA AEROSIL. $\beta = 56 (^{\circ}\text{C}/\text{mto})$
 a) TRATADO DURANTE 24 (hs) A 10^{-4} (TORR) y $110 (^{\circ}\text{C})$
 b) DESPUES DEL EXPERIMENTO (a)
 c) DESPUES DEL EXPERIMENTO (b)
 d) DESPUES DEL EXPERIMENTO (c)

alternativa, la existencia de algún tipo de mecanismo de difusión que restituya el agua molecular desde glóbulos internos a la masa de la sílica, como lo hiciera en un artículo el autor de ésta tesis (16). La figura (4-2) es entonces una demostración de la imposibilidad de obtener superficies totalmente limpias, lo que otorga algún grado de incertidumbre a ciertos resultados de la literatura, especialmente si se trata de los sectores más activos de la superficie.

Midiendo T_M en experimentos efectuados a diferentes velocidades de calentamiento β , es posible diagramar $2 \log T_M - \log \beta$ versus $1/T_M$ para obtener rectas similares a las del capítulo anterior con CO, desde cuyas pendientes es posible calcular el calor de adsorción ΔH_a . En la figura (4-3) se muestran éstas rectas para los respectivos peaks I y II en el sólido tratado durante 24 (hs), 10^{-5} (Torr) y 130 ($^{\circ}$ C) de temperatura. En general las rectas presentan una dispersión que es la usual en éste tipo de experimentos, donde la reproducibilidad de las muestras sólidas es en extremo dificultosa. La variación encontrada en el valor de T_M cuando los experimentos son hechos a una misma velocidad de calentamiento pero variando ahora el flujo de gas portado: indica, como ya ha sido explicado, que la ecuación adecuada a los resultados experimentales es la (3-25), correspondiente a calentamiento lineal, superficie homogénea, desorción de primer orden y considerando la existencia de readorción. Por lo tanto, la pendiente calculada en las rectas de la figura (4-3) con el método de mínimos cuadrados, permite obtener el calor de adsorción ΔH_a , cuyos valores fueron 4,2 y 12,2 (Kcal/mol) para los peaks I y II respectivamente. Conviene recalcar aquí el notable acuerdo entre el calor de adsorción del peak I, que corresponde al agua adsorbida en forma

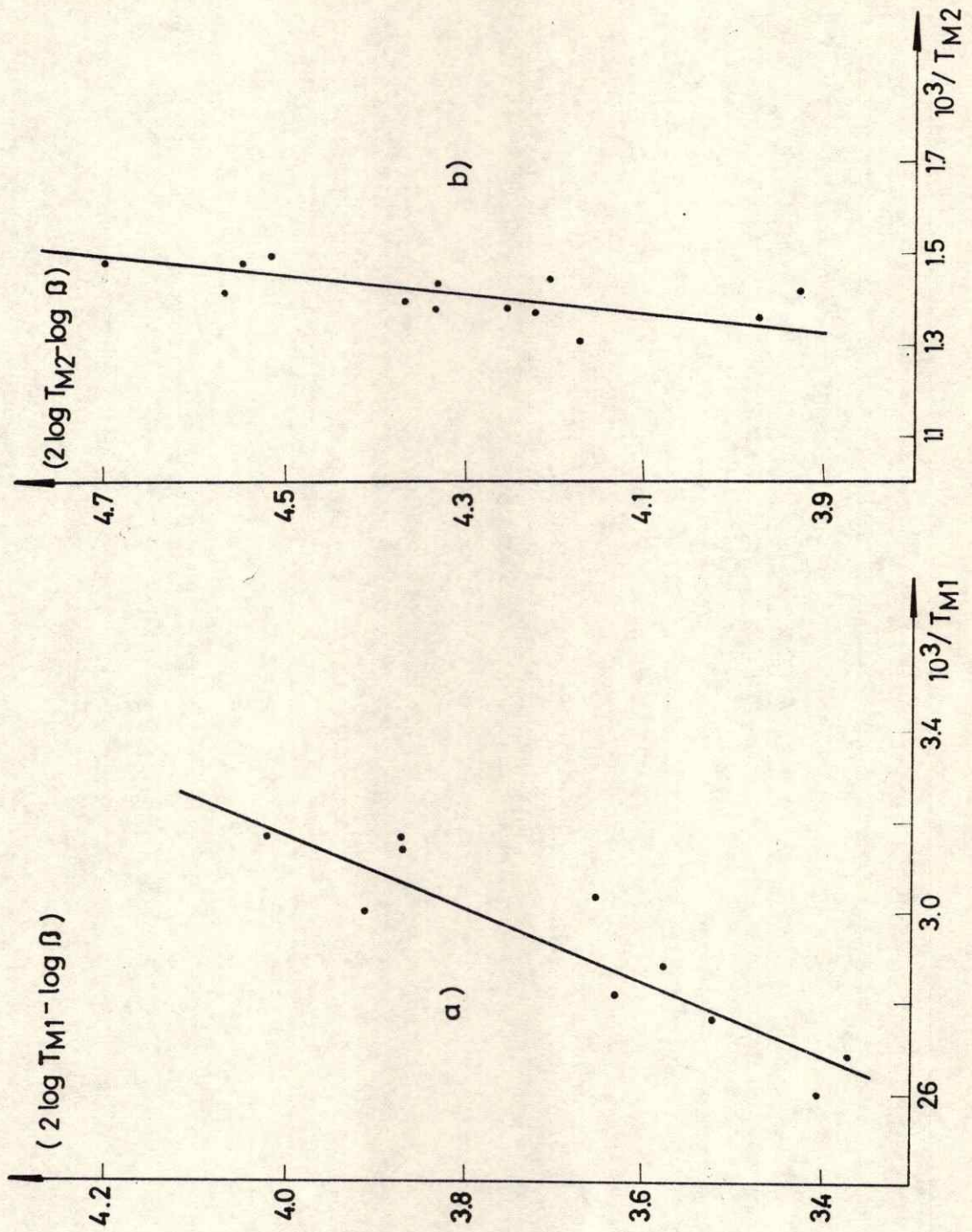


Fig. (4-3) RECTAS T.P.D. PARA AEROSIL

(a) PEAK I

(b) PEAK II

molecular, con el valor 4,5 (Kcal/mol) obtenido teóricamente por el autor desde la teoría de Fowkes. Más adelante, en el capítulo 9 veremos que ésta magnitud está también de acuerdo con el orden que se obtiene con un camino experimental alternativo, la isoterma de adsorción.

En la figura (4-4), que será descrita más adelante, aparecen los valores del calor de adsorción para diferentes áreas del peak I. El hecho de que allí ΔH_I se mantenga constante, es un argumento a favor para relacionar el peak I con agua fisisorbida en la superficie del Aerosil.

Al aumentar la temperatura de tratamiento previo, como era de esperarse, se observa una disminución de ambos peaks en la figura (4-1). Como el área bajo los peaks representa la cantidad de agua que se desorbe, esto indicaría una disminución de los silanoles que quedan en la superficie en el caso del peak II. La heterogeneidad superficial es la causa del aumento de la temperatura del máximo del peak II, T_{MII} , con la temperatura de tratamiento del sólido. Esta heterogeneidad puede ser mejor apreciada si calculamos el calor de adsorción que correspondería a los diferentes tratamientos del Aerosil y al peak II. El cálculo ha sido hecho en la forma usual (17) suponiendo constante el valor de la intersección de la recta T.P.D. para cada peak. ΔH_a es calculado entonces con la ecuación (3-25) y el valor de T_M para cada cromatograma.

En el caso del peak II, el autor cree posible asociar esos valores con la estabilidad de los grupos silanoles superficiales. En la figura (4-4) hemos graficado el valor de ΔH_a versus el área del peak correspondiente, tomando como referencia el del cromatograma a 130 (°C) asignándole en éste

el valor 100. Esto se hizo para ambos peaks. Puede observarse que ΔH_a no varía con los diferentes tratamientos en el caso del peak I, como ya se ha discutido previamente. La tabla (4-3) muestra los valores numéricos que corresponden a las curvas de calor de la figura (4-4)

TABLA (4-3)

Valores del calor de adsorción versus el área de los peaks I y II.

Tratamiento	Area peak I	ΔH_I ($\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$)	Area peak II	ΔH_{II} ($\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$)
130(°C) 10^{-4} (Torr)	100	4,04	100	12,58
200(°C) 10^{-4} (Torr)	56,8	3,97	67,9	12,42
300(°C) 10^{-4} (Torr)	42,8	3,71	30,7	13,86
500(°C) 10^{-4} (Torr)	20,2	3,84	8,0	18,02
700(°C) 10^{-4} (Torr)	15,0	3,86	4,0	17,62

En el caso del peak II, el aumento de temperatura de tratamiento del sólido nos muestra la heterogeneidad superficial a través de los valores de ΔH_a . La heterogeneidad a que nos referimos aquí es de dos tipos: una se refiere al hecho de que diferentes tipos de silanoles son perdidos por la superficie a diferentes temperaturas y otra a la heterogeneidad propia de cada tipo de grupo OH. A pesar de las diferencias encontradas en la literatura, tres tipos de silanoles parecen ser propios de las silicas, como se mostró anteriormente: Los silanoles aislados que no se alteran y permanecen a una concentración constante en la superficie hasta

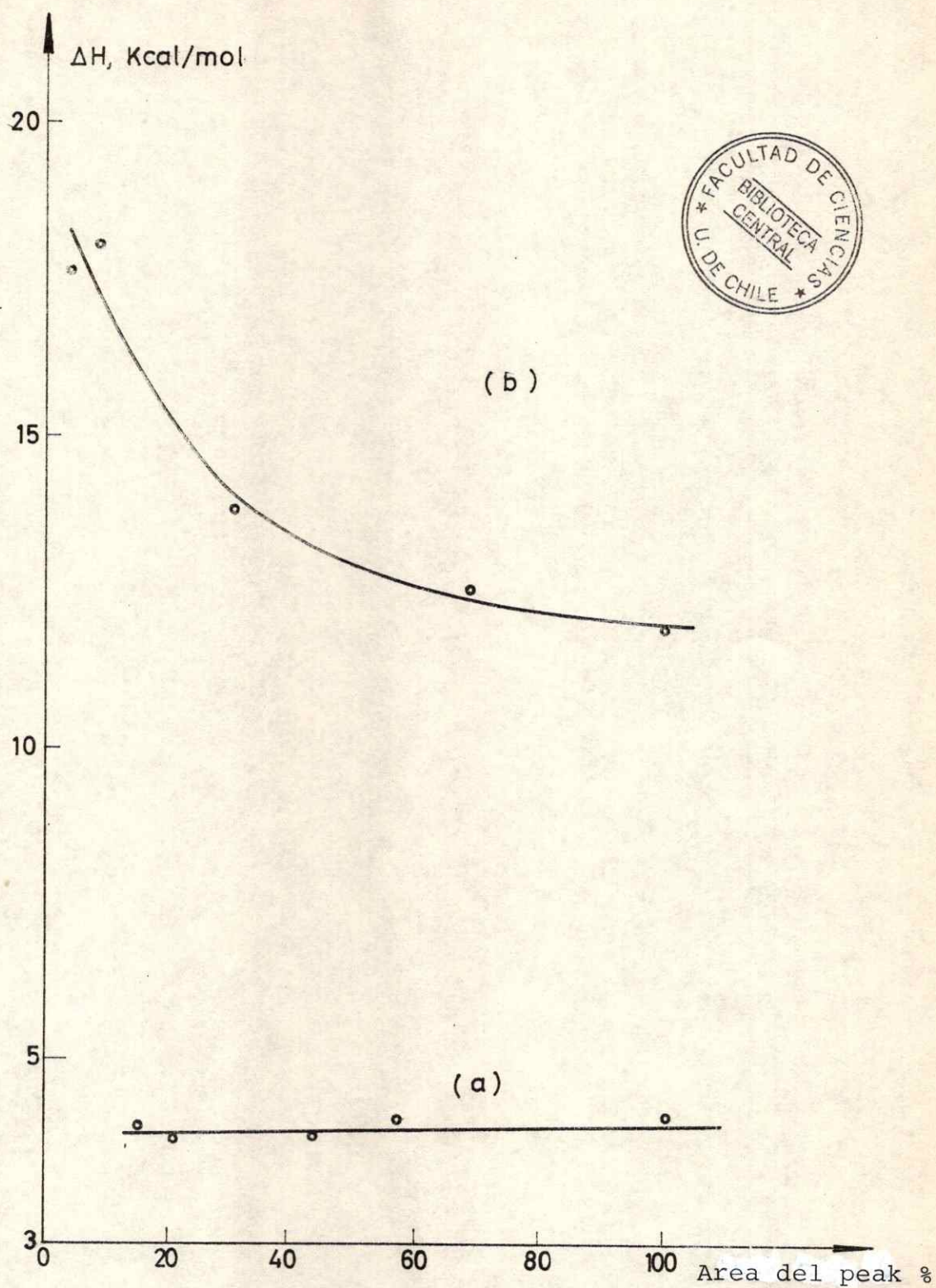


Fig. (4-4) CURVA DE CALOR DE ADSORCION VERSUS EL AREA DEL PEAK
(a) PEAK I
(b) PEAK II

aproximadamente 400 (°C) (9,18) y luego decrecen continuamente con el tiempo quedando muy pocos sobre 750 (°C), aunque aún existan en el rango 900 - 1000 (°C) (10); los geminales, que son perdidos reversiblemente ya a los 200 (°C) e irreversiblemente a 400 (°C) (9) y los silanoles vecinales o interactuantes que ya no existen a temperaturas sobre 650 (°C) y pocos de ellos se encuentran sobre 400 (°C) (5). Por otra parte, el peak II se extiende en los cromatogramas T.D.P. desde 200 (°C) hasta temperaturas superiores a 600 (°C), por lo que resulta evidente que incluye los tres tipos de silanoles mencionados, siendo entonces una especie de resultante promedio de ellos. A pesar que fueron observados subpeaks, no fué posible obtener una suficiente reproducibilidad. Sin embargo, la obtención de cromatogramas a diferentes temperaturas de tratamiento previo del Aerosil, permite de alguna manera apreciar las energías de estabilización de los diferentes tipos. Un mayor valor de la temperatura de tratamiento significa un aumento de la estabilidad de los silanoles que quedan en la superficie lo que es, por supuesto, un resultado esperado.

La figura (4-5) muestra tres cromatogramas que hemos designado por A, B y C. El primero de ellos (A), se ha obtenido con Aerosil sin tratamiento previo, el segundo (B), con una muestra evacuada a 10^{-2} (Torr) por dos horas a temperatura ambiente, y el tercero (C), es el mismo de la figura (4-1) con 130(°C) y 10^{-5} (Torr) por 24 (hs). Hay dos fenómenos interesantes que se deducen de ésta figura. El primero de ellos se refiere al apareamiento de especies superficiales que son eliminadas en el intervalo de temperaturas que hay entre ambos peaks, I y II, en el cromatograma B y que se relacionan con el peak que hemos anotado por (I-II) en la figura. Esas especies, aparecidas en la superficie como

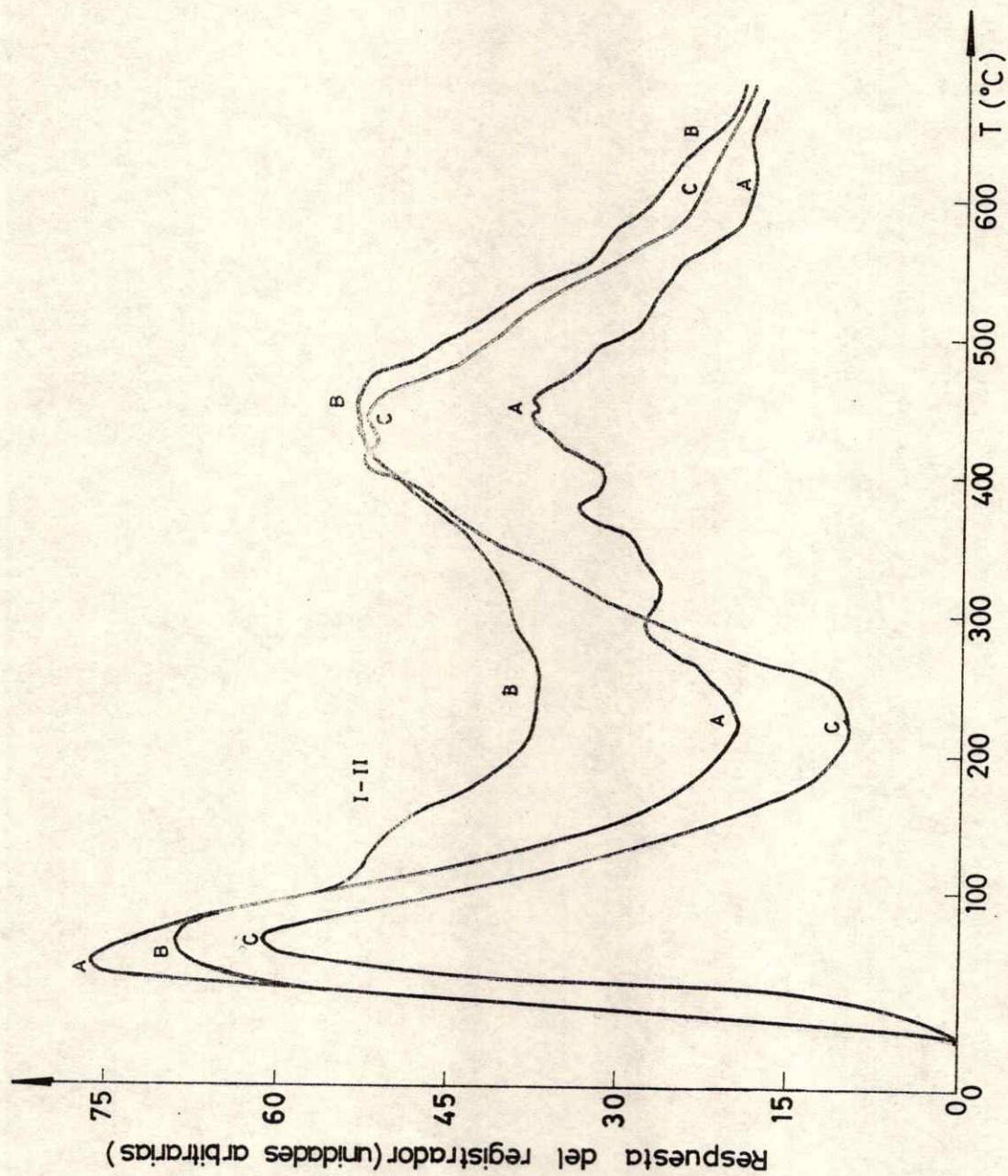


Fig. (4-5) CROMATOGRAMAS T.P.D. PARA AEROSIL. $\beta = 22$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mto}$)

(A) SOLIDO SIN TRATAMIENTO

(B) SOLIDO TRATADO DURANTE 2 (hs) A 10^{-2} (TORR) Y TEMPERATURA AMBIENTE

(C) SOLIDO TRATADO DURANTE 20 (hs) A 10^{-4} (TORR) Y 130 ($^{\circ}\text{C}$)

consecuencia de un tratamiento de evacuación a temperatura ambiente por 2 (hs), son eliminadas y no aparecen en el cromatograma C con un tratamiento más exigente. Las especies (I-II), que aparecen previamente a la temperatura de inicio de la descomposición de los silanoles, parecieran atribuíbles a algún tipo de agua molecular, cuyo mecanismo de eliminación es afectado por la existencia de agua fisisorbida multimolecular en el caso del cromatograma A.

El segundo fenómeno se refiere al aumento que experimenta el peak II con la limpieza de la superficie efectuada en los experimentos B y C. Como la concentración de silanoles es más o menos independiente de la historia de la sílica (18), resulta evidente que no se han "creado" éstos por el tratamiento de la superficie sino que, nuevamente, los mecanismos de deshidratación son afectados posiblemente por la existencia de agua fisisorbida en la superficie. En el caso del cromatograma A el agua molecular es también eliminada antes de la aparición del peak II, pero parecería necesario un tiempo adicional para la obtención de magnitudes del peak II como las que presentan los cromatogramas B y C.

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 4.

1. Wade, W.H., y Hackerman, N., "Advances in Chemistry Series", 43, 222 (1964).
2. Young, G.J., J. Colloid Sci. 13, 67 (1958).
3. de Boer, J.H., "The Dynamical Character of Adsorption", 2^a ed. Oxford University Press, London (1968).
4. Kaspar, H., Büchi, J., Schwarz, T.W. y Steiger-Trippi, K., "Pharmaceutica Acta Helvetiae" 37, 48-60, 73-87, 133-160 (1962).
5. Borello, E., Zecchina, A., y Morterra, C., J. Phys. Chem. 71, 2938 (1967).
6. Thompson, W.K., Proc. British. Ceramic Soc. 5, 143 (1965).
7. Mitchell, S.A., Chemistry and Industry, June 4 (1966).
8. Okkerse, C., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Cap. 5, Academic Press, London and New York (1970).
9. Hockey, J.A., y Pethica, B.A., Trans, Faraday. Soc. 57, 2247 (1961).
10. Fripiat, J.J., Castuche, M.C. y Brichard, R., J. Phys. Chem. 66, 805 (1962).
11. Brodskii, J.A., y Stanevich, A.E., Russ. J. Phys. Chem. 44, 998 (1970).
12. Kiselev, A.V., "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworth, London (1958).
13. Stöber, W., Kolloid - Z. 145, 17 (1956).
14. Fripiat, J.J., y Vytterhoeven, J., J. Phys. Chem. 66, 800 (1962).

15. Lange, K.R., J. Colloid Interface Sci. 20, 231 (1965).
16. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci (Aceptado para su publicación).
17. Amenomiya, Y., y Cvetanovic, R. J., J. Phys. Chem. 67, 2046 (1963).
18. Eakins, W.J., I & EC Product Research and Development 7, 39 (1968).

CAPITULO 5

LA ISOTERMA DE ADSORCION EXPERIMENTAL

1. Introducción

De la isoterma de adsorción ya hemos hablado en el capítulo 3, donde un caso experimental ha sido interpretado según tres modelos de quimisorción. En éste capítulo desarrollaremos en forma más completa el tema, mostrando la construcción y puesta en marcha de un equipo volumétrico de adsorción, para determinar isotermas de agua sobre Aerosil. La idea es abordar el problema de la información que una isoterma nos pueda aportar como un camino alternativo a los discutidos en los capítulos anteriores. Concretamente se trata de aprovechar lo que la termodinámica pueda obtener desde isotermas determinadas a diferentes temperaturas, como entalpías y entropías de adsorción, y estudiar algunas posibilidades que nos ofrece la mecánica estadística en la discusión e interpretación de esos datos experimentales. Otra fuente de información se nos presenta, por otra parte, desde los modelos matemáticos para la isoterma de adsorción que al interpretarla, permiten el cálculo de parámetros que nos informan sobre el sistema que estudiamos.

En éste y los próximos capítulos se mostrarán contribuciones originales del autor tanto en la parte experimental, como en el plano teórico hacia aspectos relacionados con la isoterma de adsorción. El interés estará dirigido principalmente al sistema experimental sílica agua,

como ha sido la intención de la mayor parte de la exposición. La determinación experimental de la isoterma y algunos aspectos inmediatos, serán mostrados a continuación, de manera de dirigir el capítulo 6 y 8 al análisis de la isoterma analítica y finalmente en el capítulo 9 se abordará el problema bajo el punto de vista de la termodinámica y la mecánica estadística.

2. El equipo volumétrico de adsorción

La isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido, se obtiene cuando se diagrama a temperatura constante la cantidad adsorbida frente a la presión de equilibrio de la fase gas. Dos son los métodos más utilizados en su determinación: el gravimétrico, donde se mide el peso de la fase adsorbida por el alargamiento de un resorte de cuarzo y el que consiste en la determinación de la cantidad que se adsorbe por su desaparecimiento de la fase gas. Si ésta última determinación se efectúa manteniendo el sistema a volumen constante, hablaremos de método volumétrico de adsorción. Un ejemplo del equipo que se utilizó en la determinación de nuestras isotermas con éste método, se muestra en la figura (5-1).

En el borde superior de ese diagrama aparece la línea de alto vacío LV, en uno de cuyos extremos están las bombas mecánica BM1 y de difusión D, que permiten alcanzar una presión igual a 10^{-6} (Torr), la que es medida con un manómetro tipo McLeod ML, ubicado en el otro extremo de la línea. Esta parte es igual a la del equipo T.P.D. del capítulo 3. El resto de la figura muestra el equipo volumétrico mismo que consiste esencialmente en una bureta calibrada B que permite

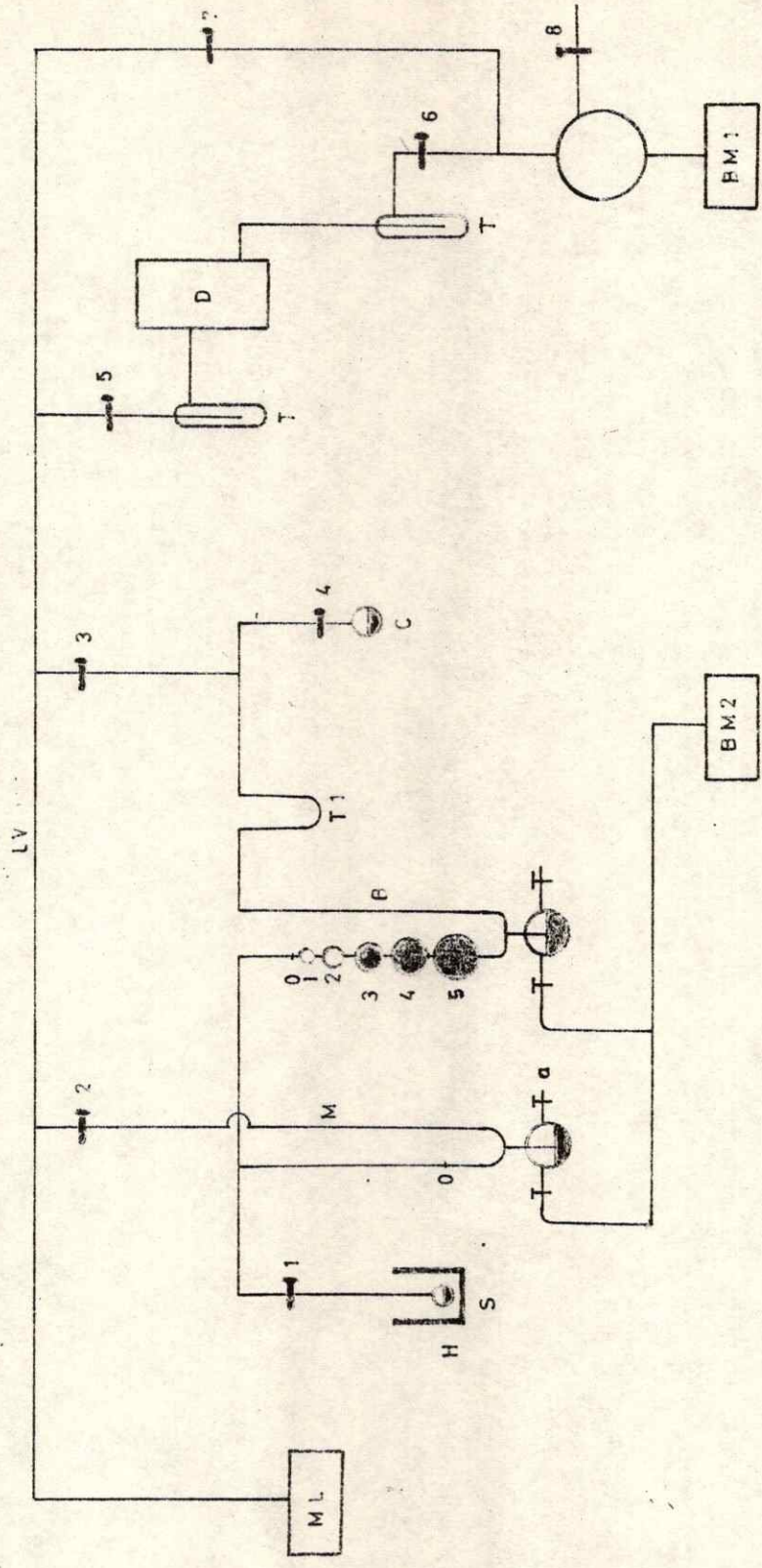


Fig. (5-1) EQUIPO VOLUMETRICO DE ADSORCION

variar, al llenarse con mercurio, el volumen de la fase gas en cantidades conocidas, un manómetro M de mercurio o aceite que mide la presión interior y una bombilla donde se coloca una masa conocida de sólido S. La llave 1, de tipo springham de alto vacío sin grasa, fué ubicada en el límite entre la fase gas y el sector de la bombilla, de manera de evitar posibles fuentes de error por absorción o contaminación.

La calibración del equipo contempla la determinación de los volúmenes de cada una de sus partes. La bureta, primeramente, fué calibrada con mercurio. El volumen de cada esfera resulta fácil de calcular conociendo el peso de mercurio necesario para llenarla y la densidad de éste a la temperatura de calibración. La Tabla (5-1) muestra los volúmenes acumulativos $V_i = \sum_{i=0}^{i=i} v_i$ donde v_i es el que corresponde a la esfera i de la bureta B.

Designemos por V_0 el volumen libre, que incluye aquel encerrado entre la llave 1, el nivel 0 del manómetro y la marca 0 de la bureta. Para determinarlo se introdujo al equipo un gas inerte (He) manteniendo cerrada la llave 1, con el mercurio de la bureta en el nivel 5 y el manómetro en el nivel 0. Después de medir la presión ejercida por el Helio se subió el nivel de mercurio de la bureta midiendo en cada marca i la presión P_i que corresponde. Cuando estamos en el nivel i de la bureta el volumen del sistema es $V_{Si} = V_0 + V_i$ y, si se efectúa la compresión a temperatura constante, podemos escribir suponiendo comportamiento ideal que:

$$P_i V_{Si} = P (V_0 + V_i) = \text{Cte} \quad (5-1)$$

por lo que:

$$\frac{d(P_i V_i)}{dP_i} = -V_0 \quad (5-2)$$

Llevando el producto $P_i V_i$ frente a P_i , se obtiene una línea recta desde cuya pendiente puede calcularse V_0 . En la figura (5-2) aparecen las rectas de calibración para diferentes cantidades de Helio introducidas. La reproducibilidad fué muy buena y el volumen V_0 promedio resultó ser igual a 12,35 (cm^3). La Tabla (5-1) muestra el volumen V_{Si} del sistema entre la llave 1 y el nivel i de la bureta, junto al volumen V_i correspondiente.

Vamos a normalizar ahora una metodología para el cálculo de la isoterma, que incluirá una serie de factores que consideran, entre otros datos, el volumen de las diferentes partes del equipo. Explicaremos conjuntamente con ello además la forma de operar en un experimento particular.

La primera etapa, igual que en un experimento T.P.D., consiste en la limpieza o tratamiento, según sea el caso, del sólido S de la bombilla el cuál ha sido pesado previamente. Esto se hizo haciendo vacío a través de las llaves (2) y (3) y calentando la muestra a la temperatura requerida con el horno H . Posteriormente, se cerró la llave 1 reemplazando el horno por un baño termostático tipo Lauda, que permite una precisión de $\pm 0,1$ ($^{\circ}\text{C}$). En todos los casos en que se utilizó Aerosil 200 (Degussa) con un área BET igual a 200 (M^2/gr), el mismo de los experimentos T.P.D., la muestra, que fué cambiada en cada experimento, tuvo un peso igual a 0,05 (grs).

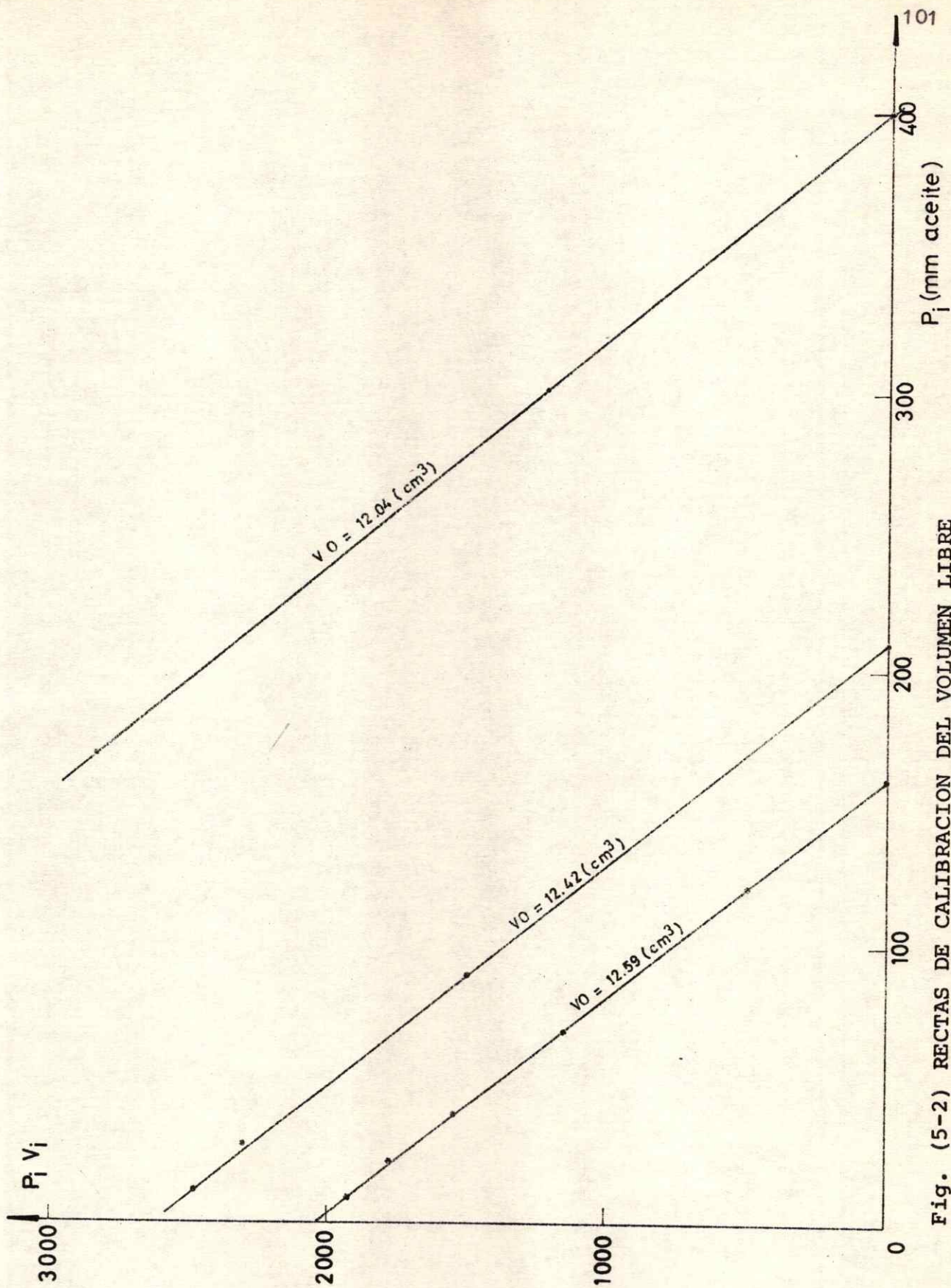


Fig. (5-2) RECTAS DE CALIBRACION DEL VOLUMEN LIBRE

La segunda etapa consiste en introducir al sistema el gas que servirá como adsorbato a través de la bureta y desde el bulbo de almacenamiento C después de haber cerrado la llave 1 y de haber hecho alto vacío en el equipo. En nuestros experimentos el adsorbato fué agua tridestilada que además se destiló nuevamente al vacío en la trampa T1. Los moles de gas encerrados en el sistema de volumen V_{Si} pueden calcularse con la ley de gases ideales y normalizarse de manera de tener su valor en centímetros cúbicos a presión y temperatura normales, cm^3_{PTN} (1 (at), 0 ($^{\circ}C$)). Si llamamos $V_{PTN(i)}$ a éste volumen normalizado de gas encerrado en el volumen V_{Si} a la temperatura $T(^{\circ}K)$ y la presión P (Torr), podremos escribir que:

$$\frac{P V_{Si}}{T} = \frac{760 V_{PTN(i)}}{273,16} \quad (5-3)$$

De manera que:

$$V_{PTN(i)} = \frac{273,16 V_{Si} P}{760 T} = fvi \frac{P}{T} \quad (5-4)$$

donde el factor fvi , que aparece en la Tabla (5-2) para los diferentes niveles de la bureta, es definido por la relación:

$$fvi = \frac{273,16 V_{Si}}{760} \quad (5-5)$$

La tercera etapa consiste en abrir la llave 1 poniendo en contacto el gas con la superficie del sólido S de la bombilla. Si el nivel en la bureta es mantenido así como el nivel 0 del manómetro, la adsorción será determinada a volumen constante y el efecto observado consistirá en una

disminución de presión en la fase gas hasta llegar al equilibrio. Será necesario, para mantener el sistema a volumen constante, subir el nivel del manómetro manteniéndolo siempre en 0, lo que se logra introduciendo aire al matraz inferior a través de la llave a.

El volumen del sector de la bombilla fué calibrado previamente con Helio de igual forma que el resto del equipo. Esto puede lograrse con una simple expansión. Sin embargo, es cómodo como método de cálculo, proceder de manera un tanto diferente llamando V_C al volumen PTN de gas en el sector, V_B (cm^3) el volumen de la bombilla, P (Torr) la presión y T_B ($^{\circ}\text{K}$) la temperatura del sector de la bombilla que puede ser, por ejemplo, la del baño en que se encuentra sumergida. En ese caso:

$$\frac{P V_B}{T_B} = \frac{760 V_C}{273,16} \quad (5-6)$$

De manera que:

$$V_C = \frac{273,16 V_B}{760 T_B} \quad P_2 = f_c P_1 \quad (5-7)$$

donde f_c , el factor de la bombilla, es una constante que depende de la temperatura del baño y que puede determinarse directamente en un experimento preliminar. La dependencia de f_c con la temperatura T_B es mínima, de modo que fué posible tomar un sólo valor en el intervalo 20-45($^{\circ}\text{C}$) que cubre el rango de nuestros experimentos. El error que puede introducirse es siempre menor que el experimental. El valor de f_c obtenido fué 0,008486.

La adsorción, ya se dijo, se traduce en una disminución de moles de la fase gas. Si $V_{PTN(1)}$ son los cm^3 PTN de gas antes de la expansión hacia la bombilla, $V_{PTN(2)}$ los correspondiente al gas encerrado en el mismo sector en el equilibrio y V_C los del sector de la bombilla, entonces el volumen adsorbido V_{ads} (cm^3 PTN) que será igual a la disminución de moles de la fase gaseosa, podrá calcularse con la expresión:

$$V_{ads} = V_{PTN(1)} - (V_C + V_{PTN(2)}) \quad (5-8)$$

donde:

$$V_{PTN(1)} = fvi \frac{P_1}{T_1} \quad (5-9)$$

$$V_{PTN(2)} = fvi \frac{P_2}{T_2} \quad (5-10)$$

$$Y \quad V_C = f_C P_2 \quad (5-11)$$

siendo P_1 y T_1 la presión y temperatura antes de la expansión y P_2 y T_2 en el equilibrio.

Disminuyendo el volumen de la fase gaseosa por el llenado de mercurio de la bureta entre los diferentes niveles calibrados, podemos calcular V_{ads} a diferentes presiones de equilibrio. Conociendo el peso de la muestra sólida, por otra parte, se tendrá para una temperatura del baño termostático los cm^3 PTN adsorbidos por gramo de sólido versus la presión de equilibrio, o sea, la isoterma de adsorción. La bureta utilizada permite obtener sólo seis puntos de la curva buscada. Con el objeto de aumentar ese número puede procederse a recargar el equipo introduciendo en él previo cierre de la llave 1, una cantidad de moles de gas que deberán ser

agregados a $V_{PTN(1)}$. El resto del cálculo es el mismo de los párrafos anteriores.

El tipo de manómetro que se use dependerá de la presión de saturación del adsorbato. El caso del agua, que es el mostrado aquí, necesita un manómetro que permita una precisión adecuada en el intervalo de los experimentos que va desde cero hasta aproximadamente 20 (Torr). Se usó para ello un manómetro de aceite (Apiezon C) cuya presión de vapor es de 10^{-7} (Torr) y su densidad igual a 0,867 (gr/cm^3) a 30 ($^{\circ}\text{C}$). Este tipo de aceite no adsorbe agua, lo que fué comprobado además experimentalmente. En la Tabla (5-2) aparece el factor de conversión desde aceite a mercurio ($\frac{d_{\text{aceite}}}{d_{\text{HG}}}$), si d indica densidad, a diferentes temperaturas. El factor de corrección de la presión f incluye la razón de las aceleraciones de gravedad entre Santiago y la normal, además de la corrección que toma en cuenta la expansión térmica, considerando que el coeficiente de expansión del Apiezon C en el intervalo de temperaturas de los experimentos es 0,00068.

La Tabla (5-3) muestra los resultados experimentales de un conjunto de isotermas de adsorción de agua a diferentes temperaturas sobre Aerosil tratada su superficie a 10^{-5} (Torr) durante 24 (hs) y diferentes temperaturas de activación. Junto a las columnas de presión relativa P/P_0 y volumen adsorbido V ($\text{cm}^3 \text{PTN}/\text{gr}$), hemos agregado una tercera columna donde está la fracción de superficie cubierta θ , que ha sido calculada desde $\theta = V/V_m$. El valor elegido para V_m será calculado y discutido luego en el capítulo 8, donde además se procesarán, analizarán y discutirán los datos experimentales de éste capítulo.

TABLA (5-1)

Calibración de los volúmenes del equipo

Nivel i de la Bureta	V_{Si} (cm ³)	f_{Vi}
0	12,190	4,381
1	16,266	5,846
2	29,207	10,497
3	51,627	18,555
4	99,399	35,724
5	232,258	83,474

TABLA (5-2)

Corrección y conversión de la presión

Temperatura (°C)	$\frac{d \text{ aceite}}{d \text{ mercurio}}$	Factor f
9	0,0648	0,9922
12	0,0647	0,9903
15	0,0646	0,9883
18	0,0645	0,9863
21	0,0644	0,9842
24	0,0643	0,9822
27	0,0642	0,9803

En la tabla de las isoterma hemos incluido además, algunas de adsorción de agua sobre Aerosil metilado a diferentes condiciones las que han sido determinadas en el mismo equipo y conforman antecedentes de trabajos efectuados por el autor de ésta tesis en colaboración con L. Alzamora.

En relación a la tabla (5-3) estableceremos una nomenclatura que define cada isoterma. Las letras A y AM designarán el sólido correspondiente sea éste Aerosil (A) o Aerosil Metilado (AM). A continuación un número indica la temperatura de tratamiento del sólido hecha a 10^{-4} (Torr) durante 24 (horas). Finalmente otro número define la temperatura de la isoterma.

El sólido AM fué obtenido por metilación de la superficie del Aerosil 200 con una solución 0,02 M de trimetilclorosilano (Hopkin and Williams) en benceno redestilado que fué secado previamente sobre P_2O_5 . El Aerosil se agitó dentro de la solución por 40 (Mtos), se filtró y lavó con sucesivas porciones de benceno, secándose posteriormente al aire y luego en el equipo de adsorción a 110 ($^{\circ}C$) y 10^{-4} (Torr) durante 24 (horas).

TABLA (5-3)
Isotermas de adsorción

A - 215 - 25

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,054	4,91	0,25
0,079	7,87	0,41
0,108	9,25	0,48
0,128	10,36	0,54
0,170	15,13	0,78
0,201	16,92	0,87
0,229	18,80	0,97
0,338	30,86	1,59
0,404	39,05	2,02
0,443	49,05	2,53
0,524	59,30	3,06
0,566	73,78	3,81

A - 320 - 20

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,033	2,42	0,12
0,050	3,71	0,19
0,067	4,43	0,23
0,090	4,78	0,25
0,132	7,80	0,40
0,163	10,12	0,52
0,185	11,58	0,60
0,217	12,94	0,67
0,299	24,93	1,29
0,344	31,10	1,61
0,383	37,75	1,95

A - 320 - 25

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,051	4,00	0,21
0,056	6,21	0,32
0,076	6,40	0,33
0,110	8,96	0,46
0,135	9,82	0,51
0,148	13,59	0,70
0,192	18,02	0,93
0,215	22,85	1,18
0,232	22,25	1,15
0,259	28,25	1,46
0,286	31,61	1,63
0,331	34,36	1,78
0,398	44,54	2,30
0,444	54,58	2,82
0,528	64,27	3,32

A - 320 - 35

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,041	4,33	0,22
0,060	8,21	0,42
0,082	10,14	0,52
0,110	11,11	0,57
0,199	26,05	1,35
0,228	35,31	1,82
0,255	40,16	2,08
0,269	44,99	2,32
0,309	81,72	4,22

A - 420 - 25

P/P_0	$V / (\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,058	2,81	0,15
0,095	5,29	0,27
0,123	7,26	0,38
0,162	8,22	0,42
0,199	9,63	0,50
0,202	14,10	0,73
0,230	16,56	0,86
0,299	18,36	0,95
0,296	25,70	1,33

A - 620 - 25

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN/gr})$	V/V_m
0,056	3,25	0,17
0,086	5,91	0,31
0,115	7,38	0,38
0,136	8,50	0,44
0,177	9,46	0,49
0,252	18,84	0,97
0,300	24,58	1,27
0,390	30,82	1,59
0,503	54,66	2,82

A - 110 - 25

<u>P/Po</u>	<u>V(cm³PTN/gr)</u>	<u>V/V_m</u>
0,038	4,69	0,22
0,049	5,50	0,26
0,059	6,02	0,29
0,072	6,98	0,33
0,084	7,51	0,36
0,093	7,93	0,38
0,124	10,49	0,50
0,137	11,45	0,54
0,223	15,90	0,75
0,244	16,64	0,79
0,271	19,47	0,92
0,327	21,42	1,02
0,361	23,66	1,12
0,411	24,68	1,17
0,497	29,50	1,40
0,500	31,41	1,49
0,565	35,55	1,69
0,568	38,85	1,84
0,580	38,20	1,81
0,627	43,40	2,06
0,652	52,11	2,47
0,654	53,07	2,52

A - 110 - 35

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN}/\text{gr})$	V/V_m
0,033	4,25	0,19
0,042	4,98	0,22
0,054	6,17	0,27
0,058	7,26	0,32
0,097	9,42	0,42
0,107	10,94	0,49
0,161	15,09	0,67
0,182	16,88	0,75
0,220	19,98	0,89
0,242	23,02	1,02
0,257	22,32	0,99
0,283	25,58	1,14
0,288	30,00	1,33
0,364	39,97	1,78
0,403	53,95	2,40

A - 110 - 45

P/P_0	$V(\text{cm}^3 \text{PTN}/\text{gr})$	V/V_m
0,030	4,12	0,17
0,050	7,00	0,28
0,070	9,20	0,37
0,075	8,80	0,35
0,094	10,40	0,42
0,110	12,50	0,50
0,170	19,08	0,77
0,185	23,96	0,96
0,190	23,73	0,95
0,200	28,00	1,12
0,240	33,06	1,33
0,270	40,17	1,61

AM - 110 - 25

<u>P/Po</u>	<u>V(cm³PTN/gr)</u>	<u>V/V_m</u>
0,090	4,03	0,29
0,157	6,24	0,45
0,193	8,81	0,64
0,234	10,27	0,74
0,257	12,03	0,87
0,279	12,98	0,94
0,466	21,58	1,56
0,579	29,44	2,13

AM - 110 - 35

<u>P/Po</u>	<u>V(cm³PTN/gr)</u>	<u>V/V_m</u>
0,058	3,96	0,25
0,104	6,49	0,42
0,174	10,80	0,70
0,189	11,27	0,73
0,237	16,71	1,08
0,309	23,93	1,54
0,310	25,29	1,63
0,320	24,32	1,57
0,386	34,49	2,23

AM - 110 - 45

<u>P/Po</u>	<u>V(cm³PTN/gr)</u>	<u>V/V_m</u>
0,033	1,87	0,13
0,050	2,80	0,20
0,090	5,20	0,36
0,130	9,30	0,65
0,126	9,76	0,68
0,215	21,07	1,47
0,259	32,75	2,29

CAPITULO 6

LA ISOTERMA ANALITICA DE FISISORCION

1. Introducción

En el capítulo anterior hemos mostrado una forma para obtener la isoterma de adsorción experimental. Ahora se trata de plantear el problema bajo un punto de vista teórico, para lo cuál diremos que la adsorción como fenómeno puede ser descrita por una función del tipo:

$$F_1 (\sigma, \pi, T) = 0 \quad (6-1)$$

donde σ es el área que cubre una molécula de adsorbato, π la presión superficial y T la temperatura absoluta. Una expresión como ésta es la ecuación de estado de la fase adsorbida. A cada función F_1 le corresponde, por otra parte, otra función F_2 de la forma:

$$F_2 (P, V, T) = 0 \quad (6-2)$$

que describe la situación de la fase gas en equilibrio termodinámico con la fase adsorbida, donde P es la presión de equilibrio y V el volumen adsorbido. Las expresiones (6-1) y (6-2) pueden ser obtenidas recíprocamente usando la ecuación de Gibbs (1).

A temperatura constante la función F_2 representa la isoterma analítica de adsorción que, en principio,

puede ser siempre expresada en la forma general:

$$V = f (X, K_1, K_2, \dots, K_n) \quad (6-3)$$

donde aparece el volumen adsorbido en función de una variable independiente $X = P/P_0$, la presión relativa, si P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura T , y de n parámetros K_i que describen el sistema gas - sólido en estudio. Una forma explícita de mostrar la situación es usar la terminología cibernética, como lo hiciera el autor de ésta tesis en un trabajo reciente (2) , expresando la ecuación (6-3) como en la figura (6-1).

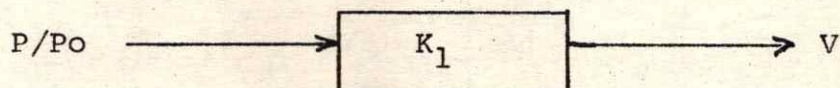


FIG. 6-1

Este diagrama nos indica, que dado un sistema gas - sólido desconocido simbolizado por el rectángulo de la figura, la forma de estudiarlo es aplicar un estímulo a través de una presión en la fase gaseosa y anotar la respuesta, en éste caso el volumen adsorbido. Hecho ésto muchas veces a temperatura constante, se tiene a través de parejas estímulo respuesta una isoterma de adsorción. Del análisis teórico de esos datos, por otra parte, resultará un presunto modelo que, llevado a la terminología de las matemáticas nos entregará una función analítica del tipo de la ecuación (6-3) que incluye una serie de parámetros K_i . El conocimiento y la interpretación física de éstos parámetros será finalmente el conocimiento que la ciencia podrá tener de ese sistema inicialmente desconocido. El sistema entonces quedará descrito por los K_i parámetros y eso es lo que queremos decir cuando

escribimos K_1 dentro del rectángulo. Este tipo de terminología no es otra cosa que la expresión del Tercer Principio de la Cibernetica ("Principio de la Caja Negra") a un sistema de adsorción, lo que por primera vez parece haber sido expresado en un artículo del autor de ésta tesis (2).

En el capítulo 3 ya mostramos tres modelos con sus isotermas de adsorción correspondientes para la quimi-adsorción. La idea básica de éste tipo de modelos es, sin embargo, general. En éste capítulo, veremos el caso de algunos en relación con la adsorción física de un gas en un sólido. Cada modelo procede formulando hipótesis acerca de la realidad física del sistema y define luego los parámetros K_1 que le son propios que tendrán relación con propiedades del sistema, como por ejemplo el área del sólido, tipo de interacción gas - sólido, etc. Posteriormente, se tratará de buscar una relación del tipo de la ecuación (6-3) entre variables y parámetros ya definidos, haciendo uso de las herramientas que la física posee. Usualmente, ésto se logra desde un enfoque cinético o termodinámico o estadístico del problema.

Diferentes modelos dan origen a diferentes ecuaciones para la isoterma de adsorción y generalmente, también a diferentes parámetros K_1 . En la tabla (8-2) del capítulo 8 se muestra, para el caso de adsorción física de un gas sobre un sólido no poroso, un cuadro de los parámetros de las isotermas analíticas más conocidas con el significado físico de éstos cuando es posible y el rango donde se supone las ecuaciones tienen mayor validez. Algunos aspectos parecen de interés en relación a un cuadro de ese tipo:

1) Un mismo parámetro puede aparecer en varias ecuaciones correspondientes a modelos diferentes, como es el caso de V_m . El problema que se suscita entonces es la elección del

verdadero valor ante alternativas diferentes.

2) Un segundo caso de interés resulta cuando parámetros diferentes de modelos distintos tienen un significado físico similar. En tal caso deberá existir una correlación entre ellos. Será el caso, por ejemplo, de parámetros relacionados con la energía de adsorción como c , s , B y C .

3) Frente a varias ecuaciones que pretenden interpretar y adaptarse a una misma isoterma experimental surgen las preguntas: ¿cuál se adapta mejor a los datos experimentales?, ¿qué significado tiene esa adecuación? La posición del autor de ésta tesis, como se mostrará más adelante, es que dada la situación actual en el campo de la química de superficie, una ecuación semiempírica como la (6-3) podrá solo numéricamente y en un caso experimental dado, pretender una mayor validez y, aunque se pueda considerar a algunas ecuaciones con un esquema más correcto, en todo caso el conjunto de las ecuaciones posibles se complementarán para dar, con los diferentes valores de los diferentes parámetros, un cuadro completo del sistema que se estudie.

Estas y otras cuestiones relacionadas serán el tema de los capítulos 6, 7 y 8. En el primero se mostrarán contribuciones teóricas que el autor ha estado llevando a cabo en colaboración con investigadores de su grupo. En el capítulo 8 y 9 ya en el plano experimental, intentaremos obtener información del sistema sílica - agua a partir de éstas ideas. En el capítulo 7 analizaremos posibilidades de la isoterma de adsorción en el cálculo de la presión de esparcimiento de agua sobre sílica.

2. Antecedentes sobre algunos modelos de fisisorción

Debido a la importancia experimental del modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) ya que servirá de base en algunas discusiones de ésta tesis, daremos aquí un desarrollo más o menos completo de él. La derivación se basará en un enfoque cinético, a pesar que T. Hill (3) ha derivado las mismas ecuaciones con una formulación estadística. El desarrollo original del modelo, aunque incorrecto, es ya clásico y puede ser encontrado "in extenso" en las citas (4, 5, 6). La derivación dada aquí, debida a de Boer (7), es más moderna y está de acuerdo con una imagen física más actual del fenómeno de la adsorción.

Recordemos primero el modelo de Langmuir, explicado en el capítulo 3 que se basaba en dos supuestos. El primero, mantenido también aquí, indicaba que el calor de adsorción es el mismo para cada molécula que choca con la superficie del sólido, o sea, concebía a ésta como energéticamente homogénea. El segundo supuesto, que no mantendremos ahora, se refería a la existencia de una adsorción unimolecular y que puede formularse en términos del tiempo de adsorción τ , diciendo que τ en la segunda capa o superiores era mucho menor que en la primera. Si ésto no se cumple, como lo supone el modelo BET y otros, estamos ante la posibilidad de una adsorción multimolecular, que es la imagen general planteada para un esquema de fisisorción.

Ya que de todas maneras el modelo es una simplificación, sólo serán aproximadas sus conclusiones. Por ejemplo, mantener el supuesto de homogeneidad superficial hará que no tenga validez para presiones relativas pequeñas,

digamos $P/P_0 < 0,05$ donde estaremos experimentando con el sector heterogéneo de la mayor parte de las superficies. El hecho de considerar que las moléculas de una capa no se influyen unas a otras, por otra parte, hace que el modelo no tenga validez a presiones altas, usualmente para $P/P_0 > 0,35$.

Supongamos entonces que en una situación cualquiera de equilibrio de fisisorción, el sólido se encuentre con una fase adsorbida de tal manera que la fracción θ_0 de su superficie no tenga moléculas adsorbidas y las fracciones θ_i se encuentren con i capas de adsorbato. Si σ_0 es el número de moléculas que cubren un cm^2 de la superficie con una capa unimolecular, entonces σ , el número total de moléculas adsorbidas en el cm^2 estará dado por la relación:

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i \theta_i \quad (6-4)$$

si la superficie del sólido es no porosa y libre para cubrirse de moléculas.

En el equilibrio todos los θ_i son constantes y por lo tanto, también lo será θ_0 ya que estará dado por:

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{i=\infty} \theta_i \quad (6-5)$$

El supuesto del modelo que indica que una vez establecido el equilibrio dinámico del sistema las fracciones se mantienen constantes, es debido a que el número de

moléculas que se evaporan por cm^2 y por segundo desde $\theta(i-1)$ es totalmente compensado por las que allí se condensan y que son provistas por las que se evaporan desde θ_i . Si llamamos n al número de moléculas que chocan por cm^2 y por segundo, entonces las condensadas en $\theta(i-1)$ serán naturalmente $n \theta(i-1)$. Las evaporadas desde θ_i , por otra parte, serán igual a $\sqrt{i-1} \sigma$ o θ_i si $\sqrt{i-1}$ es la frecuencia o número de moléculas evaporadas por segundo. Esto nos permite escribir:

$$n \theta_i - 1 = \sqrt{i-1} \sigma \text{ o } \theta_i \quad (6-6)$$

que en término del concepto más familiar e inverso de la frecuencia, el tiempo de adsorción $\tau_i = 1/\sqrt{i}$, nos permite tener las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \sigma \text{ o } \theta_1 &= n \theta_0 \tau \\ \sigma \text{ o } \theta_2 &= n \theta_1 \tau_1 \\ \vdots & \\ \sigma \text{ o } \theta_i &= n \theta_{i-1} \tau_{(i-1)} \end{aligned} \quad (6-7)$$

El modelo formula ahora una nueva hipótesis considerando que los tiempos de adsorción de una molécula que se encuentra sobre otra molécula igual es siempre el mismo, pero diferente al tiempo τ de las moléculas unidas directamente al sólido. Esto quiere decir que:

$$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_{(i-1)} = \tau_i \quad (6-8)$$

Las ecuaciones escritas hasta aquí pueden ser simplificadas si definimos:

$$X = n \tau_1 / \sigma_0 \quad (6-9)$$

desde donde:

$$\theta_i = X^{i-1} \theta_1 = X^i \tau / \tau_1 \theta_0 \quad (6-10)$$

Luego desde la ecuación (6-4):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\tau}{\tau_0} \theta_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i X^i \quad (6-11)$$

y con la expresión (6-5) tenemos que:

$$\theta_0 = 1 / (1 + \tau / \tau_1 \sum_{i=1}^{i=\infty} X^i) \quad (6-12)$$

por lo que, definiendo $C = \tau / \tau_1$ obtenemos:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 C \sum_{i=1}^{i=\infty} i X^i}{1 + C \sum_{i=1}^{i=\infty} X^i} \quad (6-13)$$

Considerando además las identidades siguientes:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i X^i = \frac{X}{(1-X)^2} \quad (6-14)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} X^i = \frac{X}{(1-X)} \quad (6-15)$$

tendremos la expresión:

$$\sigma = \frac{C \sigma_0 X}{(1-X) (1-X+ C X)} \quad (6-16)$$

Recordando la ecuación (3-3) vemos que n es proporcional a la presión P de la fase gas, de manera que:

$$n = \beta P \quad (6-17)$$

donde:

$$\beta = \frac{N}{\sqrt{2 \pi MRT}} \quad (6-18)$$

Tomando en cuenta además la ecuación (6-9) tenemos que:

$$X = \frac{\beta \tau_1}{\sigma_0} P \quad (6-19)$$

Si llamamos q al término $\sigma_0 / \beta \tau_1$, que tiene dimensiones de presión, entonces:

$$X = P/q \quad (6-20)$$

Insertando la ecuación (6-20) en la (6-16) se tiene que:

$$\sigma = \frac{C \sigma_0 P}{(q-P) [1+(C-1)P/q]} \quad (6-21)$$

La ecuación (6-21) tiene tres parámetros que son C , σ_0 y q . En el capítulo 3 indicamos que σ/σ_0 es igual a V/V_m si V es el volumen adsorbido en cm^3 P.T.N. y V_m el que corresponde a la monocapa, de manera que la ecuación (6-21)

puede escribirse en la forma que es más conocida:

$$V = \frac{C V_m P}{(q-P) [1+(C-1)P/q]} \quad (6-22)$$

Una simplificación cómoda aunque incorrecta, fué hecha originalmente por Brunauer, Emmett y Teller (4) quienes "en su derivación identificaron implícitamente q con P_0 " (7), la presión de saturación del adsorbato a la temperatura del experimento. Este supuesto reduce a dos los parámetros que deben ser determinados implicando además que V se aproxima asintóticamente a infinito cuando $P/P_0 = 1.0$. La ecuación que resulta, llamada BET de dos parámetros, queda entonces en la forma:

$$V = \frac{C V_m P}{(P_0-P) [1+(C-1)P/P_0]} \quad (6-23)$$

la que puede escribirse también como:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (6-24)$$

De ésta manera, un diagrama $P/V(P_0-P)$ versus P/P_0 debe dar una recta desde cuya pendiente e intersección pueden calcularse los parámetros C y V_m , éste último fácil de relacionar con el área S (M^2/gr) del sólido, supuesto empaquetamiento hexagonal de las moléculas de adsorbato, por la relación:

$$S = \frac{V_m N_0 s}{22400} \quad (6-25)$$

Si N_0 es el número de Avogadro y S el área (M^2/gr) cubierta por una molécula de adsorbato, la que puede ser determinada en forma independiente y cuyos valores se encuentran en literatura (8, 9).

El parámetro C lo hemos definido por τ_0/τ_{01} . Esto, junto a la ecuación (1-1) permite escribir la expresión:

$$C = \frac{\tau_0}{(\tau_{01})} \exp((Q_a - Q_1) / RT) \quad (6-26)$$

donde τ_0 denota el tiempo de oscilación de la molécula unida al sólido considerando sólo oscilación normal a la superficie y (τ_{01}) el de una unida a otra molécula igual de adsorbato. Esta relación fué cuestionablemente simplificada en el modelo original de BET suponiendo iguales entre sí éstos tiempos de oscilación y Q_1 igual al calor de licuefacción del gas. Q_a representa el calor de adsorción de la primera capa.

Una expresión más general del modelo BET, fué dada originalmente (4,5) para el caso de que el número de capas es limitado por un número finito n aún en la saturación, cuya forma es:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X}{(1-X)} \frac{(1 + (n+1) X^n + n X^{n+1})}{(1 + (C-1) X - C X^n + 1)} \quad (6-27)$$

Esta ecuación es obtenida efectuando las sumatorias de la expresión (6-13) hasta n en vez de infinito y considerando además la simplificación $X = P/P_0$. La ecuación (6-27), por otra parte, es general, ya que se reduce a la de Langmuir (3-6) cuando $n = 1$ y a la ecuación (6-23) de dos parámetros cuando $n = \infty$

Finalmente, mostraremos aquí la expresión de una ecuación que ha sido utilizada con frecuencia ultimamente (10,12,13) y que corresponde a la ecuación (6-22) para el caso particular en que q no es igual a la presión de saturación sino proporcional a ella. Esta ecuación, que ha probado interpretar mejor los resultados experimentales que la de BET, obtuvo una forma concreta por primera vez, cuando Anderson (13) propuso que q sea igual a P_0/K donde la constante K es un parámetro menor que la unidad. La ecuación de Anderson entonces tendrá la forma:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C K X}{(1-KX)(1+(C-1)KX)} \quad (6-28)$$

donde X es la presión relativa P/P_0 . En la literatura se han dado dos interpretaciones del parámetro K , una por Anderson (11) y otra más reciente por Brunauer (12). El autor de ésta tesis además, ha intentado revivir ésta antigua ecuación con algunas críticas y nuevas ideas en artículos recientes (2, 13).

3. Contribuciones del autor en torno a modelos de fisisorción.

3.1 Sobre una corrección del modelo BET

Mostraremos en forma sucinta un ejemplo de la literatura que pretende corregir el modelo original de BET para lograr adecuarlo a un rango mayor de presiones relativas desarrollado por el autor y asociados (14). Este nuevo modelo toma en cuenta la ecuación (6-27) o forma n del

modelo BET, donde n representa una constante que corresponde al número máximo de capas adsorbidas que pueden formarse en la superficie del sólido. Esta constante implica que para cualquier valor de X existen todos los arreglos moleculares posibles ordenados según el número de capas hasta aquella que tenga n . Sin embargo, un cuidadoso análisis de la teoría nos permite interpretar el modelo en una forma diferente. Consideremos para ello la ecuación (6-10). Si X es la presión relativa deberá ser menor que la unidad por lo que, desde la relación (6-10) puede verse que θ_i decrece rápidamente cuando i aumenta. Esto es, por otra parte, razonable si consideramos que las sumatorias de la expresión (6-13) son fuertemente convergentes.

La situación puede visualizarse mejor si se observa la tabla (6-1), donde aparecen los valores de θ_i para las superficies cubiertas hasta seis capas de moléculas, según diferentes valores de X suponiendo en cada caso $\theta_1 = 1.0$.

TABLA (6-1)
Fracciones de multicapas a diferentes P/P_0

i	$\theta_i (X=0,1)$	$\theta_i (X=0,5)$	$\theta_i (X=0,8)$
1	1	1	1
2	0,1	0,5	0,8
3	0,01	0,25	0,64
4	0,001	0,125	0,51
5	0,0001	0,065	0,408
6	0,00001	0,0312	0,326

Puede observarse una fuerte convergencia para $X=0,1$ (es importante recordar que en casi todos los sistemas el sólido es cubierto al menos con la monocapa a presiones relativas menores que 0,1). La convergencia para $X=0,8$ obviamente resulta mucho menor.

Esto nos hizo pensar en una interpretación diferente de n , considerando para el caso de una superficie libre y no limitada a un p/p_0 como es el supuesto original, que n no es una constante igual al número máximo de capas para todo X , sino una variable dependiente de la presión relativa. Esto implica, por ejemplo, que para bajos valores de X solo las primeras capas son importantes y significativas y que un aumento de la presión relativa implicaría a su vez un aumento del valor de n .

En otras palabras n será ahora una variable que depende de X . Para evitar confusiones llamaremos r a esa variable. Querrá entonces decir que para cualquier valor de X no existen todas las posibles capas de moléculas hasta n , sino solo hasta r , siempre menor que n .

Esta hipótesis implica suponer un modelo con una entropía configuracional menor que la supuesta por BET, ya que el máximo número de capas que se formen para cada valor de la presión relativa será ahora menor. En éste sentido nuestra proposición estaría de acuerdo con las críticas de Halsey (15) al modelo BET.

Este análisis conduce a una diferente interpretación de la ecuación (6-27), la que mantiene su forma pero ahora n es r , que es una variable función de X . Una segunda etapa de éste desarrollo intenta ahora relacionar r con

V/V_m , el promedio estadístico de capas adsorbidas, el cuál desde su definición puede ser identificado, para valores mayores que 1.0, con el promedio de los valores de r para un determinado X , o sea:

$$\frac{V}{V_m} = \bar{r} = \frac{\int_0^V r dV}{\int_0^V dV} \quad V/V_m \gg 1 \quad (6-29)$$

Por lo que:

$$\frac{V^2}{V_m} = \int_0^V r dV \quad (6-30)$$

Derivando ambos miembros con respecto a V , puede entonces escribirse que:

$$2 V/V_m = r = 2 \bar{r} \quad (6-31)$$

Reemplazando en la ecuación (6-27) n por $2 \bar{r}$ y V/V_m por \bar{r} y ordenando, se obtiene finalmente la expresión:

$$C\bar{r}X^{2\bar{r}+2} - C(\bar{r}+1)X^{2\bar{r}+1} + \bar{r}(C-1)X^2 + (C-C\bar{r}+2\bar{r})X - \bar{r} = 0 \quad (6-32)$$

ecuación que tiene validez sólo en el sector de las multicapas.

Comparación con datos experimentales. Las curvas n o t .

Los resultados obtenidos desde la ecuación (6-32) han sido comparados con los datos experimentales compilados por Pierce (16) para nitrógeno a 78(°K) y con los de Brunauer para el agua (17), en la forma de la llamada curva n o t , que no es otra cosa que la isoterma reducida, cuya idea general conviene explicar aquí.

Una isoterma depende, en un esquema simplificado, si se fija la temperatura y el sólido es no poroso, de un factor geométrico, el área del sólido y de uno energético, la interacción adsorbente - adsorbato. En el modelo BET, por ejemplo, esto queda explicitado a través de los parámetros V_m y C . Si se grafica V/V_m , el promedio estadístico de las capas adsorbidas versus la presión relativa, la isoterma que resulta se independiza del factor geométrico y sólo dependerá del energético. Brunauer (17), por ejemplo, publicó estas isotermas reducidas experimentales en términos del número de capas n frente a la presión relativa X con agua como adsorbato, para diferentes valores de C . Estos diagramas, llamados curvas n , pueden también darse en términos del grosor t de la capa adsorbida multiplicando n por la altura de cada capa. Estas son llamadas "curvas t ", que introducen algún supuesto relacionado con la altura de la capa que depende del empaquetamiento de las moléculas en la fase adsorbida.

Cuando la adsorción no es específica, la fase adsorbida es móvil y el factor energético es prácticamente constante. Es el caso de las curvas t para nitrógeno, las que calculadas con diferentes sólidos dan siempre el mismo C de BET, ya que en el rango que se obtiene con nitrógeno, éste parámetro no influye mayormente en el cálculo de la isoterma analítica. Esto origina que la curva t para nitrógeno en el

punto de ebullición normal de éste, $78(^{\circ}\text{K})$, resulte ser única, razón por la cuál se le ha llamado Isoterma Universal de Adsorción (16).

Las curvas n o t tienen una serie de útiles aplicaciones entre las que cabe destacar el cálculo de la distribución de poros de un sólido (2,18,19). Así como el método $V-t$ (16,20). Se comprende entonces el interés de encontrar una expresión analítica adecuada para éstas curvas. Esta ha sido la intención de la ecuación (6-32) que, a pesar de su complejidad matemática puede ser tabulada para diferentes valores de C de manera de utilizarse posteriormente en forma numérica, como se hará en el capítulo siguiente, calculándola sólo una vez. Esto es lo que aparece en la tabla (6-2) y en la figura (6-2). Los cálculos se hicieron con un programa de tanteo en el computador IBM-360 para los diferentes valores de C . En la tabla y la figura se han agregado, para comparar nuestros resultados, datos experimentales de la curva n de Schull (21) para nitrógeno y de Brunauer (17) para el agua. La adecuación de los datos experimentales de literatura y la ecuación (6-32) como se puede observar, es excelente. Esto muestra a nuestra ecuación como un importante aporte al problema planteado por las curvas n o t .

Antes de la próxima sección, donde se abordará el tema de la determinación de parámetros, citaremos sucintamente una interesante contribución del autor en relación a modelos de fisisorción (2). Esta se refiere a las ecuaciones de estado y a la termodinámica de un sistema de adsorción física en un poro sólido de radio R . El interés general de esa contribución es la posibilidad de extender un modelo de adsorción sobre un sólido no poroso al caso de uno con poros

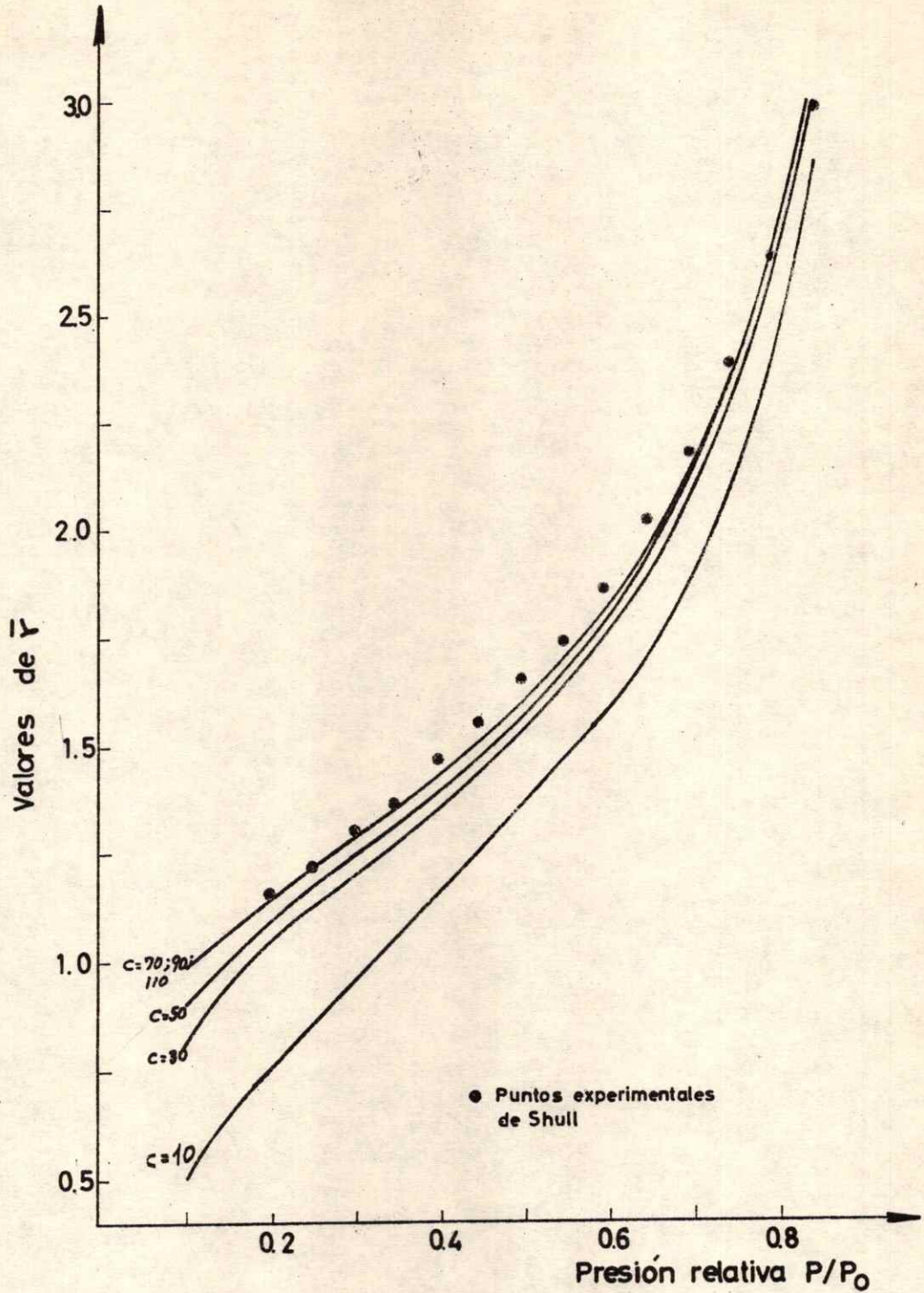


Fig. (6-2) CURVA n ANALITICA SEGUN ECUACION (6-32) PARA DIFERENTES c Y PUNTOS EXPERIMENTALES DE SCHULL

TABLA (6-2)

Valores de \bar{r} calculados con la ecuación (6-32) para diferentes valores del parámetro C y valores experimentales de V/V_m

P/Po	V/V_m (C=5,2) Brunauer	C = 10	C = 30	C = 50	C = 70; 90;100	Shull V/V_m
0,10	0,56	0,50	0,80	0,90	1,00	
0,15	0,68	0,65	0,95	1,00	1,05	
0,20	0,79	0,75	1,05	1,10	1,15	1,15
0,25	0,89	0,85	1,10	1,15	1,20	1,22
0,30	0,99	0,95	1,20	1,25	1,25	1,30
0,35	1,10	1,05	1,25	1,30	1,35	1,37
0,40	1,21	1,15	1,35	1,40	1,40	1,46
0,45	1,31	1,25	1,45	1,45	1,50	1,55
0,50	1,43	1,35	1,50	1,55	1,60	1,64
0,55	1,54	1,48	1,65	1,65	1,70	1,74
0,60	1,67	1,60	1,75	1,80	1,80	1,86
0,65	1,82	1,70	1,90	1,90	1,95	2,02
0,70	1,96	1,90	2,05	2,10	2,10	2,18
0,75	2,11	2,10	2,30	2,30	2,35	2,39
0,80	2,30	2,40	2,60	2,60	2,65	2,64
0,85	2,55	2,85	3,00	3,05	3,05	2,99

introduciendo el radio R del poro como un nuevo parámetro que toma en cuenta la mayor complejidad del sistema. En la figura (6-3) se muestra esquemáticamente la situación, comparando el caso de la ecuación de Anderson (a) con los dos parámetros K y C (6-28) con el caso de la ecuación sobre el poro de radio R (b).

La gran complejidad matemática del modelo y el hecho de haber considerado en ésta tesis sólo aquellos trabajos del autor hechos sobre sólidos no porosos y preferentemente sílicas, justifica el hecho de no mostrar aquí esos desarrollos. El lector interesado podrá encontrarlos en un

extenso trabajo matemático publicado recientemente en el Journal of Colloid and Interface Science por el autor y una colaboradora de su grupo (2).

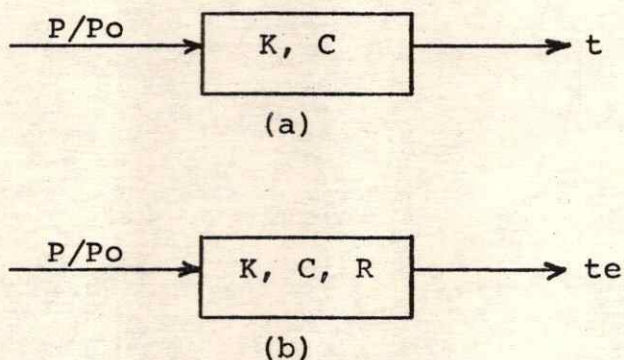


Fig. (6-3) EXPRESIONES PARAMETRICAS PARA LA ADSORCION FISICA

3.2 Determinación de parámetros y criterios de elección entre expresiones alternativas

En ésta sección se muestra una proposición general sobre la forma en que debe abordarse el problema de la aplicación de un modelo matemático, en nuestro caso el de adsorción, a un caso numérico particular, por ejemplo la isoterma experimental. Mostraremos la importancia de éstos análisis estudiando un ejemplo para nosotros de gran interés, como se verá en el capítulo 7, la ecuación de Anderson. Este trabajo, publicado recientemente (13), fué un estudio del autor de ésta tesis en colaboración con P. Gajardo. En lo que sigue transcribiremos en forma textual parte de éste artículo:

"En términos generales una ecuación semiempírica como las que describen la adsorción de un gas en un sólido, puede ser expresada en la siguiente forma:

$$\hat{Y} = f (X_1, X_2, \dots, X_m, K_1, K_2, \dots, K_l) \quad (6-33)$$

donde la variable dependiente Y es función de m variables independientes X_i y de l parámetros K_i . En el caso particular de la curva n de adsorción, el número estadístico de capas aparece generalmente como la variable dependiente y la presión relativa como la variable independiente. El problema se reduce entonces a encontrar valores para los parámetros, de tal modo que la ecuación interprete en la mejor forma los resultados experimentales para un intervalo determinado de las variables. Para ésto definamos la función ϕ por la expresión :

$$\phi = \sum_{i=1}^{i=N} (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (6-34)$$

donde N es el número de puntos experimentales, \hat{Y}_i el valor de la función analítica para el punto i dada por la ecuación (6-33) e Y_i el correspondiente valor experimental. Creemos que ésta función ϕ es un buen criterio para discernir cuál isoterma analítica describe mejor una isoterma experimental. Esto es una consecuencia del Principio de Semejanza Máxima si se acepta que los puntos experimentales se distribuyen normalmente (22). En éste artículo, y haciendo uso del método de optimización de descenso rápido (22), se muestra la importancia y la necesidad de utilizar métodos rigurosos como el indicado en el cálculo de los parámetros óptimos, en algunas de las ecuaciones semiempíricas de adsorción multi-molecular.

El método de descenso rápido (22) permite encontrar el valor mínimo para la función ϕ . Esto se logra corrigiendo el valor inicial dado a K_i por medio de la relación:

$$K_i^{(r+1)} = K_i^{(r)} + \Delta K_i^{(r)} \quad (6-35)$$

donde r es el número de la iteración. La corrección del parámetro K_i está dada por:

$$\Delta K_i^{(r)} = \alpha^{(r)} G_i^{(r)} \quad (6-36)$$

siendo:

$$G_i^{(r)} = \left[1 + (K_i^{(r)})^2 \right] \left(\frac{\partial \phi}{\partial K_i} \right)^{(r)} * \\ * \left\{ \sum_{j=1}^1 \left(\left[1 + (K_j^{(r)})^2 \right] \left(\frac{\partial \phi}{\partial K_j} \right)^{(r)} \right)^2 \right\}^{-1/2} \quad (6-37)$$

La cantidad $\alpha^{(r)}$ es el tamaño de paso que determina las magnitudes absolutas de las correcciones de los parámetros que deberían ajustarse prueba a prueba. El valor que tomará éste en la iteración r dependerá de la magnitud y dirección de la gradiente que tenía la iteración anterior. De acuerdo con esto hemos empleado el criterio más usado según el cuál:

$$\alpha^{(r)} = 0.25 \alpha^{(r-1)} \quad \text{si } \cos \varphi < 0 \quad (6-38)$$

y

$$\alpha^{(r)} = \alpha^{(r-1)} (D1 + D2 \cos^4 \varphi) \quad \text{si } \cos \varphi \geq 0 \quad (6-39)$$

donde

$$\cos \varphi = \sum_{j=1}^1 G_j^{(r)} G_j^{(r-1)} \quad (6-40)$$

tomando $D1 = 0.5$ y $D2 = 1.0$

Optimización de los parámetros K y C de la ecuación de Anderson.

La ecuación de Anderson, ya vista, tiene por expresión (11,12).

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CKX}{(1 - KX)[1 + (C - 1)KX]} \quad (6-41)$$

Los autores piensan que la utilidad de ésta ecuación para determinar áreas de sólidos no porosos, donde no existe condensación capilar, podría significar un aporte en algunos sistemas, debido a que el rango de presiones relativas en que describe bien los resultados experimentales es superior al de la ecuación BET. En particular, ésto es importante por razones experimentales en sólidos de áreas bajas donde es necesario usar adsorbatos de bajas presiones de vapor a la temperatura de trabajo.

Como se observa, en la ecuación de Anderson aparecen tres parámetros : V_m , C y K. Sin embargo, éstos pueden ser reducidos a dos si V_m se incluye en la variable dependiente como $n = V/V_m$. En esa forma Brunauer aplicó la ecuación (6-41) a la curva experimental de Schull para nitrógeno a 78(°K) (12) suponiendo un valor igual a 100 para C, y determinó el valor de K para el punto experimental más confiable que corresponda al valor mayor de P/Po. Esto se justifica, según Brunauer (12), por la influencia despreciable de C en la parte superior de la curva cuando tiene éste parámetro valores del orden de 100, magnitud usual para nitrógeno como adsorbato, y por la interpretación teórica dada por él a la constante K. Esta medirá "la magnitud del campo de fuerzas

atractivo del adsorbente" El parámetro K así determinado resultó ser igual a 0,79.

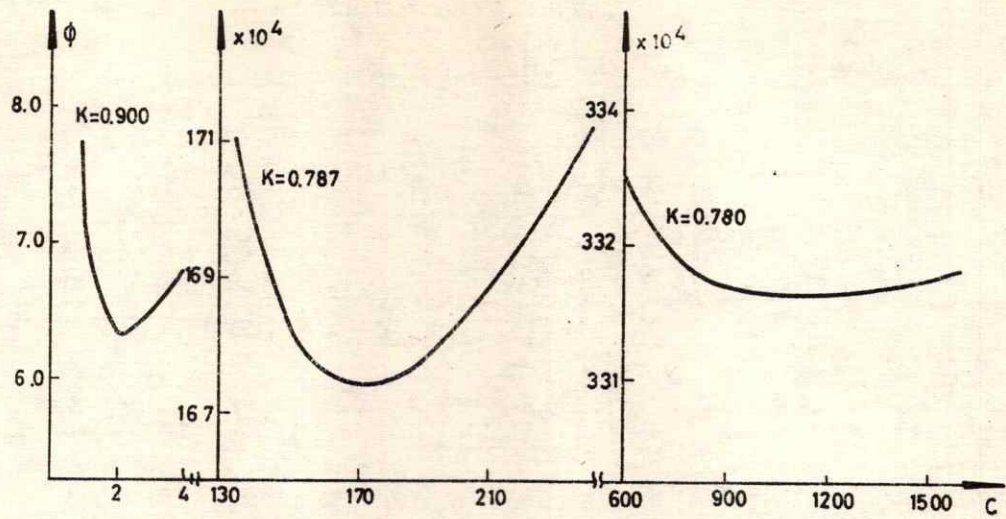
En las figuras (6-4) y (6-5) se muestran los resultados obtenidos por nosotros al aplicar el método de optimización de descenso rápido a la curva n de Schull. Los datos experimentales fueron sacados de un artículo de Pierce (16). Hemos llamado parámetros óptimos aquéllos que corresponden al mínimo de la función ϕ y que resultan entonces de la aplicación del método. En la figura (6-4) hemos graficado la función ϕ versus el parámetro C para un valor determinado de K. El mínimo observado en cada curva es el valor de C óptimo para el parámetro K correspondiente. En la figura (6-5) aparece la curva que resulta de graficar éstos valores de C óptimos para los diferentes valores de K.

En la tabla (6-3) se dan los valores ϕ para cada punto de la curva de la figura (6-5). Como es evidente, los mejores parámetros serán aquéllos que proporcionen el menor valor para ϕ , y en el ejemplo que mostramos ocurre para $C = 173$ y $K = 0,787$.

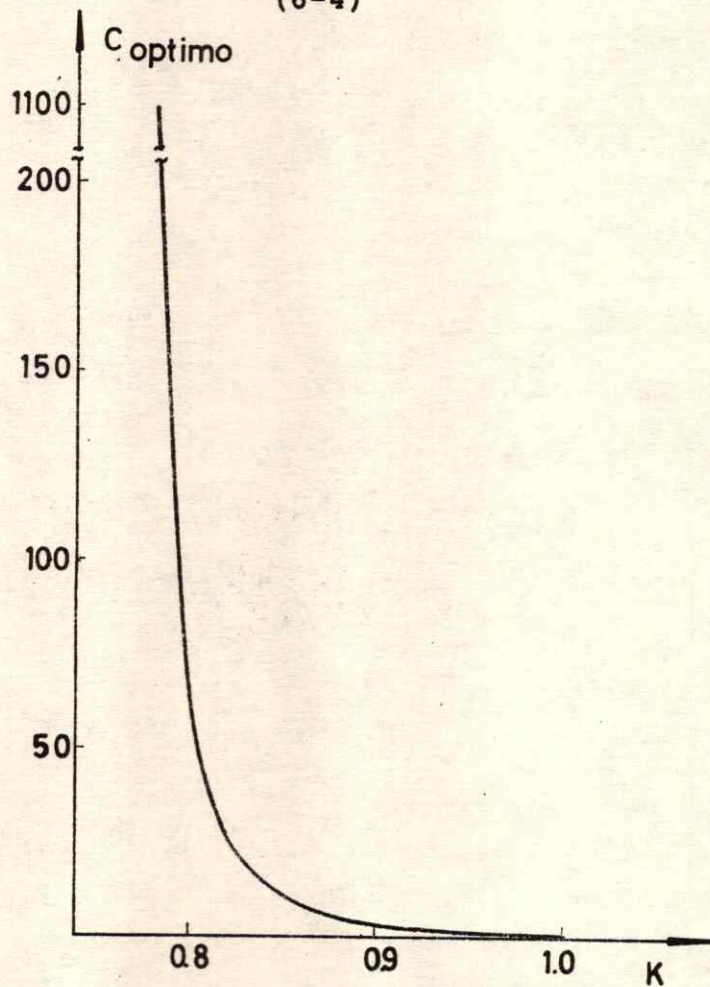
Para el caso de la ecuación de Harkins-Jura (23) (HJ), cuya expresión es

$$L_n P/P_0 = B - A(V/V_m)^{-2} \quad (6-42)$$

los valores óptimos encontrados fueron el parámetro $A=2,020$ y $B=0,061$. La función ϕ tiene entonces un valor 0,00949, lo que indicaría que ésta ecuación describe mejor los puntos experimentales de Schull que la ecuación de Anderson para los dígitos dados en la tabla (6-3).



(6-4)



(6-5)

Fig. (6-4) GRAFICO DE LA FUNCION ϕ VERSUS C PARA DIFERENTES VALORES DE K .

Fig. (6-5) GRAFICO DE C OPTIMO VERSUS K

TABLA (6-3)
Valores de ϕ correspondientes a parámetros óptimos

K	C Optimo	ϕ
0,780	1100	0,0330
0,786	198	0,0170
0,787	173	0,01673
0,788	153	0,01677
0,789	137	0,0174
0,790	124	0,0187
0,80	60	0,068
0,81	40	0,191
0,82	25	0,398
0,83	20	0,702
0,84	15	1,116
0,85	8,5	1,64
0,87	5,0	3,05
0,89	2,8	5,06
0,91	1,6	7,67
0,93	0,92	11,38
0,95	0,52	15,10
0,97	0,31	19,23
0,99	0,18	23,85
1,00	0,14	26,41

Para el caso de la ecuación de Anderson, una de las conclusiones de mayor interés que resulta de aplicar un método riguroso para determinar los parámetros, que en la literatura no se ha mencionado, es la notable influencia de los valores de K en los correspondientes valores de C óptimo.

Esto puede verse en la pronunciada pendiente de la figura (6-5) para un restringido intervalo de la abscisa K . Esto mismo produce en la tabla (6-3) grandes variaciones de C con incrementos en la tercera cifra decimal de K . Por ejemplo, cuando $K = 0,786$, $C = 198$ y cuando $K = 0,789$ entonces $C = 137$. Sin embargo, en literatura se dan sólo dos cifras decimales en el valor de K (10,11,12). De ese modo no puede resultar extraño, por ejemplo, que tanto Anderson (11) como Brunauer (12) hayan encontrado que los valores de C obtenidos con la ecuación (6-41) "no muestren una tendencia definida comparados con los valores C de BET" (12). Esta es una de las demostraciones más claras de la necesidad de ser rigurosos en la determinación de los parámetros, y cualquier discusión acerca de la ecuación (6-41), del significado de los parámetros o de alguna clasificación de sistemas de adsorción en base al parámetro C deberán tener presente un método de determinación adecuado.

En la tabla (6-3) se observa que para $K = 1,0$, C óptimo = $0,14$ y ϕ tiene el mayor valor. Para mostrar que la ecuación BET se cumple mejor, como se sabe, en un intervalo para P/P_0 menor aproximadamente que $0,35$, se construyó la tabla (6-4) en la que se muestran los C óptimos calculados con el método de optimización de descenso rápido con $K = 1,0$. Cada C óptimo fué encontrado utilizando los puntos experimentales de la curva n de Schull en el intervalo para P/P_0 desde $0,20$ hasta aquélla presión relativa que se encuentra en la tabla (6-4) frente al C óptimo respectivo. El valor de ϕ crece al aumentar P/P_0 , y por lo tanto, el intervalo, y en cambio C disminuye. Si se dispusiera de resultados en el sector de presiones bajas, obtendríamos C de BET.

TABLA (6-4)
Valores de C óptimo de la ecuación BET
para diferentes P/Po

P/Po	C Optimo	ϕ
0,30	34	0,002
0,35	29	0,009
0,40	24	0,02
0,45	20	0,05
0,50	16	0,10
0,55	13	0,20
0,60	10	0,50
0,65	7	0,90
0,70	5	1,8
0,75	3	3,5
0,80	2	7,0
0,825	0,75	10,71
0,85	0,40	14,79
0,875	0,24	19,56
0,90	0,14	26,40

La escasa influencia del parámetro C en la parte superior de la curva n, permitió a Brunauer (12) adecuar satisfactoriamente los puntos experimentales de Schull para $K = 0,79$ y $C = 100$, a pesar de no ser éstos los valores óptimos. La falta de precisión con que se calculan comúnmente K y C puede, sin embargo, conducir a error en el cálculo de otras constantes que tienen interés fisicoquímico y que son encontradas a partir del parámetro C. Para visualizar mejor ésta apreciación analizaremos dos casos:

a) la expresión que determina la presión relativa a la cuál se completa la monocapa (Punto B) es:

$$(P/P_0)_m = \frac{\sqrt{C} - 1}{K(C - 1)} \quad (6-43)$$

Para los valores dados por Brunauer ($K = 0,79$ y $C = 100$) se obtiene $(P/P_0)_m = 0,115$. Con los parámetros óptimos encontrados por nosotros ($K = 0,787$ y $C = 173$) se obtiene $(P/P_0)_m = 0,0966$.

b) Según Brunauer (12), la constante C de la ecuación (6-41) es:

$$C = R' \exp (E_1 - E') / RT \quad (6-44)$$

donde E_1 es la energía de interacción de la primera capa adsorbida y E' el que corresponde a cada una de las capas superiores, diferente al calor de licuefacción. De ésta manera, con el cuestionable supuesto que $R' = 1$, es posible calcular el calor neto de adsorción ($E_1 - E'$) a partir de C . Si se toma el valor $C = 100$ dado por Brunauer, se obtiene ($E_1 - E'$) igual a $706,8$ (cal/mol). En cambio con $C = 173$ obtenido por nosotros con los datos de Schull, $E_1 - E'$ es igual a $790,9$ (cal/mol). Como se observa, para C óptimo $E_1 - E'$ es mayor que aquél calculado del mismo modo con el valor de C elegido por Brunauer. Es interesante hacer notar que el calor neto de adsorción obtenido con el C óptimo es igual, dentro del margen de variación, a aquél dado por el mismo Brunauer en la cita (5). Este es de 840 ± 70 (cal/mol) para la adsorción de nitrógeno sobre doce sólidos a $78(^{\circ}K)$.

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 6.

1. Gibbs, J.W., "Collected Works", Longmans, Green. Co., N.Y. (1928).
2. Walker, J., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci., 51, 292 (1975).
3. Hill, T.L., J. Chem. Phys., 14, 263 (1946); 14, 441 (1946); 15, 767 (1947); 16, 181 (1948).
4. Brunauer, S., Emmett, P.H., y Teller, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
5. Brunauer, S., "The Adsorption of Gases and Vapors", Oxford Univ. Press, London, 1945.
6. Emmett, P.H., Advan. Colloid Sci., Interscience Publ., N.Y., (1942).
7. de Boer, J.H., "The Dynamical Character of Adsorption", 2^a Ed., Oxford Univ. Press, London, 1968.
8. Livingston, H.K., J. Colloid Sci. 4, 447 (1949).
9. Mc. Clellan, A.L. y Harnsberger, H.F., J. Colloid Interface Sci., 23, 577 (1967).
10. Nicolaon, G.A., y Teichner, S.J., J. Colloid Interface Sci., 38, 172 (1972).
11. Anderson, R.B., J. Amer. Chem. Soc. 68, 686 (1946).
12. Brunauer, S., Skalny, J. y Bodor, E.E., J. Colloid Interface Sci., 30, 546 (1969).
13. Gajardo, P., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 50, 331 (1975).
14. Cortés, J., Droguett, S., y Sturzenegger, U., Anales Real Soc. Española Fis. y Quim. (Química) 67, 907 (1971).

15. Halsey, G.D., *Advan. Catalysis*, 4, 259 (1952).
16. Pierce, C., *J. Phys. Chem.* 72, 3673 (1968).
17. Haymassy, I., Brunauer, B., y Milkhail, R.Ch., *J. Colloid Interface Sci.* 29, 485 (1969).
18. Cranston, R.N., y Inkley, F.A., *Advan. Catalysis*. 9, 143 (1957).
19. Broekhoff, J.C.P., y de Boer, J.H., *J. Catal.* 9, 8 (1967); 9, 15 (1967); 10, 153 (1968); 10, 391 (1968).
20. de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J. C.P., Van Den Heuvel, A., y Osinga, Th.J., *J. Colloid Interface Sci.* 21, 405 (1966).
21. Schull, C.G., *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 1405 (1948).
22. Polak, L.C., "Primenenie Vichislitel' noi Matematiki v Khimicheskoi i Fizichiskoi Kinetike", Glava II, Izdatel' stbo "Nauka", Moskva, (1969).
23. Harkins, W.D., y Jura, D., *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1362 (1944).

CAPITULO 7

DETERMINACION DE LA PRESION DE ESPARCIMIENTO DESDE LA ISOTERMA DE ADSORCION

1. Introducción y Antecedentes

En el capítulo 6 se dijo que la adsorción podía describirse como una función de las variables de estado de la fase adsorbida. Entre ellas la más importante es la presión superficial π que, como se sabe, es igual al decrecimiento de la energía libre superficial que acompaña al proceso de la adsorción. Esta cantidad está dada entonces en el caso de los sólidos por la expresión:

$$\pi = \gamma_s - \gamma_{SF} \quad (7-1)$$

donde γ_s es la energía libre superficial del sólido en el vacío y γ_{SF} cuando está cubierto por un film. Se acostumbra definir además π_e , la presión de esparcimiento, por la relación:

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{SV} \quad (7-2)$$

que representa la disminución de la energía libre superficial del sólido en equilibrio con el vapor saturado del adsorbato. Ya que no es posible, en la mayor parte de los casos, la determinación directa de la tensión superficial de un sólido, el cálculo de π_e es de importancia fundamental, fuera de que su conocimiento es una base importante en la

obtención de otras magnitudes fundamentales. Por ejemplo en el capítulo 2 definimos el trabajo de adhesión por:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2-22)$$

Esta relación junto a la ecuación (7-2) y a la conocida ecuación de Young ya vista:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1-12)$$

puede obtenerse para el trabajo de adhesión la relación:

$$W_A = \pi_e + \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (7-3)$$

Las ecuaciones (2-22) y (7-3) para el caso de mojado completo y ángulo de contacto cero, permiten tener la ecuación (2-6)

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2-6)$$

Aparte del trabajo de adhesión, la importancia de π_e es clara, ya que el coeficiente de esparcimiento de un líquido sobre un sólido $S_{L/S}$ está dado por π_e (1), además de que la energía libre de emersión ΔFe , para el caso de mojado completo, puede escribirse:

$$\Delta Fe = \gamma_S - \gamma_{SL} = \pi_e + \gamma_L \quad (7-4)$$

Bangham (2,3,4) fué el primero que propuso el uso de la ecuación de Gibbs para calcular la presión superficial, lo que puede expresarse por (5):

$$\pi = \gamma_S - \gamma_{SF} = \frac{k T}{\sigma_0} \int_0^P \theta \, d \ln P \quad (7-5)$$

si el film cubre la fracción θ de la superficie del sólido a la presión de equilibrio P y a la temperatura T . Las constantes representan el área σ_0 cubierta por una molécula de adsorbato y la constante de Boltzmann k . En el caso de estar en equilibrio con el vapor saturado del adsorbido, es evidente que puede calcularse entonces π e por la relación:

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV} = \gamma_S - \gamma_{SL} = \frac{k T}{\sigma_0} \int_0^{P_0} \theta \, d \ln P \quad (7-6)$$

donde P_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura T .

El conocimiento de la isoterma de adsorción permite en principio el cálculo de π e al integrar la ecuación (7-6). Sin embargo, como se ha argumentado (6), no se tiene una expresión analítica en el rango completo de presiones que permita el cálculo con una aproximación adecuada, de manera que es necesario resolver la integral gráficamente con los valores de la isoterma experimental. Esta solución ha demostrado no ser siempre suficiente debido a la importancia en el cálculo del sector de bajas presiones, el que es siempre difícil de obtener con un pequeño margen de error experimental y que constituye la mayor parte del valor de π e. Por ejemplo, el intervalo de presiones relativas entre 0 y 0,05 provee a veces hasta el 50% del valor de π e como lo ha mostrado H. Pack y colaboradores (7). Esta situación puede además observarse claramente en la figura (7-1) obtenida de un artículo

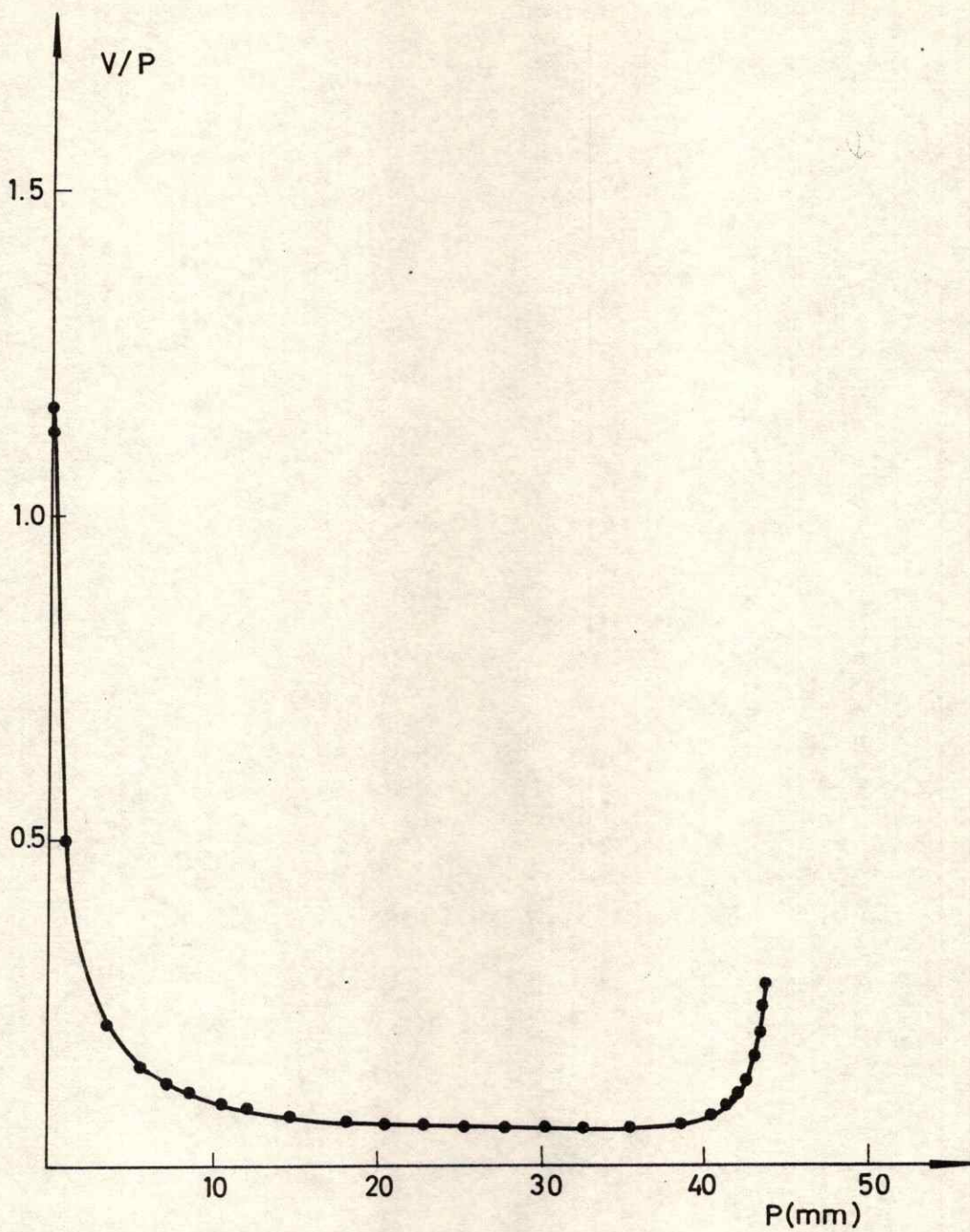


Fig. (7-1) CURVA PARA LA INTEGRACION DE LA ECUACION (7-6).
n-HEPTANO EN TiO₂

de G. Jura y W. Harkins (6) donde la integral queda representada por el área bajo la curva. En esa publicación Harkins resuelve el problema para algunos sistemas obteniendo con una gran precisión una gran cantidad de puntos experimentales en la zona de bajas presiones lo que obviamente, no siempre es fácil de obtener.

2. La ecuación de Anderson y el cálculo de Πe .

En la literatura se encuentran intentos que pretenden resolver analíticamente la integral de la ecuación (7-6) usando alguna conocida isoterma de adsorción. Resultó evidente la imposibilidad de usar alguna expresión del modelo BET, como lo mostrara H.M. Cassel (8), ya que dicho modelo falla en el sector de bajas presiones y diverge en el sector de presiones altas. Esto último sucede también con la ecuación FHH, que será considerada en los capítulos siguientes, la que es considerada como la mejor expresión analítica de la adsorción multimolecular. M.A. Cook y D.H. Pack (7) intentaron la solución con una ecuación BET corregida pero, a pesar de algún relativo éxito numérico, resulta ser matemáticamente una solución muy compleja.

El autor de ésta tesis, en un reciente intento de solución de éste problema (9), muestra que una expresión sencilla para Πe resulta de introducir en la integral de (7-6), la ecuación de Anderson ya discutida en el capítulo anterior. Esto permite obtener valores de Πe más o menos de acuerdo con los experimentales para el sistema sílica - agua, además de mostrar algunas consecuencias teóricas de interés.

La ecuación de Anderson tiene la expresión ya dada en el capítulo 6:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{CKP/P_o}{(1 - KP/P_o)(1 + (C-1)KP/P_o)} \quad (7-7)$$

Si introducimos ésta ecuación en la integral de (7-6), tendremos que:

$$\pi_e = \frac{k T}{\sigma_o} \int_0^{P_o} \frac{\frac{CK}{P_o} P \frac{dP}{P}}{(1 - KP/P_o)(1 + \frac{(C-1)KP}{P_o})} \quad (7-8)$$

Si definimos las constantes:

$$a = K/P_o \quad (7-9)$$

$$b = (C-1)K/P_o$$

Tendremos que:

$$\pi_e = \frac{k T}{\sigma_o} \frac{C K}{P_o} \int_0^{P_o} \frac{dP}{(1-aP)(1+bP)} \quad (7-10)$$

La integral de la expresión (7-10) es fácil de resolver, por lo que puede escribirse que:

$$\pi_e = \frac{k T}{\sigma_o} \frac{C K}{P_o} \frac{1}{a+b} \ln \frac{1+bP_o}{1-aP_o} \quad (7-11)$$

Desde las definiciones de (7-9) se obtiene que:

$$\begin{aligned}
 1 + bP_o &= 1 - K + KC \\
 1 - aP_o &= 1 - K \\
 a + b &= KC/P_o
 \end{aligned}
 \tag{7-12}$$

Introduciendo (7-12) en (7-11) se tiene finalmente que:

$$\pi_e = \frac{k T}{\sigma_o} \ln \frac{1 - K + KC}{1 - K} \quad (\text{erg/cm}^2) \tag{7-13}$$

La ecuación (7-13), notable por su simplicidad, permite el cálculo de π_e conociendo los parámetros K y C de la ecuación de Anderson, calculados por algún método de optimización como se mostrara en el capítulo anterior. Veremos que los resultados numéricos son razonablemente buenos para el sistema sílica - agua. Esto muestra la importancia de la precisa determinación de éstos parámetros, como se discutió en el capítulo 6 y añade otro mérito a la contribución que allí aparece. La ecuación (7-13), a juicio del autor, puede significar una posible solución a los problemas planteados por largo tiempo al cálculo de π_e .

Antes de mostrar aplicaciones numéricas de la ecuación (7-13), indicaremos suscintamente algunas consecuencias generales que de ella se deducen:

- a) Como era de esperarse, π_e resulta ser función de la temperatura T .
- b) De éste modelo π_e no resulta ser función explícita de la presión de vapor P_o del adsorbato.
- c) Si el parámetro C tiende a cero, también lo hace el valor de π_e .
- d) Si $K = 1,0$, la ecuación de Anderson se reduce a la ecuación BET y la expresión (7-13) muestra nuevamente la

inaplicabilidad de ese modelo en el cálculo de Π_e .

3. Aplicaciones numéricas

En el trabajo original de Anderson (10) se dan una serie de valores de los parámetros C y K para varios sistemas experimentales de los cuáles son conocidos en literatura valores de Π_e en dos de esos casos, para agua y nitrógeno sobre TiO_2 -I. El acuerdo del valor calculado con la ecuación (7-13) y $10,5 (\text{Å}^2)$ para σ_o del agua (11) ($\Pi_e = 182$) y el determinado gráficamente ($\Pi_e = 187$) según datos reportados por Cook y Pack (7) para agua sobre anatasa en condiciones similares, es excelente. En cambio falla con nitrógeno tomando $\sigma_o = 16,2 (\text{Å}^2)$. Allí se obtiene $\Pi_e = 33,4$ con la ecuación (7-13) y $55,5$ gráficamente. Este último, sin embargo, no es un resultado extraño, y puede atribuirse al hecho de que la ecuación de Anderson obtiene un valor finito para θ en $P/P_o = 1,0$. Con moléculas polares, como es el caso del agua y como ya fuera observado por Frunkin y Derjaguin (12), se ha observado en la saturación la existencia de un ángulo de contacto, lo que implica que la isoterma corta en $P/P_o = 1,0$ en un valor finito para θ , fenómeno que no ha sido obtenido para moléculas no polares como nitrógeno.

Al aplicar métodos de optimización con la ecuación de Anderson y las isotermas experimentales del capítulo 5 para obtener los valores de K y C óptimos, se encontró que en casi todos los casos, excepto en uno de ellos, el valor de K óptimo resultó igual a la unidad. Este hecho, que aparece en la tabla (8-6) y que será discutido en el capítulo 8,

corresponde a una limitación experimental nuestra y no a un problema del sistema en estudio. Naturalmente no podemos calcular en esos casos π_e , sino solo para el experimento A 110 - 25 cuyos parámetros resultaron ser $K = 0,945$ y $C = 5,2$. Con esos valores y la ecuación (7-13) se obtiene $\pi_e = 233$ (erg/cm²), cuyo orden de magnitud es el esperado como hemos visto anteriormente.

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 7.

1. Zettlemyer, A.C., J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)
2. Bangham, D.H., Trans. Faraday. Soc., 33, 805 (1937).
3. Bangham, D.H., Trans. Faraday. Soc., 33, 1463 (1937).
4. Bangham, D.H., y Razouk, R.I., Proc. Roy. Soc. (London), A 166, 572 (1938).
5. Ross, S., y Olivier, J.P., "On Physical Adsorption", Interscience Publishers, London (1964).
6. Harkins, W.D., y Jura, G., J. Amer. Chem. Soc., 66, 1356 (1944).
7. Cook, M.A., y Pack, D.H., J. Amer. Chem. Soc., 71, 791 (1949).
8. Cassel, H.M., J. Phys. Chem., 48, 195 (1944).
9. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Enviado para su publicación).
10. Anderson, R.B., J. Amer. Chem. Soc. 68, 686 (1946).
11. Mc. Clellan, A.L., y Harnsberger, H.F., J. Colloid Interface Sci. 23, 577 (1967).
12. Frunkin, A., Deryaguin, B.V., y Zorin, Z.M., Proc. Int. Congr. Surface Activity, 2nd, London 1957.

CAPITULO 8

LOS PARAMETROS EXPERIMENTALES DE LA ISOTERMA DE ADSORCION

1. Introducción

En el capítulo 4 hemos desarrollado un resumen acerca de la sílica y sus especies superficiales además de plantear el problema de la interacción del agua con esa superficie. El estudio de la adsorción de agua sobre sílica ha sido llevado a cabo luego en forma experimental con la técnica T.P.D. y posteriormente, en el capítulo 5 con las determinaciones de las isotermas de adsorción. Ahora se intentará el análisis de la información que provean esas isotermas a través de algunos parámetros de la isoterma analítica, para luego completar esas ideas en el capítulo siguiente bajo el punto de vista de la termodinámica.

2. La isoterma analítica

La ecuación (6-33) muestra esquemáticamente la forma de una expresión general para la isoterma analítica de adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido. Los parámetros que nos dan información sobre nuestro sistema serán determinados para las isotermas del capítulo 5. El análisis que haremos aquí lo plantearemos estudiando primero la forma de la isoterma para luego, desde el cálculo de los diferentes parámetros sacar conclusiones sobre nuestro sistema.

En los últimos 30 años han sido publicados una gran cantidad de modelos de adsorción. A pesar de ello, sólo

algunos son utilizados asiduamente en los experimentos por razones prácticas o por una supuesta mayor validez de su fundamentación teórica. En la tabla (8-1) hemos anotado 6 ecuaciones entre las más usadas en literatura reciente y en la tabla (8-2) los parámetros correspondientes a esas ecuaciones con el significado de cada uno de ellos cuando ésto es posible.

3. La forma de la isoterma de adsorción

El problema de la forma que muestra una isoterma experimental es previo a su interpretación. En la figura (8-1) Pag. 177) hemos diagramado seis formas clásicas para la isoterma que incluyen la mayor parte de las que se encuentran en literatura. La tipo I, llamada también de Langmuir, corresponde a adsorción monomolecular y ya la hemos utilizado en el capítulo 3 en estudios de sistemas de quimisorción. Además, ya que los sólidos que se estudian en esta tesis son no porosos, quedan excluidos los tipos IV y V. Finalmente, también deberemos excluir la tipo VI, isoterma escalón, que es una variante de la tipo II para el caso de sólidos con una superficie totalmente homogénea que no es el caso de la sílica frente a moléculas de agua. Así entonces nuestros experimentos deberán corresponder a las formas II y III como precisamente sucede.

En un breve análisis de estos dos tipos de isotermas digamos que ambas corresponden a casos de fisisorción multimolecular. La tipo II posee un punto de inflexión que tiende a desaparecer en el origen cuando su forma se asemeja a una isoterma tipo III, lo que ocurre en la medida que las interacciones atractivas de las capas adsorbidas superiores

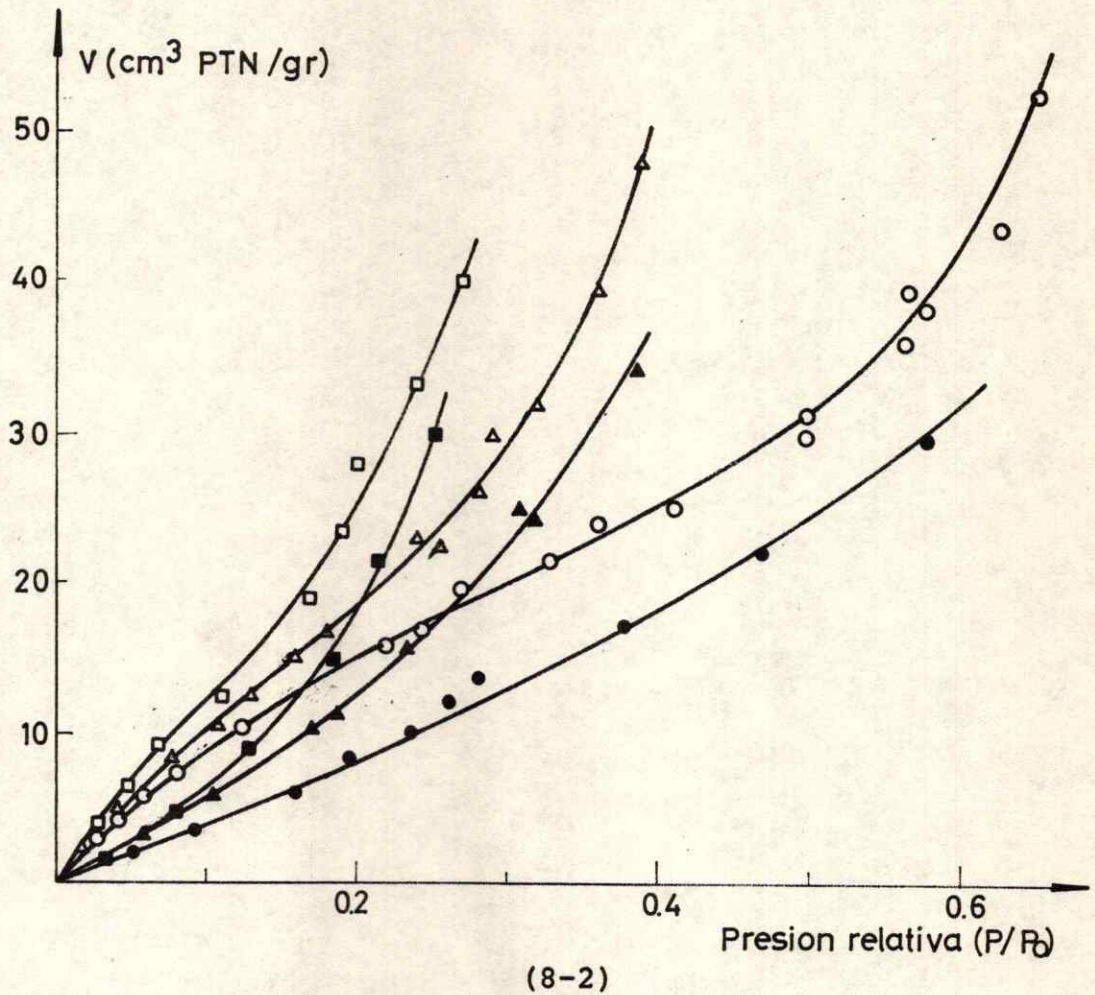
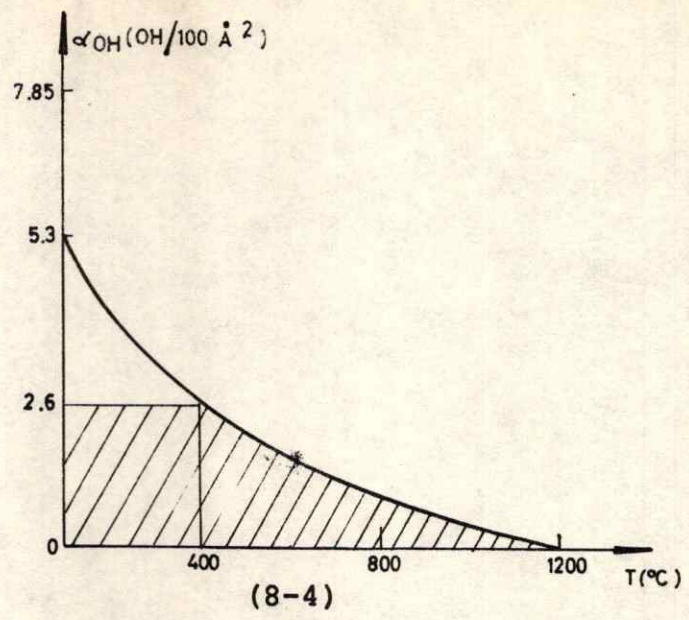


Fig. (8-4) GRAFICO DE α_{OH} (N° DE OH/100 Å²) VERSUS LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO DEL AEROSIL.

Fig. (8-2) ISOTERMAS DE ADSORCION DE VAPOR DE AGUA EN AEROSIL:
 □ △ ○ SOLIDO A ■ ▲ ● SOLIDO AM
 □ ■ 45 (°C) △ ▲ 35 (°C) ○ ● 25 (°C)

TABLA (8-1)
Isotermas analíticas de adsorción
utilizadas en literatura

Nombre y Cita	Ecuación analítica
FHH (23,4,22)	$\left(\frac{V}{V_m}\right)^S = \frac{C}{\log(P_o/P)} \quad (8-1)$
BET (24,25,26)	$\frac{V}{V_m} = \frac{CP/P_o}{(1-P/P_o)(1+(C-1)P/P_o)} \quad (8-2)$
Anderson (27,28)	$\frac{V}{V_m} = \frac{CKP/P_o}{(1-KP/P_o)(1+(C-1)KP/P_o)} \quad (8-3)$
HJ (29,30)	$L_n(P/P_o) = A - B/V^2 \quad (8-4)$
DRK (1,31,33)	$\log(V/V_m) = -D(\log P/P_o)^2 \quad (8-5)$
Nuestra (32)	$\bar{r}CX^{2\bar{r}+2} - C(\bar{r}+1)X^{2\bar{r}+1} + \bar{r}(C-1)X^2 + (C - \bar{r}C + 2\bar{r})X - \bar{r} = 0 \quad (8-6)$ <p style="text-align: center;">Si $X = P/P_o$</p>

T A B L A (8-2)
Parámetros de las isotermas de la tabla (8-1)

Parámetro	Ecuación	Significado
s	(8-1)	Hill (22): Mide la disminución del campo de fuerzas que emana de la superficie del sólido hacia las capas sucesivas del film adsorbido. Halsey (4): El campo anterior es ahora una función de distribución de la energía de adsorción en la superficie.
G	(8-1)	Mide la energía de adsorción de la monocapa
C	(8-2, 3, 6)	$C = \exp(Q_a - Q_1)$ Mide el calor neto de adsorción
V_m	(8-1, 2, 3, 5)	Volumen de la monocapa adsorbida
K	(8-3)	Anderson (27): Impone la condición $E_i < E_L$ en el modelo BET Brunauer (28): Impone la condición de que en P_0 haya un número finito de capas adsorbidas en el modelo BET
A	(8-4)	Area del sólido = $m A^{1/2}$ ($m = 4,06$ (N_2) y $m = 3,83$ (H_2O)).
B	(8-4)	
D	(8-5)	$B_K = D/2.303 R^2 T^2$ y $B_K^{-1/2}$ es la energía media de adsorción

adquieren importancia frente a la interacción de la primera capa con el sólido. Así entonces una forma de clasificación en términos de parámetros analíticos de adsorción resulta del valor de la constante C de BET la que, cuando tiene valores altos, la isoterma que resulta es de tipo II en tanto que es de tipo III cuando C es menor que 2 siendo evidente la existencia de una zona intermedia difícil de clasificar y que se da para valores de C menores a 10.

Todos nuestros experimentos para la adsorción de agua sobre sílica tabulados en el capítulo 5, algunos de cuyos diagramas aparecen en diferentes partes de los últimos capítulos de ésta tesis dieron isoterma tipo III a excepción de sólido A110. Esto era de esperarse, puesto que en el caso del agua las interacciones adsorbato - adsorbato incluye fuertes puentes de hidrógeno, de manera que es necesaria una fuerte interacción con el adsorbente para lograr tener isoterma tipo II. Como lo hacen notar Gregg y Sing (1), se debería obtener isoterma tipo III en el caso del agua sobre superficies hidrófobas, como se ha observado con algunos carbones y silicas desprovistas de grupos silanoles. En literatura hemos reportado (2) un cambio en la forma de la isoterma desde tipo II a III metilando los silanoles superficiales de Aerosil 200, logrando con ello una superficie más hidrófoba. En la tabla (5-3) del capítulo 5 y en la figura (8-2) de éste capítulo, aparecen esas isoterma para los sólidos A110 y AM110. Este es un ejemplo típico de como el aumento de hidrofobicidad superficial se manifiesta en la forma de las isoterma de adsorción de agua. Un caso similar ha sido reportado por Kiselev y colaboradores (3) para la adsorción de benceno en sílica, cuya superficie ha sido modificada químicamente con grupos trimetilsilanos, como

TABLA (8-3)

Cálculo del Volumen de la monocapa según diferentes teorías

SISTEMA	B E T			H J		K	
	V_m	C	$\Delta P/P_0$	V_m	$\Delta P/P_0$	V_m	$\Delta P/P_0$
A110-25	20,4	6,9	0,05-0,35	24,0	0,20-0,55	21,1	0,02-0,17
A110-35	24,8	5,3	0,05-0,35	21,4	0,20-0,55	22,5	0,02-0,17
A110-45	81,6	1,3	0,05-0,35	19,4	0,20-0,55	24,9	0,02-0,17
AM110-25	20,0	1,9	0,05-0,35	16,1	0,20-0,55	13,8	0,02-0,17
AM110-35			0,05-0,35	17,6	0,20-0,55	15,5	0,02-0,17
AM110-45			0,05-0,35	14,8	0,20-0,55	14,3	0,02-0,17
A220-25	41,3	2,0	0,05-0,35			23,9	0,05-0,23
A320-20	20,1	3,6	0,05-0,22	22,3	0,30-0,42	17,2	0,03-0,13
A320-25	43,7	2,4	0,05-0,30	23,7	0,21-0,53		
A320-35	14,8	7,3	0,06-0,14	24,1	0,20-0,31	19,2	0,06-0,14
A420-25						17,8	0,05-0,20
A620-25				22,7	0,25-0,50	21,0	0,05-0,14

también es el caso nuestro. Debido a éste tipo de modificaciones superficiales resulta que la atracción entre las moléculas adsorbidas es mayor que entre las moléculas de agua y el adsorbente. Esto implica un calor de adsorción neto cercano a cero o negativo y un valor de C de BET del orden de la unidad y tal vez menor.

Otro parámetro que tiene relación con la forma de la isoterma, como lo mostrara Halsey (4), es el parámetro s de FHH. Cuando su valor es menor que la unidad, la isoterma tiende a ser de tipo III. El autor solo tiene conocimiento de valores experimentales de éste orden en la literatura, en un artículo nuestro (5) y para las isotermas que se muestran en ésta tesis, lo que puede verse en la tabla (8-5).

4. El cálculo de la monocapa

Uno de los problemas que presenta la isoterma tipo III es la dificultad en la determinación de algunos parámetros de la tabla (8-2), en especial los de la ecuación BET. La pendiente de la recta en que se diagrama ésta ecuación, como lo vimos en el capítulo 6, es igual a $(C-1)/V_m C$, razón por la cuál existe una gran incertidumbre en el cálculo de V_m y C cuando éste último parámetro se aproxima a la unidad. Este razonamiento matemático dado por Gregg (1) ha sido confirmado en la literatura por nosotros (2) con algunos ejemplos de isotermas tipo III para el sistema sílica-agua. En esa ocasión propusimos utilizar en éste tipo de sistemas la ecuación de Kaganer para calcular el volumen de la monocapa ya que "el uso de la región de bajas presiones para el cálculo hace innecesario diferenciar la región multimolecular

de la posibilidad de formación de racimos" (2), como veremos en el capítulo siguiente. Nuevos experimentos hechos por el autor de ésta tesis ha modificado un tanto su opinión en éste punto, como veremos. La tabla (8-3) muestra los valores de V_m obtenidos para las isotermas publicadas (2) que corresponden a agua sobre Aerosil solo y metilado. En la misma tabla aparecen además, otros ejemplos determinados posteriormente por el autor para agua sobre Aerosil tratado a 220; 320, 420 y 620 ($^{\circ}\text{C}$) y cuyas isotermas hemos tabulado en el capítulo 5. Los cálculos se hicieron utilizando las ecuaciones BET, HJ y K, siendo la nomenclatura que define cada experimento la misma del capítulo 5. Los intervalos de presiones relativas de cada isoterma corresponden a los recomendados en los desarrollos de los distintos modelos. En el capítulo 6, por ejemplo, hemos discutido éste hecho para un caso, la ecuación BET.

Es claro desde la tabla, que los valores de V_m y C al utilizar la ecuación BET no guardan una clara tendencia. Tampoco es fácil un criterio ¿Qué hacer entonces? Para ello tratemos de buscar un criterio alternativo que nos de una idea del valor de V_m en forma independiente de la isoterma para posteriormente decidir. A.C. Zettlemoyer y colaboradores (6) en base a estudios de infrarojo de la interfase agua - sílica encontraron que en las primeras etapas de la adsorción el agua se adsorbe por medio de puentes de hidrógeno para formar un complejo en el cuál los grupos OH aislados son dadores en tanto que las moléculas de agua son aceptores de electrones. El complejo, que correspondería al dado en la figura (8-3), implica que el agua y los silanoles estarían en la proporción 1 : 1. Conociendo el número de silanoles aislados en la superficie de Aerosil y aceptando la hipótesis de Zettlemoyer es fácil calcular el número de moléculas de agua

necesarias para cubrir una monocapa y por lo tanto, el valor del parámetro V_m .

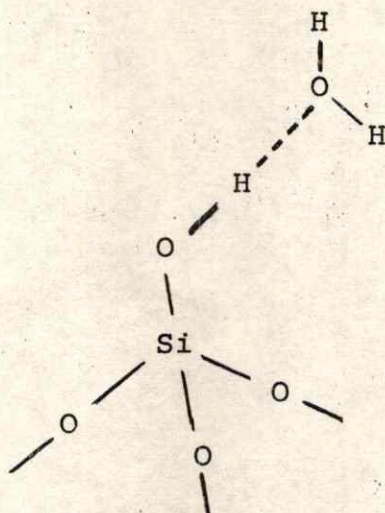


Fig. (8-3) ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $\text{SiOH-H}_2\text{O}$.
 SiOH ES DADOR Y H_2O ES ACEPTOR

En la página 156, figura (8-4) aparece un gráfico, tomado de la cita (7) donde se da para Aerosil el valor de α_{OH} (Número de grupos OH por cada 100 \AA^2 de superficie) para cada valor de la temperatura de tratamiento del sólido. En ese artículo se afirma que $\alpha_{\text{OH}} = 2,6$ para silanoles aislados, los que además no varían con el tratamiento, sino solo después de los $400 \text{ (}^\circ\text{C)}$ de tratamiento de la superficie, como se observa también en la figura (8-4). Con ese dato y sabiendo que el área del Aerosil de nuestros experimentos es igual a $200 \text{ (M}^2\text{/gr)}$, es fácil comprobar que existen $5,2 \times 10^{20}$ grupos OH aislados por gramo de muestra, valor además que correspondería a las moléculas de agua de la monocapa, desde donde obtenemos que $V_m = 19,1 \text{ (cm}^3\text{PTN/gr)}$.

Como puede observarse en la tabla (8-3) éste valor está en notable acuerdo con la magnitud de V_m calculada desde la isoterma experimental para el sólido A110 y las ecuaciones HJ y K, dentro de un error experimental del 10 al 15%, lo que es usual en éste tipo de experimentos.

Las isothermas A110-25 y A110-35 son tipo II, como se observa en la figura (8-2) y como se deduce desde los valores de C de la tabla (8-3). Esa es la razón de porqué en esos casos V_m calculada con la ecuación BET está en el orden previsto lo que afirma la hipótesis de Zettlemoyer. Por otra parte lo anterior no sucede con las isothermas A110-45 y las MA-110. En éste último caso las tres isothermas sobre el sólido metilado son claramente de tipo III y los valores de V_m calculados con los métodos HJ y K son menores, debido al envenenamiento de los silanoles con grupos metilo. La idea de conocer la fracción de superficie cubierta por grupos metilo desde el cálculo de V_m no ha sido exitosa, posiblemente debido a la formación de racimos de moléculas como los que detectara Zettlemoyer (6), ya en el sector de superficie cubierta con un 50% de moléculas de agua, lo que analizaremos con mayor detalle en el capítulo siguiente. Este problema no ha podido ser resuelto totalmente por el autor hasta la fecha en forma cuantitativa, a pesar que el decrecimiento de V_m muestra cualitativamente una tendencia correcta. Respecto de éstos valores citaremos textualmente desde un artículo nuestro lo siguiente: "Los valores de V_m obtenidos por el método de Kaganer mostrarían que aproximadamente un 10% de la superficie está cubierta por grupos metilos, basados en el decrecimiento que se observa en el valor de V_m . Esta fracción cubierta correspondería a un ángulo de contacto entre el sólido AM y el agua líquida de un orden de 70° , si el valor dado

por Herzberg y colaboradores (8) para el ángulo de avance medido sobre una serie de superficies de vidrio en las cuáles la fracción de trimetilsilil fué variada desde un 6% a un 86%, se supone correcto, lo que está de acuerdo con las conclusiones teóricas de Dettre y Johnson (9). Nuestros intentos para medir el ángulo de contacto entre agua líquida y el sólido AM por el método de ascenso capilar no tuvieron éxito, ya que el agua no subió en la columna mostrando un sólido con una superficie altamente hidrófoba. Por otra parte, se intentó medir los tiempos de inmersión (10) para el mismo sistema encontrándose que era infinito (del orden de 10^5 minutos). Esta energía de inmersión positiva está de acuerdo con un ángulo de contacto del orden de 70° .

En la misma tabla (8-3) hemos agregado los datos que corresponden a las isoterma de agua determinadas sobre Aerosil tratado a diferentes temperaturas, superiores a 110°C . Al observar los valores calculados vemos que subsiste el problema de la aplicación de la ecuación BET a isoterma tipo III. Por otra parte, debido a éste tipo de problemas podemos decir que no es posible, dentro del error experimental, detectar variaciones de los silanoles superficiales con la temperatura de tratamiento desde el cálculo de V_m . Pero ésto nos conduce a comprobar el mecanismo de la figura (8-3) suponiendo que los silanoles implicados son aislados ya que, como lo hemos analizado en el capítulo 4, la alteración del resto de los tipos de grupos OH a temperaturas tan altas como 620°C e incluso 420°C es tal, que debería detectarse una variación notable en V_m , lo que no fué observado. Esto en cambio habría ocurrido si el agua en la monocapa estuviera unida a silanoles geminales e interactuantes.

Un camino alternativo para el cálculo de V_m es el conocido método $V - n$ utilizando la isoterma universal. Sin embargo, no tuvieron éxito los intentos que se hicieron tanto con las curvas n experimentales de Brunauer para el agua (21) como las teóricas determinadas con la ecuación (8-6). Las razones posiblemente son las mismas que han hecho fracasar los otros métodos con las isotermas tipo III. Por ejemplo, recordemos la incertidumbre que se tiene de los valores del parámetro C que es necesario conocer para aplicar el método $V - n$. Por tal motivo entonces, éste método no será desarrollado aquí.

Vemos, en resumen, que la determinación de la monocapa de agua en superficies hidrófobas como aquéllas obtenidas por metilación o calentamiento es un problema no resuelto totalmente desde el cálculo analítico de la isoterma. A juicio del autor de ésta tesis es recomendable que, fuera de asegurar una cuidadosa determinación experimental, elegir los valores de V_m de aquellos obtenidos por el método de Kaganer y Harkins Jura, no considerando los calculados con el método BET como ha sido hecho a veces en literatura para éste tipo de sistemas (6), mientras sea posible resolver en forma completa el problema teórico que éste tipo de isotermas implica.

5. Los parámetros de la ecuación FHH

En la literatura el cálculo de V_m ha recibido una atención especial por su importancia en la determinación de la superficie de los sólidos. Otros parámetros han sido también considerados, aunque en un grado menor. Por ejemplo, el

parámetros de la ecuación FHH ha dado útiles indicaciones acerca de los sólidos que resultan más adecuados como nucleantes de hielo (11). Por otra parte Pierce (12) y Zettlemoyer (11) han publicado valores de los parámetros de la ecuación FHH que permiten el uso de esa ecuación en el cálculo de la isoterma universal de adsorción. En la literatura no existen sin embargo, suficientes datos experimentales de la ecuación FHH a pesar de que es en la actualidad considerada como la mejor interpretación analítica de la adsorción multimolecular. Estas y otras razones han justificado la publicación, por el autor de ésta tesis junto a L. Alzamora (5), de una serie de datos experimentales de los parámetros FHH tanto de sistemas clásicos como de los datos experimentales que nos interesan determinados en nuestro laboratorio para el sistema sílica - agua. Esos datos son analizados críticamente a la luz de las ideas desarrolladas en un artículo anterior (13) y en el capítulo 6. Por su interés general y porque dice relación precisa con el desarrollo de éste capítulo, transcribiremos parte de esa publicación:

"En base al criterio dado por la ecuación (6-34) propuesto en una publicación nuestra reciente (13), desarrollaremos algunas consideraciones sobre la aplicación de la ecuación FHH a isotermas experimentales de interés. Los autores piensan con ésto hacer notar algunas ideas generales además de aportar con determinaciones experimentales de los parámetros de la ecuación FHH, lo que parece en cierto modo escaso en la literatura reciente.

La ecuación FHH está dada por la ecuación (8-1) de la tabla (8-1). Debido a que ésta ecuación es fácil de linealizar, pueden obtenerse sus parámetros S y C desde el

diagrama $\log V/V_m$ versus $\log \log P_0/P$. En la tabla (8-4) hemos calculado en ésta forma el valor de los parámetros para una serie de isothermas experimentales publicadas en literatura, en especial las más conocidas de las curvas t o n, junto a los valores de ϕ que se obtienen en cada caso. En la tabla (8-5) aparece un cuadro similar, pero con isothermas obtenidas en nuestro laboratorio que tienen además la particularidad de ser todas tipo III. La ecuación FHH ha sido aplicada, en los casos en que ésto ha sido posible, para los rangos de fracción de superficie cubierta mayor y menor que 1.0 respectivamente.

En la tabla (8-4) aparecen en primer lugar las ya clásicas curvas n según diferentes autores para nitrógeno a 78(°K), publicadas por Pierce (14). La adaptación a la ecuación FHH de todas ellas es muy buena si consideramos los valores que se obtienen para ϕ . Los datos de Schull (15), fueron utilizados por uno de los autores de éste paper para estudiar la ecuación de Anderson (13). Allí para los parámetros de Anderson $K = 0,787$ y $C = 173$ se calculó un valor de $\phi = 0,01673$, superior a $\phi = 0,0097$ obtenido ahora con la ecuación FHH. Esto sería un antecedente a favor de la ecuación FHH para ser usada con N_2 . Por otra parte, la ecuación de Anderson predice un número finito de capas adsorbidas en la saturación ($P/P_0 = 1.0$), lo que tiene serias consecuencias teóricas. Ya Frumkin, Deryagin y Zorin (16) mostraron que ésto implica un ángulo de contacto diferente de cero para N_2 a 78(°K) en una superficie sólida plana. Pero de ésto hasta la fecha no hay evidencia experimental conocida por los autores. Con la ecuación de Harkins y Jura y los datos de Schull para los parámetros de esa ecuación $A = 2,020$ y $B = 0,061$ se obtuvo, sin embargo, un valor de $\phi = 0,00949$ (13), prácticamente igual al valor calculado con la ecuación FHH.

Resulta extraño que la curva n de Lippens (17) sea la que posee el menor valor del parámetro $S = 2,232$, demasiado bajo si se toma en cuenta que las alúminas utilizadas por Lippens no son fáciles de asociar con las superficies de baja energía de la curva ideal de Zettlemyer (11), para N_2 cuyo valor $S = 2,16$ aparece en la tabla (8-4). Por otra parte, cabe recordar que ésta curva n ha sido criticada (14) bajo el supuesto que posee condensación capilar, a pesar que no observamos desviación en los puntos de alto P/P_0 en el diagrama $\log n$ versus $\log \log P/P_0$ para dicha isoterma.

La curva de Cranston y Inkley (18) resultó con el mayor valor para ϕ , como podría esperarse por la forma en que fué construída de la reunión de datos desde muchas fuentes diversas.

Todo ésto hacer ser excépticos a los autores de la posibilidad de usar el método t tomando como referencia una curva n teórica calculada con la ecuación FHH, como en cierto modo lo pretende Pierce (14).

En la tabla (8-4) hemos puesto las curvas n ideales publicadas por Zettlemyer para N_2 a $78(^{\circ}K)$ y sólidos de baja y alta energía respectivamente y las curvas n para Argón determinadas por Nicolaon (19). En todos éstos ejemplos se obtuvieron bajos valores de ϕ y una mejor adaptación de la isoterma con Argón para el sector de monocapa que para el de multicapas. Nicolaon dió los parámetros de la ecuación de Anderson $K = 0,71$ y $C = 44,0$ para su isoterma. Con esos valores $\phi = 0,564$, mayor que $\phi = 0,170$ obtenido con la ecuación FHH si se considera el rango total de la isoterma. Esta comparación, sin embargo, no es suficiente ya que solo se han

T A B L A (8-4)

Parámetros FHH. Experimentos de la literatura

	$\theta < 1$		θ		$\theta > 1$		$\phi(e < 1)$	$\phi(e > 1)$	Citas
	θ	S	C	θ	S	C			
Shull (N ₂)				1.15-3.50	2.408	2.277		0.0097	(15)
Pierce (N ₂)				1.25-3.12	2.736	2.979		0.0062	(14)
Lippens (N ₂)				1.23-4.22	2.232	2.611		0.0049	(17)
Cranston and Inkley (N ₂)				1.20-3.14	2.797	2.887		0.0291	(18)
Zettlemoyer (N ₂ ; low E)				1.18-4.06	2.160	2.366		0.0373	(11)
Zettlemoyer (N ₂ ; high E)				1.25-3.35	2.749	2.987		0.0011	(11)
Nicolaon (Ar)	0.59-0.97	1.242	2.093				0.0011	0.0164	(19)
Nicolaon (Ar)	0.24-0.95	1.637	0.557	1.02-2.51	2.393	2.215		0.0164	(19)
Whalen (H ₂ O) (298°K)	0.24-0.95	1.609	0.469	1.03-1.98	1.830	0.434	0.0327	0.0081	(20)
Whalen (H ₂ O) (308°K)	0.24-0.95	1.609	0.469	1.03-1.98	1.646	0.356	0.0357	0.0030	(20)
Brunauer (H ₂ O) (CBET=5.2)	0.20-0.99	0.859	1.295	1.10-2.11	1.978	1.355	0.0168	0.0115	(21)
Brunauer (H ₂ O) (CBET=10-200)				1.75-5.72	3.540	6.920		0.7066	(21)
Brunauer (H ₂ O) (CBET=10-15)	0.30-0.92	0.954	1.500	1.04-1.72	1.386	1.482	0.0003	0.0004	(21)
Brunauer (H ₂ O) (CBET=23)	0.45-0.94	1.211	1.741	1.08-1.75	1.760	1.939	0.0002	0.0062	(21)
Brunauer (H ₂ O) (CBET=50-200)				1.03-1.75	2.286	2.518		0.0006	(21)

T A B L A (8-5)

Parámetros FHH de agua y diversos sólidos. Experimentos de nuestro laboratorio
(Q = Cuarzo; QM = Cuarzo metilado)

Sólido	$\theta < 1$		θ		$\theta > 1$		$\phi(\theta < 1)$	$\phi(\theta > 1)$	Citas
	θ	S	C	θ	S	C			
A110-25	0.22-0.92	0.659	1.254	1.02-2.52	1.109	1.090	0.0062	0.0910	(2)
A110-35	0.19-0.89	0.530	1.469	1.02-2.40	0.511	1.392	0.0061	0.0382	(2)
A110-45	0.17-0.95	0.452	1.624	1.12-1.61	0.545	1.683	0.0075	0.0054	(2)
AM110-25	0.29-0.94	0.529	1.251	1.56-1.88	1.040	1.241	0.0032	0.0148	(2)
AM110-35	0.26-0.87	0.500	1.448	1.08-2.23	0.575	1.504	0.0011	0.0099	(2)
AM110-45	0.13-0.68	0.313	1.796	1.05-2.29	0.306	1.737	0.0034	0.0008	(2)
Q110-25	0.05-0.82	0.283	1.144	1.09-3.04	0.833	1.054	0.0205	0.0432	
Q110-35	0.14-0.74	0.351	1.413	1.17-2.27	0.551	1.395	0.0052	0.0334	
Q110-45	0.12-0.69	0.221	2.029	1.06-2.52	0.266	1.928	0.0135	0.1203	
QM110-25	0.06-0.99	0.310	1.170	1.48-2.57	0.637	1.064	0.1217	0.0017	
QM110-35	0.07-0.87	0.253	1.470	1.57-2.89	0.423	1.427	0.1094	0.1706	
QM110-45	0.09-0.62	0.241	1.903	1.17-2.34	0.193	1.931	0.0090	0.1617	
A220-25	0.25-0.97	0.549	1.455				0.0297		
A320-20	0.12-0.67	0.482	1.273				0.0120		
A320-25	0.32-0.93	0.452	1.570				0.0140		
A320-35	0.22-0.66	0.473	1.715				0.0170		
A420-25	0.15-0.95	0.456	1.270				0.0741		
A620-25	0.17-0.97	0.464	1.338				0.0110		

tomado dos cifras decimales para el parámetro K como fué demostrado en nuestro laboratorio en un paper anterior (13).

El resto de isothermas de la tabla (8-4) se refieren al caso de agua como adsorbido. Por ejemplo, sobre cuarzo a dos temperaturas con los datos experimentales publicados por Whalen(20). Para ambas temperaturas el valor de ϕ resultó menor en el sector de multicapas. Además, las curvas n para el agua publicadas por Brunauer (21) para diferentes valores de la constante C de BET. El valor del parámetro C de FHH está relacionado con la energía de adsorción en la primera capa. Esto recibe una buena comprobación con las curvas n de Brunauer, ya que el parámetro C de BET tiene también un significado físico similar. En todos los casos calculados se cumple que el parámetro C de FHH crece cuando lo hace el parámetro C de BET. La adecuación de las curvas de Brunauer a la ecuación FHH es, por otra parte, excelente salvo el caso de aquélla para $C = 10 - 200$.

Todos los datos de la tabla (8-5) se refieren al caso especial de isothermas tipo III y han sido obtenidas experimentalmente en nuestro laboratorio para agua adsorbida sobre sílicas a diferentes temperaturas y sobre cuarzo a las mismas condiciones. Las isothermas sobre Aerosil son las mismas tabuladas en el capítulo 5. El mayor interés de ésta tabla se refiere a la publicación de datos experimentales de los parámetros FHH para sistemas donde la fase adsorbida presenta una alta movilidad y bajo calor de adsorción, posiblemente con formación de racimos. En todos los casos los valores de ϕ fueron muy bajos probando que la ecuación FHH interpreta bien los resultados experimentales. Además, en la mayoría de las isothermas la adaptación fué superior en el

sector de la monocapa, donde la fracción de superficie cubierta es menor que 1.0. En la deducción de la ecuación FHH de Hill (22) el valor de S es una medida de la disminución de las fuerzas que emanan desde la superficie con las capas sucesivas del film adsorbido, y parece ser claro su significado en el sector de multicapas. En el sector de la monocapa, sin embargo, en el artículo original de Halsey (4) "el concepto de campo que disminuye con la distancia es reemplazado por la función de distribución de la energía de adsorción que lleva a una isoterma equivalente". Bajo el punto de vista numérico con que la estamos considerando, y desde el Principio de Semejanza Máxima, solo es posible plantear a la ecuación FHH como semiempírica indicando su mayor o menor adaptación a valores experimentales determinados. En esa base parece interesante notar entonces que en el caso de isotermas tipo III el sector de la monocapa se ajusta en óptima forma a la ecuación FHH. Para otros adsorbidos e isotermas tipo II, las diferencias encontradas para S en diferentes sectores de la isoterma, que se manifiesta con un quiebre del gráfico V_{ads} versus $\log \log P_0/P$, fué interpretada anteriormente en literatura por la existencia de un empaquetamiento más suelto de las moléculas de la monocapa. Tal es el caso por ejemplo de N_2 sobre Graphon (11). Los autores no están seguros de que sea éste el caso para las móviles capas de agua determinadas por nosotros. El significado conceptual diferente de los parámetros en ambos sectores de la isoterma parece no permitir con claridad esa interpretación.

Por otra parte, la magnitud de los valores obtenidos con el parámetro S están de acuerdo con la forma de la isoterma como ya lo mostrara Halsey (4). Si S es grande la atracción del sólido sobre el vapor es muy específica. Un

valor pequeño de S , por otra parte, indica una superficie no específica y las fuerzas pueden actuar a mayores distancias, lo que explica bien la posibilidad de formación de racimos en los sistemas de éste tipo. No hemos extendido el cálculo a fracciones demasiado pequeñas de modo que los pocos sitios hidrofílicos que proveen los núcleos iniciales de los racimos ya estarían cubiertos. Esto queda claro en las curvas de entropía y calor que corresponden a las figuras (9-4) y (9-3) del próximo capítulo.

Zettlemoyer (11) publicó también algunos valores de s para sistemas similares, los que hemos agregado en la tabla (8-2), que son en general un tanto mayores que los nuestros.

6. Otros parámetros

En la tabla (8-6) hemos anotado los valores de los parámetros K y C de Anderson junto al de la función ϕ para algunos de nuestros experimentos. Dichos parámetros se obtuvieron con el método de descenso rápido explicado en el capítulo 6., y son en principio de gran interés para nosotros, ya que se necesitan en la teoría que desarrolláramos en el capítulo 7 para calcular la presión de esparcimiento. Sin embargo, nos encontramos con que, salvo para el sistema A110-25, todos los K óptimos resultaron igual a la unidad, y por lo tanto, no podemos usar la ecuación (7-13) en el cálculo de Π_e .

La explicación de éste hecho es clara si recordamos que el parámetro C influye fuertemente en la parte baja

de la isoterma, en tanto que K lo hace en la parte de presiones altas (28), sector donde no nos ha sido posible obtener puntos experimentales. Debido a ésto entonces, no es posible tener los valores de K pero en cambio, se puede obtener el parámetro C que no pudo ser calculado con la teoría BET para las isotermas tipo III. Los valores de C que resultan están en el intervalo que planteamos como de transición entre las isotermas tipo II y III por lo que, en principio, el método de descenso rápido permite obtener C y clasificar en esa base los sistemas, como lo hace Brunauer (21) para la adsorción de agua. Para calcular Π_e , sin embargo, sería necesario obtener puntos experimentales en el sector de presiones altas, lo que para éste sistema solo es posible hacerlo con una balanza Mc Bain dada la dificultad de lograrlo con un sistema volumétrico de adsorción.

En la tabla (8-7) hemos anotado, para algunos de nuestros sistemas experimentales los valores del parámetro B_K así como los $B_K^{-1/2}$ que corresponden, como lo hacen notar Rosai y Giorgi (33), a la energía media de adsorción. En general, digamos que la posibilidad de lograr información de la energía de interacción adsorbente - adsorbato a partir de los parámetros de la isoterma analítica ha resultado ser poco exitosa para las isotermas tipo III. Así por ejemplo, si aceptamos que los sistemas en estudio tienen un calor de adsorción menor que el de licuefacción del adsorbato, como se verá en el capítulo 9, el calor neto de adsorción resultaría negativo y C tendría un valor mucho menor que la unidad, lo que no está de acuerdo con los datos de las tablas (8-3) y (8-6). Eso prueba que no es posible aquí tener información del calor de adsorción a partir del parámetro C. El parámetro B_K , sin embargo, provee una energía de adsorción que,

aunque es inferior a la obtenida teóricamente en el capítulo 2 y experimentalmente en los capítulos 4 y 9, está en todo caso dentro del orden de magnitud que debería esperarse. Esto es un antecedente más a favor de la ecuación DRK que habíamos considerado anteriormente como una de las mejores alternativas para el cálculo de la monocapa adsorbida (2).

TABLA (8-6)

Parámetros de la ecuación de Anderson

SISTEMA	K	C	ϕ
A110-25	0,945	5,2	0,148
A110-35	1,0	10,8	1,212
A110-45	1,0	11,6	0,523
A320-20	1,0	6,4	0,889
A420-25	1,0	4,8	0,236
A620-25	1,0	8,2	1,346

TABLA (8-7)

SISTEMA	Intervalo	$B_K \cdot 10^9$	Energía media de adsorción $B^{-1/2}$ $\frac{\text{cal}}{\text{MOL}}$
A110-25	0,02 - 0,17	492	1426
A110-35	0,02 - 0,17	425	1540
A110-45	0,02 - 0,17	480	1443
AM110-25	0,02 - 0,17	662	1229
AM110-35	0,02 - 0,17	627	1263
AM110-45	0,02 - 0,17	584	1308
A220 -25	0,05 - 0,23	590	1302
A320 -20	0,03 - 0,13	419	1545
A320 -35	0,06 - 0,14	286	1870
A420 -25	0,05 - 0,20	638	1252
A620 -25	0,05 - 0,14	635	1255

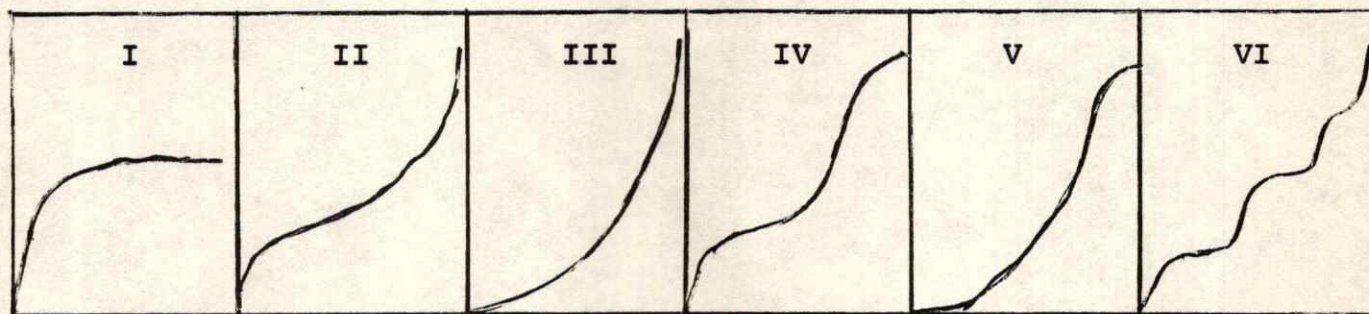


Fig. (8-1) FORMAS DE LA ISOTERMA DE ADSORCION

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 8

1. Gregg, S.J., y Sing, K.S., "Adsorption Surface Area and Porosity". Academic Press, London y New York, 1967.
2. Alzamora, L., Contreras, S., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 50, 503 (1975).
3. Kiselev, A.V., Quart. Rev. Chem. Soc. XV, 116 (1961).
4. Halsey, G.D., J. Chem. Phys. 16, 931 (1948).
5. Alzamora, L., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Aceptado para su publicación).
6. Klier, K., Shen, J.H., y Zettlemoyer, A.C., J. Phys. Chem. 77, 1458 (1973).
7. Eakins, W.J., I & EC Product Research and Development 7, 39 (1968).
8. Herzberg, W.J., Marian, J.E., y Vermeulen, T., J. Colloid Interface Sci. 33, 164 (1970).
9. Dettre, R.H., y Johnson, Jr., R.E., J. Phys. Chem. 69, 1507 (1965).
10. Fowkes, F.M., J. Phys. Chem. 57, 98 (1953).
11. Zettlemoyer, A.C., J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)
12. Pierce, C., J. Phys. Chem. 64, 1184 (1960).
13. Gajardo, P., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 50, 331 (1975).
14. Pierce, C., J. Phys. Chem. 72, 3673 (1968).
15. Schull, C.G., J. Amer. Chem. Soc. 70, 1405 (1948).
16. Frumkin, A., Deryagin, B.V., y Zorín, Z.M., Proc. Int. Congr. Surface Activity, 2nd, London (1957).

17. Lippens, B.C., Linsen, B.G. y de Boer, J.H., J. Catalysis 3, 32 (1964).
18. Cranston, R.N., e Inkley, F.A., Advan Catalysis 9, 143 (1957).
19. Nicolaon, G.A., y Teischner, S.J., J. Colloid Interface Sci. 38, 172 (1972).
20. Whalen, J.W., J. Phys. Chem. 65, 1676 (1961).
21. Haymassy, I., Brunauer, B., y Miikhail, R. Ch., J. Colloid Interface Sci. 29, 485 (1969).
22. Hill, T.L., Advan. Catal. 4, 211 (1952).
23. Frenkel, J., "Kinetic Theory of Liquids", Oxford University Press, (1946).
24. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
25. Brunauer, S., "The Adsorption of Gases and Vapors", Oxford Univ. Press, London (1945).
26. Emmett, P.H., Advan. Colloid Sci. Interscience Publ., N.Y., (1942).
27. Anderson, R.B., J. Amer. Chem. Soc. 68, 686 (1946).
28. Brunauer, S., Skalny, J., y Bodor, E.E., J. Colloid Interface Sci., 30, 546 (1969).
29. Harkins, W.D. y Jura, G., J. Amer. Chem. Soc. 66, 1366 (1944)
30. Harkins, W.D., "The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold Publishing Corporation, New York (1957).
31. Kaganer, M.G., J. Russ. Phys. Chem. 33, 352 (1959).
32. Cortés, J., Droguett, S., y Sturzenegger, V., Anales Real Soc. Española Fis. y Quim. (Química) 67, 907 (1971).
33. Rosai, L., y Giorgi, T.A., J. Colloid Interface Sci., 51, 217 (1975).

CAPITULO 9

ADSORCION Y TERMODINAMICA

1. Definiciones preliminares

La información termodinámica que puede obtenerse de un sistema de adsorción es un factor esencial en la interpretación de resultados experimentales. Ya en capítulos anteriores han aparecido algunos conceptos como el calor de adsorción, que fué determinado para el sistema agua-Aerosil desde la técnica experimental T.P.D. en el capítulo 4 e interpretado teóricamente en el capítulo 2. Ahora se tratará de obtener parámetros termodinámicos a partir de isothermas de adsorción determinadas a diferentes temperaturas, para posteriormente confrontar esos datos con cálculos mecánico estadísticos. Sin embargo, es necesario precisar las definiciones y fijar las condiciones necesarias en el cálculo para evitar algunas confusiones típicas en este tipo de estudios. Es lo que haremos a continuación.

En literatura suelen encontrarse diversos tipos de calores de adsorción. T. Hill (1), si n_a moléculas de un gas se adsorben sobre la superficie de un gramo de sólido, es liberada en el proceso una cantidad de calor que se denomina calor integral de adsorción Q_i . Si e_g es la energía de una molécula en la fase gas y e_a en la fase adsorbida y se supone que no es ejercido trabajo exterior sobre el sistema, se cumple que:

$$Q_i = -n_a (e_g - e_a) \quad (9-1)$$

Si una cantidad adicional dn_a es adsorbida a temperatura constante, se liberará ahora una cantidad de calor dQ_i . Se define así el calor diferencial de adsorción Q_d con la expresión:

$$Q_d = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial n_a} \right)_T \quad (9-2)$$

Desde las ecuaciones (9-1) y (9-2) se tiene que:

$$Q_d = e_g - e_a + n_a \left(\frac{\partial (e_g - e_a)}{\partial n_a} \right)_T \quad (9-3)$$

Por supuesto si la fase gas es considerada ideal, entonces e_g solo depende de la temperatura y puede escribirse que:

$$Q_d = e_g - e_a - n_a \left(\frac{\partial e_a}{\partial n_a} \right)_T \quad (9-4)$$

Si el sistema es mantenido a temperatura constante y sin cambio en el número total de moléculas, el paso de la fase gas a la adsorbida implica una cantidad de trabajo hecha en el proceso que por molécula es igual a RT si el gas se considera ideal. Se define el calor isostérico Q_{st} , que toma en cuenta el trabajo del proceso, por la expresión:

$$Q_{st} = Q_d + RT \quad (9-5)$$

El calor de adsorción puede medirse experimentalmente por medio de determinaciones calorimétricas. En la práctica son utilizados calorímetros isotermiales o adiabáticos de adsorción y el calor de adsorción calorimétrico allí obtenido tiene un valor que se encuentra entre el calor diferencial y

el isostérico dependiendo de las condiciones del experimento. Afortunadamente RT suele ser pequeño en relación a los calores envueltos.

Se ha demostrado desde la termodinámica (1) que tanto el calor integral como el isostérico pueden obtenerse desde isothermas de adsorción a diferentes temperaturas utilizando las relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{Q_{ST}}{RT^2} \quad (9-6)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\pi} = \frac{Q_i}{RT^2} \quad (9-7)$$

donde T es la temperatura absoluta, P la presión de equilibrio, θ la fracción de superficie cubierta y π la presión superficial.

Más adelante desarrollaremos un cálculo mecánico estadístico de la entropía de adsorción. Para comparar cantidades termodinámicas desde datos experimentales con aquéllos derivados desde modelos estadísticos, es necesario tener parámetros integrales, o sea, obtenidos desde las isothermas a π constante. Por ello agreguemos la definición de la entropía integral de adsorción ΔS_i dada por la relación:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\pi} = \frac{\Delta S_i}{RT} \quad (9-8)$$

2. El cálculo del calor y la entropía integral de adsorción

El calor isostérico puede obtenerse sin dificultad graficando $L_n P$ versus $1/T$ para cada valor de la superficie cubierta θ obteniendo los datos directamente desde las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. El resultado, considerando la ecuación (9-6), será una línea recta desde cuya pendiente el calor isostérico puede ser obtenido.

La dificultad es mayor en cambio para los parámetros integrales, ya que es necesario obtener los diagramas de Π versus la presión para cada temperatura lo que, como ya se dijo en el capítulo 7, es posible hacerlo por medio de la ecuación de Gibbs (2)

$$\Pi = \frac{RT}{V\Sigma} \int_0^P \frac{v dP}{P} \quad (9-9)$$

la que puede escribirse, si Z es una constante, en la forma:

(3)

$$\Pi = Z \int_0^P \theta d L_n P \quad (9-10)$$

Normalmente en literatura el cálculo de la ecuación (9-10) se hace integrado gráficamente hasta la presión P . Mc Cafferty y Zettlemyer (3) han propuesto una integración analítica por partes suponiendo válida la ecuación D.R. en el sector de la monocapa y la ecuación FHH en el sector multimolecular. Hagamos notar aquí que ésto no resuelve el problema del cálculo de Π e intentado por el autor en el capítulo 7, ya que la ecuación FHH no puede integrarse hasta la presión de saturación. La integración por partes, permite obtener la

relación:

$$\Pi = z \Pi(\theta < 1) + z \Pi(\theta > 1) \quad (9-11)$$

donde $\Pi(\theta < 1)$ y $\Pi(\theta > 1)$ corresponden a los valores de la presión superficial obtenidos al efectuar la integración analítica con las respectivas ecuaciones D.R. y F.H.H. Mc Cafferty y Zettle-moyer (3) demuestran que:

$$\Pi(\theta < 1) = z \int_{X=0}^{X(\theta=1)} \exp(-BR^2T^2(\ln X)^2) d(\ln X) \quad (9-12)$$

donde $X = P/P_0$ y B es la constante de la ecuación DR vista en el capítulo anterior. La integral es fácil de resolver aplicando la regla de Simpson y utilizando un computador. Por otra parte:

$$\Pi(\theta > 1) = z C_s \frac{\theta^{1-s} - 1}{1 - s} \quad (9-13)$$

donde s y C_s son los parámetros de la ecuación FHH.

3. Cálculo mecánico estadístico de la entropía integral de adsorción

Este tipo de cálculo, del cuál desarrollaremos un resumen aquí para ser utilizado con nuestros datos experimentales, ha sido dado por Ross y Olivier (4) y aplicado al caso de la adsorción de agua en α Fe_2O_3 por Mc Cafferty y Zettle-moyer (3) recientemente. La idea general es obtener una relación para la entropía integral de adsorción en función de la fracción de superficie cubierta para los casos de adsorción

móvil y localizada en la superficie de un sólido, y comparar luego esos resultados con datos experimentales.

Si un gas en su estado normal es definido a la temperatura T con una presión igual a 760 (Torr) y se adsorbe sobre una superficie con una fracción cubierta de referencia θ_s , el cambio entrópico estará dado por la expresión (9-14), considerando los cambios en los grados de libertad traslacional, rotacional y vibracional de la molécula al pasar desde la fase gas a la adsorbida.

$$\Delta S_S^{\text{ads}} = \Delta S_S^{\text{tr}} + \Delta S_S^{\text{rot}} + \Delta S_S^{\text{vibr}} \quad (9-14)$$

3.1. Grados de libertad traslacionales

En éste caso, se tiene desde la mecánica estadística para cada fase la siguiente expresión para la entropía traslacional S^{tr} :

$$S^{\text{tr}} = RT \left(\frac{\partial \text{Ln } f^{\text{tr}}}{\partial T} \right)_{V,N} + k \text{Ln } f^{\text{tr}} \quad (9-15)$$

donde f^{tr} es la función de partición traslacional en un espacio de n dimensiones dada por:

$$f^{\text{tr}} = \frac{(2 \pi m k T)^{n/2} l^n}{h^n} \quad (9-16)$$

En la fase gas tendremos que $l^n = V$, el volumen molar del gas en el estado normal ya definido y, por supuesto, $n = 3$. Por otra parte, en la fase adsorbida $n = 2$ y $l^n = \sigma_S N$, el área molar de un gas bidimensional en el

estado normal que por comodidad es definido para $\theta_s = 0.5$ siendo N el número de Avogadro y σ_s puede ser calculada, según Law (5), por la expresión:

$$\sigma_s = \frac{(a_{N_2} - \sigma_0 N_{ads})}{N_{ads}} \quad (9-17)$$

si a_{N_2} es el área BET, σ_0 el área cubierta por una molécula de agua y N_{ads} el número de molécula en el estado de referencia (θ_s).

Utilizando las ecuaciones anteriores y suponiendo que para la adsorción móvil las moléculas pierden un grado de libertad traslacional en tanto que en la inmóvil los pierden todos, puede calcularse ΔS_s^{tr} en cada caso.

3.2. Grados de libertad rotacionales

Es muy conocida en termodinámica estadística la expresión de la función de partición rotacional de un gas que rota libremente en un espacio de n dimensiones de n maneras independientes entre sí (6).

$$f^{rot} = \frac{1}{\pi \sigma} \left[\frac{8 \pi^3 (I_A^a I_B^b \dots I_G^g) k T}{h^2} \right]^{n/2} \quad (9-18)$$

donde $a + b + \dots = n$ y I_A, I_B, \dots son los momentos de inercia de la molécula, σ el factor de simetría. La entropía rotacional correspondiente puede ser escrita entonces:

$$s^{rot} = R \left[\frac{n}{2} + \ln \left(\frac{1}{\pi \sigma} \left(\frac{8 \pi^3 (I_A^a I_B^b \dots I_G^g) k T}{h^2} \right)^{n/2} \right) \right] \quad (9-19)$$

Utilizando para el agua los momentos de inercia dados por Partington (7) y con $\sigma = 2$ se obtiene que $S_S^{\text{rot}} = 10,4$ (ue). Considerando que en la adsorción móvil los grados de libertad son mantenidos, resulta que $\Delta S_S^{\text{rot}} = 0$. En el caso de adsorción inmóvil en cambio, puede suponerse que dos o tres grados de libertad son perdidos. Sin embargo, ambos casos difieren poco, de manera que dentro de los errores usuales de éste tipo de experimentos y tal como lo indica Mc Cafferty y Zettlemyer (3), no es posible distinguir ambos casos en base a consideraciones entrópicas. En el caso nuestro se puede suponer además que si cada molécula de agua se une a un silanol, es retenido un grado de libertad rotacional.

Con $n=1$ en la ecuación (9-19) se obtiene $ads S_S^{\text{rot}} = 1,0$ (ue) y, por lo tanto, ya que gas $S_S^{\text{rot}} = 10,4$ (ue) el cambio ΔS_S^{rot} para adsorción localizada será entonces $-9,4$ (ue) para el agua.

3.3 Grados de libertad vibracionales.

En el caso de adsorción móvil, se supone que la molécula adsorbida vibra normalmente a la superficie con una frecuencia ν , cuyo valor para el agua es estimado desde un cálculo basado en una función de Morse como $6 * 10^{12}$ (seg⁻¹) por Fripiat y colaboradores (8). En ese caso, como lo muestran Ross y Olivier (4), la entropía vibracional de adsorción está dada por:

$$ads \Delta S_S^{\text{vibr}} = \frac{N h \nu}{(e^{h\nu/kT} - 1) T} - R \ln (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (9-20)$$

En el caso del agua y adsorción móvil resulta entonces que ${}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{vibr}} = 2,1$ (ue). En el caso de adsorción localizada en cambio, la molécula tiene además de la contribución normal a la superficie calculada con la ecuación (9-20) una paralela a la superficie cuya frecuencia se considera, sin embargo, igual a la normal siguiendo en esto a Fripiat (8) En éste caso puede escribirse la relación (9-21):

$${}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{vibr}} = 3 \left[\frac{N h \nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)T} - R \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] \quad (9-21)$$

3.4. Entropía de adsorción total

La entropía de adsorción para cualquier superficie diferente a la de referencia θ_S , está dada para los casos de adsorción móvil y localizada por las conocidas relaciones (9-22) y (9-23):

$${}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{móvil}} = {}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{móvil}} - R \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} / \frac{\theta_S}{1-\theta_S} \right) \quad (9-22)$$

$${}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{localizada}} = {}_{\text{ads}}\Delta S_S^{\text{localizada}} - R \left(\ln \frac{\theta}{\theta_S} + \frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) - \frac{1-\theta_S}{\theta_S} \ln(1-\theta_S) \right) \quad (9-23)$$

donde, como se ha dicho, $\theta_S = 0,5$ y los ΔS_S se calculan desde las ecuaciones anteriores según sea el caso que se considere.

4. Aplicaciones de la termodinámica de adsorción

En ésta sección intentaremos recoger, desde las isothermas experimentales tabuladas en el capítulo 5, la información termodinámica que podamos obtener aplicando las ecuaciones de las secciones anteriores.

4.1. Sistema formiato de etilo - sílica

En la figura (9-1) se muestran 4 isothermas de adsorción determinadas a diferentes temperaturas del sistema formiato de etilo adsorbido sobre Aerosil 200 tratado a 110(°C) y 10^{-4} (Torr) durante 24 horas. Debiéramos hacer notar primeramente que éste es uno de los pocos ejemplos que muestra la literatura (9) de isothermas de adsorción donde la cantidad adsorbida aumenta con el incremento de temperatura si es graficada en función de la presión relativa.

"Este curioso fenómeno", como lo hace notar Zettlemyer (10), requiere que el calor isostérico de adsorción sea menor que el calor de licuefacción del gas, la entropía de la fase adsorbida sea alta y el calor de inmersión aumenta con el preresubrimiento. En la figura (9-2) se muestran unas isothermas hipotéticas con un punto de cruce. Aplicando la ecuación (9-6) integrada a θ constante entre dos temperaturas T_1 y T_2 , podemos escribir que:

$$\ln \frac{(P_e)_2}{(P_e)_1} = \ln \frac{(P_e/P_o)_2 (P_o)_2}{(P_e/P_o)_1 (P_o)_1} = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (9-24)$$

siendo P_e las presiones de equilibrio y P_o las respectivas presiones de vapor del gas. Está claro, si recordamos la

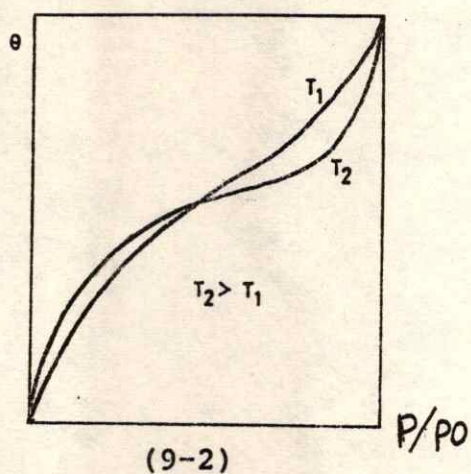
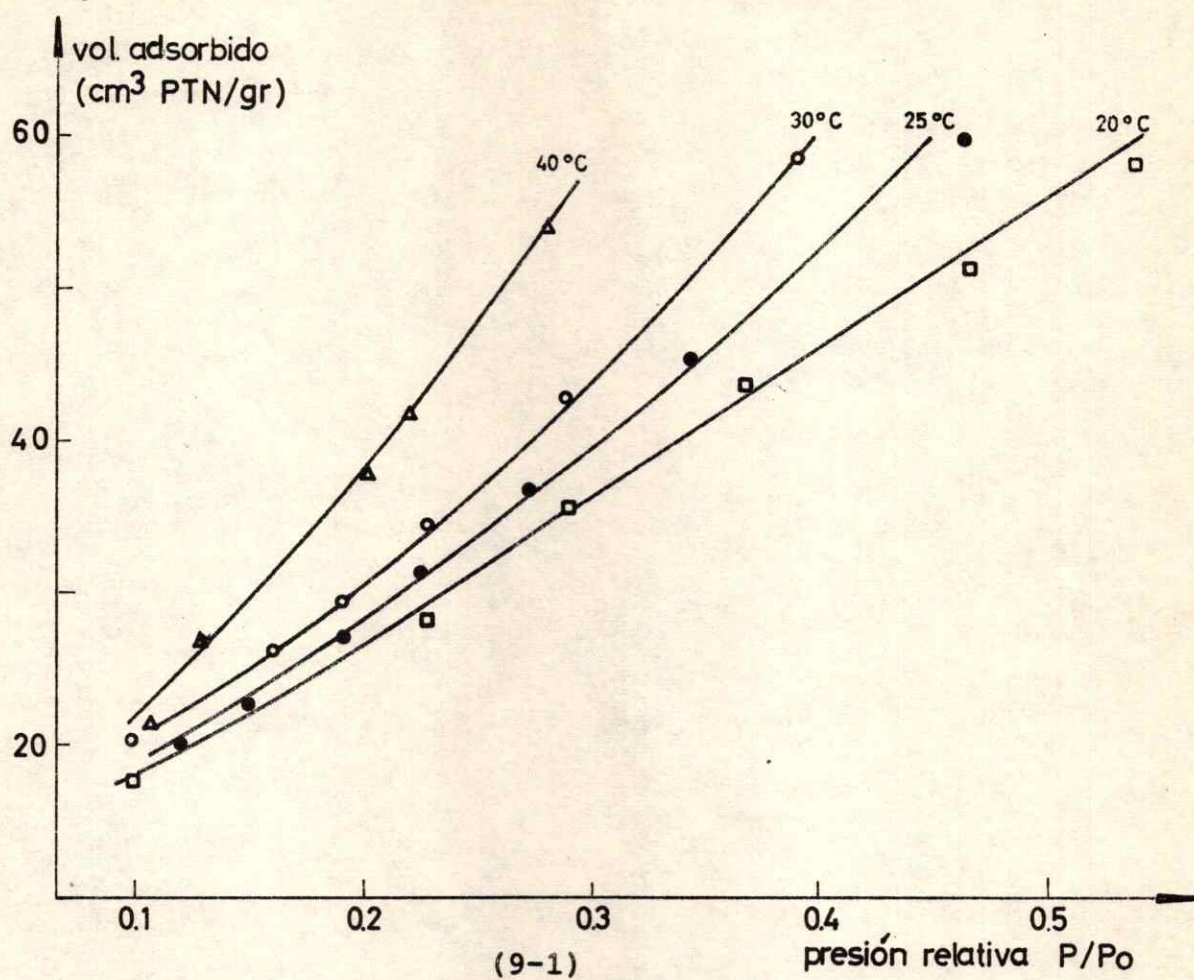


Fig. (9-1) ISOTERMAS DE ADSORCION PARA FORMIATO DE ETILO EN AEROSIL A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Fig. (9-2) ISOTERMAS HIPOTETICAS CON PUNTO DE CRUCE

ecuación de Clausius Clapeyron, que en el punto de cruce, donde $(P_e)_1 = (P_e)_2$, el calor isostérico es igual al calor de licuefacción Q_L . Bajo el punto de cruce $Q_{ST} < Q_L$ y sobre él $Q_{ST} > Q_L$. Debe observarse aquí, sin embargo, que si las isoterma^s se graficaran frente a la presión de equilibrio en vez de la presión relativa, se cumplirá, como corresponde a éste proceso exotérmico, que la cantidad adsorbida disminuirá si se aumenta la temperatura.

El caso nuestro, dado en la figura (9-1), corresponderá entonces al sector inferior de la figura (9-2), lo que es comprobado en la figura (9-3), donde aparece el calor isostérico frente al volumen PTN de formiato de etilo adsorbido en un gramo de Aerosil, calculado en el sector multimolecular. En la absisa hemos anotado con línea punteada el valor correspondiente al volumen V_m de la monocapa y en la ordenada el calor de licuefacción.

En la figura (9-3) se muestra que en el sector multimolecular el calor isostérico de adsorción resulta menor que el calor de licuefacción del adsorbato. Este caso de moléculas con un alto grado de libertad en el sector multimolecular ha sido reportado en literatura para sistemas de agua en Yoduro de plata (11), Hisil deshidratado y Graphon (10) y por nuestro laboratorio además del ejemplo que analizamos para agua sobre Aerosil solo y metilado (12). Además, se ha planteado que éstas capas de alta movilidad se encuentran formando racimos de moléculas ("clusters"), hipótesis básica en la explicación de mecanismos tan importantes como el de la nucleación de hielo(10)

Estos racimos, cuya verdadera naturaleza no ha sido precisada suficientemente en la actualidad, resultó ser un

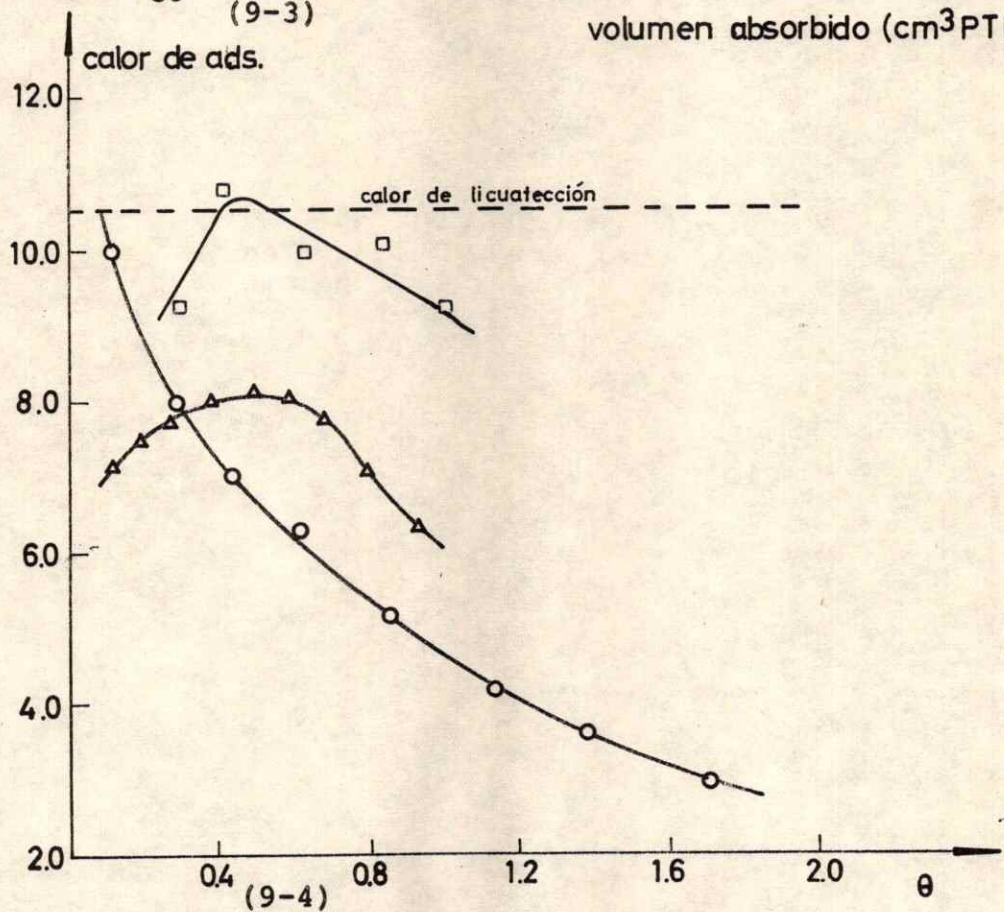
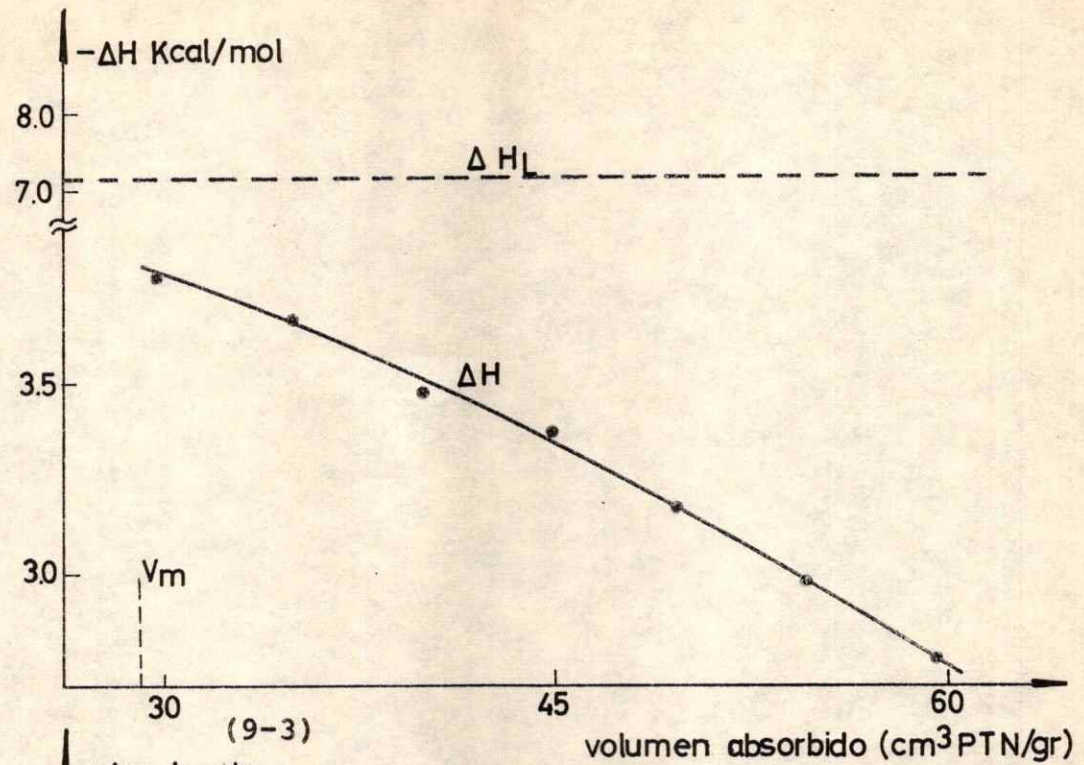


Fig. (9-3) VARIACION DEL CALOR DE ADSORCION PARA EL FORMIATO DE ETILO EN AEROSIL CON LA CANTIDAD ADSORBIDA.

Fig. (9-4) CALOR DE ADSORCION DE AGUA A 25°C EN AEROSIL TRATADO Y SIN TRATAMIENTO VERSUS LA FRACCION CUBIERTA
 \triangle SOLIDO A \circ SOLIDO AM \square SOLIDO A320

mecanismo que explica porqué algunos sólidos hidrófobos se comportan como buenos nucleantes de hielo. Esto requiere que previamente exista una alta adsorción de agua, lo que se contradice con el hecho de no existir sitios hidrófilos en la superficie. Sin embargo, si queda una pequeña cantidad de esos sitios podrán actuar como centros para las primeras moléculas adsorbidas. Posteriormente, las nuevas moléculas formarán en torno a éstos centros verdaderos racimos de alta movilidad y baja energía de interacción. Esta fase "clusters" tiene entonces características intermedias entre un líquido y un gas.

Un planteo descriptivo interesante fué dado por Graham (13) al analizar el sistema agua - graphon. La entropía integral en $\theta = 1.0$ observada para ese sistema es 29,3 (ue). Restando a ese valor la suma de las contribuciones rotacionales, vibracionales y configuracionales para el caso del agua, obtuvo una entropía residual igual a 17,3 (ue) que supuso debida totalmente a la contribución de traslación bidimensional. En ese caso, y en base a las relaciones vistas en la sección 3 de éste capítulo, obtuvo 120 \AA^2 para el área sobre la cuál una molécula adsorbida migra en promedio sobre la superficie, lo que implica un radio de acción de $6,2 \text{ \AA}$ indicando una separación necesaria entre sitios de alrededor de 12 \AA . Como la densidad de sitios del Graphon es de 1 en 1500 (10), resulta que los sitios hidrofílicos se encuentran mucho más separados que el mínimo necesario para prevenir interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.

4.2. Sistema sílica - agua

Ya hemos hecho notar que en literatura se encuentran escasamente ejemplos de sistemas cuyo calor de adsorción es menor que el de licuefacción del gas y que, como lo muestra Zettlemoyer (10), poseen una alta movilidad. Dos de esos ejemplos pertenecen a publicaciones de nuestro laboratorio, uno es el formiato de etilo sobre Aerosil (9) visto en la sección anterior y el otro es agua sobre Aerosil puro y metilado (12). Debiéramos agregar además el sistema agua sobre Aerosil tratado a 320 ($^{\circ}\text{C}$) (A 320), cuyas isothermas a diferentes temperaturas tabuláramos en el capítulo 5 y cuyos datos aún no se encuentran publicados.

La figura (9-4) muestra el calor integral de adsorción de cada caso versus la fracción de superficie cubierta y la figura (9-5) la entropía integral correspondiente a los mismos ejemplos. En éste último caso, además de los puntos experimentales aparecen las curvas teóricas calculadas desde la mecánica estadística en la forma indicada en la sección 3 para los casos de capa inmóvil, 2, y móvil 1, respectivamente. En verdad, y debido al cálculo de la función de partición traslacional, debería existir una curva diferente para adsorción móvil en cada uno de los casos. Sin embargo, en vista de que difieren tan poco aparece una sola curva 2 que corresponderá a adsorción móvil para los tres casos considerados.

En general, la confección de los datos para las figuras necesitó de cálculos laboriosos y de gran complejidad numérica, lo que fué ejecutado por medio de programas de computación en idioma FORTRAN IV y el uso de un computador IBM-360 de alta velocidad de cálculo, Las relaciones utilizadas han sido

detalladas en las primeras secciones de éste capítulo, de tal manera que no se hace necesario un ejemplo de cálculo.

Ya se ha dicho que tanto Zettlemyer (10) como Graham (13) plantean para éste tipo de sistemas un mecanismo "clusters" (racimo) cuya verdadera caracterización no logra satisfacer al autor de ésta tesis. Con la intención de avanzar algo más en el conocimiento de éste aspecto de algunos sistemas sílica - agua que nos interesan, hemos logrado mostrar además de que el calor de adsorción es menor que el de licuefacción como se observa en la figura (9-4), un estudio mecánico estadístico de la entropía de adsorción indica que la formación de éstos racimos estaría asociada a la existencia de una capa móvil de adsorción, situación que esperábamos. Sin embargo, ¿qué otra cosa nos puede aclarar un estudio de éste tipo?. En la etapa actual no nos ha sido posible, fuera de éstas contribuciones, aportar análisis muy originales sobre éste asunto. El autor de ésta tesis ha observado que existe un estancamiento en la actualidad cuando se discuten curvas de éste tipo en literatura y piensa que la solución podrá lograrse si es superado el estado actual de la teoría de la Mecánica Estadística de Superficie, empresa que está intentando abordar en la actualidad.

En relación a las figuras (9-4) y (9-5), puede resultar de interés transcribir parte de un artículo reciente del autor y colaboradores (12): " Las entalpías y entropías integrales de adsorción experimental fueron obtenidas para condiciones de presión superficial constante, determinada ésta por un método similar al descrito por Mc Cafferty y Zettlemyer (3) usando una integración en dos partes de la ecuación de Gibbs basada en una monocapa Rubinin - Radushkevich y una

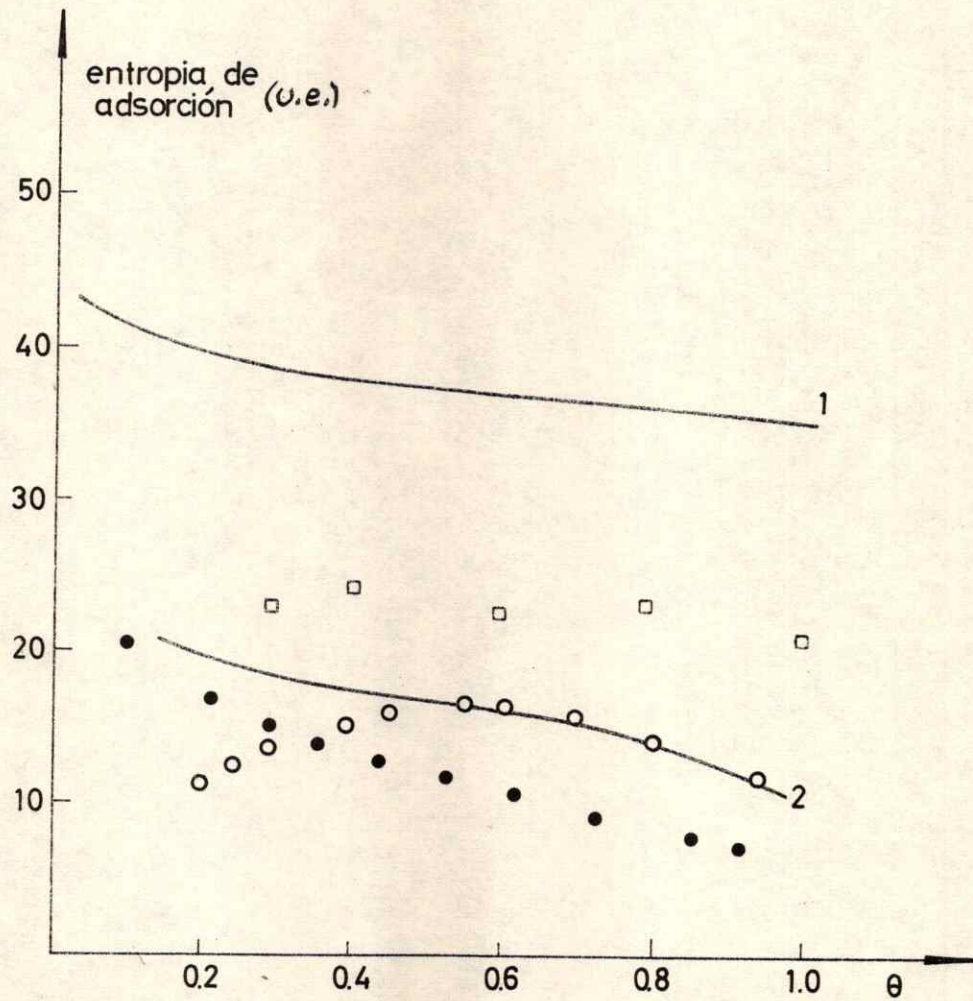


Fig. (9-5) ENTROPIA DE ADSORCION DE AGUA A 25(°C)

(1) CAPA INMOVIL

(2) CAPA MOVIL

● SOLIDO AM

▲ SOLIDO A

□ SOLIDO A320

multicapa de Frenkel - Halsey - Hill que describe adecuadamente las correspondientes isoterma experimentales. La figura (9-5) también muestra las entropías teóricas para films móviles e inmóviles adsorbidos. Las expresiones y los datos necesarios fueron obtenidos de la cita (3) y el área del gas bidimensional en el estado de referencia ($\theta_S = 0.5$) fué evaluado con los datos obtenidos de las isoterma experimentales en cada caso. La entalpía de adsorción (Figura 9-4), se encontró que fué menor que la de licuefacción, lo cuál quiere decir que solo hay interacciones débiles entre el agua y la superficie. Por otra parte, los valores de la entropía mostrados en la figura (9-5) indican alta movilidad.

Esta condición, como lo muestra Zettlemyer (10), es una consecuencia directa de las isoterma en las cuáles las cantidades adsorbidas aumentan con el aumento de temperatura si se grafican en términos de la presión relativa, siendo ésto lo que ocurre en nuestros experimentos.

Zettlemyer ha planteado la posibilidad de un mecanismo de adsorción que considera a la fase adsorbida formada por racimos en torno a sitios hidrófilos que pueden ser pocos en la red hidrófoba y ésto podría aplicarse a los sistemas en discusión. Esto explicaría la alta movilidad resultante de la capa adsorbida como lo muestra la figura (9-5), la cuál es aún mayor que una capa móvil teórica en el sólido AM.

Es interesante notar las intersecciones que aparecen en las curvas de calor de la figura (9-4) y en las curvas entrópicas de la figura (9-5) entre los sólidos A y AM. El punto de intersección en ambas figuras es el mismo, aproximadamente a un 30% de cubrimiento. No tenemos aún una interpretación de ello aunque cabe observar que a recubrimientos

mayores que ese punto, los racimos formados en la red hidrófoba del sólido AM muestra una mayor movilidad y un menor calor de adsorción que en el sólido A. Este tipo de mecanismo hace difícil interpretar los valores de V_m obtenidos en el capítulo anterior.

Nosotros estamos preparando muestras de cuarzo metilado a bajos porcentajes de metilación, lo cual nos permite calcular ángulos de contacto menores que 70° por el método del ascenso capilar. Creemos que experimentando con esos sólidos podremos avanzar algo más en el conocimiento de éstos sistemas".

TABLA (9-1)
Entropías Integrales de Referencia (u.e.)

		Capa móvil	Capa inmóvil
Traslación	aS_s^{tr}	16,2	0,0
	gS_s^{tr}	34,5	34,5
	ΔS_s^{tr}	-18,3	-34,5
Rotación	aS_s^{rot}	10,3	1,0
	gS_s^{rot}	10,3	10,3
	ΔS_s^{rot}	0,0	-9,3
Vibración	ΔS_s^{vibr}	2,1	6,4
Total	ΔS_s^{ads}	-16,2	-37,4

En la tabla (9-1) aparece un resumen de las entropías integrales normales de referencia, calculadas con las relaciones detalladas en la sección 3 y que fueron utilizadas en los cálculos de la figura (9-5). En ese mismo diagrama hemos agregado además, los puntos experimentales de la adsorción sobre el sólido A320 y en la figura (9-4) los calores integrales correspondientes. Vemos que la eliminación de parte de los silanoles menos estables logra que las moléculas de agua se fijen más fuertemente sobre la superficie cuyo efecto se traduce en un mayor calor de adsorción y en una situación entrópica indicadora de una menor movilidad de las moléculas adsorbidas.

Conviene aclarar aquí una posible confusión que puede sufrir el lector en relación a la imagen que nos hemos estado formando de la interfase sílica-agua. Por una parte, hemos planteado en el capítulo 2 al calcular la parte polar del calor de adsorción y al determinar el volumen de la monocapa en el capítulo anterior, que hay una localización de la molécula de agua en torno a ciertos grupos silanoles, posiblemente los aislados. Por otra parte, hemos mostrado ahora la existencia de una fase adsorbida de tipo móvil, al menos en la monocapa, como se observa en la figura (9-5). Esto podrá ser comprendido por el lector, si concibe una fase bidimensional no como un campo de potencial constante para una molécula adsorbida, sino como un arreglo de átomos que produce máximos y mínimos en la energía de interacción cuando ésta se mueve a lo largo de la superficie. Los mínimos en el potencial son por definición, los centros activos constituidos en nuestro caso por los silanoles aislados. Ahora bien, si la profundidad de esos pozos de potencial es igual a la energía de desorción, tenemos un film localizado. Si en cambio la barrera que la molécula

adsorbida debe vencer para moverse de un sitio a otro, es menor que la requerida para escapar a la fase gas, entonces tendremos un film móvil. En ambos casos, sin embargo, existen sitios determinados para la adsorción que en nuestro sistema hemos identificado con los silanoles libres, lo que ha permitido el cálculo de V_m en el capítulo 8. Si suponemos por ejemplo una congelación del sistema en el tiempo como si se tomara una fotografía instantánea de la interfase, tendríamos para ambos tipos de film una imagen geométrica similar. Sólo la situación dinámica del equilibrio entre sitios y desde éstos y la fase gas establece la diferencia. Es posible que en la parte más heterogénea de la superficie, o sea para recubrimientos muy pequeños, la localización de las moléculas adsorbidas sea mayor. Esto, sin embargo, no lo hemos determinado por razones experimentales.

LISTA DE REFERENCIAS DEL CAPITULO 9.

1. Hill, T.L., J. Chem. Phys., 17, 520 (1949).
2. Gibbs, J.W., "Collected Works", Longmans, Green, Co. N.Y. (1928).
3. Mc Cafferty, E., y Zettlemyer, A.C., J. Colloid Interface Sci., 34, 452 (1970).
4. Ross, S., y Olivier, J.P., "On Physical Adsorption", Interscience Publishers, New York (1964).
5. Law, J.T., J. Phys. Chem. 59, 67 (1955).
6. Halford, J.O., J. Chem. Phys. 2, 694 (1934).
7. Partington, J.R., "An Advanced Treatise on Physical Chemistry", Longmans, Green, London (1949).
8. Fripiat, J.J., Jelli, A., Poncelet, G., y Andre, J., J. Phys. Chem. 69, 2185 (1965).
9. Roa, V., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 46, 541 (1974).
10. Zettlemyer, A.C., J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)
11. Tcheurekdjian, N., Zettlemyer, A.C., y Chessick, J.J., J. Phys. Chem. 68, 773 (1964).
12. Alzamora, L., Contreras, S., y Cortés J., J. Colloid Interface Sci., 50, 503 (1975).
13. Graham, D., J. Phys. Chem., 60, 1022 (1956).

RESUMEN GENERAL

Las contribuciones que nos mostrara ésta tesis se refieren a logros sobre los diversos enfoques que intenta la fisicoquímica para resolver la problemática del sistema experimental elegido: la interfase sílica-agua. Puntualizaremos ahora algunos de ellos haciendo referencia a las publicaciones del autor donde aparecen y que corresponden a la Lista de Referencias Especiales de la página 205 de ésta tesis:

1) En relación a un enfoque termodinámico basado en las fuerzas intermoleculares de la interfase, se han desarrollado dos contribuciones:

a) La que hemos llamado Teoría Particular de Fowkes plantea una posible extensión de la teoría original considerando diferentes formas de promedios para calcular la energía libre de estabilización. La ecuación que allí resulta (1), significa un paso adelante, pero no resuelve aún los problemas de nuestro sistema experimental.

b) La que denominamos Teoría General de Fowkes, y que consiste en el análisis de un reordenamiento formal de la teoría, obtiene éxitos resonantes en la descripción de la interfase sílica-agua al calcular algunos de los parámetros termodinámicos de ese sistema. Además da solución al problema teórico planteado por el cálculo de la energía libre superficial de sólidos de alta energía superficial, como es el caso de la sílica (2).

2) El estudio experimental del sistema sílica-agua fué llevado a cabo a través de un método clásico para determinar la isoterma de adsorción y por una adaptación original de una técnica moderna: el método T.P.D. Es necesario destacar que ésta última

adaptación, publicada recientemente por el autor (3), tiene el mérito de lograr la existencia de un nuevo camino experimental para estudiar los fenómenos interfaciales. Este método obtuvo además, valores experimentales para el sistema sílica-agua de acuerdo con las predicciones teóricas de la teoría general de Fowkes.

3) En el capítulo 3, conjuntamente con mostrar la construcción y puesta en marcha del equipo T.P.D., se desarrolla la aplicación de ésta técnica al conocimiento del sistema CO adsorbido sobre Cobalto/Kieselguhr (4), etapa previa necesaria a la concepción del método T.P.D. modificado, técnica propuesta por el autor posteriormente.

4) El capítulo 6 muestra contribuciones originales acerca de los modelos analíticos de la isoterma de adsorción. Una de ellas se refiere a una modificación del modelo clásico BET (5) y la otra, más importante, a un planteamiento general sobre el tratamiento de una isoterma analítica cualquiera (6,7), en base a cuyas ideas se hace en ese mismo capítulo un análisis de la ecuación de Anderson y en el capítulo 8 de los parámetros de la ecuación FHH (8).

5) El capítulo 7 se refiere al cálculo de la presión de esparcimiento de un líquido sobre un sólido, donde se demuestra que pueden utilizarse los parámetros de Anderson para determinar Π_e en el caso del sistema sílica-agua (9).

6) Las ideas del capítulo 6 aplicadas a las isotermas experimentales de nuestro sistema, permiten intentar en el capítulo 8 el cálculo de la monocapa para ese sistema, lo que no puede lograrse con el método BET (10).

7) El capítulo 9 utiliza la termodinámica clásica y estadística en la interpretación de los datos obtenidos de las isotermas de adsorción de agua sobre sílica (10). En síntesis, la imagen

que resulta es la concepción de un film adsorbido móvil, donde las discontinuidades del potencial de interacción que configuran los sitios activos corresponden a los silanoles aislados de la superficie que permitieron el cálculo de la monocapa en el capítulo 8 y cuya acción polar es determinada con la teoría general de Fowkes en el capítulo 2.

LISTA DE REFERENCIAS ESPECIALES

(Publicaciones y Congresos donde se han presentado aspectos de ésta tesis)

I) PUBLICACIONES INTERNACIONALES

1. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 45, 209 (1973)
2. Cortés, J., J. Colloid Interface. Sci. (Enviado para su publicación)
3. Cortés, J., J. Colloid Interface. Sci. (Aceptado para su publicación)
4. Cortés, J., y Droguett, S., J. Catalysis 38, 477 (1975)
5. Cortés, J., Droguett, S., y Sturzenegger, U., Anales Real Soc. Española Fis. y Quim. (Química) 67, 907 (1971)
6. Gajardo, P., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 50, 331 (1975)
7. Walker, J., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 51, 292 (1975)
8. Alzamora, L., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Aceptado para su publicación)
9. Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. (Enviado para su publicación)
10. Alzamora, L., Contreras, S., y Cortés, J., J. Colloid Interface Sci. 50, 503 (1975)

II) CONGRESOS

1. 2° Simposio Iberoamericano de Catálisis, Santa Fé, ARGENTINA (1970); 1 presentación.
2. XI Congreso Latinoamericano de Química, Santiago, CHILE (1972); 1 presentación.
3. VI Jornadas Chilenas de Química, Catillo, CHILE (1974); 7 presentaciones.
4. VI Seminario Latinoamericano de Química (SELAQ), Santiago, CHILE (1974); 1 presentación.

INDICE

INTRODUCCION	Pág.	1
CAPITULO 1 "Teoría Particular para la Energía Libre Interfacial"	Pág.	4
CAPITULO 2 "Teoría General para la Energía Libre Interfacial"	Pág.	25
CAPITULO 3 "El Método de Desorción con Temperatura Programada (T.P.D.)	Pág.	41
CAPITULO 4 "Aplicación del Método T.P.D. al Estudio de la Superficie de Aerosil"	Pág.	72
CAPITULO 5 "La Isoterma de Adsorción Experimental".	Pág.	96
CAPITULO 6 "La Isoterma Analítica de Fisisorción" ..	Pág.	114
CAPITULO 7 "Determinación de la Presión de Esparcimiento desde la Isoterma de Adsorción"	Pág.	145
CAPITULO 8 "Los Parámetros Experimentales de la Isoterma de Adsorción"	Pág.	155
CAPITULO 9 "Adsorción y Termodinámica"	Pág.	181
RESUMEN GENERAL	Pág.	203
LISTA DE REFERENCIAS ESPECIALES	Pág.	206
INDICE	Pág.	207