

Ing. F. G. G. 22.

725

TESIS QUE PRESENTA

✓ ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

PARA OBTENER EL GRADO DE

✓ MAESTRA EN QUIMICA

1989 ✓

✓ " MEDIOS POROSOS: SIMULACION Y
FENOMENOLOGIA CAPILAR "

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

ESTE TRABAJO DE TESIS SE REALIZO
BAJO LA ASESORIA DEL DR. VICENTE
MAYAGOITIA VASQUEZ, EN EL AREA DE
FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES, EN
EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA.

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

AGRADEZCO PROFUNDAMENTE AL CONACYT POR
EL APOYO ECONOMICO QUE ME BRINDO DURANTE
TODO EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO"

AL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRI
CAS TAMBIEN POR SU APOYO ECONOMICO
ADEMAS DE LA ASESORIA CIENTIFICA.

I N D I C E.

INTRODUCCION.	1
CAPITULO I. MATERIALES POROSOS	4
I.1 DEFINICION DE PORO	5
I.2 CLASIFICACION DE POROS	5
I.3 CLASIFICACION DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS	7
I.4 MODELOS	8
I.4.1 MODELOS DE POROS CONECTADOS	9
I.5 CARACTERIZACION	10
I.5.1 ESTEREOLOGIA	10
I.5.2 ADSORCION FISICA	12
I.5.3 POROSIMETRIA DE PENETRACION DE MERCURIO	13
CAPITULO II. FENOMENOS DE INTERACCION ENTRE LOS MATERIALES POROSOS Y LOS FLUIDOS	15
II.1 ADSORCION SOBRE SUPERFICIES HOMOGENEAS	16
II.1.1 ADSORCION MONOMOLECULAR LOCALIZADA	16
A TEORIA DE LANGMUIR	19
B APROXIMACION DE BRAGG-WILLIAMS	21
C APROXIMACION CUASIQUIMICA	21
II.1.2 ADSORCION MONOMOLECULAR MOVIL	22
II.1.3 EL GAS ADSORBIDO EN DOS DIMENSIONES	23
II.2 ADSORCION SOBRE SUPERFICIES HETEROGENEAS	30
II.2.1 ADSORCION LOCALIZADA	30
II.3 ADSORCION MULTIMOLECULAR SOBRE SUPERFICIES HOMOGENEAS	36
II.3.1 ADSORCION MULTIMOLECULAR LOCALIZADA	37

II.4 FENOMENOS CAPILARES	44
II.4.1 TENSION SUPERFICIAL	44
II.4.2 CONDICIONES DE EQUILIBRIO MECANICO EN SISTEMAS CAPILARES	48
II.4.3 CONSECUENCIAS DE LA ECUACION DE LAPLACE	52
II.4.4 EQUILIBRIO EN LA LINEA DE CONTACTO	52
II.4.5 SISTEMA SOLIDO-LIQUIDO-GAS. ANGULO DE CONTACTO	53
 CAPITULO III. MODELOS DE RED POROSA	 58
III.1 MODELOS DE RED POROSA	58
III.2 DESARROLLO DEL MODELO. TRASLAPES DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE SITIOS Y ENLACES	60
III.3 CLASIFICACION DE LAS ESTRUCTURAS POROSAS	65
 CAPITULO IV. APLICACIONES DEL MODELO	 67
IV.1 CONDENSACION CAPILAR (CURVA LIMITE ASCENDENTE)	67
IV.1.1 ECUACIONES GENERALES	68
IV.1.2 TRATAMIENTO DE SITIOS	70
IV.1.3 TRATAMIENTO DE ENLACES	71
IV.2 EVAPORACION CAPILAR (CURVA LIMITE DESCENDENTE)	72
IV.2.1 TRATAMIENTO DE SITIOS	72
IV.2.2 TRATAMIENTO DE ENLACES	73
IV.3 DETERMINACION DE LA TEXTURA	74
IV.3.1 ESTRUCTURAS TIPO I	75
IV.3.2 ESTRUCTURAS TIPO III	78
IV.3.3 ESTRUCTURAS TIPO V	79
IV.4 PROCESO DE SECADO	81
IV.5 APLICACION A LA CATALISIS	86
IV.6 APLICACION A SUPERFICIES HETEROGENEAS	88
IV.6.1 DISTRIBUCION DUAL DE ENERGIAS	90
IV.6.2 ADSORCION	94
IV.6.3 DIFUSION SUPERFICIAL	97

APENDICE A	98
APENDICE B	100
CONCLUSIONES	107
REFERENCIAS	108

INTRODUCCION

El estudio de los materiales porosos es de gran importancia debido a la inmensa cantidad de aplicaciones que tienen los mismos, tanto en el terreno teórico como en el práctico. Es por esta razón que se inició el desarrollo de los modelos de las estructuras porosas que puedan representar con la mayor fidelidad posible la estructura verdadera de un material poroso real.

Toda vez que se pretenda realizar un estudio de este tipo se debe de tomar como punto de partida las bases teóricas que proporciona la fisicoquímica, considerando la naturaleza misma de los medios porosos.

Este estudio está estructurado de la manera siguiente:

En el capítulo uno se hace una descripción general de los medios porosos, que consiste en dar algunas definiciones de lo que es un poro así como su clasificación por tamaños, la clasificación de las estructuras porosas, modelos, caracterización, etc.

En el capítulo dos se habla de los fenómenos de interacción entre los materiales porosos y los fluidos, haciendo un breve resumen de las diferentes teorías de la adsorción física en sus diferentes tipos: mono y multimolecular sobre superficies homogéneas y sobre superficies heterogéneas. Así como un repaso de los fenómenos capilares de tensión superficial, condiciones de equilibrio mecánico, la ecuación de Kelvin para determinar el radio medio de curvatura, la ecuación de Laplace, el ángulo de contacto en los diferentes sistemas sólido-gas-líquido, la ecuación de Young, etc..

Todos estos temas estudiados en los dos primeros capítulos sirven como base teórica fundamental para el buen desarrollo de los modelos de red porosa en los que se hacen consideraciones tales como diferentes tamaños de cavidades vacías, llamadas sitios, unidos mediante otras entidades llamadas enlaces también de diversos tamaños, la manera de correlacionar ambas entidades para construir una red porosa que cumpla con ciertas reglas de construcción, diferentes conectividades, esto es, la forma en que varía la cantidad de enlaces que llegan a un sitio determinado. Con base en esto se hace una clasificación de los materiales porosos.

Una vez hecha la clasificación anterior, en el capítulo cuatro se presentan las diferentes aplicaciones que se pueden hacer de este modelo así como de las ventajas que de su uso se puede sacar. Primeramente se hace un análisis de lo que sucede dentro de los poros durante los procesos de condensación y evaporación capilares y de qué manera se comporta el ciclo de histéresis considerando el bloqueo de poros y la condensación asistida según la clasificación de los materiales hecha previamente.

Otro de los usos bien importantes que se presenta, es la determinación de la textura mediante métodos de adsorción, esta consiste en la estimación de las funciones de distribución de los elementos por medio de la explotación de las curvas de histéresis de acuerdo al tipo de estructura que se le haya asignado al material.

El proceso de secado también se puede describir con el uso de la teoría de doble distribución de elementos, tomando en cuenta la manera en que este proceso se ve afectado con las diferencias de presión y temperaturas que hay entre el interior del material y su capa externa.

También se presentan aplicaciones a la catálisis, donde se hace una nueva clasificación de los materiales de acuerdo al uso específico que se les da en esta disciplina.

De igual manera se puede hacer la descripción de la distribución dual de energías adsorptivas que se presentan en una superficie heterogénea.

La adsorción también se puede describir utilizando el modelo de red porosa, ya que esta depende de la topología de la energía adsorptiva superficial.

Por último, se muestra brevemente la aplicación a la difusión superficial la cual se ve afectada también por las diferencias de energías entre sitios vecinos y los enlaces que unen a ambos sitios en la superficie.

CAPITULO I. MATERIALES POROSOS.

Se aplica el término "poroso" a un material o estructura que contiene espacios, "poros" o huecos microscópicos dentro de una matriz sólida o semisólida. Estos poros comúnmente contienen algún fluido como aire, agua, aceite, una mezcla de diferentes fluidos, etc. (Ref.1).

Algunos ejemplos interesantes de materiales porosos son: una gran cantidad y variedad de sustancias naturales (las rocas de origen volcánico, vegetales, animales) y sintéticas (muchos materiales de construcción, ladrillo, cemento, concreto); de la industria química se pueden mencionar el carbón activado, la sílice, la alúmina, el óxido de magnesio, silicoalumimnatos, zeolitas, arcillas, etc. Aún en donde su presencia no es deseada, el estudio de las estructuras porosas es interesante (productos cerámicos, esmaltes, recubrimientos plásticos, etc.) (Ref.1).

Dada la importancia teórica y práctica de los materiales porosos, numerosos grupos de investigadores trabajan en la descripción (mediante modelos), caracterización, elaboración o modificación de estas sustancias, así como en el estudio de sus propiedades macroscópicas en el equilibrio y fuera de él.

Tanto en física atómica y molecular, como en fisicoquímica se han obtenido progresos significativos en la interpretación de las propiedades macroscópicas de los materiales en términos de la estructura microscópica.

I.1.- Definición de Poro.

Un poro se puede definir de varias maneras:

- es un volumen hueco delimitado por las paredes del sólido y por mínimos en la sección transversal del espacio vacío.
- es cada espacio en donde, durante un proceso capilar, ocurre un fenómeno irreversible elemental.

La noción de poro puede depender no solo de la geometría del medio poroso, sino del tipo de fenómeno capilar que se tenga en mente. Sin embargo, la definición más satisfactoria es la siguiente: "es un espacio hueco de forma geométrica muy sencilla".

Es difícil describir con un solo parámetro el tamaño del poro debido a que puede tener formas geométricas irregulares. Sin embargo, como se verá más adelante, los elementos de una red porosa se puede aproximar a formas esféricas y cilíndricas.

I.2.- Clasificación de Poros.

Estos se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño. Dubinin estableció una clasificación de tamaños de poros en base al "radio efectivo", r . La IUPAC (Ref.2) la presenta en los siguientes términos:

MACROPOROS $r > 1000 \text{ \AA}$

MESOPOROS $1000 \text{ \AA} > r > 20 \text{ \AA}$

MICROPOROS $20 \text{ \AA} \geq r$

Los procesos capilares están estrechamente relacionados al tamaño de poro. Los macroporos poseen un tamaño tal que sus superficies pueden considerarse como planas, la adsorción puede presentarse en forma mono o multimolecular, y en ambos casos el proceso es reversible. Frecuentemente, a este tipo de materiales se les considera como "no porosos" en los estudios de adsorción. En los mesoporos, además de la adsorción mono y multimolecular, se presentan los procesos de condensación y evaporación capilares. Finalmente, en los microporos el tamaño de la molécula de adsorbato es comparable al del poro. La adsorción se lleva a cabo por medio de un mecanismo reversible volumétrico o picnométrico, de acuerdo a la distribución del potencial sortivo en las cavidades y a la temperatura del sistema.

de Boer (Ref.3) considera además los supermicroporos o ultramicroporos con un tamaño menor a $7 \text{ \AA}$, que se presentan en ciertos tipos de carbón.

Una clasificación más general del tamaño de poros se basa en la importancia comparativa de las diferentes fuerzas que actúan sobre un líquido que satura parcialmente a un poro: estas fuerzas son del tipo gravitatorio, capilar, adsortivo, y sortivo y su importancia relativa determina la estructura de la fase condensada dentro del poro (Ref.1).

Finalmente Karnaukhov (Ref.4) establece una clasificación de poros basada en la forma geométrica que éstos pueden adoptar (globular, ranuras entre placas sólidas, poros entre agujas, capilares cilíndricos, poros en forma de tintero).

Este mismo autor señala que aún en la actualidad se realizan cálculos erróneos, p.ej. en la distribución del tamaño de poros, cuando no se toma en cuenta la geometría correcta para los poros, que está en relación a su naturaleza.

I.3.- Clasificación de las Estructuras Porosas.

No basta solo con considerar las características de los poros aislados para definir cualitativamente las estructuras porosas, es necesario destacar algunos aspectos importantes de la estructura completa en sí para lograr este objetivo, y uno se puede preguntar si estos aspectos son más definitivos que, por ejemplo, la "forma" del poro.

Kiselev (Ref.5) clasifica las estructuras porosas en corpusculares y esponjosas. Las primeras se dan cuando la matriz sólida está compuesta de elementos que se pueden distinguir perfectamente unos de otros y tienen una forma determinada. En este sistema los poros son los intersticios entre los corpúsculos sólidos. Son estructuras esponjosas aquéllas en las que los poros están embebidos en una matriz unificada, imposible de dividir de manera natural en elementos.

Muchas estructuras, en lugar de presentarse en forma pura lo hacen de manera combinada, es decir, corpusculares y esponjosas a la vez.

Otros modelos de clasificación consideran la existencia de diversos niveles estructurales: unimodales o unidispersivos, o bi- tri-, etc. modales o dispersivos. En muchas aplicaciones (p.ej. catálisis) se ha encontrado que la estructura óptima es multidispersiva.

Aún existe otra clasificación de estructuras de acuerdo a otros criterios, por ejemplo según la orientación y distribución de los corpúsculos y poros, esto es, estructuras isotrópicas y anisotrópicas, homogéneas y heterogéneas.

I.4. - Modelos.

Es evidente la utilidad del desarrollo de modelos generales que describan la estructura porosa en sí, y que permitan relacionar los diversos comportamientos fisicoquímicos y referir sus constantes específicas a una raíz común, o sea una serie de parámetros que representan solamente las propiedades estructurales del medio poroso (Ref.6).

Todo modelo teórico debe ser capaz de representar las características esenciales de la estructura con suficiente fidelidad, y al mismo tiempo debe permitir un tratamiento matemático simple, esto es, que con un número reducido de parámetros sea posible describir al medio y predecir el comportamiento de los procesos que tienen lugar en él lo mejor posible.

El espacio poroso puede describirse como una red tridimensional irregular con canales de forma geométrica compleja que solo puede describirse convenientemente por procedimientos estadísticos.

Las características cualitativas más importantes de los materiales porosos (forma de poros, heterogeneidad, niveles estructurales, etc.) se determinan por métodos directos (ópticos) y en base a ello se determinan algunos de los parámetros que permiten la descripción cuantitativa de estos medios porosos. Generalmente estos parámetros son:

1.- Porosidad, θ , o fracción volumétrica de vacío de la estructura

$$\theta = \frac{V_p \rho_p}{1 + V_p \rho_p} \quad (1)$$

en donde V_p es el volumen de poros por unidad de masa y ρ_p es la densidad real del sólido.

2.- Superficie Específica; que es el área de la interfase sólido-vacío por unidad de masa (S) o de volumen (Σ) de la estructura.

3.- Distribución de tamaño de poro; esta distribución de tamaño se expresa por medio de alguna función de distribución del radio relativa al volumen:

$$f(r)_v = -(1/V_p)(dV/dr) \quad (2)$$

o área:

$$f(r)_s = -(1/S_s)(dS/dr) \quad (3)$$

o aún relativa a la longitud del poro.

El "radio medio" (r_m) está relacionado aproximadamente con V_p y S_s por medio de una constante (γ) que toma diversos valores según la geometría del poro:

$$(r_m) = \frac{1}{\gamma} \left(2V_p / S_s \right) \quad (4)$$

La descripción del medio poroso debe tomar en cuenta la interconexión de poros para formar una red. Schopper (Ref.6) establece que la métrica y la topología de estos arreglos deben ser consistentes.

I.4.1 Modelo De Poros Conectados.

Los modelos de poros conectados en una dimensión (poros de sección cambiante a lo largo de su eje) explican uno de los comportamientos más importantes en las estructuras porosas que es la histéresis (de adsorción, de imbibición, de flujo, etc.).

El modelo en dos dimensiones ya se refiere a una red que puede ser regular o irregular. Estas redes están constituidas por "enlaces" o "capilares" que se unen en "sitios" o "nodos".

Los modelos de poros conectados en tres dimensiones son los más convenientes para describir una red porosa, ya que permiten que dos fases sean

continuas a la vez, importante requerimiento físico para un gran número de procesos capilares.

Doe y Haynes (Ref.7) señalan que son posibles dos modelos extremos: el "Modelo de Sitios", que asocia a éstos con los poros y supone que el volumen de los enlaces es despreciable; y el "Modelo de Enlaces", en el cual los enlaces se unen en sitios desprovistos de volumen.

Al analizar las consideraciones anteriores surgen nuevos parámetros para caracterizar cuantitativamente a las redes porosas:

- dimensionalidad (1,2,3D)
- conectividad (número promedio de enlaces que se encuentran en un sitio).

Por último, Slichter (Ref.8) propuso su "modelo de suelo ideal" relacionado a una estructura de esferas empaçadas (modelo globular), que ha sido uno de los que más interés ha despertado.

Diversos autores han estudiado empaquetamientos globulares, tanto regulares como irregulares (Ref.9), desde un punto de vista teórico. Otros estudiaron arreglos al azar, en base a modelos físicos (Ref.10). Uno de los parámetros esenciales en estos arreglos es el número de coordinación o número medio de contactos que una esfera establece con sus vecinas.

I.5.- Caracterización.

I.5.1.- Estereología.

Los materiales porosos pueden caracterizarse por medio de una rama de la geometría estadística (Ref.11), la estereología, que es el estudio de las propiedades cuantitativas (estadísticas) tridimensionales a partir de medidas

en secciones (proyecciones) de dos (o menos) dimensiones (Ref.12). Firschmeister (Ref.13) ofrece una revisión de este tema con 87 referencias.

La estereología consiste en una serie de observaciones ópticas, con las cuales se determinan primeramente las características cualitativas de las estructuras. Las medidas cuantitativas deben realizarse sobre un número suficiente de planos o sobre una superficie con una gran cantidad de elementos distribuidos totalmente al azar, y la prueba de aleatoriedad debe realizarse rigurosamente.

Los métodos de muestreo básicos para las operaciones estereológicas son:

- conteo de puntos (sistemático, uniformemente distribuidos, o aleatorio)
- análisis del área
- análisis lineal

Utilizando estas técnicas se puede determinar:

- la superficie específica
- la porosidad
- factores de forma
- funciones de distribución de tamaños
- anisotropía por medio de la "rosa de intersección"
- curvatura
- conectividad

- espaciamiento de límites (poros) o recorrido libre medio a lo largo de la matriz.

La estereología puede combinarse con métodos que proporcionen información visual directa, como la microscopía de barrido, por ejemplo.

I.5.2.- Adsorción Física.

La adsorción física de vapores, principalmente de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (-196°C) es una de las técnicas más ampliamente usada para la caracterización de las estructuras porosas y a pesar de basarse en hipótesis dudosas, se reconoce que ofrece resultados más confiables que la estereología, por ejemplo.

Los resultados experimentales son las isotermas de adsorción y desorción e incluso las curvas de barrido de la histéresis. El análisis de estas isotermas conduce a la determinación de las características texturales de los sólidos porosos.

La teoría de adsorción multimolecular localizada de Brunauer, Emmett y Teller (Ref.14) permite la determinación de la superficie específica, y hasta la fecha no ha podido ser superada a pesar de basarse en postulados irreales (adsorción localizada, no-interacción lateral entre moléculas adsorbidas, etc.). Por medio de una transformada lineal de la ecuación de BET se calcula el volumen de la monocapa adsorbida y el área ocupada por las moléculas.

El método "t", desarrollado por la escuela holandesa, (Ref.15) se basa en la teoría clásica de la adsorción móvil en multicapas. Para determinar la superficie específica se compara la isoterma del sólido a analizar con una isoterma de referencia, correspondiente a una superficie unitaria establecida por medio de la "curva universal t" (Ref.16).

Sing (Ref.17) propone el método A_g , muy similar al anterior, en el cual las isotermas que se comparan deben corresponder a sólidos con la misma

estructura fisicoquímica superficial.

Los diferentes métodos para determinar distribución del tamaño de poros se basan en la explotación de las curvas de adsorción y desorción. Las técnicas de cálculo consisten esencialmente en la resolución de una relación de conservación de masa durante el proceso de desorción en una estructura de poros independiente, propuesta por Wheeler (Ref.18). El método Barret, Joyner y Halenda, BJH, (Ref.19) resuelve la relación de Wheeler para poros cilíndricos de sección circular.

Broekhoff y de Boer (Ref.20) consideraron la influencia de la curvatura en el desarrollo de la capa multimolecular y del potencial de adsorción sobre las condiciones de condensación capilar y aplicaron dichas correcciones a la determinación de la distribución de tamaños de poros (Ref.21).

La adsorción física también permite la determinación del volumen de poros accesibles, o de la porosidad accesible, por medio de la determinación del volumen adsorbido a la presión de saturación, siempre y cuando la isoterma converja en esa región hacia un valor bien definido.

También el volumen de microporos puede determinarse mediante la explotación de las isotermas en la región de baja presión, con ayuda de la teoría del llenado volumétrico de Dubinin (Ref.22).

I.5.3.- Porosimetría de Penetración de Mercurio.

En 1921 Washburn (Ref.23) estableció las condiciones de penetración del mercurio en un poro de sección circular constante. La presión del mercurio, necesaria para la penetración, es inversamente proporcional al radio del poro.

De la curva de penetración del mercurio, que muestra el volumen penetrado por unidad de masa del sólido, en función de la presión de penetración, cuando

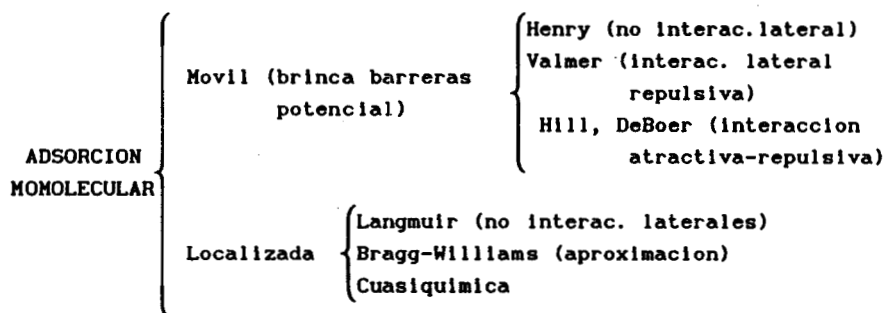
ésta se hace aumentar continuamente, se pueden obtener: la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc. (Ref.24).

A pesar de la concordancia general de los resultados obtenidos de la porosimetría de mercurio con aquellos de adsorción física, hay algunas discrepancias atribuibles a las características especiales de cada sólido (Ref.25). Haynes (Ref.26) señala algunos efectos relacionados con el colapso de las estructuras porosas a las altas presiones requeridas para las determinaciones porosimétricas.

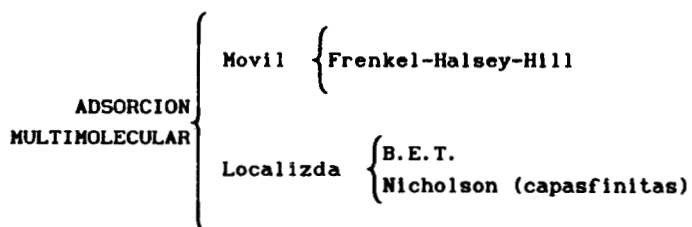
CAPITULO II. FENOMENOS DE INTERACCION ENTRE LOS MATERIALES POROSOS Y LOS FLUIDOS.

Con el fin de tener una idea clara acerca de como se desarrollan los fenómenos capilares dentro de los materiales porosos, se debe analizar brevemente lo que sucede en la superficie de dichos materiales.

Para cubrir los alcances de este trabajo únicamente se estudiará el fenómeno superficial de la adsorción en sus diversos tipos y cada una de las teorías que los avalan, limitando nuevamente el estudio a la adsorción de tipo física.



Las teorías de Ross-Olivier, Steele y Ripa-Zgrablich, consideran superficies heterogéneas.



Los fenómenos capilares a los que se hará referencia son:

FENOMENOS CAPILARES	{	Tension Superficial
		Equilibrio Mecanico
		Linea de Contacto
		Angulo de Contacto

II.1.- Adsorción Monomolecular. Sobre Superficies Homogéneas.

II.1.1. Adsorción Monomolecular Localizada (Ref.3)

En el fenómeno de adsorción se considera que las moléculas se adsorben en sitios discretos en donde descansan en su posición de mínima energía potencial. Como ilustración de este fenómeno se tratará brevemente el caso particular de un gas monoatómico sobre la superficie de una red regular de un sólido.

La energía potencial de interacción de una molécula de gas con las partículas de la red es la suma de las interacciones individuales.

$$U = \sum_i u(r_i) \quad (1)$$

donde (r_i) es la energía potencial de interacción de una molécula de gas con la i -ésima partícula a una distancia r . U es una función de X , Y y Z .

Si se mantienen constantes las coordenadas (X) y (Y) , que son las coordenadas superficiales y variamos (Z) , que es la coordenada perpendicular a la superficie, $U_{(Z)}$ tendrá la forma de la curva de la energía potencial del tipo de Lennard-Jones.

La variación de X o de Y dará valores diferentes de $U(z)$. Una gráfica del potencial mínimo de $U_{(Z)}$, U_m , contra X o Y da como resultado una curva con máximos y mínimos. La diferencia entre la energía de un mínimo y aquella correspondiente a las moléculas de la fase gaseosa, es la energía de

adsorción, $U_{(0)}$, y la diferencia entre la energía de un mínimo y la de un máximo, es la energía requerida para la difusión superficial, V_0 .

En el caso más simple de la adsorción localizada (Fig.1a), se considera que la molécula adsorbida permanece en el fondo de un pozo de potencial cuya profundidad es mayor que kT ($V_0, U_0 \gg kT$). Se supone que la superficie es regular, por lo tanto, sus pozos de potencial son iguales en profundidad y regularmente espaciados. Las moléculas que se encuentran dentro de estos pozos de potencial no tienen opción de movimiento lateral a lo largo de la superficie de tal manera que han perdido los tres grados de libertad traslacional que poseían en fase gaseosa y se transformaron en tres grados de libertad vibracional, dos en el plano superficial y uno perpendicular a la superficie.

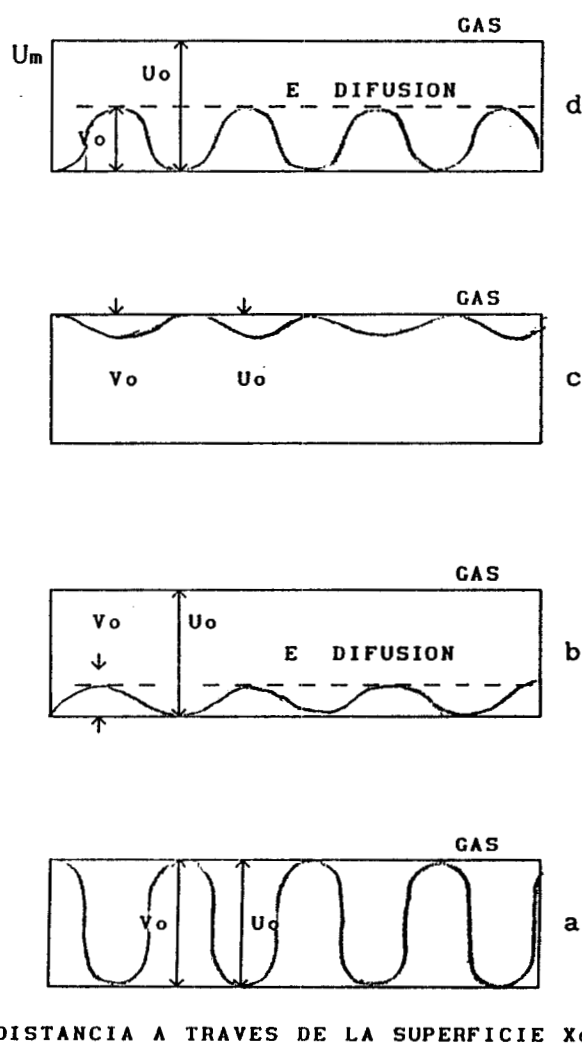
En el caso extremo de adsorción localizada (Fig.1b), se mantiene la relación $U_0 \gg kT$, pero con una barrera de energía muy baja con respecto a los movimientos laterales ($V_0 \approx kT$). Aunque la energía de adsorción es grande, las barreras entre los pozos de potencial son tan bajas que permiten velocidades de difusión altas. La movilidad también se puede deber a energías de adsorción bajas ($U_0, V_0 \approx kT$) (Fig.1c). El caso intermedio de adsorción localizada se presenta cuando la molécula adsorbida no está ni completamente fija ni completamente móvil. Aunque las moléculas de este caso pasan gran parte de su tiempo en el fondo del pozo de potencial, éste no es lo suficientemente profundo como para evitar que haya ciertos movimientos laterales. Esta situación se presenta en la figura (1d).

Otros casos de adsorción monomolecular localizada resultan cuando los pozos de potencial no tienen la misma profundidad. A esto es a lo que se le llama Superficies Heterogéneas.

Se tienen dos casos de adsorción monomolecular sobre este tipo de superficies. Uno es aquél en el que el mínimo de potencial está regularmente espaciado (Fig.2a), hay dos mínimos de energía potencial diferentes (U_0, U'_0) y dos energías de difusión superficial (V_0, V'_0). Sin embargo, en este caso particular, el mínimo de energía para la difusión superficial es constante a

lo largo de la superficie entera. El otro caso es el que se presenta cuando el mínimo de energía se esparce totalmente al azar (Fig.2b), y es el tipo más complejo de adsorción localizada. En este caso las moléculas pueden existir en diversas situaciones dependiendo de su localización sobre la superficie.

La primera ecuación teórica que describe las relaciones entre la cantidad de gas adsorbido y la presión de equilibrio del gas a temperatura constante fue propuesta por Langmuir.



Figua No. 1 Diagramas de Energía para la Adsorción Localizada Sobre Superficies Homogéneas.

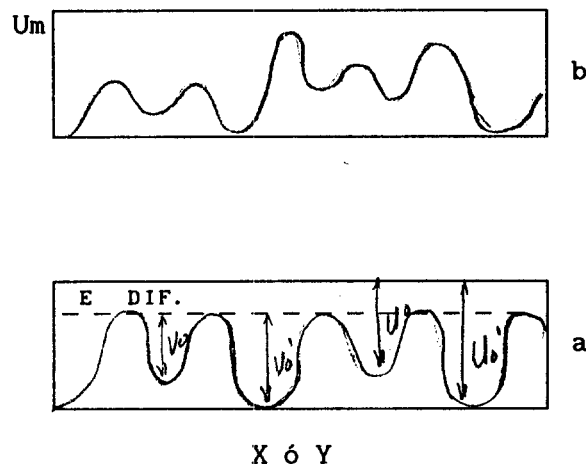


Figura No.2. Diagrama de Energía para la Adsorción Localizada Sobre Superficies Heterogéneas.

A. - TEORIA DE LANGMUIR (1918)

Langmuir visualizó el equilibrio de adsorción como un proceso dinámico: las moléculas de gas golpean la superficie; la mayoría de ellas son adsorbidas y permanecen sobre la superficie por unos instantes, después las moléculas adquieren la suficiente energía para abandonar la superficie. En el equilibrio la cantidad adsorbida tiene un valor definido; la velocidad de adsorción debe ser igual a la velocidad de desorción. Todos los sitios en los cuales se adsorben las moléculas tienen la misma energía de adsorción (superficies homogéneas, un sitio solo puede ser ocupado por una sola molécula).

Esta teoría (Ref.28) se basa en el hecho de que hay M sitios sobre la superficie del adsorbato, que son susceptibles de ser llenados, de los cuales N sitios ya están ocupados, de tal manera que se tiene la siguiente relación:

$$0 \leq N \leq M$$

y el grado de llenado de la superficie es:

$$\theta = \frac{N}{M} \quad (2)$$

y la función de partición canónica del sistema, considerando éste como constituido solamente por los M sitios y las N partículas adsorbidas, que son independientes, equivalentes y distinguibles, es la siguiente:

$$Q(N, M, T) = \frac{M!}{N! (M-N)!} q_{(T)}^N \quad (3)$$

donde $q_{(T)} = q_x q_y q_z \exp \left(-U_0/kT \right)$ es la función de partición de vibración de cada partícula. q_x , q_y y q_z corresponden a las funciones de partición vibracionales.

El potencial químico de la fase adsorbida será:

$$\frac{\mu_a}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T, M} \quad (4)$$

mientras que para la fase gaseosa en equilibrio con la fase anterior:

$$\mu_g = \mu_{g(T)}^0 + kT \ln P \quad (5)$$

de estas ecuaciones se deriva la ecuación de Langmuir:

$$P = \frac{1}{K_L} \frac{\theta}{1-\theta} \quad (6)$$

donde:

$$K_L = q_{(T)} \exp (\mu_{g(T)}^0/kT) \quad (7)$$

B. - APROXIMACION DE BRAGG-WILLIAMS.

También llamada Aproximación de Campo Promedio (Ref.28), es quizá la aproximación más simple que se pueda hacer siempre y cuando no se alteren las principales características de la transición de fase, aplicable a redes gaseosas bi-dimensionales. Supone que hay un recubrimiento promedio, debido a lo cual una molécula tiene un cierto número de primeros vecinos. Denominando a (ζ) como el número de primeros vecinos y a $(\zeta\theta)$ como la fracción ocupada por los primeros vecinos, la constante de Langmuir puede ser modificada de la siguiente manera:

$$q_{(T)} = q_z q_y q_z \exp \left(\frac{-U_0 + \zeta\theta U_1}{kT} \right) \quad (8)$$

donde U_1 es la energía de interacción entre primeros vecinos. Esto indica que hay una dependencia lineal de la energía de la partícula con respecto al recubrimiento.

C. - APROXIMACION QUASIQUIMICA

La Aproximación Cuasiquímica es significativamente mejor que la Aproximación de Bragg-Williams. Los pares de sitios vecinos son tratados como si fueran independientes unos de otros.

Esta teoría (Ref.28) toma en cuenta que las partículas se pueden agrupar en especies de racimos, en virtud de una energía de atracción U_1 :

$$OO+OO+2OO+u_1$$

Se puede suponer que en la superficie sólida las partículas se acomodan de la siguiente manera:

0	0
0	0

pero también podría suceder que:

0	0
0	0

y de esta manera ya no habría

primeros vecinos.

La constante de equilibrio para este caso es:

$$K = \frac{M^2_{OO}}{M_{OO} M_{OO}} = 4 \exp \left(\frac{-u_1}{kT} \right) \quad (9)$$

El factor 4 es configuracional, las relaciones estequiométricas son:

$$M_{OO} + M_{O\emptyset} + M_{\emptyset\emptyset} = M \quad (10)$$

$$2 M_{\emptyset\emptyset} + M_{\emptyset O} = N \quad (11)$$

y la función de partición resulta ser:

$$q(T) = \zeta \theta \mu_1 \quad \text{donde } \theta = \frac{M_{\emptyset O}}{M} \quad (12)$$

La desventaja principal de este método es que los pares de sitios vecinos son tratados como si fueran independientes. Para perfeccionar esta aproximación, Hill consideró grupos de 4 vecinos.

II.1.2. Adsorción Monomolecular Móvil.

La adsorción se considera móvil cuando la profundidad del mínimo del pozo de potencial se acerca al valor de kT (Ref.29) esto significa que la superficie puede considerarse como uniforme.

Realmente son raros los casos en los que hay adsorción completamente localizada o adsorción completamente móvil, pero ésta última se ve favorecida a altas temperaturas.

En general, hay dos aproximaciones teóricas del estudio de la adsorción móvil diluida. En una de ellas la fase adsorbida es considerada por separado, usualmente como un gas bi-dimensional, y las relaciones entre la fase adsorbida y la fase gaseosa se expresan por medio de las ecuaciones de los potenciales químicos de las dos fases en equilibrio. En la otra aproximación se relacionan las propiedades de la fase adsorbida y de la fase gaseosa unas con otras directamente, considerando todo el gas en el sistema de adsorción, esto se refiere normalmente al coeficiente de expansión virial del sistema superficie-gas.

II.1.3. El Gas Adsorbido En Dos Dimensiones.

Las moléculas adsorbidas vibran perpendicularmente a la superficie, en las direcciones X y Y paralelas a la misma. Un adsorbato monoatómico tendrá un grado de libertad vibracional y dos traslacionales. La función de partición canónica es la siguiente:

$$Q_s = q_s^N / N_s! \quad (13)$$

$$\text{donde: } q_s = q_{xy} q_z \exp (U_o / kT) \text{ y } q_{xy} = (2\pi mkT) \alpha / h^2$$

q_{xy} es la función de partición traslacional de una molécula con dos grados de libertad traslacional y U_o es el potencial de adsorción uniforme y α es una constante relacionada con el área que ocupa una molécula.

La ecuación de estado bidimensional resulta ser:

$$\frac{\phi}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q_s}{\partial \alpha} \right)_{N_s, T} = \frac{N_s}{\alpha} \quad (14)$$

El equilibrio de adsorción se expresa como:

$$\frac{\mu_s}{kT} = - \left(\frac{\partial \ln Q_s}{\partial N_s} \right)_{\alpha, T} = \frac{\ln N_s}{q_s} = \frac{\mu_g}{kT} = \frac{\mu_g^0(T)}{kT} + \ln p \quad (15)$$

de lo cual se obtiene la ecuación de la isoterma:

$$\frac{N_s}{\alpha} = a(T) p \quad (16)$$

$$\text{donde: } a = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) q_z \exp \left(\frac{-U_0}{kT} \right) \exp \left(\frac{\mu_g^0(T)}{kT} \right) \quad (17)$$

Para el caso de fases adsorbidas diluidas donde la sección transversal de la molécula es pequeña comparada con el área superficial, la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la presión. Este comportamiento se denomina Ley de Henry.

Un tratamiento macroscópico simple de la adsorción móvil se presenta a continuación (Ref.28):

Si la fase adsorbida es ideal, la presión bidimensional se expresa como:

$$\phi = k T \Gamma \quad (18)$$

en donde Γ es número de moles que se encuentran en la fase adsorbida, por unidad de área:

$$\Gamma = \frac{n^\sigma}{A} \quad (19)$$

Utilizando el cambio de energía libre para ambas fases y considerando un desplazamiento de equilibrio a temperatura constante, se llega a:

$$d\phi = RT \Gamma d \ln p \quad \text{Ecuación de Gibbs} \quad (20)$$

que constituye la base para obtener diversas ecuaciones de isothermas de adsorción.

Integrando la ecuación de Gibbs se obtiene la ecuación de Henry:

$$P = \frac{1}{k_H} \theta \quad (21)$$

donde $\theta = \frac{n_a}{n_{a^0}}$ es el grado de recubrimiento y k_H es:

$$k_H = \frac{(h)^{3/2} q_z \beta}{(2\pi m/kT)^{3/2}} \exp (U_0/kT) \quad (22)$$

Debido a que esta ecuación utiliza la función de partición del gas ideal, solo funciona cuando las condiciones de presión son bajas.

La expresión para la presión bidimensional también la desarrolló Volmer utilizando la expresión del covolumen:

$$\phi \left(\frac{1}{\Gamma} - \beta \right) = RT \quad (23)$$

donde β es la coárea molar, de tal manera que la ecuación de la isoterma se reescribe de la siguiente manera:

$$P = \left(\frac{1}{k_H} \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (24)$$

Hill y DeBoer consideraron la ecuación de Van der Waals

$$(\phi - \alpha \Gamma^2) \left(\frac{1}{\Gamma} - \beta \right) = RT \quad (25)$$

que permite obtener:

$$P = \left(\frac{1}{k_H} \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp \left(\frac{\theta}{1-\theta} - k_{HdB} \theta \right) \quad (26)$$

donde $k_{HdB} = \frac{2\alpha}{\beta kT}$

El problema (Ref.27) puede extenderse hasta incluir una gas bidimensional imperfecto. El procedimiento general, es iniciar con una forma apropiada de la función de partición gran canónica que contenga la integral configuracional clásica. Entonces es posible expresar la presión bidimensional en términos de potencias de la densidad del gas adsorbido, y así obtener la ecuación de estado para gases adsorbidos imperfectos y móviles.

Se va a definir el potencial de las moléculas como sigue: $U_s(r_i)$ es el potencial U_s de una prtícula en la posición r_i , por lo tanto:

$$U(r_1 \dots r_N) = \sum_{i=1}^N u_s(r_i) + \sum_{1 \leq i \leq j \leq N} u(r_{ij}, R_{ij}) \quad (27)$$

donde el último término del lado derecho de la igualdad corresponde a las interacciones laterales: $r_{ij} = r_i + r_j$ y $R_{ij} = r_i - r_j$

La función de partición del conjunto macrocanónico es:

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} Z_N Z^N / N! \quad (28)$$

donde $Z = e^{\mu/kT}$

y $Z_N = \int \exp [-u(r_1 \dots r_N) / kT] dr_1 \dots dr_N$ es integral configuracional

(U) está dando la energía potencial total de las interacciones moleculares en la fase adsorbida para N_s moléculas especificadas por los vectores $r_1, r_2, \dots, r_N$.

La actividad de la fase gaseosa se puede expresar de la siguiente manera:

$$Z = p/kT \quad (29)$$

La actividad del sólido resulta ser la misma de la fase gaseosa debido a que ambas fases se encuentran en equilibrio.

Se requiere que $Z_s \longrightarrow \rho_s = N_s/\alpha$ cuando $\rho_s \longrightarrow 0$

El número medio de partículas adsorbidas es :

$$N = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln Z} \right)_{T,v} \quad (30)$$

y la energía se define como:

$$E = -k \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (1/T)} \right)_{Z,v} + kN \left(\frac{\partial \ln \Lambda^3}{\partial (1/T)} \right) \quad (31)$$

A una temperatura y presión dadas se puede determinar el número de partículas adsorbidas.

Si se considera un gas ideal, la función de partición puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Xi^* = \sum_{N \geq 0} \frac{Z_N^{(s)}}{N!} - \left(\frac{P}{kT} \right)^N \quad \text{donde } \Xi^* = \frac{\Xi}{\Xi^0} \quad (32)$$

$$Z_N^{(s)} = \sum_{R=0}^N (-1)^R \frac{N!}{R! (N-R)!} Z_{N-R} Z_R \quad (33)$$

para gases ideales $Z_R = V^R$

Cuando se tienen condiciones de (T) alta y (P) baja, la ecuación se modifica de la siguiente manera:

$$\log \Xi^* = (Z_1 - V) \left(\frac{P}{kT} \right) + \frac{Z_2 - Z_1^2}{2} \left(\frac{P}{kT} \right)^2 + \frac{Z_3 - Z_2 Z_1 + 2Z_1^3}{6} \left(\frac{P}{kT} \right)^3 + \dots \quad (34)$$

derivando el logaritmo se obtiene el número de partículas adsorbidas:

$$N_a = B \left(\frac{P}{kT} \right) + C \left(\frac{P}{kT} \right)^2 + D \left(\frac{P}{kT} \right)^3 + \dots \quad (35)$$

donde cada coeficiente proporciona información de las interacciones de las moléculas con la superficie y se expresan de la siguiente manera:

$$B = \int_v \left(\exp [-u(r_1) / kT] - 1 \right) (dr_1) \quad (36)$$

donde (B) es la interacción de una partícula con la superficie.

$$C = \int \int_v \exp \{ - [u(r_1) + u(r_2)] / kT \} f_{12} dr_1 dr_2 \quad (37)$$

donde (C) es la interacción de dos partículas con la superficie y f_{12} representa las interacciones laterales.

$$D = \frac{1}{2} \iiint_v \exp \{-[u(r_1)+u(r_2)+u(r_3)]/kT\} \left(f_{12}f_{13}f_{23} + 3f_{12}f_{13} \right) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (38)$$

el primer término de la serie de las (f) representa las interacciones atractivas y el segundo las interacciones laterales.

Para el caso en que la monocapa se forma a bajas temperaturas se tiene:

$$U(r) = E_s + \frac{1}{2} k_z (Z - Z_m)^2 + E_\tau(\tau) \quad (39)$$

donde E_s es la energía de la partícula en equilibrio con su sitio y los demás términos representan el movimiento de las partículas, $E(\tau)$ indica las variaciones de potencial desde un punto de equilibrio.

La integral configuracional se expresa de la siguiente manera:

$$Z_1^{(s)} = \int_A \int_{Z_s} \exp [-u(r_1) / kT] d\tau_1 dZ_1 \quad (40)$$

En el caso bidimensional sucede que la superficie se considera homogénea, por lo tanto $\tau = 0$

$$Z_N^{(2D)} = \int_A \int P^N(\tau_1 \dots \tau_N) \exp [-\sum_{1 \leq i \leq j \leq N} u(\tau_{ij}) / kT] d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (41)$$

donde P^N es la probabilidad de encontrar a una partícula en una posición determinada.

La presión bidimensional se puede expresar de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{N_a kT}{A} \left[1 + B_{2D} \frac{N_a}{A} + C_{2D} \left(\frac{N_a}{A} \right)^2 + \dots \right] \quad (42)$$

II.2 Adsorción Sobre Superficies Heterogéneas.

La mayoría de las superficies reales no son uniformes por lo tanto se dificulta su tratamiento teórico.

II.2.1. Adsorción Localizada.

Para la adsorción localizada primero se deriva la isoterma generalizada de Langmuir con una distribución de energías de adsorción, seguida de una derivación de Hill (Ref.30).

Se puede suponer que para un total de B sitios, B_1 tienen una energía potencial de adsorción mínima U_{o1} . Una molécula en cualquiera de estos B_1 sitios tiene la misma función de partición $q_s(T)$ para todos los grados de libertad vibracional con respecto a la superficie y para todos sus grados de libertad internos (Ref.27).

Para cada distribución, N_{s1} entre los B_1 sitios hay una función de partición $Q_{N_{s1}}$:

$$Q_{N_{s1}} = \prod_1 \left[\frac{B_1!}{N_{s1}!} \left(\frac{B_1 - N_{s1}}{1} \right)! \right] q_{s1}^{N_{s1}} \exp \left(-N_{s1} U_{o1} / kT \right) \quad (43)$$

La función de partición total es la suma de las funciones de partición de cada distribución N_{si} :

$$Q_s = \sum_{N_{si}} Q_{N_{si}} \quad (44)$$

Utilizando el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange se maximiza el término de la sumatoria

$$N_{si} = B_i / \left[\left(1/q_{si} \right) \exp \left\{ \beta + \left(U_{oi}/kT \right) \right\} + 1 \right] \quad i=1,2,3,\dots \quad (45)$$

$$\text{donde: } \beta = \left(\frac{\partial \ln Q_s}{\partial N_s} \right)_{B,T} = \left(\frac{\partial (-A_s/kT)}{\partial N_s} \right)_{B,T} = -\mu_s/kT \quad (46)$$

en el equilibrio $\mu_s/kT = \mu_G/kT = -\beta$.

Sustituyendo estos valores de la ecuación (46) en la ecuación (45) y sumando, se encuentra la ecuación de la isoterma:

$$N_s = \sum_i N_{si} = \sum_i \frac{B_i}{\left(1/q_{si} \right) \exp \left[-(\mu_G - U_{oi})/kT \right] + 1} \quad (47)$$

La heterogeneidad de las superficies puede caer en dos casos extremos: una en la que los sitios adsorptivos están agrupados en conjuntos con la misma energía y otro en que los sitios de diferentes energías están distribuidas totalmente al azar sobre la superficie. Tompkins (Ref.31) consideró ambos casos tanto como para fases adsorbidas diluidas como para aquellas concentradas.

Para el primer caso se tiene que la función de partición canónica del i-ésimo conjunto es:

$$Q_{s1} = q_{s1}^{N_{s1}} / N_{s1}! = \left(1/N_{s1}! \right) \left(\left\{ 2\pi mkT/h^2 \right\} \alpha_i \right)^{N_{s1}} q_{zi}^{N_{s1}} \exp \left(- \left\{ N_{s1} U_{oi} \right\} / kT \right) \quad (48)$$

donde α_i es el área del i-ésimo conjunto.

Tomando la derivada de $\ln Q_{s1}$ con respecto a N_{s1} se encuentra el potencial químico μ_{s1} .

$$\mu_{s1}/kT = \ln \left(N_{s1}/q_{s1} \right) = \mu_{1s}/kT = \mu_{2s}/kT = \mu_G/kT = \mu^\circ/kT + \ln p \quad (49)$$

Entonces:

$$N_{s1} = q_{s1} \exp \left(\mu^\circ/kT \right) P \quad (50)$$

sumando sobre i y dividiendo por el área total α :

$$\frac{N_s}{\alpha} = \rho_s = \frac{\sum q_{s1} \exp (\mu^\circ / kT) p}{\alpha} \quad (51)$$

Con los sitios de energías diferentes distribuidos al azar se considera a la superficie como un todo más que como una colección de grupos independientes. El mismo resultado (ec.55) se obtiene para la isoterma, solo que ahora las moléculas tienen acceso a toda la superficie α .

Tompkins (Ref.31) también desarrolló la teoría para el caso de la adsorción móvil. Este autor desarrolló la función de distribución de la siguiente manera:

$$Q_{s1} = \frac{q_{s1}^{N_{s1}}}{N_{s1}!} = \frac{1}{N_{s1}!} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \alpha_{f1} \right]^{N_{s1}} q_{z1}^{N_{s1}} \exp \left[\frac{-N_{s1} U_{o1}}{kT} \right] \quad (52)$$

donde α_{f1} es el área libre disponible para las moléculas en un conjunto de energías. No se consideran las interacciones laterales.

Tomando la derivada de $\ln Q_{s1}$ en la ecuación (52) con respecto a N_{s1} se obtiene el potencial químico μ_1 el cual se puede definir como:

$$\mu_g = \mu^\circ + kT \ln p \quad (53)$$

La ecuación de la isoterma así obtenida es:

$$\frac{P}{P_o} = \frac{\rho_{s1}}{\left[1 - \rho_{s1} b_s \right] \exp \left[\frac{\rho_{s1} b_s}{\left[1 - \rho_{s1} b_s \right]} \right]} \quad (54)$$

$$P_{o1} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} kT \exp (U_{o1}/kT)}{h q_{z1}} = P_o \exp \left(\frac{U_{o1}}{kT} \right) \quad (55)$$

$$\rho_{s1} = \frac{N_{s1}}{\alpha_1} \quad (56)$$

para esta última expresión no hay solución analítica solo gráfica o numérica.

A presiones bajas se simplifica la ecuación ya que $\rho_{s1} \rightarrow 0$, entonces:

$$\frac{P}{P_{o1}} = \frac{\rho_{s1}}{(1 - \rho_{s1} b_s)} \quad (57)$$

$$\rho_{s1} = \frac{P}{(p_{o1} + p b_s)} \quad (58)$$

en términos de θ_1 , la ecuación general de la isoterma (ec.54) se representa de la siguiente manera:

$$\frac{P}{P_{o1} / \alpha_s} = \frac{\theta_1}{1 - 2\theta_1} \exp \frac{2\theta_1}{1 - 2\theta_1} \quad (59)$$

donde $\theta_1 = N_{s1}/B_1$

Cuando los sitios de diferentes energías están distribuidos al azar, Tompkins utiliza la misma función de partición:

$$\ln Q_s = \sum_i \ln Q_{s1} \quad (60)$$

Con un área disponible para la adsorción:

$$\alpha_f = \alpha - \sum_i N_{s1} b_s \quad (61)$$

donde $\sum_i N_{s1} b_s$ es el área que está cubierta por moléculas que ya han sido adsorbidas.

Se hace el desarrollo de igual manera que el anterior y se obtiene la ecuación de la isoterma:

$$\frac{P}{P'_0} = \left(\frac{\theta_1}{a_1(1-2\theta)} \right) \exp \left(\frac{2\theta_1}{1-2\theta} \right) \quad (62)$$

donde $P'_0 = (2\pi mkT)^{3/2} kT / h^3 \alpha_s$ y $\alpha_s = \alpha/B$

a bajas presiones, $\theta_1, \theta \rightarrow 0$ y se tiene que

$$\frac{P}{P'_0} = \frac{\theta_1}{a_1(1-2\theta)} \quad (63)$$

y de aquí se obtiene que:

$$\frac{P}{P'_0} = k \theta (1 - 2\theta) \quad \text{donde } k \text{ es una constante} \quad (64)$$

La ecuación obtenida (ec.64) es del tipo de Langmuir y es independiente de la función de distribución.

Ross y Olivier (Ref.32,33) consideraron que los sitios están distribuidos en conjuntos de igual energía y usaron una ecuación general de la forma:

$$\theta = \int \phi(U_0) \psi(p, U_0) dU_0 \quad (65)$$

donde $\phi(U_0)$ es la función de distribución para las energías de adsorción y $\psi(p, U_0)$ es la isoterma de adsorción particular para la energía U_0 .

Posteriormente Harris (Ref.34-36) discutió los errores en el cálculo de la función $\phi(U_0)$ y propuso que:

$$\theta = \int K_{H(U_0)} P \psi(p, U_0) dU_0 \quad (66)$$

Y a partir de la ecuación de Langmuir se tiene:

$$\theta = \int_0^{\infty} \frac{K_H(U_0)P}{1 + K_L(U_0)P} \psi(p, U_0) dU_0 \quad (67)$$

II.3.-Adsorción Multimolecular Sobre Superficies Homogéneas

El problema de la adsorción en multicapas es muy difícil de tratar, desde el punto de vista teórico. Una fase adsorbida en multicapas combina el problema de un líquido libre con las fuerzas anisotrópicas de adsorción.

Brunauer y colaboradores (Ref.29) clasificaron las isothermas de adsorción en cinco tipos (Ref.3), los cuales se presentan en la figura 3.

Generalmente a la isoterma del Tipo I se le llama de Tipo Langmuir, ya que corresponde a las isothermas experimentales de la adsorción en monocapa. El resto de las curvas se asocian a la adsorción en multicapas. Los Tipos IV y V son representativos de la adsorción sobre materiales altamente porosos y la meseta de la isoterma cerca de la presión de saturación (P_0) se atribuye al fenómeno de condensación capilar. Los tipos III y V son los más raros.

II.3.1 Adsorción Multimolecular Localizada.

La teoría más importante de la adsorción en multicapas es aquella de Brunauer, Emmett y Teller que se basa en un modelo de adsorción localizada. La ecuación que propusieron, la ecuación de BET, aún sigue siendo la más ampliamente usada y cubre todo el intervalo de presiones hasta de la presión de saturación (P_0) y aún sigue siendo la base de la mayoría de los métodos de determinación del área superficial. La derivación original dada por Brunauer y colaboradores puede considerarse como una generalización de la derivación cinética de Langmuir para la monocapa. El modelo que ellos usaron se basa en:

- (1) Un número B de sitios equivalentes están disponibles para llevar a cabo la adsorción localizada en la primera capa.
- (2) Cada molécula adsorbida en la primera capa se considera como un posible sitio para la adsorción en una segunda capa; cada molécula adsorbida en la segunda capa se considera como sitio posible para la adsorción de una tercera capa y así sucesivamente.
- (3) Todas las moléculas de la segunda capa en adelante tienen la misma función de partición como en el estado líquido, la cual es diferente de la función de partición de la primera capa.
- (4) Las interacciones horizontales de las moléculas de cualquier capa son ignoradas.

El modelo consta de una colección de pilas de moléculas construidas sobre las moléculas de la primera capa sin considerar interacción entre las pilas. Este modelo de líquido tiene la restricción de que cada molécula tiene solamente dos vecinos con los que interactúa, ellos son la molécula de arriba y la molécula de abajo.

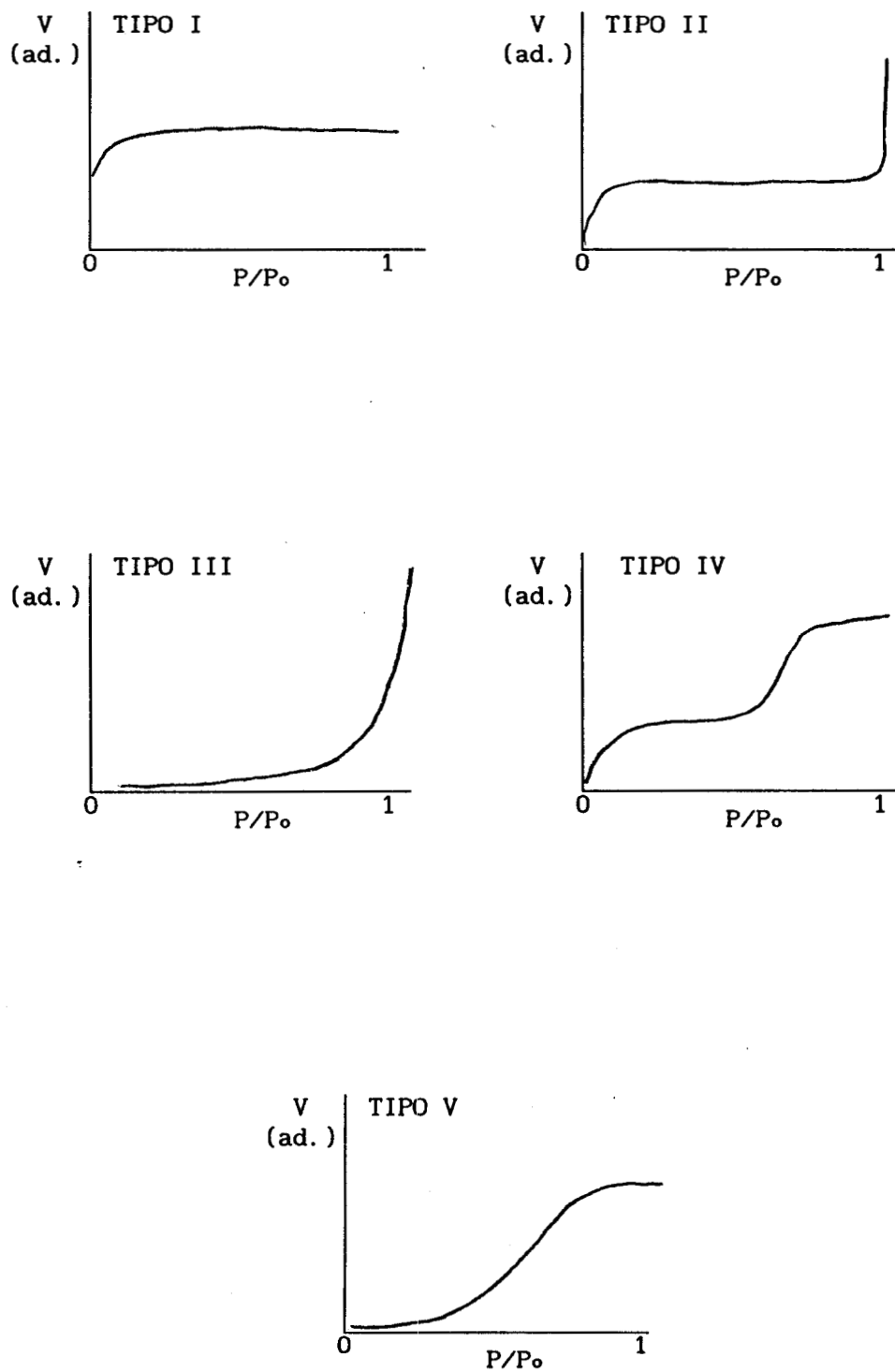


Fig.3 Clasificación de Isothermas de Adsorción.

El calor de adsorción por mol de las moléculas que se encuentran de la segunda capa en adelante, es igual al calor de licuefacción, e_1 , que es diferente y menor que el calor de adsorción de la primera capa, e_1 .

Por conveniencia, la derivación está ligada al uso de la función de partición gran canónica, la cual involucra a Q_s . Ciertas inconsistencias físicas son atribuibles a las expresiones termodinámicas obtenidas debido a la naturaleza peculiar del modelo.

Se han propuesto varias modificaciones de la ecuación original de BET con el fin de corregir algunas de las inconsistencias que presenta, pero solo se han logrado pequeños progresos para el modelo de adsorción localizada.

La función de partición canónica se puede reescribir usando las funciones de partición de los sitios:

$$Q_s(N_s, B, T) = \sum_a \left[\frac{B! q_s(0)^{a_0} q_s(1)^{a_1}}{a_0! a_1!} \right] \quad (68)$$

donde $q_s(0)=1$ y $q_s(1)=q_s$ son las funciones de partición para cuando el sitio está vacío y cuando ya hay una molécula adsorbida, respectivamente, y $a_0=B-N_s$ y $a_1=N_s$ representan el número de sitios con cero y una molécula adsorbida sobre ellos, respectivamente.

Las ecuaciones $a_0 + a_1 = B$ y $a_1 = N_s$ deben ser consistentes con la sumatoria sobre todo con el grupo de las (a).

La ecuación general que da el número máximo de moléculas que se pueden adsorber en un sitio es:

$$Q_s(N_s, B, T) = \sum_a \left[\frac{B! q_s(0)^{a_0} q_s(1)^{a_1} q_s(2)^{a_2} \dots q_s(m)^{a_m}}{a_0! a_1! a_2! \dots a_m!} \right] \quad (69)$$

donde la sumatoria es sobre todo el grupo es consistente con:

$$\sum_{r=0}^m a_r = B \quad ; \quad \sum_{r=0}^m r a_r = N_s \quad (70)$$

La gran función de partición es:

$$\Xi \equiv \sum_{N_s=0}^{mB} Q_s(N_s, B, T) \lambda_s^{N_s} = \sum_a \frac{B! q_s(0)^a \left(q_s(1) \lambda_s \right)^{a_1} \left(q_s(2) \lambda_s^2 \right)^{a_2} \left(q_s(m) \lambda_s^m \right)^{a_m}}{a_0! a_1! a_2! \dots a_m!} \quad (71)$$

$$\text{donde} \quad \lambda_s = \exp \left(\frac{\mu_s}{kT} \right) \quad \text{y} \quad \lambda_s^{\sum_{r=0}^m r a_r} = \lambda_s^{N_s} \quad (72)$$

Ahora, la única restricción sobre el grupo de las (a) es la primera de las ecuaciones (70) ya que en la ecuación (71) se ha sumado sobre N_s para una (B) dada.

A partir de la ecuación (70) y para el caso en el que $r=0,1,\dots,m$, en la ecuación (71) usando el teorema multinomial se encuentra que:

$$\Xi = \left(1 + q_s(1) \lambda_s + q_s(2) \lambda_s^2 + q_s(3) \lambda_s^3 + \dots + q_s(m) \lambda_s^m \right)^B \quad (73)$$

Ahora, usando la suposición de que las moléculas están adsorbidas en capas definidas, se tiene que la función de partición para el sitio se define de la siguiente manera:

$$q_s(r) = q_1 q_2 \dots q_r \quad (74)$$

donde el subíndice indica el número de la capa, y si se considera también la suposición de que a partir de la segunda capa las moléculas se encuentran en estado líquido y por lo tanto tienen la misma función de partición q_L , la ecuación anterior se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\Xi = \left[1 + \frac{q_1 \lambda_s (1 - q_L^m \lambda_s^m)}{1 - q_L \lambda_s} \right]^B \quad (75)$$

Se puede obtener la ecuación de BET fácilmente a partir de la ecuación estadística del número promedio de moléculas en un sistema $\bar{N}_s$:

$$\bar{N}_s = kT \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_s} \right]_{B,T} = \lambda_s \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_s} \right]_{B,T} \quad (76)$$

diferenciando el $\ln \Xi$ en la ecuación (75) se obtiene la ecuación de BET:

$$\frac{\bar{N}_s}{B} = \frac{c_x \left(1 - (m+1)\kappa^m + m\kappa^{m+1} \right)}{\left(1 - \kappa + c\kappa - c\kappa^{m+1} \right) (1 - \kappa)} \quad (77)$$

donde $c \equiv q_1/q_L$; $\kappa = q_L \lambda_s = q_L \lambda_{gas} = q_L \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)_p$

esta ecuación se reduce a la isoterma de Langmuir cuando $m=1$

Termodinámicamente: $\bar{N}_s/B \rightarrow \infty$ cuando $p \rightarrow p_o$, presión de saturación. Esto significa que cuando se llega a la presión de saturación, el volumen líquido empieza a condensar sobre la superficie.

Este modelo, con sus pilas de altura variable y que no interactúan entre sí, es irreal para cualquier proceso de condensación.

La presión superficial ϕ (Ref.28) se puede determinar por medio de la gran función de partición:

$$\frac{\pi}{kT} = \ln \left(\frac{1 - \kappa + c\kappa}{1 - \kappa} \right) \quad (78)$$

Uno de los errores más evidentes de la ecuación de BET, que se muestra en el ecuación (78) es $\pi \rightarrow \infty$ como $\kappa = 1$. Pero termodinámicamente ϕ_1 que es proporcional a π debe ser finito cuando $\kappa \rightarrow 1$.

Cassel (Ref.37) atribuye el comportamiento irrealístico de la ecuación de BET a altas temperaturas al hecho de despreciar las interacciones laterales. Hill (Ref.38) tomó en cuenta estas interacciones usando la aproximación de Bragg-Williams y demostró que el efecto va en la dirección correcta.

Halsey (Ref.39) también consideró las interacciones y concluyó que la adsorción multimolecular sobre superficies uniformes debe llevarse a cabo en series escalonadas, isothermas que realmente son muy raras de observar.

Una gran cantidad de autores ha intentado hacer correcciones a la ecuación de BET, algunos sin resultados, otros logrando ligeras mejoras, unos prueban variaciones en el calor de adsorción de una capa a otra (Pickett Ref.40, Anderson Ref.41), o con el calor isostérico (Smith y Pierce, Ref.42), o suponiendo que $e_1 \neq e_2$ y $e_2 = e_3 = e_L$ (Steel, Ref.43), otros introduciendo el concepto de heterogeneidad de las superficies (McMillan Ref.44, Walker y Zettlemoyer Ref.45), o una combinación de la variación del calor de adsorción e interacciones laterales (Cook, Ref.46). También Hütting probó su modelo en el cual se permiten interacciones laterales, pero no verticales. Wheeler (Ref.47) Ono (Ref.48) y posteriormente Freeman y Halsey (Ref.49) emplearon una aproximación más general en la cual tratan a los sistemas de adsorción física como ejemplos de los fluidos en el campo de fuerza externo de la supereficie

de un adsorbente. Las teorías más recientes utilizan las funciones de distribución y se basan en las teorías de los líquidos uniformes de Kirkwood (Ref.50), Mayer (Ref.51) y Born y Green (Ref.52). Estas teorías del estado líquido del estado líquido son muy rigurosas, por lo cual los resultados numéricos solo pueden obtenerse a base de aproximaciones.

II.4. - Fenómenos Capilares.

II.4.1. Tensión Superficial.

En contraste con el comportamiento de los sólidos, los líquidos se pueden depositar en tubos capilares. Los sólidos se rompen en fragmentos que no tienen forma definida, los líquidos forman gotas. Dos piedras no se pueden comprimir para formar una sola, dos gotas de líquido sí. Estas observaciones y otras similares fueron registradas por Gessner como consecuencia de la tensión superficial. La superficie líquida tiene tendencia a contraerse y asumir el área más pequeña posible.

Laplace (Ref.53) probó que la tensión superficial no es una propiedad independiente. Su existencia es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas intermoleculares tienen un intervalo corto de acción y de que la densidad de la materia en el estado gaseoso es mucho más pequeña que en el líquido. Defay y Prigogine (Ref.54) consideran que en el caso particular de sistemas capilares el equilibrio mecánico está determinado no solo por aquellos factores tales como la presión hidrostática y la atracción gravitacional común a todos los sistemas, sino también por fuerzas asociadas con la tensión superficial.

Cuando dos fluidos, por ejemplo un líquido y un gas están en contacto uno con el otro, se encuentran separados por una delgada capa llamada interfase, fase interfacial o fase supereficial, cuyas propiedades son diferentes de aquellas correspondientes a cada una de las fases. Apenas se establece el contacto, hay una migración de componentes de ambas fases hacia la región interfacial hasta que se establece un estado de equilibrio. Cierta tipo de tensiones aparecen en esta región.

Se puede realizar un tratamiento macroscópico en base a un modelo mecánico simplificado que ha podido ser usado con éxito en muchos tratamientos de sistemas capilares, este es el modelo de Young. Este sistema se puede estudiar de la siguiente manera (Fig.4).

Young propone un modelo simplificado que corresponde al sistema real de la figura 4A, y que desde el punto de vista mecánico le es equivalente. Dicho modelo se ejemplifica en la figura 4B. Las fases A y B avanzan homogéneamente hasta tocarse en el punto C, que define una superficie divisora que se denomina superficie de tensión

Con el fin de que el modelo se parezca lo más posible al sistema real, Young introduce un tensor σ , aplicado en la superficie de tensión, tangencialmente a esta en todo punto, y que es una fuerza por unidad de longitud. σ es una fuerza correctiva debido a la existencia de una interfase por unidad de espesor l . σ no corresponde a la suma de tensiones en la zona interfacial del sistema real.

Las condiciones de equilibrio mecánico son:

- (1) Igualdad en el sistema real y en el modelo entre las fuerzas que actúan sobre los puntos A' y B'.

$$\int_0^d t dz = \sigma - (p' Z_\sigma) - p' (d - Z_\sigma) \quad (79)$$

- (2) Igualdad en los momentos relativos de A'

$$\int_0^d t Z dZ = (\sigma Z_\sigma) - \left[p' Z_\sigma \left(\frac{Z_\sigma}{2} \right) \right] - \left[p' (d - Z_\sigma) \left(\frac{d + Z_\sigma}{2} \right) \right] \quad (80)$$

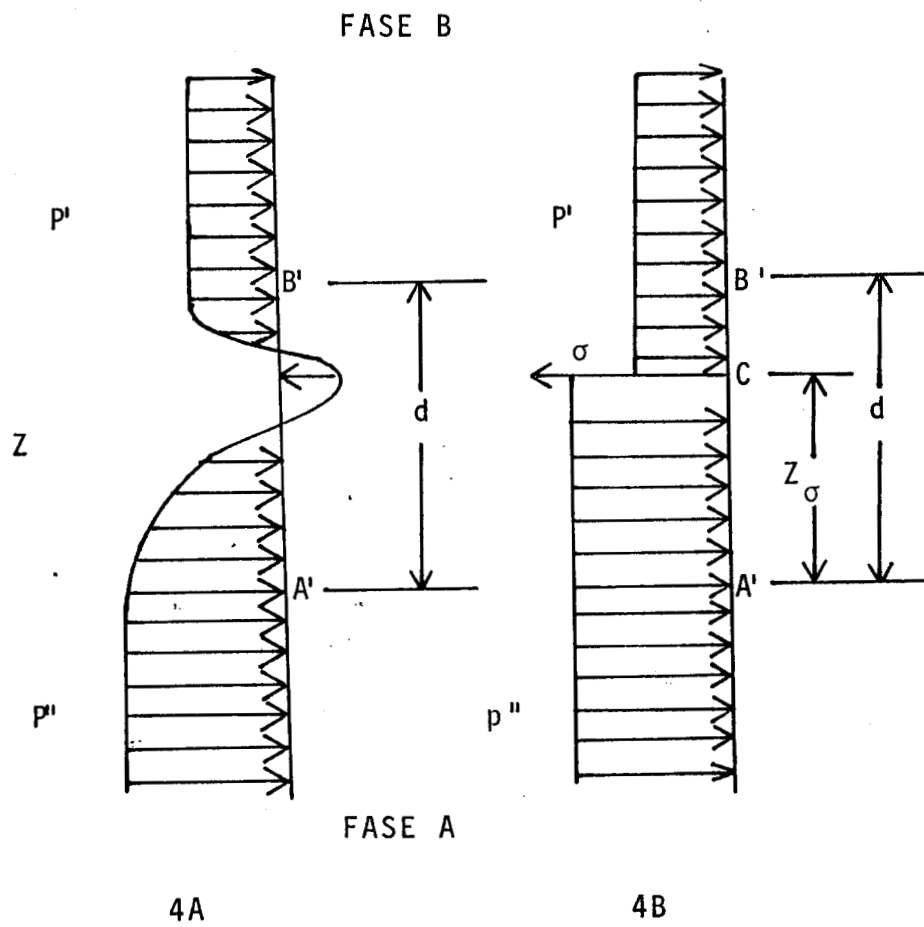


Fig.4 Modelo Mecánico de Young.

Ambas relaciones determinan a la vez el valor de σ y la posición de la superficie de tensión Z_σ a lo largo de la cual actúa σ .

El concepto de tensión superficial está ligado propiamente al concepto de un líquido en la interfase con su vapor. σ se relaciona con un coeficiente térmico de expansión superficial b' , que es el calor requerido para mantener constantes la temperatura, los volúmenes y la composición de las fases cuando se incrementa el área de la interfase en una unidad. La energía total de la extensión de la superficie es:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{T, V', V'', \xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T, P', P'', \xi} = \sigma + b' \quad (81)$$

donde ξ como subíndice denota composición constante.

Expresiones debidas a Kelvin y Einstein relacionan a b' con σ :

$$b'_{T, V} = b'_{T, P} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V', V'', A, \xi} = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P', P'', A, \xi} \quad (82)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma + b'_{T, N}}{\partial T} \right)_{V, A, \xi} = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{V, A, \xi} \cong 0 \quad (83)$$

σ también se puede definir como un cambio de potenciales termodinámicos:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V', V'', \xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P', P'', \xi} \quad (84)$$

$$\text{donde } F = E - TS \quad \text{y} \quad G = E - TS + p'V' + p''V'' \quad (85)$$

Experimentalmente, la tensión superficial se determina a partir de sus manifestaciones macroscópicas.

II.4.2. Condiciones de Equilibrio Mecánico en Sistemas Capilares.

Para que exista un equilibrio mecánico en un medio fluido, es decir, ausencia de flujo, todas las fuerzas presentes en el sistema deben anularse.

Cuando se hayan presentes ciertas tensiones asociadas a las interfases, su equivalente, la tensión superficial, debe aparecer en las ecuaciones de equilibrio mecánico.

Para que dos fases se encuentren en equilibrio mecánico las fuerzas que atraviezan la interfase deben de anularse. En un sistema en el cual una porción de superficie esférica separa a dos fases se desprecia el efecto de la gravedad.

La sección de una cápsula esférica como la que se muestra en la figura 5 está sujeta a una tensión superficial σ alrededor de la base de la cápsula y a presiones normales p' y p'' en cada punto de la superficie.

Ahora, se consideran las condiciones de equilibrio para todas las fuerzas resolviendo a lo largo de la dirección C_z (figura 6).

Considérese que δA sea un elemento de la superficie y $\delta A'$ su proyección sobre el plano α . La fuerza normal ejercida sobre δA es $(p'' - p')\delta A$, y la parte correspondiente de esta fuerza a lo largo de C_z es $(p'' - p')\cos \gamma \delta A = (p'' - p')\delta A'$. La suma de todas las fuerzas resultantes es:

$$(p'' - p')A' = (p'' - p')\pi r^2 = f^{\uparrow} \quad (86)$$

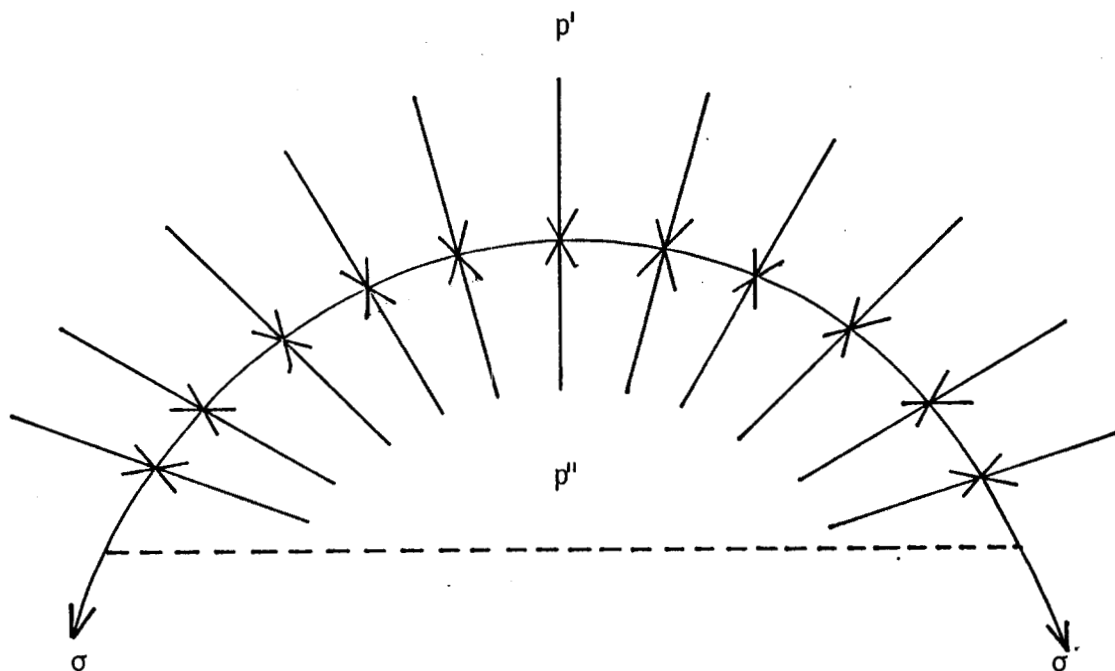


Fig.5 Equilibrio Mecánico en una Cápsula Esférica.

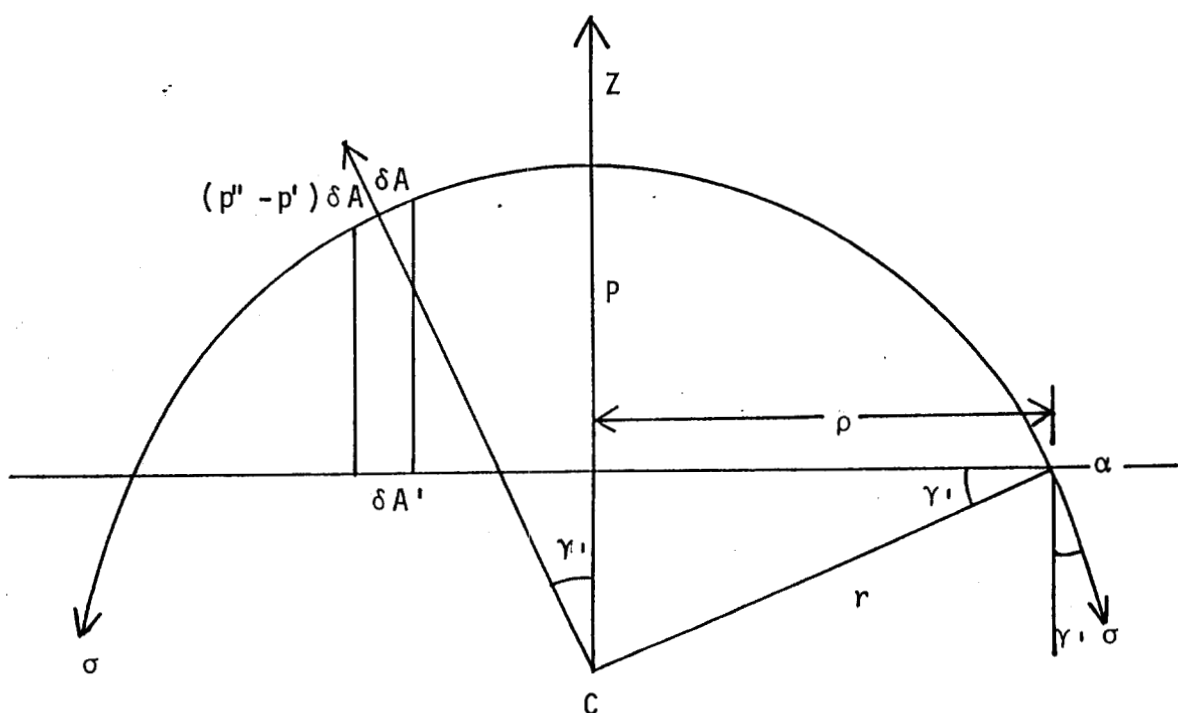


Fig.6 Equilibrio en una Cápsula Esférica.

donde A' es el área de la base circular y ρ su radio. De tal manera que estas son las fuerzas llamadas verticales ascendentes según la notación de Young (Ref.55).

Al mismo tiempo, la tensión superficial ejerce una fuerza $\sigma \delta l$ sobre cada elemento de longitud δl . Resolviendo esta fuerza para C_z se tiene que el resultado es $-\sigma \cos \gamma \delta l$ y la suma sobre todas las contribuciones es:

$$-\sigma \cos \gamma \int_0^{2\pi\rho} \delta l = -\sigma \frac{\rho}{r} 2\pi\rho = -\frac{2\sigma}{r} \pi\rho^2 = f_{\downarrow} \quad (87)$$

que son las llamadas fuerzas verticales descendentes debidas a la presencia de una fuerza vertical $-\sigma\rho/r$ por unidad de longitud, que se ejerce en el perímetro del casquete hemisférico $2\pi\rho$.

Ya que el sistema es simétrico alrededor de eje C_z , todas las fuerzas normales a este eje deben de cancelarse cumpliendo así con la condición de equilibrio mecánico, por lo tanto:

$$(p'' - p')\pi\rho^2 - \frac{2\sigma}{r} \pi\rho^2 = 0 \quad (88)$$

Esta ecuación equivale a que las fuerzas ascendentes y descendentes sean equivalentes.:

$$(p'' - p') = \frac{2\sigma}{r} \quad (89)$$

Una expresión más generalizada de esta ecuación es la que presenta Laplace en los siguientes términos (Ref.56):

$$(p'' - p') = \frac{2\sigma}{r_m} \quad (90)$$

donde r_m es el radio medio de curvatura que está en relación con los radios principales de curvatura r_1 y r_2 , de tal manera que:

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (91)$$

de tal manera que la ecuación de Laplace queda expresada como se muestra a continuación:

$$(p'' - p') = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Rightarrow p_L = p_v + \frac{2\sigma}{R_m} \quad (92)$$

Esta ecuación da la condición de equilibrio mecánico en cualquier punto de la superficie.

Partiendo de esto y considerando la termodinámica de los sistemas capilares se deduce la ecuación de Kelvin que se enuncia de la siguiente manera:

$$RT \ln \frac{p_o}{p_v} = \frac{2\sigma v_L}{R_m} \quad (93)$$

la cual permite conocer las desviaciones de los cambios de fase debidas a la capilaridad, además de que permite conocer el radio medio de curvatura.

$$R_m = \frac{2\sigma v_L}{RT \ln p_o/p_v} \quad (94)$$

104411

Hay 6 superficies de expresión analítica conocida que corresponden, al poseer un radio medio de curvatura constante, a la interfase entre dos fluidos homogéneos, estas superficies son: el plano, el cilindro, la esfera, la catenoide, la unduloide y la nodoide.

II.4.3. Consecuencias de la Ecuación de Laplace.

En ausencia de efectos gravitacionales la presiones p'' y p' son uniformes a lo largo de las fases respectivas, mientras que la σ tiene el mismo valor en todos los puntos de la superficie. Por lo tanto a partir de la ecuación (90) se deduce que el radio medio, r_m , debe ser constante en todos los puntos de la superficie. Las únicas superficies que se consideran en el tratamiento, en las cuales el efecto gravitacional puede despreciarse, son aquellas de curvatura media constante.

II.4.4 Equilibrio en la Línea de Contacto.

Cuando tres superficies sujetas a tensión superficial se ponen en contacto, lo hacen por lo general a lo largo de una línea de contacto que delimita a su vez a las tres superficies de tensión que separan a los fluidos de par en par. En la figura 7 se representa esquemáticamente la línea de tensión que es perpendicular al plano y pasa por el punto (p), que a su vez es la intersección de las tres superficies. Un elemento de la línea de longitud δl que atravieze el punto (p), está sujeta a las tres fuerzas. Para que se establezca el equilibrio mecánico estas tres fuerzas deben de estar equilibradas:

$$\begin{aligned}\sigma_{12} \text{sen} \alpha_{12} + \sigma_{23} \text{sen} \alpha_{23} + \sigma_{31} \text{sen} \alpha_{31} &= 0 \\ \sigma_{12} \text{cos} \alpha_{12} + \sigma_{23} \text{cos} \alpha_{23} + \sigma_{31} \text{cos} \alpha_{31} &= 0\end{aligned}\tag{95}$$

Esta condición se denomina Ley del Triángulo de Neumann.

Se puede remarcar que esta ecuación no es una condición suficiente y necesaria, ya que la línea de contacto puede, por ella misma, estar sujeta a tensión.

II.4.5. Sistemas Sólido-Líquido-Gas: Angulo de contacto.

Las superficies sólidas no tienen movilidad, de ahí que en un sistema S-G-L no se pueda establecer la condición del triángulo de Neuman. Sin embargo hay muchas consideraciones que conducen a atribuir una tensión superficial a los sólidos.

En la teoría clásica de equilibrio interfacial lo referente a las tensiones que se generan en el sólido y el balance de las fuerzas verticales en el punto "p" de la línea de tensión, es consistente y se ha comprobado numerosas veces de manera experimental.

La línea de contacto puede desplazarse para incrementar la interface sólido-gas a expensas de aquella sólido-líquido.

La condición de equilibrio mecánico para el punto "p" en un sistema tal como el representado en la figura 8, tomando únicamente las fuerzas horizontales es:

$$\sigma_{LG} \cos \theta = \sigma_{GS} - \sigma_{SL} \quad \text{Ecuación de Young} \quad (96)$$

donde θ es el ángulo de contacto definido por las direcciones de σ_{LG} y σ_{SL} y medido a través del líquido.

La ecuación de Young se aplica, cuando la superficie del sólido es rugosa, a cada elemento de la superficie, pero el ángulo observado entre la superficie líquido-gas y la superficie aparente del sólido variará con la posición de la línea de contacto.

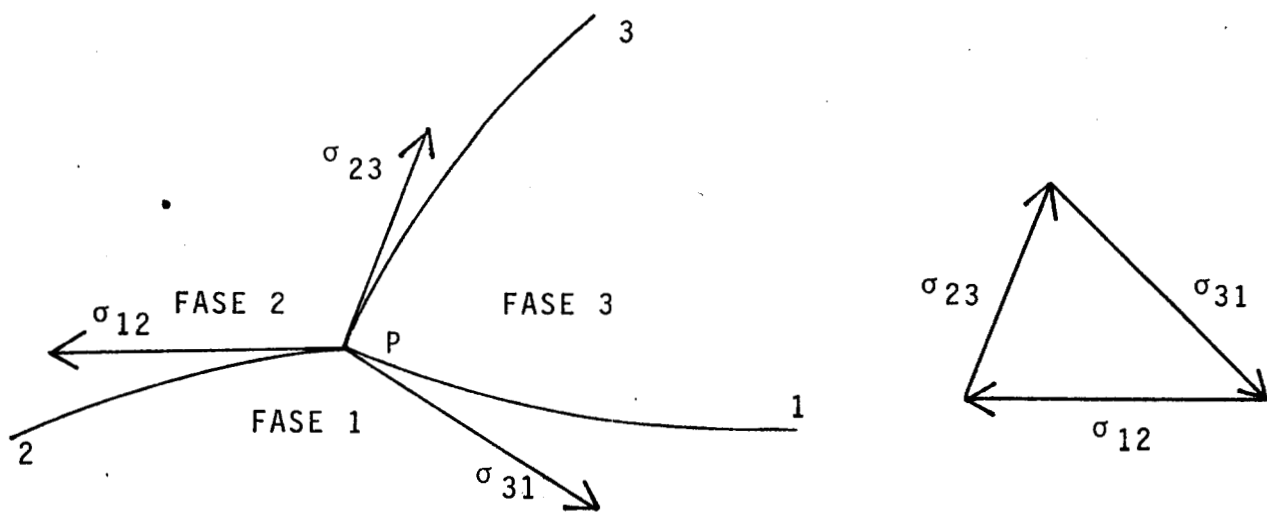


Fig.7 Triângulo de Neumann

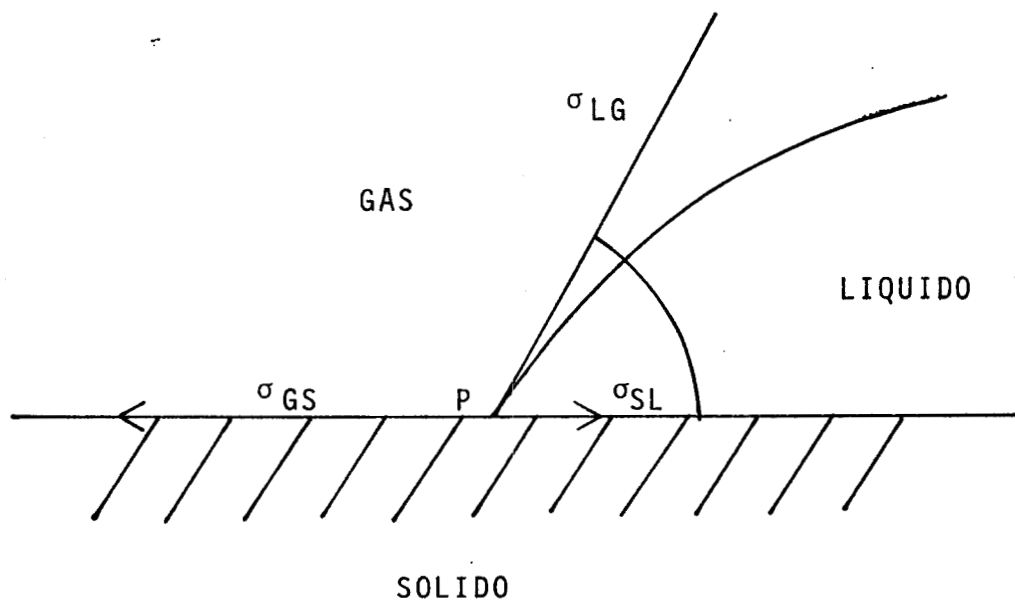


Fig.8 Angulo de Contacto

Esta ecuación también puede obtenerse de la manera en que lo hizo Gibbs al minimizar la siguiente cantidad:

$$\sigma_{SL} A_{SL} + \sigma_{LG} A_{LG} + \sigma_{SG} A_{SG} \quad (97)$$

que está en relación con la energía libre del sistema.

Wenzel sugirió una modificación a partir de la ecuación:

$$\sigma_{LG} \cos \theta = r (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) \quad (98)$$

donde θ es el ángulo de contacto aparente promedio y (r) es la relación del área aparente del sólido con la real.

Si bien σ_{SG} y σ_{SL} son muy difíciles o imposibles de medir, su diferencia, denominada tensión de adhesión (τ), es fácilmente determinable por medio de la medición del empuje sufrido por sólidos parcialmente sumergidos en líquidos, (Ref.57) de tal manera que se tiene:

$$\sigma_{LG} \cos \theta = \tau \quad (99)$$

En una superficie sólida ideal (lisa, indeformable, homogénea), existe un solo ángulo de contacto una vez establecida la identidad del sistema S-L-G. Pero experimentalmente se encuentra que en un líquido dado establece con un sólido real ángulos de contacto variables que se sitúan en un intervalo amplio.

Al medir el ángulo de contacto después de haber permitido el avance del líquido sobre el sólido, se obtienen ángulos de avance. Al determinar esta cantidad después de hacer retroceder el líquido se tienen ángulos de retroceso. A la diferencia entre ambos ángulos medidos se le llama

"Histéresis".

Para superficies heterogéneas el ángulo de contacto que corresponde al equilibrio verdadero, o configuración de energía libre mínima, está dado por la ecuación de Cassie (Ref.58).

Suponiendo que hay dos tipos de regiones capaces de establecer ángulos de contacto diferentes θ_1 y θ_2 , que tienen abundancias relativas Q_1 y Q_2 , se tiene:

$$\cos \theta = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2 \quad \text{donde} \quad Q_1 + Q_2 = 1 \quad (100)$$

donde Q_1 y Q_2 son las abundancias relativas.

Los ángulos de avance y retroceso están determinados por las vibraciones de la gota de líquido y las barreras de energía libre que separan las diversas configuraciones posibles. La constancia del ángulo de contacto en un sistema dado, se relaciona con la segunda ley de la capilaridad de Laplace.

En algunos casos no se puede determinar una posición de equilibrio para la línea de contacto. Esta situación se presenta cuando:

$$\sigma_{SG} > \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \quad (101)$$

y no hay valores de θ que satisfagan la ecuación de Young (ec.96), y el líquido cubre totalmente el área del sólido, entonces se dice que el líquido moja perfectamente al sólido. En el caso contrario sucede que:

$$\sigma_{SL} > \sigma_{SLSG} + \sigma_{LG} \quad (102)$$

lo que significa que la superficie sólido-líquido es desplazada completamente por la superficie sólido-gas, entonces se dice que el líquido no moja al sólido.

Para aplicaciones prácticas es recomendable considerar la relación:

$$k = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (103)$$

la cual es conocida como el coeficiente de mojado. Si $k \geq +1$, el sólido es completamente mojado por el líquido, por el contrario, si $k \leq -1$ el sólido no se moja.

Se puede considerar el trabajo en el cual la fuerza $\sigma_{LG} \cos \theta$ ejerce contra la fuerza opuesta $(\sigma_{sg} - \sigma_{gl})$ la cual se puede llamar tensión de mojado o tensión de adhesión que se define como:

$$\tau = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cos \theta \quad (104)$$

Esta ecuación se utiliza para calcular el trabajo reversible de emersión:

$$W_s = \sigma_{LG} + \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \quad (105)$$

conocida como la ecuación de Dupré que puede combinarse con la ecuación (96) para obtener la Ecuación de Young:

$$W_s = \sigma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (106)$$

CAPITULO III

III.1.- MODELOS DE RED POROSA.

Antes de iniciar cualquier tipo de proceso capilar es necesario desarrollar modelos convenientes que representen a las redes porosas reales en las que se supone ocurren dichos procesos (Ref.59). Hasta el momento solo se han desarrollado modelos estadísticos bastante generales, pero que han dado buenos resultados

El espacio poroso se puede imaginar como una red tridimensional constituida por una inmensa cantidad de cavidades y canales irregulares, cada uno poseyendo su propia forma geométrica bastante compleja

Doe y Haynes fueron los primeros en sugerir denominaciones para cada uno de los elementos de las redes porosas. A los espacios vacíos limitados por constricciones o por mínimos en la sección transversal del espacio vacío se le denominó "sitios" y a las constricciones que unen a un sitio con otro les llamaron "enlaces".

Para poder formar una red a partir de estos elementos es necesario considerar que los sitios son los centros de reunión o de partida de los enlaces. Con base en esto se supone que de cada sitio sale un número de terminado de enlaces, a esto se le llama Conectividad Media ($\bar{C}$) de la red. Aunque podría darse el caso de que haya sitios que no tengan enlaces, esto es, $\bar{C}=0$, pero no puede suceder que un enlace llegue a un solo sitio, en este caso, al enlace se le consideraría como un defecto del sitio. Esto quiere decir que

un enlace está delimitado por dos sitios, siempre y cuando éstos sean primeros vecinos por más lejos que ambos se encuentren.

Supóngase un sitio de conectividad C , el número máximo de sitios vecinos que dicho sitio puede tener es C y el número mínimo es de dos.

A partir de las consideraciones anteriores, Doe y Haynes sugirieron que hay dos modelos extremos posibles para describir la textura de los materiales porosos:

- El Modelo de Sitio "S" en el cual los huecos se identifican como sitios limitados por C enlaces, cuyo volumen puede ser despreciado.
- El Modelo de Enlaces "B", asocia dos volúmenes vacíos a los enlaces y considera que los sitios son solo el punto de reunión entre enlaces.

Pero en la práctica, trabajando con materiales porosos reales, sucede que ambas teorías son insuficientes para describir la morfología de estos materiales y se hace necesario enunciar un nuevo modelo que viene a ser una mezcla de los dos anteriores ya existentes. Este nuevo modelo establece que cuando el tamaño de los sitios (R_s) no difiere mucho del tamaño de los enlaces (R_B), ambos volúmenes son igualmente importantes y se adopta el Modelo de Sitios y Enlaces (S&B). 3

El utilizar cualquiera de los modelos antes propuestos requiere de considerar las distribuciones de tamaño tanto de sitios como de enlaces, ya que de esto depende el tipo de modelo a emplear y principalmente la trayectoria que seguirá un proceso capilar determinado.

Si el traslape entre las curvas de distribución de ambos elementos es cero, se utiliza el modelo de sitios "S", si el traslape es total se emplea el modelo de enlaces "B", pero si se presenta un traslape intermedio se aplica el modelo de sitios y enlaces "S&B". Este último es el más comúnmente empleado,

ya que los materiales porosos reales presentan, en general, el comportamiento correspondiente a un traslape de tipo intermedio.

Schechter y Gidley sugirieron que sería interesante puntualizar que las propiedades estadísticas de los materiales porosos pueden expresarse en base a los diferentes momento de las distribuciones de tamaño, esto es: el segundo momento se refiere al área superficial específica, el tercero a la porosidad, el cuarto a la permeabilidad.

III.2 Desarrollo del Modelo. Traslapes de las Funciones de Distribución de tamaños de Sitios y Enlaces.

Morioka y Kobayashi (Ref.60) fueron los primeros en estudiar a cuantitativamente el efecto cooperativo de la red porosa sobre la condensación capilar mediante métodos de Monte Carlo.

R, el tamaño de los elementos que forman la red porosa, se refiere en el caso de los sitios al radio de una esfera y para los enlaces equivale al radio de un cilindro. Se considera una doble distribución de tamaños, $F_s(R)$ y $F_B(R)$, que representan las distribuciones normalizadas, en número de elementos, de sitios y enlaces, respectivamente, de tal manera que la probabilidad de encontrar un elemento de tamaño menor que "R" es:

$$S(R) = \int_0^R F_s(R) dR; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (1)$$

Para el buen funcionamiento del modelo, es necesario enunciar el siguiente PRINCIPIO DE CONSTRUCCION:

"El tamaño de cualquier sitio es mayor, o al menos igual, al de cualquiera de sus enlaces".

Este principio causa dos Leyes de Autoconsistencia, la primera de las cuales establece que el número de enlaces debe ser mayor, o al menos igual, al número de sitios:

$$1^{\text{a}} \text{ Ley de Autoconsistencia} \quad B(R) \geq S(R) \quad \text{para toda } R \quad (2)$$

de tal manera que la probabilidad de encontrar un sitio de tamaño R_s con su respectivo enlace de tamaño R_B es:

$$F(R_s, R_B) = F_s(R) F_B(R) \phi(R_s, R_B) \quad (3)$$

donde $F(R_s, R_B)$ es la probabilidad asociada de que se cumplan ambos eventos conjuntos, y ϕ es el factor de correlación topológica que se expresa de la siguiente manera:

$$\phi(R_s, R_B) = \frac{\exp \left[- \int_{S(R_B)}^{S(R_s)} \frac{dS}{B-S} \right]}{B(R_s) - S(R_s)} = \frac{\exp \left[- \int_{B(R_B)}^{B(R_s)} \frac{dS}{B-S} \right]}{B(R_B) - S(R_B)} \quad (4)$$

De esta ecuación se deriva la 2^a Ley de Autoconsistencia que establece que el factor de correlación topológico debe ser igual a cero cuando el tamaño de los sitios sea menor o igual al tamaño de los enlaces. De esta manera se asegura que los enlaces se van a unir a los sitios que les correspondan en tamaño:

$$2^{\text{a}} \text{ Ley de autoconsistencia} \quad \phi(R_s, R_B) = 0 \quad \text{para } R_s \leq R_B. \quad (5)$$

Para aquellas redes en las cuales las distribuciones de tamaños de los elementos no se traslapan, la ϕ toma el valor de 1. Esto significa que la distribución de elementos se hace totalmente al azar.

Una vez establecida la doble función de distribución de tamaños de elementos es posible distribuirlos de una infinidad de maneras, siempre y cuando no se viole el Principio de Construcción. Por lo tanto ϕ puede adoptar una variedad de formas matemáticas (Ref.61) que deben de incluir un cierto grado de aleatoriedad.

Como ejemplos de estos modelos, se proponen dos procedimientos:

- 1- Introducir una función moduladora ξ que dé preferencia a ciertos tamaños de elementos durante la asignación. Una de las diversas formas que puede adoptar ξ es: es:

$$\xi(X) = 1 + A \cos (\pi X) \quad (6)$$

siendo $0 \leq A \leq 1$, y la nueva expresión de ϕ es:

$$\phi_{\xi} = \frac{\xi \exp - \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \xi \frac{dS}{B-S}}{B(R_S) - S(R_S)} \quad (7)$$

- 2- Prohibir que los sitios de tamaño R_S o menores posean enlaces de tamaño $R_S - \delta$ o mayores, donde δ es una constante positiva. Esto equivale a un retraso en la asignación de enlaces a los sitios y ϕ tomada siguiente forma:

$$\phi_{\delta} = \frac{\exp - \int_{B(R_s - \delta)}^{S(R_s)} \frac{dS(R)}{B(R - \delta) - S(R)}}{B(R_s - \delta) - S(R_s)} \quad (8)$$

El hecho de tener diversas formas matemáticas de ϕ conduce al problema de la verosimilitud de los diferentes modelos de red.

En base a estudios realizados por Mayagoitia y Cruz (Ref.61), el número de configuraciones posibles decrece al imponer restricciones topológicas a la red. La morfología más esperada es aquella que corresponde a la red más verosímil, que se obtiene precisamente cuando los valores de las diferentes correcciones que se han hecho a la ecuación de ϕ son $\xi=1$ y $\delta=0$, los cuales permiten el mayor grado de aleatoriedad. De esto se deduce que la ecuación de ϕ que mejor representa a la realidad es la original (ec.4); además de poseer la expresión más sencilla únicamente en función de las propiedades de la doble distribución.

Otro factor que influye grandemente y que hay que considerar cada vez que se hable de modelos de redes porosas, es la Conectividad Variable (Ref.62). Este concepto se refiere a que el número de enlaces que posee cada sitio puede variar de un elemento a otro. Entre algunas de las consecuencias que se desprenden de tener una conectividad variable se puede mencionar que afecta sensiblemente el desarrollo de los procesos capilares e impone una morfología particular a las fases depositadas en los medios porosos, la cual determina muchas de las propiedades del sistema.

Este hecho modifica la forma de la ecuación de ϕ de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{\exp - \int_{S(R_B)}^{S(R_s)} \frac{\frac{C(R)}{C} dS(R)}{B(R) - \int_0^R \frac{C(R)}{C} F_s(R) dR}}{B(R)_s - \int_0^R \frac{C(R)}{C} F_s(R) dR} \quad (9)$$

donde $C(R)$ es la conectividad media de elementos de tamaño R . Cuando $C(R) = \bar{C}$, ϕ regresa a su ecuación original.

La segregación de tamaños de elementos, que ya de por sí se da en las redes regulares, se ve favorecida con la conectividad variable. La figura 9 (Ref.62) ejemplifica la manera en que se pueden obtener sitios de conectividad variable a partir de sitios de conectividad media con el simple hecho de eliminar un elemento sólido de la red, que en materiales porosos equivale a un defecto de la estructura, y el mismo tiempo muestra la relación proporcional que hay entre la conectividad variable y R .

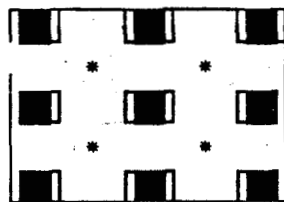


Fig. 9(a) $C=4(*)$

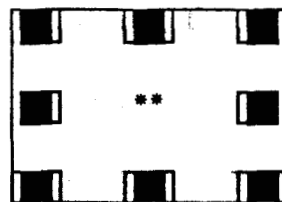


Fig. 9(b) $C=8(**)$

III.2. - CLASIFICACION DE ESTRUCTURAS POROSAS.

Recientemente (Ref.60) se ha propuesto una clasificación de las estructuras porosas basada en la posición relativa de las curvas de distribución de tamaños de los elementos. Se han considerado en esta clasificación cinco tipos (figura 10) que muestran algunas de las posibles situaciones de las distribuciones de tamaños:

Tipo I - Traslape cero, el sitio más pequeño (ss) es dos veces más grande que el enlace más grande (bb).

Tipo II.- Traslape cero, el sitio más pequeño (ss) es una vez más grande que el enlace más grande (bb).

Tipo III.- El traslape aún es cero, el sitio más grande (bs) es menos de dos veces más grande que el enlace más pequeño (sb).

Tipo IV.- El traslape es medio.

Tipo V.- El traslape es total.

Cabe hacer la aclaración de que todos los conceptos y tratamientos que aquí se muestran, son igualmente válidos para cualquier forma de la curva de distribución de tamaños.

Los materiales pertenecientes a los tipos II y IV son los más comúnmente encontrados en la naturaleza, pero al mismo tiempo son los más difíciles de estudiar; por otro lado, los tipos I, III y V, que corresponden a las situaciones extremas, son los más fáciles de estudiar que los anteriores, debido a las peculiaridades que presentan, pero a la vez son los más difíciles de encontrar.

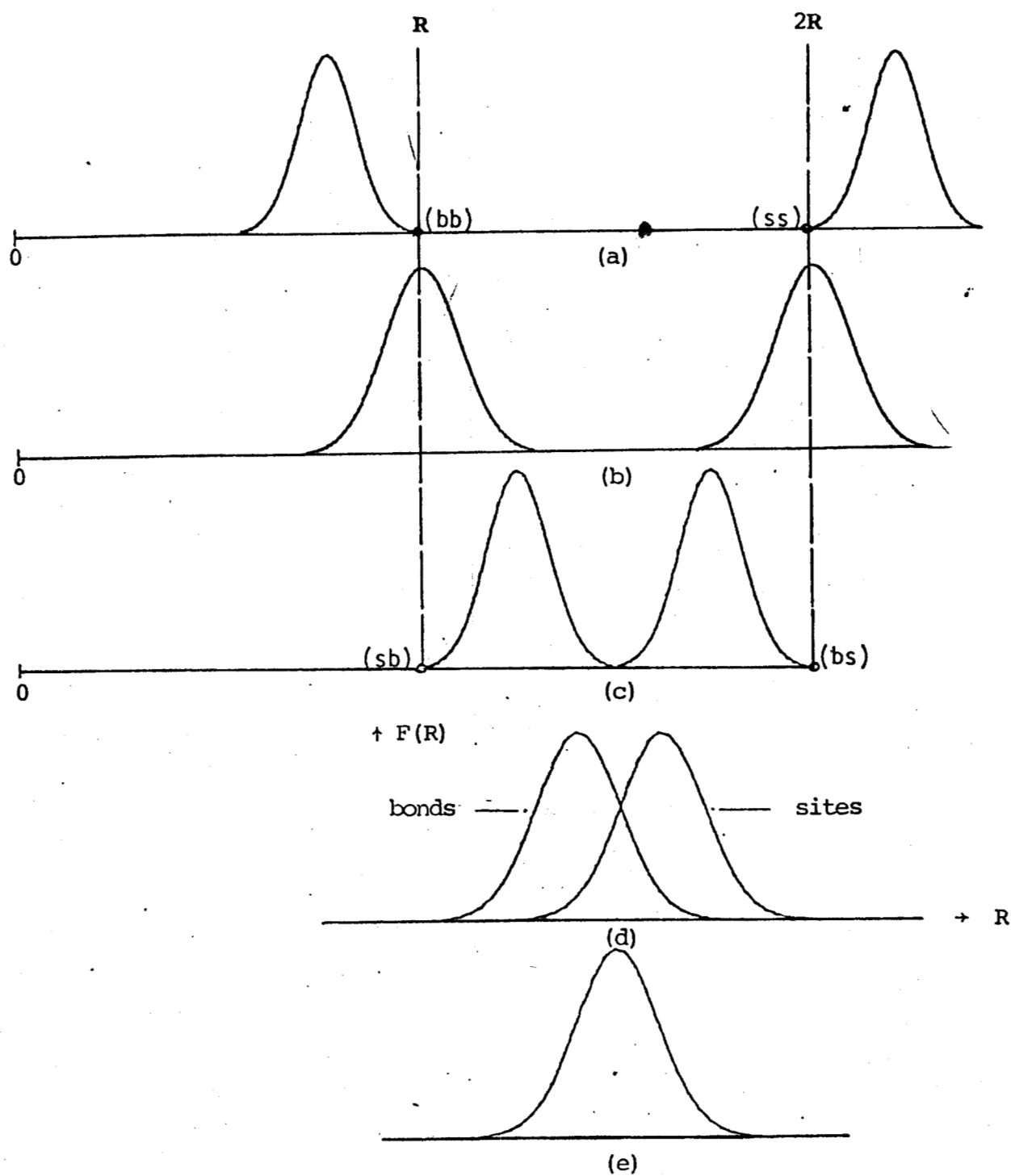


Fig. 10. Clasificación de las Estructuras Porosas

CAPITULO IV APLICACIONES DEL MODELO.

Una vez desarrollado el modelo de sitios y enlaces, con conectividad media y conectividad variable, diferentes formas de ϕ (factor de correlación topológica) y habiendo clasificado a los materiales porosos en cinco tipos principales; se hace un análisis del funcionamiento práctico de la teoría, es decir, sus aplicaciones. Estas son muy amplias y variadas y van desde la condensación y evaporación capilar hasta la catálisis heterogénea, pasando claro está, por la determinación de la textura, el proceso dinámico del secado y la quimisorción. En seguida se dará una breve explicación de cada uno de los procesos.

IV. I. - CONDENSACION CAPILAR. (CURVA LIMITE ASCENDENTE)

Una condición necesaria para que se lleve a cabo la condensación capilar es que los elementos tengan cierto radio crítico de curvatura (R_c), el cual se obtiene a una presión relativa, P_r , determinada, igual a P_v/P_{0v} , siendo P_v la presión de equilibrio en la fase vapor y P_0 la presión de saturación. El R_c marca el umbral de las transiciones líquido vapor y viceversa. La ecuación de Kelvin es la que permite calcular el R_c mediante la siguiente ecuación:

$$R_c = \frac{2\sigma v_1}{RT \ln(1/P_r)} \quad (1)$$

donde v_1 es el volumen molar del adsorbato.

Con base en lo anterior se puede decir que los sitios que tienen un radio crítico conforme a la forma de la esfera, están llenos de condensado si: $R \leq R_c$. Debido a la forma cilíndrica que se les asigna a los enlaces, su radio de curvatura es dos veces más grande que su tamaño, por lo tanto estarán llenos aquellos que cumplan con la condición de tener $R \leq R_c/2$.

Los enlaces se pueden llenar también mediante la condensación asistida, que consiste en que al menos uno de sus sitios delimitantes esté lleno de condensado, lo que le permite tener un comportamiento de cilindro abierto por un solo extremo. En este caso se llenan los cilindros que cumplan con la condición de que $R \leq R_c$.

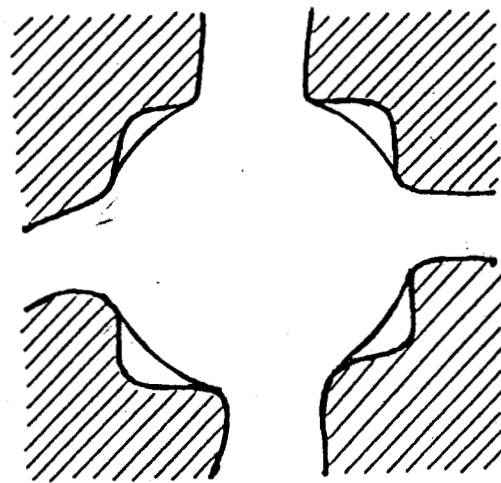
Los sitios sufren el fenómeno de retraso en la condensación si a pesar de tener $R \leq R_c$ algunos de sus enlaces no están llenos ya de condensado. Por lo tanto, para que un sitio se llene de condensado, es necesario que cumpla con los siguientes requisitos: $R \leq R_c$ y que tenga al menos $C-1$ enlaces llenos. Este fenómeno se representa en la figura 11, en la cual se intenta mostrar además que la condensación se realiza en base al menisco crítico esférico o cilíndrico y no a la forma real de los elementos de la red porosa.

Morioka y Kabayashi (Ref.60) fueron los primeros en estudiar cuantitativamente el efecto cooperativo de la red porosa sobre la condensación capilar, mediante métodos de Monte Carlo.

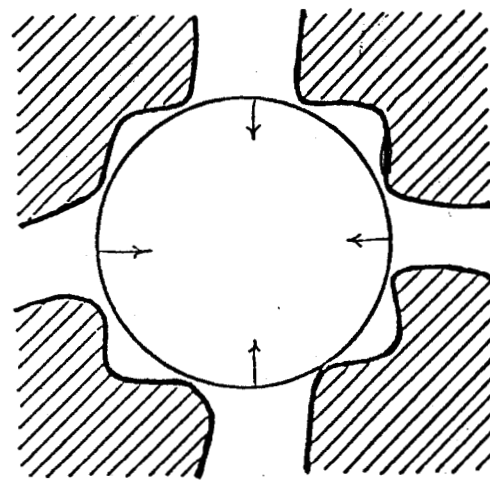
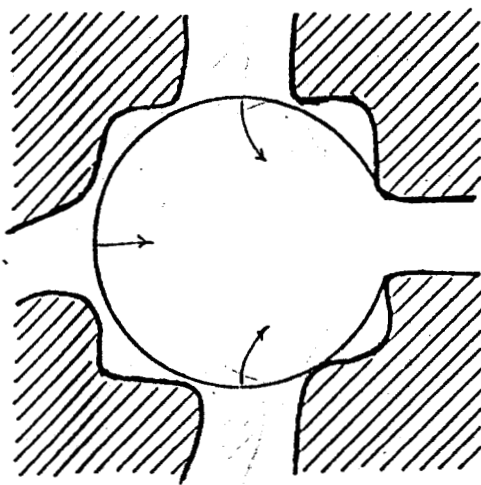
IV. I. 1-Ecuaciones Generales.

Se van a introducir algunas definiciones necesarias que relacionan el mecanismo de llenado con los factores topológicos de las redes.

$\theta_s(R)$ y $\theta_b(R)$ son los grados de llenado por condensación capilar de sitios y de enlaces de tamaño R o menor, respectivamente. Sobre una base de números de elementos, éstos se expresan de la siguiente manera:



(a)



(b)

Fig. 11 Proceso de Llenado

$$\theta_s = \int_0^{\infty} \theta_s(R) F_s(R) dR \quad y \quad \theta_B = \int_0^{\infty} \theta_B(R) F_B(R) dR \quad (2)$$

θ_v , que es el grado de llenado total del sistema poroso en una base de volumen, es la cantidad que se obtiene directamente de los experimentos. Para relacionarlo con las variables anteriores se considera que $V(R)$ es el volumen de un elemento de tamaño R y que en cualquier red, para cada sitio hay $C/2$ enlaces, de tal manera que:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR + \frac{C}{2} \int_0^{\infty} \theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR + \frac{C}{2} \int_0^{\infty} V_B(R) F_B(R) dR} \quad (3)$$

IV.1.2- Tratamiento de Sitios.

Todos los sitios de tamaño $R > R_c$ están vacíos, por lo tanto:

$$\theta_s(R > R_c) = 0 \quad (4)$$

La probabilidad de que un enlace que esté unido a un sitio de tamaño R_s esté lleno de condensado es:

$$I = \int_0^{R_s} \theta_B(R_B) F_B(R_B) \phi(R_s, R_B) dR_B \quad (5)$$

La probabilidad de tener un sitio con todos sus C enlaces llenos es I^C , mientras que la correspondiente a $C-1$ enlaces llenos es $CI^{C-1} (1-I)$.

El grado de llenado de los sitios es:

$$\theta_s(R) \begin{cases} I^c + CI^{c-1}(1-I) & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (6)$$

A partir de las ecuaciones (2) y (6), el grado total de llenado es:

$$\theta_s = \int_0^{R_c} \left(I^c + CI^{c-1}(1-I) \right) F_s(R_s) dR_s \quad (7)$$

IV.1.3- Tratamiento de Enlaces.

Los enlaces de tamaño igual o más chico que $R_c/2$ se llenan por ellos mismos, mientras que aquellos más grandes que R_c están vacíos, de tal manera que:

$$\theta_B(R \leq R_c/2) = 1; \quad \theta_B(R > R_c) = 0; \quad \theta_B(R_c/2 < R < R_c) = \text{llenado asistido} \quad (8)$$

Si se considera un sitio unido a un enlace de tamaño R_B , la probabilidad de que los otros $C-1$ enlaces del sitio estén llenos es I^{c-1} . La probabilidad de que este sitio se llene es:

$$J = \int_{R_B}^{R_c} I^{c-1} \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \quad (9)$$

La probabilidad de que al menos uno de los sitios que delimitan al enlace esté lleno es: $1 - (1-J)^2$, entonces, el grado de llenado de los enlaces de acuerdo a la familia de tamaños a la cual pertenecen es:

$$\theta(R) \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c/2 \\ 1 - (1-J)^2 & \text{para } R_c/2 \leq R < R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (10)$$

El grado total de llenado de los enlaces a partir de las ecuaciones (2) y (10) es:

$$\theta_B = B(R_c/2) + \int_{R_c/2}^{R_c} \left(1 - (1-J)^2 \right) F_B(R_B) dR_B \quad (11)$$

IV.2. -EVAPORACION CAPILAR. (CURVA LIMITE DESCENDENTE)

El líquido retenido en un sitio o en un enlace puede evaporarse solamente si el menisco líquido-vapor que viene de la entidad vecina está listo para invadir a dichos elementos.

IV.2.1-Tatamiento de Sitios.

Si se considera un sitio de tamaño R_s , para que el menisco alcance a este sitio, el vecino de primer orden debe de estar vacío y el enlace que une a estos dos sitios debe de estar disponible para ser evacuado, por lo tanto $B(R > R_c)$, esto significa que el radio del enlace debe de ser mayor que el de su radio crítico. La probabilidad de que suceda la invasión a este sitio es:

$$K = \int_{R_c}^{R_s} \left(1 - \int_{R_B}^{\infty} \theta(R_s) \phi(R_s, R_B) F_s(R_s) dR_s \right) \phi(R_B, R_s) F_B(R_B) dR_B \quad (12)$$

De tal manera que la probabilidad de que un sitio de tamaño $R_s \geq R_c$ aún se encuentre lleno es igual a aquella de prevenir la entrada de un menisco líquido-vapor a partir de cualquiera de sus C enlaces, mientras que si $R_s < R_c$ el elemento es claramente inaccesible al vapor:

$$\theta_s(R) \begin{cases} (1-K)^C & \text{para } R \geq R_c \text{ (accesible a ser vaciado)} \\ 1 & \text{para } R < R_c \text{ (lleno de condensado)} \end{cases} \quad (13)$$

El grado total de llenado de los sitios a lo largo de la curva límite descendente es:

$$\theta_s = S(R_c) + \int_0^\infty (1-K)^C F_s(R_s) dR_s \quad (14)$$

IV.2.2-Tratamiento de Enlaces.

Para cualquiera de los sitios delimitantes de un enlace dado, el tamaño R_B es el responsable de la invasión, tal sitio debe estar previamente invadido a partir de sus $C-1$ enlaces restantes. La probabilidad de que suceda este fenómeno es:

$$L = \int_{R_B}^\infty \left[1 - \int_0^{R_S} \theta_B(R_B) \phi(R_B, R_S) F_B(R_B) dR_B \right]^{C-1} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S \quad (15)$$

Un enlace de tamaño $R_B \geq R_c$ permanece lleno si ninguno de sus dos sitios delimitantes permite la invasión, mientras que si $R_B < R_c$ la evaporación del condensado es imposible, aún si los enlaces están rodeados de meniscos:

$$\theta_B(R) \begin{cases} (1-L)^2 & \text{para } R \geq R_c \\ 1 & \text{para } R < R_c \end{cases} \quad (16)$$

La probabilidad total de que un enlace esté lleno de condensado es:

$$\theta_B = B(R_c) + \int_{R_c}^{\infty} (1-L)^2 F_B(R_B) dR_B \quad (17)$$

IV.3. - DETERMINACION DE LA TEXTURA

Otra de las aplicaciones bien importantes del modelo de doble distribución es la determinación de la textura de los materiales porosos, es decir, por medio del análisis de las isothermas de adsorción y desorción establecer a que tipo de material pertenecen las estructuras en estudio de acuerdo a la clasificación antes dada. Esta determinación ayuda a saber que camino seguirá un determinado proceso capilar.

Este estudio se delinea en los siguientes términos. A partir de datos experimentales que proporcionan el grado de llenado con líquido de un espacio vacío en volumen, θ_v , en términos de P_r , por medio de la ecuación (3) se obtiene la forma $\theta_v(R_c)$ para la curva límite ascendente de condensación capilar (CLA)) y la curva límite descendente de evaporación capilar (CLD).

Para la red completa, θ_v (ec.3) se relaciona con $\theta_s(R)$ y $\theta_B(R)$. En la ecuación (3), se toma en cuenta, además, $V(R)$, el volumen de un elemento de tamaño (R).

El problema de la determinación de la textura por métodos de adsorción consiste en la estimación de F_S y F_B como función de R por medio de (3), ya que θ_v es una cantidad medible.

Debido a lo intrincado de la solución general, se presentarán los casos particulares más simples que corresponden a tres tipos extremos de estructuras porosas.

IV.3.1. ESTRUCTURAS TIPO I

Corresponde éste a un caso de traslape cero, donde las distribuciones de tamaño están muy alejadas, de tal manera que el sitio más pequeño es más de dos veces más grande que el más grande de los enlaces (el producto de la deshidratación térmica de la Gibbsita a 205°C es un ejemplo raro de materiales del Tipo I). El ciclo de histéresis es bastante amplio, la CLA inicia su ascenso solo a presiones relativas cercanas a la unidad, mientras que la CLD presenta una meseta de gran extensión antes de caer rápidamente a un proceso de percolación definida. Debido a que el traslape es cero, sus elementos están distribuidos totalmente al azar.

Análisis de CLA. - Debido a la gran diferencia de tamaños que hay entre $V_S(R)$ y $V_B(R)$, éste último se puede despreciar, entonces la ecuación (3) se reduce a:

$$\theta_v = \frac{\int_0^{\infty} \theta_s(R) V_s(R) F_s(R) dR}{\int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR} \quad (18)$$

El denominador es el volumen medio de sitios V_s :

$$V_s = \int_0^{\infty} V_s(R) F_s(R) dR = \frac{V_T}{N_T} \quad (19)$$

donde N_T y V_T son el número total y el volumen total de sitios.

Considerando sitios arreglados progresivamente de acuerdo a su tamaño, la contribución de cada familia de tamaños a el volumen total es:

$$\int_0^{N_T} dN_T = N_T = \int_0^{V_T} \frac{dV_T}{V_s(R)} \quad (20)$$

A partir de las ecuaciones (19) y (20) se llega a:

$$V_s = \frac{1}{\int_0^{V_T} \frac{dV_T}{V_s(R)}} \quad (21)$$

Debido a que los enlaces se llenan antes que los sitios, se puede decir que:

$$\theta_s(R) = \begin{cases} 1 & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (22)$$

$$\frac{d\theta_v}{dR_c} = \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dR_c} \quad (23)$$

A partir de las ecuaciones (21) y (23) se obtiene:

$$V_s = \frac{1}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V_s(R)}} \quad (24)$$

La ecuación (19) se simplifica debido a la ecuación (22) y diferenciando se obtiene:

$$d\theta_v = \frac{1}{V_s} V_s(R) F_s(R) dR \quad (25)$$

Como $F_s(R)dR$ es $dS(R)$, finalmente se encuentra:

$$S(R_c) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_c)} \frac{d\theta_v}{V_s(R)}}{\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V_s(R)}} \quad (26)$$

Esta expresión permite encontrar la distribución de tamaño de sitios a partir de la CLA.

Análisis de la CLD.- A lo largo de la CLD los sitios se vacían uniformemente, entonces:

$$\theta_s(R) = \theta_s \quad (27)$$

de tal manera que la ecuación (18) se reduce a:

$$\theta_v = \theta_s \quad (28)$$

Una aproximación a la percolación clásica aplicada a estructuras totalmente al azar, combinadas con la expresión (28) da:

$$B(R_c) = \frac{\theta_v^{1/c} - \theta_v^{(c-1)/c}}{1 - \theta_v^{(c-1)/c}} \quad (29)$$

La ecuación (29) representa la distribución de tamaño de enlaces.

IV.3.2. ESTRUCTURAS TIPO III

Corresponden a los sólidos porosos muy regulares. A pesar de que el tralape aún es cero, las distribuciones de tamaño están lo suficientemente cerca como para que el tamaño del sitio más grande sea menos de 2 veces más grande que el enlace más pequeño, un ejemplo de este tipo de materiales son las muestras de carbón globular monodisperso regular preparados por Everett y Rojas (Ref.22). El ciclo de histéresis es angosto y tanto la CLA como la CLD muestran una pendiente bastante pronunciada, debido al fenómeno de cooperación durante la condensación y la evaporación. La CLD presenta de nuevo una parte horizontal inicial que corresponde al bloqueo de poros durante la evaporación en estructuras totalmente al azar.

Análisis del CLA.- El llenado de los sitios es uniforme a lo largo de CLA y el tamaño de estos no juega un papel muy importante en este proceso. Así se puede decir que $\theta_s(R) = \theta_s$ y la ecuación (3) viene a ser:

$$\theta_v = \frac{\theta_s V_s + C/2 \int_0^{\infty} \theta_B(R) V_B(R) F_B(R) dR}{V_s + C/2 V_B} \quad (30)$$

Debido a que F_s se elimina de la ecuación anterior es imposible determinar la distribución de tamaño de sitios a partir de la CLA para materiales del Tipo III.

De nuevo se considera que el volumen de los enlaces es despreciable, por lo tanto:

$$\theta_v = \theta_s \quad (31)$$

Usando las ecuaciones particulares para la condensación de este tipo de materiales se puede representar a $B(R_{c/2})$ en términos de θ_v y de esta manera obtener la distribución de tamaño de enlaces a partir de CLA.

$$\theta_s = \theta_B^C + C \theta_B^{C-1} (1 - \theta_B) \quad (32)$$

$$\theta_B = B(R_c/2) + \left(1 - B(R_c/2) \right) \left(1 - (1 - \theta_B^{C-1})^2 \right) \quad (33)$$

Análisis de la CLD.-El desarrollo a seguir es el mismo que para el tipo I de tal manera que se obtiene de nuevo la distribución de tamaño de enlaces.

IV.3.3. ESTRUCTURAS TIPO V

Como en este tipo de materiales el traslape es total, se produce una segregación máxima de tamaños de la misma manera que ϕ alcanza su valor máximo y la estructura se secciona en conjuntos de dominios homotáticos. Esto se

traduce en que la condensación en los enlaces involucra el llenado automático de los sitios. La evaporación es totalmente libre de fenómenos de bloqueo. Un ejemplo de estos sólidos es el aerogel de sílice, reportado por Ries (Ref.23). El ciclo de histéresis es extremadamente angosto. En este tipo de materiales $F_S(R) = F_B(R) = F(R)$ y $\theta_S(R) = \theta_B(R) = \theta(R)$ tanto para condensación como para evaporación. Estas propiedades combinadas con el tratamiento que va de las ecuaciones (19) a la (26) conducen a los siguientes resultados para las CLA y CLD, respectivamente:

$$S(R_{C/2})=B(R_{C/2}) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_{C/2})} \frac{d\theta_v}{V(R)} ; \quad S(R_C)=B(R_C) = \frac{\int_0^{\theta_v(R_C)} \frac{d\theta_v}{V(R)} \quad (34)$$

$$\int_0^1 \frac{d\theta_v}{V(R)}$$

donde $V(R)$ es el volumen de un multiplex (un sitio y sus C medios enlaces) de tamaño R . Ambas curvas permiten encontrar una distribución de tamaño única.

Con base en toda la teoría desarrollada se puede decir que dependiendo del tipo de material poroso que se vaya a analizar es la curva que se debe utilizar. Para visualizar más satisfactoriamente la morfología de las redes porosas es necesario determinar una doble distribución de tamaños de elementos.

Para los materiales del Tipo I deben de considerarse los meniscos hemisféricos para ambas curvas (CLD y CLA). Para el Tipo III ambas curvas proporcionan la distribución de tamaños de enlaces y debe haber concordancia en los resultados. La distribución de tamaños de sitios no se puede obtener de estas curvas, por lo que se recomienda se usen otros métodos alternativos como el barrido de la región de histéresis, por ejemplo. En el Tipo V, se determina solo una clase de tamaños equivalente a ambos elementos.

Esto significa que no se puede decir de manera general cual curva proporcionan los mejores resultados.

Así, se recomienda que antes de analizar cualquier material poroso, primero se decida a qué tipo corresponde para poder aplicar las ecuaciones adecuadas.

La interpretación de los datos de adsorción para obtener las curvas de distribución de tamaño de elementos ha sido muy crítica hasta la fecha. Lo anterior es una contribución para aclarar varios puntos básicos. De todas maneras, los resultados teóricos deben de verificarse con resultados experimentales.

IV. 4 PROCESO DE SECADO

En base a la descripción detallada de la red porosa y al mecanismo de evaporación capilar, se desarrolla un modelo de secado. La morfología de la fase líquida, impuesta en parte por el tipo de red porosa, condiciona fuertemente las modalidades del proceso.

Las interacciones del fluido evacuado con la matriz sólida o semisólida pueden ser tan importantes que la naturaleza de ésta cambie apreciablemente a lo largo del proceso. Sin embargo, por simplicidad se ignorará este problema.

Los meniscos agua-aire saturado de vapor, sujetos a las leyes de capilaridad, permanecen estables o se desplazan dentro de cada uno de los elementos que forman la red porosa, cediendo a la invasión del aire. Debido a esto es necesario realizar un análisis del comportamiento de los fluidos a nivel de estas unidades discretas, a tal grado que se puede afirmar que ningún tratamiento que tome al medio como un continuo puede ser ni siquiera cualitativamente satisfactorio.

Si se supone que el líquido moja totalmente al sólido (ángulo de contacto cero), se ahorran muchas complejidades en el tratamiento de la interacción de meniscos durante la evaporación capilar. Cuando el potencial adsorbtivo se puede despreciar debido a un tamaño más bien grande del elemento, los meniscos líquido-aire saturado de vapor, al penetrar un enlace, son totalmente hemisféricos. Bajo estas condiciones el radio crítico de evaporación, R_c , es calculable en función de la temperatura y la presión parcial del vapor por medio de la ecuación de Kelvin, de tal manera que los enlaces $R > R_c$ son los elegidos para ser permeados por el aire. El espesor de la capa adsorbida en elementos que ya han sido penetrados por aire, también se puede estimar en función de la temperatura, T , la presión parcial del vapor, P_v , y el radio del elemento, R .

La evaporación involucra necesariamente el desplazamiento irreversible de meniscos que conlleva variaciones intermitentes de la presión local de las fases líquida y aire. La morfología del líquido tiene una influencia muy grande sobre el proceso del secado.

El secado se puede definir como una evaporación incontrolada en presencia de un gas diluyente. El exterior posee condiciones distintas a las que se presentan en los equilibrios locales dentro de la red. Los procesos de transferencia de calor y materia que se presentan en el secado son muy similares a los que ocurren durante el establecimiento del equilibrio en el proceso de evaporación.

Por el momento solo se planteará el modelo de secado en una dimensión. Se maneja el concepto de que el gas invade paulatinamente la red y se abre camino a través de los enlaces cuyo tamaño lo permite, $R \geq R_c$. Una parte de la evaporación ocurre en la sección más interna del material, cuya coordenada es X , y el vapor se difunde hacia el exterior, dado el tamaño de los poros, por un mecanismo de Knudsen. La ecuación de difusión es:

$$-\frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial \rho_v}{\partial X} \right) = R \quad (35)$$

donde ρ_v es la densidad molar del vapor, $P_v/R_g T$. R es la velocidad molar de producción de vapor por unidad de volumen a la profundidad X , el cambio local en el tiempo de ρ_v se ha despreciado y D es el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{\epsilon}{\zeta} \int_0^\infty \left[1 - \theta_B(R) \right] D_K F_B(R) dR \quad (36)$$

ϵ es la porosidad del material, ζ la tortuosidad de la fase vapor que es considerable al inicio del proceso y decrece hasta un valor cercano a $\sqrt{2}$ cuando θ es pequeño, es de vital importancia para materiales cuyo traslape es cero y no influye mucho cuando se trata de materiales con traslape total, D_K es el coeficiente de difusión para un enlace de tamaño R .

La ecuación de energía se puede expresar despreciando la derivada parcial de la temperatura con el tiempo:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left\{ k \frac{\partial T}{\partial X} \right\} = R\lambda \quad (37)$$

donde k es la conductividad térmica del material en función de la profundidad:

$$k = (1 - \epsilon) k_s + \epsilon \theta k_l \quad (38)$$

k_s y k_l son las conductividades térmicas de los medios sólido y líquido y λ el

calor latente molar de evaporación.

Tanto para el condensado capilar como para la capa adsorbida en condiciones de equilibrio con una presión parcial de vapor P_v y a una temperatura T , se tiene dentro del líquido:

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial X} \right)_{\psi} = - \frac{\lambda}{T v_1} \frac{\partial T}{\partial X} + \frac{v_v}{v_1} \frac{\partial P_v}{\partial X} \quad (39)$$

ψ es el potencial adsorptivo. Como en el interior de la red la temperatura es más baja y la presión parcial del vapor más elevada, el líquido experimenta un empuje hacia el exterior del material poroso. v es el volumen molar. El flujo del líquido se expresa de la siguiente manera:

$$- \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{K}{v_1 \mu_1} \frac{\partial P_1}{\partial X} \right] = R \quad (40)$$

donde μ_1 es la viscosidad del líquido y K la permeabilidad:

$$K = \frac{\pi c}{\xi} \int_0^{\infty} \left\{ \theta_B(R) R^4/8 \right\} + \left\{ 1 - \theta_B(R) f(t, R) \right\} F_B(R) dR \quad (41)$$

donde ξ es la tortuosidad del líquido, la cual decrece con el secado y el más importante para materiales que pertenecen a los tipos de traslape cero, y f se obtiene analizando el perfil de velocidad dentro de la capa adsorbida. El primer término de la ecuación (41) se refiere al condensado capilar y el segundo a la multicapa.

Si se integra R sobre X y se considera el comportamiento de la capa límite se puede obtener finalmente la velocidad de secado. Este proceso de secado involucra dos procesos capilares acoplados: la evaporación y el drenaje. El primero se realiza en los enlaces más pequeños localizados cerca del exterior de la red, a temperaturas altas y presiones de vapor bajas, y el segundo se lleva a cabo en el interior de la red por desplazamiento irreversible de meniscos a bajas temperaturas y presiones de vapor altas. Lo que sucede cerca del exterior se expresa de la siguiente manera:

$$R > - \frac{\epsilon}{v_l} \frac{\partial \theta_v}{\partial \tau} \quad (42)$$

donde τ es el tiempo, y predomina la evaporación. En el interior del material sucede lo contrario, y por lo tanto predomina el drenaje.

Se pueden establecer tres comportamientos característicos de acuerdo al tipo de estructura porosa del material:

- 1.- Traslape nulo (tipos I, II y III). El fenómeno de bloqueo ocurre rápidamente lo que provoca que el proceso de secado sea lento, pues se desconecta la parte líquida de la zona caliente.
- 2.- Traslape intermedio (tipo IV). El drenaje tiene caminos preferenciales formado básicamente por elementos grandes, mientras que los clusters de elementos pequeños oponen resistencia a la penetración del gas, permitiendo preferencialmente una evaporación rápida.
- 3.- Traslape total (tipo V). El gas actúa uniformemente desde la superficie provocando la formación de un gran cluster en el interior del material difícil de eliminar. Debido a la existencia de gradientes de tamaños de elementos a lo largo de cada subestructura, podría ocurrir lo siguiente: los elementos grandes son penetrados sin dificultad formándose una zona interna fría de drenaje y una zona externa caliente de evaporación, que corresponde a los elementos más pequeños. En este tipo de estructuras

porosas, el proceso de secado es eficiente.

Se observa que el equilibrio metaestable en los tres tipos de estructuras comparadas requiere de lapsos diferentes, que van desde horas para el traslape cero, minutos para el intermedio y segundos para el total.

IV.5. Aplicación a la Catálisis.

Los factores físicos de los que depende la efectividad de los medios catalíticos solo pueden evaluarse en base a modelos convenientes de la estructura porosa.

En esta parte se bosqueja la difusión de un gas (adsorbible o no) en el interior de una red porosa. Se dan cuatro comportamientos característicos del proceso de difusión que equivalen a cuatro tipos de estructuras porosas que están estrechamente relacionadas con los cinco tipos anteriores ya descritos.

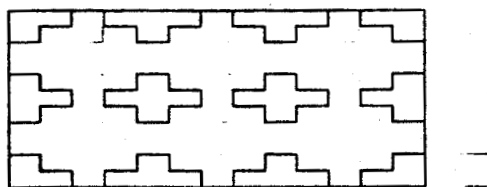
En la figura (12) se representan esquemáticamente las características físicas de los cuatro tipos de materiales establecidos.

Los tipos A y B representan al traslape nulo entre las distribuciones de los tamaños de sitios y enlaces. Debido a que el traslape es nulo, la disposición de los tamaños de los elementos a lo largo de la red es totalmente aleatoria. La diferencia que se presenta entre ambas estructuras es que en el tipo A los enlaces son considerados como capilares estrechos, mientras que en el tipo B, estos elementos han degenerado en forma de ventanas. El tipo C equivale a una situación de traslape de distribución de tamaños de elementos considerable. La red se estructura en base a las correlaciones topológicas entre los tamaños de los elementos vecinos, de tal manera que no se viole el Principio de Construcción, esto es, que los elementos se unan de tal manera que el tamaño de un enlace sea menor o más igual al de cualquiera de los dos sitios que lo delimitan. Esto propicia que se formen regiones de

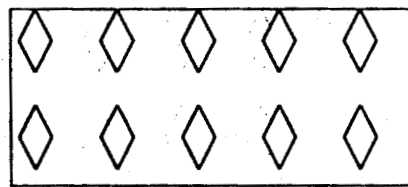
elementos grandes, alternados con agrupaciones de elementos chicos. El tipo D, representa la situación límite de máximo traslape, es decir, traslape total. En este tipo de redes las correlaciones topológicas de tamaños, han llegado a su valor máximo posible, situación que conduce a la división de la red en dominios "homotáticos", es decir, conjuntos de elementos de igual tamaño bien diferenciados de los otros conjuntos. Los sitios son de igual tamaño que los enlaces, por lo cual se puede considerar que los primeros son solo en centro de reunión de los segundos.

Los cuatro comportamientos antes mencionados son:

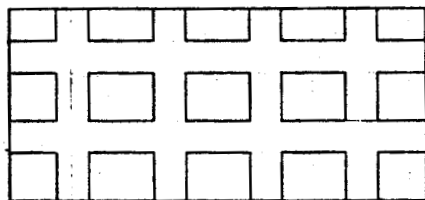
- a). Para el tipo A el tiempo de residencia de una partícula dentro de cada sitio y cada enlace es importante, (entre más tiempo permanezca la molécula en un elemento determinado, más lento es el proceso de difusión):



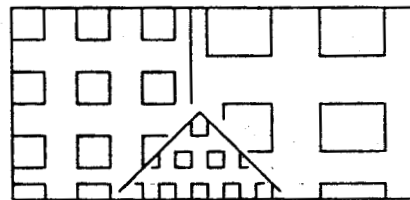
TIPO A



TIPO B



TIPO C



TIPO D

FIG. 12 TIPOS DE REDES POROSAS PARA ESTUDIOS DIFUSIONALES

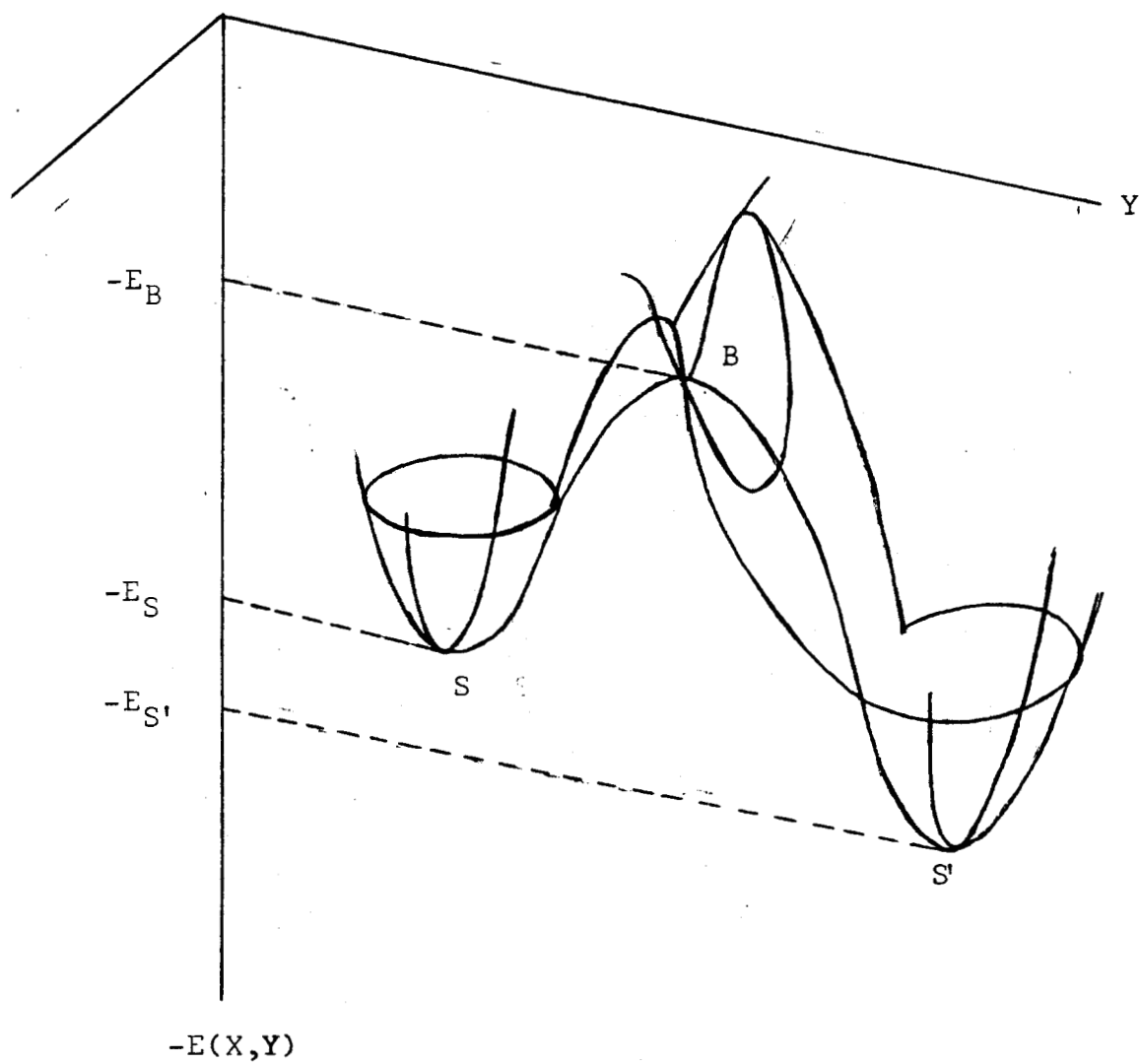


Fig.13 Representación Esquemática de los Elementos Superficiales de una Red Porosa de Tipo Heterogéneo.

IV.6.1.- Distribución Dual de Energías.

Aplicando el modelo de sitios y enlaces a la catálisis heterogénea se tiene el siguiente desarrollo.

Una superficie adsorbente se puede considerar como una red bidimensional de "sitios" (pozos de potencial) y "enlaces" (puntos en forma de silla) distribuidos alternadamente.

Si $F_S(\epsilon)$ y $F_B(\epsilon)$ son las funciones de distribución de energía adsortiva, ϵ , (Fig.14) normalizados y en número de elementos, para sitios y enlaces respectivamente, entonces la probabilidad de encontrar un sitio o un enlace de energía adsortiva menor que E se expresa de la siguiente manera:

$$S(E) = \int_0^E F_S(\epsilon) d\epsilon \quad ; \quad B(E) = \int_0^E F_B(\epsilon) d\epsilon \quad (42)$$

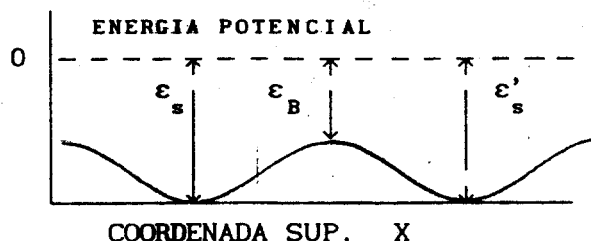


Fig.14. definiciones de ϵ_s y ϵ_B en la sup. adsortiva

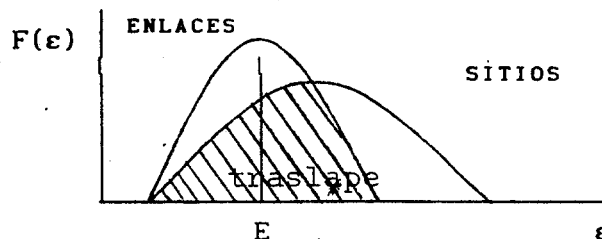


Fig.15. Doble distribución de energías para sitios y enlaces

También en este desarrollo de energías hay un Principio de Construcción que se debe de cumplir: "todo sitio posee una energía ϵ mayor o cuando menos igual que cualquiera de la que poseen los enlaces que lo delimitan". Cuando el traslape de distribuciones (Fig. 15) es apreciable, este principio de Construcción adquiere un papel de vital importancia.

Es necesario establecer dos leyes de autoconsistencia. La primera de ellas se enuncia de la siguiente manera:

$$\text{PRIMERA LEY: } B(E) \geq S(E) \quad \text{para toda } E \quad (43)$$

Esto quiere decir que la curva de distribución de energías de los enlaces debe permanecer siempre a la izquierda de la correspondiente a los sitios.

A pesar de que se cumpla la Primera Ley, aún se pueden cometer errores en la asignación de elementos ($E_s < E_B$). Para evitar este tipo de inconsistencias, se formula la Segunda Ley, que establece que la probabilidad conjunta de encontrar para un sitio de energía ϵ_s un enlace en particular de energía ϵ_B es:

$$\rho(\epsilon_s \cap \epsilon_B) = F_S(\epsilon_s) F_B(\epsilon_B) \phi(\epsilon_s, \epsilon_B) \quad (44)$$

La expresión que se obtiene para ϕ es:

$$\phi(\epsilon_s, \epsilon_B) = \frac{\exp \left(- \int_{s(\epsilon_B)}^{s(\epsilon_s)} \frac{dS}{B - S} \right)}{B(\epsilon_s) - S(\epsilon_s)} \quad (45)$$

Esta ϕ sigue siendo un factor de correlación topológico que provoca un efecto de segregación, en este caso particular, segregación de energías adsorptivas. De igual manera que va creciendo el traslape, se van formando grupos bien definidos de sitios y enlaces de alta energía, alternados con regiones de elementos de baja energía. De tal manera que la Segunda Ley se establece de la siguiente manera:

$$\text{SEGUNDA LEY: } \phi(E_s, E_B) = 0 \quad \text{para } E_B > E_s \quad (46)$$

Para mostrar de una manera cualitativa como se generan las diferentes topografías de energía adsorptiva se presenta la figura 16, que muestra una representación unidimensional de la energía adsorptiva a lo largo de X con diferentes grados de traslape.

La figura 16a. muestra dos distribuciones del tipo δ -Dirac para sitios y enlaces separados por una energía E_α . Caso típico de una superficie homogénea donde E_α es la energía de activación para migrar de un sitio a otro.

En la figura 16b se tienen dos distribuciones dispersivas para sitios y enlaces con traslape cero, donde $\bar{E}_\alpha$ es la diferencia de energías entre el sitio de energía media $\bar{E}_s$ y el enlace de energía media $\bar{E}_b$. $\bar{E}_\alpha$ equivale a la energía de activación para la migración.

En el caso 16c se presenta un traslape intermedio.

Finalmente, en 16d se tiene el traslape casi total. Resultan superficies en regiones homotéticas con muy baja energía de activación de migración dentro de cada región y muy alta en los límites de cada región.

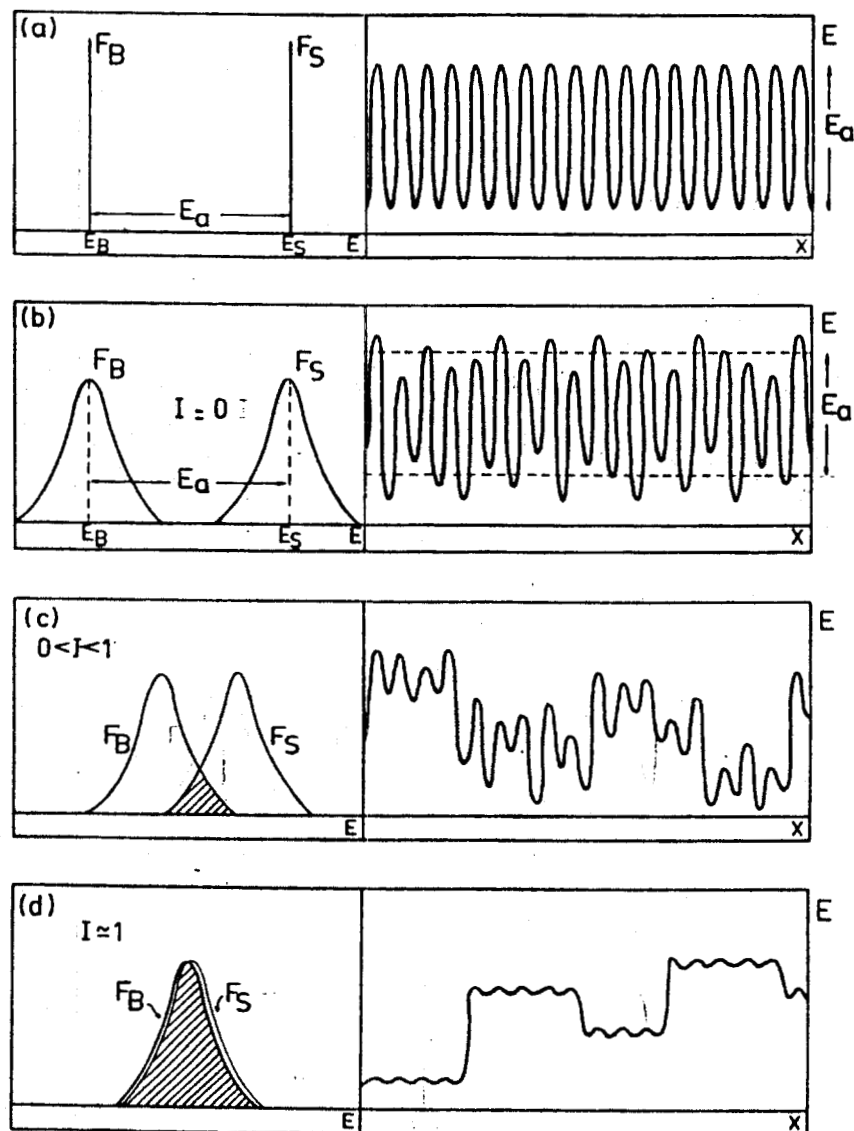


Fig.16 Topografía de la Energía Adsorptiva.

IV.6.2.- Adsorción.

Las isothermas de adsorción dependen de la topografía de la energía adsorptiva solo en el caso de que se presenten interacciones adsorbato-adsorbato. Debido a esto se consideran interacciones laterales dadas por el potencial de Lennard-Jones:

$$U_{12}(r) = kT_{gg} \left[\left(\frac{r}{d} \right)^{-12} - \left(\frac{r}{d} \right)^{-6} \right] \quad (47)$$

donde kT_{gg} es la profundidad del pozo de energía de interacción, r la distancia entre las moléculas y d el diámetro molecular.

Para calcular la isoterma de adsorción se utiliza la aproximación de campo promedio. De acuerdo a esto, el grado de llenado medio de la superficie está dado por:

$$\bar{\theta} = \int \int f_2(E_{s1}, E_{s2}) \theta(E_{s1}, E_{s2}, \bar{\theta}) dE_{s1} dE_{s2} \quad (48)$$

donde $\bar{\theta}$ es función de la energía y del grado de llenado de cada sitio.

$$\theta(E_{s1}, E_{s2}, \bar{\theta}) = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (49)$$

donde el grado de llenado para cada sitio se expresa mediante la estadística del tipo de Bose-Einstein:

$$\theta_1 = \frac{\exp \left[\frac{E_{s1} - U_{12} \theta_2 - \lambda_0 \theta - \lambda \bar{\theta} + \mu}{kT} \right]}{1 + \exp \left[\frac{E_{s1} - U_{12} \theta_2 - \lambda_0 \theta - \lambda \bar{\theta} + \mu}{kT} \right]} \quad (50)$$

donde μ es el potencial químico (a la presión de equilibrio entre las fases gaseosa y adsorbida), λ_0 es la interacción del campo medio dentro de una circunferencia de radio r_0 , λ es la interacción del campo medio fuera de la región.

A partir de la ecuación (44) se puede mostrar que:

$$f_2(E_{s1}, E_{s2}) = F_s(E_1) F_s(E_2) \Psi(E_{s1}, E_{s2}) \quad (51)$$

donde:

$$\Psi(E_{s1}, E_{s2}) = \int_0^{\min(E_{s1}, E_{s2})} \phi(E_{s1}, E_B) \phi(E_{s2}, E_B) F_B(E_B) dE_B \quad (52)$$

lo que significa que el salto de un sitio a otro depende de la energía del enlace que une a ambos sitios.

Las consecuencias que sobre la quimisorción y la cinética de las reacciones en fase adsorbida tiene esta estructuración de la superficie son bien importantes. Por ejemplo:

- 1.- Si un sitio de energía ϵ_s tiene una probabilidad de recubrimiento $\theta_s(\epsilon_s)$; entonces la probabilidad de recubrimiento de uno de los sitios primeros vecinos, $\theta_s(\epsilon'_s)$, es:

$$\theta_s(\epsilon'_s) = \int_0^{\epsilon_s} \left\{ \int_{\epsilon_B}^{\infty} \theta_s(\epsilon) \phi(\epsilon, \epsilon_B) F_s(\epsilon) d\epsilon \right\} \phi(\epsilon_s, \epsilon_B) F_B(\epsilon_B) d\epsilon_B \quad (53)$$

- 2.- Se tiene una reacción asociativa $2A \longrightarrow A_2$ en fase adsorbida, la cinética de la reacción local sobre dos sitios que son primeros vecinos se expresa de la siguiente manera:

$$r(\epsilon_s, \epsilon'_s) = k \theta_s(\epsilon_s) \theta_s(\epsilon'_s) \quad (54)$$

Realmente el tratamiento es complejo, pero considerando solo los casos límites del traslape (nulo y total), se tienen las siguientes velocidades de reacción en la red adsorbtiva global:

$$R \begin{cases} k \overline{(\theta)}^2 & \text{traslape nulo} \\ k \overline{(\theta^2)} & \text{traslape total} \end{cases} \quad (55)$$

IV.6.3.- Difusión Superficial.

En el estudio de la difusión superficial sobre superficies heterogéneas es absolutamente necesaria la aplicación del modelo de doble distribución, ya que para que se lleve a cabo la migración de un sitio 1 a un sitio 2 hay que considerar la energía del sitio 1 y del enlace que une a ambos sitios.

Con el fin de simplificar este estudio se considerará solamente el caso de la migración de moléculas no interactuantes. Aún haciendo esta consideración no se pierde generalización, de tal manera que el coeficiente de difusión $D(\bar{\theta})$ a una cobertura media $\bar{\theta}$ se expresa de la siguiente manera:

$$D(\bar{\theta}) = a^2 \nu_e \exp \left(\frac{\mu}{kT} - \frac{1}{kT} \right) \frac{\partial \mu}{\partial \bar{\theta}} R(\bar{\theta}) \quad (56)$$

donde $\nu_e = \nu \exp (-E_a(0)/T)$ y $E_a(0)$ es la energía de activación para la transición entre dos sitios vecinos, μ es el potencial químico y R se expresa como se muestra a continuación:

$$R = \left\{ \sum P_{00,1} \exp \left(- (W_1^* + \alpha \epsilon_1 + \alpha \epsilon_2) \right) \right\} \quad (57)$$

$P_{00,1}$ es la probabilidad de que los sitios 1 y 2 estén vacíos, W_1^* es la interacción lateral de un complejo activado con su alrededor y $\alpha \epsilon_1$ es la variación de la energía de activación debida a la heterogeneidad.

La velocidad de difusión aumenta a medida que el traslape de las funciones de distribución de los elementos tiende a ser total.

APENDICE A

Con el fin de obtener datos experimentales, lo más exacto y confiables posible, que respalden la comprobación y la aplicación del modelo de doble distribución a las diferentes disciplinas ya mencionadas, y sobre todo para realizar una serie de pruebas especiales que trascienden el nivel de lo puramente metaestable, por ejemplo, el análisis de situaciones dinámicas y el efecto de la transferencia de masa y calor sobre la condensación capilar, se inició la construcción de un equipo que al mismo tiempo que proporciona las curvas de adsorción-desorción, permite medir la velocidad de secado de diferentes materiales porosos, utilizando diversos tipos de adsorbato y de gases o vapores de arrastre.

Este equipo está constituido por:

- un sistema de vacío secundario, consistente en una bomba mecánica marca Sargent-Welch modelo 1392B-01, una bomba de difusión de aceite (octoil) marca CVC modelo BMF-20 y un ventilador apropiado para el enfriamiento de dicho difusor. Además se diseñó y construyó una trampa de nitrógeno líquido que posee al mismo tiempo una gran superficie de contacto con el baño de nitrógeno líquido, a través de una trayectoria suficientemente tortuosa y una resistencia al flujo de gas residual muy reducida. Todo este sistema se montó funcionalmente en una base móvil.
- Una microbalanza marca Cahn modelo RG, que para esta aplicación especial fué confinada dentro de un termostato diseñado específicamente, imprescindible para amortiguar las fluctuaciones de presión cuando se trabaja con adsorbatos que son vapores a temperatura ambiente (benceno, agua).

- Un sistema de medida de presión marca MKS modelo Baratrón 170-M, con tres sensores que permiten la medida en un intervalo de 10^{-5} a 10^3 torr, y con 5 1/2 dígitos.
- Un múltiple para conectar neumáticamente los diversos sistemas, comprendiendo 8 válvulas de vacío Nupro de acero inoxidable, así como tuberías rígidas de acero inoxidable de 1/4" nominal, que fueron soldadas a la plata para formar dos subestructuras principales, que se unieron a las válvulas y a los diversos sistemas por medio de tuberías flexibles de acero inoxidable de 1/4" y de juntas Swagelok con empaques de teflón.
- Este múltiple, así como el sistema de medida de presión con sus sensores, el módulo de control de la balanza Cahn, un controlador marca Luft modelo 77 de propósito general, un multímetro digital marca Systron-Donner modelo 7205 de 5 1/2 dígitos, un registrador marca Cole-Parmer modelo 8376-30 de doble pluma, x-t, un baño termostático digitalm marca Haake modelo A82, con una estabilidad de 0.005 c y un sistema de adquisición de datos marca Hewlett-Packard modelo 3497A, con diversas tarjetas de funciones, fueron alojados en una estructura móvil lo más compacta posible que resultó tener las dimensiones de 182 cm de alto por 79 cm de ancho y 65 cm de profundidad. Dicha estructura fue equipada con la alimentación apropiada de corriente regulada, a excepción de una toma que suministra corriente no regulada al sistema de vacío secundario.

Actualmente el equipo se encuentra en una etapa en la que solo hace falta conectar todos los sistemas entre sí para realizar las pruebas de vacío necesarias para localizar las posibles zonas de fuga, corregirlas en caso de presentarse, y de esta manera proceder ya al inicio de la prueba de funcionamiento del equipo integrado corriendo primeramente muestras estándares con el fin de verificar el buen desempeño del equipo.

APENDICE B

En un intento de buscar aplicaciones prácticas de la teoría de la doble distribución, se inició la caracterización, mediante este modelo, de los depósitos de la zona de alta temperatura de un generador de vapor.

Se eligió este material debido a que la problemática del sector eléctrico aqueja a todo el país y requiere de soluciones prontas, confiables y al alcance de los recursos económicos del sector responsable de la producción de energía eléctrica.

El objetivo de estudiar estos depósitos de alta temperatura es el de proporcionar la mayor cantidad posible de información que ayude a entender y describir el proceso de formación y acción de dichos depósitos para generar las herramientas necesarias y posibles que eviten y/o minimizen los efectos nefastos que estos depósitos ejercen no solamente sobre la tubería del generador de vapor, sino a todo el proceso de combustión y por ende a la eficiencia de las unidades termoeléctricas.

Se sabe que estos depósitos se forman a partir del sodio, azufre y vanadio que se encuentran presentes, bajo diferentes formas químicas, en el combustóleo que se quema en las Centrales Termoeléctricas para producir el vapor necesario que mueve las turbinas generadoras de electricidad, y que entre algunos de sus efectos nocivos se puede contar que son excelentes catalizadores de la conversión de SO_2 a SO_3 , con sus correspondientes efectos colaterales; que bloquean el libre paso de los gases de combustión y que reducen considerablemente la vida útil de la tubería sobre la que se adhieren (Ref.63). En la Fig.17 se muestra un esquema de una Unidad Termoeléctrica

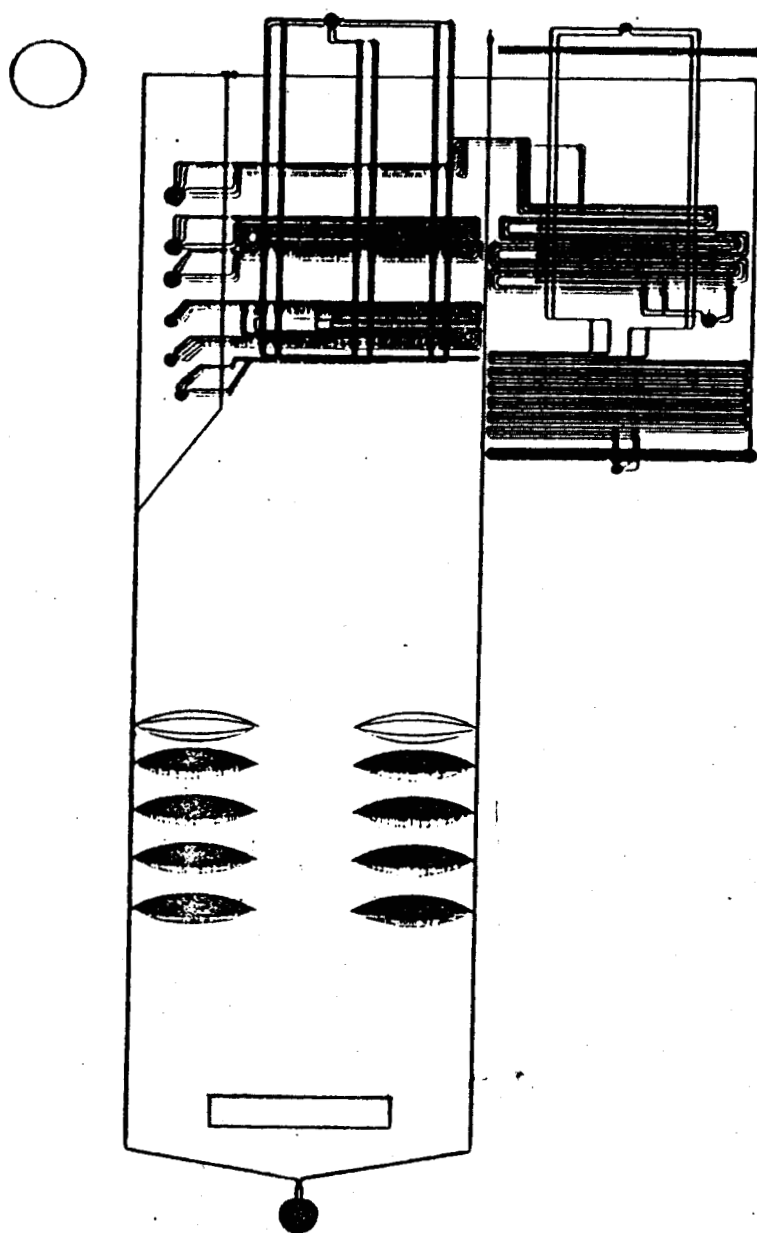


Fig. 17 Diagrama de un Generador de Vapor

haciendo resaltar las zonas sobre las que se presentan estos depósitos.

Estas y otras razones más condujeron a la necesidad de caracterizar a los depósitos de la zona de alta temperatura con las técnicas que facilita el modelo de doble distribución.

Como inicio de estos estudios se determinaron las curvas de histéresis a una muestra de depósito tomada de una unidad que operó sin aditivo y a otra tomada de una unidad que operó con aditivo (el aditivo se usa como una medida contrarrestante del efecto de los depósitos). A partir de la curva de histéresis se determinó a que tipo de material al que pertenece esta muestra, el volumen de poro y el espesor de la capa adsorbida. Los resultados se muestran a continuación.

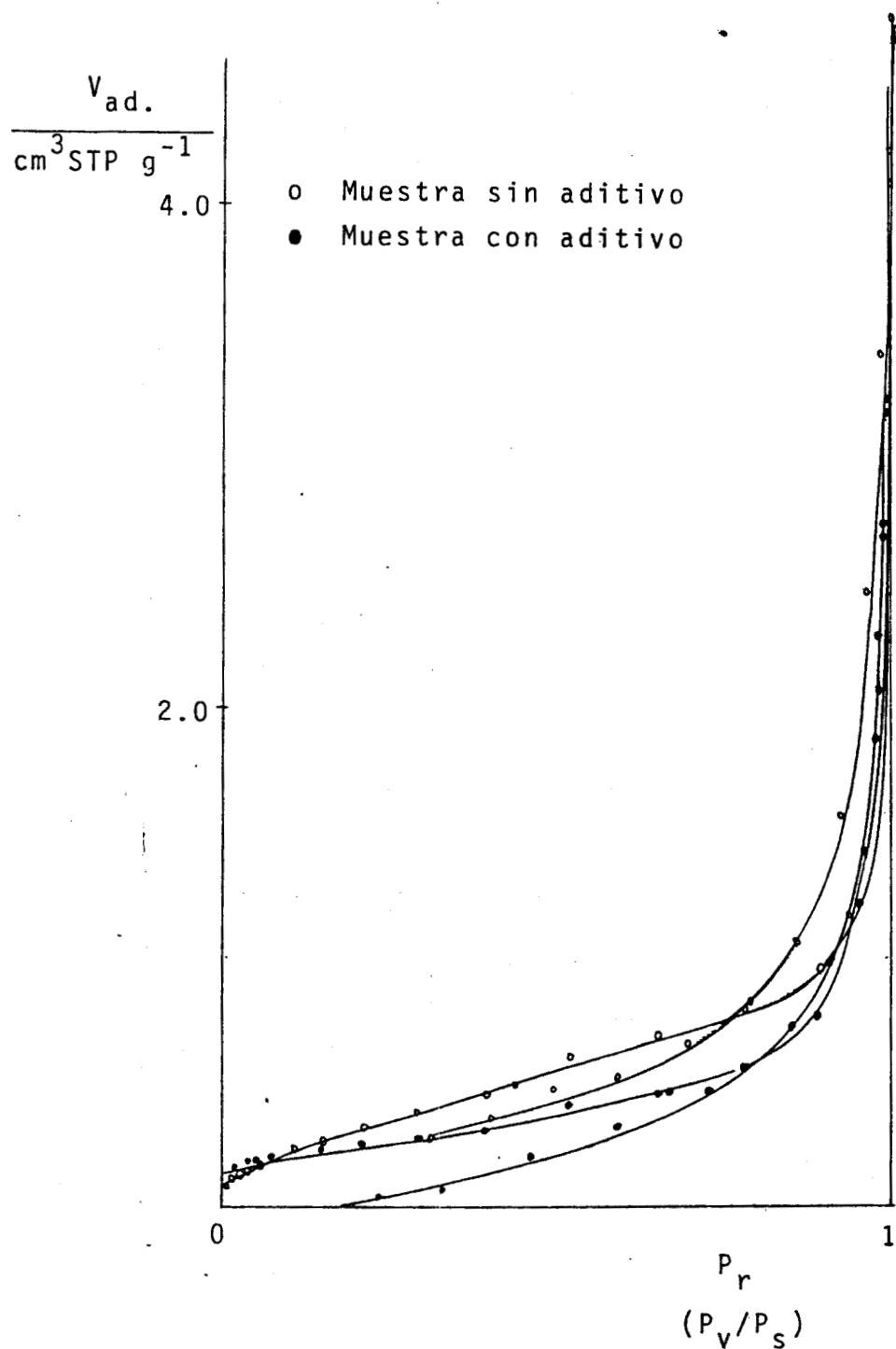


Fig.18 Isotermas de Adsorción de Depósitos de la Zona de Alta Temperatura de un Generador de Vapor.

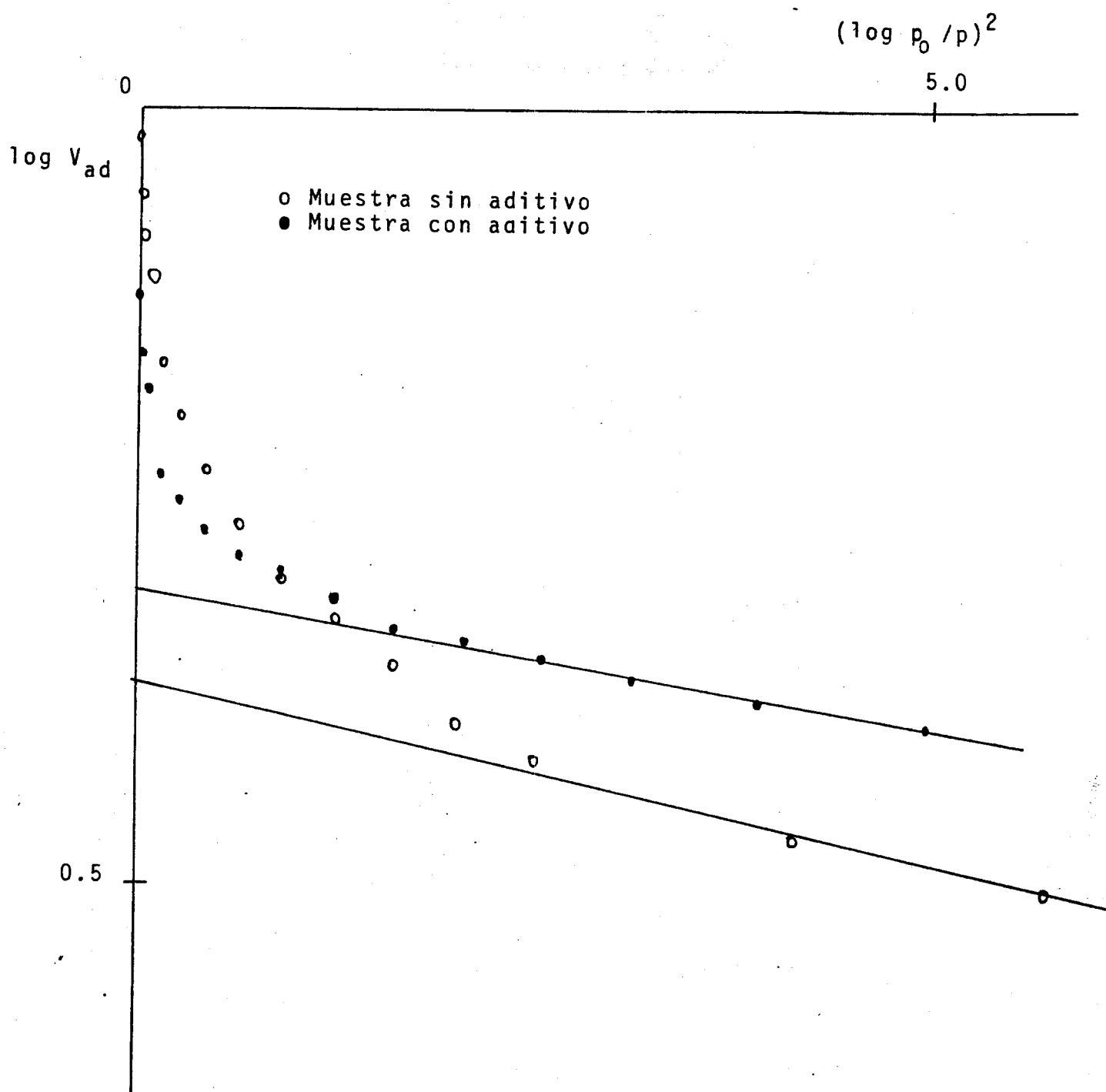


Fig.19 Transformada de Dubinin para Determinar el Volumen de Microporos.

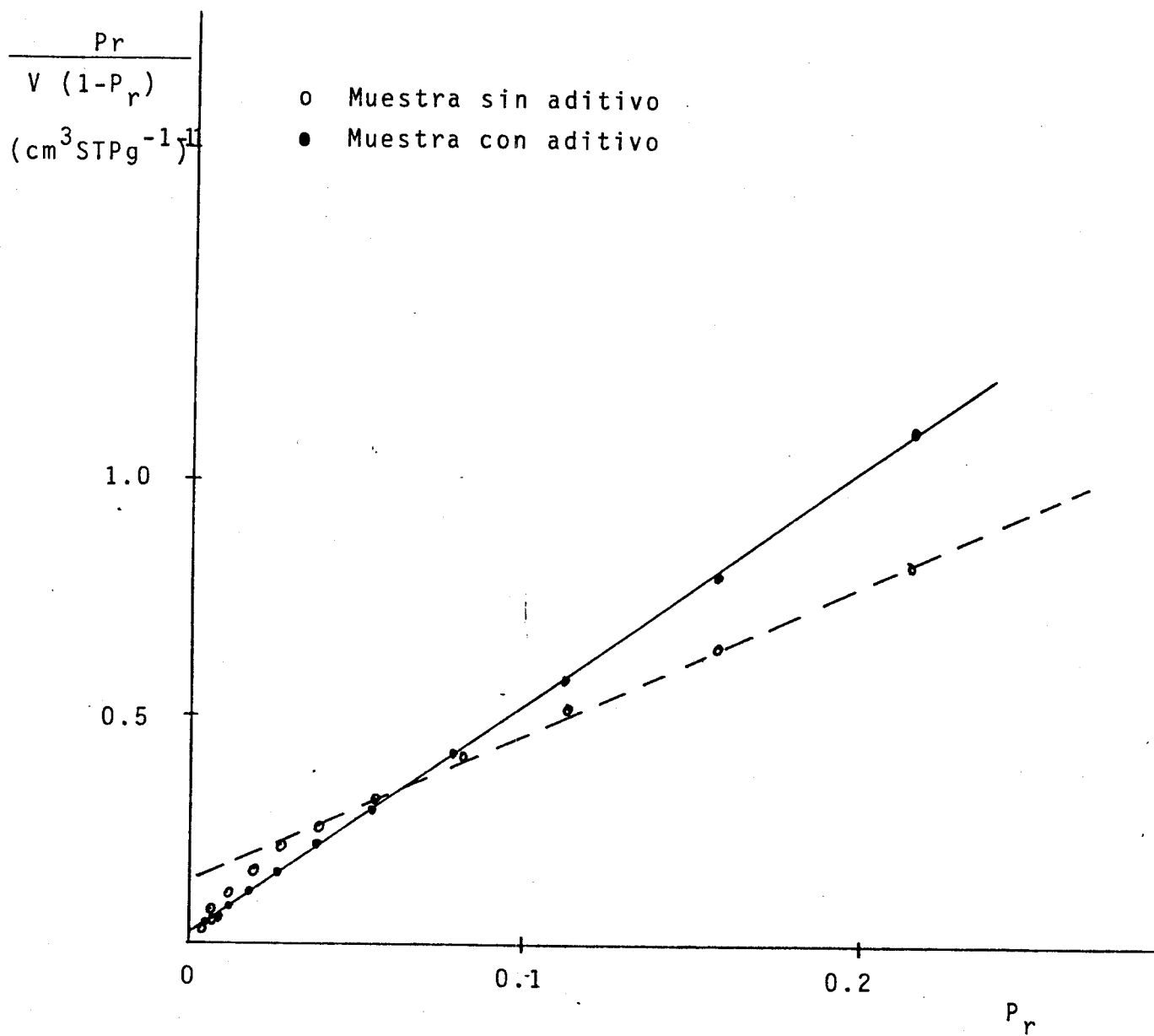


Fig.20 Transformada de B.E.T. para Determinar el volumen de la Monocapa.

ANALISIS DE RESULTADOS

Se ve a partir de los valores obtenidos de superficie específica BET (Fig.17), $1.22 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra sin aditivo y $0.82 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra con aditivo, del volumen de poro (Fig.18), 0.00211 y $0.00274 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, así como del análisis de la evolución del volumen adsorbido con el espesor de la capa adsorbida (Fig. 19), que los depósitos son no porosos. Todos estos resultados conducen a concluir que los depósitos poseen poros de tamaño muy grande o macroporos. En estos casos se considera que la superficie de estos materiales es lisa, es decir, no porosa.

Ahora lo que se sugiere que se haga, para continuar con la caracterización, es que se los depósitos se sometan a un tratamiento especial, pues es probable que el interior de ellos sí sea poroso, ya que hay evidencias de que contienen SO_3 atrapado.

CONCLUSIONES

Se ve claramente, con todos los ejemplos que se dieron de las aplicaciones que tiene el modelo de red porosa, que el estudio de los sistemas porosos es un tema además de amplio con una incidencia muy grande y basta en los problemas científicos del momento. Se mostró cuán útil es el simular las estructuras porosas para explicar los fenómenos que suceden dentro de éstos.

Ahora lo más importante es continuar puliendo el modelo para abarcar más detalles de la estructura y tener un reflejo fiel de la realidad de los sistemas porosos en todas sus variantes y al mismo tiempo comprobar experimentalmente la calidad y la validez del modelo.

Este último objetivo resulta un cuanto complicado, ya que los datos experimentales que se encuentran en la literatura no son lo suficientemente aplicables al modelo en cuestión ya que no se realizaron bajo las condiciones necesarias. Debido a esto se inició la construcción de un equipo en el cual se pueda realizar la experimentación necesaria para respaldar la teoría del modelo de red porosa de doble distribución.

REFERENCIAS

1. V.Mayagoitia, Comunicación Interna, IIE, (Mayo,1981).
2. IUPAC, Manual of Symbols for Physicochemical Quantities and Units. Appendix--II. Terminology and simbols in colloid and surface chemistry. Part I. Pure and Appl.Chem.31, 579 (1973).
3. J. H. de Boer, Th. van der Plas, B. G. Linsen, G.V. van Zonder, J.Catal. 4, 579 (1973).
4. A. P. Karnaukhov en Structure and proprieties of porous materials, D.H.Everett, F.S.Stone, Eds. Butterworths, Reporte Preelimir, p.A-3 Londres (1958)
5. A.V.Kiselev, AN. SSSR. M.47 (1958).
6. J.R. Schopper, Porous Structure and Properties of Material, Reporte Preliminar, p.A-53, S.Mondruy, Ed. Academia, Praga, (1973-74).
7. P.H.Doe, J.M.Haynes, Mechanistic Aspects of Capillary Hysteresis in Pore Networks, en Characterization of Porous Solids, p.253, S.J.Gregg, K.S.W.Sing, H.F.Stoeckli, Eds. Soc.Chem.Ind Londres (1979).
8. C.S.Slichter, U.S.Geological Survey, 19th Annual Report (1897-98), Goverment Printing Dept. Washington, Part 2, p.295.

9. R.Venable, W.H.Wade, J.Phys.Chem., 69, 1395 (1965).
10. J.Mason, W.Clark, Nature 207, 512 (1965).
11. M.G.Kendall, P.A.P.Moran, Geometrical Probability, Hafner, N.Y. (1963).
12. E.E.Underwood, Quantitative Stereology, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1970)/ E.E.Underwood, R.de Wit, G.A.Moore, Eds.4th Int.Congr.Stereology, Nat.Bureau of Standards Spec. Publ. 431, U.S.Goberment Print Office Washington/ Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure, F.A.Dullein Academic Press N.Y. (1979), p.113.
13. Porous Structure and Properties of Materials, S.Modry, Ed.Academia, Praga (1973-74), Reporte Final, p.C-1.
14. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938).
15. G.D.Halsey, J.Chem., 16, 931 (1948).
16. B.G.Lippens, B.Linsen, J.H.de Boer, J.Catalysis, 3, 32 (1964)/ J.H.de Boer, B.G.Linsen, Th.J.Osinga, J.Catalysis, 4, 643 (1965)/ J.H.de Boer, B.Lippens, B.G.Linsen, J.C.P.Broekhoff, A.van den Huevel, Th.J.Osinga, J.Coll.Int.Sci., 21, 405 (1966).
17. K.S.W.Sing, Surface Area Determination, D.H.Everett, R.H.Ottewill, Eds.Butterworths, Londres (1970), p.25/ M.R.Bhambhani, P.A.Cutting, K.S.W.Sing, D.H.Turk, J.Coll.Int.Sci., 38, 109 (1972).
18. A.Wheeler, Advances in Catalysis, Vol.3, p.314, Academic Press, N.Y.
19. E.Barrett, J.Joyner, P.Halenda, J.Am.Chem.Soc., 73, 373 (1951).

20. J.C.P.Boerkhoff, J.H.de Boer, J.Catalysis, 9, 9 (1967)./ J.C.P.Broekhoff, J.H.de Boer, Surface Area Determination, D.H.Everett, R.H.Ottewill, Eds.Butterworths, Londres (1970) p.27.
21. J.C.P.Broekhoff, J.H.de Boer, J.Catalysis, 9, 15 (1967).
22. M.M.Dubinin, J.Coll.Int.Sci., 23, 487 (1967).
23. E.W.Washburn, Phys.Rev. 17, 273 (1921).
24. H.M.Rootare, C.F.Prenzlow, J.Phys.Chem. 71, 2734 (1967)./ H.M.Rootare, Aminco Laboratory News, 24, 3,p.4A (1968)./ C.Orr,Jr. Powder Technol., 3, 117 (1969-70).
25. S.Diamond, W.L.Dolch, J.Coll.Int.Sci., 38, 234 (1972)./ J.J.F.Scholten, A.M.Beers, A.M.Kiel, J.Catalysis, 36, 1 p.23 (1975).
26. Porous Media: Structures and Models Specialist's Periodical Report on Colloid Science, The Chemical Society Londres, (1975), p.108.
27. A.Clark, The Teory of Adsorption and Catalysis, Academic Press N.Y. and London, (1970).
28. V.Mayagoitia, Apuntes de Fenómenos de Superficies, (1989).
29. S.Brunauer, L.S.Deming, W.E.Deming, E.J.Teller, J.Am.Chem.Soc., 62, 1723 (1940).
30. T.L.Hill, J.Chem.Phys., 17, 762 (1949).
31. F.C.Tompkins, Trans.Faraday Soc. 46, 569 (1950).

32. S.Ross, J.P.Olivier, On Physical Adsorption, chap.4 y- 5, Wiley (interscience), N.Y. (1964).
33. S.Ross, J.P.Olivier, J.Phys.Chem., 65, 608 (1961).
34. L.B.Harris, Surface Sci., 10, 29 (1968).
35. L.B.Harris, Surface Sci., 13, 377 (1969).
36. L.B.Harris, Surface Sci., 15, 182 (1969).
37. H.M.Cassel, J.Chem.Phys., 22, 1612 (1954).
38. T.L.Hill, J.Chem.Phys., 15, 767 (1947).
39. G.Halsey, J.Chem.Phys., 16, 931 (1948).
40. G.Pickett, J. Am.Chem.Soc., 67, 1958 (1945).
41. R.B.Anderson, J. Am.Chem.Soc., 68, 686 (1946).
42. R.N.Smith, C.Pierce, J.Phys.Chem., 52, 1115 (1948).
43. W.A.Steel, J.Chem.Phys., 25, 819 (1956).
44. W.G.M^cMillan, J.Chem.Phys., 15, 390 (1947).
45. W.C.Walker, A.C.Zetlemoyer, J.Phys.Chem., 52, 47 (1948).
46. M.A.Cook, J. Am.Chem.Soc., 30, 2925 (1948).
47. A.Wheeler, Am.Chem.Soc.Natl.Meeting, Atlantic City, N.J., Sept.(1949).

48. S. Ono, J. Chem. Phys., 18, 397 (1950).
49. M. P. Freeman, G. D. Halsey, Jr., J. Phys. Chem., 59, 181 (1955).
50. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 3, 300 (1935).
51. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 5, 67 (1937).
52. M. Born, H. S. Green, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A-188, 10 (1946); 189, 103 (1947).
53. J. J. Bikerman, Physical Surfaces, Academic Press, N.Y. and London (1970).
54. R. Defay, I. Prigogine, con la colaboración de A. Bellemans, (D. H. Everett, traductor), Surface Tension and Adsorption, Eds. Longmans, Londres, (1966).
55. R. Reyes, Tesis de Maestría: Estudios Axiales en Porosimetría de Mercurio, I.T.R. de Cd. Madero, Tamps., (1979).
56. E. Alison Flood, The Solid-Gas Interface, Ed. E. Alison Flood, vol. 1, cap. 10, (1967).
57. R. E. Johnson, R. H. Dettre, Wettability and Contact Angles, Surface and Colloid Science, E. Matijevic, Ed. Wiley-Interscience, N.Y., vol. II, p. 90 (1969).
58. A. B. D. Casie, Disc. Faraday Soc., 3, 11 (1948).
59. V. Mayagoitia, I. Kornhauser, Capillary Proces in Porous Networks: 1. Models of Porous Structures, Ed. J. M. Haynes and P. Rossi-Doria (J. W. Arrowsmith, Bristol), p. 15 (1984).

60. V.Mayagoitia, F.Rojas, I.Kornhauser, Domain Complexions in Capillary Condensation, Part 1. The Ascending Boundary Curve, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1, (1988), 84, 3 (785-799).
61. J.Cruz, Tesis de Doctorado: Estudio de los Procesos Capilares en Redes Porosas Construidas por Métodos de Monte Carlo, UAM-I, (1989).
62. V.Mayagoitia, F.Rojas, A.Domínguez, Redes Porosas de Conectividad Variable, XV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Zacatecas, Mexico, 182-186 (1989).
63. C.Menchaca, Tesis de Licenciatura: Estudio Comparativo de la Termoquímica de Depósitos de la Zona de Alta Temperatura de un Generador de Vapor y de los Sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, UAEM, (1986).