

ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE UN GRAFITO ARTIFICIAL Y DE SU PRODUCTO DE OXIDACION A 0°C

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Sección de Químicas

Por

CARLOS MORENO CASTILLA

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y del Prof. Agregado Interino Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 14 de Junio de 1.975 en dicha Facultad por el siguiente tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

VOCAL: Prof. Dr. D. FERMIN CAPITAN GARCIA, Catedrático de Química Analítica. Facultad de Ciencias Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. SALVADOR GONZALEZ GARCIA, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. JESUS THOMAS GOMEZ, Catedrático de Físico-Química. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

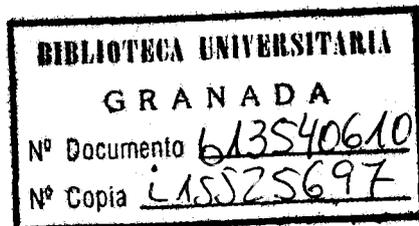
SECRETARIO: Prof. Dr. D. MIGUEL ANGEL BAÑARES MUÑOZ, Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca.

Calificación obtenida:
SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



~~P.T. 267 (2)~~

5/12



A mis padres

A Mari Carmen

A Carlos

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, por su acertada dirección y continuos consejos en la realización de este trabajo.

También he de expresar mi gratitud al Prof. Dr. D. Miguel Angel Bañares Muñoz; así como a todos mis compañeros - del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias. He de agradecer también el interés y la eficacia de la Srta Conchita Díaz Chaves en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis.

Por último estoy agradecido al Ministerio de Educación y Ciencia con una de cuyas Ayudas del Plan de Formación - de Personal Investigador ha sido realizado parte del presente - trabajo.

INDICE

INDICE

	<u>Pag.</u>
1. - INTRODUCCION.....	1
1.1. - <u>GRAFITO</u>	1
1.2. - <u>OXIDO GRAFITICO</u>	9
1.3. - <u>OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO</u>	13
2. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	19
2.1. - <u>GRAFITO</u>	19
2.2. - <u>REACTIVOS UTILIZADOS EN LA FORMACION DEL OXIDO GRAFITICO</u>	23
2.3. - <u>PREPARACION DEL OXIDO GRAFITICO</u>	23
2.4. - <u>CARACTERIZACION DEL OXIDO GRAFITICO</u>	25
2.4.1. - <u>Análisis químico</u>	26
2.4.2. - <u>Difracción de rayos X</u>	26
2.5. - <u>RETENCION DE ETILENGLICOL</u>	27
2.5.1. - <u>Calibrado de la espiral de cuarzo</u>	30
2.5.2. - <u>Desorción de etilenglicol líquido en proceso de libre evaporación</u>	32
2.5.3. - <u>Determinación de la constante de evaporación del etilenglicol</u>	32
2.6. - <u>ADSORCION FISICA DE GASES</u>	33
2.6.1. - <u>Calibrado de los aparatos de adsorción</u>	34
2.6.1.1. - <u>Calibrado de la bureta de gases</u>	37
2.6.1.2. - <u>Calibrado del volumen "V_α"</u>	39
2.6.1.3. - <u>Calibrado del volumen "V_β"</u>	41
2.6.1.4. - <u>Calibrado del volumen "V_c"</u>	44
2.6.1.5. - <u>Calibrado del volumen muerto</u>	45
2.6.2. - <u>Calibrado del vacuómetro McLeod del sistema de adsorción</u>	46
2.7. - <u>DESGASIFICACION DE LOS ADSORBENTES</u>	48
2.8. - <u>TEMPERATURAS DE ADSORCION Y SUSTANCIAS CRIOGENICAS</u>	49
2.9. - <u>CONTROL DE LA TEMPERATURA</u>	50

2. 10. - <u>GASES UTILIZADOS</u>	53
2. 11. - <u>OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION Y DE- SORCION</u>	54
2. 12. - <u>POROSIMETRIA DE MERCURIO</u> ,.....	55
2. 13. - <u>MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING</u>	56
3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES	57
3. 1. - <u>ADSORCION FISICA DE GASES</u>	57
3. 1. 1. - <u>Correcciones realizadas a los datos de adsorción</u>	57
3. 1. 1. 1. - Correcciones de presión.....	57
3. 1. 1. 2. - Correcciones debidas a la desviación del comporta- miento ideal de los gases utilizados.....	59
3. 1. 1. 3. - Correcciones por difusión termomolecular.....	61
3. 1. 2. - <u>Isotermas de adsorción</u>	61
3. 1. 2. 1. - <u>Isotermas de adsorción sobre grafito</u>	62
. 1. Adsorción de N ₂	62
. 2. Adsorción de Ar.....	72
. 3. Adsorción de CO ₂	83
3. 1. 2. 2. - <u>Isotermas de adsorción sobre óxido grafitico</u>	83
. 1. Adsorción de N ₂	83
. 2. Adsorción de Ar.....	98
. 3. Adsorción de CO ₂	108
. 4. Adsorción de n-C ₄ H ₁₀	112
3. 2. - <u>RETENCION DE ETILENGLICOL</u>	112
3. 3. - <u>POROSIMETRIA DE MERCURIO</u>	114
3. 4. - <u>MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING</u>	118
4. - CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTA LES	121
4. 1. - <u>SUPERFICIE ESPECIFICA EXTERNA</u>	121
.A. Método del Punto B.....	123
.B. Método de BET.....	124
.C. Método de López González.....	124
.D. Método del Punto de cruce.....	124
.E. Método de Dubinin-Radushkevich.....	125
.F. Método de Langmuir.....	126
4. 1. 1. - <u>Superficie específica externa del grafito</u>	126

4.1.1.1.- Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de N ₂	127
4.1.1.2.- Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de Ar.....	135
4.1.1.3.- Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de CO ₂	142
4.1.2.- <u>Superficie específica externa del óxido grafitico</u>	149
4.1.2.1.- Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de N ₂	149
4.1.2.2.- Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de Ar.....	157
4.1.2.3.- Superficie, a partir de la isoterma de adsorción de n-C ₄ H ₁₀	164
4.2.- <u>CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION</u> ,.....	167
4.3.- <u>SUPERFICIE INTERLAMINAR DEL OXIDO GRAFITICO</u> .	189
4.4.- <u>DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS</u> ,.....	189
5.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u> ,.....	197
5.1.- <u>ISOTHERMAS DE ADSORCION</u> ,.....	198
5.1.1.- <u>Isotermas de adsorción sobre grafito</u> ,.....	199
5.1.2.- <u>Isotermas de adsorción sobre óxido grafitico</u> ,.....	204
5.1.2.1.- Adsorción de gases,.....	204
5.1.2.2.- Retención de etilenglicol,.....	209
5.2.- <u>SUPERFICIE ESPECIFICA</u> ,.....	209
5.2.1.- <u>Superficie especifica externa del grafito y del óxido grafitico</u> ,.....	210
5.2.2.- <u>Superficie interlaminar del óxido grafitico</u> ,.....	227
5.3.- <u>FUNCIONES TERMODINAMICAS</u> ,.....	229
5.4.- <u>POROSIDAD</u> ,.....	245
6.- <u>CONCLUSIONES</u> ,.....	257
7.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> ,.....	265

I. - INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

1.1.- GRAFITO

El carbono se encuentra en la Naturaleza (1) bajo dos - formas alotrópicas, diamante (2) y grafito (3) (4), siendo esta última forma la más abundante y de mayor importancia técnica, además de - ser la que da lugar a las reacciones más interesantes. Existen tam - bién otras muchas formas de "carbones amorfos", los cuales están - constituídos por partículas de grafito microcristalino, con distinto - grado de orientación, y cuya superficie contiene cantidades variables de impurezas.

Tanto el diamante como el grafito constituyen ejemplos - típicos de estructuras macromoleculares (5) (6) con propiedades físi - cas y químicas muy diferentes, debido a sus distintas estructuras - cristalinas, así como al tipo de enlace entre los átomos de carbono. Así, mientras que en el diamante cada carbono posee hibridación sp^3 y, por lo tanto, un átomo está unido tetraédricamente a otros cuatro átomos formando una molécula gigante que en su conjunto tiene simetría cúbica, el grafito cristaliza en una estructura en capas; los áto - mos de carbono forman unas láminas regulares de hexágonos enlaza - dos, los cuales se van desplazando relativamente unos respecto a - otros. En la modificación hexagonal establece (7) (8), las láminas al - ternadas están situadas unas encima de otras dando una secuencia - ABAB..., como puede apreciarse en la Figura 1.1. (a). Además, el

grafito presenta otra modificación, la forma romboédrica, en la que las láminas de carbono están desplazadas dando una secuencia ABCABC..., como puede apreciarse en la Figura 1.1.(b).

Investigaciones de Hofmann y Boehm (9) y Laves (10), muestran que la forma hexagonal se puede transformar en la romboédrica por medio de un tratamiento mecánico que implique cizalla dura, como por ejemplo la molturación, mientras que la forma romboédrica puede pasar a la hexagonal por calentamiento alrededor de los 1300°C.

En el grafito, los átomos de carbono poseen hibridación sp^2 existiendo un electrón en cada uno de los tres orbitales híbridos. El cuarto electrón se alberga en un orbital p_z , perpendicular a los otros tres. Debido a esto, en cada lámina un átomo de carbono se une a otros tres mediante enlaces σ debido al solapamiento frontal de los orbitales híbridos sp^2 , y por enlace π debido al solapamiento lateral de los orbitales p_z ; estos electrones están deslocalizados por toda la lámina, dándole al grafito características de aromaticidad. Como consecuencia de esta deslocalización electrónica, el grafito será un buen conductor de la corriente eléctrica en la dirección de los planos cristalinos, al contrario de lo que ocurre con el diamante.

La distancia C-C dentro de cada lámina es de 1.41 \AA , más próxima a la de 1.39 \AA que poseen los átomos de carbono en el benceno que a la de 1.54 \AA que poseen los átomos de carbono en el diamante o en los hidrocarburos saturados.

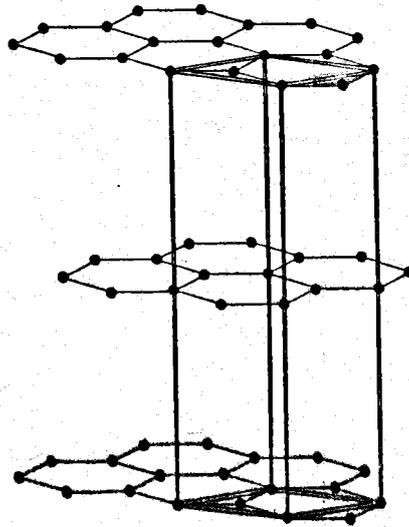


FIGURA - 1-a
ESTRUCTURA EXAGÓNAL (α - GRAFITO)

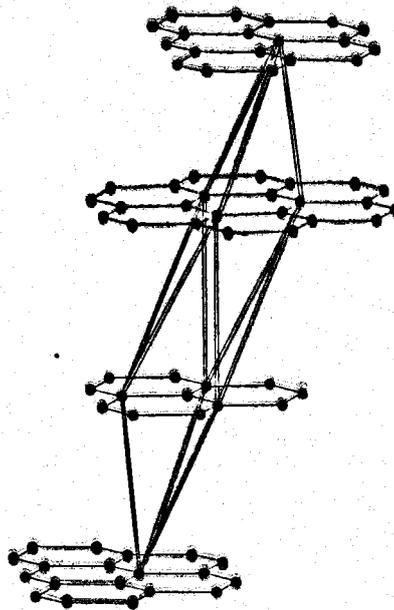


FIGURA - 1-b
ESTRUCTURA ROMBOEDRICA (β - GRAFITO)

FIGURA - 1 - ESTRUCTURAS DEL GRAFITO .

En contraste con el fuerte enlace existente entre los átomos de carbono dentro de cada capa, las capas de átomos de carbono se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, que en comparación con los enlaces homopolares existentes dentro de cada capa, son bastante más débiles. Las distancias entre planos adyacentes es de 3.35\AA , aproximadamente igual a dos veces el radio Van der Waals del carbono. Como es de esperar de estas consideraciones, el grafito presentará anisotropía, la cual se manifiesta en algunas de sus propiedades como la expansión térmica, la conductividad térmica y eléctrica y dureza. Así, la magnitud de estas propiedades dependerá de que se midan perpendicular o paralelamente al eje c.

Para romper los enlaces homopolares y separar los átomos de carbono de las láminas se necesita una energía relativamente grande, sin embargo, bajo ciertas condiciones, hay reactivos apropiados que son capaces de cambiar el estado o la concentración de los electrones en la banda de conducción, llegando así a intercalarse entre las capas de átomos de carbono. Cuando esto ocurre las distancias entre los planos aumentan y por lo tanto hay un hinchamiento del grafito, dando lugar a la formación de un compuesto "intersticial".

Las dos formas del grafito, la hexagonal y la romboédrica, no se diferencian en su capacidad para formar compuestos intersticiales puesto que las distancias entre los --

átomos de carbono y el tipo de enlace entre ellos son iguales en ambas formas estructurales. Aunque se han sugerido diferencias en la reactividad química de ambas formas (11) éstas no han sido confirmadas

El criterio usado por Hennig (12) para clasificar un compuesto como intersticial es que permanezca la estructura en capa del grafito. El orden de enlace, las distancias de enlace y, a menudo, su dirección, pueden ser alteradas y distorsionadas en algunos compuestos intersticiales, pero el fuerte enlace de cada átomo de carbono a sus otros tres vecinos próximos no debe cambiar.

Debido a que se mantiene la estructura en capa del grafito, todo compuesto intersticial puede convertirse de nuevo en un grafito que tenga alguna semejanza en la forma o tamaño del cristal al material original de partida.

Tres clases de compuestos intersticiales se pueden describir. En la primera clase, la estructura del grafito ha sido muy alterada, pero todavía estos compuestos pueden considerarse como intersticiales. Las propiedades de estos compuestos difieren notablemente de las del grafito. Se forman cuando el elemento que se sitúa entre las láminas es muy electronegativo. Cuando se forman estos compuestos las capas planas del grafito tienden a alabearse (13)(14), debido a la reversión, del carbono hacia la forma tetraédrica, apareciendo en estos compuestos el carácter alifático.

Puesto que hay una fijación de electrones móviles, - desaparece la resonancia en el sistema de enlaces de las láminas planas, disminuyendo, por lo tanto, las propiedades conductoras del grafito. Se denominan "compuestos no conductores" y fueron descubiertos bastante antes que otros compuestos intersticiales; de ellos sólo se conocen el óxido grafitico y los compuestos grafito-flúor (mono-fluoruro de carbono y mono-fluoruro de tetracarbono),

La segunda clase comprende los "compuestos laminares". Estos compuestos retienen el carácter aromático del grafito pero contienen monocapas intersticiales del reactivo en una distribución característica entre las capas de carbonos. Es el grupo más numeroso y más estudiado. A éste pertenecen las sales de grafito, los compuestos de grafito con los metales alcalinos y los compuestos moleculares de grafito.

Hennig (15) (16), a partir de medidas eléctricas, ha deducido que sólo se pueden formar compuestos de este tipo si se verifica una transferencia electrónica entre el reactivo y el grafito. Dicha transferencia se puede llevar a cabo mediante cesión de electrones por parte del reactivo a las bandas de conducción semillenas del grafito, o bien cediendo éste al reactivo electrones correspondientes a los más altos niveles de energía de sus bandas electrónicas.

A estos compuestos se les suele llamar tipo "n" ó tipo "p", de acuerdo con la terminología de semiconductores, según que los electrones sean transferidos "al" o "por" el grafito.

En la tercera clase se encuentran los "compuestos residuales". Al descomponer una gran cantidad de compuestos laminares, se encontró que el grafito recuperado no estaba completamente libre de reactivos (17) (18). Estos compuestos son difícilmente justificables como compuestos verdaderos, ya que ellos retienen el reactivo en las imperfecciones y en la periferia de los cristales de grafito, siendo la fracción que permanece intercalada entre las capas planas de carbono inferior al uno por ciento. Pese a ser pequeña esta cantidad, las propiedades de los compuestos residuales y las del grafito original difieren apreciablemente.

El grafito, la forma anisotrópica del carbono, ha sido usado y se sigue utilizando ampliamente en la industria debido a las excepcionales propiedades que le confiere su particular estructura. Entre ellas, las más interesantes son: el uso para electrodos que requieren alta resistencia a la oxidación; como lubricante, debido a la facilidad de deslizamiento de los planos de carbono; y, sobre todo, la más importante, o al menos la de mayor utilización técnica es su aplicación como moderador en los reactores nucleares, debido a la baja sección eficaz de cap

tura neutrónica que poseen los átomos de carbono (19).

Debido a la gran demanda técnica de este producto - es por lo que se fabrican actualmente grandes cantidades de grafito artificial, a pesar de que se encuentra ampliamente distribuido en la Naturaleza. El método más usado es el patentado por Acheson (20), el cuál se dio cuenta de que al calentar carbón a alta temperatura éste cristalizaba y se formaba grafito. No todos los carbones son apropiados para formar grafito (21), siendo la antracita el carbon más usado (22).

Hoy día el método patentado por Acheson se ha perfeccionado (23). Para ello se hace pasar una corriente alterna a través de la masa carbonosa granulada, mezclada con una pequeña cantidad de óxidos (óxido de hierro y arena); éstos actúan como catalizadores, formándose carburos de hierro y silicio que se descomponen al subir la temperatura, quedando el hierro y el silicio libres para poder seguir reaccionando, aunque también se ha señalado que a la elevada temperatura a la que se realiza el proceso se promoció al crecimiento de los pequeños cristales de grafito que ya existían en el material de partida (24).

El producto final del proceso es un grafito que puede mostrar una gran variedad de propiedades, en lo que respecta a densidad, porosidad, grado de orientación de los cristales, etc., dependiendo ésto del material de partida.

El grafito, (tanto el natural como el obtenido artificialmente) se aglomera dándole la forma deseada para su utilización técnica; para ello se usa un aglutinante, como puede ser la brea, alquitrán de hulla o ciertas resinas sintéticas y se grafitiza el conjunto a temperatura elevada.

Las propiedades de este "grafito aglomerado", variarán según la proporción de aglutinante empleado y el proceso de grafitización usado (25), por lo que podemos o considerarlo - compuesto por dos tipos de grafito: uno, el grafito mineralógico ó artificial; y otro, el procedente de la grafitización del aglutinante.

1.2. - OXIDO GRAFITICO

El óxido grafitico es el compuesto intersticial del grafito más antiguo que se conoce. Brodie (26) en 1855 tratando grafito con agentes oxidantes enérgicos preparó un compuesto al que llamó ácido grafitico, aunque hoy día más bien se considera como un óxido de carbono sólido, bajo la forma de grafito, y llamado comúnmente óxido grafitico.

El método de obtención más conocido y usado es el de Staudenmaier (27), que consiste en la adición de clorato potásico, en el transcurso de varios días ó semanas, a una suspensión de grafito en una mezcla nitro-sulfúrica concentrada.

El óxido grafitico es un sólido muy higroscópico que no puede ser desecado completamente; además, se descompone con deflagración si se le calienta a una temperatura de 70°C. Se han propuesto para el óxido grafitico numerosas fórmulas, ya que influyen varios factores sobre el grado de oxidación del carbono, tales como el método de oxidación, el origen del grafito y el número de tratamientos sucesivos; como consecuencia de todo ello este compuesto no tiene una estequiometría definida.

Estudiando el diagrama de difracción de rayos X del óxido grafitico se observa que la distancia entre planos paralelos ha aumentado con respecto al grafito de partida. La distancia más pequeña encontrada para muestras secadas durante bastante tiempo a vacío y en presencia de P₂O₅ es de 6'11 Å según Ruess (28) y 6'35 Å según Hofmann y Boehm (9). Esta distancia aumenta considerablemente con el grado de humedad del óxido grafitico, según Hofmann y Frenzel (29).

% H ₂ O	95	60	38	31	15	7
d ₀₀₂ Å	11'3	11'3	10'5	8'2	7'9	6'4

En el diagrama de Debye-Scherrer de algunas muestras débilmente oxidadas se observan rayas características del grafito y del óxido grafitico, lo que nos indica que la formación de este último se realiza de una forma progresiva.

Debido a que, por término medio, cada átomo de carbono participa de algo más de tres enlaces es por lo que se pierde la estructura aromática del grafito. Riley (30), supone que se produce un plegamiento de la capa carbonada. Este fenómeno desgraciadamente es imposible de comprobar mediante la utilización de rayos X. La distancia C-C en el grafito es de $1,41\text{Å}$, y en el enlace alifático es de $1,53\text{Å}$; pero, teniendo en cuenta la inclinación del plano carbonado, la proyección sobre el plano de la capa correspondería a una distancia aparente de $1,45\text{Å}$; la raya (1, 1, 0) que nos daría este valor es difusa, por lo que habría poca precisión de la medida. La distancia calculada parece ser de $1,44\text{Å}$ y, por lo tanto, hay gran probabilidad de que la hipótesis sea cierta. Ruess (31) Clauss, Boehm y Hofmann (32) adoptan este punto de vista, como puede verse en la Figura 1.2. El espectro de rayos X no puede darnos indicaciones suficientes sobre los enlaces entre la capa carbonada y los átomos de O e H.

La información precisa la obtendríamos del estudio de las propiedades químicas.

De los valores de la composición química se deduce que no todos los átomos de carbono están unidos a átomos de O y H, por lo que Hofmann y Col. (32) sugieren la existencia de un cierto número de dobles enlaces $C = C$ para satisfacer la tetravalencia del carbono. Esta hipótesis no está aun justificada, pero

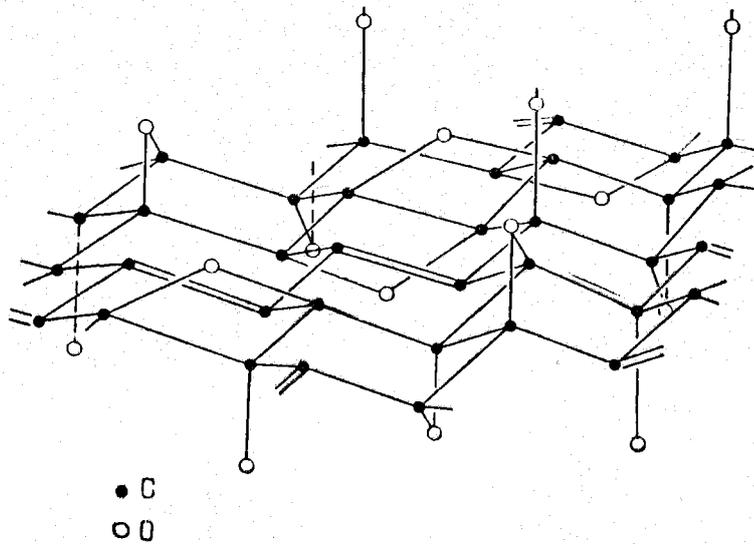


FIGURA 2. 1. - Capa de óxido graffítico.

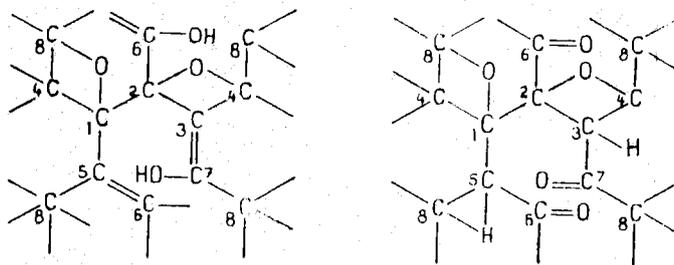


FIGURA 1. 3. - Funciones enólicas y cetónicas en una capa de óxido graffítico.

puede explicar la diferente reactividad de los grupos -OH ya que un grupo -OH unido a un átomo de carbono que posea un doble enlace existirá también en su forma cetónica, dando lugar a una tautomería cetoenólica, como puede apreciarse en la Figura 1.3.

El óxido grafitico tiene por tanto, una estructura compleja. Las irregularidades y defectos de la estructura cristalina del grafito así como la procedencia de éste, juegan un papel importante en la naturaleza y localización de los grupos funcionales. Es lógico, por todo ello, que no presente una fórmula estequiométrica definida.

1.3. - OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Al llevar a cabo un estudio sobre las propiedades físico-químicas de grafitos mineralógicos y artificiales, se encuentran algunas diferencias, que en algunos casos pueden ser bastante notables. Para comprobarlo basta contrastar los resultados de algunos trabajos publicados, referentes a la actividad físico-química superficial del grafito natural (33) (34) - (35) y del artificial (36) (37) (38) (39). Estudios referentes a la densidad (40) (41) (42), microscopía electrónica (43) (44) (45), análisis químico (46) (47) (48), susceptibilidad magnética (49) - (50), etc., también ponen de manifiesto diferencias entre los dos tipos de grafito mencionados.

A partir del grafito podemos obtener como se ha visto, el compuesto no estequiométrico óxido grafitico. Anteriormente se ha comentado que la naturaleza de este compuesto va a depender de la naturaleza del grafito empleado en el proceso de oxidación, o sea de los defectos que posea su estructura cristalina, del grado de ordenación de los cristales, al igual que de la procedencia del grafito, así como del aglomerante empleado en su fabricación, etc. Esto ha sido confirmado experimentalmente mediante varios trabajos comparativos de oxidación de grafito de distinta procedencia, mineral o artificial, para formar óxido grafitico. Se han observado distintas propiedades físico-químicas en los productos formados, en lo que respecta a su actividad superficial, retención de bario y calor de formación (51). Así mismo, estudios realizados en productos de oxidación intermedios, obtenidos a partir de grafitos de origen mineral ó artificial dan distintas propiedades tales como densidad (52), superficie específica (53), difracción de rayos X (54), resistividad (55) y susceptibilidad magnética (56).

Del óxido grafitico han sido poco estudiadas las propiedades físico-químicas de superficie. El conocimiento de la superficie y de la textura porosa de un sólido no son nociones abstractas, sino que pueden ser expresadas por ciertos valores o por las correspondientes funciones de distribución, calculadas por aplicación de ecuaciones teóricas o semi-empíricas a los datos experimentales de adsorción, condensación capilar o penetración de mercurio (57) (58) (59) (60).

Dentro de la química-física de superficies, la adsorción física de gases y vapores por sólidos, es uno de los métodos más usados para determinar la superficie de éstos. Todo consiste en elegir el adsorbato adecuado como para tener la máxima información posible en lo que respecta a la superficie y a la porosidad. También los métodos de adsorción nos pueden proporcionar información sobre la naturaleza de la superficie, estudiando los calores y entropías de la fase adsorbida, calculados a partir de las isotermas de adsorción a dos temperaturas próximas, mediante la utilización de la ecuación de Clausius-Clapeyron; modificada por Hill, y otros, (61) (62) (63), ya que dichas funciones termodinámicas están relacionadas con el concepto estadístico de orden-desorden y, por lo tanto, con el grado de libertad de las moléculas adsorbidas, lo cual es una consecuencia de las interacciones sólido-gas. Los sólidos adsorbentes se han dividido en dos tipos distintos: no porosos y porosos (64). En los primeros podemos considerar la superficie "abierta" o con poros tan anchos que las moléculas o átomos adsorbidos sobre sus paredes no lleguen a interaccionar y, por lo tanto, no se producirá condensación capilar. El segundo tipo puede subdividirse, según el tamaño de los poros; podemos decir que no existe una teoría "unificada" que nos explique la adsorción de átomos o moléculas por estos sólidos. La teoría a aplicar será distinta según el tipo de superficie en cuestión, por lo que la realidad física de los parámetros calculados de la superficie y porosidad de los adsorbentes dependerá de que las premisas admitidas para la descripción teórica de los fenómenos observados sean aplicables a la realidad.

La superficie de un sólido podemos considerarla como final de la estructura cristalina de este sólido, por lo que el conocimiento de la superficie y de las interacciones que se llevan a cabo entre ésta y el adsorbato nos llevarán al conocimiento de la estructura íntima de este sólido, o sea, de la ordenación de los átomos, iones o moléculas que constituyen la red cristalina, del grado de homogeneidad que presenta o de los posibles defectos que puedan existir en ella. Todo consistiría, como hemos dicho anteriormente, en elegir el adsorbato más adecuado para nuestras necesidades, atendiendo al tamaño y a la polaridad de la molécula gaseosa, así como también escoger la temperatura mas adecuada al caso.

En la bibliografía consultada por nosotros se encuentra la adsorción de nitrógeno y vapor de agua (65), adsorción de moléculas polares, tales como amoniaco, etilenglicol, acetona, etc (66) (67) y adsorción de n-butano (68) (51).

Siguiendo las líneas de investigación de este Departamento, referentes a la determinación de superficies de bajo contenido energético, como es el estudio de grafitos de distintas procedencias y los productos de su oxidación, hemos oxidado, por el método de Staudenmaier, un grafito artificial aglomerado, obtenido por el método Acheson. La oxidación ha sido prolongada durante 120 horas; en el óxido graffítico así preparado estudiaremos la naturaleza de su superficie, mediante la adsorción de N_2 y Ar. También se estudiará el proceso de "sorción" de CO_2 sobre dicho ad-

sorbente. Por otra parte, se intentará ver la variación de las propiedades de superficie cuando se oxida el grafito a óxido grafitico estudiando la adsorción de los mismos gases sobre el material de partida.

En el óxido grafitico obtenido se ha realizado también la adsorción de n-butano, así como un estudio de la retención de etilenglicol, puesto que en el proceso de oxidación del grafito éste ve incrementada su distancia interlaminar hasta alrededor de los 6\AA , debido a la entrada de oxígeno entre las láminas de carbonos, y desde el punto de vista de la adsorción física de gases, estas zonas internas juegan el papel de submicroporos, debiendo medirse éstas con moléculas polares adecuadas, ya que estas moléculas, antes de entrar, van abriendo los citados planos.

Por otra parte, se aducirán pruebas experimentales al método propuesto por López González y Bañares Muñoz (69) (35) para la determinación de superficies de sólidos, basado en la determinación de isotermas de adsorción a dos temperaturas próximas que muestran un punto de cruce.

A las técnicas de adsorción gaseosa ayudarán, en este trabajo, otras como la microscopía electrónica de scanning y la porosimetría de mercurio.

2.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2. - MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. - GRAFITO

En el presente trabajo se ha utilizado un grafito artificial procedente de Degussa (Alemania), obtenido mediante el proceso de fabricación Acheson; dicho grafito fue suministrado por la Junta de Energía Nuclear (Madrid). Su límite de impurezas, determinado por dicho centro, es el expresado en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1

CONTENIDO EN IMPUREZAS DEL GRAFITO UTILIZADO

B.....	316 p.p.m.
Fe comprendido entre	100 y 200 p.p.m.
V comprendido entre	100 y 200 p.p.m.
Ti.....	96 p.p.m.
Ca.....	400 p.p.m.

Para comprobar la pureza y cristalinidad de este grafito se realizó el correspondiente estudio de difracción de rayos X, mediante la técnica de Debye-Scherrer, resultando el difractograma que aparece en la Figura 2.1. Junto a él se muestra, a efectos comparativos, un difractograma de un grafito ultrapuro -

muy cristalino, de origen mineral, cedido por el National Bureau of Standards (N. B. S.), Washington, U. S. A. En la Tabla 2.2 se dan los valores de los espaciados y la intensidad de las líneas correspondientes al diagrama del grafito objeto de nuestro estudio.

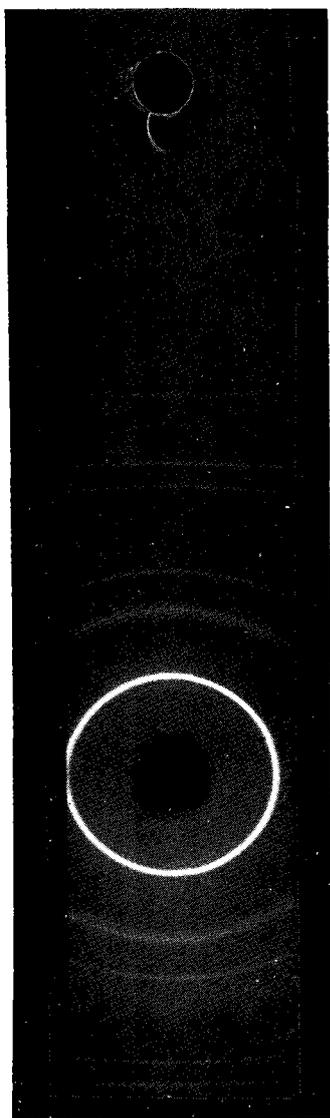
TABLA 2.2

LECTURA DE LOS ESPACIADOS DE GRAFITO

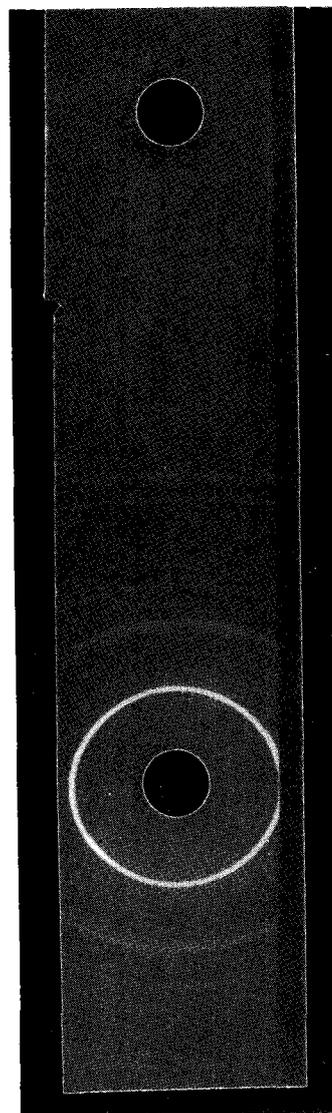
$d(\text{Å})$	Intensidad
3'70	m. d
3'35	m. f
2'14	m. d
2'05	f.
1'69	m.
1'22	m.
1'16	m.

Como se puede observar en los diagramas de la Figura 2.1, la nitidez de las líneas de difracción del grafito N. B. S. y el artificial ponen de manifiesto que este último tiene una cristalización menos perfecta que el N. B. S.

La muestra de grafito se presenta aglomerada en un bloque, por lo que para las experiencias posteriores el bloque tuvo que ser limado, molturado y tamizado hasta conseguir el tamaño de partícula deseado. En el caso del grafito empleado en las experiencias de adsorción se ha utilizado un tamaño de partícula comprendido entre 90μ y 40μ ; una vez conseguido el tamaño deseado



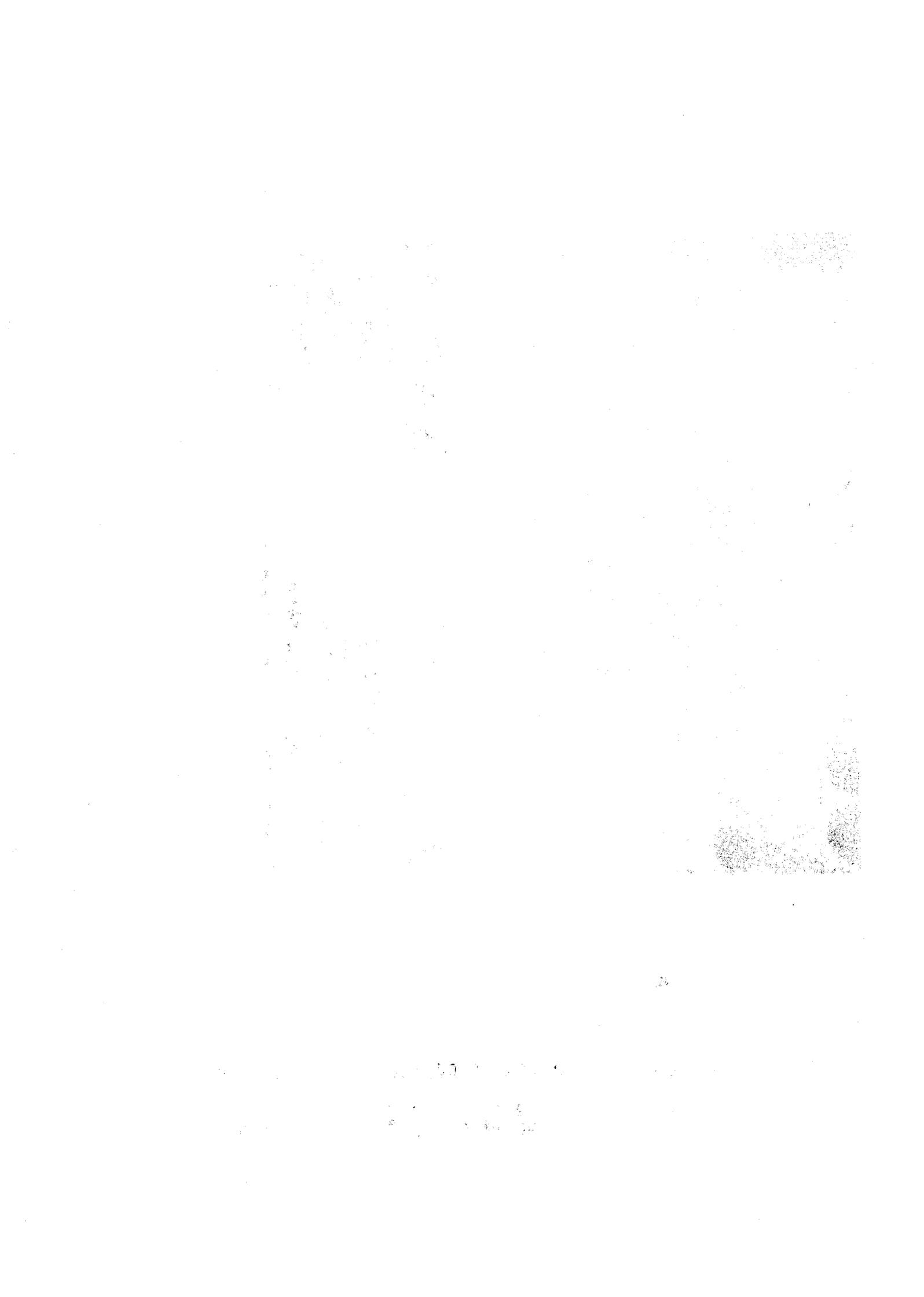
a



b

Figura 2.1.- DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X

- a) Grafito N.B.S.
- b) Grafito artificial Acheson



fue purificado por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado hirviente de la casa Carlo Erba, reactivo análisis, procediéndose a continuación a un lavado del grafito con agua destilada hasta ausencia de cloruros en el agua de lavado; después de lavado y secado, se tamizó de nuevo para conseguir el tamaño de partícula mencionado anteriormente.

El grafito que se iba a oxidar, no fue sometido a un tratamiento de purificación, empleándose en este proceso de oxidación un tamaño de partícula comprendido entre 102 y 90 μ .

2.2. - REACTIVOS UTILIZADOS EN LA FORMACION DEL OXIDO GRAFITICO

En el proceso de obtención del óxido grafitico se han utilizado los siguientes reactivos (Probus, reactivo análisis): clorato potásico, ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados.

2.3. - PREPARACION DEL OXIDO GRAFITICO

Para la preparación del óxido grafitico a partir del grafito original, que tenía un tamaño de partícula comprendido entre 102 y 90 μ , se ha seguido el método de Staudenmaier (27) (70) Para ello se preparó una suspensión de grafito, 20 gramos, en una mezcla nítro-sulfúrica, consistente en 180 cm³ de ácido nítrico y 350 cm³ de ácido sulfúrico, ambos concentrados. Sobre esta suspensión se fueron agregando, a intervalos regulares y en pequeñas porciones, 220 gramos de clorato potásico pulverizado.

La reacción se llevó a cabo a la temperatura de 0°C, para lo que el recipiente que contenía los reactivos fue introducido en un baño de agua-hielo. Con el objeto de conseguir la mayor homogeneización posible, la mezcla reaccionante fue sometida a una agitación continua durante las 120 horas que duró la reacción

Transcurridas las 120 horas, se pasó rápidamente el contenido del matraz de reacción a un vaso que contenía 10 litros de agua destilada con el objeto de congelar el proceso de oxidación. Una vez sedimentada la suspensión, se procedió a su decantación y el óxido grafitico formado se lavó repetidamente con agua destilada hasta que el líquido sobrenadante no diese presencia de sulfato frente al cloruro bórico.

El producto así obtenido se secó mediante una lámpara de infrarrojos, procurando que la temperatura no sobrepasara nunca 50°C. A continuación se introdujo en un desecador de vacío con pentóxido de fósforo y se secó hasta pesada constante. La muestra resultante se trituro y tamizó por el tamiz 70 de la norma DIN, consiguiéndose de esta forma un tamaño de partícula inferior a 90 μ , que es el utilizado en nuestras experiencias posteriores. Para evitar la rehidratación, la muestra se mantuvo siempre en un desecador de vacío y en presencia de pentóxido de fósforo, hasta su posterior utilización.

Debido al tratamiento a que fue sometido el grafito para convertirlo en óxido grafitico, es por lo que se ha realizado un análisis semicuantitativo de dicho óxido para ver el contenido final

en impurezas. El resultado de este análisis, realizado por el Dr. Rodríguez Reinoso en el Mineral Constitution Labs. (The Pennsylvania State University, U.S.A), viene expresado en la Tabla 2.3

TABLA 2.3
IMPUREZAS DEL OXIDO GRAFITICO

Al	Si	Fe	Mg	Ca	B	Cu	Ag
5ppm	300ppm	<10ppm	5ppm	10ppm	30ppm	100ppm	<3ppm
No detectados, en p.p.m: Pb(<30), Cr(<10), V(<10), Be(<1), Ni(<40), Co(<20), Mo(<10), Sr(<10), Ba(<20).							

De la comparación de las Tablas 2.3 y 2.1, podemos observar que el contenido en B ha aumentado al oxidar el grafito a óxido grafitico; el contenido en Si de este último también es alto. Esto es consecuencia del proceso a que ha sido sometido el grafito, ya que todo el ha sido llevado a cabo con material de vidrio (agitador, matraz de reacción y vaso de lavado).

2.4. - CARACTERIZACION DEL OXIDO GRAFITICO OBTENIDO

Con el objeto de conocer la naturaleza del óxido grafitico que había de emplearse en las experiencias posteriores, se ha procedido a su caracterización, para lo que se ha realizado:

- a) un análisis químico, con objeto de conocer su fórmula empírica y la relación C/O₂

b) un estudio de difracción de rayos X, para conocer el aumento de espaciado que ha tenido lugar durante el proceso de oxidación

2.4.1. - Análisis químico

El análisis químico del óxido grafitico fue realizado por el Instituto "Juan de la Cierva", y los resultados obtenidos vienen expresados en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4

ANALISIS QUIMICO DEL OXIDO GRAFITICO

% C	% H	% S	
65'48	1'40	1'18	
% C	% H	% SO ₄ ⁼⁼	% O
65'48	1'40	3'54	29'58

donde el porcentaje de SO₄⁼⁼ se ha calculado a partir del contenido en S dado por el análisis, y el contenido de oxígeno ha sido calculado por diferencia.

2.4.2. - Difracción de rayos X

Este estudio ha sido realizado en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de esta Facultad, mediante el método de Debye-Scherrer usando la radiación K_α del Co y explorando una zona de 2º a 68º. En la Tabla 2.5 se muestra la lectura de los espaciados. En ella se puede ver que el grafito en el proceso

de oxidación ha aumentado su espaciado hasta $6'21\text{\AA}$, valor que concuerda con los encontrados en la bibliografía (9) (28).

TABLA 2. 5
LECTURA DE LOS ESPACIADOS
DEL OXIDO GRAFITICO

d(A)	Intensidad
6'21	m. f
2'34	. d

2. 5. - RETENCION DE ETILENGLICOL

Hay sólidos que desarrollan la mayor parte de su superficie en regiones internas inaccesibles a los gases adsorbidos físicamente y para paliar este inconveniente Hendricks y Dyal (71) propusieron estudiar la retención de etilenglicol (EG) a temperatura ambiente. Para ello se sigue una técnica de tipo gravimétrico, mediante la cual se determina la cantidad de EG retenida por la muestra mediante la elongación de una espiral de la que va suspendida.

En este trabajo se ha seguido la técnica de la balanza de Joly (72) (73) (74) (75) (76), pero el aparato utilizado por nosotros, de características análogas al usado anteriormente en otros trabajos en este Departamento (77), ha sido modificado. En la Figura 2.2. puede apreciarse un esquema del mencionado aparato; todo él está construido en vidrio pyrex, y las llaves son especiales

para alto vacío. Dicho sistema lleva en su parte superior un tapón esmerilado t que sostiene la balanza, la cual consiste en una espiral de cuarzo suministrada por Houston Technical Laboratories - (Houston, Texas, USA); en el extremo inferior de la espiral se - suspende un cubilete de aluminio, donde se coloca la muestra en - estudio.

En la parte superior lleva también dos soportes g y g', en uno de ellos se colocan capilares Lindeman para rayos X, con objeto de poder seguir el aumento del espaciado basal de la muestra durante la retención de EG; el otro soporte es para colocar, - en el momento adecuado, un recipiente, R, que contiene EG.

Con objeto de no sacar la balanza del tubo, para que - no se hidrate la muestra, hay un orificio lateral e, con su tapón esmerilado, a la altura equivalente del platillo con la muestra, por - el que se introduce, con una pipeta, la cantidad de EG necesaria - para impregnar la muestra. Todo este sistema se comunica mediante la llave a (de doble vía), bien con una bomba rotatoria para alto vacío marca Speedevac UM 71 a-4 de la casa Edwards High Vacuum Ltd., o bien con una torre de cloruro cálcico, a través de la cual - se llena el aparato con aire seco. La llave b, permite comunicar el sistema con un manómetro McLeod, construido y calibrado por nosotros, con el objeto de controlar la presión de trabajo. En la parte inferior del tubo va conectado un matraz de 250 cm³, conteniendo una mezcla de pentóxido de fósforo y lana de vidrio.

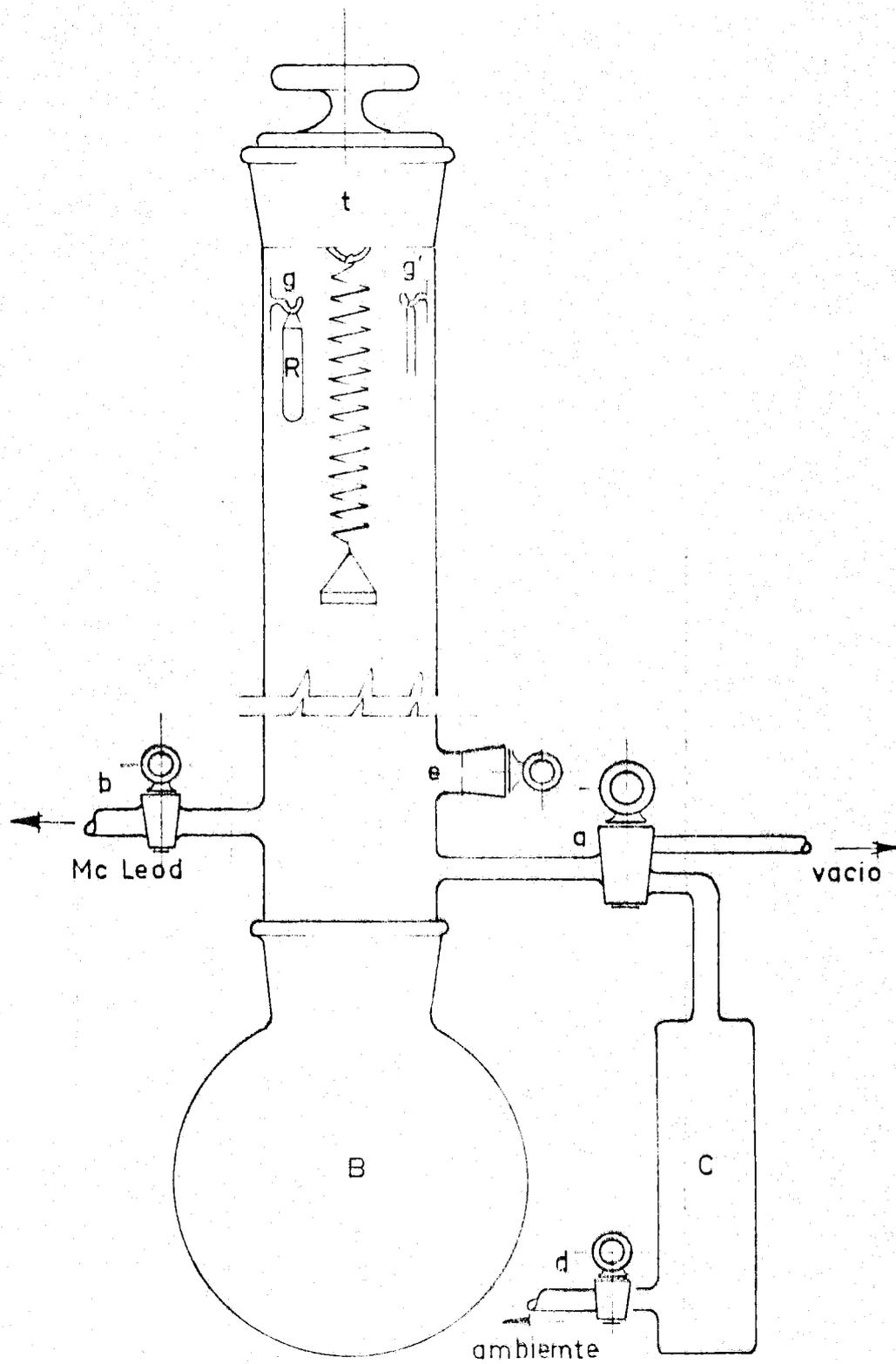


FIGURA 2.2. - Esquema del aparato de retención de EG

2. 5. 1. - Calibrado de la espiral de cuarzo

Con el objeto de poder conocer en todo momento el peso correspondiente a cualquier elongación de la espiral de cuarzo, se ha procedido al calibrado de la misma, para lo cual se van introduciendo en el platillo de la balanza distintos pesos contrastados, midiendo el alargamiento sufrido por la espiral, mediante un catetómetro de la casa W. G. PYE and Co Ltd. Cambridge, England que aprecia 1/100mm. en la Tabla 2, 6 se dan los valores de las elongaciones correspondientes a los distintos pesos utilizados.

TABLA 2. 6

CALIBRADO DE LA ESPIRAL DE CUARZO

P(mg)	L(mm)
0	163'42
50	173'95
100	186'29
150	197'65
200	209'37
250	220'69
300	232'19
350	243'77
400	254'17
450	265'84
500	277'99

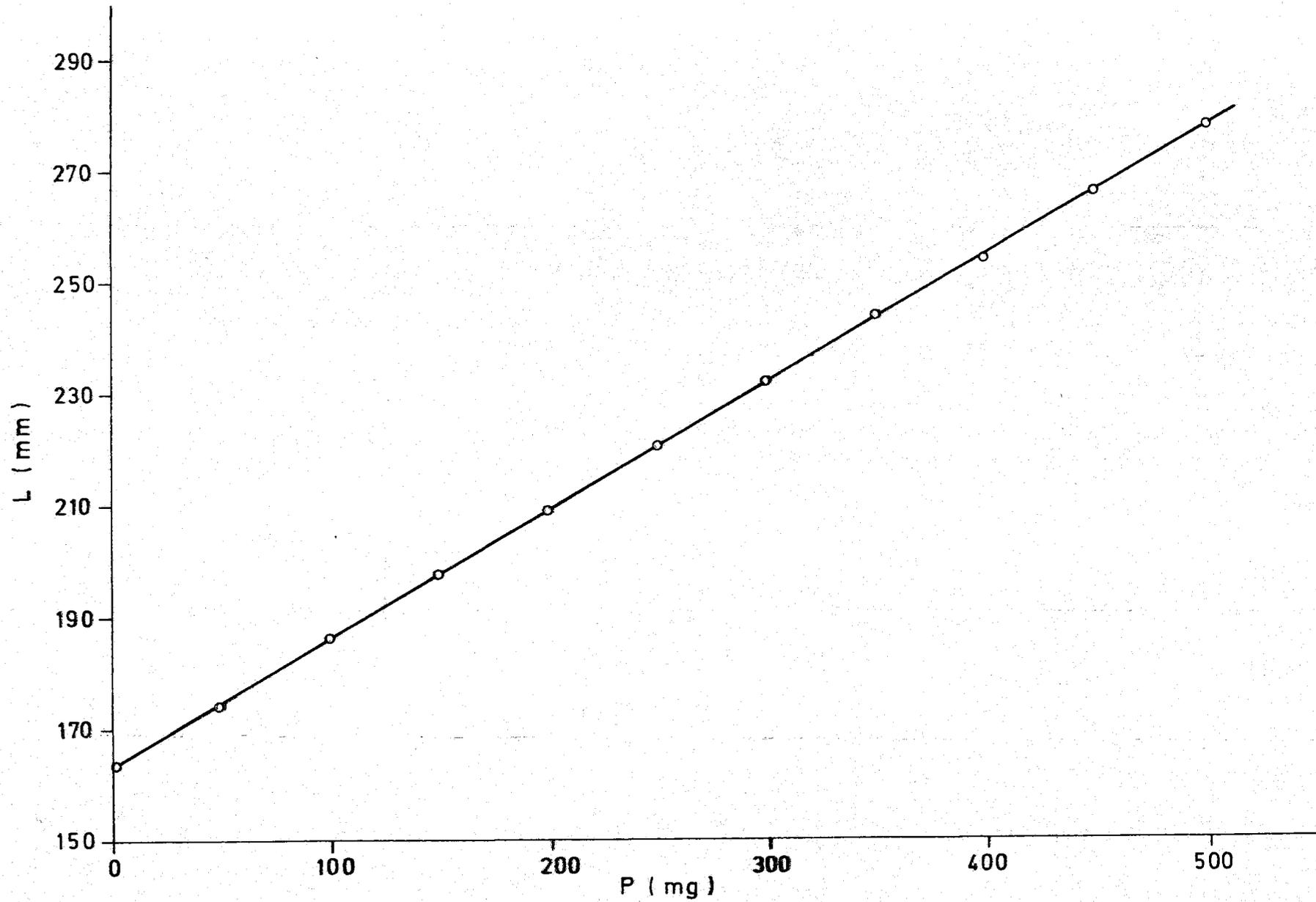


FIGURA - 2.3 - CALIBRADO DE LA ESPIRAL DE CUARZO

La representación gráfica de los valores de la Tabla 2.6 viene dada en la Figura 2.3, con lo que se puede calcular la constante de la espiral al determinar la pendiente de la recta. Para la espiral utilizada, esta constante es $K = 0,229 \text{ mm. mg}^{-1}$.

2.5.2. - Desorción en presencia de EG líquido en proceso de libre evaporación

Una vez introducida una determinada cantidad de muestra en la balanza, se desgasifica ésta por medio de la bomba de vacío, hasta una presión de 10^{-3} Torr; seguidamente se llena la balanza de aire seco y se introduce EG, como se ha señalado antes, por el orificio e. Para favorecer la difusión del EG por la muestra, se deja en reposo durante un cierto tiempo, al cabo del cual se introduce el recipiente R lleno de EG, con el objeto de mantener en el aparato, a lo largo de la desorción, una superficie libre de EG en proceso de evaporación. Se conecta lentamente el sistema de vacío, para evitar arrastre de muestra y vibraciones bruscas de la espiral, midiéndose la elongación de esta cada 30 minutos durante las 7 primeras horas y, después, cada 60 minutos, - hasta completar las 24 horas después de haber conectado el vacío

2.5.3. - Determinación de la constante de evaporación del EG

El estudio de la constante de evaporación de EG ya - ha sido llevado a cabo en un trabajo anterior realizado en este Departamento (78), habiéndose obtenido el siguiente resultado.

$$E = 12412 \text{ mg/hora}$$

2. 6. - ADSORCION FISICA DE GASES

El proceso de la adsorción física de gases se ha estudiado en dos aparatos volumétricos convencionales de adsorción; en ellos se determina el volumen de gas adsorbido por la muestra -- mediante medida de la presión de equilibrio en un recinto -- de volumen conocido, cuya temperatura está perfectamente controlada.

En uno de estos aparatos, denominado aparato I en el presente trabajo, hemos realizado todas las isotermas sobre grafito y estudiado el proceso de "adsorción" de CO_2 sobre óxido grafitico. Se trata de un aparato de precisión ampliamente descrito en un trabajo anterior (79), un esquema del cual puede verse en la Figura 2. 4.

Las isotermas de adsorción sobre óxido grafitico las hemos realizado en otro aparato distinto, al que denominaremos aparato II. Fundamentalmente, este aparato está descrito en trabajos anteriores (80) (81), pero se le han introducido algunas modificaciones que nos permiten una mayor comodidad y precisión en la medida. Algunas de estas modificaciones han sido: a) la introducción de una reserva de presión que la utilizamos en la subida del mercurio en la bureta, manómetro y McLeod; b) incorporación de un sistema de reserva de vacío, lo que nos permite usar las horas de la noche para poder desgasificar la muestra y, por lo tanto, que la bomba rotatoria no esté siempre funcionando;



c) incorporación de un vacuómetro Pirani al sistema de adsorción con el objeto de poder hacer rápidamente medidas de bajas presiones.

Un esquema de este aparato puede verse en la Figura 2.5, y en él se puede apreciar el sistema de adsorción constituido por el manómetro diferencial en U, la bureta de gases y la entrada del vacuómetro Pirani, con su dedo frío. El manómetro McLeod nos puede servir para controlar la presión del aparato o para medir la zona de bajas presiones de las isothermas de adsorción. Se puede apreciar también el termómetro de gases, el sistema de entrada de gases, que está situado en la parte posterior del aparato, y la difusora, con su trampa para nitrógeno líquido y la reserva de vacío. Como sistema de reserva de presión se ha utilizado el del aparato I, mediante las oportunas conexiones.

Los dos sistemas experimentales de adsorción han sido contruidos y montados en esta Facultad por el taller de soplado de vidrio.

2.6.1. - Calibrado de los aparatos de adsorción

Para poder conocer en todo momento la cantidad de gas con la que se opera, es necesario conocer el volumen en el que está contenido este gas, para lo cual es preciso hacer un calibrado.

El primer paso a seguir en el calibrado del sistema de adsorción es el referente a la bureta de gases; ésta consta de cinco bolas, cuyos volúmenes se calibran por pesada con mercurio bi

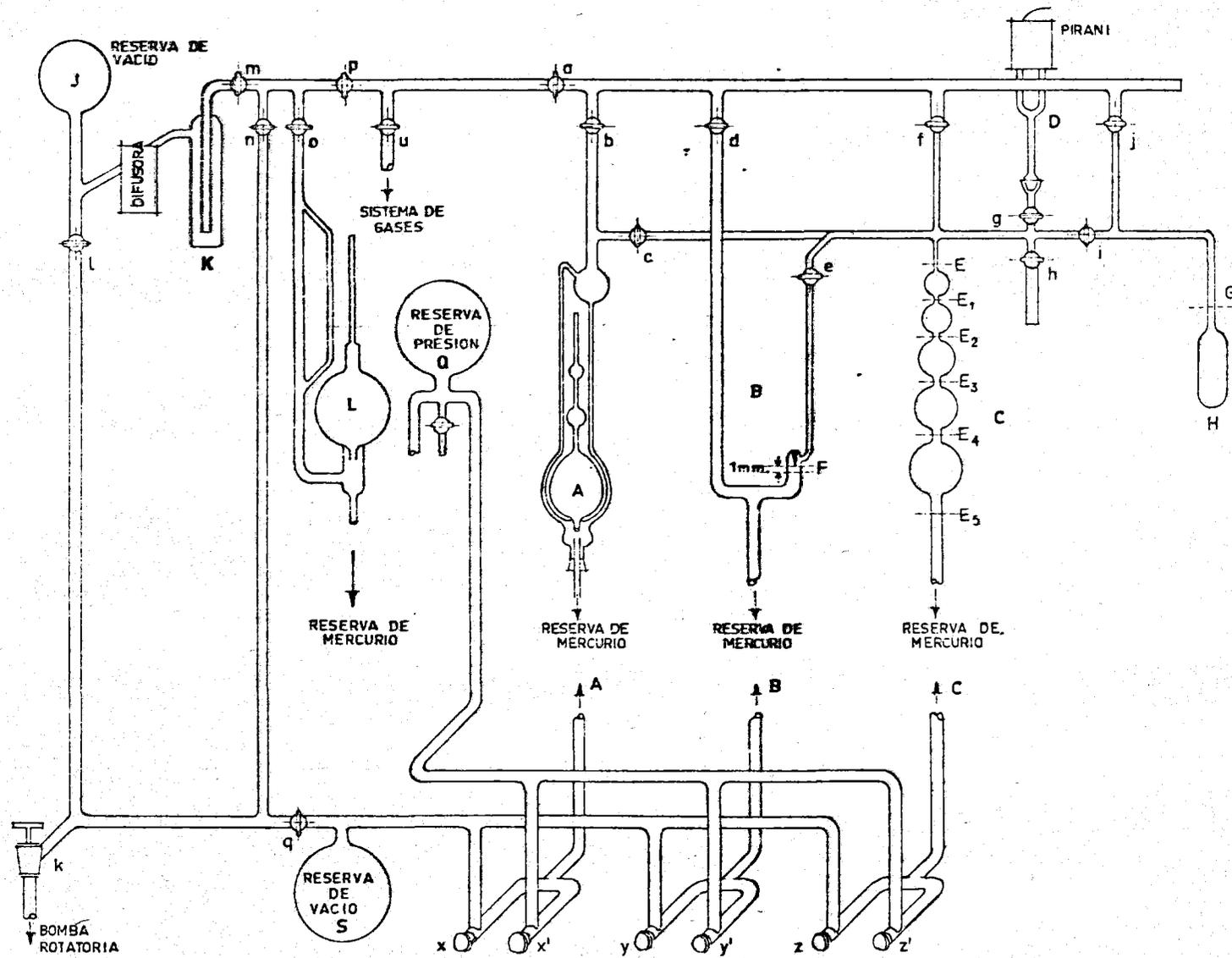


FIGURA .-2.4- ESQUEMA DEL APARATO DE ADSORCION I

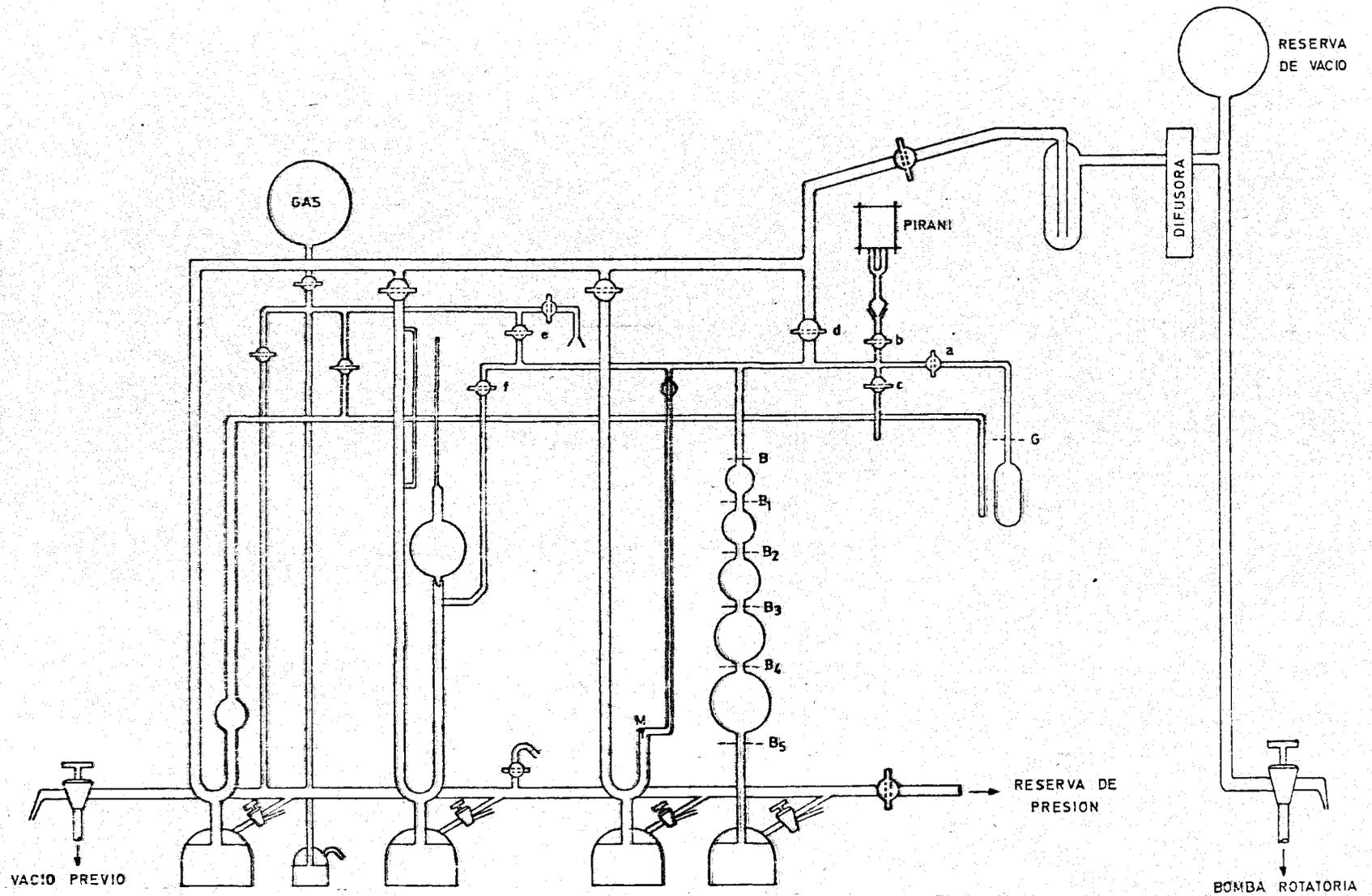


FIGURA-2.5 - ESQUEMA DEL APARATO DE ADSORCION II

destilado. En los volúmenes de esta bureta nos basamos para después poder calcular los distintos volúmenes del sistema de adsorción, y también para los cálculos basados en los datos experimentales de adsorción. Los calibrados que hemos realizado han sido los siguientes:

- . 1. - Calibrado de la bureta de gases.
- . 2. - Calibrado del volumen " V_{α} "
- . 3. - Calibrado del volumen " V_{β} "
- . 4. - Calibrado del volumen " V_c "
- . 5. - Calibrado del volumen muerto.

Estos cinco volúmenes se han calculado en el aparato II, ya que el aparato I, al haber sido utilizado en un trabajo anterior, conserva ciertos volúmenes constantes. En este último aparato sólo ha sido necesario calibrar el volumen " V_c " y el volumen muerto.

2.6.1.1. - Calibrado de la bureta de gases.

Para variar el volumen del sistema de adsorción es necesario una bureta perfectamente calibrada; esta bureta se ha construido en vidrio pyrex y consta de cinco bolas de distinto tamaño, - cuyo volumen se ha calibrado pesando el volumen de mercurio bides- tilado correspondiente y aplicando la adecuada corrección de temperatura.

Para la bureta del aparato II se han realizado diez medidas y el valor medio de los volúmenes obtenidos se da en la Tabla 2.7.

TABLA 2.7

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES
(Aparato II)

Bola nº	V(ml)
1	66'77
2	41'47
3	30'28
4	23'84
5	19'99

Para el aparato I, estos valores fueron determinados anteriormente (79) y se expresan en la Tabla 2.8

TABLA 2.8

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES
(Aparato I)

Bola nº	V(ml)
1	68'76
2	45'27
3	20'04
4	9'71
5	4'89

2.6.1.2.- Calibrado del volumen " V_{α} "

En el aparato II hemos definido como volumen " V_{α} ", aquél que está delimitado por las llaves a, b, c, d, e y f y por los niveles de mercurio M y B, tal como se indica en la Figura - 2.5.

Una vez que se conoce el volumen de la bureta, así como el de cada uno de sus bolas, con las llaves, a, b, c, d y f cerradas y el manómetro subido hasta el enrase M, se introduce una cierta cantidad de gas en el sistema y se determina la presión en su interior al ir variando el nivel de mercurio en la bureta subiendo éste a los distintos niveles que la componen. Por simple aplicación de la ley de Boyle-Mariotte podremos conocer " V_{α} ". Esta operación se realiza varias veces, introduciendo distintas cantidades de gas inicialmente y comprimiendolo con la bureta; en cada dosis se obtienen cinco valores distintos de presión que corresponden a los cinco volúmenes distintos del sistema señalados en los cinco primeros enrases de la bureta.

Calculada la presión en cada uno de los enrases de la bureta, y realizadas las adecuadas correcciones de presión que después comentaremos, se realiza una representación gráfica de los productos $P.V$ en función de P , siendo V el volumen de las bolas no ocupadas por mercurio en la bureta y al que le corresponde una presión en el interior del sistema igual a P . Esta representación gráfica es una línea recta, que tiene de pendiente en este caso " V_{α} ". La pendiente de la recta se obtiene por el método -

de los mínimos cuadrados (82), encontrándose valores para el índice de correlación lineal de 0'94, lo que supone errores del 1%, al calcular la "t de Student" (83).

Este volúmen, " V_{α} " se ha determinado utilizando como gases He y N_2 , para ver si existe difusión apreciable de He a través de las paredes de vidrio pyrex (84) en las condiciones de nuestras experiencias.

Los valores de " V_{α} " del aparato II, medidos con He, se dan en la Tabla 2.9.

TABLA 2.9

VALORES DE " V_{α} " MEDIDOS CON He
(Aparato II)

29'53 ml	
29'43 "	
29'53 "	" \bar{V}_{α} " = 29'49 ml
29'46 "	

Los valores de " V_{α} " del aparato II medidos con N_2 se dan en la Tabla 2.10.

TABLA 2.10

VALORES DE " V_{α} " MEDIDOS CON N_2
(Aparato II)

29'61 ml	
29'66 "	" \bar{V}_{α} " = 29'64 ml
29'65 "	

Como se puede observar no hay diferencia apreciable entre los volúmenes medidos con He y N₂.

Por volumen " V_{α} " del aparato I se entiende aquél que está delimitado por las llaves i, g, h, f, y c, así como por los niveles de mercurio E y F, indicados en la Figura 2.4. Este volumen fue dado en un trabajo anterior (79), siendo su valor de " V_{α} "=28'46 ml.

2.6.1.3.- Calibrado del volumen " V_{β} "

En el aparato II hemos denominado " V_{β} " al volumen " V_{α} " aumentando, al abrir la llave, a, con el volumen de la cámara de adsorción, sin muestra.

Este volumen ha sido determinado y calculado de la misma forma que " V_{α} ". También ha sido determinado con He y N₂ y como durante la realización de las isothermas, parte de este volumen va a estar introducido en el baño a la temperatura a la cual se realiza la experiencia, también se han determinado los volúmenes aparentes a cada una de las temperaturas a las que iban a ser realizadas las isothermas de adsorción.

Los volúmenes " V_{β} " calculados con He a temperatura ambiente se dan en la Tabla 2.11.

TABLA 2.11

VOLUMEN " V_{β} " CALIBRADO CON He
A TEMPERATURA AMBIENTE

(Aparato II)

39'80 ml	
39'83 "	" \bar{V}_{β} " = 39'84 ml
39'84 "	
39'88 "	

Los volúmenes " V_{β} " calibrados con N_2 a temperatura ambiente se dan en la Tabla 2.12.

TABLA 2.12

VOLUMEN " V_{β} " CALIBRADO CON N_2
A TEMPERATURA AMBIENTE

(Aparato II)

39'84 ml	
39'82 "	" \bar{V}_{β} " = 39'84 ml
39'86 "	

Como se puede observar, los valores de " V_{β} " medidos con He y N_2 son, en este caso idénticos.

Para calcular " V_{β} " a otras temperaturas, se introduce el bulbo de adsorción en un baño con la sustancia criogénica - procurando que ésta llegue a una marca G que hay en él y mante

niendo este nivel durante toda la experiencia; las temperaturas - usadas han sido 77, 195 y 273°K.

Los distintos valores de " V_3 " a estas temperaturas medidas con He y N_2 se dan en la Tabla 2.13.

TABLA 2.13

VOLUMEN " V_3 " CON He Y N_2 (Aparato II)

Tº baño (ºK)	He	N_2
77	62'27	62'81
195	43'95	43'94
273	40'56	40'35

Esto se ha realizado como comprobación de que los distintos calibrados realizados anteriormente son reproducibles.

Todos estos volúmenes " V_3 " son referentes al aparato II. En el caso del aparato I, este volumen se ha definido como el " V_x " aumentado, al abrir la llave i, con el volumen de la cámara sin muestra, como puede verse en la Figura 2.4. Este " V_3 " - ha variado en este trabajo con respecto al volumen " V_3 " dado en otro trabajo anterior (79), debido a que el volumen de la cámara de adsorción hasta el enrase G, ha sido modificado por nosotros para estas experiencias sin embargo, el volumen " V_3 " no ha tenido que ser medido, ya que el mismo volumen " V_x " ha permanecido

igual y el volumen comprendido entre las llaves i y j y el enrase G de este aparato tampoco ha variado (véase Figura 2.4). Este volumen es de 33'96 ml., tal como viene dado en el trabajo citado (79); si ahora a este volumen le sumamos el nuevo valor " V_c ", que es 7'53 ml (en el próximo apartado se describe cómo se ha calculado), nos dará finalmente para " V_β " un valor igual a 41'49 ml.

2.6.1.4. - Calibrado del volumen " V_c "

Hemos denominado " V_c " al volumen de la cámara de adsorción introducido en el baño criogénico y, por lo tanto, limitado por el enrase G , como se ve en las Figuras 2.4 y 2.5.

Una vez conocidos " V_α " y " V_β ", se corta la cámara de adsorción por encima del enrase G y se calibra este volumen por pesada del mercurio bidestilado que puede contener, teniendo en cuenta la temperatura a la cual se realizan las pesadas; dichas pesadas se han realizado tres veces y el valor de " V_c " medio es de 7'83 ml. para el aparato II, siendo de 7'53 ml para el aparato I.

Una vez calculados " V_c " se llena el bulbo con la muestra a medir y por pesada, antes y después de lleno, se conoce la cantidad de muestra introducida. Seguidamente se procede a soldar cuidadosamente, la cámara de adsorción al resto del aparato, procurando que no haya variación en los volúmenes ya medidos.

Como se hacía constar anteriormente, en el bulbo de adsorción del aparato I se ha introducido el grafito original después

de ser sometido a los tratamientos descritos en el apartado 2.1; el peso de grafito introducido fue de 2'947 g.

En el caso del aparato II se introdujo la muestra de óxido grafitico, lo que se hizo lo más rápidamente posible para que la muestra no se hidratara; su peso fue de 2'408 g. Cuando se realizó la soldadura de esta cámara al aparato, se mantuvo el bulbo en un baño de hielo, con objeto de que no se calentara excesivamente la muestra, protegiéndola de esta manera de su posible descomposición.

2.6.1.5. - Calibrado del volumen muerto

Por volumen muerto se entiende el volumen no ocupado por la muestra, o sea, el volumen " V_3 " menos el volumen ocupado por la muestra en el interior de la cámara de adsorción.

El cálculo del volumen muerto se realiza de igual manera que en la obtención de " V_α " y " V_β ", pero hay que utilizar un gas que no se adsorba sobre la muestra objeto de estudio y que penetre bien en todos los poros. El He cumple con estos requisitos, debido a su bajo punto de ebullición y a su pequeño tamaño (2\AA de radio atómico) (85). Sin embargo, para sustancias microporosas, es posible que haya cierta adsorción de este gas, como ya ha sido señalado en el caso de algunas sustancias carbonosas (86) (87) - (88) (89) (90), por lo que en estos casos se realiza el calibrado a temperaturas relativamente elevadas (por encima de 0°C).

En el aparato II, la muestra de óxido grafitico se desgasificó a una temperatura de 50-55°C y a una presión de 10^{-6} Torr durante 50 horas, antes de proceder al calibrado del volumen muerto y éste se realizó, utilizando He, a las temperaturas de 0°C y -25°C. Los valores medios se dan en la Tabla 2.14.

TABLA 2.14
VALORES MEDIOS DEL VOLUMEN MUERTO
(Aparato II)

T _a (°C)	V(ml)
0	39130
25	38160

En el caso del aparato I, que contenía grafito, la muestra se desgasificó a 300°C y a una presión de 10^{-6} Torr durante 12 horas, antes de proceder a la medida del volumen muerto, que se realizó a 25°C. Su valor fue de 40104 ml.

2.6.2.- Calibrado del Vacuometro McLeod del sistema de adsorción

El vacuómetro McLeod ha sido construído en el taller de soplado de vidrio y consta de un volumen de compresión al que va soldado un capilar contrastado de 1101 mm. de diámetro. El volumen total del McLeod se ha medido por pesada del mercurio bi-distilado necesario para llenarlo completamente y teniendo en cuenta la temperatura a la que se realiza la pesada. Este volumen fue -

de 194'524 cm³. Como el volumen del capilar es muy pequeño en comparación al de compresión, se puede aplicar la fórmula (91)

$$P = \frac{A \cdot h^2}{V}$$

en la que

V = volumen total del McLeod (194'524 cm³)

A = área de la sección del capilar (0'801 mm²)

h = longitud que separa el nivel alcanzado por el mercurio en el capilar, de su extremo superior.

P = presión en el interior del aparato.

De esta forma se pueden calcular las distancias tomadas desde el extremo superior del capilar, correspondientes a las distintas presiones. Estas distancias vienen expresadas en la Tabla 2.15

TABLA 2.15

CALIBRADO DEL MC LEOD (Aparato II)

P(Torr)	h(mm)
10 ⁻¹	155'83
10 ⁻²	49'27
10 ⁻³	15'58
10 ⁻⁴	4'92
10 ⁻⁵	1'55
10 ⁻⁶	0'48

Este McLeod es el colocado en el aparato II. El aparato I lleva incorporado un McLeod Bendix, tipo GM-100, que indica la presión del sistema por lectura directa en sus escalas calibradas y graduadas.

2.7. - DESGASIFICACION DE LOS ADSORBENTES

Antes de iniciar la realización de las isotermas de adsorción se tiene que limpiar la superficie del adsorbente mediante el empleo de alto vacío y calentamiento adecuado, evitando en cada caso que este último pueda dar lugar a modificación de la superficie del adsorbente (92) (93).

En el caso del grafito éste se ha desgasificado a una temperatura de 300°C y a una presión de 10^{-6} Torr durante un período de tiempo de 12 horas. Aunque la bibliografía (94) confirma que son necesarias menos horas de desgasificación, hemos preferido realizar ésta durante el tiempo anteriormente citado, porque se realizaba durante la noche y así se aumentaba el rendimiento del aparato.

En la muestra de óxido grafitico la desgasificación se realiza a una temperatura de 50-55°C, a una presión de 10^{-6} Torr y durante un período de tiempo de 50 horas.

Se consideraba la muestra limpia cuando al final de esos períodos de tiempo, al aislar la muestra del sistema de alto vacío y manteniendo la temperatura a la que se realizaba la desgasificación, la presión no aumentaba por encima de 10^{-5} Torr en un

tiempo de tres horas. Estas desgasificaciones se han realizado antes de comenzar cada serie de medidas de adsorción.

Cuando las muestras han estado expuestas al aire, se ha intensificado la desgasificación alternándola con algunos lavados con He y N₂ (95) (96) (58).

2.8. - TEMPERATURAS DE ADSORCIÓN Y SUSTANCIAS CRIOGENICAS

Las experiencias de adsorción se han realizado a 77, 90, 195 y 273°K

La temperatura de 77°K se ha obtenido con nitrógeno líquido, aprovechando su cambio de estado (ebullición). El nitrógeno líquido fue suministrado por el servicio de criogenia de esta Universidad.

La temperatura de 90°K se ha obtenido utilizando oxígeno líquido que fue suministrado por la S. E. O.

Con nieve carbónica obtenida directamente en el laboratorio con balas de CO₂ se consiguió la temperatura 195°K. Dicha temperatura se mantiene constante por la sublimación del CO₂ a presión atmosférica y el método seguido ha sido idéntico al utilizado en otros trabajos realizados en este Departamento (78) (97).

Con un baño de hielo-agua, se ha conseguido la temperatura de 273°K. El hielo se preparó con agua destilada y la temperatura se controló mediante un termómetro de precisión.

Las sustancias criogénicas se ponían en un vaso Dewar y el nivel de ellas se mantenía, durante las experiencias realizadas, hasta la marca G que lleva la cámara de adsorción añadiendo a intervalos regulares la cantidad necesaria como para mantener este nivel. El vaso Dewar se protege adecuadamente del exterior para mantener la evaporación a un nivel mínimo.

2.9. - CONTROL DE LA TEMPERATURA

El control de la temperatura del baño frío se realizó con un termómetro de presión de vapor en el caso de las temperaturas 77, 90 y 195°K, y con un termómetro de mercurio PROTON 2574 la de 273°K.

El fluido termométrico, en el caso de la temperatura de 77°K, fue oxígeno. En este caso se aplicó la siguiente ecuación (98), válida para un intervalo de temperaturas comprendido entre 54 y 149°K.

$$\text{Log}_{10} P(\text{Torr}) = \frac{-0'2185 \cdot A}{K} + B$$

donde:

$$A = 1726'1 \text{ caloría} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B = 7'039904$$

K = temperatura en grados Kelvin.

La diferencia de nivel entre las ramas de mercurio - del manómetro del termómetro de gases se lleva a la ecuación anterior y nos dará la temperatura K del baño frío. Para mayor comodidad se construyó una gráfica en papel semilogarítmico de P - en función de $\frac{1}{K}$, esta representación nos da directamente la - temperatura K, en función de la presión leída en el manómetro del termómetro de mercurio. Esta temperatura se ve afectada por la presión del laboratorio, por lo que midiendo la presión de este - en un barómetro próximo a los aparatos de adsorción y llevando esta a la siguiente ecuación (99) que es la correspondiente al nitrógeno

$$\log_{10} P(\text{Torr}) = \frac{-0'2185 \cdot 1489'8}{K} + 7'050410$$

Como en el caso anterior se construyó una gráfica de P en función de $\frac{1}{K}$

Obtendremos el valor de K, o sea, la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido en nuestras condiciones experimentales.

La temperatura de 90°K se ha medido usando una dosis de oxígeno como fluido termométrico por encima de la presión atmosférica y utilizando la ecuación (98), aplicable entre 54'1 y - 149°K.

$$\log_{10} P(\text{Torr}) = \frac{-0'2185 \cdot A}{K} + B$$

siendo

$$A = 172611 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B = 71039904$$

K = temperatura en grados Kelvin.

Con esta ecuación se construyó una gráfica en papel - semilogarítmico de P en función de $\frac{1}{K}$.

La temperatura de 1950K se ha medido usando n-butano como fluido termométrico y aplicando la ecuación (99), válida - para un intervalo de temperaturas comprendido entre 19812K y 1912K.

$$\log_{10} P(\text{Torr}) = - \frac{0105223 A}{K} + B$$

siendo

$$a = 561010 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B = 71395$$

K = temperatura en grados Kelvin.

y como en los casos anteriores se ha construido la correspondiente gráfica.

Las temperaturas de adsorción han sido controladas y medidas a lo largo de todas las experiencias de adsorción realizadas.

2.10. - GASES UTILIZADOS

Se han empleado los siguientes gases: He, Ar, N₂, - CO₂ y n-C₄H₁₀.

El He (N-45) fue suministrado por la S.E.O. en ampollas de vidrio pyrex, que se sueldan al aparato de adsorción y que tienen una capacidad de un litro.

El Ar(N-50) fue suministrado por la S.E.O. en envases metálicos, que contienen siete litros de gas y se conectan al aparato mediante una unión de acero y una junta de teflón, pudiéndose hacer vacío hasta la misma boca de salida del gas.

El N₂ (N-52) también fue suministrado por la S.E.O. en ampollas de vidrio pyrex, que se sueldan al aparato.

El dióxido de carbono (N-48), al igual que los anteriores, suministrado por la S.E.O., venía en envases metálicos semejantes a los del argón.

El n-butano, fue suministrado por la casa Matheson Co (East Rutherford, N. J.), con una pureza superior al 99'54% en volumen.

Todos los datos de pureza son garantizados por las casas suministradoras.

2. 11. - OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION Y DESORCION.

Una vez alcanzado el tiempo necesario para la desgasificación, se deja enfriar la muestra y se introduce el bulbo en el baño criogénico, durante una hora, para que se homogeneice la temperatura de la muestra. Todo esto se realiza con la muestra aislada del resto del aparato mediante la llave correspondiente - que posee la cámara de adsorción, 1, en el caso del aparato I y a en el caso del aparato II.

Mientras tanto, se ha introducido una determinado do sis de gas en el volumen formado por "V_g" y la bureta. Como se conocen estos volúmenes, midiendo la presión y la temperatura - podremos saber exactamente el número de moles introducidos. Una vez hecho esto se abre la llave de la cámara de adsorción y se po ne en contacto el gas con la muestra fría; se enrasa la bureta en el primer enrase, se aguarda el tiempo de equilibrio necesario, se mide de nuevo la presión, y teniendo en cuenta las distintas tempe raturas a las cuales se encuentra el gas y con las adecuadas co- rrecciones, se puede calcular el número de moles no adsorbidos, los cuales, al restarlos de los iniciales nos darán los adsorbidos por la muestra. Se sube el mercurio al próximo enrase de la bureta y se repite la operación; así sucesivamente hasta completar to- dos los enrases de la misma.

Para obtener los datos de desorción hay que alcanzar la presión de saturación del gas objeto de estudio a la temperatura a la cual se realiza la experiencia; una vez alcanzada ésta, se

procede a ir disminuyendo la presión en el sistema, bajando el nivel de mercurio en la bureta, o sea aumentando el volumen de ésta, obteniéndose los datos de desorción de la misma forma que los de adsorción.

Para las lecturas de las presiones se usó, en el aparato I, un catetómetro "The Precision Tool Instruments, Co Ltd. Surrey (England)" y en el aparato II un catetómetro "W. G. Pye and Co Ltd. Cambridge, (England)". Ambos catetómetros pueden apreciar 1/100 mm.

El tiempo necesario para alcanzar la presión de equilibrio no fue nunca superior a 15 minutos excepto en el caso de la adsorción de CO₂ sobre óxido grafitico en que, como se verá más adelante, el tiempo de equilibrio fue bastante mayor.

2.12. - POROSIMETRIA DE MERCURIO

Cuando el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido excede de 90°, entonces la presión será mayor en el lado convexo que en el concavo del menisco, requiriéndose un exceso de presión para forzar la entrada del líquido en los capilares del sólido. En esto se basa la porosimetría de mercurio para calcular la distribución del tamaño de poros de un adsorbente.

Cuando un sólido desgasificado se introduce en mercurio, éste no puede penetrar más que en poros cilíndricos de radio $7 \cdot 10^{-4}$ cm; al aumentar la presión, el mercurio penetra en poros

más finos. Sin embargo existe un límite, ya que los poros más finos no pueden ser alcanzados pues se necesitan presiones enormes así para alcanzar los poros de 100 \AA de radio son necesarias 700 atmosferas de presión.

El porosímetro de mercurio es capaz de generar presiones y medir al mismo tiempo éstas y el volumen de mercurio - Introducido en los poros (100) (101) (102) (103).

La porosimetría de mercurio, tanto de nuestro grafito como del óxido grafitico, ha sido realizada por el Dr. J. W. Patrick en la British Coke Research Association (Inglaterra), usando un - porosímetro Carlo Erba.

2.14. - MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

La microscopía electrónica Scanning nos da los detalles topográficos de superficies rugosas, en imágenes tridimensionales de gran sensibilidad y precisión.

El estudio de microscopía electrónica Scanning en el grafito y el óxido grafitico se ha realizado por el Dr. H. Marsh, en la Universidad de Newcastle (Inglaterra), en un microscopio - electrónico Scanning de la casa Cambridge, modelo Stereoscan.

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Mediante el concurso de los métodos experimentales y de los materiales descritos en el apartado anterior, se ha procedido a la obtención de los datos experimentales que se indican a continuación.

3.1.- ADSORCION FISICA DE GASES

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 2.11 se ha procedido a la obtención de los datos de adsorción y desorción necesarios para poder realizar las diferentes isotermas correspondientes a los gases y temperaturas ya indicadas.

Los datos experimentales de adsorción obtenidos por nosotros han sido corregidos, de acuerdo con los criterios que a continuación se indican.

3.1.1.- Correcciones realizadas a los datos de Adsorción

3.1.1.1.- Correcciones de presión.

Todos los datos de presión obtenidos en este trabajo han sido medidos con la ayuda de un catetómetro, como ya ha sido indicado anteriormente en el apartado 2.11, determinando la diferencia de altura entre las ramas del manómetro diferencial en U, construido en vidrio pyrex de 16 mm de diámetro interior. A estos datos se les han aplicado las siguientes correcciones:

- Dilatación térmica, de la escala del catetómetro y del mercurio.
- Corrección debida a la aceleración de la gravedad.
- Depresión capilar.

La dilatación lineal de la escala del catetómetro se corrige mediante la ecuación siguiente

$$P^I = P \left[1 + \alpha_s (T_R - 20) \right]$$

donde:

P^I = presión corregida.

P = presión leída en el catetómetro.

α_s = coeficiente de dilatación de la escala de latón, a 20°C, con un valor de $18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (104).

T_R = temperatura ambiente.

Los efectos de dilatación del mercurio, depresión capilar y aceleración de la gravedad, se corrigen mediante la ecuación

$$P^{II} = (P^I + \epsilon_1 - \epsilon_2) \frac{1}{1 + \alpha_{\text{Hg}} \cdot T_{\text{Hg}}} \cdot \frac{g_l}{g_n}$$

donde:

P^{II} = presión después de todas las correcciones.

P^I = presión corregida con la ecuación primera.

ϵ_1 = depresión capilar del menisco en la rama de alto vacío.

ϵ_2 = depresión capilar del menisco en la rama conectada al sistema de adsorción.

α_{Hg} = coeficiente de dilatación del mercurio desde 0°C hasta la temperatura ambiente, igual a $181'46 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

T_{Hg} = temperatura del mercurio, en nuestro caso igual a T_{R} .

g_1 = aceleración de la gravedad de la localidad, igual a $979'70 \text{ cm. s}^{-2}$ (105)

g_n = aceleración de la gravedad standard, tomada como $980'665 \text{ cm. s}^{-2}$ (106).

En los valores de depresión capilar influyen el diámetro del tubo y la altura del menisco de mercurio, existiendo datos tabulados (107) que permiten expresar dicho valor en función de aquellos.

Se ha comprobado que el término de corrección ($\delta_1 - \delta_2$) nunca ha sobrepasado el valor de 0'002 cm, y esto sólo a presiones elevadas, por lo que el término que incluye la depresión capilar sólo lo hemos tenido en cuenta a presiones relativamente altas.

3.1.1.2. - Correcciones debidas a la desviación del comportamiento ideal de los gases utilizados.

A presiones relativamente elevadas y a bajas temperaturas, no pueden considerarse los gases reales como perfectos (108)

Como consecuencia, hay que introducir un término de corrección ($1 - \alpha p$), para el volumen gaseoso no adsorbido que se encuentra sumergido en el baño criogénico. En este término, α es -

el factor de corrección y depende del gas estudiado y de la temperatura empleada.

Emmet y Brunauer (109) y Loebenstein y Deitz (110) han calculado un elevado número de coeficientes, α , para varios gases, a distintas temperaturas. En la Tabla 3.1, se dan los valores de α que han sido empleados en este trabajo.

TABLA 3.1

VALORES DE α PARA LOS GASES Y TEMPERATURAS EMPLEADAS

Gas	Temperatura $^{\circ}$ K	α
N_2	77	$6'60 \cdot 10^{-5}$
	90	$3'78 \cdot 10^{-5}$
Ar	77	$11'40 \cdot 10^{-5}$
	90	$3'90 \cdot 10^{-5}$
CO_2	195	$2'75 \cdot 10^{-5}$
	298	$0'75 \cdot 10^{-5}$
$n-C_4H_{10}$	273	$14'20 \cdot 10^{-5}$
	298	$4'20 \cdot 10^{-5}$

3. 1. 1. 3. - Corrección por difusión termomolecular

A bajas presiones hay que tener en cuenta el fenómeno de difusión termomolecular o transpiración térmica, que aparece (111) (112) cuando dos recipientes están sometidos a temperaturas diferentes y unidos por un tubo cuyo diámetro es pequeño, - comparado con el recorrido libre medio de las moléculas de gas a la presión considerada, tendiendo el gas a pasar de la parte fría a la de mayor temperatura.

En el presente trabajo, teniendo en cuenta que no se ha estudiado la zona de muy bajas presiones de las isothermas donde dicha corrección es absolutamente necesaria, se ha procedido a comprobar la extensión de este fenómeno para los gases estudiados, dentro de las presiones y temperaturas a las que se han realizado las experiencias, llegándose a la conclusión de que no ejercía ninguna influencia sobre los resultados experimentales.

3. 1. 2. - Isotermas de adsorción

Como se hizo constar anteriormente, las experiencias de adsorción física de gases se han realizado tanto sobre el grafito como sobre el óxido grafitico obtenido a partir de él, utilizando los mismos adsorbatos y las mismas temperaturas en ambos casos, es decir N_2 y Ar a 77 y 90°K y CO_2 a 195 y 273°K. Además se ha utilizado $n-C_4H_{10}$ a 273°K, en el caso del óxido grafitico.

A los datos experimentales obtenidos se les han aplicado los criterios de corrección mencionados anteriormente, des-

pués de lo cual se han representado como mililitros de gas adsorbidos en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT), por gramo de muestra en función de la presión de equilibrio, P , o de la presión relativa, P/P_0 , de cada uno de los puntos experimentales, donde P_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura a la que se ha realizado el proceso de adsorción.

3.1.2.1. - Isotermas de adsorción sobre grafito.

.1. - Adsorción de N_2

Como se ha señalado en el apartado anterior, la adsorción del N_2 se ha realizado a 77 y 90°K. Los datos de adsorción de N_2 a 77 °K se dan en la Tabla 3.2, y los correspondientes de desorción en la Tabla 3.3. La temperatura del baño frío ha sido medida en cada experiencia, como se indicó en el apartado 2.9, siendo, ésta de $77.45 \pm 0.05^\circ K$. Como consecuencia de la pequeña fluctuación de temperatura, tendría lugar una variación de la presión de saturación; ésta ha sido calculada para cada experiencia, según las ecuaciones que se dan en el apartado 2.9. Los datos de presión de equilibrio y del volumen adsorbido (CNPT) por gramo han sido corregidos según los criterios señalados anteriormente.

En la Figura 3.1. aparece la correspondiente isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77°K sobre grafito y en la Figura 3.2 la misma isoterma, en papel doble logarítmico.

Los datos de adsorción de N_2 a 90°K se dan en la Tabla 3.4. La temperatura del baño también fue medida, siendo ésta

TABELA 3.2

DATOS DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO
A 77°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads cbrregido (ml CNPT. g ⁻¹)
6'83	9'70 . 10 ⁻³	0'6085
9'97	1'41 . 10 ⁻²	0'6241
14'35	2'03 . 10 ⁻²	0'6440
14'41	2'04 . 10 ⁻²	0'6421
18'10	2'57 . 10 ⁻²	0'6528
20'71	2'94 . 10 ⁻²	0'6596
31'20	4'43 . 10 ⁻²	0'6794
39'24	5'57 . 10 ⁻²	0'6946
40'99	5'80 . 10 ⁻²	0'7073
44'77	6'36 . 10 ⁻²	0'7117
55'71	7'91 . 10 ⁻²	0'7295
60'82	8'61 . 10 ⁻²	0'7370
82'45	1'17 . 10 ⁻¹	0'7736
89'05	1'26 . 10 ⁻¹	0'7960
112'72	1'60 . 10 ⁻¹	0'8367
120'87	1'72 . 10 ⁻¹	0'8533
128'52	1'82 . 10 ⁻¹	0'8743
133'71	1'89 . 10 ⁻¹	0'8771
151'82	2'16 . 10 ⁻¹	0'9284

(Continuación)

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_o}$	Vads corregido (ml CNPT. g ⁻¹)
167'55	2'37 . 10 ⁻¹	0'9700
173'32	2'46 . 10 ⁻¹	0'9871
185'95	2'64 . 10 ⁻¹	1'0261
190'82	2'70 . 10 ⁻¹	1'0410
212'45	3'01 . 10 ⁻¹	1'1274
231'50	3'29 . 10 ⁻¹	1'1497
262'00	3'71 . 10 ⁻¹	1'2566
313'24	4'44 . 10 ⁻¹	1'4017
378'87	5'36 . 10 ⁻¹	1'5643
383'06	5'43 . 10 ⁻¹	1'5713
455'06	6'45 . 10 ⁻¹	1'7868
495'63	7'05 . 10 ⁻¹	1'9366
538'89	7'63 . 10 ⁻¹	2'1775
562'37	7'97 . 10 ⁻¹	2'3430
603'91	8'59 . 10 ⁻¹	2'7277
623'31	8'83 . 10 ⁻¹	2'9255
656'92	9'34 . 10 ⁻¹	3'6733
708'36	1'00 .	11'7905

TABLA 3.3

DATOS DE DESORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO A 77°K

P, corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
690'22	9'77 . 10 ⁻¹	7'2770
672'75	9'52 . 10 ⁻¹	5'8669
633'63	8'97 . 10 ⁻¹	4'4816
532'75	7'54 . 10 ⁻¹	3'1210
516'27	7'31 . 10 ⁻¹	3'0010
483'80	6'85 . 10 ⁻¹	2'7610
430'70	6'10 . 10 ⁻¹	2'4500
412'92	5'84 . 10 ⁻¹	2'3379
385'76	5'46 . 10 ⁻¹	2'2115
363'67	5'15 . 10 ⁻¹	2'1260
348'89	4'94 . 10 ⁻¹	1'7886
314'97	4'46 . 10 ⁻¹	1'4418
290'00	4'09 . 10 ⁻¹	1'3700

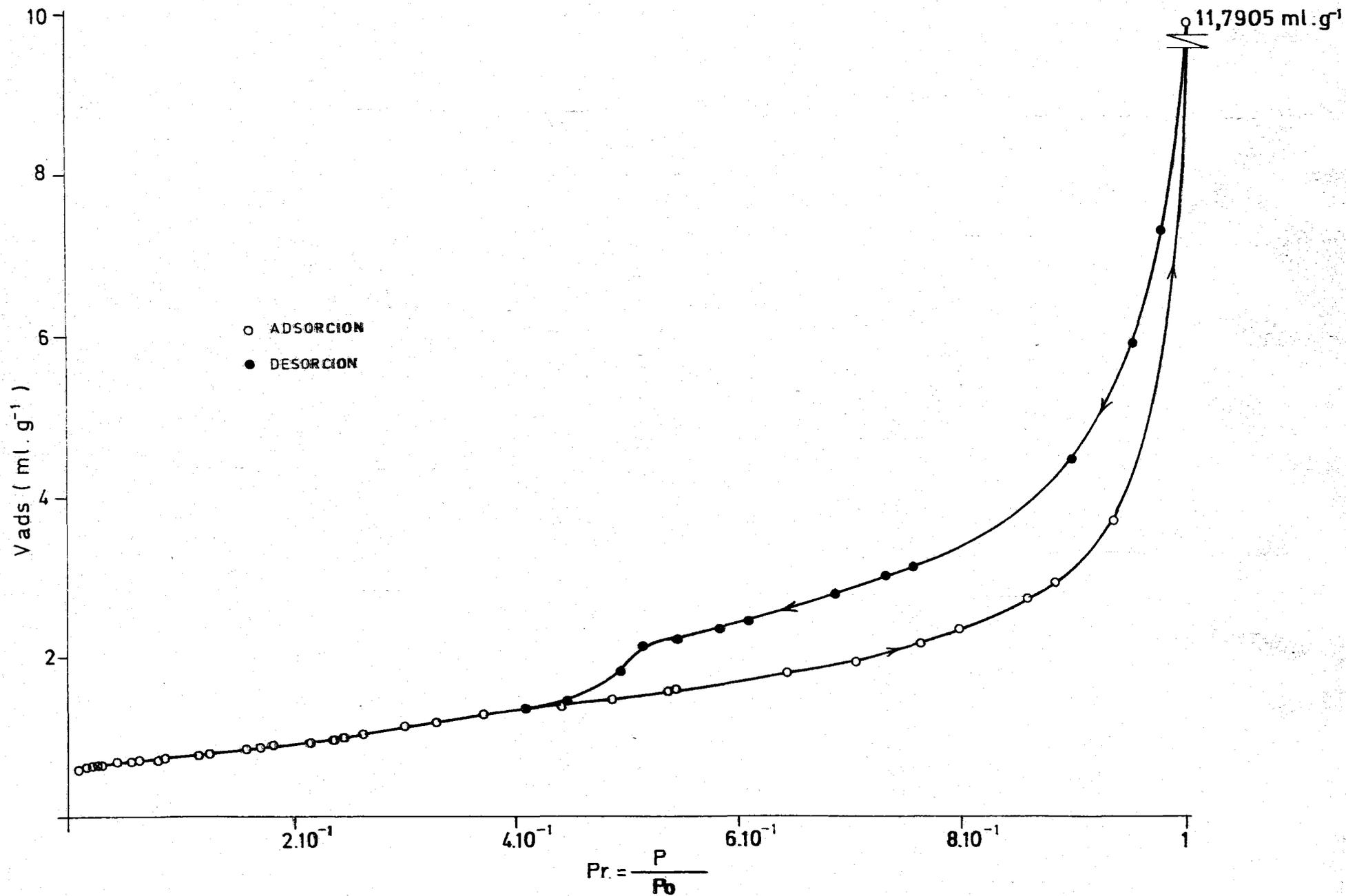


FIGURA - 3.1 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO A 77° K

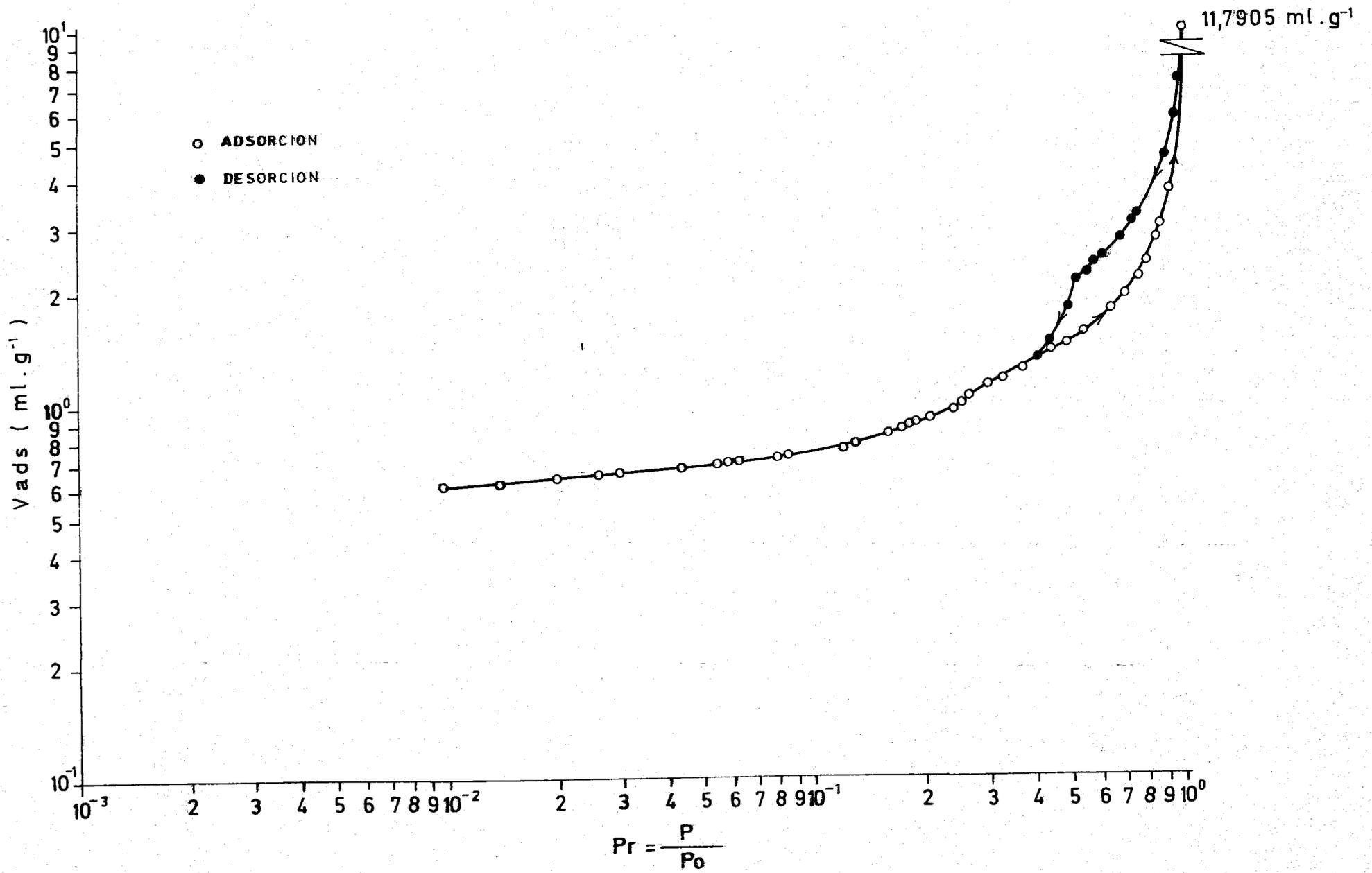


FIGURA - 3.2 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO A 77° K

TABLA 3.4

DATOS DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO A 90°K

P. corregido (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads. corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
42'36	1'56 . 10 ⁻²	0'5777
63'43	2'33 . 10 ⁻²	0'6064
79'84	2'94 . 10 ⁻²	0'6299
95'16	3'50 . 10 ⁻²	0'6417
117'43	4'32 . 10 ⁻²	0'6646
121'96	4'49 . 10 ⁻²	0'6637
141'40	5'21 . 10 ⁻²	0'6823
177'16	6'52 . 10 ⁻²	0'7081
231'16	8'51 . 10 ⁻²	0'7470
252'95	9'32 . 10 ⁻²	0'7570
265'81	9'79 . 10 ⁻²	0'7739
291'63	1'07 . 10 ⁻¹	0'7923
341'25	1'26 . 10 ⁻¹	0'8296
379'53	1'40 . 10 ⁻¹	0'8585
395'36	1'46 . 10 ⁻¹	0'8727
429'99	1'58 . 10 ⁻¹	0'8970
485'97	1'79 . 10 ⁻¹	0'9384
563'29	2'07 . 10 ⁻¹	0'9974
611'44	2'25 . 10 ⁻¹	1'0315

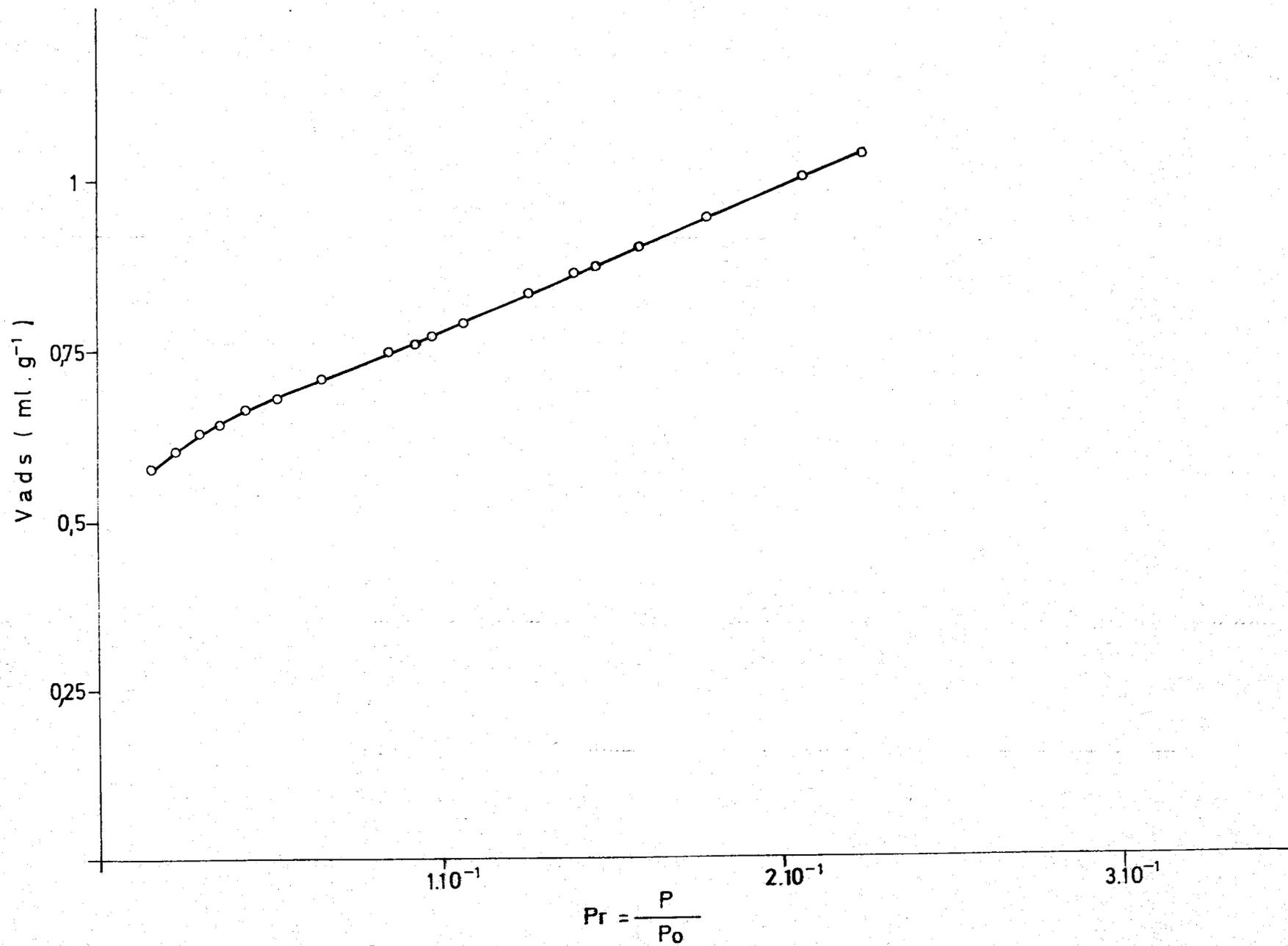


FIGURA - 3.3 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N_2 SOBRE GRAFITO A 90° K

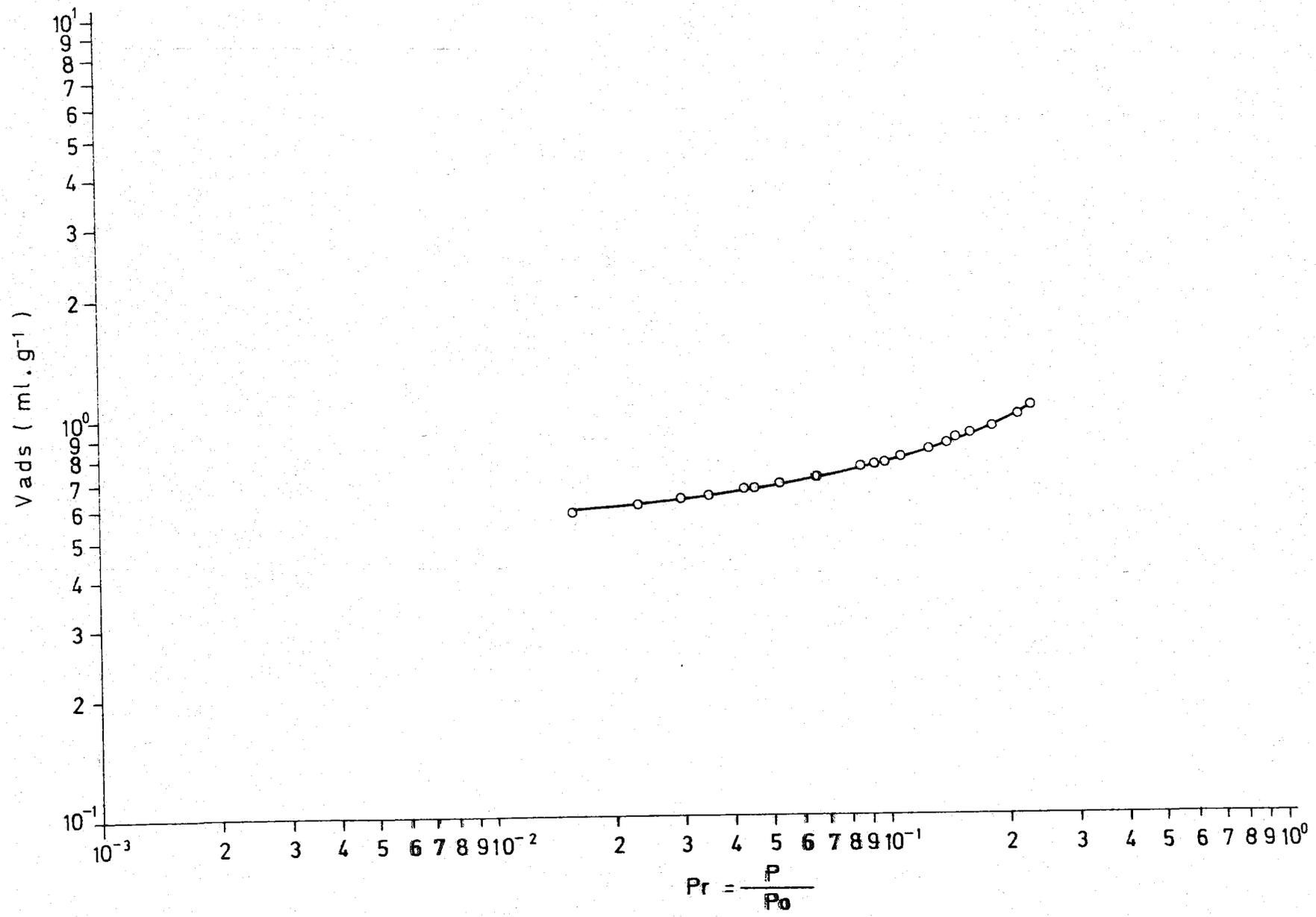


FIGURA - 3.4 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N_2 SOBRE GRAFITO A 90° K

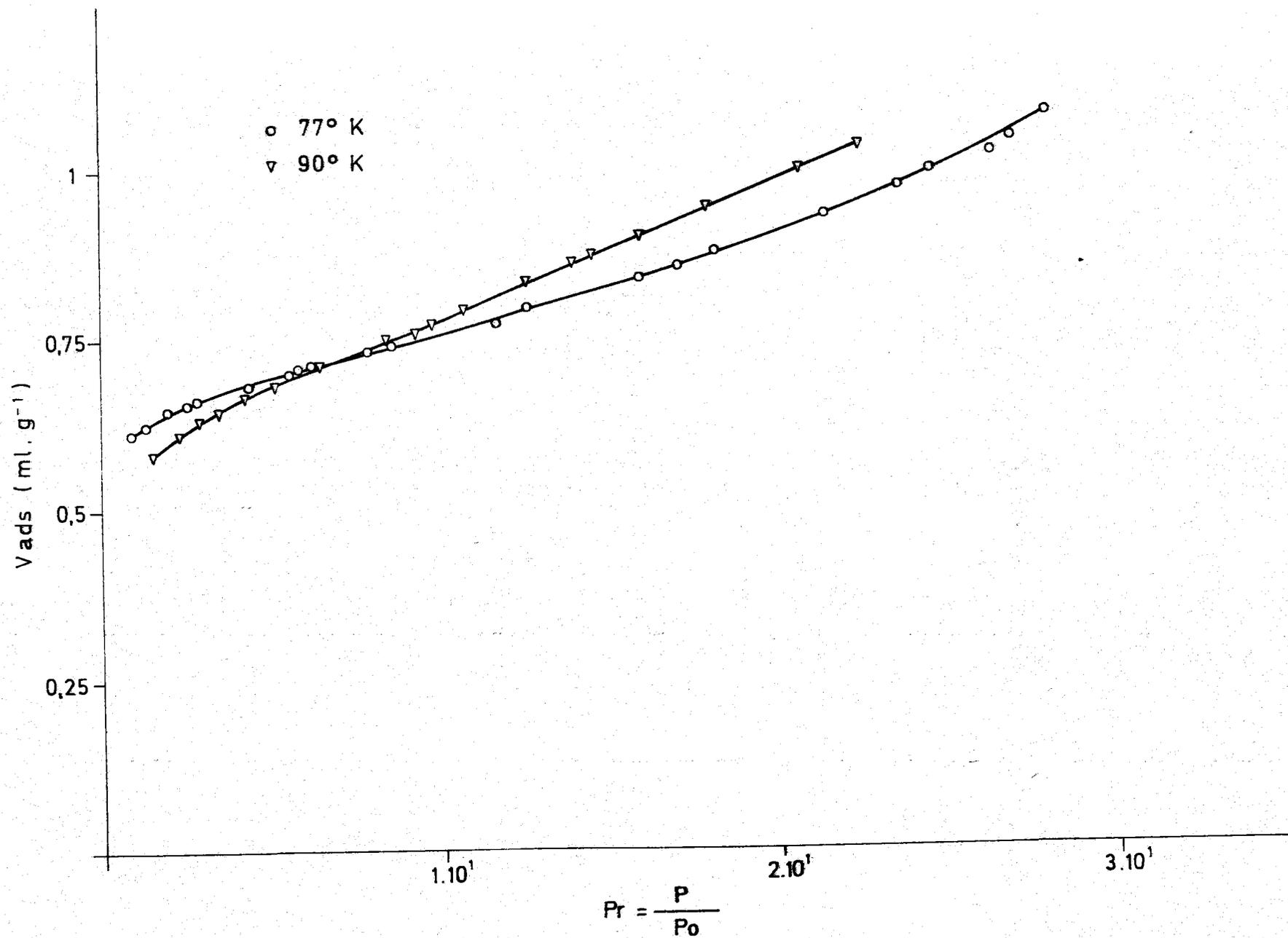


FIGURA-3.5 - ISOTERMAS DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO A 77 y 90° K

de $90^{\circ}2 \pm 0^{\circ}12\text{K}$, observándose que la temperatura era constante en cada experiencia, pero que fluctuaba ligeramente de un día a otro. La presión de saturación, P_0 , ha tenido que ser medida, por lo tanto, en función de la temperatura de las diferentes experiencias. En la Figura 3.3 aparece la isoterma de adsorción de N_2 a 90°K sobre grafito, y en la Figura 3.4, la misma isoterma, representada en papel doble logarítmico. También se ha representado conjuntamente - las dos isotermas en la Figura 3.5.

.2. - Adsorción de Ar

Como ya se ha mencionado, la adsorción de argón sobre el grafito se ha realizado a las temperaturas de 77 y 90°K . Los datos de adsorción de Ar a 77°K aparecen en la Tabla 3.5 y los correspondientes de desorción en la Tabla 3.6. La temperatura del baño ha sido medida para cada experiencia y los datos de adsorción, corregidos, de acuerdo con lo ya expuesto. La representación gráfica de estos datos aparece en la Figura 3.6, mientras que la Figura 3.7 corresponde a esta misma isoterma representada en papel doble logarítmico. Los datos corregidos de adsorción de Ar a 90°K se exponen en la Tabla 3.7, y esta isoterma está representada en la Figura 3.8 mientras que en la 3.9 aparece la misma isoterma representada en papel doble logarítmico.

Estas isotermas, a 77 y 90°K , se han representado también juntas en la Figura 3.10.

TABLA 3.5

DATOS DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 77°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads. corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
1'49	8'00 . 10 ⁻³	0'6239
2'01	1'08 . 10 ⁻²	0'6364
2'60	1'39 . 10 ⁻²	0'6519
3'27	1'76 . 10 ⁻²	0'6667
4'14	2'22 . 10 ⁻²	0'6797
5'78	3'11 . 10 ⁻²	0'7045
7'87	4'23 . 10 ⁻²	0'7333
9'47	5'09 . 10 ⁻²	0'7511
12'57	6'76 . 10 ⁻²	0'7678
18'16	9'77 . 10 ⁻²	0'8066
25'96	1'40 . 10 ⁻¹	0'8505
31'96	1'72 . 10 ⁻¹	0'8877
34'58	1'86 . 10 ⁻¹	0'9009
35'73	1'92 . 10 ⁻¹	0'9189
45'33	2'44 . 10 ⁻¹	0'9813
49'81	2'68 . 10 ⁻¹	1'0190

(Continuación)

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads. corregido (ml CNPT, g ⁻¹)
64'24	3'46 . 10 ⁻¹	1'1938
67'72	3'65 . 10 ⁻¹	1'2695
79'66	4'29 . 10 ⁻¹	1'4735
86'54	4'66 . 10 ⁻¹	1'5472
88'00	4'74 . 10 ⁻¹	1'5723
93'22	5'02 . 10 ⁻¹	1'6268
101'06	5'44 . 10 ⁻¹	1'7139
103'95	5'59 . 10 ⁻¹	1'7416
114'36	6'15 . 10 ⁻¹	1'8898
139'39	7'50 . 10 ⁻¹	2'4677
146'33	7'88 . 10 ⁻¹	2'5976
169'50	9'12 . 10 ⁻¹	3'8576
177'06	9'53 . 10 ⁻¹	5'0033
184'09	9'91 . 10 ⁻¹	8'0483
185'77	1'00	9'5255

TABLA 3.6

DATOS DE DESORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A
77°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
182'95	9'85 . 10 ⁻¹	8'0936
171'86	9'25 . 10 ⁻¹	5'3187
140'82	7'58 . 10 ⁻¹	3'6360
136'68	7'36 . 10 ⁻¹	3'4556
135'33	7'28 . 10 ⁻¹	3'4487
130'53	7'03 . 10 ⁻¹	3'2999
121'95	6'56 . 10 ⁻¹	3'0330
106'23	5'72 . 10 ⁻¹	2'6247
80'06	4'31 . 10 ⁻¹	2'1183
71'65	3'86 . 10 ⁻¹	1'9440
69'06	3'72 . 10 ⁻¹	1'8661
66'78	3'59 . 10 ⁻¹	1'6567
61'45	3'31 . 10 ⁻¹	1'3073
57'33	3'09 . 10 ⁻¹	1'0800

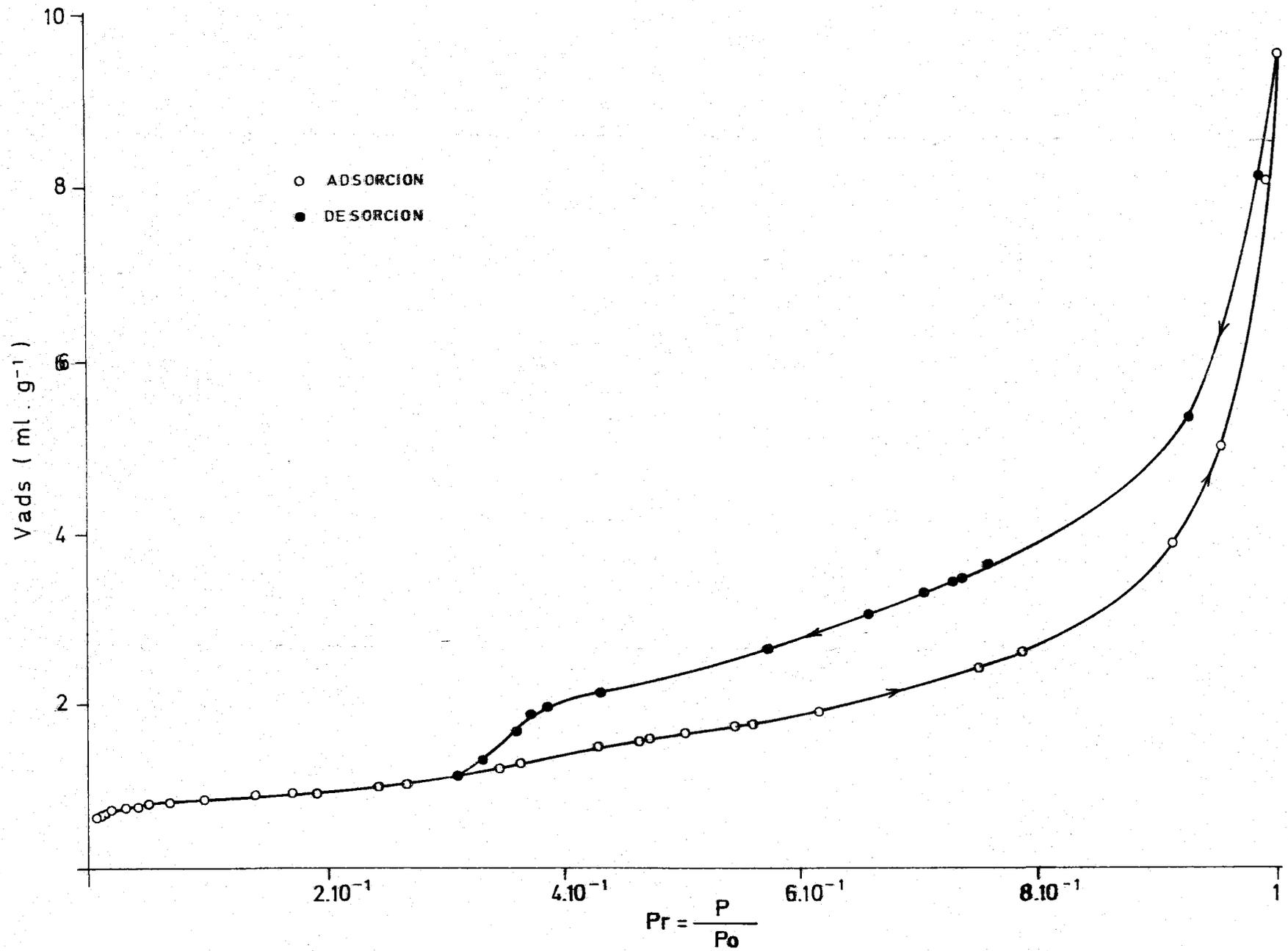


FIGURA-3.6 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 77° K

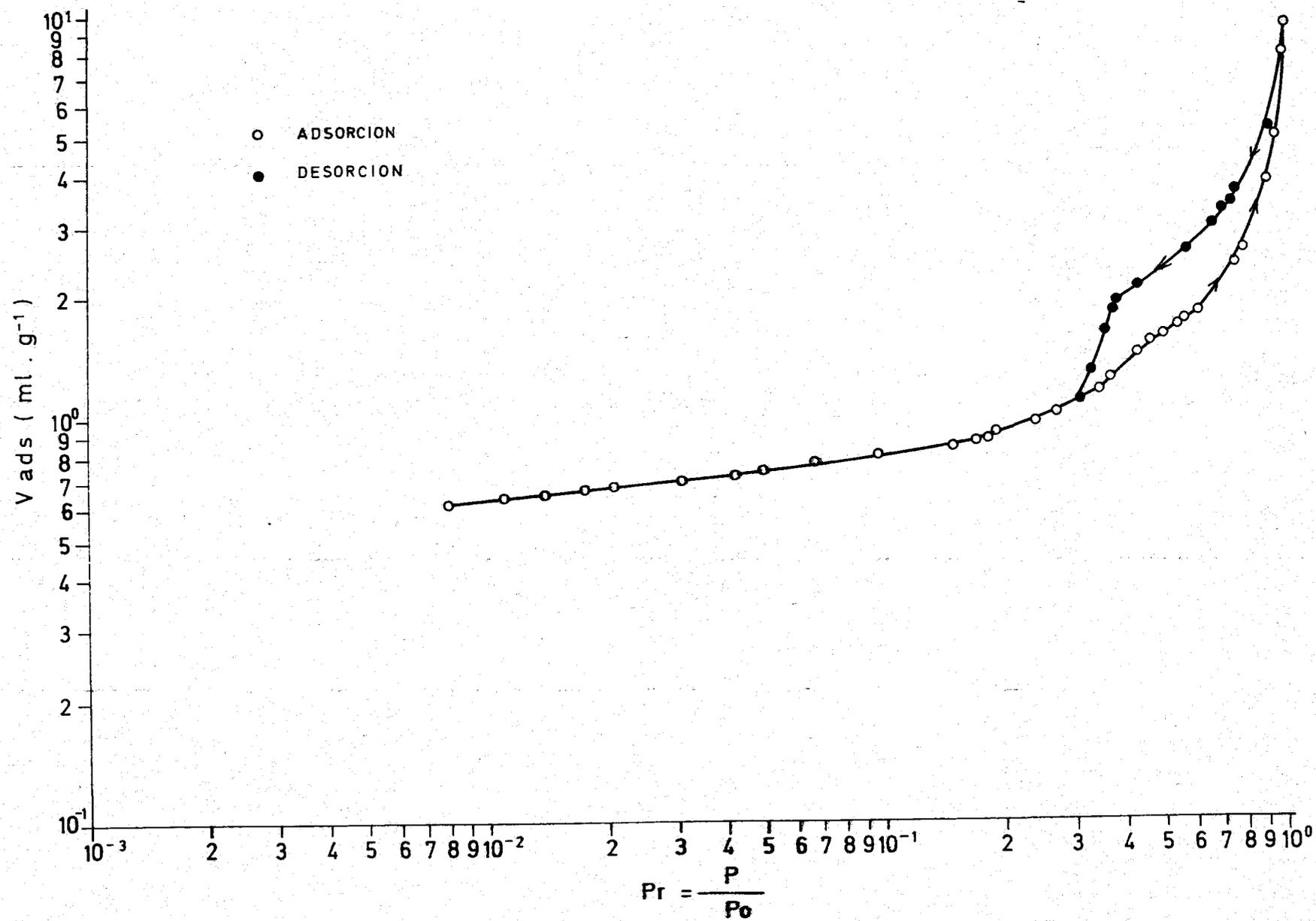


FIGURA - 3.7 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 77° K

TABLA 3.7

DATOS DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 90°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
10'52	1'04 . 10 ⁻²	0'5757
15'32	1'52 . 10 ⁻²	0'6108
22'31	2'22 . 10 ⁻²	0'6427
28'18	2'81 . 10 ⁻²	0'6598
32'30	3'22 . 10 ⁻²	0'6715
48'53	4'84 . 10 ⁻²	0'7002
72'30	7'21 . 10 ⁻²	0'7410
92'37	9'21 . 10 ⁻²	0'7728
106'17	1'06 . 10 ⁻¹	0'7983
127'37	1'27 . 10 ⁻¹	0'8406
151'16	1'51 . 10 ⁻¹	0'8676
162'71	1'62 . 10 ⁻¹	0'8950
190'95	1'91 . 10 ⁻¹	0'9457
224'84	2'24 . 10 ⁻¹	0'9866
231'57	2'31 . 10 ⁻¹	1'0065
243'75	2'43 . 10 ⁻¹	1'0379
247'70	2'47 . 10 ⁻¹	1'0246
252'66	2'52 . 10 ⁻¹	1'0564

(Continuación)

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
285'68	2'85 . 10 ⁻¹	1'1181
328'16	3'27 . 10 ⁻¹	1'2273
345'08	3'44 . 10 ⁻¹	1'2902
360'08	3'59 . 10 ⁻¹	1'3237
365'65	3'65 . 10 ⁻¹	1'3314
376'46	3'76 . 10 ⁻¹	1'3812
411'15	4'10 . 10 ⁻¹	1'4741
444'45	4'43 . 10 ⁻¹	1'5509
463'12	4'62 . 10 ⁻¹	1'5776
507'39	5'06 . 10 ⁻¹	1'6983
525'01	5'24 . 10 ⁻¹	1'7093
530'91	5'30 . 10 ⁻¹	1'7549
566'87	5'66 . 10 ⁻¹	1'8241
573'21	5'72 . 10 ⁻¹	1'8702
641'05	6'40 . 10 ⁻¹	2'0939
698'62	6'97 . 10 ⁻¹	2'3332
728'36	7'27 . 10 ⁻¹	2'5047

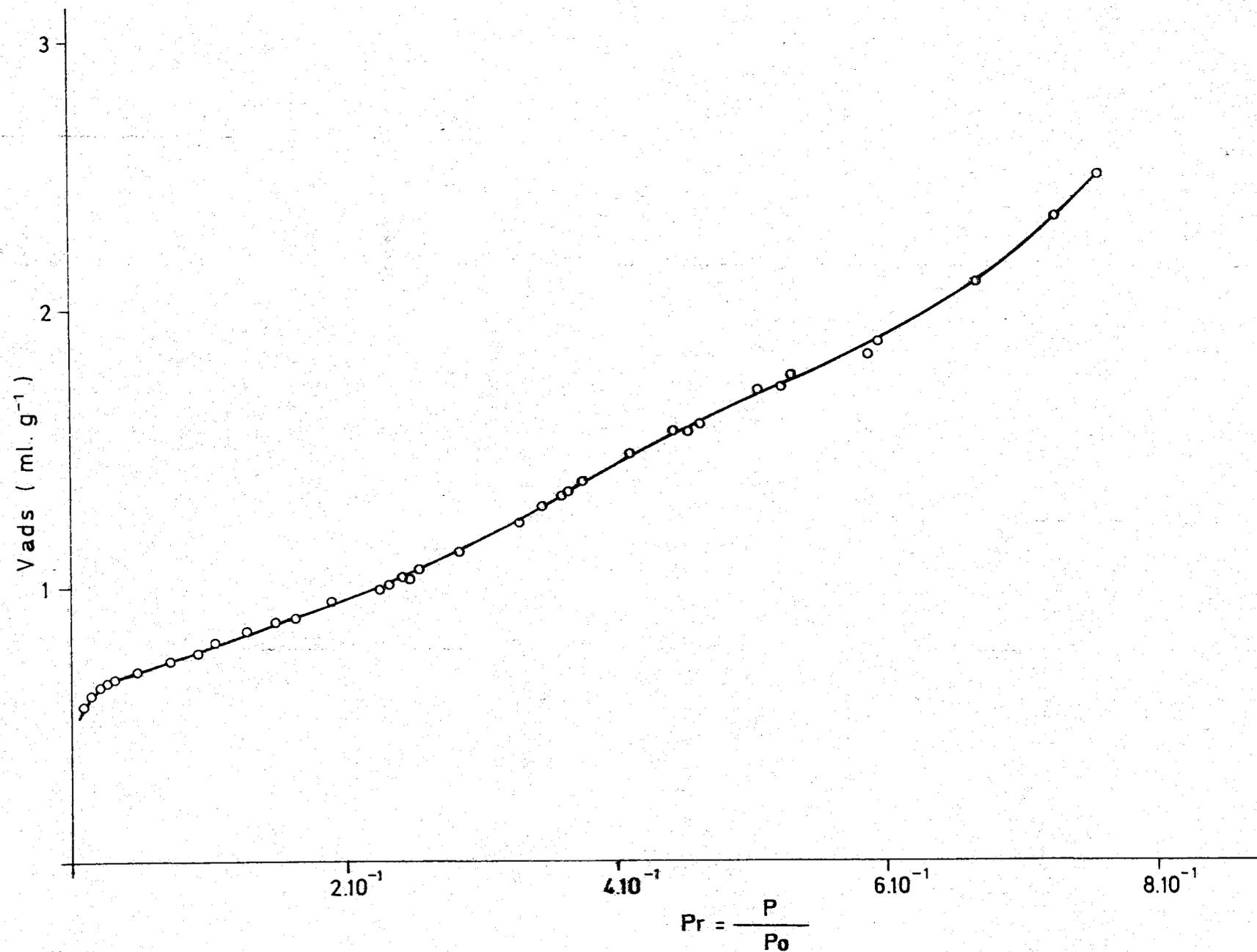


FIGURA-3.8 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 90° K

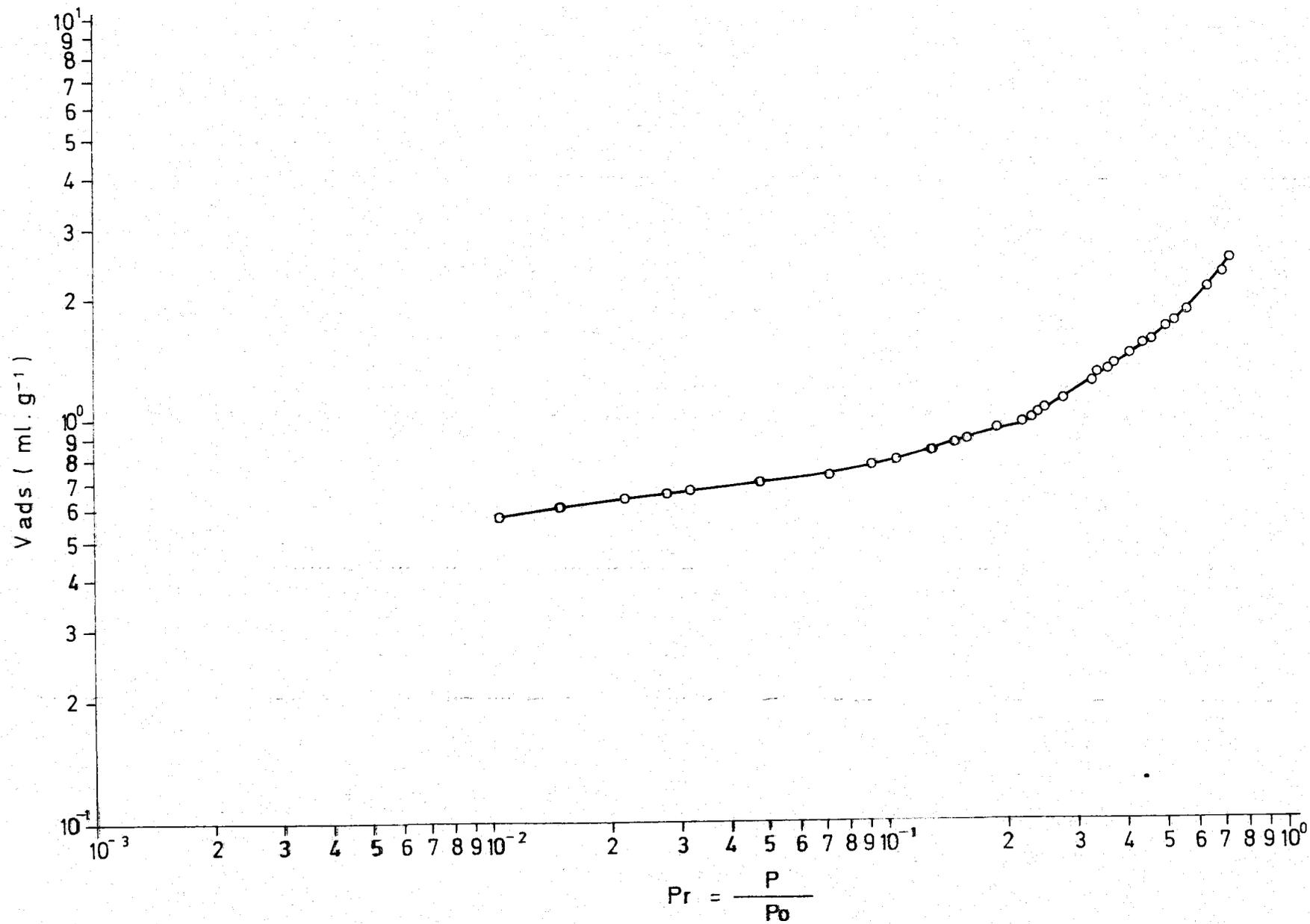


FIGURA -3.9 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 90° K

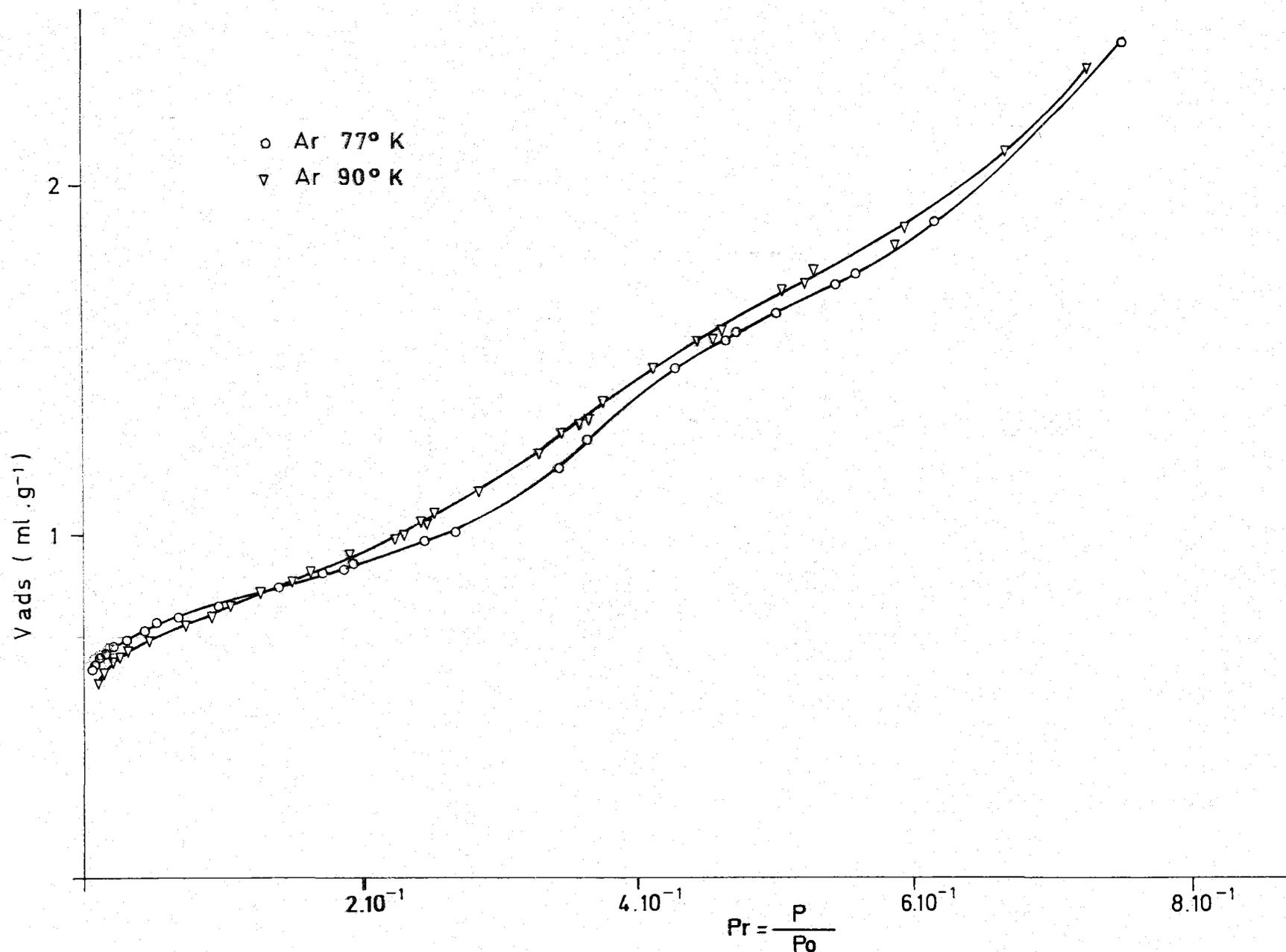


FIGURA-3.10- ISOTERMAS DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO A 77 y 90° K

. 3. - Adsorción de CO₂

La adsorción de dióxido de carbono ha sido realizada a 195 y 273°K.

En el caso de la adsorción de CO₂ a 195°K los resultados experimentales se incluyen en la Tabla 3.8. Con estos datos se ha construido la curva representada en la Figura 3.11. Los datos de adsorción han sido corregidos como se ha indicado anteriormente. La corrección de no idealidad, α , se ha aplicado al volumen sumergido en el baño criogénico que estaba a 195°K y al volumen situado fuera de la cámara a temperatura de 298°K. Los datos de adsorción a 273°K se dan en la Tabla 3.9 Debido a que los volúmenes adsorbidos son muy bajos, incluso a altas presiones absolutas, lo cual trae como consecuencia una notable dispersión en los resultados experimentales, es por lo que se ha representado esta isoterma, junto a la de adsorción de CO₂ a 195°K, en función de las presiones absolutas de equilibrio y no como las anteriores que se han representado en función de las presiones relativas de equilibrio. Esta representación puede verse en la Figura 3.12. El tiempo necesario para obtener el equilibrio en cada uno de los puntos experimentales de estas isotermas no fue superior a media hora.

3.1.2. - Isotermas de adsorción sobre óxido grafitico

. 1. - Adsorción de N₂

La adsorción de nitrógeno ha sido realizada a las tem

TABLA 3.8

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ SOBRE GRÁFITO A 195°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
16'55	1'17 . 10 ⁻²	0'0857
25'32	1'79 . 10 ⁻²	0'1086
33'54	2'37 . 10 ⁻²	0'1338
38'78	2'74 . 10 ⁻²	0'1530
50'91	3'60 . 10 ⁻²	0'1896
59'34	4'19 . 10 ⁻²	0'2233
64'88	4'58 . 10 ⁻²	0'2455
77'51	5'48 . 10 ⁻²	0'2933
89'01	6'29 . 10 ⁻²	0'3293
100'88	7'13 . 10 ⁻²	0'3715
118'64	8'39 . 10 ⁻²	0'4304
135'86	9'61 . 10 ⁻²	0'4999
159'25	1'13 . 10 ⁻¹	0'5099
180'44	1'28 . 10 ⁻¹	0'5461
211'20	1'49 . 10 ⁻¹	0'5842
245'63	1'74 . 10 ⁻¹	0'6307
278'31	1'97 . 10 ⁻¹	0'6547
280'35	1'98 . 10 ⁻¹	0'6608
336'65	2'38 . 10 ⁻¹	0'7290
369'27	2'61 . 10 ⁻¹	0'7653
384'38	2'72 . 10 ⁻¹	0'7815
434'25	3'07 . 10 ⁻¹	0'8325
512'35	3'62 . 10 ⁻¹	0'9246
576'64	4'08 . 10 ⁻¹	1'0437
608'00	4'30 . 10 ⁻¹	1'0566
683'73	4'84 . 10 ⁻¹	1'1760

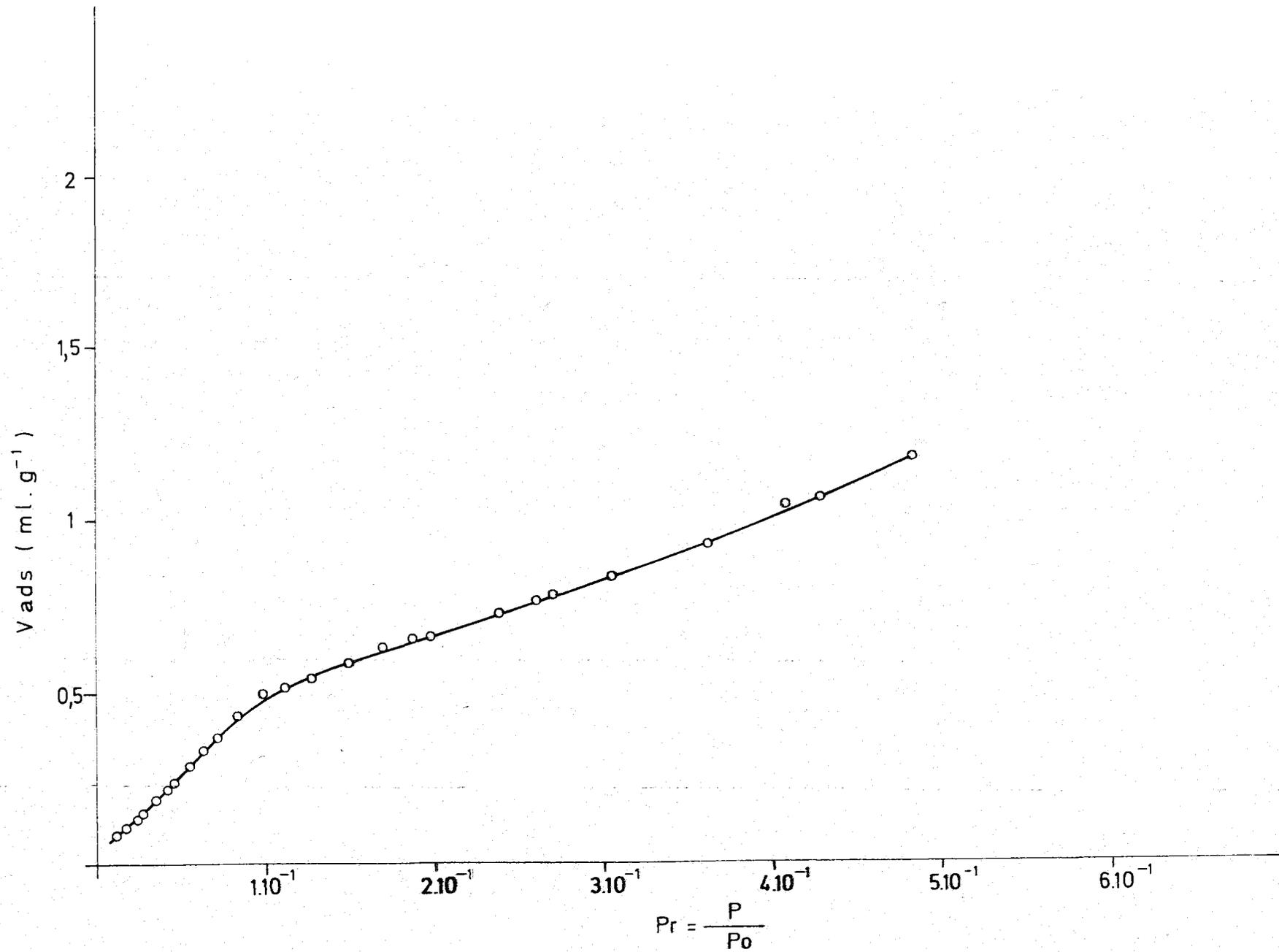


FIGURA - 3.11- ISOTERMA DE ADSORCION DE CO₂ SOBRE GRAFITO A 195° K

TABLA 3.9

DATOS DE ADSORCION DE CO₂ SOBRE GRAFITO A 273°K

P. corregida (Torr)	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
36'95	0'0098
46'43	0'0141
57'97	0'0163
72'83	0'0173
86'80	0'0218
92'29	0'0231
116'35	0'0286
125'48	0'0299
135'85	0'0250
145'39	0'0374
152'13	0'0337
158'28	0'0363
170'11	0'0385
191'60	0'0458
209'45	0'0512
228'03	0'0550

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Vads corregido (ml CNPT, g ⁻¹)
256'04	0'0489
294'99	0'0616
304'67	0'0598
318'56	0'0738
327'78	0'0562
363'90	0'0757
385'23	0'0803
414'20	0'0874
468'51	0'1052
472'28	0'0985
495'03	0'1193
524'04	0'1260
599'57	0'1443
636'71	0'1470
711'49	0'1682
771'26	0'1715

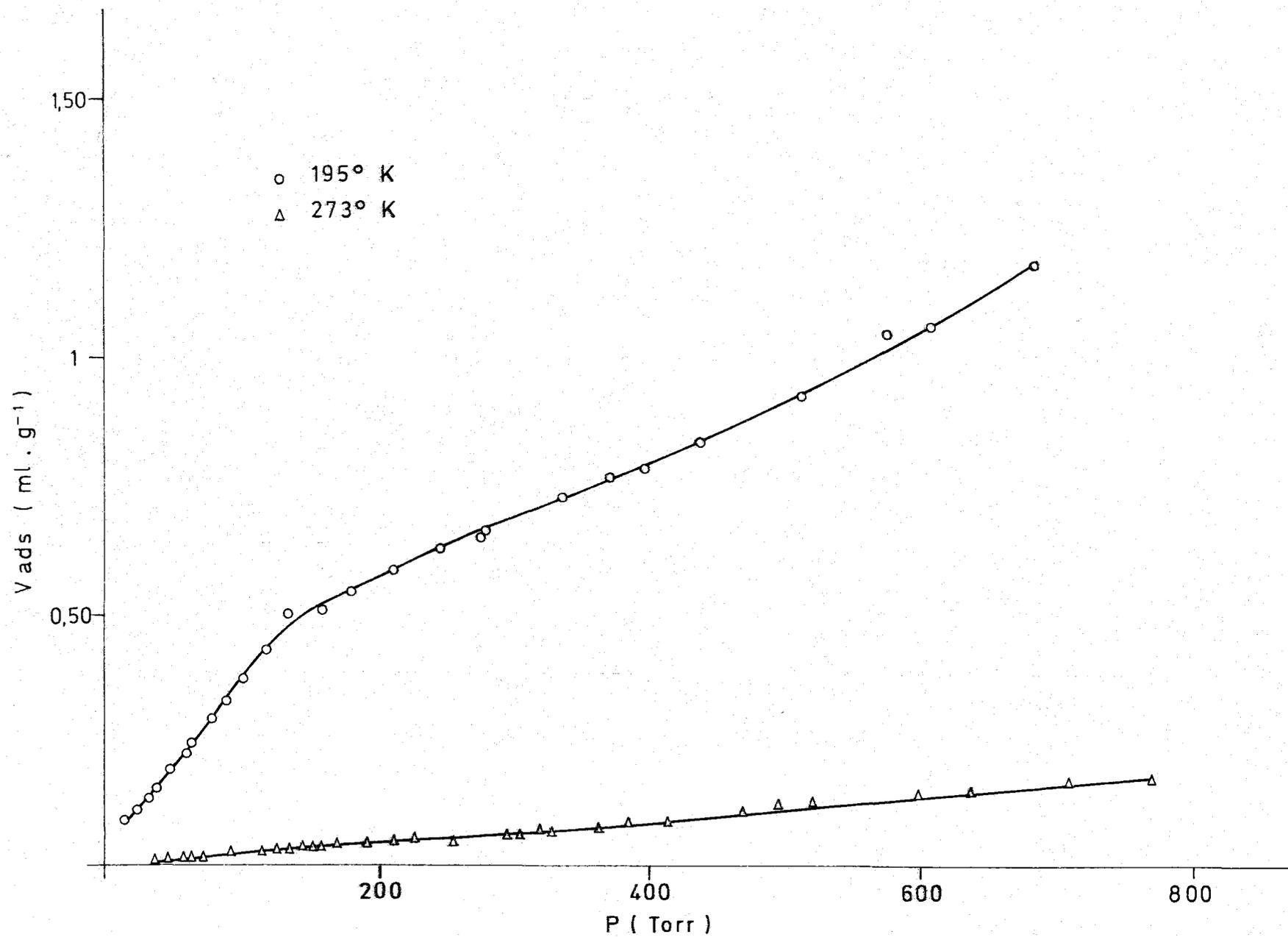


FIGURA-3.12- ISOTERMAS DE ADSORCION DE CO₂ SOBRE GRAFITO A 195 y 273° K

TABLA 3.10

DATOS DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 77°K

P. Recogida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
5'77	8'10 . 10 ⁻³	0'4307
7'65	1'07 . 10 ⁻²	0'4617
9'68	1'37 . 10 ⁻²	0'4730
9'89	1'39 . 10 ⁻²	0'4732
12'61	1'77 . 10 ⁻²	0'4852
13'31	1'89 . 10 ⁻²	0'4818
16'11	2'27 . 10 ⁻²	0'5005
16'73	2'35 . 10 ⁻²	0'5026
21'20	2'98 . 10 ⁻²	0'5158
22'18	3'16 . 10 ⁻²	0'5131
23'02	3'24 . 10 ⁻²	0'5180
28'56	4'07 . 10 ⁻²	0'5323
29'99	4'22 . 10 ⁻²	0'5381
37'92	5'40 . 10 ⁻²	0'5501
38'78	5'46 . 10 ⁻²	0'5470
50'13	7'06 . 10 ⁻²	0'5730
61'53	8'66 . 10 ⁻²	0'5993
65'32	9'19 . 10 ⁻²	0'5969
84'90	1'19 . 10 ⁻¹	0'6304
90'14	1'27 . 10 ⁻¹	0'6397
111'18	1'57 . 10 ⁻¹	0'6669
117'96	1'66 . 10 ⁻¹	0'6845
121'80	1'72 . 10 ⁻¹	0'6783
122'19	1'73 . 10 ⁻¹	0'6911
143'22	2'02 . 10 ⁻¹	0'7233
152'03	2'14 . 10 ⁻¹	0'7439
167'77	2'36 . 10 ⁻¹	0'7768

(Continuación)

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
168'35	2'38 . 10 ⁻¹	0'7679
185'37	2'61 . 10 ⁻¹	0'8047
196'67	2'77 . 10 ⁻¹	0'8234
214'04	3'03 . 10 ⁻¹	0'8372
219'07	3'09 . 10 ⁻¹	0'8682
219'49	3'11 . 10 ⁻¹	0'8741
246'69	3'48 . 10 ⁻¹	0'8871
261'32	3'71 . 10 ⁻¹	0'9348
282'29	4'00 . 10 ⁻¹	0'9922
294'44	4'16 . 10 ⁻¹	0'9942
296'66	4'17 . 10 ⁻¹	0'9979
325'23	4'58 . 10 ⁻¹	1'0384
339'41	4'79 . 10 ⁻¹	1'0712
359'87	5'11 . 10 ⁻¹	1'1098
384'01	5'43 . 10 ⁻¹	1'1758
424'04	5'98 . 10 ⁻¹	1'2467
442'41	6'24 . 10 ⁻¹	1'3108
468'64	6'66 . 10 ⁻¹	1'3625
479'46	6'76 . 10 ⁻¹	1'4011
492'19	6'96 . 10 ⁻¹	1'4476
495'93	6'98 . 10 ⁻¹	1'4516
542'80	7'65 . 10 ⁻¹	1'5718
565'35	7'98 . 10 ⁻¹	1'7036
596'66	8'84 . 10 ⁻¹	1'8706
623'97	8'82 . 10 ⁻¹	2'1362
627'75	8'83 . 10 ⁻¹	2'1829
674'51	9'51 . 10 ⁻¹	2'8520
712'86	1'00	5'7810

TABLA 3.11

DATOS DE DESORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 77°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
676'82	9'61 . 10 ⁻¹	3'6350
640'29	9'09 . 10 ⁻¹	2'9845
611'66	8'71 . 10 ⁻¹	2'5347
611'61	8'59 . 10 ⁻¹	2'5067
545'44	7'75 . 10 ⁻¹	2'1275
510'13	7'24 . 10 ⁻¹	1'9521
486'13	6'91 . 10 ⁻¹	1'7872
483'53	6'89 . 10 ⁻¹	1'8215
482'26	6'78 . 10 ⁻¹	1'7858
437'40	6'23 . 10 ⁻¹	1'6898
420'76	5'98 . 10 ⁻¹	1'6257
392'98	5'58 . 10 ⁻¹	1'5378
380'03	5'40 . 10 ⁻¹	1'4770
371'52	5'22 . 10 ⁻¹	1'4511
353'48	4'97 . 10 ⁻¹	1'2880
345'86	4'91 . 10 ⁻¹	1'2268
332'14	4'71 . 10 ⁻¹	1'1340
294'63	4'19 . 10 ⁻¹	1'0149
264'95	3'77 . 10 ⁻¹	0'9608
214'15	3'04 . 10 ⁻¹	0'8475

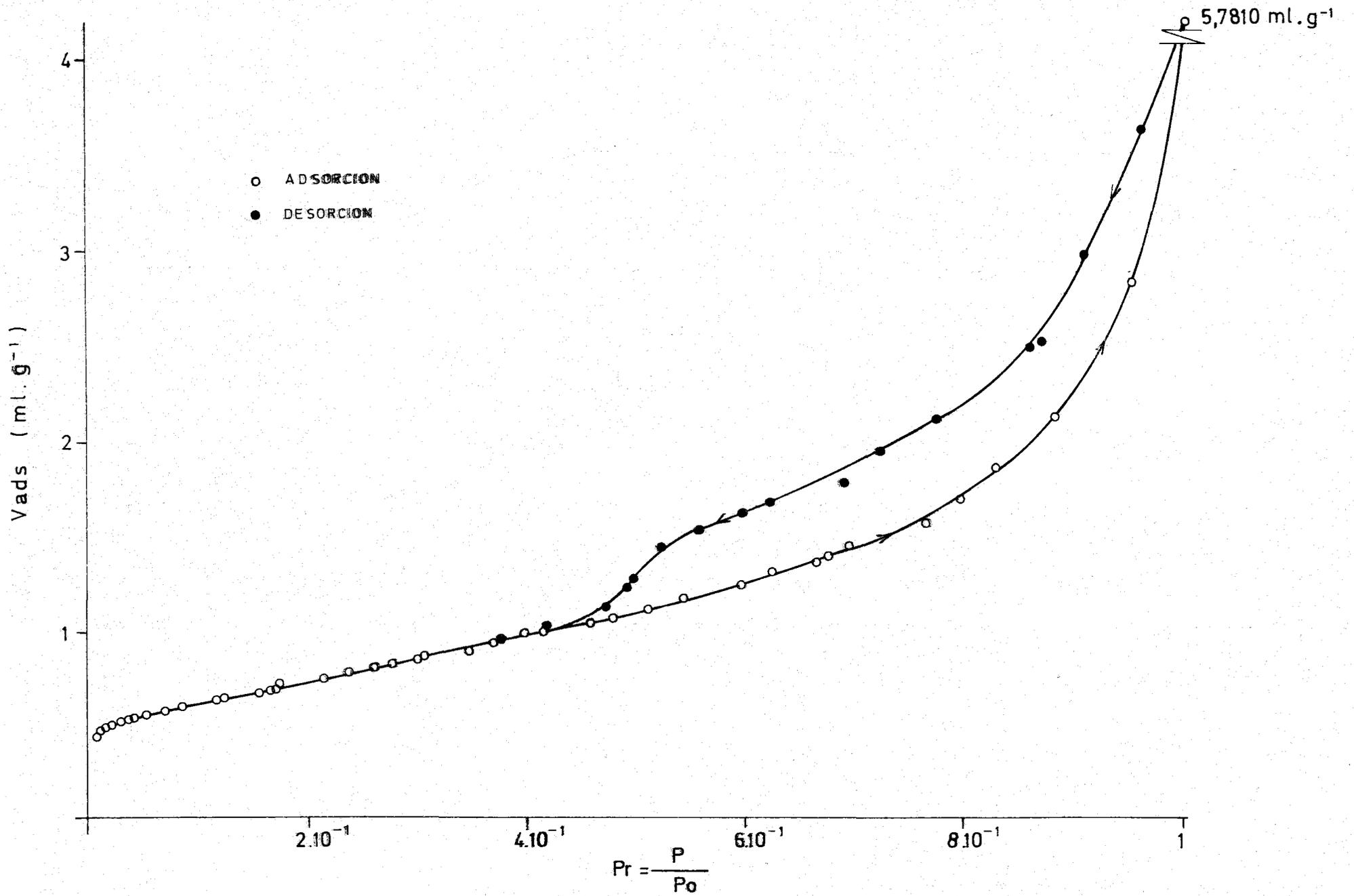


FIGURA-3.13 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K

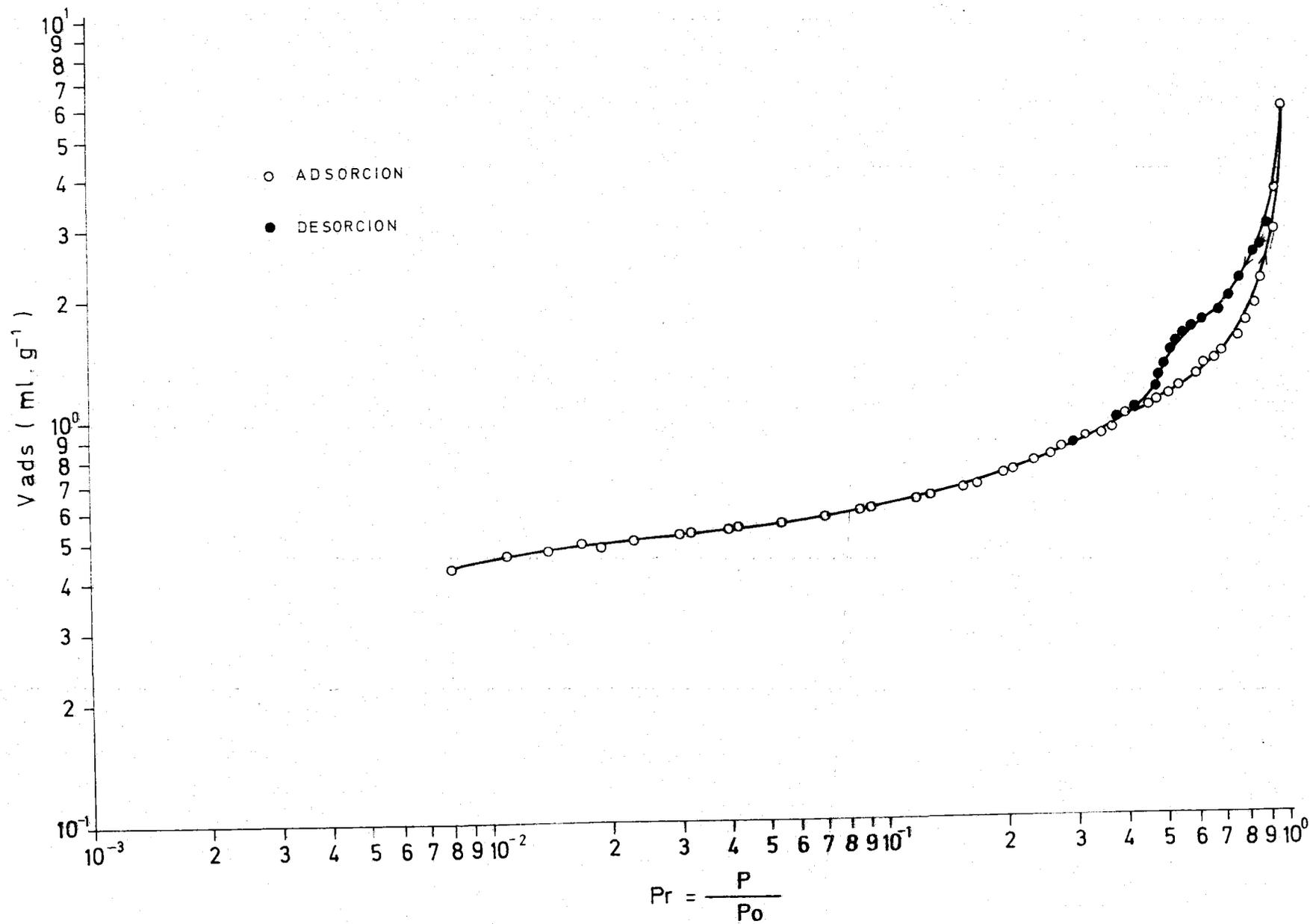


FIGURA-3.14 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K

TABLA 3.12

DATOS DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 90°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
10'07	3'70 . 10 ⁻³	0'3123
13'56	4'90 . 10 ⁻³	0'3538
17'73	6'50 . 10 ⁻³	0'3679
22'46	8'20 . 10 ⁻³	0'3986
27'06	9'90 . 10 ⁻³	0'4144
31'12	1'15 . 10 ⁻²	0'4156
37'55	1'38 . 10 ⁻²	0'4285
40'97	1'50 . 10 ⁻²	0'4309
49'48	1'82 . 10 ⁻²	0'4434
53'27	1'96 . 10 ⁻²	0'4493
64'39	2'37 . 10 ⁻²	0'4632
70'00	2'57 . 10 ⁻²	0'4689
74'55	2'74 . 10 ⁻²	0'4755
84'86	3'12 . 10 ⁻²	0'4804
96'88	3'57 . 10 ⁻²	0'4960
114'79	4'23 . 10 ⁻²	0'4994
127'38	4'69 . 10 ⁻²	0'5142
134'77	4'96 . 10 ⁻²	0'5173
159'57	5'88 . 10 ⁻²	0'5327
178'01	6'56 . 10 ⁻²	0'5410
210'83	7'77 . 10 ⁻²	0'5581
234'41	8'63 . 10 ⁻²	0'5714
265'28	9'78 . 10 ⁻²	0'5942
306'13	1'13 . 10 ⁻¹	0'6081
362'45	1'33 . 10 ⁻¹	0'6322
403'05	1'49 . 10 ⁻¹	0'6652
493'21	1'82 . 10 ⁻¹	0'6979
534'59	1'97 . 10 ⁻¹	0'7252
549'41	2'02 . 10 ⁻¹	0'7303
603'44	2'22 . 10 ⁻¹	0'7656
703'11	2'59 . 10 ⁻¹	0'8183

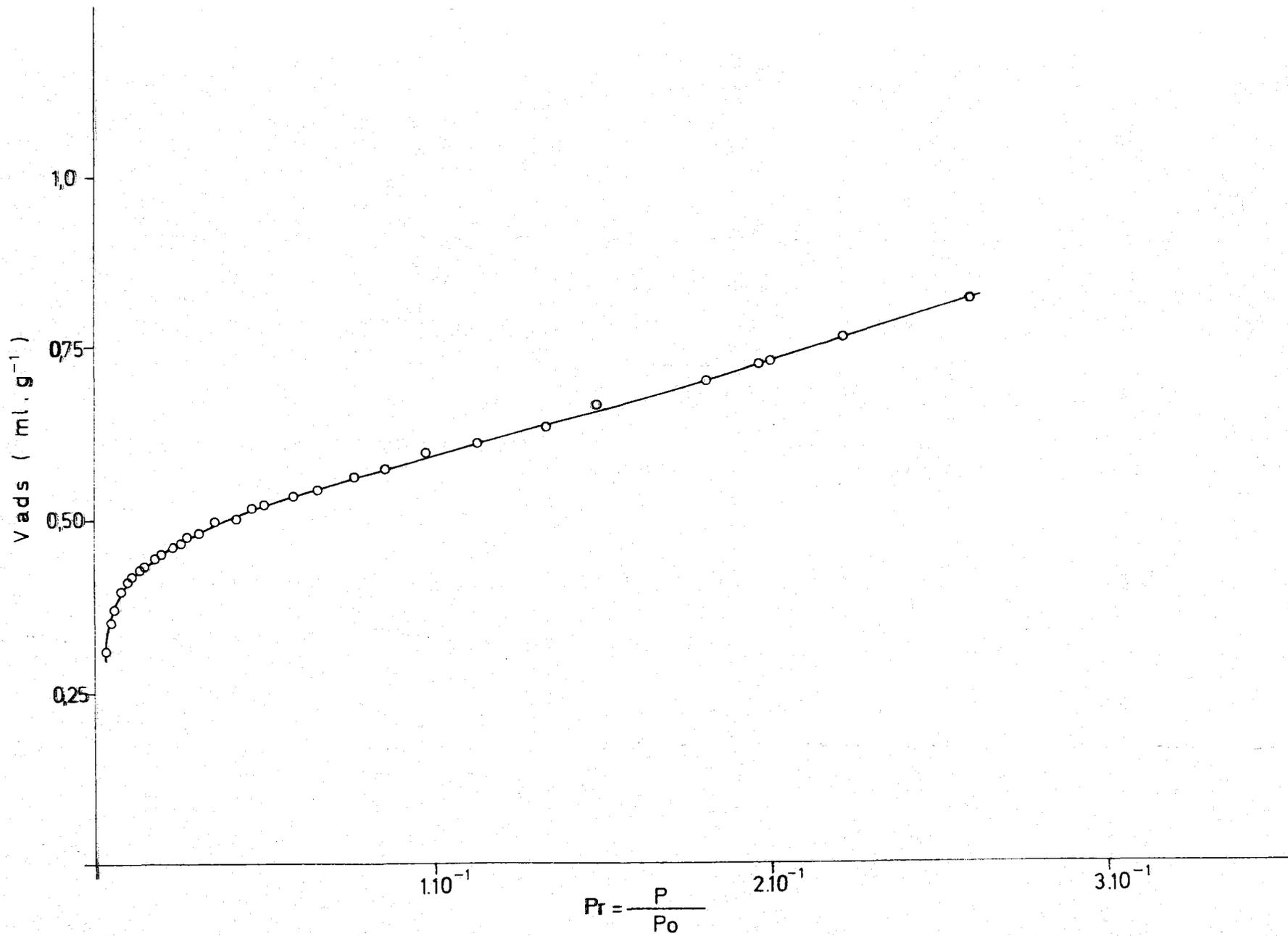


FIGURA - 3.15 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N_2 SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K

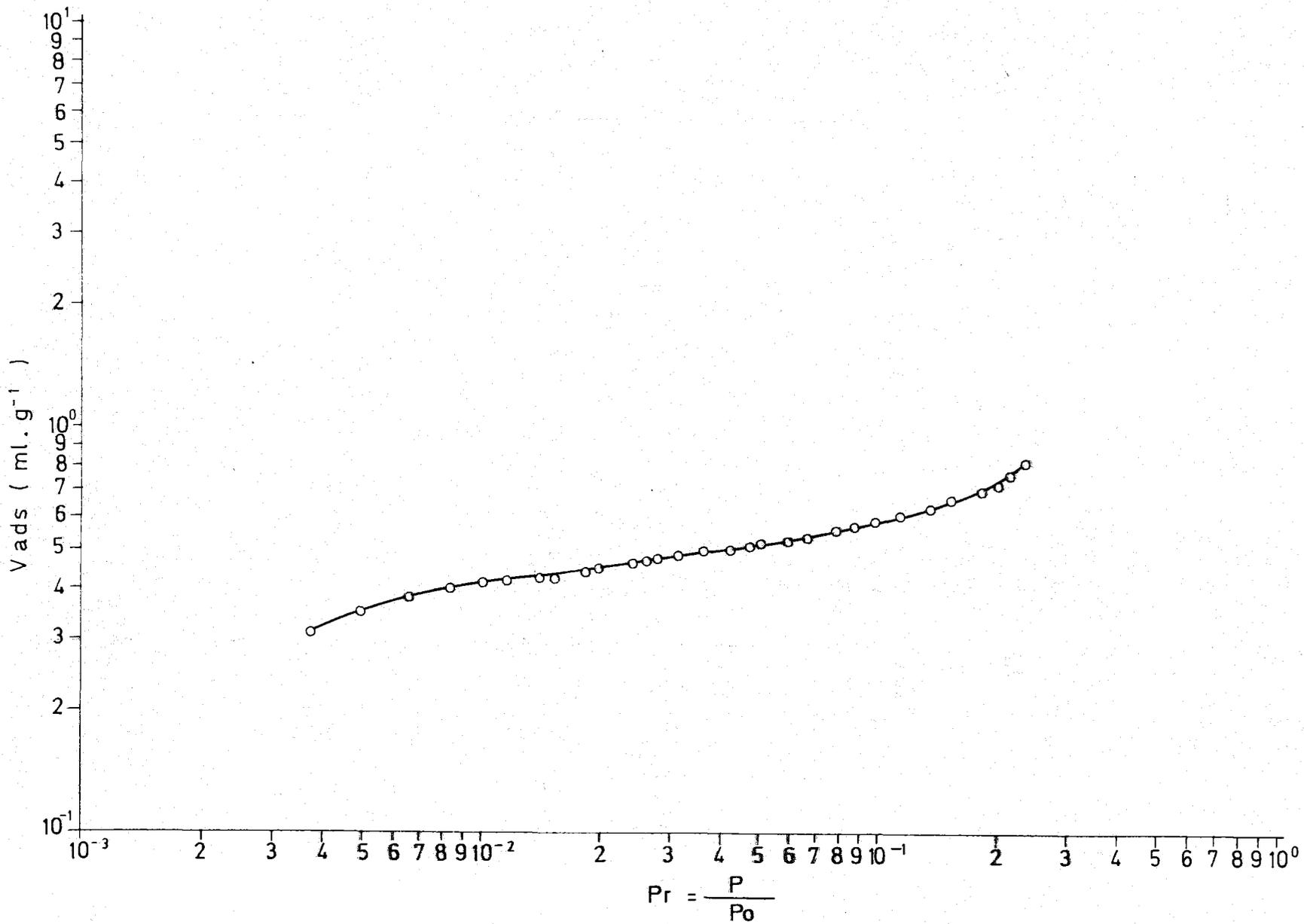


FIGURA -3.16 - ISOTERMA DE ADSORCION DE N_2 SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K

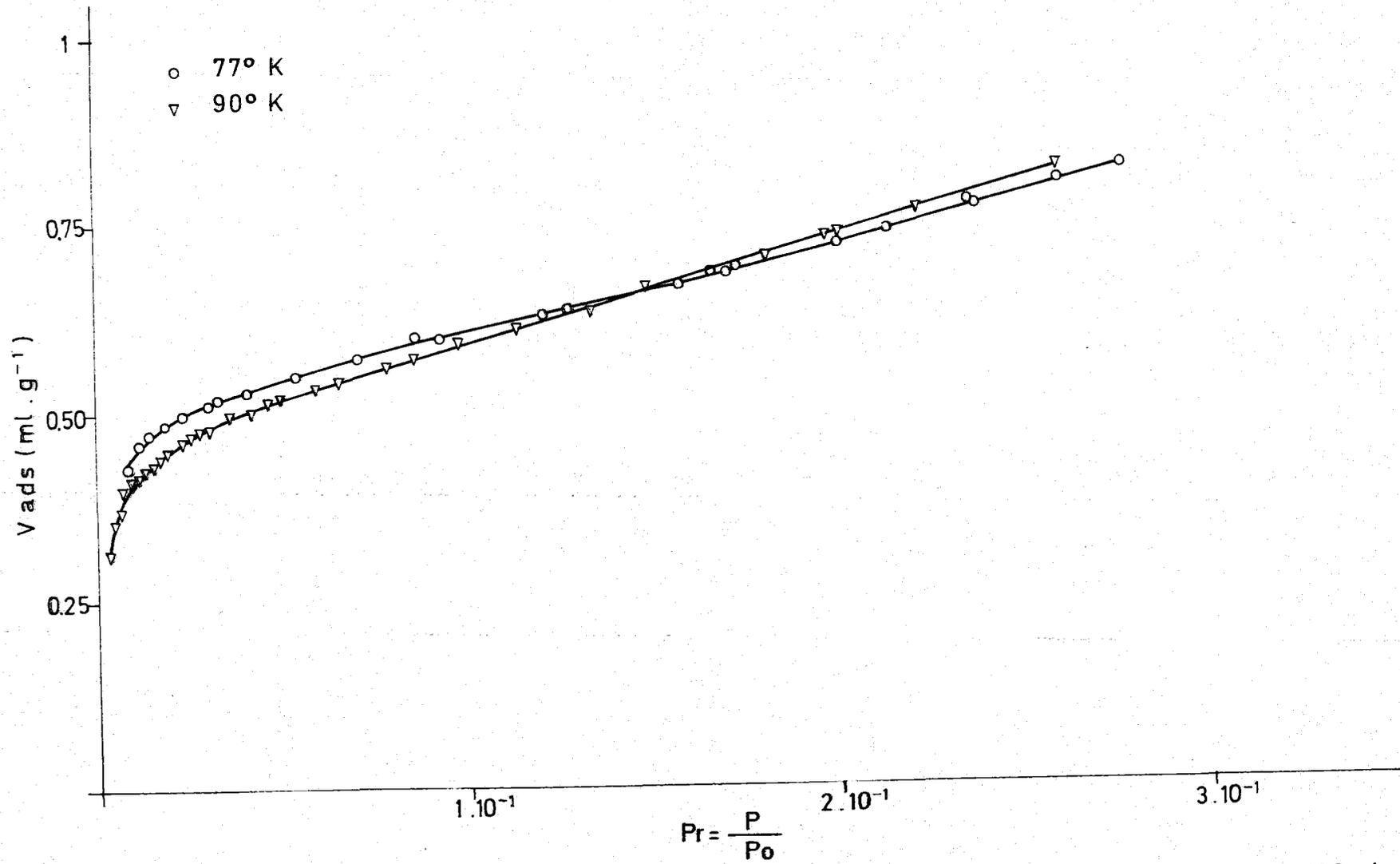


FIGURA-3.17- ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77 y 90° K

peraturas de 77 y 90°K, habiéndose controlado en cada experiencia la temperatura del baño frío, como ya se ha indicado y calculándose también la correspondiente presión de saturación P_0 , para cada temperatura a la que se realiza la adsorción. Los datos de presión y de volumen han sido corregidos, según lo anteriormente expuesto. En la Tabla 3.10 aparecen los datos de adsorción a 77°K y en la Tabla 3.11 los correspondientes de desorción de la misma isoterma. La Figura 3.13 corresponde a la representación gráfica de estos valores y en la Figura 3.14 son representados en escala logarítmica. Los resultados experimentales de la adsorción de N_2 a 90°K se dan en la Tabla 3.12 y la representación gráfica de esta isoterma aparece en la Figura 3.15, la cual se ha representado, en escala doble logarítmica, en la Figura 3.16.

También se ha realizado una representación gráfica de las dos isotermas a 77 y 90°K, juntas, apareciendo éstas en la Figura 3.17. Los máximos tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio en estas isotermas fueron alrededor de 15 minutos.

2. - Adsorción de Ar.

La adsorción de argón ha sido llevada a cabo a las temperaturas de 77 y 90°K. La temperatura del baño se ha medido en cada experiencia y a los resultados de presión y volumen adsorbido se les han aplicado las correspondientes correcciones. Los datos de adsorción de Ar a 77°K se dan en la Tabla 3.13, y los correspondientes de desorción de la misma isoterma se expre

TABLA 3.13

DATOS DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 77°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT. g ⁻¹)
4'77	2'50 . 10 ⁻²	0'4539
6'42	3'40 . 10 ⁻²	0'4683
8'08	4'30 . 10 ⁻²	0'4953
9'90	5'30 . 10 ⁻²	0'5150
13'38	7'10 . 10 ⁻²	0'5402
14'76	7'90 . 10 ⁻²	0'5432
17'23	9'20 . 10 ⁻²	0'5689
19'95	1'06 . 10 ⁻¹	0'5873
21'89	1'17 . 10 ⁻¹	0'5939
25'85	1'38 . 10 ⁻¹	0'6083
27'82	1'49 . 10 ⁻¹	0'6244
32'88	1'75 . 10 ⁻¹	0'6488
36'11	1'93 . 10 ⁻¹	0'6677
41'87	2'23 . 10 ⁻¹	0'6909
48'11	2'57 . 10 ⁻¹	0'7389
54'18	2'89 . 10 ⁻¹	0'7611
65'71	3'51 . 10 ⁻¹	0'8341
84'20	4'50 . 10 ⁻¹	0'9596
106'07	5'66 . 10 ⁻¹	1'1232
107'52	5'74 . 10 ⁻¹	1'1282
121'85	6'50 . 10 ⁻¹	1'2404
133'09	7'10 . 10 ⁻¹	1'3597
142'83	7'62 . 10 ⁻¹	1'4680
144'49	7'71 . 10 ⁻¹	1'4692
162'40	8'67 . 10 ⁻¹	1'7582
173'51	9'26 . 10 ⁻¹	2'0445
187'33	1'00	3'5919

TABLA 3.14

DATOS DE DESORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 77°K

P. corregida (torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads. corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
169'99	9'07 . 10 ⁻¹	2'2349
139'80	7'46 . 10 ⁻¹	1'6369
109'72	5'86 . 10 ⁻¹	1'3322
106'10	5'66 . 10 ⁻¹	1'2924
103'20	5'51 . 10 ⁻¹	1'2694
81'15	4'33 . 10 ⁻¹	1'1011
64'75	3'46 . 10 ⁻¹	0'9246
47'95	2'56 . 10 ⁻¹	0'7537

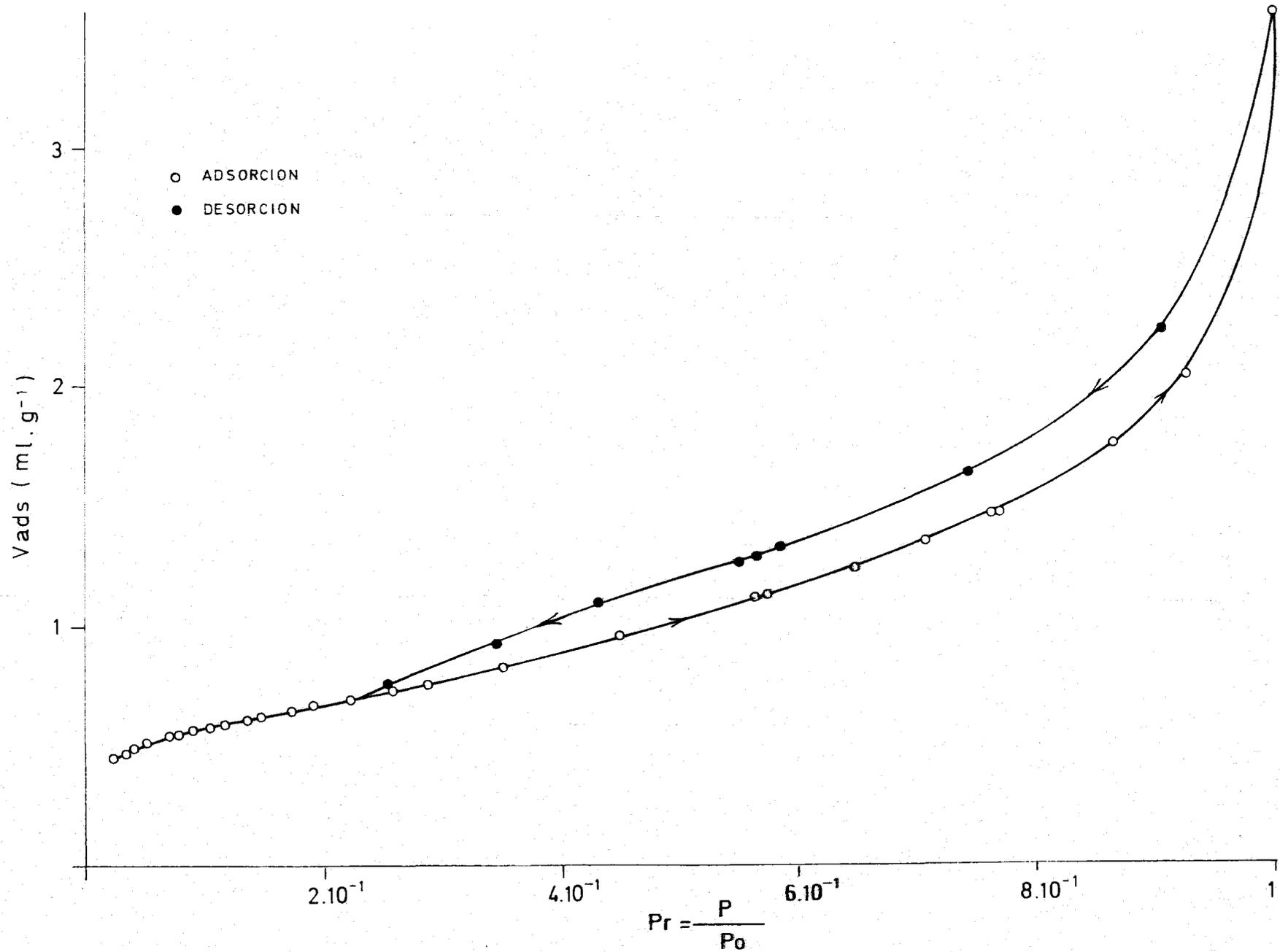


FIGURA- 3.18- ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K

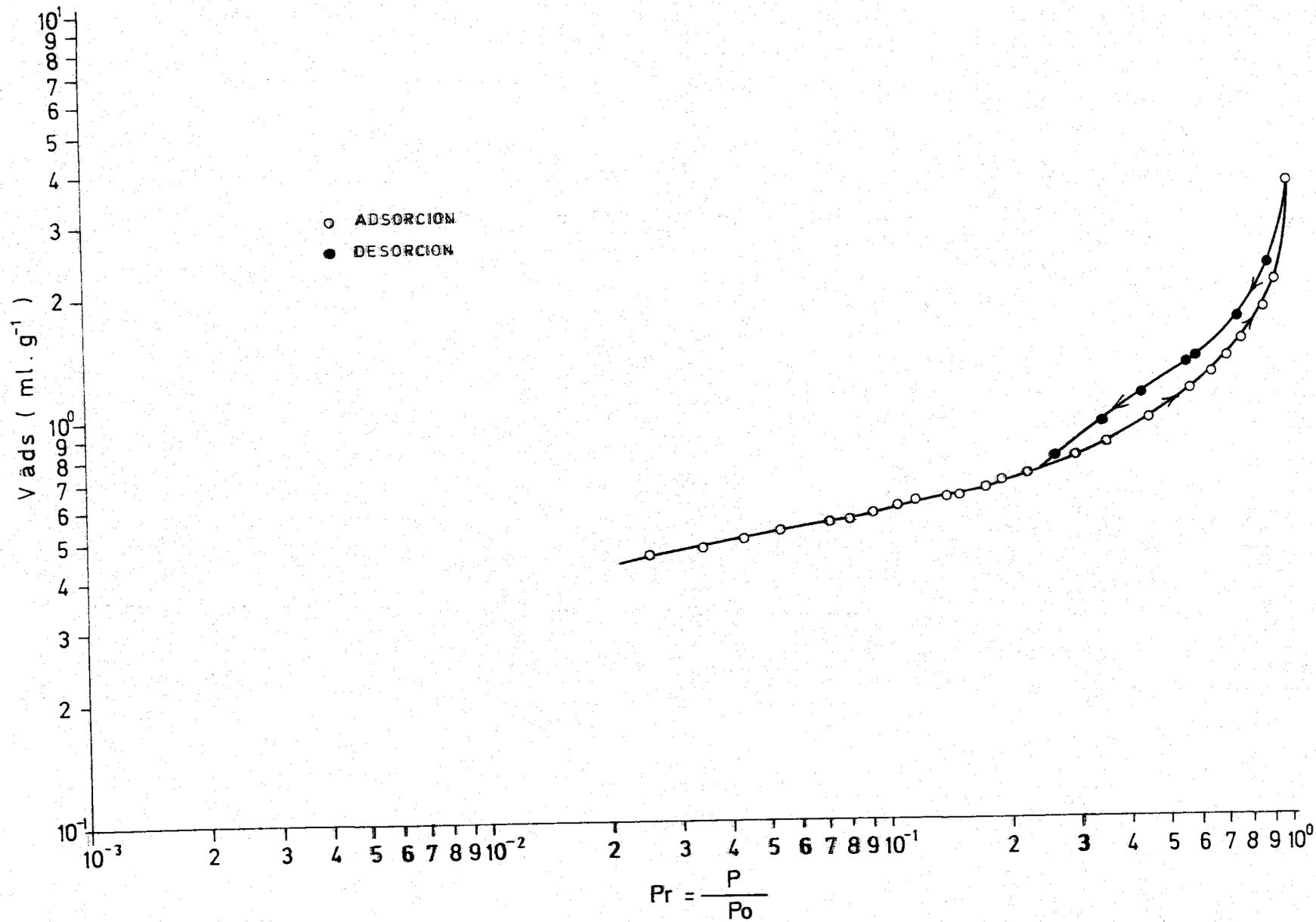


FIGURA - 3.19 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K

TABLA 3.15

DATOS DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO
A 90°K

P. corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
16'87	1'70 . 10 ⁻²	0'3958
23'25	2'30 . 10 ⁻²	0'4195
30'35	3'00 . 10 ⁻²	0'4495
39'29	3'90 . 10 ⁻²	0'4726
51'16	5'10 . 10 ⁻²	0'5056
57'66	5'70 . 10 ⁻²	0'5272
60'34	6'00 . 10 ⁻²	0'5311
72'07	7'20 . 10 ⁻²	0'5414
80'00	8'00 . 10 ⁻²	0'5549
92'79	9'30 . 10 ⁻²	0'5784
105'43	1'05 . 10 ⁻¹	0'5919
110'43	1'10 . 10 ⁻¹	0'5995
128'82	1'28 . 10 ⁻¹	0'6194
131'61	1'31 . 10 ⁻¹	0'6216
143'76	1'43 . 10 ⁻¹	0'6363
169'97	1'70 . 10 ⁻¹	0'6743

(Continuación)

P. corregido (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads corregido (ml CNPT . g ⁻¹)
171'24	1'71 . 10 ⁻¹	0'6712
180'25	1'80 . 10 ⁻¹	0'6809
188'63	1'88 . 10 ⁻¹	0'6945
207'33	2'07 . 10 ⁻¹	0'7042
218'00	2'17 . 10 ⁻¹	0'7190
224'65	2'24 . 10 ⁻¹	0'7374
264'70	2'64 . 10 ⁻¹	0'7881
287'77	2'87 . 10 ⁻¹	0'8189
302'46	3'02 . 10 ⁻¹	0'8348
378'64	3'78 . 10 ⁻¹	0'9639
452'56	4'51 . 10 ⁻¹	1'0654
491'56	4'90 . 10 ⁻¹	1'1380
516'92	5'16 . 10 ⁻¹	1'1769
590'00	5'90 . 10 ⁻¹	1'3485
640'23	6'39 . 10 ⁻¹	1'4699
672'77	6'71 . 10 ⁻¹	1'5531

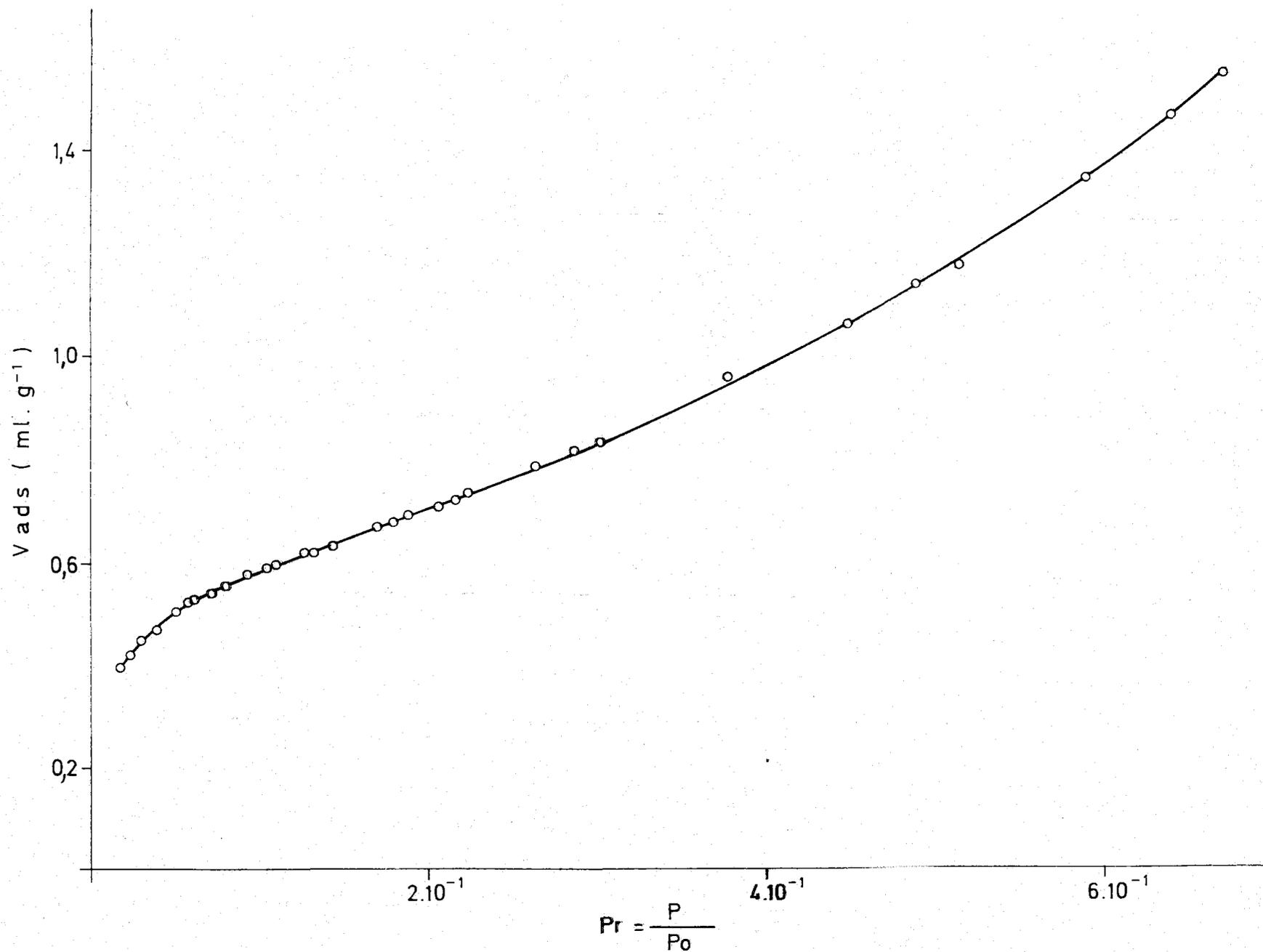


FIGURA-3.20 - ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K

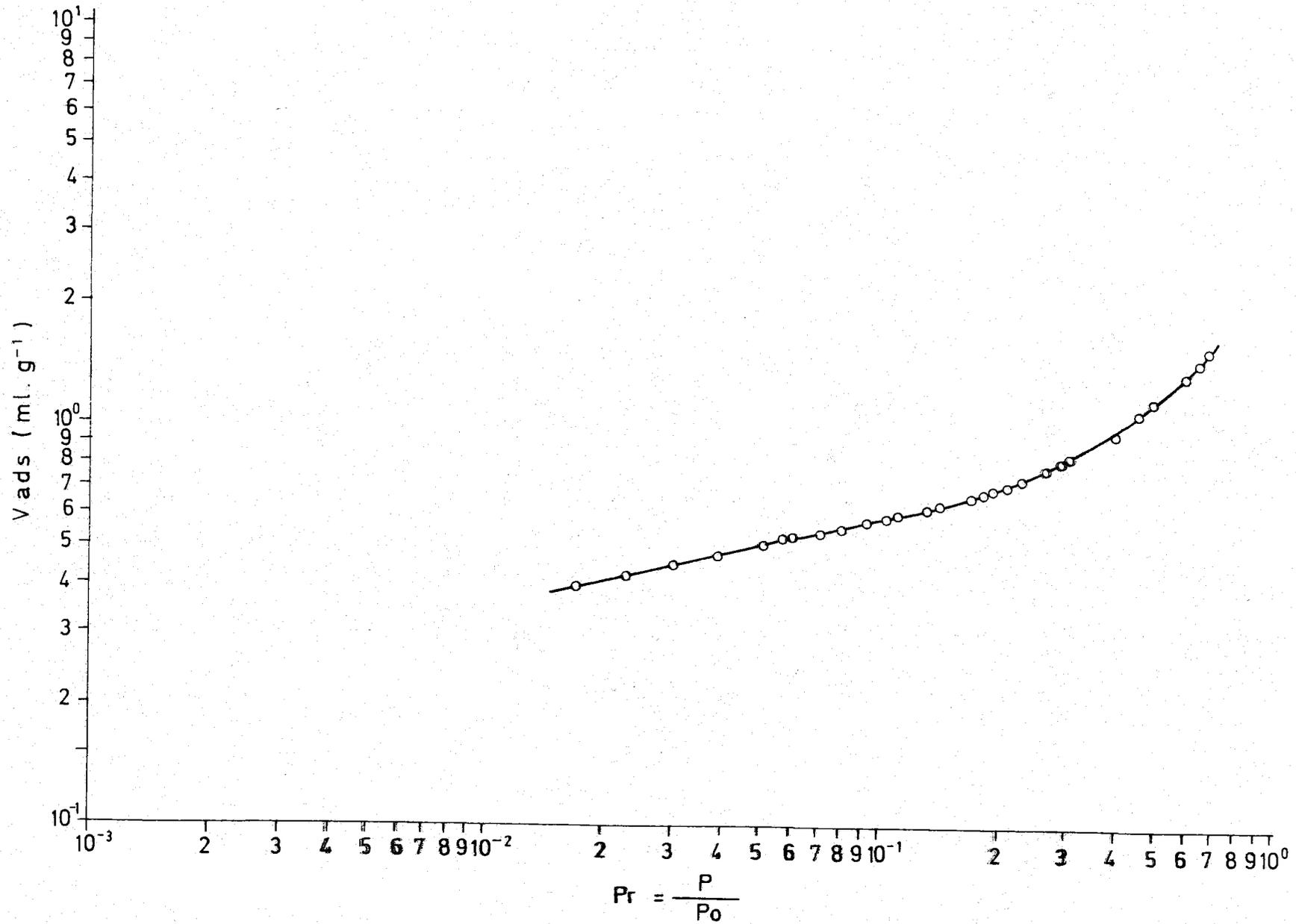


FIGURA-3.21- ISOTERMA DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K

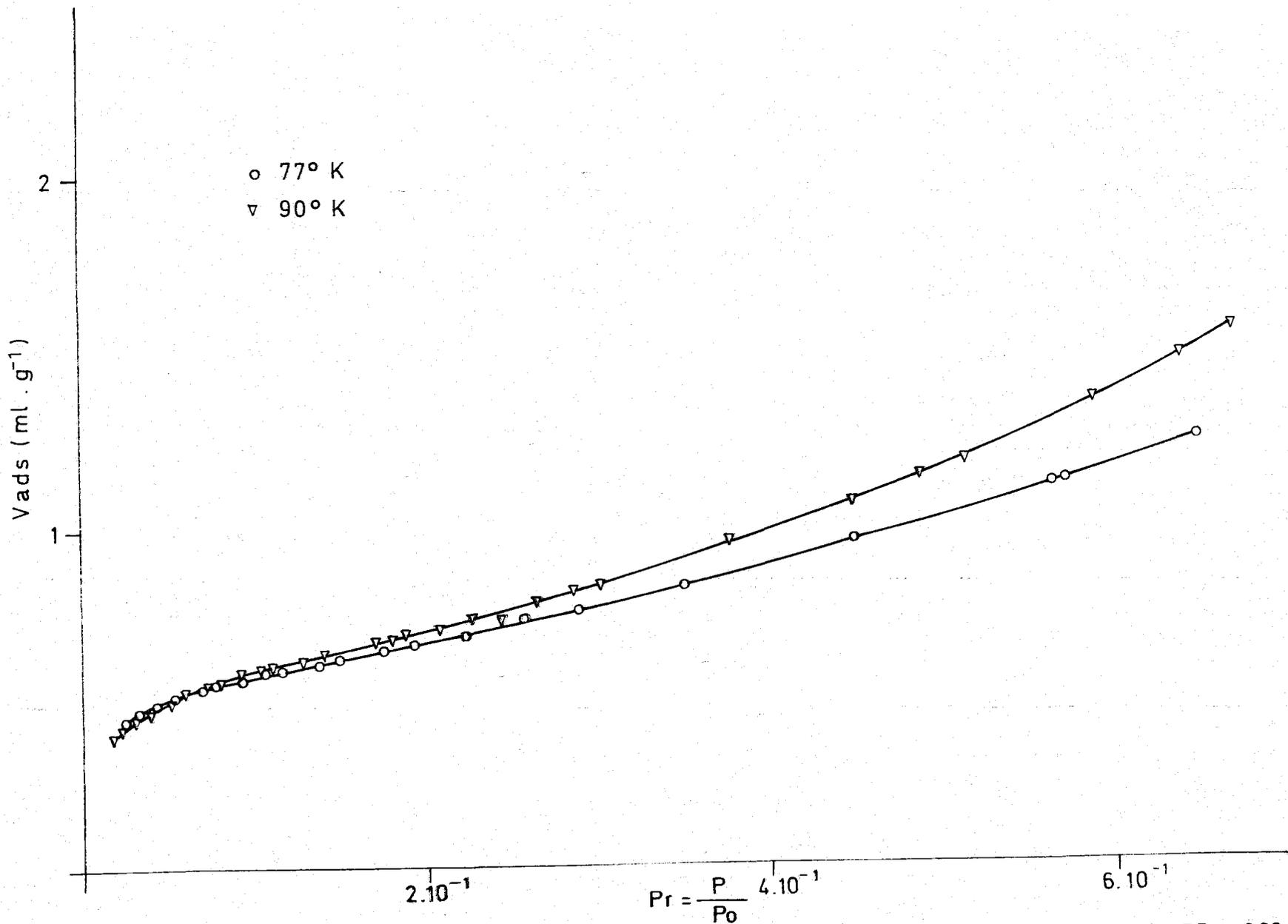


FIGURA-3.22 - ISOTERMAS DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77 y 90° K

san en la Tabla 3.14. La representación gráfica de la isoterma de adsorción-desorción se puede observar en la Figura 3.18 y en papel doble logarítmico en la Figura 3.19.

En la Tabla 3.15 aparecen los datos de adsorción de Ar a 90°K sobre óxido grafitico y en la Figura 3.20 se ve la representación gráfica de esta isoterma, habiéndose también representado en papel doble logarítmico en la Figura 3.21.

En la Figura 3.22 se han representado las dos isotermas de adsorción de Ar, conjuntamente.

3. - Adsorción de CO₂

No ha podido ser llevada a cabo la realización de la isoterma de adsorción de dióxido de carbono a 195°K, debido a que el proceso no parece tan simple como una adsorción física por fuerzas de Van der Waals, ya que el tiempo de equilibrio es muy elevado. Para la obtención de un punto de dicha isoterma se introdujo una determinada dosis de gas, siendo la presión de éste al cabo de 1 hora de 93170 Torr, no habiéndose alcanzado el equilibrio después de 24 días. Al cabo de este tiempo la presión era igual a 71145 Torr. En la Tabla 3.16 se dan los valores del volumen adsorbido (CNPT) por gramo de óxido grafitico en función del tiempo transcurrido, para la dosis de gas anteriormente indicada. Se ha llevado a cabo en la Figura 3.23 la representación gráfica de estos valores y en la Figura 3.24 la representación se ha realizado en escala doble logarítmica.

TABLA 3.16

VARIACION CON EL TIEMPO DEL VOLUMEN DE CO₂ ADSORBI-
DO SOBRE OXIDO GRAFITICO A 195°K

Tiempo (horas)	Vads . g ⁻¹	Tiempo (horas)	Vads. g ⁻¹
1	0'8339	166	2'2074
2	0'8991	178	2'2260
6	1'1286	190	2'2590
8	1'2216	202	2'2793
12	1'3311	214	2'3043
21	1'4897	225	2'3211
24	1'5287	238	2'3329
30	1'5919	249	2'3598
36	1'6487	263	2'3819
48	1'7544	275	2'4008
54	1'7897	290	2'4115
60	1'8235	299	2'4289
72	1'8905	311	2'4515
76	1'9034	323	2'4623
80	1'9260	347	2'4945
84	1'9427	371	2'5115
92	1'9750	394	2'5372
96	1'9904	417	2'5643
100	2'0072	441	2'5905
104	2'0230	465	2'6040
117	2'0601	487	2'6267
120	2'0665	508	2'6472
126	2'0942	531	2'6482
141	2'1412	556	2'6728
153	2'1721	-	-

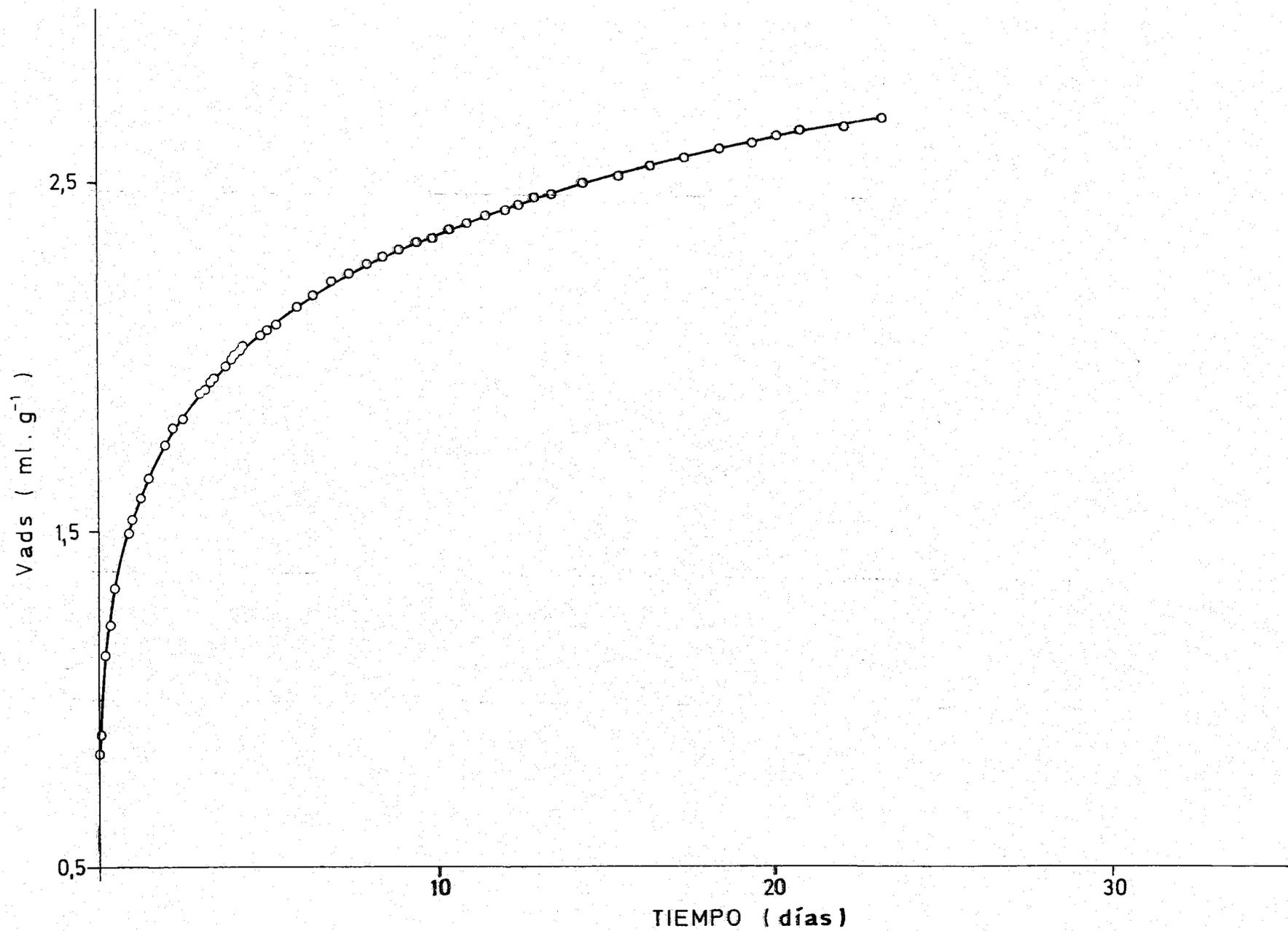


FIGURA-3.23- VARIACION DEL VOLUMEN DE CO₂ ADSORBIDO SOBRE OXIDO GRAFITICO A 195° K EN FUNCION DEL TIEMPO.

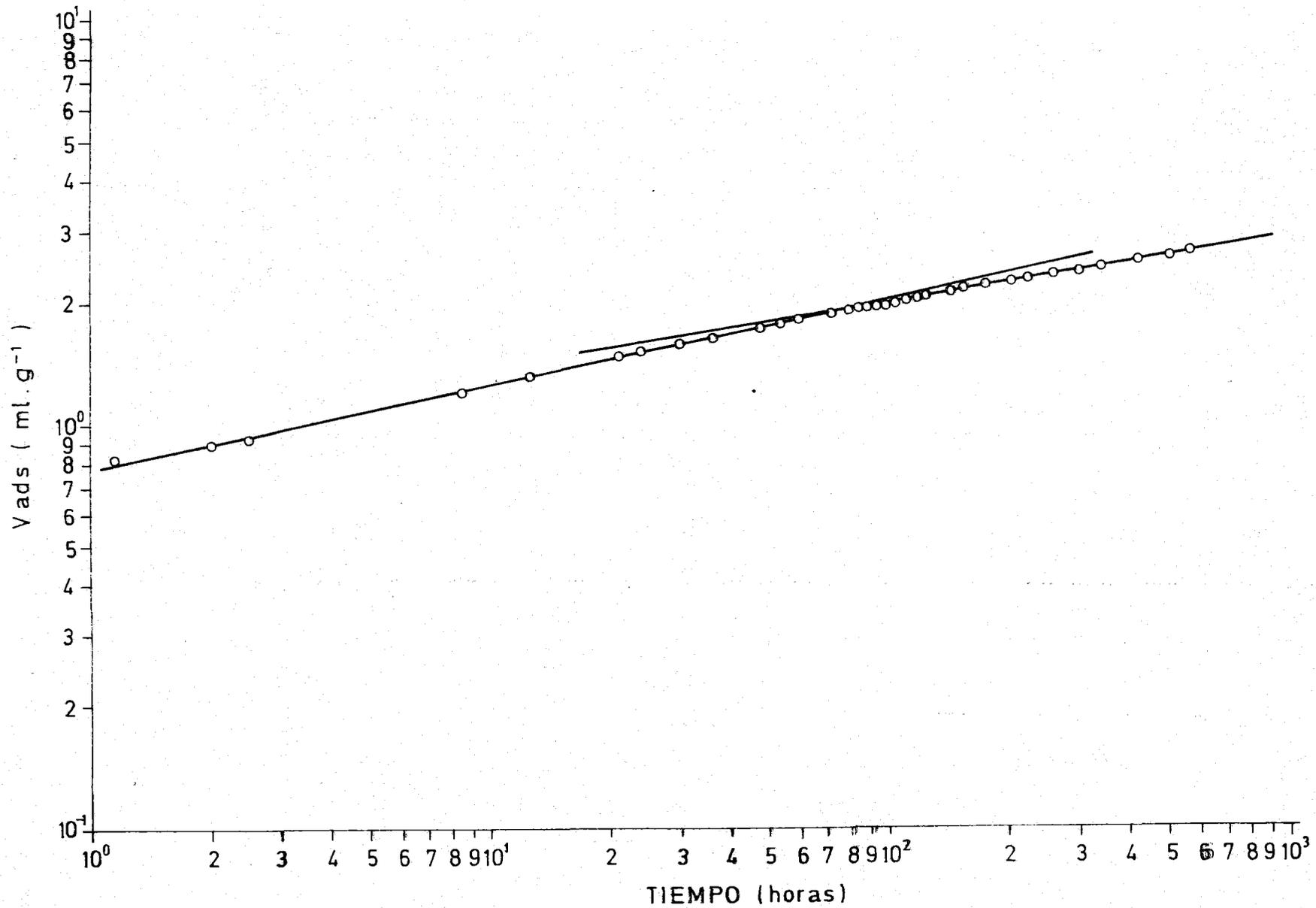


FIGURA - 3.24- VARIACION DEL VOLUMEN DE CO₂ ADSORBIDO SOBRE OXIDO GRAFITICO A 195° K EN FUNCION DEL TIEMPO.

4. - Adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

La adsorción de n -butano sobre óxido grafitico ha sido llevada a cabo a la temperatura de 273°K. Los valores obtenidos para la adsorción de dicho gas, aparecen en la Tabla 3.17 y una representación gráfica de los mismos se encuentra en la Figura 3.25.

TABLA 3.17

DATOS DE ADSORCION DE $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 273°K

P corregida (Torr)	$P_r = \frac{P}{P_0}$	Vads CMPT (ml . g ⁻¹)
61'40	$7'52 \cdot 10^{-2}$	0'1389
87'67	$1'07 \cdot 10^{-1}$	0'1929
118'77	$1'45 \cdot 10^{-1}$	0'2530
161'22	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'3326
221'84	$2'72 \cdot 10^{-1}$	0'4762
324'76	$3'98 \cdot 10^{-1}$	0'7276

3.2. - RETENCION DE ETILENGLICOL

Con objeto de conocer la superficie interlaminar desarrollada durante el proceso de oxidación del grafito, se ha procedido a estudiar la retención de EG. en la muestra de óxido grafitico preparado por nosotros.

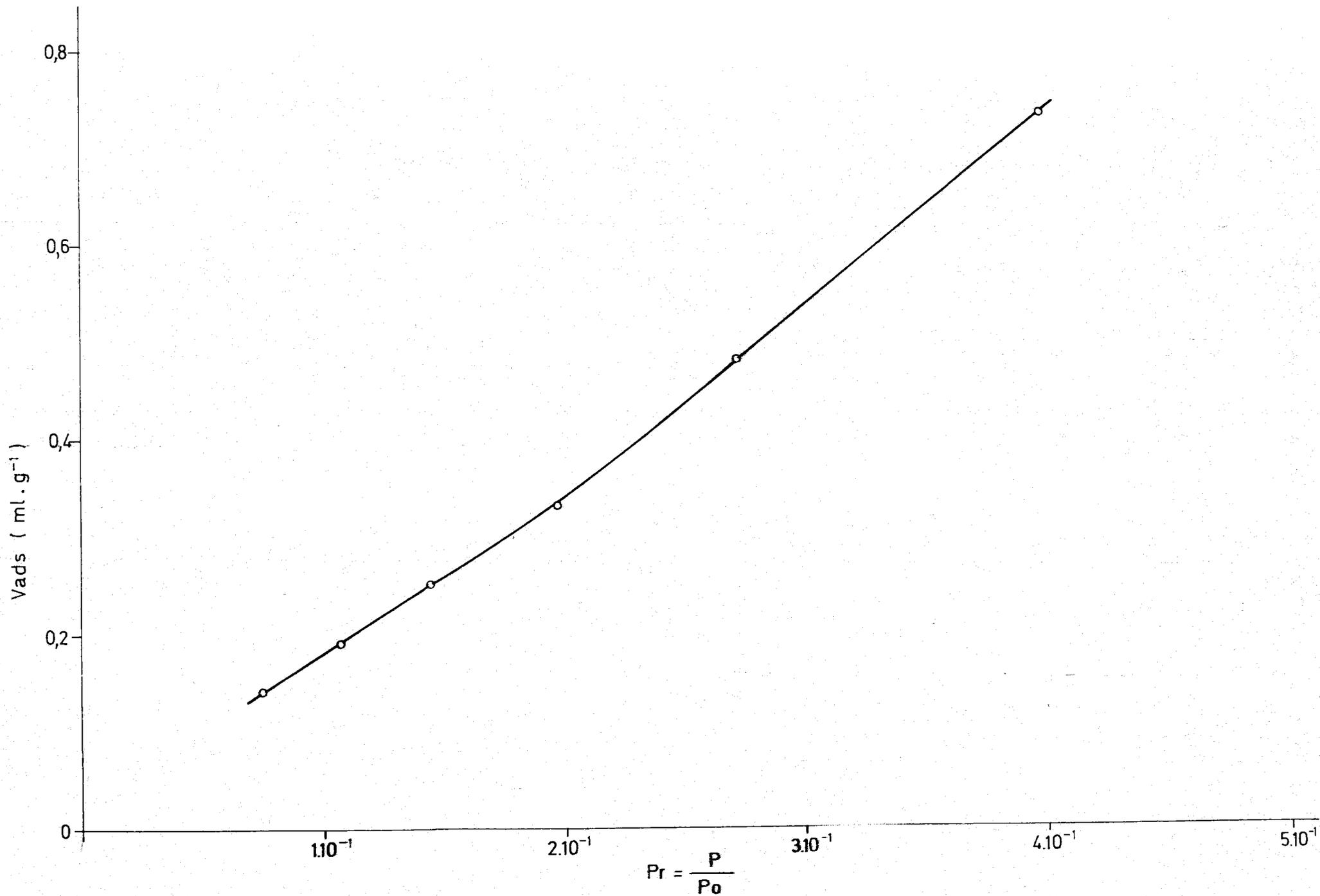


FIGURA-3.25· ISOTERMA DE ADSORCION DE $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 273° K

De dicha muestra, que estaba seca y se mantenía en un desecador de vacío, se pusieron en el platillo de la balanza del aparato que se muestra en la Figura 2.2, 90 mg., aproximadamente. Una vez colocada la muestra, se hizo vacío en el sistema con objeto de desgasificarla durante 50 horas, hasta que la elongación de la espiral era constante. Cuando se consiguió la estabilidad de la espiral el peso de la muestra era de 90.76 mg, con un vacío final en el aparato de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr, medido con el vacuómetro McLeod que lleva incorporado. A continuación se llenó el aparato de aire seco y se agregó, sobre la muestra que estaba en el platillo la cantidad necesaria de E. G. como para cubrir completamente su superficie. Con objeto de que la distribución del líquido agregado fuese más homogénea, se dejó en reposo absoluto la muestra durante 13 horas, al cabo de las cuales se introdujo el recipiente R lleno con E. G. en el aparato y se comenzó la desorción. La temperatura se mantuvo alrededor de los 20°C y la presión en el interior del aparato durante toda la experiencia fue de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Los datos de estas experiencias aparecen en la Tabla 3.18 y la representación gráfica de los mismos se muestra en la Figura 3.26.

3.3. - POROSIMETRIA DE MERCURIO

Usando la técnica descrita en el apartado 2.12, se ha llevado a cabo un estudio de la distribución del tamaño de poros del grafito y del óxido grafitico. En la Figura 3.27 se puede ver la representación del volumen de poros en función del radio de poros para las dos muestras.

TABLA 3.18

RETENCION DE EG POR EL OXIDO GRAFITICO

Tiempo	EG retenido (mg)	mg EG · g ⁻¹
0h 0m	374'32	4124'28
0h 30m	347'41	3827'78
1h 0m	313'32	3452'18
1h 30m	280'45	3090'01
2h 0m	247'76	3729'83
2h 30m	216'50	2385'41
3h 0m	186'50	2054'87
3h 30m	158'93	1751'10
4h 0m	124'54	1372'19
4h 0m	102'32	1127'38
5h 0m	82'76	911'85
5h 30m	64'28	708'24
6h 0m	55'63	612'93
6h 30m	47'24	520'49
7h 30m	39'45	434'66
8h 30m	36'93	406'89
12h 30m	36'76	405'02
24h	36'50	402'16



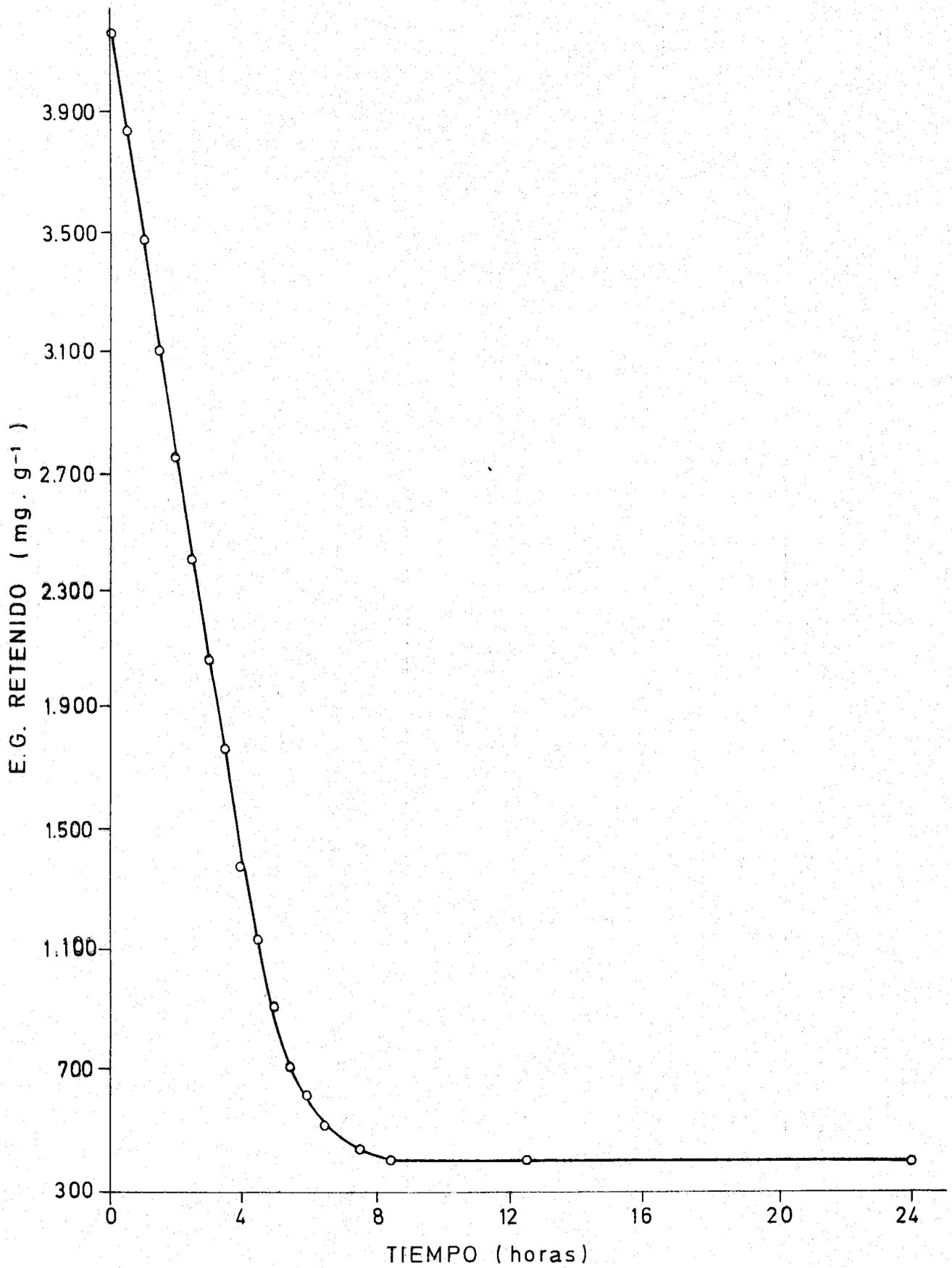


FIGURA -3.26 - RETENCION DE E.G. POR EL OXIDO GRAFITICO

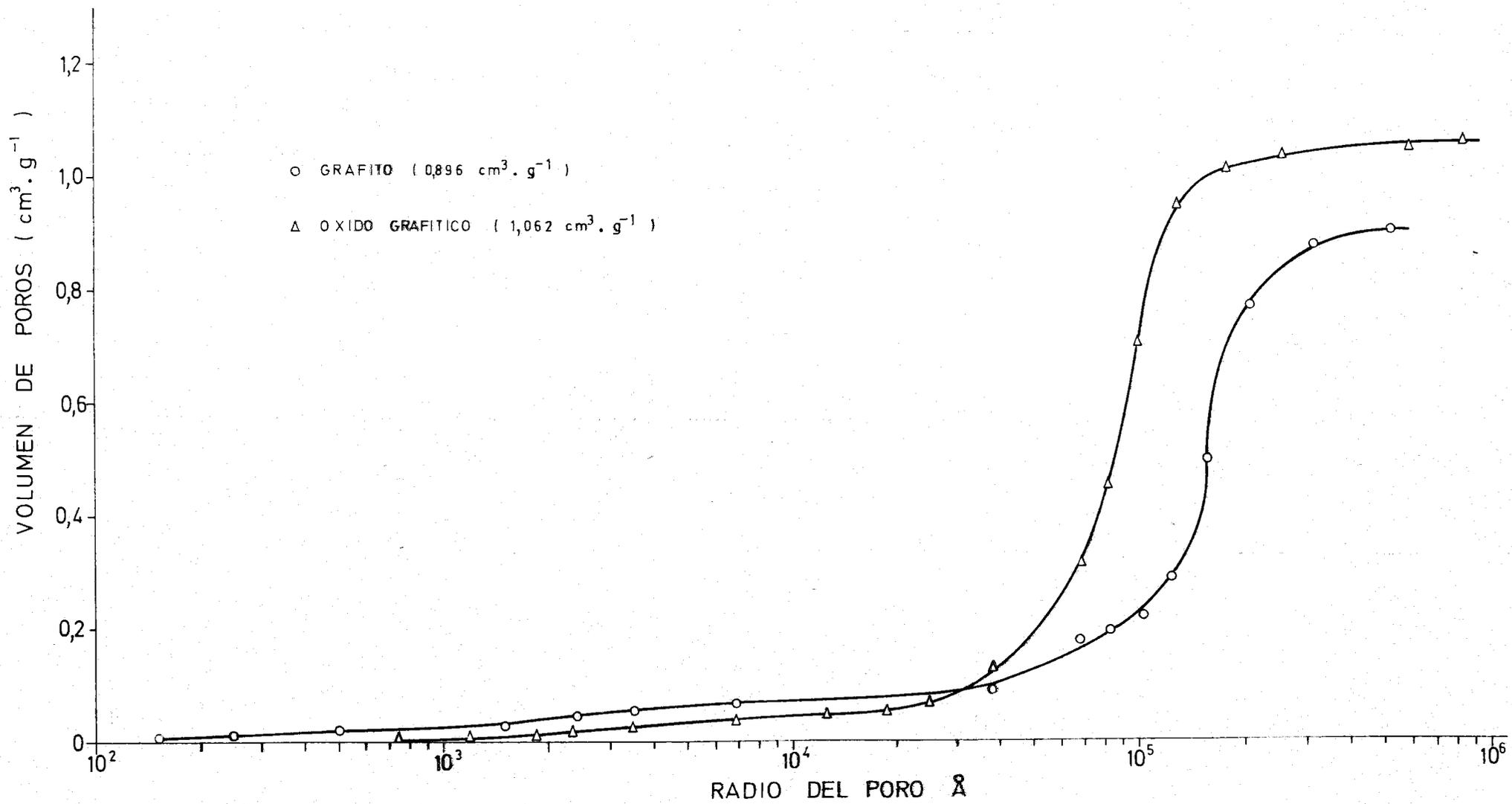
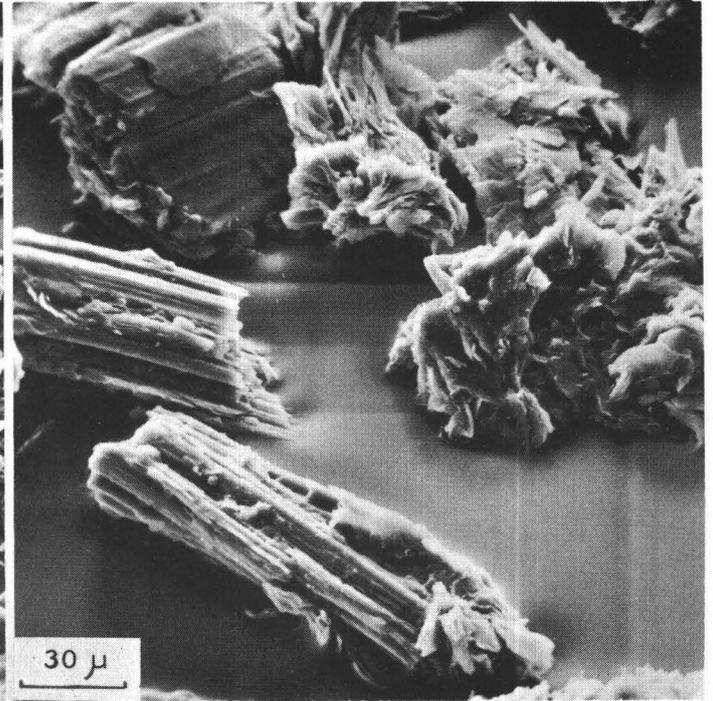
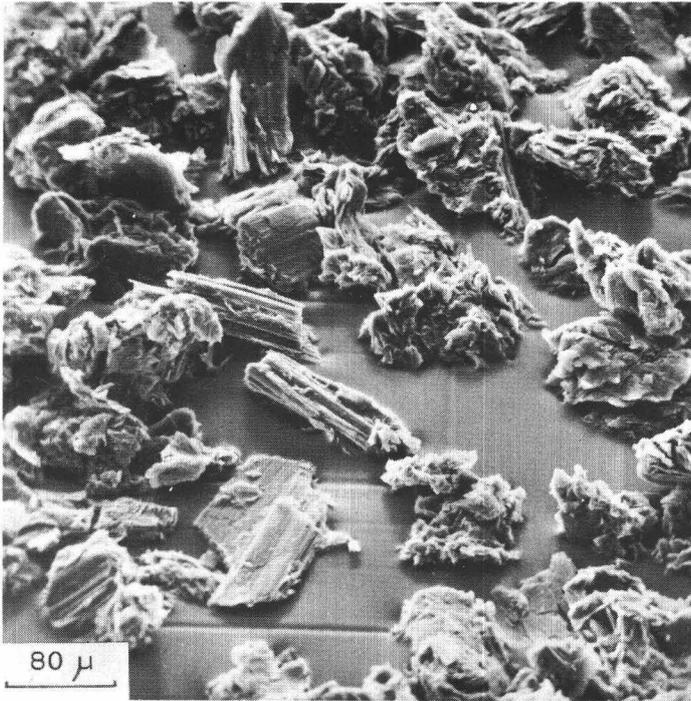


FIGURA -3.27 - POROSIMETRIA DE MERCURIO

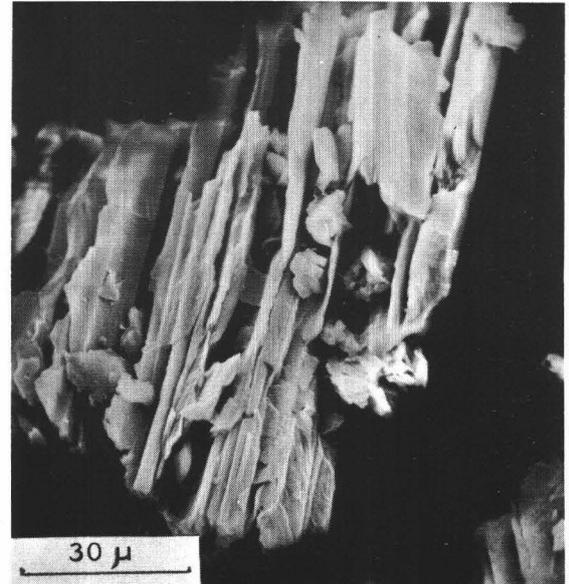
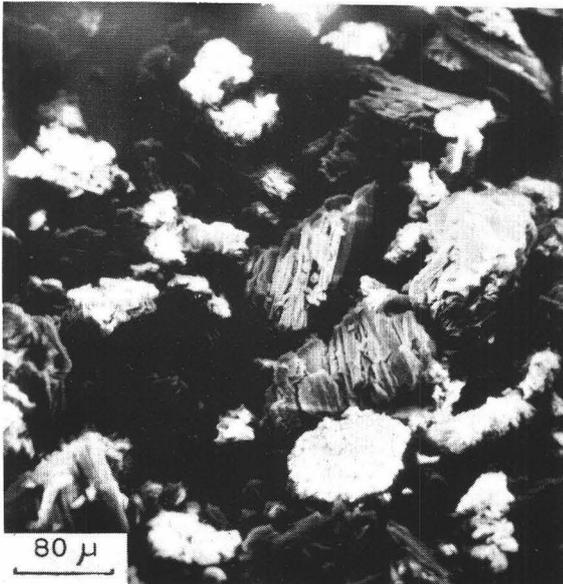
3.4. - MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

De acuerdo con lo ya señalado en el apartado 2.13, - ha sido llevada a cabo por el Dr. H. Marsh, en la Universidad de Newcastle (Inglaterra), habiéndose realizado en las muestras de grafito y de óxido grafitico.

En la Figura 3.28, se muestran cuatro micro-fotografías obtenidas mediante esta técnica del grafito empleado y del óxido grafitico obtenido a partir de él.



GRAFITO



OXIDO GRAFITICO

Figura 3.28. - MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

4.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4 .- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo con los resultados experimentales que aparecen en el capítulo anterior, se ha procedido a la realización de los cálculos oportunos para hallar la superficie y porosidad de las muestras empleadas, así como los cálculos que nos llevarán al estudio de las funciones termodinámicas de la fase adsorbida.

4.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA EXTERNA

Para la determinación de la superficie específica externa se ha seguido la técnica de la adsorción física de gases a bajas temperaturas. Esta técnica también puede dar información acerca de la naturaleza de la superficie del sólido.

Este método requiere, para el cálculo de la superficie, el conocimiento de la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir el adsorbente sólo con una capa monomolecular. Esta magnitud se define como capacidad de la monocapa, V_m , y viene expresada en mililitros de gas en condiciones normales de presión, y temperatura (CNPT) adsorbidos por gramo de adsorbente. Hay que tener cuidado con el sentido que se da a V_m , ya que este valor coincide con la capacidad de la monocapa, pero en este punto la primera capa no está generalmente aun completa; sin embargo,

en la segunda capa y en las capas subsiguientes, se supone que hay suficientes moléculas adsorbidas como para llenar los sitios vacantes de la primera monocapa (61).

Otra magnitud necesaria es el área cubierta por una molécula de adsorbato, A_m ; el conocimiento de esta magnitud entraña gran dificultad, ya que hay que conocer la forma de empaquetamiento de las moléculas adsorbidas en una monocapa completa. Emmett y Brunauer (113) (114), calculan A_m a partir de la densidad del adsorbato en su forma líquida o sólida considerando un empaquetamiento en el estado líquido en el cual cada molécula de adsorbato se ve rodeada de otras doce más próximas.

Aun cuando existen en la bibliografía bastante valores de A_m para los adsorbatos que hemos empleado (115), nosotros utilizaremos los señalados en la Tabla 4.1 (58) (61) (64).

TABLA 4.1
VALORES DE A_m (Å^2) PARA LOS GASES UTILIZADOS

GASES	T _g °K	$\frac{\sigma^2}{\text{Å}^2}$
N ₂	77	16.2
	90	17.0
Ar	77	13.8
	90	14.4
CO ₂	195	17.0
	273	18.7
n-C ₄ H ₁₀	273	32.2

Conociendo el valor de las magnitudes antes señaladas, V_m y A_m , la superficie se calcula por aplicación de la siguiente ecuación (64):

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{22.414} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

En el presente trabajo se han seguido, para la determinación de V_m , los siguientes métodos:

- A. - Método del Punto B
- B. - Método de BET
- C. - Método de López González
- D. - Método del Punto de cruce
- D. - Método de Dubinin-Radushkevich
- F. - Método de Langmuir

A. - Método del Punto B

Las isothermas tipo II, presentan con frecuencia una zona lineal. El punto en el cual comienza esta zona fue denominado por Emmett y Brunauer (114) "Punto B" y tomado por ellos como el punto en el cual se completaba la monocapa.

Para aplicar este método se representa la isoterma en gran escala y se toma como valor de V_m el valor del volumen adsorbido del punto en el que comienza el tramo recto.

B. - Método BET

Podemos considerar que el método BET es un medio analítico de localizar el "punto B". La ecuación BET es bastante conocida (116) y la podemos escribir en la forma:

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

Si representamos $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en función de $\frac{P}{P_0}$ resultará una línea recta y del cálculo de la pendiente $\frac{C-1}{V_m C}$ y la ordenada en el origen $\frac{1}{V_m C}$ podremos conocer el valor de V_m .

C. - Método de López-González

Este método nos proporciona otra ecuación (117), - que nos permitirá el cálculo de V_m . La ecuación es la siguiente

$$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right] = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - \frac{1}{2}}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

Al representar el primer término de esta ecuación en función de $\frac{P}{P_0}$, resulta una línea recta, de la cual podremos conocer la pendiente y la ordenada en el origen y por medio de éstas calculamos el valor de V_m .

D. - Método del Punto de Cruce

López-González y colaboradores (34), observaron que las isotermas de adsorción de N_2 y Ar sobre grafito mineralógico y polvo de diamante se cruzaban cuando se representaba,

para un mismo adsorbato y a dos temperaturas diferentes el volumen adsorbido (CNPT) por gramo de adsorbente en función de las presiones relativas de equilibrio. Este hecho fue utilizado más tarde en trabajos posteriores de este Departamento (68) (69), para el cálculo de la superficie de distintos sólidos, tomando para V_m el valor del volumen adsorbido correspondiente a este punto de cruce.

E. - Método de Dubinin-Radushkevich

Este método, propuesto por Dubinin y Radushkevich, (DR), se basa en la teoría potencial de Polanyi (118) y se aplica a sólidos microporosos. La ecuación es de la forma (119).

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

donde

$$D = 21303 KR^2 T^2 / B^2.$$

V = volumen de gas adsorbido (CNPT) a la presión relativa $\frac{P}{P_0}$

V_0 = Volumen de microporos dentro del adsorbente.

K y B son constantes características del adsorbente y del adsorbato

R = constante de los gases

T = temperatura de adsorción.

Al representar $\log V$ frente a $\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$ resulta una línea recta, cuya pendiente es "D". Este término, según Dubinin y Col. (119), nos daría una medida del diámetro medio de la microporosidad del adsorbente. Sin embargo, la microporosidad de sustancias carbonosas no es uniforme en tamaño, y como ha señalado Marsh y colabora

dores (120) (121), "D" debería ser entonces una función del diámetro medio, cuyo significado sería semicuantitativo. La ecuación de Dubinin-Radushkevich nos dará el valor de V_0 a partir de la intersección de la línea recta con el eje de ordenadas. V_0 es el volumen de adsorbato contenido en los microporos, que no es necesariamente igual al espacio contenido dentro de los microporos, ya que el modo de empaquetamiento de las moléculas de adsorbato dentro de los microporos, de distintas formas y tamaños, no ha de ser necesariamente igual a la ordenación de las moléculas en el adsorbato líquido. Por lo tanto, la conversión del volumen de gas adsorbido a volumen de microporos es tan subjetiva como la conversión del volumen de gas adsorbido a superficie; entonces podemos tomar como valor de la capacidad de la monocapa, este valor V_0 .

F. - Método de Langmuir

Para el cálculo de V_m , mediante este método, se utiliza la siguiente ecuación, que aplicamos a los resultados experimentales (122):

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{B V_m} + \frac{P}{V_m}$$

Al representar gráficamente los valores de $\frac{P}{V}$ en función de P , resulta una línea recta, cuya pendiente nos dará el inverso de la capacidad de la monocapa, V_m .

4.1.1. - SUPERFICIE ESPECIFICA EXTERNA DEL GRAFITO

La superficie específica externa del grafito se ha calculado a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K y de CO_2 a 195 y 273°K.

4.1.1.1. - Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de N_2

A partir de los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción de N_2 a 77 y 90°K se ha calculado V_m , aplicando el método BET y LG en una región de presiones relativas comprendidas entre 0'05 y 0'35, zona en la cual se cumplen bien estos métodos.

Los datos experimentales para las ecuaciones de BET y LG para las isothermas a 77 y 90°K aparecen en las Tablas 4.2 y 4.3, respectivamente, mientras que la representación gráfica de estos valores se da en las Figuras 4.1 y 4.2. El cálculo de la pendiente y la ordenada en el origen se ha realizado por aplicación del método de los mínimos cuadrados. A partir de estas magnitudes se ha calculado el valor de V_m , que también se ha calculado por el método del Punto B, en las dos isothermas.

Como las isothermas obtenidas a las dos temperaturas citadas se cruzan, hemos tomado también como valor de V_m el del volumen adsorbido en el punto de cruce.

Por otra parte, a los resultados experimentales de las isothermas de N_2 a 77 y 90°K se les ha aplicado el método DR para presiones relativas menores de 10^{-1} . Los valores obtenidos para estas dos isothermas aparecen en la Tabla 4.4 y, la representación gráfica de los mismos en la Figura 4.3.

Los distintos valores de V_m obtenidos para estas isothermas por los diferentes métodos citados, se expresan en la Tabla 4.5.

TABLA 4.2

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y LG PARA EL
 CALCULO DE V_m
 (Isoterma de N_2 sobre grafito a 77°K)

P/P_0	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right]$
$5.57 \cdot 10^{-2}$	0.0849	0.0848
$5.80 \cdot 10^{-2}$	0.0871	0.0869
$6.36 \cdot 10^{-2}$	0.0954	0.0952
$7.91 \cdot 10^{-2}$	0.1177	0.1174
$8.61 \cdot 10^{-2}$	0.1279	0.1274
$1.17 \cdot 10^{-1}$	0.1714	0.1702
$1.26 \cdot 10^{-1}$	0.1813	0.1798
$1.60 \cdot 10^{-1}$	0.2270	0.2241
$1.72 \cdot 10^{-1}$	0.2428	0.2391
$1.82 \cdot 10^{-1}$	0.2545	0.2502
$1.89 \cdot 10^{-1}$	0.2663	0.2615
$2.16 \cdot 10^{-1}$	0.2960	0.2890
$2.37 \cdot 10^{-1}$	0.3207	0.3116
$2.46 \cdot 10^{-1}$	0.3308	0.3207
$2.64 \cdot 10^{-1}$	0.3497	0.3374
$2.70 \cdot 10^{-1}$	0.3558	0.3427
$3.09 \cdot 10^{-1}$	0.3818	0.3644
$3.29 \cdot 10^{-1}$	0.4269	0.4037

TABLA 4.3

DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO DE V_m

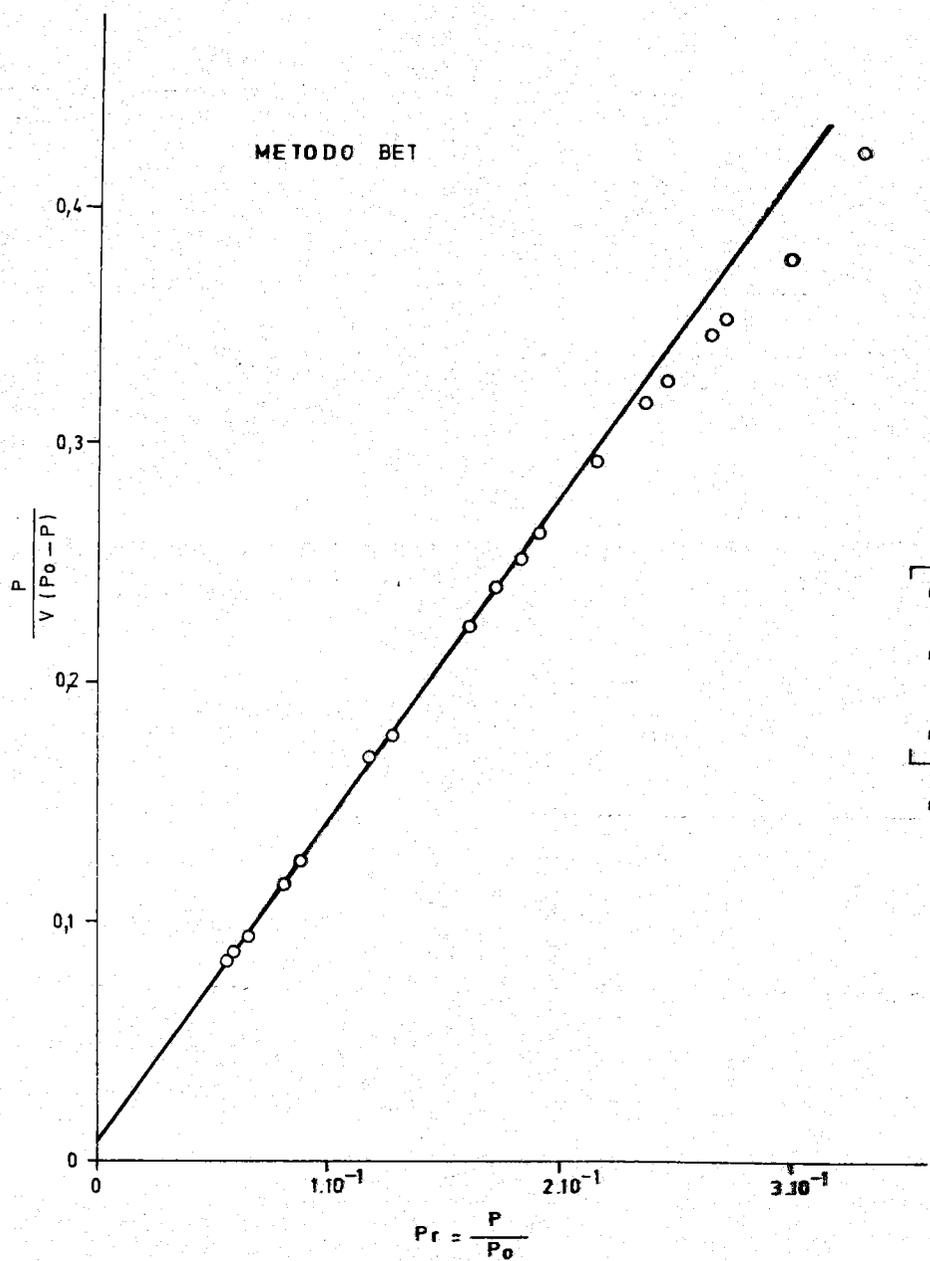
(Isoterma de N_2 sobre grafito a 90°K)

P/P ₀	BET	LG	
	$\frac{P}{V(p_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0}$	$\left[\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0} \right]$
4'49 . 10 ⁻²	0'0709		0'0708
5'21 . 10 ⁻²	0'0805		0'0804
6'52 . 10 ⁻²	0'0986		0'0982
8'51 . 10 ⁻²	0'1246		0'1240
9'32 . 10 ⁻²	0'1358		0'1351
9'79 . 10 ⁻²	0'1403		0'1395
1'07 . 10 ⁻¹	0'1519		0'1510
1'26 . 10 ⁻¹	0'1734		0'1720
1'40 . 10 ⁻¹	0'1894		0'1875
1'46 . 10 ⁻¹	0'1954		0'1933
1'58 . 10 ⁻¹	0'2099		0'2072
1'79 . 10 ⁻¹	0'2325		0'2286
2'07 . 10 ⁻¹	0'2626		0'2569
2'25 . 10 ⁻¹	0'2820		0'2747

TABLA 4.4

DATOS DE LA ECUACION DR PARA EL CALCULO DE V_m
(Isotermas de N_2 sobre grafito a 77 y 90°K)

77°K		90°K	
Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$	Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$
- 0'2157	4'0531	- 0'2383	3'2648
- 0'2047	3'4254	- 0'2172	2'6655
- 0'1911	2'8646	- 0'2007	2'3460
- 0'1852	2'5283	- 0'1927	2'1197
- 0'1807	2'3460	- 0'1774	1'8619'
- 0'1679	1'8322	- 0'1780	1'8164
- 0'1583	1'5729	- 0'1660	1'6465
- 0'1504	1'5291	- 0'1499	1'4060
- 0'1477	1'4317	- 0'1267	1'1451
- 0'1370	1'2140	- 0'1209	1'0621
- 0'1325	1'1342	- 0'1113	1'0185
- 0'1115	0'8683	- 0'1011	0'9390
- 0'0991	0'8087		



$$\left[\frac{\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0}}{2VP_0} \right]$$

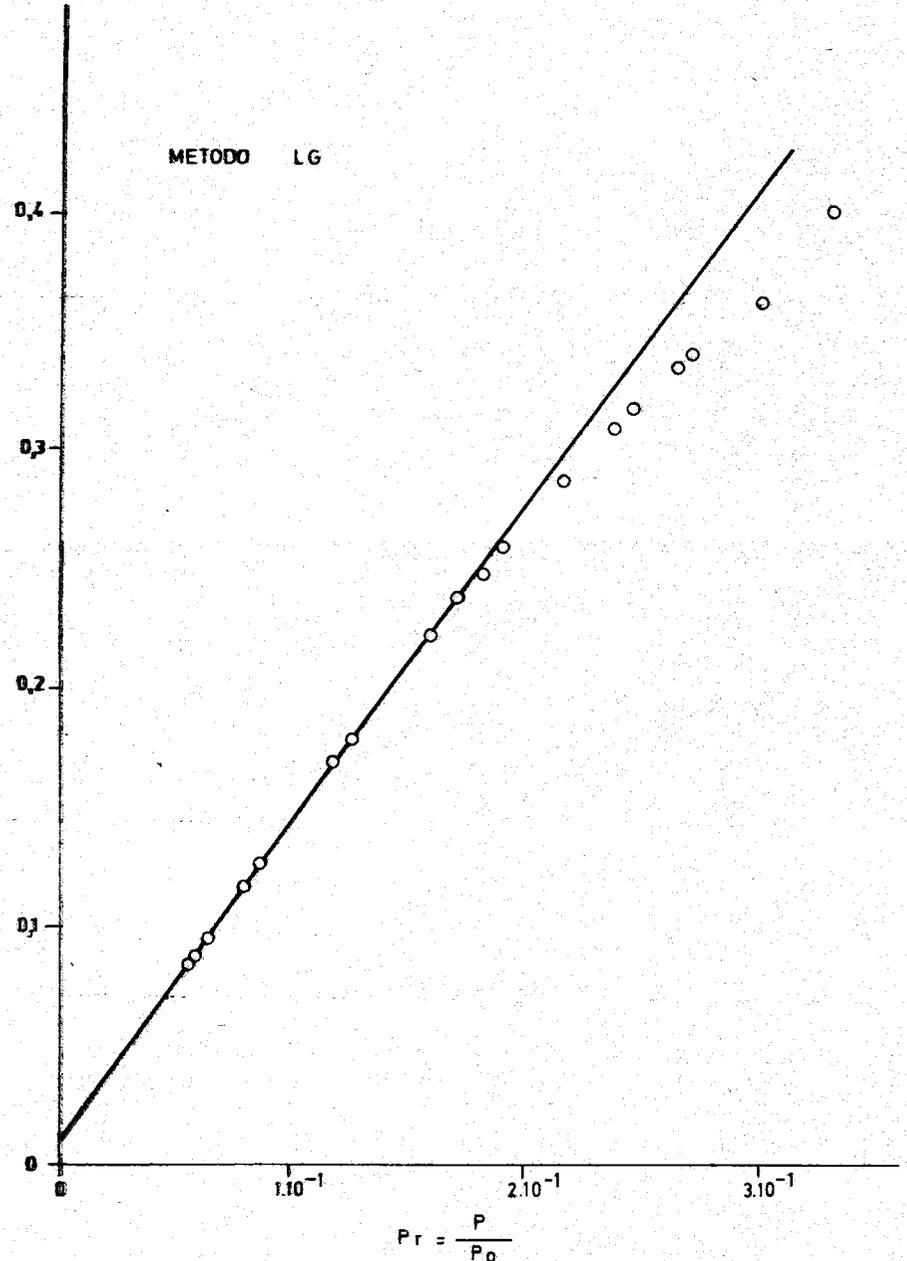


FIGURA-4.1 - ISOTERMA DE N₂ SOBRE GRAFITO A 77° K (Cálculo de Vm)

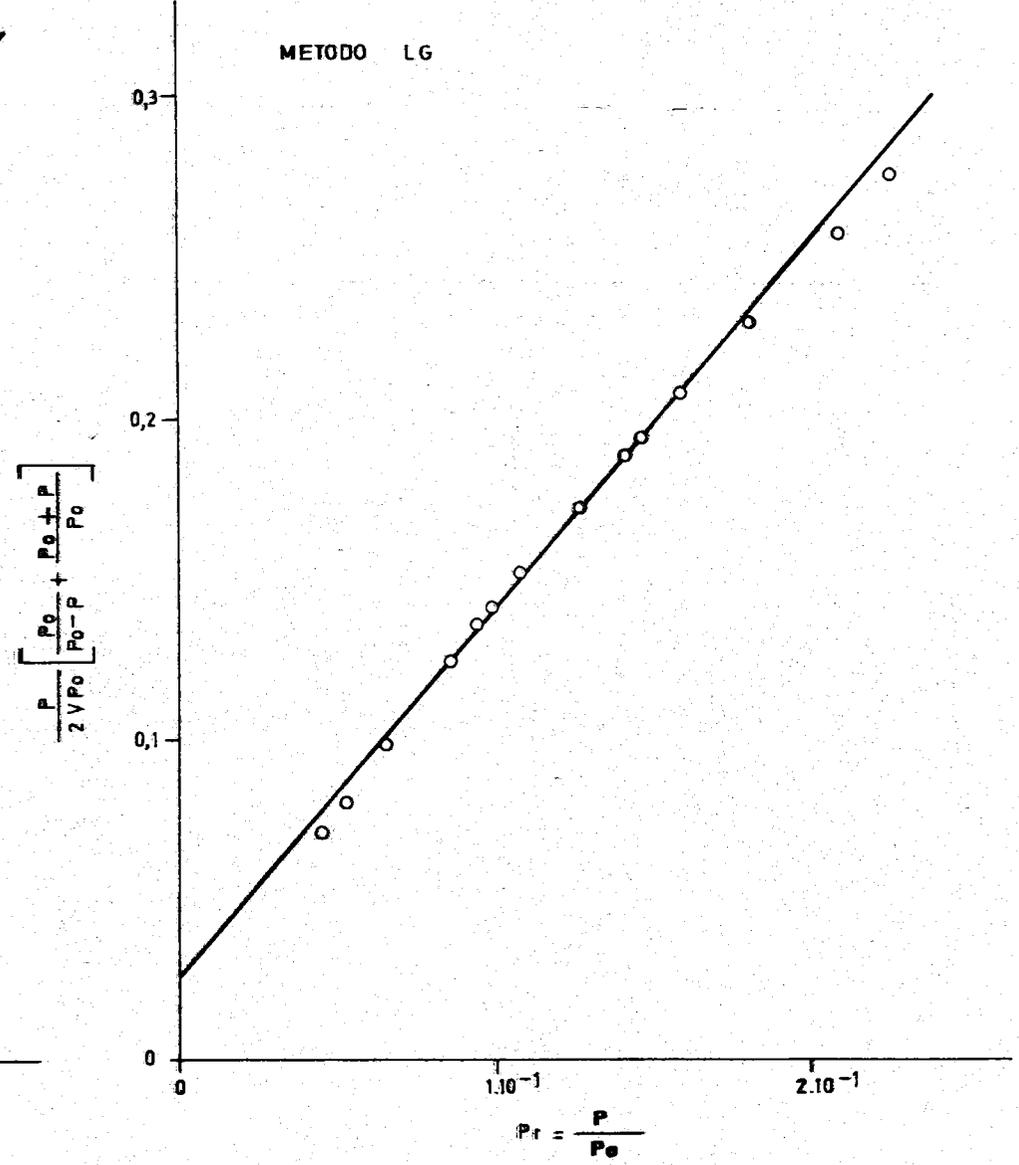
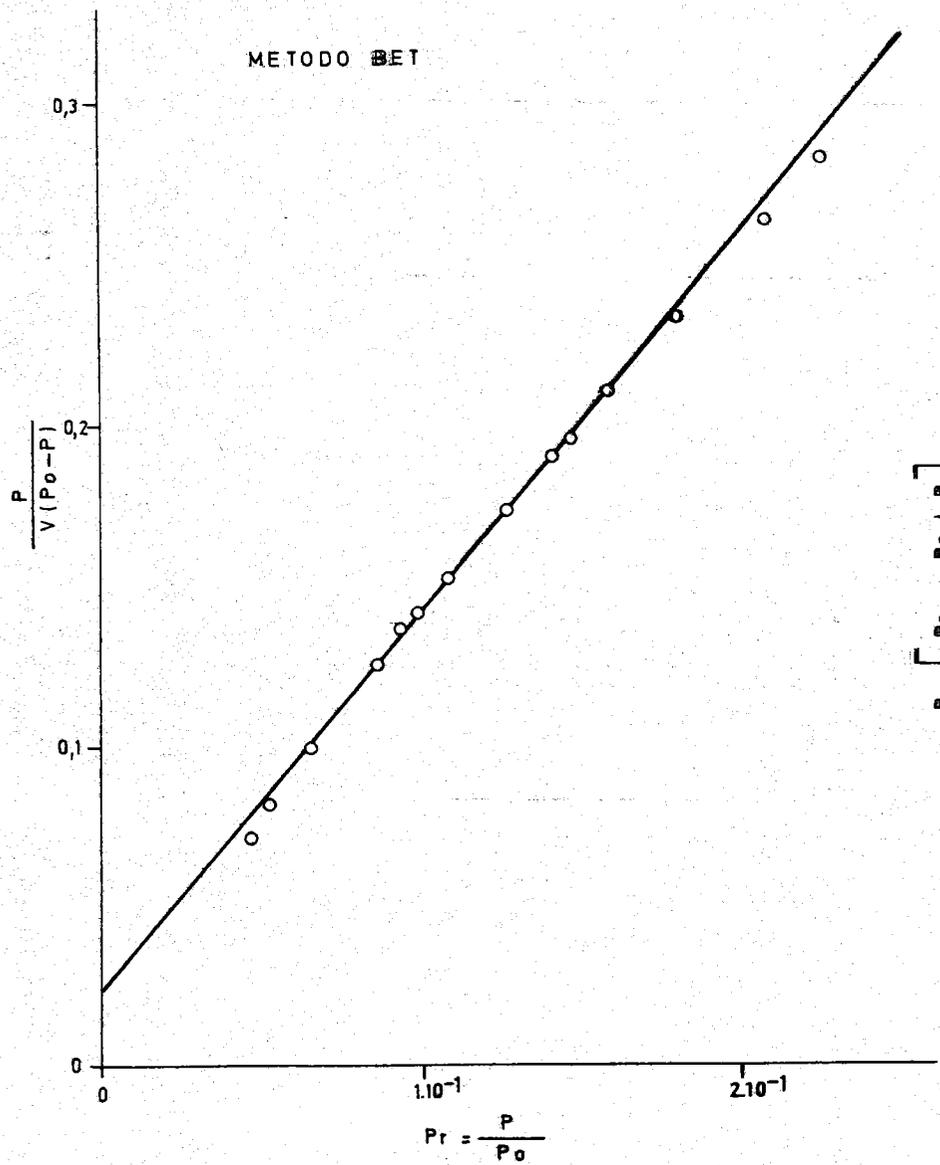


FIGURA- 4.2- ISOTERMA DE N₂ SOBRE GRAFITO A 90° K (Cálculo de Vm)

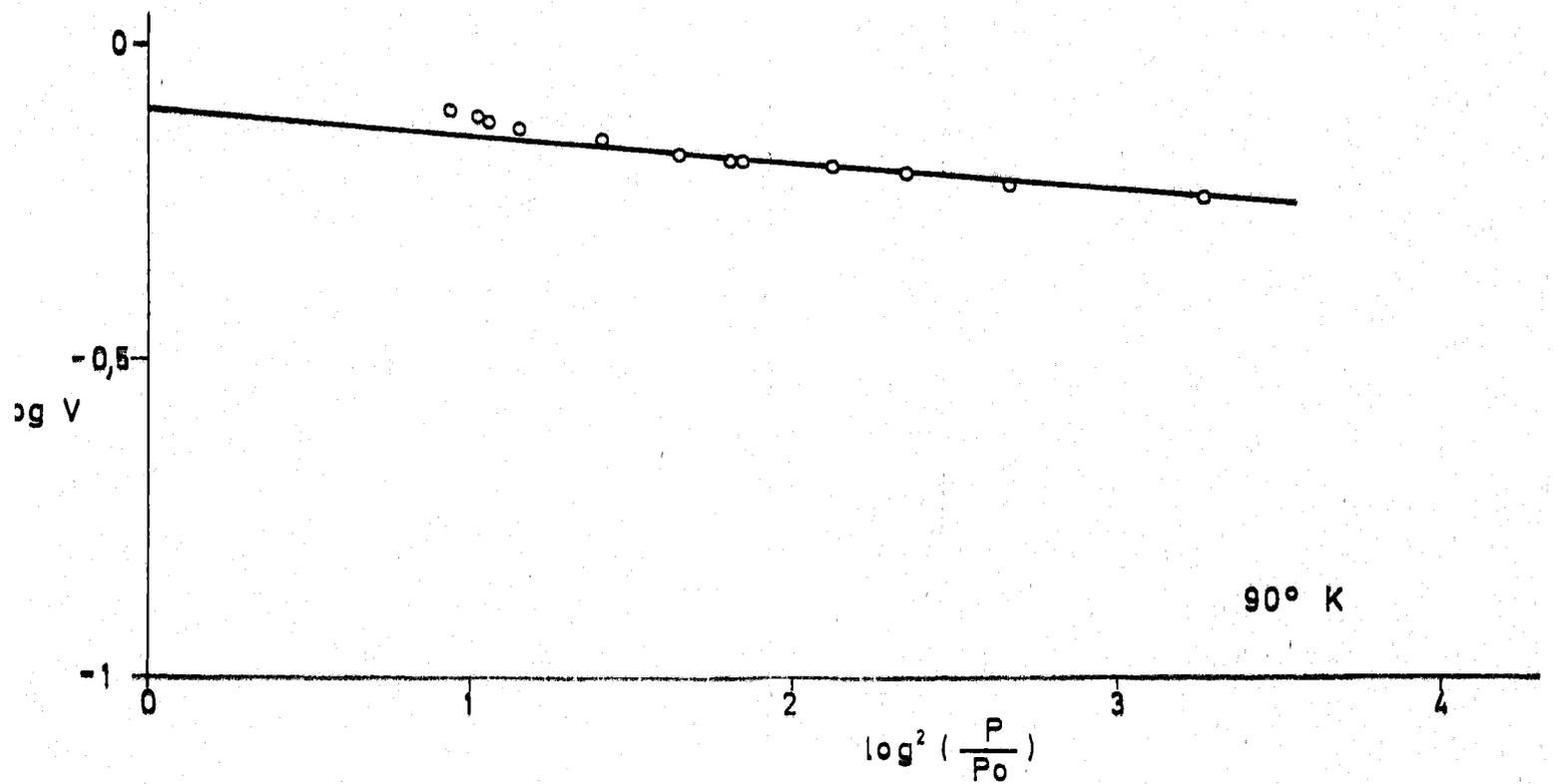
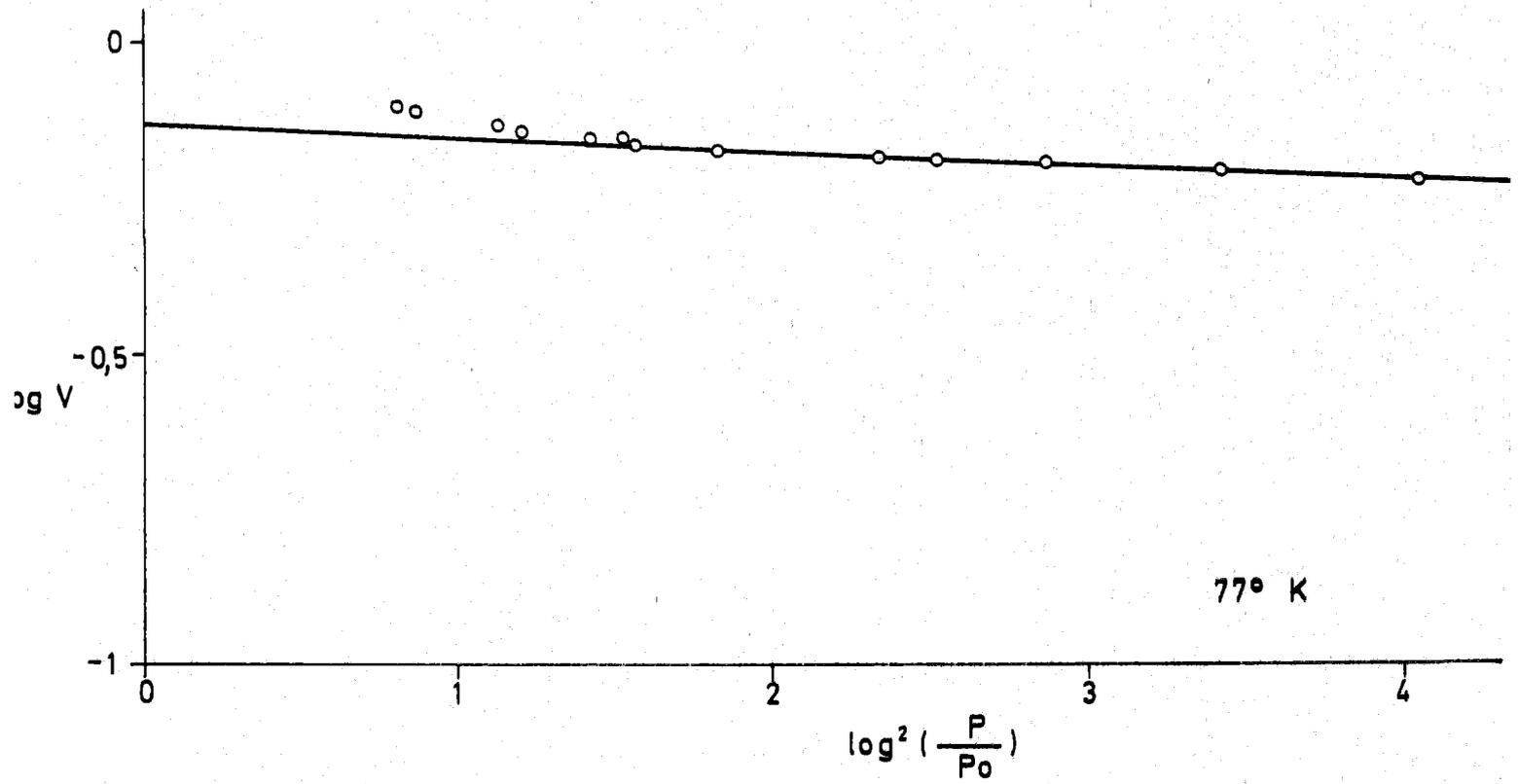


FIGURA-4.3 - METODO DR APLICADO A LAS ISOTERMAS DE N₂ SOBRE GRAFITO.

TABLA 4.5

VALORES DE V_m PARA LA ADSORCION DE N_2 SOBRE GRAFITO

Tª 9K	V_m (ml . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	D R
77	0'70	0'73	0'75	0'72	0'72
90	0'68	0'83	0'85		0'79

Con los valores de V_m de esta Tabla y los de A_m , que vienen dados en la Tabla 4.1, se ha calculado la superficie específica - del grafito. En el caso en que se ha utilizado el método del punto de cruce para la determinación de V_m , el valor de A_m que hemos tomado ha sido el valor medio de A_m a 77 y 909K (16'6 Å²).

En la Tabla 4.6 se muestran los distintos valores de la superficie, obtenidos a partir de los correspondientes V_m de la tabla 4.5.

TABLA 4.6

VALORES DE S DEL GRAFITO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADSORCION DE N_2

Tª 9K	S (m ² . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	D R.
77	3'05	3'18	3'26	3'21	3'13
90	3'11	3'79	3'88		3'61

4.1.1.2. - Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de Ar

A partir de las isothermas de adsorción de Ar a 77 y 90°K se ha calculado el valor de V_m aplicando los métodos del punto B, - BET, LG y DR, así como el del punto de cruce, debido a que estas isothermas, al representar sus correspondientes puntos, se cruzan, en forma análoga a las de adsorción de N_2 . Los métodos BET y LG, se han aplicado en una zona de presiones relativas comprendidas entre 0.05, y 0.35. Los valores obtenidos al aplicar los métodos BET y LG a los datos de adsorción aparecen en las Tablas 4.7 y 4.8 para las temperaturas de 77 y 90°K respectivamente. La representación gráfica de estos valores se muestra en las Figuras 4.4 y 4.5, para las dos temperaturas respectivas. El cálculo de la pendiente y ordenada en el origen de estas rectas se ha realizado aplicando el método de los mínimos cuadrados a los puntos que se alinean en la recta y a partir de estos valores hemos calculado los correspondientes de V_m .

También hemos aplicado el método DR a estas isothermas para valores de $\frac{P}{P_0}$ menores de 10^{-1} los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 4.9 y la representación gráfica de los mismos puede verse en la Figura 4.6. Los valores de V_m obtenidos por los distintos métodos aplicados aparecen en la Tabla 4.10.

TABLA 4.7

DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO
 LO DE V_m
 (Isoterma de Ar sobre grafito a 77°K)

P/P_0	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0} \right]$
$5.09 \cdot 10^{-2}$	0.0715	0.0713
$6.76 \cdot 10^{-2}$	0.0945	0.0942
$9.77 \cdot 10^{-2}$	0.1343	0.1336
$1.40 \cdot 10^{-1}$	0.1909	0.1890
$1.72 \cdot 10^{-1}$	0.2340	0.2305
$1.86 \cdot 10^{-1}$	0.2538	0.2494
$1.92 \cdot 10^{-1}$	0.2593	0.2545
$2.44 \cdot 10^{-1}$	0.3289	0.3190
$2.68 \cdot 10^{-1}$	0.3595	0.3465
$3.46 \cdot 10^{-1}$	0.4427	0.4162

TABLA 4.8

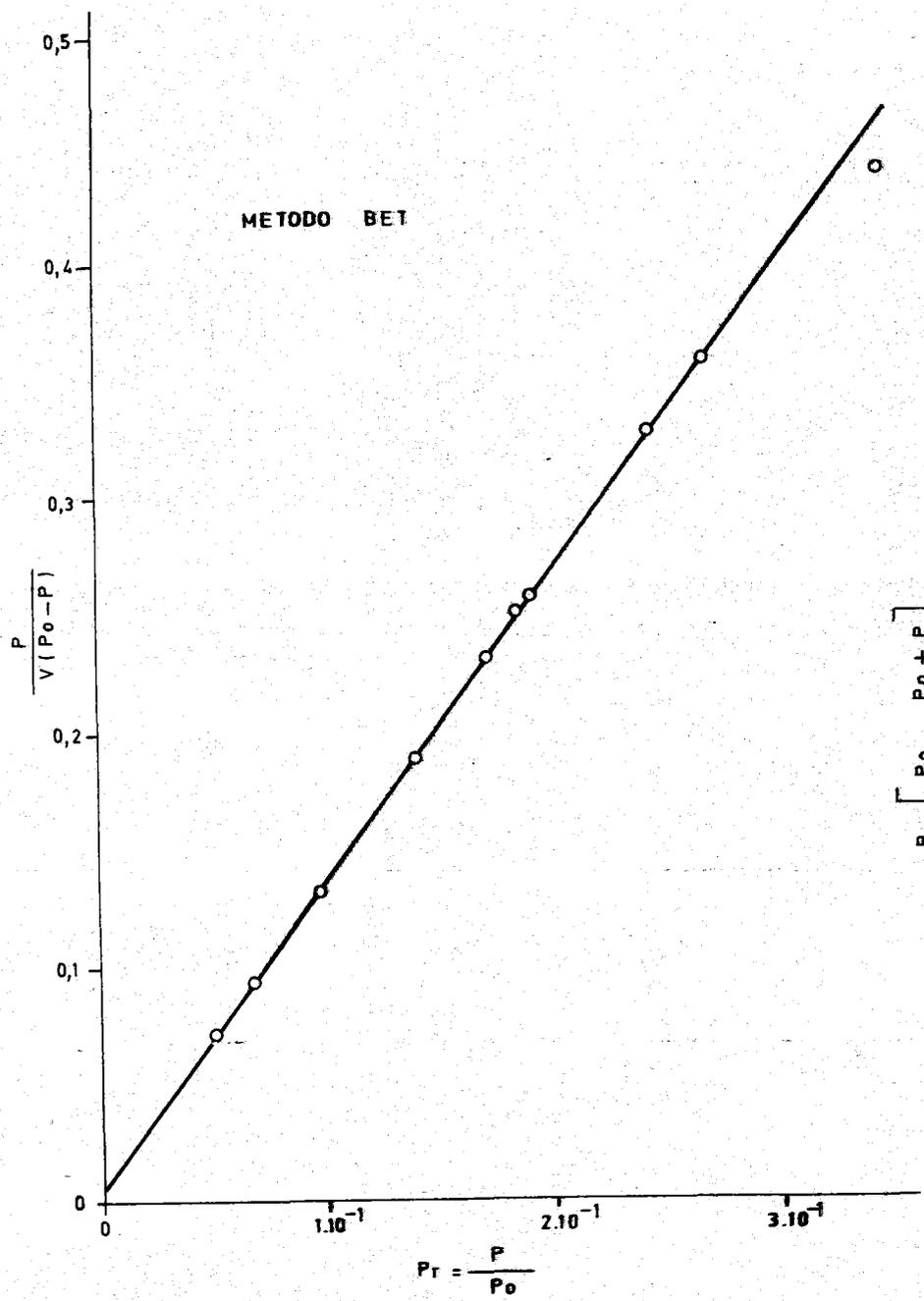
DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO DE V_m
(Isoterma de Ar sobre grafito a 90°K)

P/P ₀	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right]$
4'84 . 10 ⁻²	0'0726	0'0725
7'21 . 10 ⁻²	0'1049	0'1045
9'21 . 10 ⁻²	0'1314	0'1308
1'06 . 10 ⁻¹	0'1484	0'1475
1'27 . 10 ⁻¹	0'1732	0'1717
1'51 . 10 ⁻¹	0'2047	0'2023
1'62 . 10 ⁻¹	0'2177	0'2147
1'91 . 10 ⁻¹	0'2489	0'2443
2'24 . 10 ⁻¹	0'2932	0'2858
2'31 . 10 ⁻¹	0'2986	0'2906
2'43 . 10 ⁻¹	0'3097	0'3005
2'47 . 10 ⁻¹	0'3204	0'3106
2'52 . 10 ⁻¹	0'3191	0'3089
2'85 . 10 ⁻¹	0'3566	0'3421
3'27 . 10 ⁻¹	0'3968	0'3754
3'44 . 10 ⁻¹	0'4071	0'3829

TABLA 4.9

DATOS DE LA ECUACION DR PARA EL CALCULO DE V_m
(Isotermas de Ar sobre grafito a 77 y 90°K)

77°K		90°K	
Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$	Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$
- 0'2049	4'3970	- 0'2398	3'9327
- 0'1966	3'8674	- 0'2141	3'3057
- 0'1858	3'4487	- 0'1920	2'7345
- 0'1761	3'0782	- 0'1806	2'4065
- 0'1677	2'7345	- 0'1730	2'2265
- 0'1521	2'2718	- 0'1540	1'7296
- 0'1347	1'8869	- 0'1302	1'3043
- 0'1243	1'6726	- 0'1119	1'0728
- 0'1148	1'3690	- 0'0978	0'9508
- 0'0933	1'0203		



$$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0 + P}{P_0 - P} \right]$$

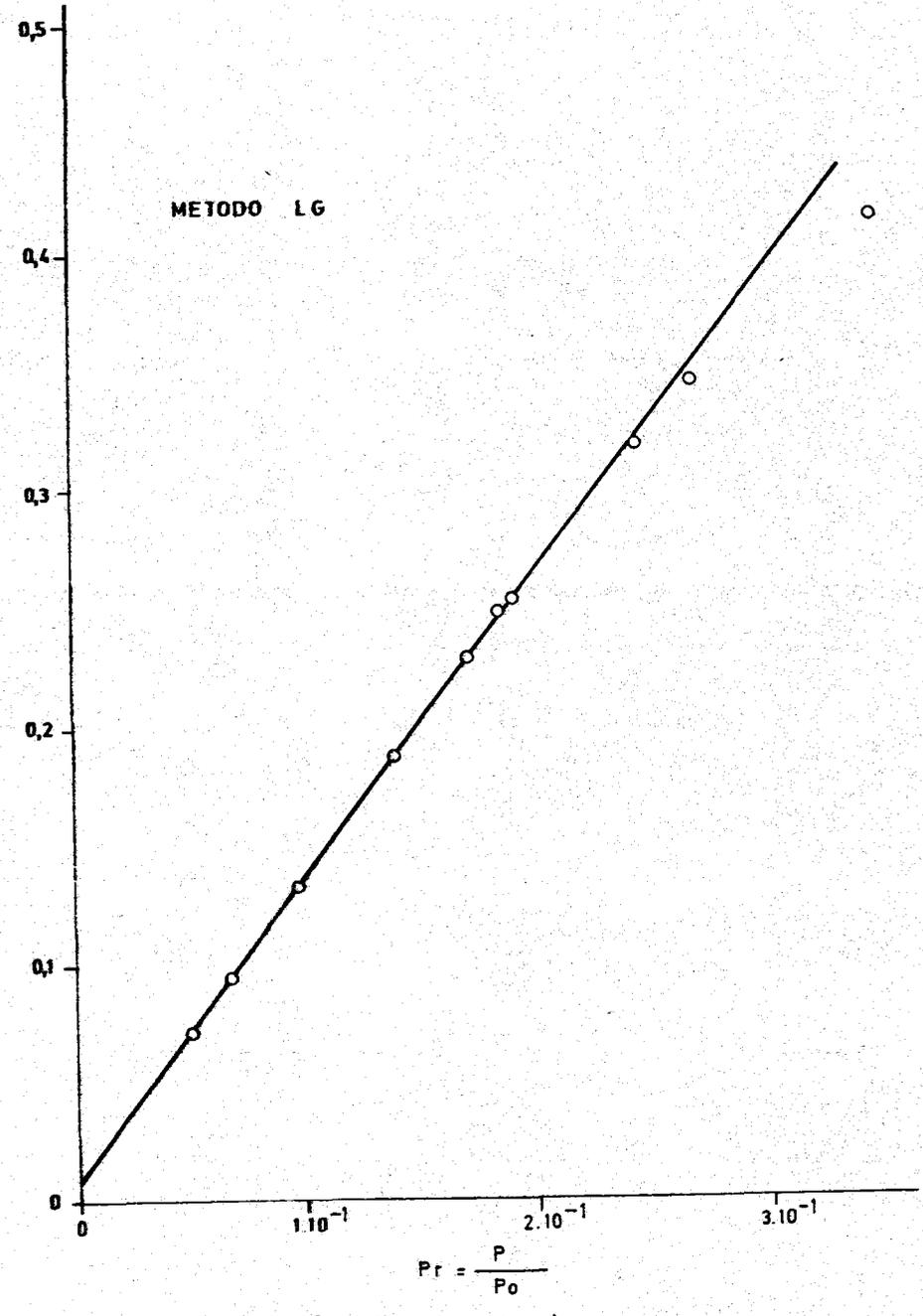
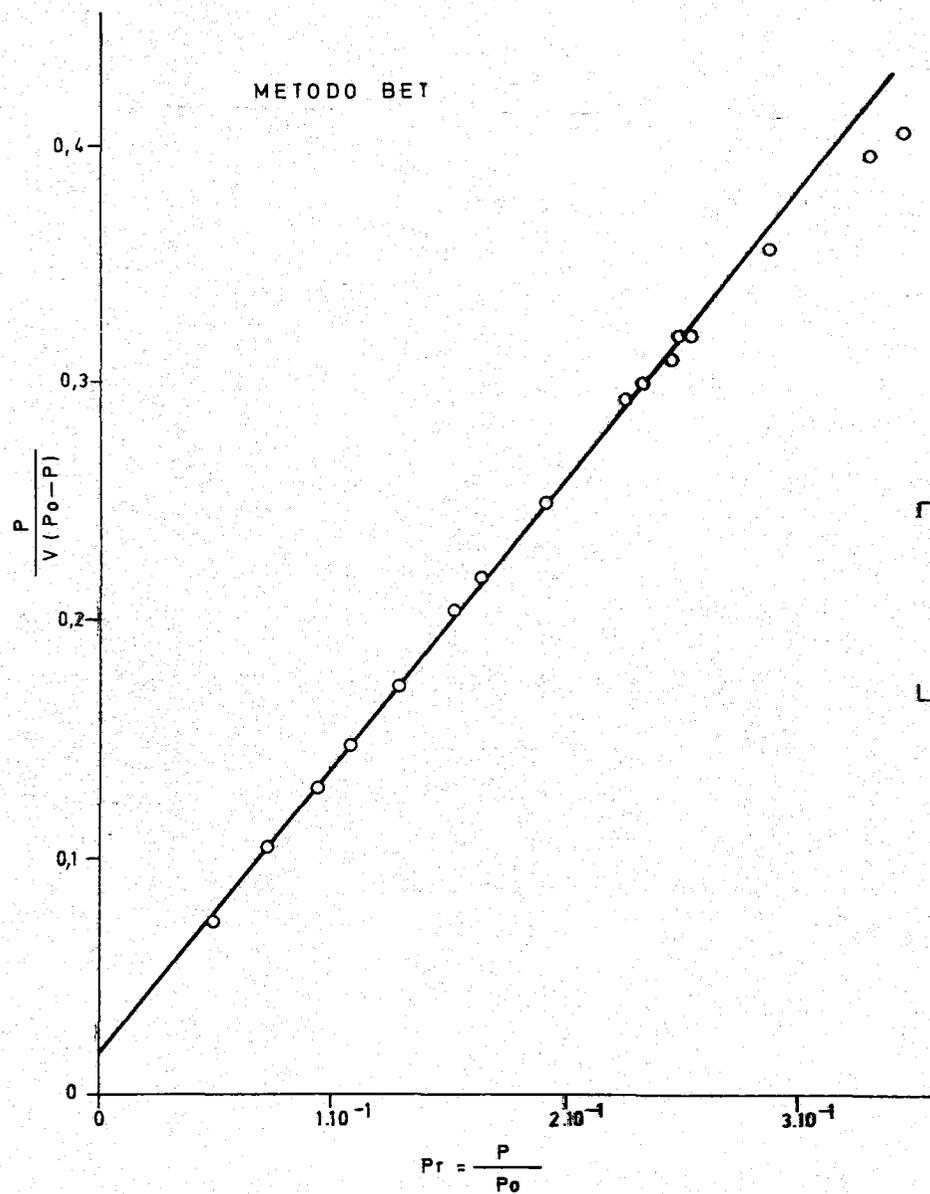


FIGURA - 4.4 - ISOTERMA DE Ar SOBRE GRAFITO A 77° K (Cálculo de Vm)



$$\left[\frac{\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0}}{2} \right]$$

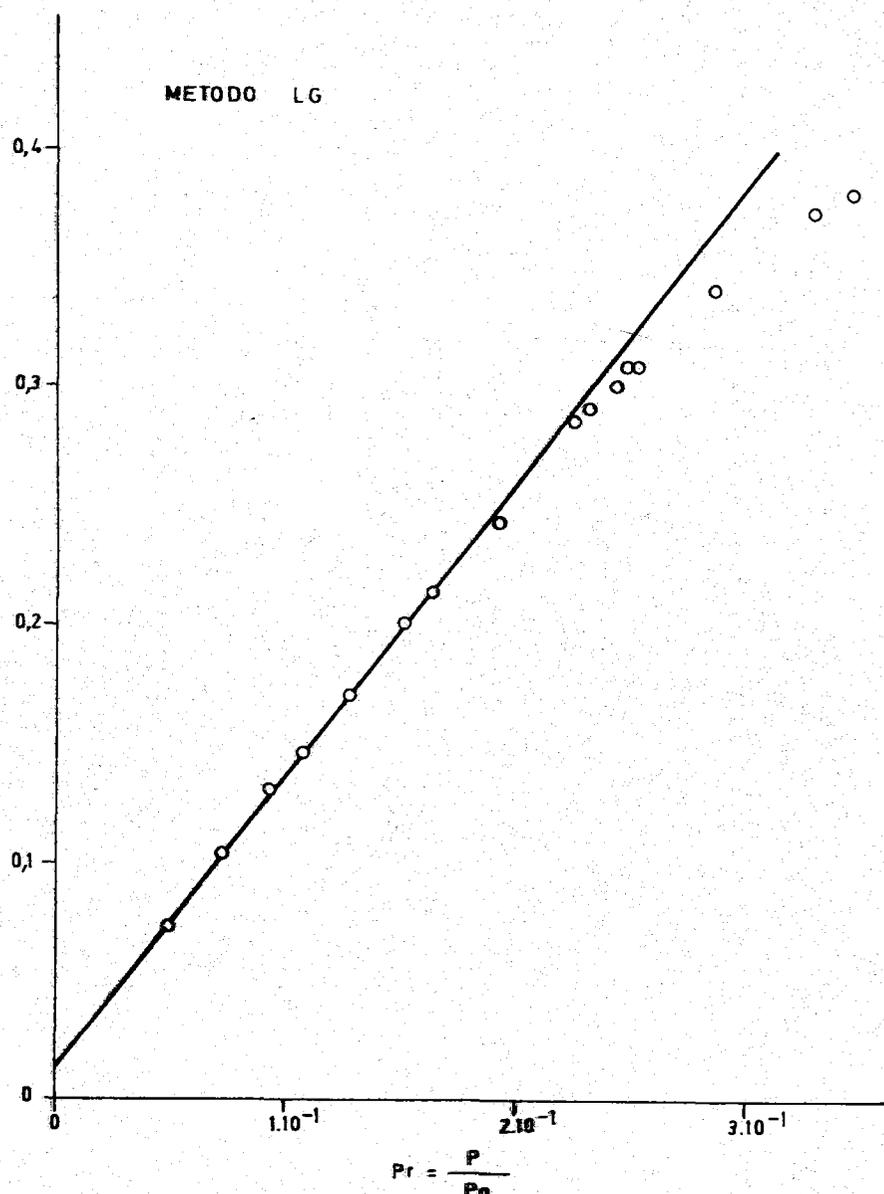


FIGURA-4.5 - ISOTERMA DE Ar SOBRE GRAFITO A 90° K (Cálculo de Vm)

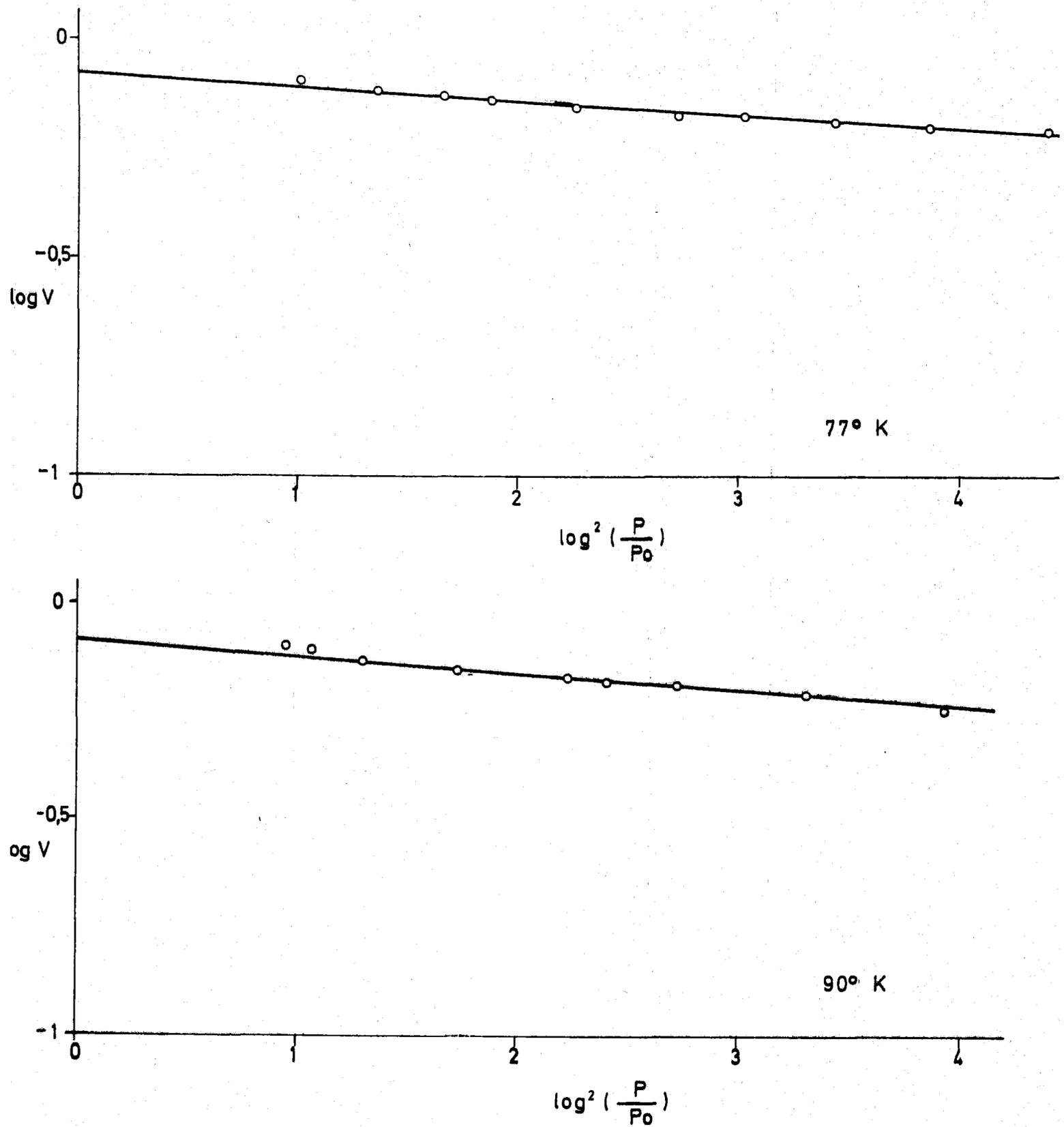


FIGURA- 4.6- METODO DR APLICADO A LAS ISOTERMAS DE Ar SOBRE GRAFITO

TABLA 4.10

VALORES DE V_m PARA LA ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO

$T^{\circ}(^{\circ}K)$	$V_m(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	DR
77	0'77	0'75	0'77	0'85	0'83
90	0'69	0'81	0'80		0'82

A partir de los valores de V_m dados en esta Tabla y de los valores de A_m correspondientes al Ar a 77 y 90°K (Tabla 4.1), se ha podido calcular la superficie S del grafito. Estos valores aparecen en la Tabla 4.11. El valor de A_m utilizado para el caso de - punto de cruce ha sido la media entre los valores de A_m a 77 y 90°K (1411 \AA^2).

TABLA 4.11

VALORES DE S DEL GRAFITO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADICION DE Ar

$T^{\circ}(^{\circ}K)$	$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	DR
77	2'85	2'78	2'85	3'20	3'08
90	2'67	3'13	3'10		3'17

4.1.1.3. - Superficie, a partir de las isotermas de adsorción de CO_2
Hemos creído conveniente realizar un estudio de la su-

TABLA 4.12

DATOS DE LAS ECUACIONES BET, LG y LANGMUIR PARA EL
CALCULO DE V_m

(Isoterma de CO_2 sobre grafito a 195°K)

P	P/P ₀	BET	LG	Langmuir
		$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0} \right]$	P/V
77'51	5'48. 10 ⁻²	0'1977	0'1974	264'27
89'01	6'29. 10 ⁻²	0'2040	0'2034	270'30
100'88	7'13. 10 ⁻²	0'2068	0'2061	271'55
118'64	8'39. 10 ⁻²	0'2128	0'2118	275'65
135'86	9'61. 10 ⁻²	0'2126	0'2116	271'77
159'25	1'13. 10 ⁻¹	0'2489	0'2473	312'32
180'44	1'28. 10 ⁻¹	0'2679	0'2657	330'42
211'20	1'49. 10 ⁻¹	0'3006	0'2971	361'52
245'63	1'74. 10 ⁻¹	0'3334	0'3283	389'46
278'31	1'97. 10 ⁻¹	0'3744	0'3670	425'10
280'35	1'98. 10 ⁻¹	0'3743	0'3669	424'26
336'65	2'38. 10 ⁻¹	0'4288	0'4165	261'80
369'27	2'61. 10 ⁻¹	0'4620	0'4462	482'52
384'38	2'72. 10 ⁻¹	0'4778	0'4601	491'85
434'25	3'07. 10 ⁻¹	0'5326	0'5073	521'62

TABLA 4.13

DATOS DE LA ECUACION DR PARA EL CALCULO DE
Vm

(Isotermas de CO₂ sobre grafito a 195 y 273°K)

195°K		273°K	
Log ² ($\frac{P}{P_0}$)	Log V	Log ² ($\frac{P}{P_0}$)	Log V
3'7319	- 1'0670	8'1211	- 2'0088
3'0525	- 0'9642	7'5657	- 1'8508
2'6414	- 0'8735	7'0246	- 1'7878
2'4406	- 0'8153	6'5283	- 1'7620
2'0843	- 0'7222	6'1447	- 1'6615
1'8983	- 0'6511	6'0134	- 1'6364
1'7933	- 0'6099	5'5300	- 1'5436
1'5907	- 0'5327	5'3768	- 1'5243
1'4432	- 0'4824	5'2181	- 1'6021
1'3154	- 0'4300	5'0843	- 1'4271
1'1583	- 0'3661	4'9959	- 1'4724
1'0349	- 0'3011	4'9193	- 1'4401
0'8996	- 0'2925	4'7814	- 1'4145
0'7995	- 0'2627	4'5581	- 1'3391
0'6817	- 0'2334	4'3944	- 1'2907
0'5779	- 0'2002	4'2410	- 1'2596
0'4984	- 0'1840	4'0363	- 1'3107
0'4938	- 0'1799	3'7930	- 1'2104
0'3884	- 0'1373	3'7386	- 1'2233
0'3399	- 0'1071	3'6641	- 1'1319
0'3199	- 0'1162	3'6168	- 1'2503
0'2629	- 0'0796	3'4462	- 1'1209
0'1943	- 0'0340	3'3549	- 1'0953
0'1517	- 0'0186	3'2406	- 1'0585
0'1343	- 0'0239	3'0508	- 0'9780
0'0995	- 0'0704	3'0387	- 1'0066
		2'9678	- 0'9234
		2'8832	- 0'8996
		2'6881	- 0'8407
		2'6032	- 0'8327
		2'4499	- 0'7742
		2'3414	- 0'7657

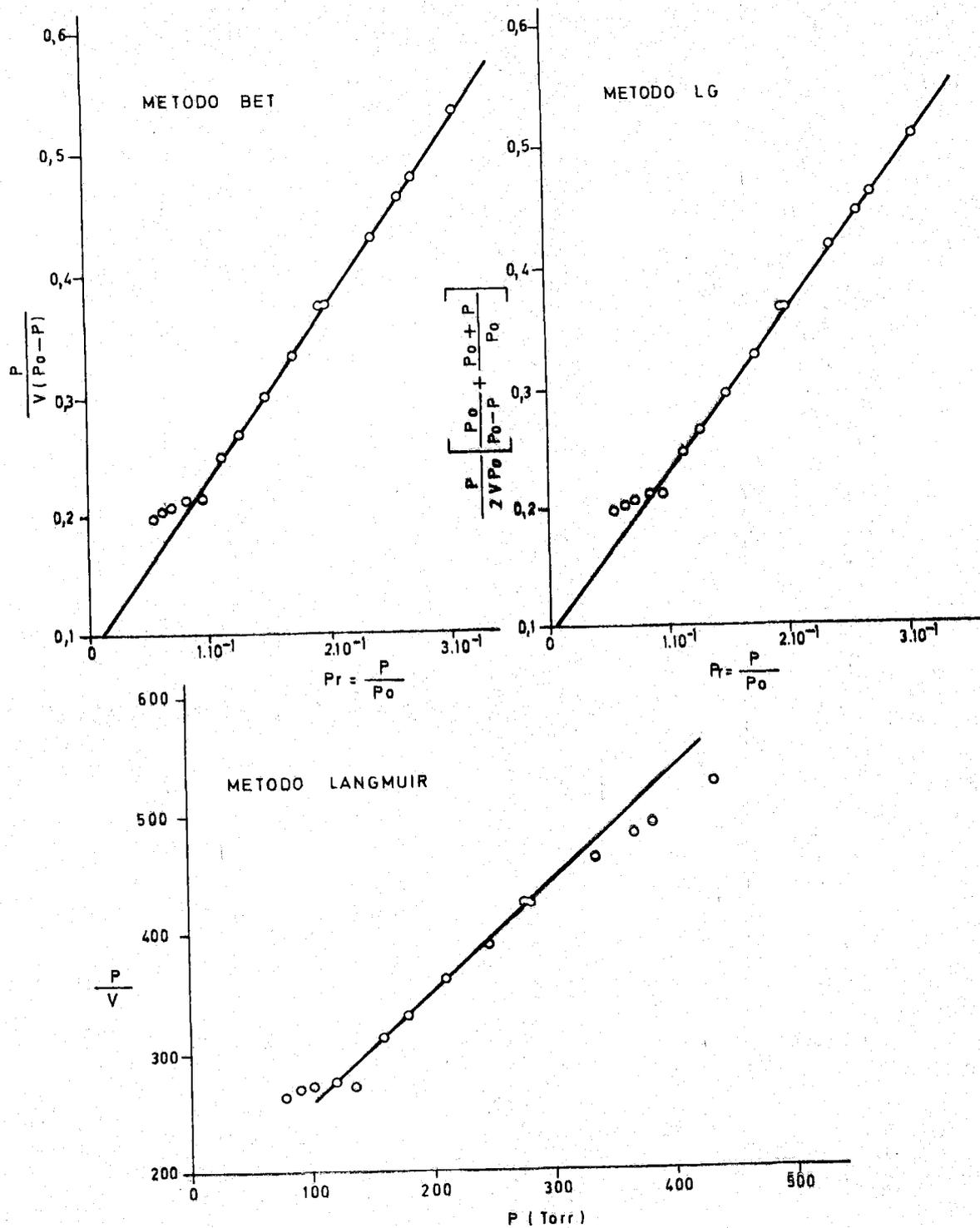


FIGURA-4.7 - ISOTERMA DE CO₂ SOBRE GRAFITO A 195° K
(Cálculo de Vm)

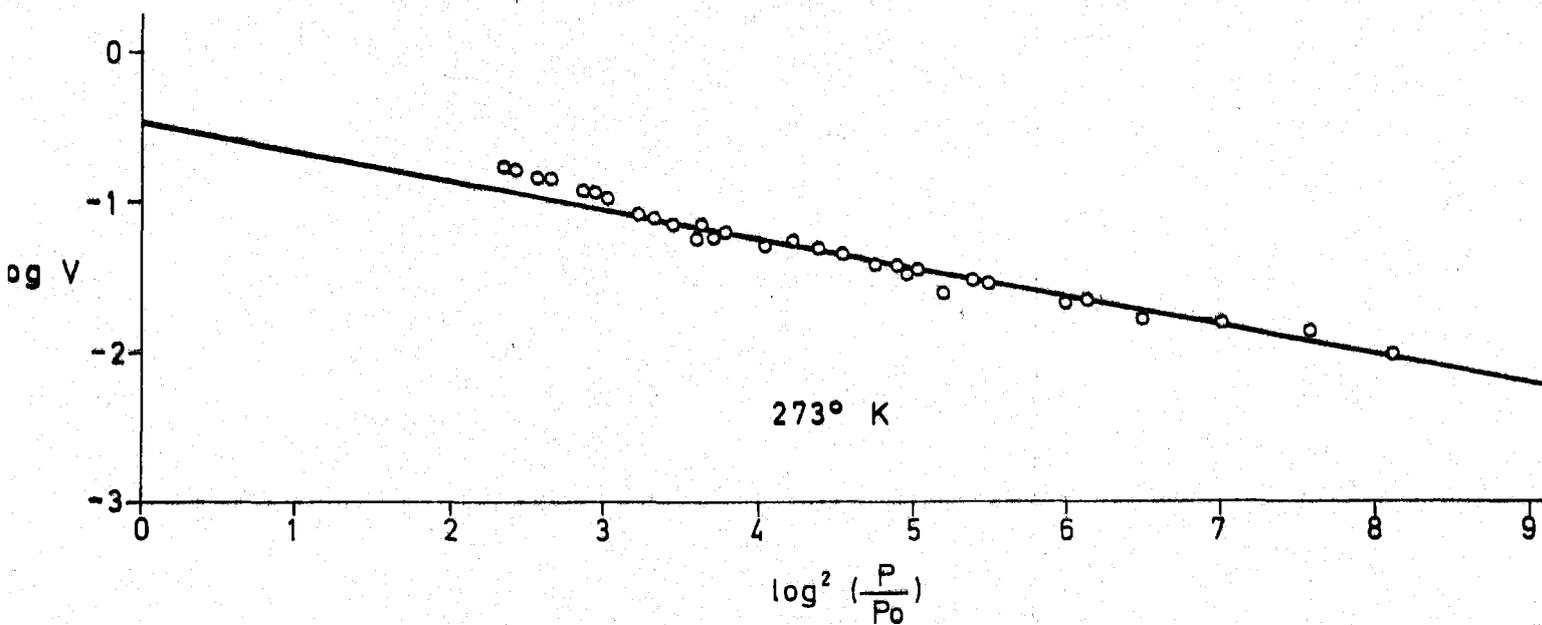
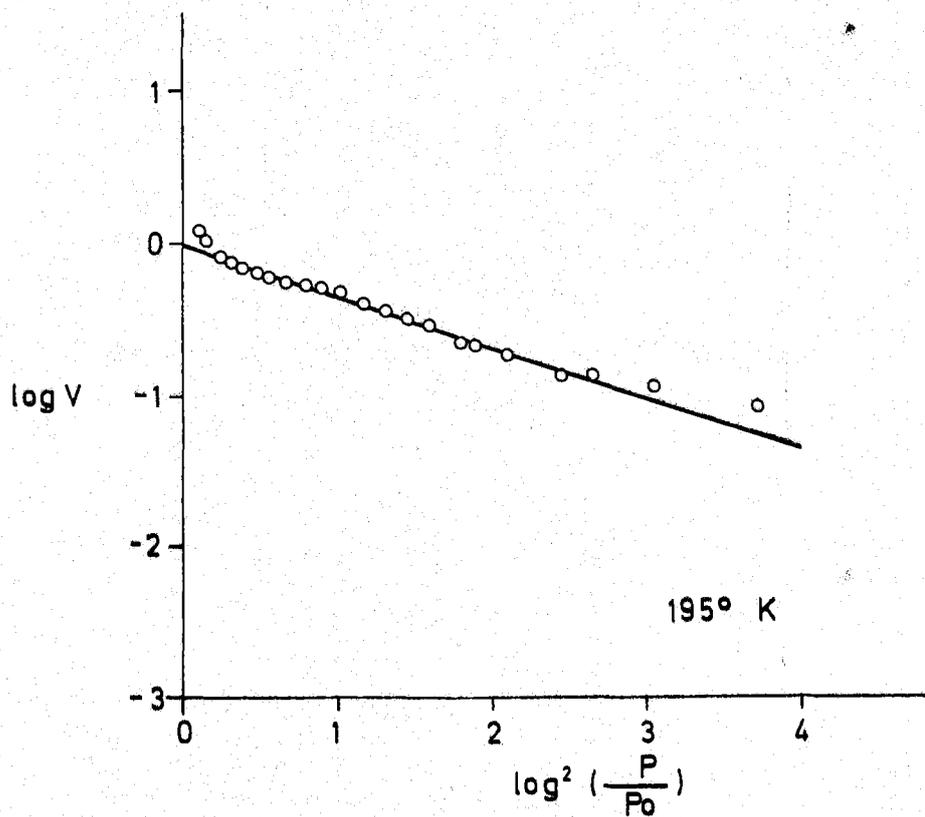


FIGURA -4.8 - METODO DR APLICADO A LAS ISOTERMAS DE CO₂ SOBRE GRAFITO .

perficie del grafito usando como adsorbato dióxido de carbono. Las experiencias han sido llevadas a cabo a las temperaturas de 195 y 273°K.

Para el cálculo de la capacidad de la monocapa, V_m , a partir de la isoterma a 195°K hemos empleado los métodos de BET, LG, Langmuir y DR. A la isoterma realizada a 273°K sólo le hemos aplicado el método DR.

Los valores obtenidos al aplicar los métodos BET, LG, y Langmuir a los datos de adsorción de CO_2 a 195°K aparecen en la Tabla 4.12, pudiéndose ver una representación gráfica de los mismos en la Figura 4.7. El cálculo de V_m a partir de estos valores, se ha realizado, al igual que en los casos anteriores, aplicando el método de los mínimos cuadrados a los puntos que entran dentro de la zona de aplicabilidad. El método DR se ha aplicado también a las isotermas de adsorción de CO_2 a 195 y 273°K. Los valores obtenidos mediante dicho método pueden verse en la Tabla 4.13 y la representación gráfica de los mismos, en la Figura 4.8.

Los distintos valores de V_m obtenidos por aplicación de estos métodos a las isotermas de CO_2 a 195 y 273°K pueden apreciarse en la Tabla 4.14.

TABLA 4.14

VALORES DE V_m PARA LA ADSORCION DE CO_2 SOBRE GRAFITO

T° (°K)	$V_m(\text{ml. g}^{-1})$			
	BET	LG	Langmuir	DR
195	0.65	0.72	1.08	1
273	-	-	-	0.35

Con los valores de V_m que aparecen en esta Tabla y con los correspondientes de A_m para CO_2 a las dos temperaturas, se han calculado los respectivos valores de S , que se muestran en la Tabla 4.15.

TABLA 4.15

VALORES DE S DEL GRAFITO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADSORCION DE CO_2

T° (°K)	$S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			
	BET	LG	Langmuir	DR
195	2.97	3.29	4.93	4.57
273	-	-	-	1.78

4.1.2. - Superficie específica externa del óxido grafitico

La superficie específica externa del óxido grafitico se ha determinado mediante adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K, así como con $n-C_4H_{10}$ a 273°K.

4.1.2.1. - Superficie, a partir de las isotermas de adsorción de N_2

A las isotermas de adsorción de N_2 sobre óxido grafitico, realizadas a 77 y 90°K, se les ha aplicado el método BET y LG para el cálculo de V_m . Se ha procedido, como en casos anteriores, aplicando el método de los mínimos cuadrados, a los puntos que caen dentro de la zona rectilínea ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) en la representación gráfica de los valores BET y LG de las isotermas de adsorción.

En las Tablas 4.16 y 4.17 aparecen los valores BET y LG de las isotermas a 77 y 90°K, respectivamente. La representación gráfica de estos valores se muestra en las Figuras 4.9 y 4.10 para las dos isotermas.

También hemos calculado V_m utilizando los métodos del Punto B y del Punto de cruce.

Como en casos anteriores se ha aplicado el método DR, a las isotermas de N_2 a 77 y 90°K, para presiones relativas menores de 10^{-1} . Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 4.18 y la representación gráfica de los mismos se da en la Figura 4.11. Los distintos valores de V_m aparecen en la Tabla 4.19.

TABLA 4.16

DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO
DE V_m
(Isotermas de N_2 sobre óxido graffítico a 77°K)

P/P_0	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2V P_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right]$
$5'40 \cdot 10^{-2}$	0'1038	0'1036
$5'46 \cdot 10^{-2}$	0'1056	0'1053
$7'06 \cdot 10^{-2}$	0'1325	0'1321
$8'66 \cdot 10^{-2}$	0'1583	0'1576
$9'19 \cdot 10^{-2}$	0'1696	0'1688
$1'10 \cdot 10^{-1}$	0'2154	0'2138
$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'2271	0'2252
$1'57 \cdot 10^{-1}$	0'2784	0'2748
$1'66 \cdot 10^{-1}$	0'2908	0'2867
$2'02 \cdot 10^{-1}$	0'3493	0'3421
$2'14 \cdot 10^{-1}$	0'3659	0'3574
$2'38 \cdot 10^{-1}$	0'4074	0'3957
$2'77 \cdot 10^{-1}$	0'4648	0'4469
$3'11 \cdot 20^{-1}$	0'5157	0'4907
$3'48 \cdot 10^{-1}$	0'6020	0'5654

TABLA 4.17

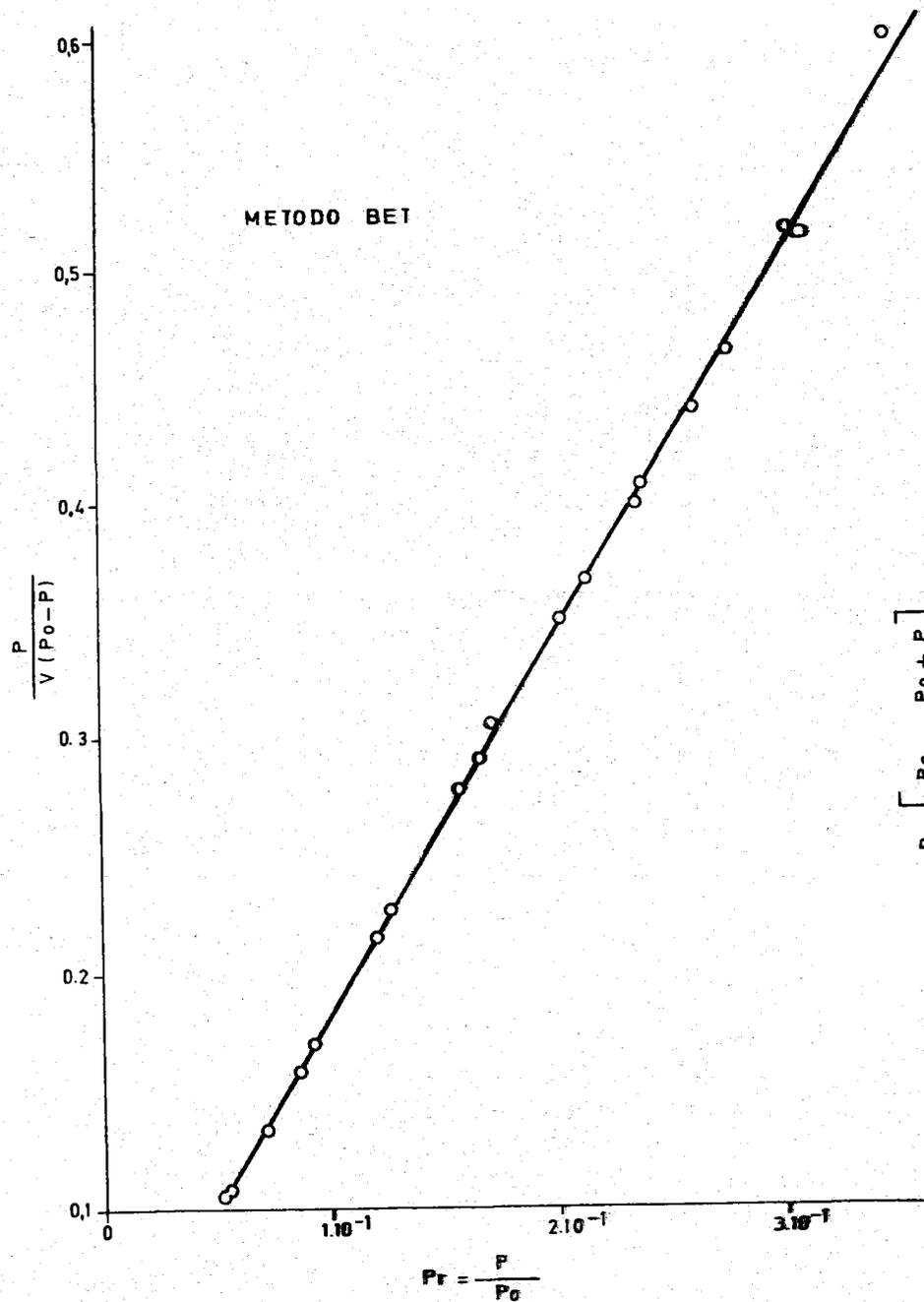
DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO DE V_m
(Isoterma de N_2 sobre óxido grafitico a 90°K)

P/P ₀	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0} \right]$
4'96 . 10 ⁻²	0'1010	0'1008
5'88 . 10 ⁻²	0'1173	0'1171
6'56 . 10 ⁻²	0'1298	0'1295
7'77 . 10 ⁻²	0'1510	0'1503
8'63 . 10 ⁻²	0'1655	0'1648
9'78 . 10 ⁻²	0'1824	0'1815
1'13 . 10 ⁻¹	0'2091	0'2077
1'33 . 10 ⁻¹	0'2439	0'2416
1'49 . 10 ⁻¹	0'2623	0'2594
1'82 . 10 ⁻¹	0'3183	0'3129
1'97 . 10 ⁻¹	0'3383	0'3316
2'02 . 10 ⁻¹	0'3477	0'3464
2'22 . 10 ⁻¹	0'3736	0'3642
2'59 . 10 ⁻¹	0'4274	0'4130

TABLA 4.18

DATOS DE LA ECUACION DR PARA EL CALCULO DE V_m
 (Isotermas de N_2 sobre óxido grafitico a 77 y 90°K)

77°K		90°K	
Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$	Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$
- 0'3658	4'3744	- 0'5054	5'9136
- 0'3356	3'8833	- 0'4512	5'1352
- 0'3251	3'4718	- 0'4343	4'7833
- 0'3250	3'4485	- 0'3995	4'3522
- 0'3141	3'0696	- 0'3826	4'10175
- 0'3171	2'9706	- 0'3813	3'7609
- 0'3006	2'7027	- 0'3680	3'4600
- 0'2988	2'6534	- 0'3656	3'3266
- 0'2875	2'3280	- 0'3532	3'0274
- 0'2898	2'2509	- 0'3475	2'9164
- 0'2857	2'2185	- 0'3342	2'6414
- 0'2738	1'9332	- 0'3289	2'5283
- 0'2691	1'8898	- 0'3228	2'4406
- 0'2596	1'6068	- 0'3184	2'2676
- 0'2620	1'5947	- 0'3045	2'0948
- 0'2418	1'3253	- 0'3016	1'8869
- 0'2224	1'1289	- 0'2889	1'7658
- 0'2241	1'0747	- 0'2863	1'7018
		- 0'2735	1'5144
		- 0'2668	1'3997
		- 0'2533	1'2312
		- 0'2431	1'1321
		- 0'2261	1'0194



$$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0 + P_0 + P}{P_0 - P} \right]$$

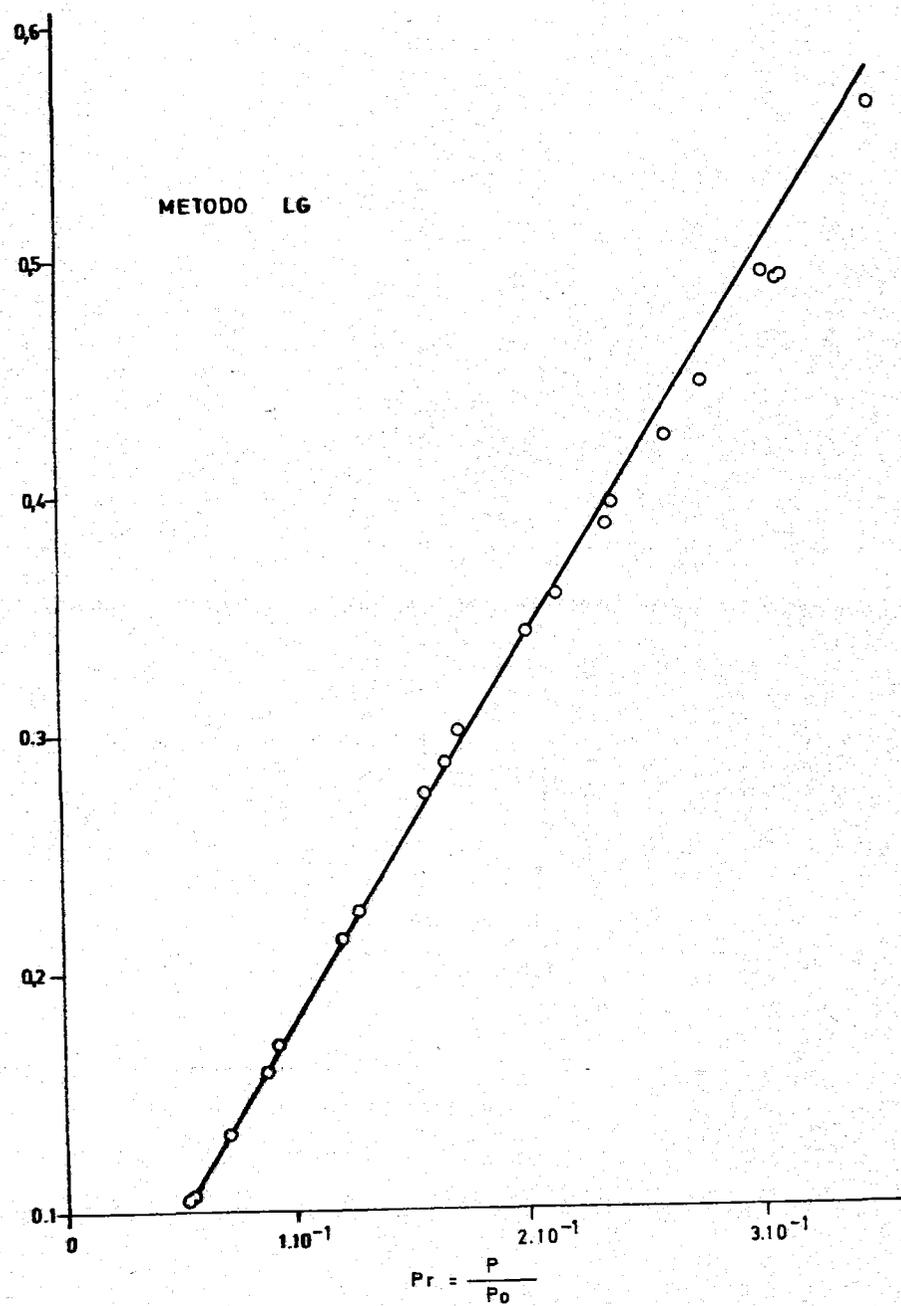


FIGURA - 4.9 - ISOTERMA DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K (Cálculo de Vm)

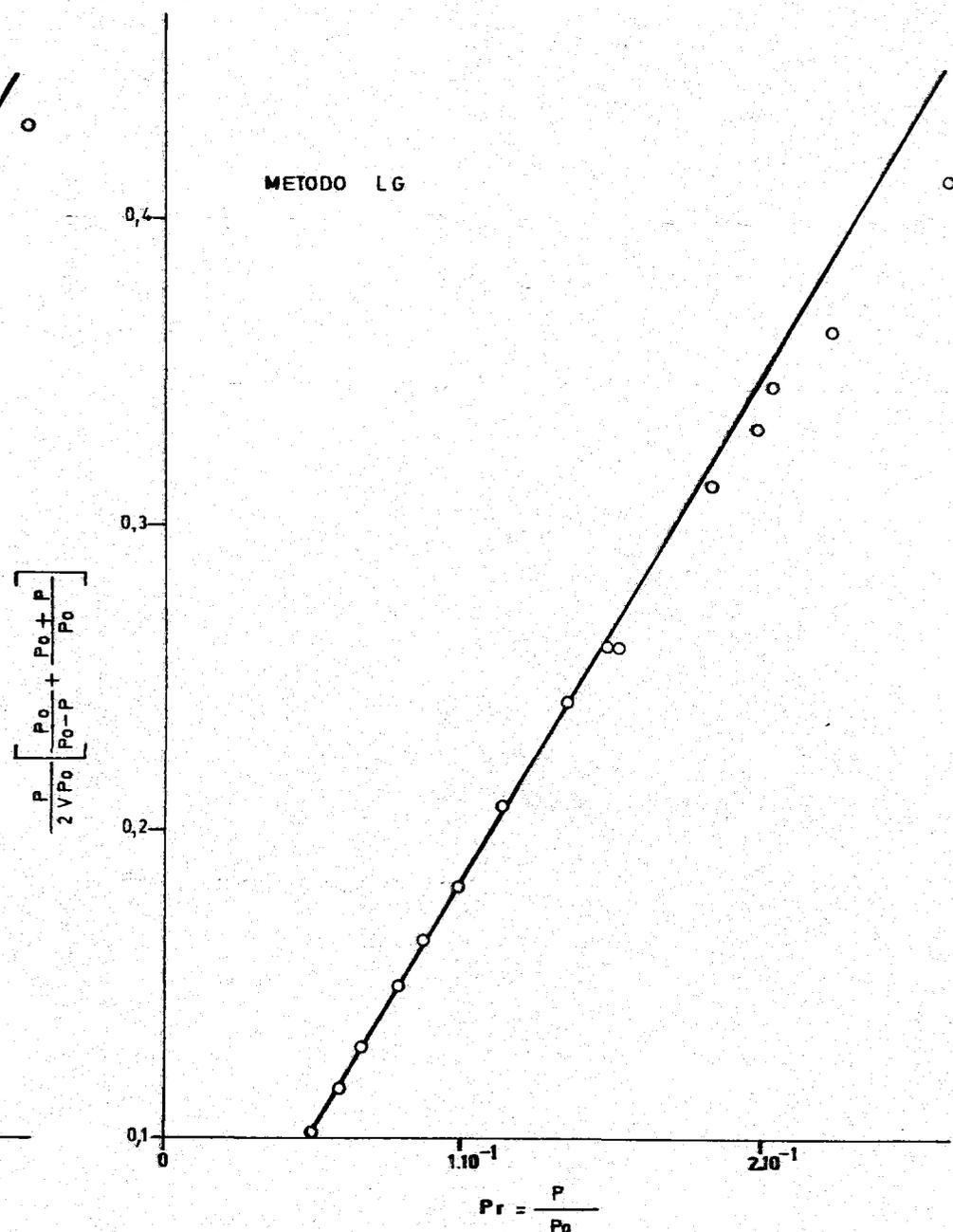
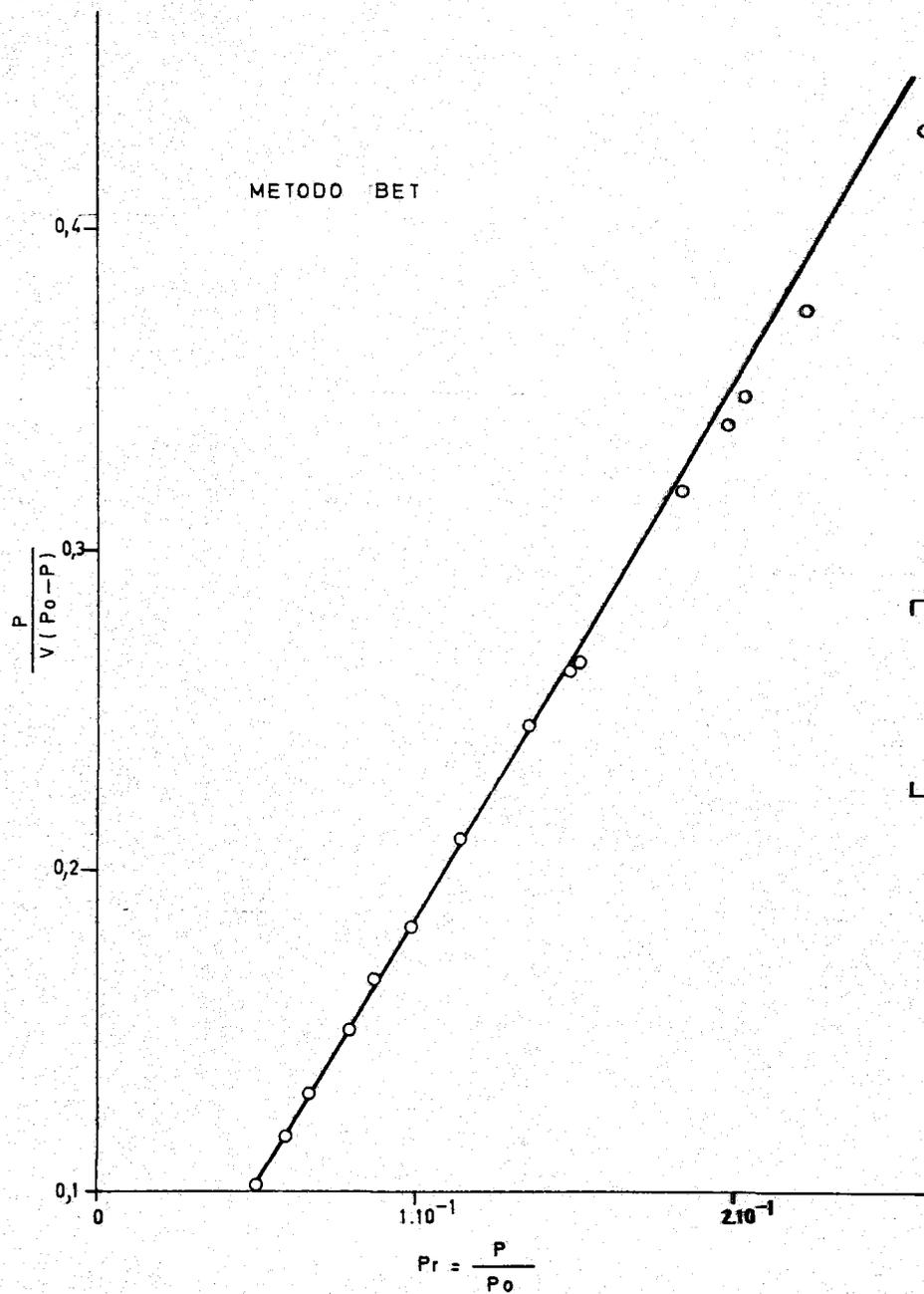


FIGURA-4.10- ISOTERMA DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K (Cálculo de Vm)

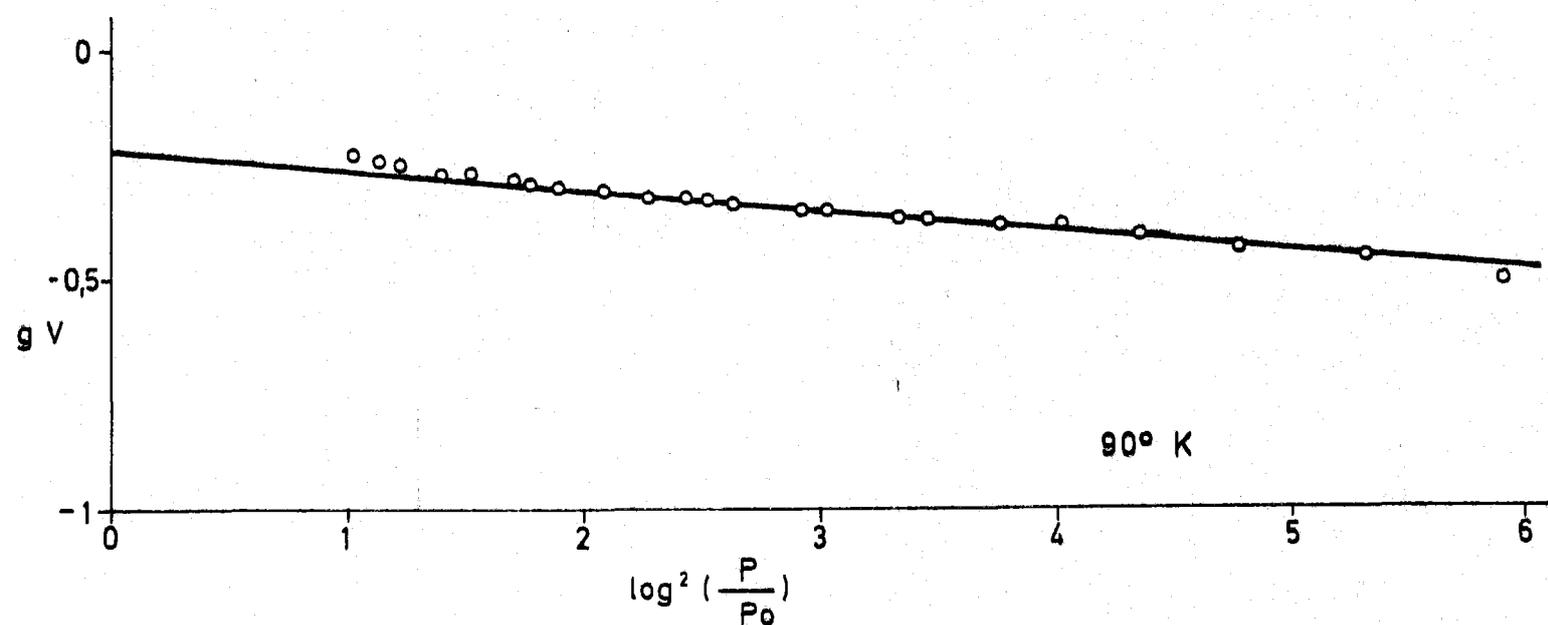
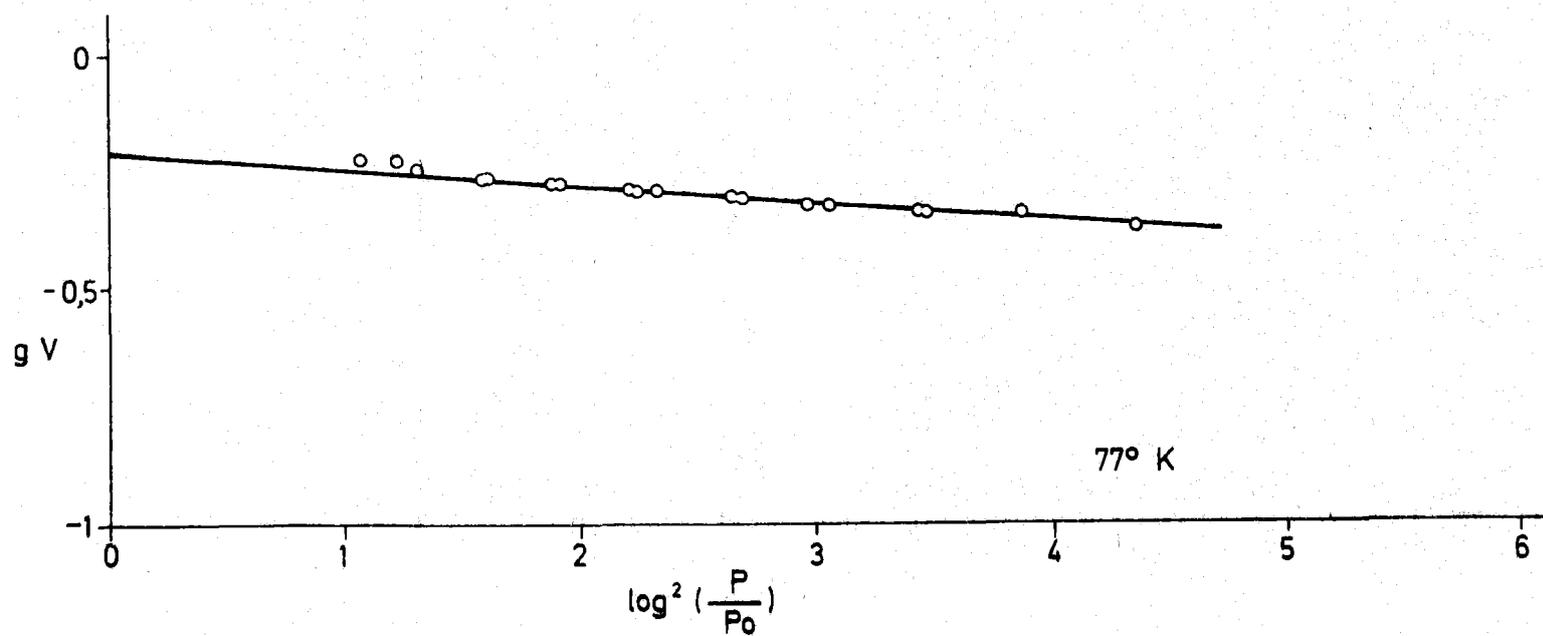


FIGURA -4.11- METODO DR APLICADO A LAS ISOTERMAS DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO.

TABLA 4.19

VALORES DE V_m PARA LA ADSORCION DE N_2 SOBRE OXIDO GRAFITICO

T ^a (°K)	V _m (ml . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	DR
77	0'60	0'61	0'62	0'65	0'62
90	0'54	0'59	0'59		0'60

A partir de estos valores y con los dados para A_m , tal y como vienen expresados en la Tabla 4.1, se ha calculado la superficie, \underline{S} , del óxido grafitico. Estos valores se muestran en la Tabla 4.20. Para el cálculo de la superficie, \underline{S} , a partir del punto de cruce, se ha utilizado el valor de A_m correspondiente a la media de las temperatura 77 y 90°K (16,6 Å^2),

TABLA 4.20

VALORES DE \underline{S} DEL OXIDO GRAFITICO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADSORCION DE N_2

T ^a (°K)	S(m ² . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	DR
77	2'61	2'65	2'70	2'88	2'70
90	2'47	2'70	2'70		2'74

4.1.2.2. - Superficie, a partir de las isothermas de adsorción de Ar

A las isothermas de adsorción de Ar sobre óxido grafitico a 77 y 90°K les hemos aplicado los métodos BET y LG en una zona de presiones relativas comprendidas entre 0'05 y 0'35. Las Tablas 4.21 y 4.22 muestran los valores de estos métodos para las dos isothermas a 77 y 90°K, respectivamente. Las representaciones gráficas de estos valores pueden apreciarse en las Figuras 4.12 y 4.13. A partir de ellos se puede calcular V_m , siguiendo los mismos criterios señalados anteriormente. También se ha determinado V_m a partir de los métodos del Punto B y del Punto de cruce de ambas isothermas.

Por otra parte, se ha aplicado el método DR a ambas isothermas, para presiones relativas menores de 10^{-1} . Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 4.23 y la representación gráfica de los mismos en la Figura 4.14. Los valores de V_m se expresan en la Tabla 4.24.

TABLA 4.24

VALORES DE V_m PARA LA ADSORCIÓN DE Ar SOBRE OXIDO - GRAFITICO

T ^a (°K)	V _m (ml . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de Cruce	DR
77	0'55	0'55	0'57	0'55	0'65
90	0'58	0'59	0'61		0'68

TABLA 4.21

DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO
DE V_m
(Isoterma de Ar sobre óxido grafitico a 77°K)

P/P ₀	BET	LG	
	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0}$	$\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0}$
5.30 · 10 ⁻²	0.1083		0.1083
7.10 · 10 ⁻²	0.1423		0.1410
7.90 · 10 ⁻²	0.1574		0.1572
9.20 · 10 ⁻²	0.1780		0.1771
1.06 · 10 ⁻¹	0.2029		0.2007
1.17 · 10 ⁻¹	0.2227		0.2214
1.38 · 10 ⁻¹	0.2631		0.2605
1.49 · 10 ⁻¹	0.2793		0.2770
1.75 · 10 ⁻¹	0.3281		0.3227
1.93 · 10 ⁻¹	0.3576		0.3513
2.23 · 10 ⁻¹	0.4166		0.4052
2.57 · 10 ⁻¹	0.4676		0.4524
2.89 · 10 ⁻¹	0.5346		0.5117
3.51 · 10 ⁻¹	0.6477		0.6082

TABLA 4.22

DATOS DE LAS ECUACIONES BET Y LG PARA EL CALCULO DE V_m

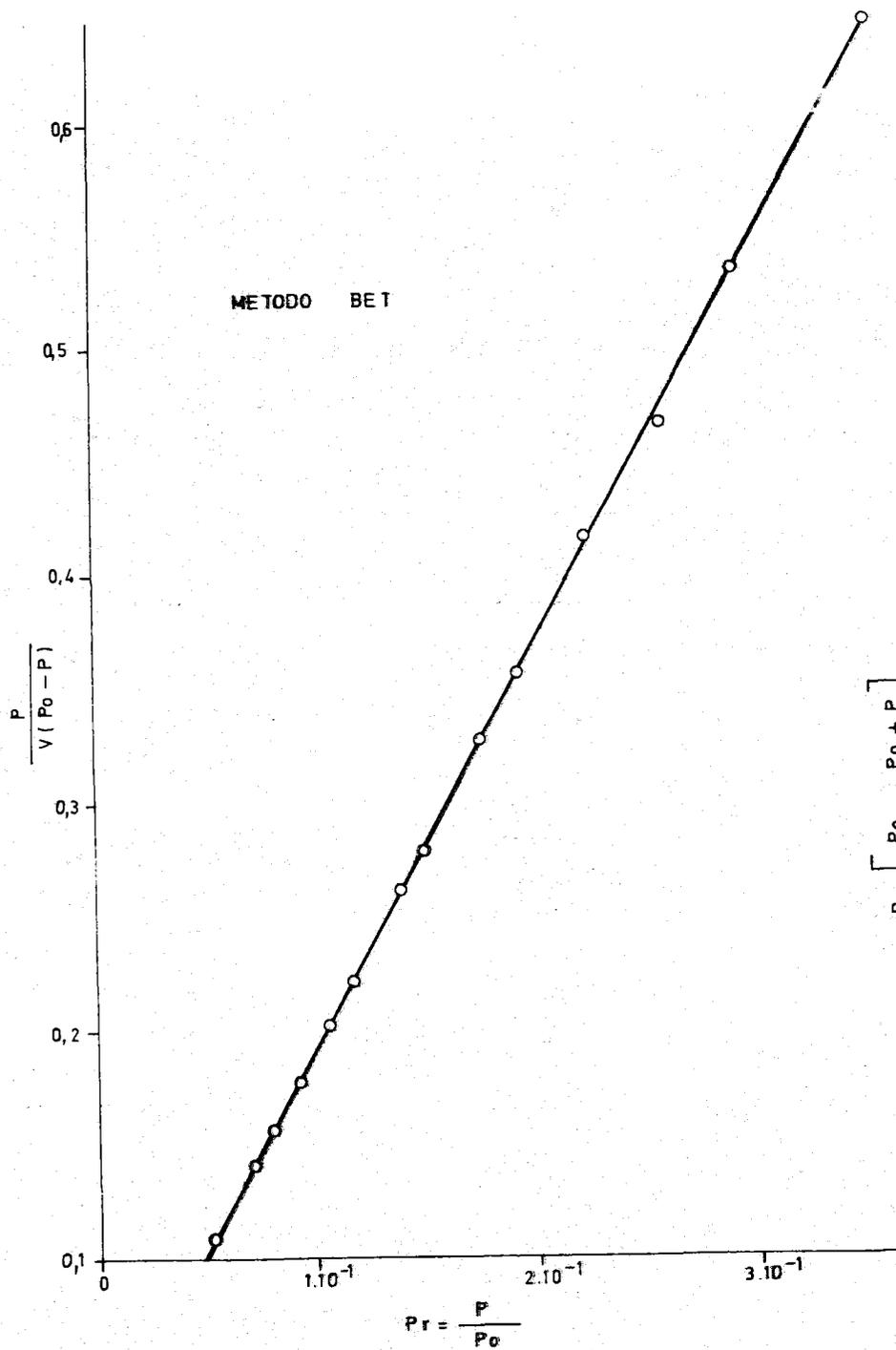
(Isoterma de Ar sobre óxido grafftico a 90°K)

P/P ₀	BET	LG
	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right]$
5'10 . 10 ⁻²	0'1064	0'1060
5'70 . 10 ⁻²	0'1158	0'1143
6'00 . 10 ⁻²	0'1206	0'1199
7'20 . 10 ⁻²	0'1431	0'1427
8'00 . 10 ⁻²	0'1563	0'1560
9'30 . 10 ⁻²	0'1764	0'1763
1'05 . 10 ⁻¹	0'1986	0'1969
1'10 . 10 ⁻¹	0'2066	0'2048
1'28 . 10 ⁻¹	0'2381	0'2350
1'31 . 10 ⁻¹	0'2432	0'2405
1'43 . 10 ⁻¹	0'2632	0'2596
1'70 . 10 ⁻¹	0'3029	0'2991
1'80 . 10 ⁻¹	0'3221	0'3170
1'88 . 10 ⁻¹	0'3339	0'3274
2'07 . 10 ⁻¹	0'3704	0'3626
2'17 . 10 ⁻¹	0'3867	0'3764
2'24 . 10 ⁻¹	0'3919	0'3816
2'64 . 10 ⁻¹	0'4555	0'4392
2'87 . 10 ⁻¹	0'4920	0'4713

TABLA 4.23

DATOS DE LA ECUACION DR PARA EL CALCULO DE V_m
 (Isotermas de Ar sobre óxido grafitico a 77 y 90°K)

77°K		90°K	
Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$	Log V	$\text{Log}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$
- 0'3430	2'5676	- 0'4025	3'1313
- 0'3295	2'1566	- 0'3773	2'6839
- 0'3051	1'8674	- 0'3473	2'3192
- 0'2882	1'7275	- 0'3255	1'9851
- 0'2674	1'3196	- 0'2962	1'6704
- 0'2650	1'2152	- 0'2780	1'5478
- 0'2450	1'0737	- 0'2748	1'4929
- 0'2311	0'9500	- 0'2665	1'3057
		- 0'2558	1'2032
		- 0'2378	1'0640
		- 0'2278	0'9581



$$\left[\frac{\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0}}{2VP_0} \right]$$

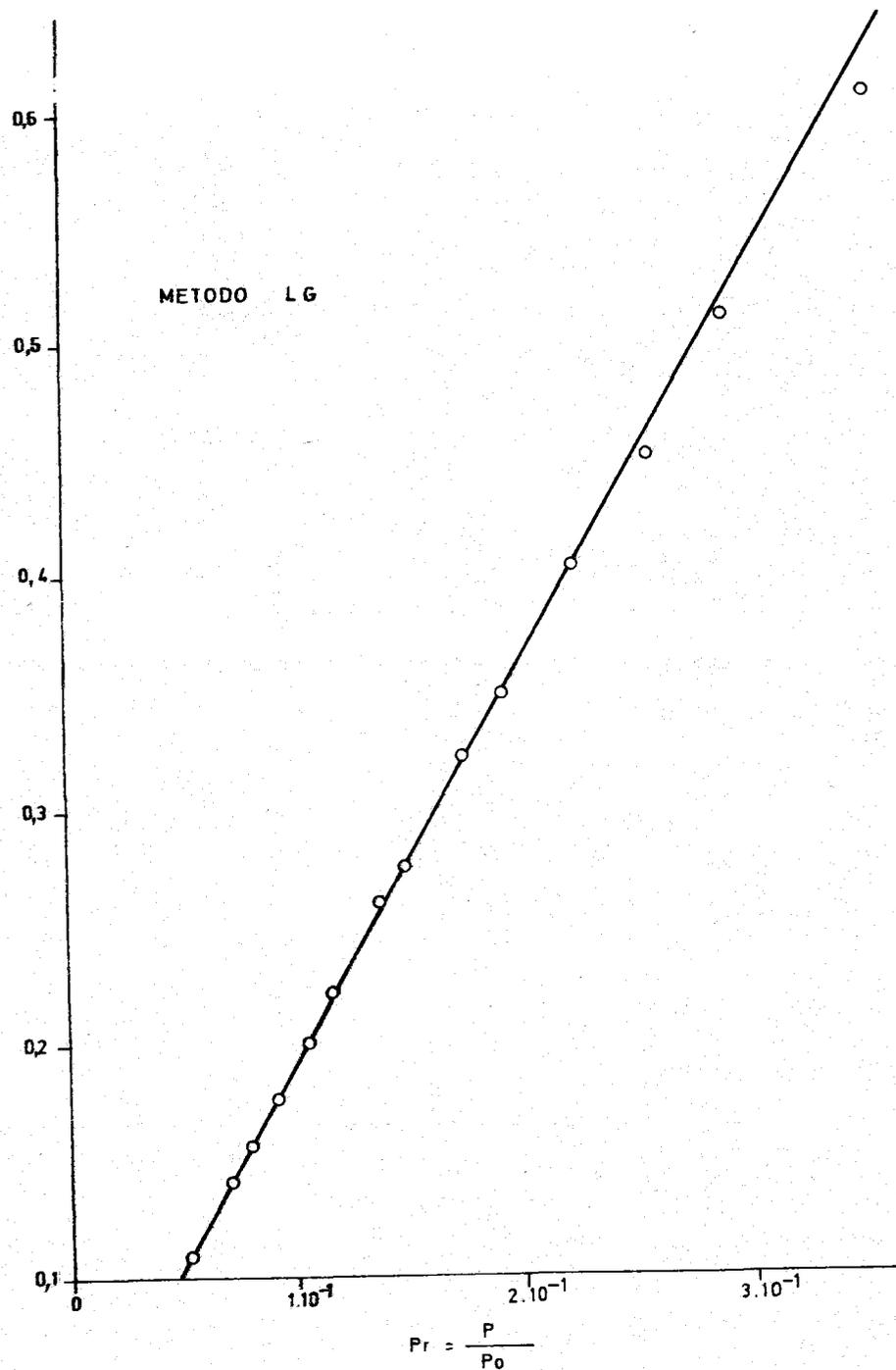


FIGURA-4.12- ISOTERMA DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77° K (Cálculo de Vm)

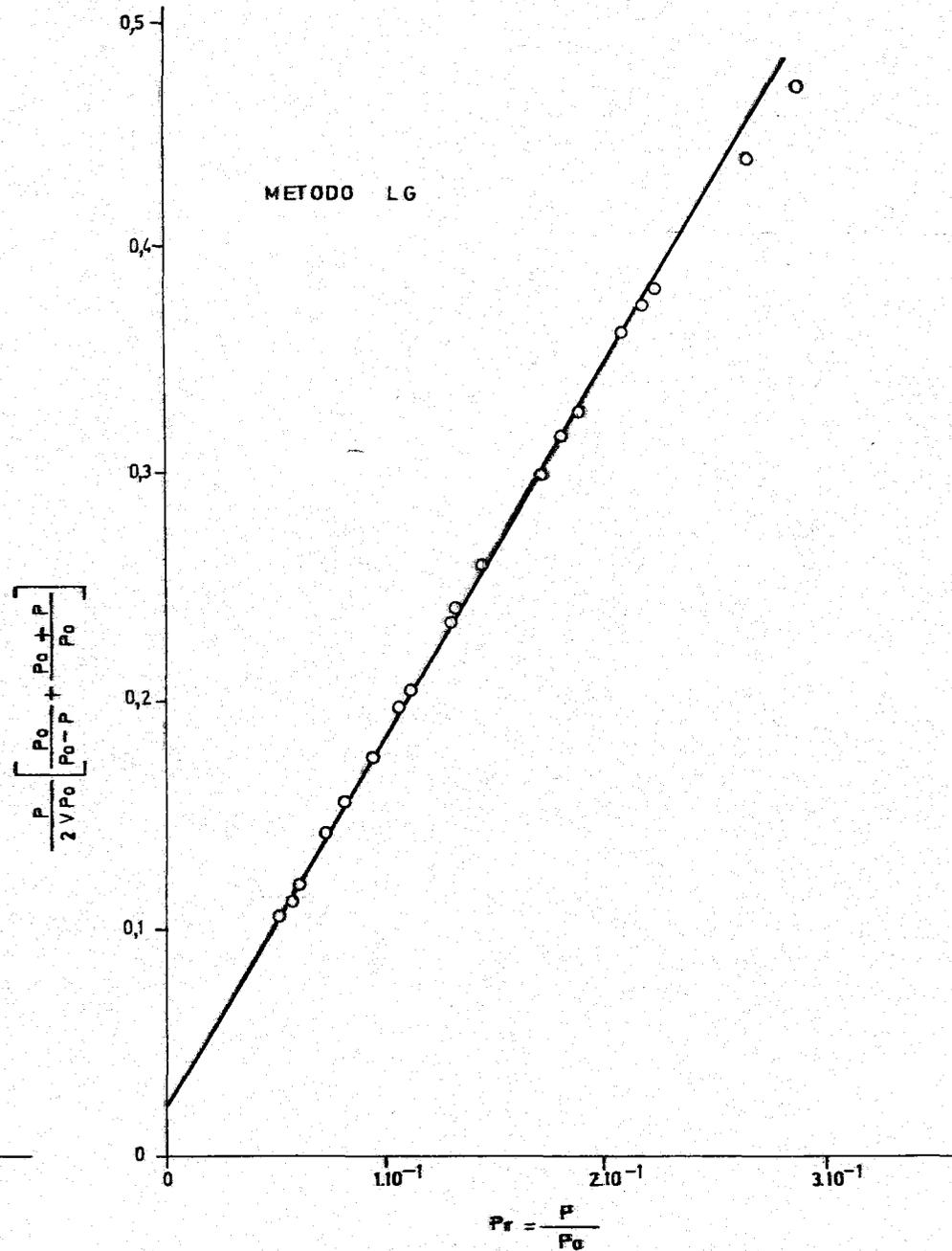
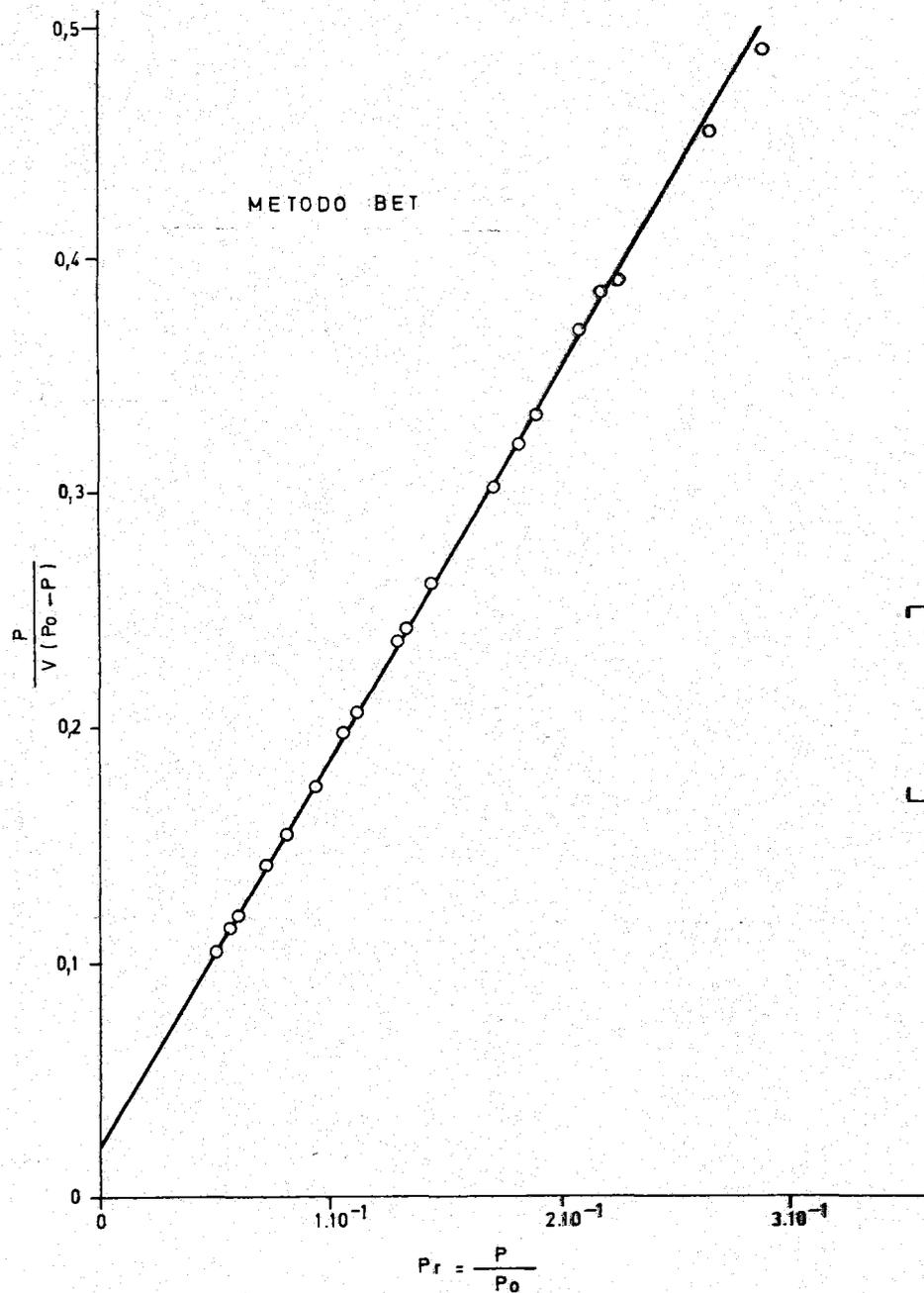


FIGURA-4.13- ISOTERMA DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO A 90° K (Cálculo de Vm)

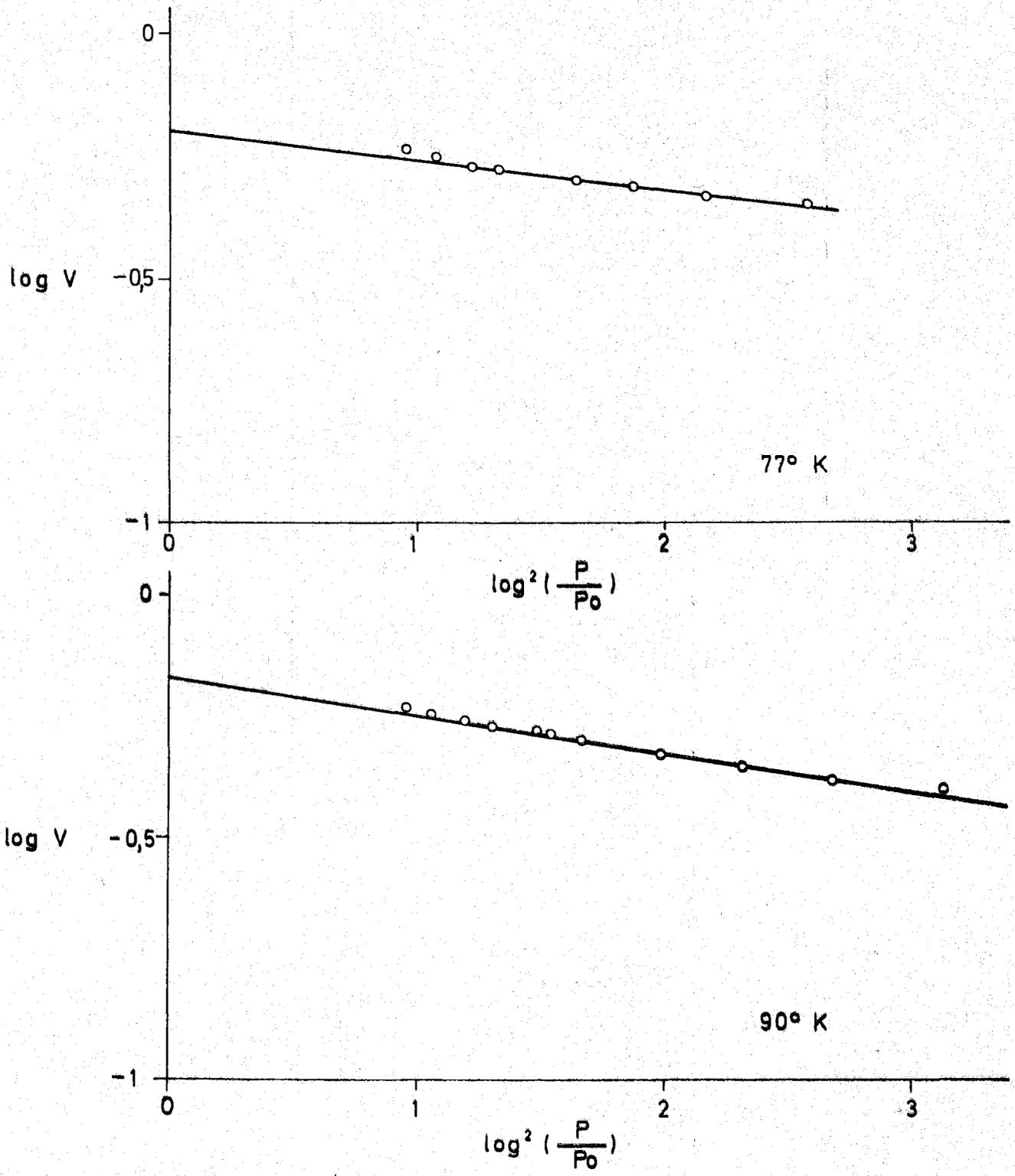


FIGURA -4.14- METODO DR APLICADO A LAS ISOTERMAS DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO.

Con los valores de V_m dados en esta Tabla y los de A_m para el Ar que aparecen en la Tabla 4.1, se ha calculado la superficie del óxido grafitico. Los correspondientes resultados pueden verse en la Tabla 4.25. El valor de A_m empleado para obtener la superficie específica, S , en el caso del Punto de cruce, ha sido media de los valores de A_m correspondientes a 77 y 90°K ($14,1 \text{ \AA}^2$)

TABLA 4.25

VALORES DE S DEL OXIDO GRAFITICO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADSORCION DE Ar

T _s (°K)	S (m ² . g ⁻¹)				
	Punto B	BET	LG	Punto de Cruce	DR
77	2'04	2'04	2'11	2'08	2'41
90	2'24	2'28	2'36		2'63

4.1.2.3. - Superficie, a partir de las isoterma de adsorción de -
n-C₄H₁₀

A partir de los resultados experimentales dados en la Tabla 3.17, se ha calculado la superficie del óxido grafitico, por aplicación de los métodos BET, LG y DR a los mismos. En la Tabla 4.26 aparecen los resultados obtenidos por estos métodos.

TABLA 4.26

METODOS BET, LG y DR PARA LA ADSORCION DE n-C₄H₁₀

	BET	LG	DR	
	$\frac{P}{V(P_0-P)}$	$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0-P} + \frac{P_0+P}{P_0} \right]$	$\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$	Log V
7'52. 10 ⁻²	0'5853	0'5837	1'2630	-0'8573
1'07. 10 ⁻¹	0'6235	0'6199	0'9393	-0'7147
1'45. 10 ⁻¹	0'6727	0'6660	0'7011	-0'5969
1'97. 10 ⁻¹	0'7396	0'7252	0'4964	-0'4781
2'92. 10 ⁻¹	0'7833	0'7544	0'3203	-0'3222
3'98. 10 ⁻¹	0'9075	0'8357	0'1604	-0'1381

En la Figura 4.15 se representan gráficamente estos valores, a partir de los cuales se calcula V_m. Con el valor dado en la Tabla 4.1 para la superficie cubierta por una molécula de butano, A_m se calcula la superficie, S, del óxido grafitico. Los valores de V_m y S encontrados por los distintos métodos aplicados aparecen en la Tabla 4.27.

TABLA 4.27

VALORES DE V_m y S DEL OXIDO GRAFITICO OBTENIDOS A PARTIR DE LA ADSORCION DE n-C₄H₁₀

Método	V _m (ml. g ⁻¹)	S (m ² . g ⁻¹)
BET	0'66	5'71
LG	0'63	5'41
DR	0'55	4'76

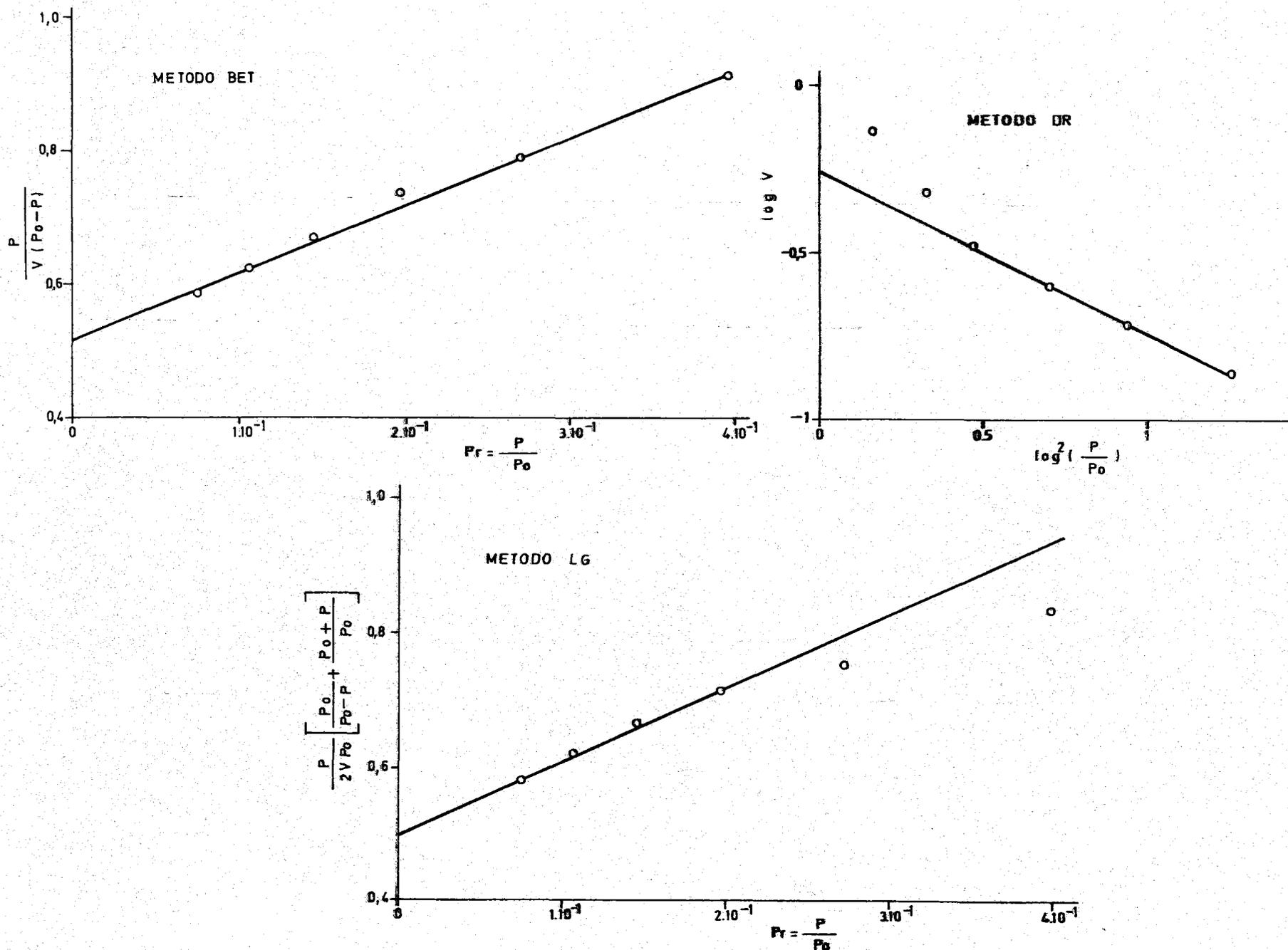


FIGURA-4.15- ISOTERMA DE $n-C_4H_{10}$ SOBRE OXIDO GRAFITICO A $273^\circ K$ (Cálculo de V_m)

4.2. - CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCIÓN.

Uno de los métodos que nos suministran información acerca de la naturaleza de la superficie de los sólidos, es el estudio de las variaciones del calor y entropía de la fase adsorbida, calculados a partir de las isoterms de adsorción (61) (62) (63).

En la deducción de estas funciones termodinámicas Hill (59) considera que la combinación de adsorbato y adsorbente se puede tratar como un sistema de un sólo componente en equilibrio con el gas no adsorbido, de forma que las moléculas adsorbidas no alteren las propiedades termodinámicas del sólido; así se obtienen funciones molares diferenciales.

La ecuación que se ha utilizado para calcular los calores y entropías diferenciales de las moléculas adsorbidas en superficies de sólidos es la de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{S_g - \bar{S}_s}{RT} = \frac{Q_{st}}{RT^2}$$

siendo:

P = Presión de equilibrio

T = Temperatura absoluta

Γ = concentración superficial $\left(\frac{N_s}{A} \right)$

S_g = entropía del gas

\bar{S}_s = entropía diferencial del gas adsorbido

Q_{st} = calor isostérico diferencial de adsorción

R = constante de los gases.

Esta ecuación se usa en la práctica, en su forma integrada, aplicándola a dos isothermas de adsorción realizadas a temperaturas próximas. La integración de la ecuación a Γ constante (volumen constante) (123) nos lleva a las ecuaciones que nos darán Q_{st} ($\Delta \bar{H}$), calor isostérico o diferencial de adsorción y a $\Delta \bar{S}$, entropía diferencial de adsorción, siempre que las temperaturas a las que se realicen las isothermas estén comprendidas entre el punto triple y el punto crítico del adsorbato.

$$Q_{st} = \Delta \bar{H} = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left(\frac{X_2}{X_1} \right)_{\Gamma}$$

$$\Delta \bar{S} = \frac{R}{T_2 - T_1} \cdot (T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2)_{\Gamma}$$

en donde X_1 y X_2 son las presiones relativas de equilibrio para las dos isothermas.

Los valores de $\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$, calculados mediante la aplicación de estas ecuaciones a dos isothermas de adsorción a temperaturas próximas, se pueden considerar como pertenecientes a una isoterma intermedia realizada a la temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right]$$

y con unas presiones de equilibrio dadas por:

$$P = (P_1 \cdot P_2)^{\frac{1}{2}}$$

Para determinar X_1 y X_2 se hace una representación gráfica a gran escala de las isothermas a las dos temperaturas, poniendo el volumen adsorbido (CNPT) por gramo de muestra en función de las presiones relativas, y se lee en dicha representación, para un mismo volumen adsorbido, el valor de las presiones relativas de equilibrio X_1 y X_2 que le corresponden en las dos isothermas. Estos valores se han llevado a las ecuaciones anteriores y se ha calculado $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$. Los resultados obtenidos se han representado en función del grado de recubrimiento θ (o sea $\frac{V}{V_m}$). El valor de V_m empleado para obtener el valor de θ , ha sido en todos los casos la media de V_m de las dos isothermas, obtenidas mediante el método BET, y también el valor de V_m dado por el Punto de cruce. Por ello en las representaciones gráficas de $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$, se utilizan dos escalas en abscisas, correspondientes a los dos criterios seguidos para obtener el grado de recubrimiento. En el caso del grafito se han realizado los cálculos necesarios para obtener $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ de las isothermas de adsorción de N_2 y Ar. En lo referente al N_2 hemos tomado como valor de $V_m = 0.78 \text{ ml. g}^{-1}$, obtenido como media de los correspondientes valores de V_m a las dos temperaturas (77 y 90°K); y $V_m = 0.72 \text{ ml. g}^{-1}$, valor correspondiente al punto de cruce.

En la Tabla 4.28 aparecen los valores de $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ para la adsorción de N_2 sobre grafito a las dos temperaturas citadas y una representación gráfica de estos valores puede verse en las Figuras 4.16 y 4.17.

TABLA 4.28

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE N₂
SOBRE GRAFITO A 77 Y 90°K

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \cdot \text{PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	$\Delta \bar{H}$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ (Cal/grado. mol)
0'61	0'85	0'78	1032'85	- 3'97
0'62	0'86	0'79	892'91	- 2'73
0'63	0'87	0'81	763'10	- 1'50
0'64	0'89	0'82	640'40	- 0'39
0'65	0'90	0'83	505'78	0'88
0'66	0'92	0'85	376'73	1'77
0'67	0'93	0'86	300'68	2'78
0'68	0'94	0'87	213'47	3'54
0'69	0'96	0'88	147'04	4'09
0'70	0'97	0'90	69'21	4'65
0'71	0'99	0'91	16'48	5'18
0'72	1'00	0'92	0	5'25
0'73	1'01	0'94	- 55'27	5'71
0'74	1'03	0'95	- 75'80	5'79
0'75	1'04	0'96	- 119'66	6'18
0'76	1'05	0'97	- 134'62	6'24
0'77	1'07	0'99	- 157'28	6'35
0'78	1'08	1'00	- 177'72	6'48
0'79	1'10	1'01	- 186'85	6'49
0'80	1'11	1'03	- 205'10	6'63
0'81	1'13	1'04	- 213'21	6'63
0'82	1'14	1'05	- 219'80	6'62

(Continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	$\Delta \bar{H}$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ (Cal/grado. mol)
0'83	1'15	1'06	- 234'76	6'72
0'84	1'17	1'08	- 225'13	6'52
0'85	1'18	1'09	- 230'71	6'51
0'86	1'19	1'10	- 230'71	6'43
0'87	1'21	1'12	- 229'18	6'35
0'88	1'22	1'13	- 236'03	6'37
0'89	1'24	1'14	- 227'92	6'20
0'90	1'25	1'15	- 233'49	6'21
0'91	1'26	1'17	- 231'97	6'14
0'92	1'28	1'18	- 226'65	6'02
0'93	1'29	1'19	- 219'80	5'89
0'94	1'31	1'21	- 221'07	5'86
0'95	1'32	1'22	- 215'75	5'74
0'96	1'33	1'23	- 210'42	5'63
0'97	1'35	1'24	- 205'10	5'53
0'98	1'36	1'26	- 201'04	5'42
0'99	1'37	1'27	- 195'97	5'33
1'00	1'39	1'28	- 193'18	5'35
1'01	1'40	1'29	- 184'06	5'06
1'02	1'42	1'31	- 180'25	5'02
1'03	1'43	1'32	- 172'39	4'89

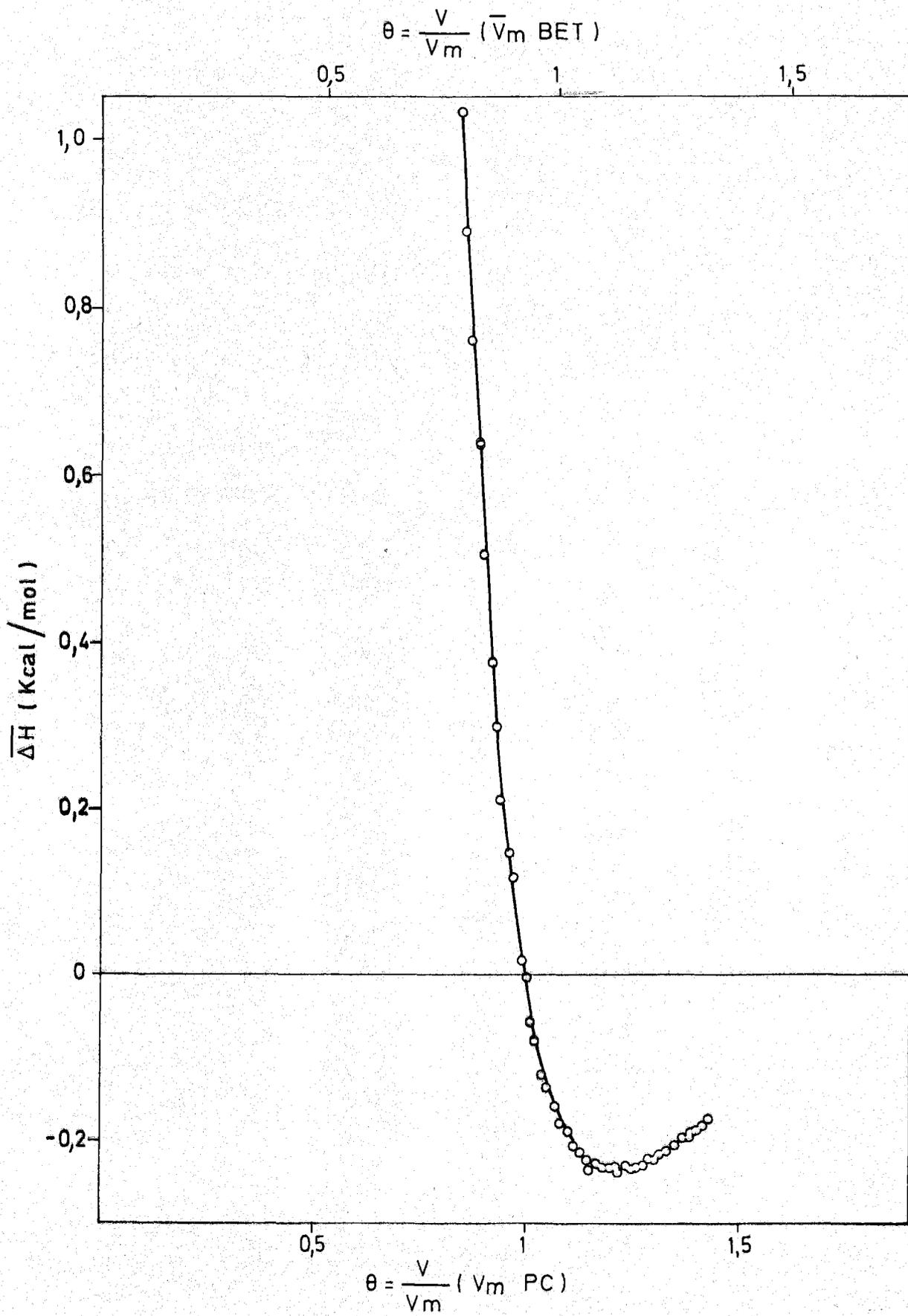


FIGURA-4.16 - CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO

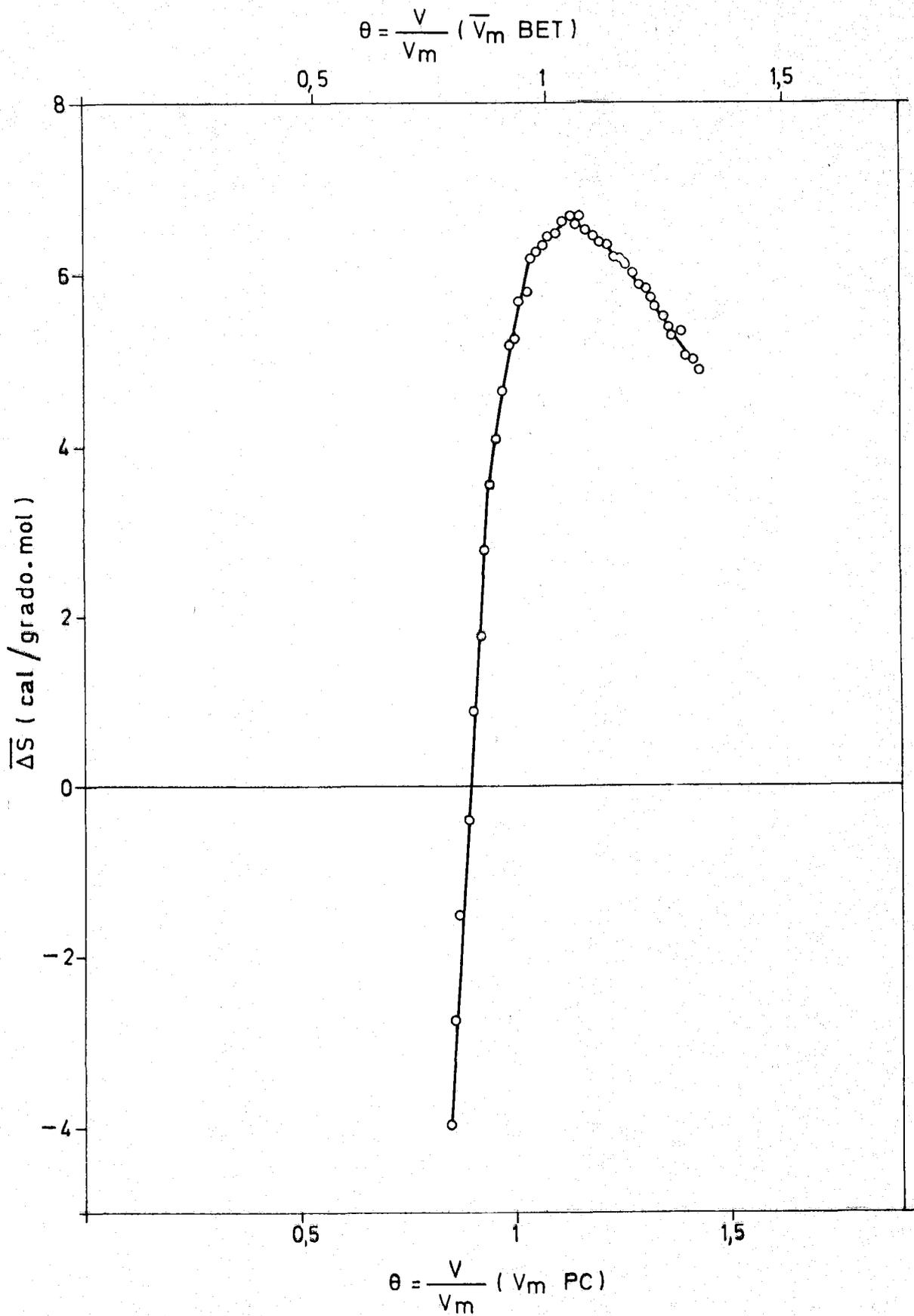


FIGURA-4.17 - ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N₂ SOBRE GRAFITO.

TABLA 4.29

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE Ar
SOBRE GRAFITO A 77 y 90°K

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	ΔH (Cal/mol)	ΔS (Cal/grado. mol)
0'62	0'73	0'79	829'93	- 1'11
0'63	0'75	0'81	763'18	- 0'59
0'64	0'76	0'82	662'96	0'32
0'65	0'77	0'83	593'40	0'82
0'66	0'78	0'85	616'16	0'27
0'67	0'79	0'86	574'02	0'47
0'68	0'80	0'87	560'21	0'59
0'69	0'82	0'88	571'21	- 0'04
0'70	0'83	0'90	566'22	- 0'27
0'71	0'84	0'91	542'19	- 0'22
0'72	0'85	0'92	502'87	0'01
0'73	0'86	0'94	471'68	0'16
0'74	0'87	0'95	446'43	0'27
0'75	0'89	0'96	425'39	0'35
0'76	0'90	0'97	370'21	0'81
0'77	0'91	0'99	308'60	1'36
0'78	0'92	1'00	238'44	2'03
0'79	0'93	1'01	189'36	2'45
0'80	0'95	1'03	132'22	2'99
0'82	0'97	1'05	66'75	3'49
0'83	0'98	1'06	35'64	3'73
0'84	0'99	1'08	8'33	3'94
0'85	1'01	1'09	-23'29	4'21

(Continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	$\Delta \bar{H}$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ (Cal/grado \cdot mol)
0'86	1'02	1'10	- 37'86	4'28
0'87	1'03	1'12	- 50'58	4'34
0'88	1'04	1'13	- 68'95	4'47
0'89	1'05	1'14	- 85'60	4'57
0'90	1'07	1'15	- 104'08	4'71
0'91	1'08	1'17	- 103'23	4'63
0'92	1'09	1'18	- 111'12	4'64
0'93	1'10	1'19	- 118'45	4'66
0'94	1'11	1'21	- 130'56	4'74
0'95	1'12	1'22	- 134'39	4'72
0'96	1'14	1'23	- 135'51	4'67
0'97	1'15	1'24	- 138'50	4'64
0'98	1'16	1'26	- 144'51	4'66
0'99	1'17	1'27	- 140'75	4'57
1'00	1'18	1'28	- 139'50	4'50
1'02	1'21	1'31	- 134'88	4'35
1'04	1'23	1'33	- 133'14	4'24
1'05	1'24	1'35	- 130'66	4'17
1'06	1'25	1'36	- 128'31	4'11
1'08	1'28	1'38	- 127'94	4'03
1'10	1'30	1'41	- 122'01	3'90
1'12	1'33	1'44	- 116'86	3'78
1'14	1'35	1'46	- 112'10	3'67

(Continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	Δ^{H} (Cal/mol)	Δ^{S} (Cal/grado.mol)
1'16	1'37	1'49	- 104'32	3'53
1'18	1'40	1'51	- 100'34	3'44
1'20	1'42	1'54	- 93'24	3'31
1'22	1'44	1'56	- 86'43	3'19
1'24	1'47	1'59	- 83'34	3'12
1'26	1'49	1'62	- 75'53	2'99
1'29	1'53	1'65	- 69'06	2'86
1'30	1'55	1'68	- 69'42	2'83
1'33	1'57	1'71	- 68'24	2'79
1'35	1'60	1'73	- 67'19	2'74
1'37	1'62	1'76	- 68'95	2'73
1'39	1'64	1'78	- 70'71	2'72
1'41	1'67	1'81	- 66'61	2'63
1'43	1'69	1'83	- 65'55	2'59
1'45	1'71	1'86	- 64'38	2'54
1'47	1'74	1'88	- 63'33	2'49
1'48	1'75	1'90	- 62'63	2'47
1'50	1'77	1'92	- 64'15	2'45
1'52	1'80	1'95	- 60'54	2'37
1'54	1'82	1'97	- 61'82	2'35
1'56	1'85	2'00	- 65'44	2'35
1'58	1'87	2'03	- 64'27	2'30
1'60	1'89	2'05	- 66'37	2'28

(Continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	ΔH (Cal/mol)	ΔS (Cal/grado. mol)
1'63	1'93	2'09	- 55'44	2'21
1'66	1'96	2'13	- 72'12	2'22
1'69	2'00	2'17	- 72'23	2'17
1'72	2'03	2'21	- 70'35	2'09
1'75	2'07	2'24	- 68'59	2'03
1'78	2'11	2'28	- 67'19	1'96
1'81	2'14	2'32	- 67'78	1'93
1'84	2'18	2'36	- 66'49	1'88
1'87	2'21	2'40	- 68'13	1'86
1'90	2'25	2'44	- 67'89	1'83
1'93	2'28	2'47	- 65'09	1'76
1'96	2'32	2'51	- 63'22	1'71
2'00	2'37	2'56	- 62'87	1'67
2'05	2'43	2'63	- 59'72	1'55
2'10	2'49	2'69	- 58'45	1'53
2'15	2'54	2'76	- 55'78	1'46
2'20	2'60	2'82	- 56'36	1'43
2'25	2'66	2'88	- 55'43	1'38
2'30	2'72	2'95	- 53'70	1'33
2'35	2'78	3'01	- 55'20	1'32
2'40	2'84	3'08	- 55'90	1'30
2'45	2'90	3'14	- 59'72	1'32
2'50	2'96	3'21	- 63'45	1'34

$$\theta = \frac{V}{V_m} (\bar{V}_m \text{ BET})$$

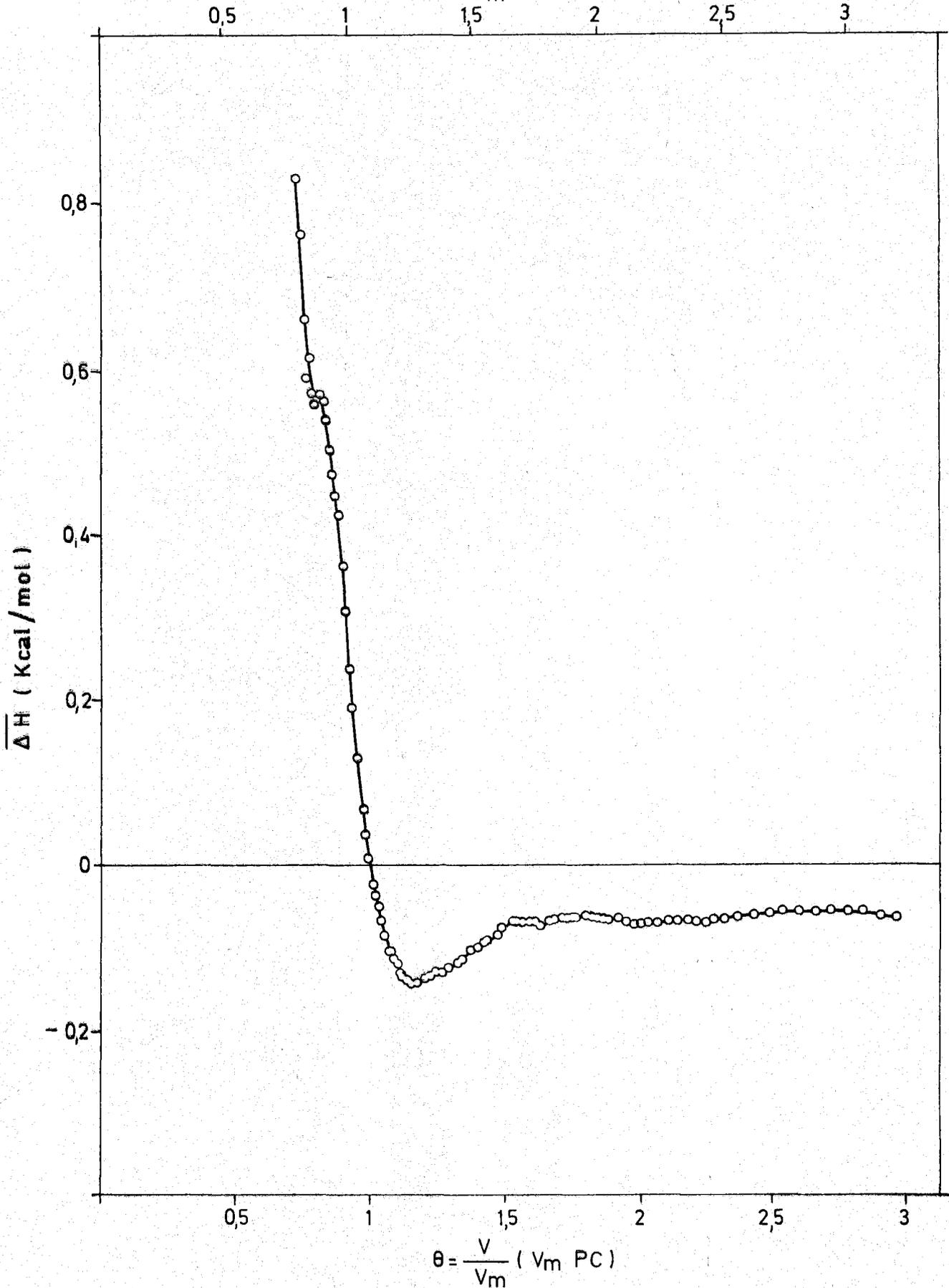


FIGURA-4.1^o - CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO.

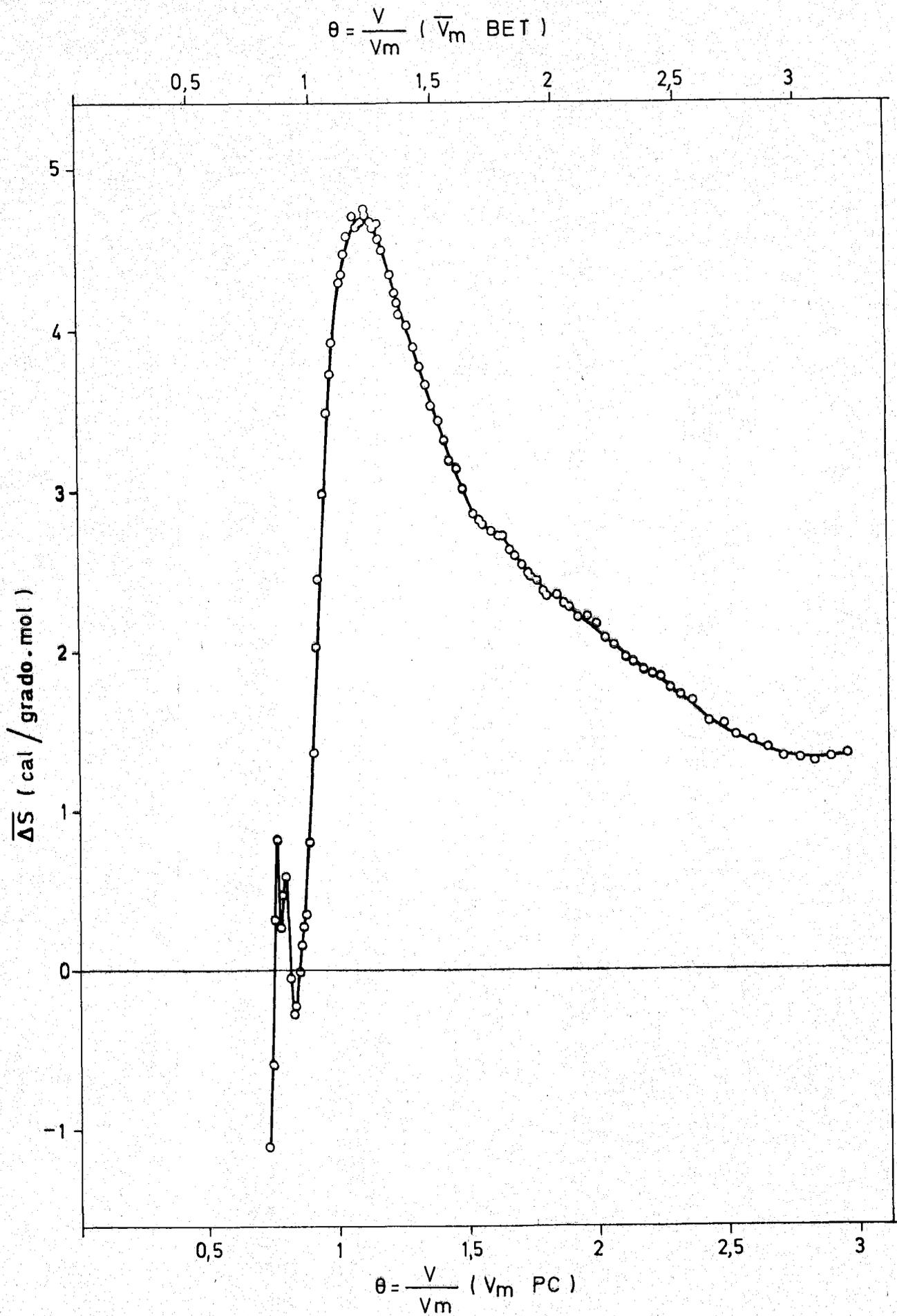


FIGURA-4.19— ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE Ar SOBRE GRAFITO

En el caso de adsorción de Ar se ha utilizado como $V_m = 0.178 \text{ ml. g}^{-1}$, como media de los valores obtenidos por el método de BET y $V_m = 0.185 \text{ ml. g}^{-1}$ como valor del Punto de cruce. Los resultados obtenidos para $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ pueden verse en la Tabla 4.29 y en las Figuras 4.18 y 4.19 se hace una representación de dichos valores.

En lo que respecta al óxido grafitico se han obtenido los valores de $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ correspondientes a las isoterma de adsorción de N_2 y Ar. En el caso del N_2 , se ha utilizado como valor de $V_m = 0.160 \text{ ml. g}^{-1}$, cuando se toma la media de los V_m obtenidos por el método BET, y también se ha tomado como V_m el valor de 0.165 ml. g^{-1} , que corresponde al punto de cruce. Los valores de $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ para la adsorción de N_2 a las dos temperaturas se dan en la Tabla 4.30.

La representación gráfica de estos valores puede observarse en las Figuras 4.20 y 4.21.

De la adsorción de Ar a 77 y 90°K sobre óxido grafitico, se han calculado también $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$. Los valores de V_m usados para calcular θ , grado de recubrimiento, son los siguientes $V_m = 0.157 \text{ ml. g}^{-1}$ en el caso del valor medio de BET, de las dos isoterma y $V_m = 0.155 \text{ ml. g}^{-1}$ para el punto de cruce. Los valores de $\Delta\bar{H}$ y $\Delta\bar{S}$ para la adsorción de Ar están dados en la Tabla 4.31. y en las Figuras 4.22 y 4.23 se muestra la representación gráfica de estos valores.

TABLA 4.30

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE N₂
 SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77 Y 90°K

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	ΔH (Cal/mol)	ΔS (Cal/grado. mol)
0'43	0'67	0'72	654'79	1'14
0'44	0'68	0'73	700'25	0'32
0'45	0'70	0'75	709'46	- 0'10
0'46	0'71	0'77	738'98	- 0'66
0'47	0'73	0'78	702'56	- 0'58
0'48	0'74	0'80	676'44	- 0'57
0'49	0'76	0'82	644'03	- 0'49
0'50	0'77	0'83	609'30	- 0'37
0'51	0'79	0'85	534'56	0'21
0'52	0'81	0'87	446'43	0'96
0'53	0'82	0'88	409'10	1'12
0'54	0'84	0'90	357'00	1'47
0'55	0'85	0'92	309'07	1'81
0'56	0'87	0'93	270'67	2'06
0'57	0'88	0'95	250'50	2'09
0'58	0'90	0'97	217'63	2'33
0'59	0'91	0'98	167'87	2'73
0'60	0'93	1'00	138'85	2'93
0'61	0'95	1'02	102'02	3'20
0'62	0'96	1'03	52'55	3'66

(Continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	ΔH (Cal/mol)	ΔS (Cal/grado.mol)
0'63	0'98	1'05	53'72	3'52
0'64	0'99	1'07	16'68	3'82
0'65	1'00	1'08	0	3'97
0'66	1'02	1'10	- 29'96	4'17
0'67	1'04	1'12	- 35'18	4'11
0'68	1'05	1'13	- 53'72	4'24
0'69	1'07	1'15	- 63'85	4'26
0'70	1'09	1'17	- 64'15	4'17
0'71	1'10	1'18	- 70'30	4'17
0'72	1'12	1'20	- 59'38	3'96
0'73	1'13	1'22	- 59'82	3'89
0'74	1'15	1'23	- 52'69	3'74
0'75	1'16	1'25	- 60'90	3'77
0'76	1'18	1'27	- 56'35	3'64
0'77	1'19	1'28	- 56'96	3'59
0'78	1'21	1'30	- 57'66	3'54
0'79	1'23	1'32	- 53'72	3'43
0'80	1'24	1'33	- 56'47	3'40
0'81	1'26	1'35	- 58'96	3'37
0'82	1'27	1'37	- 69'73	3'45

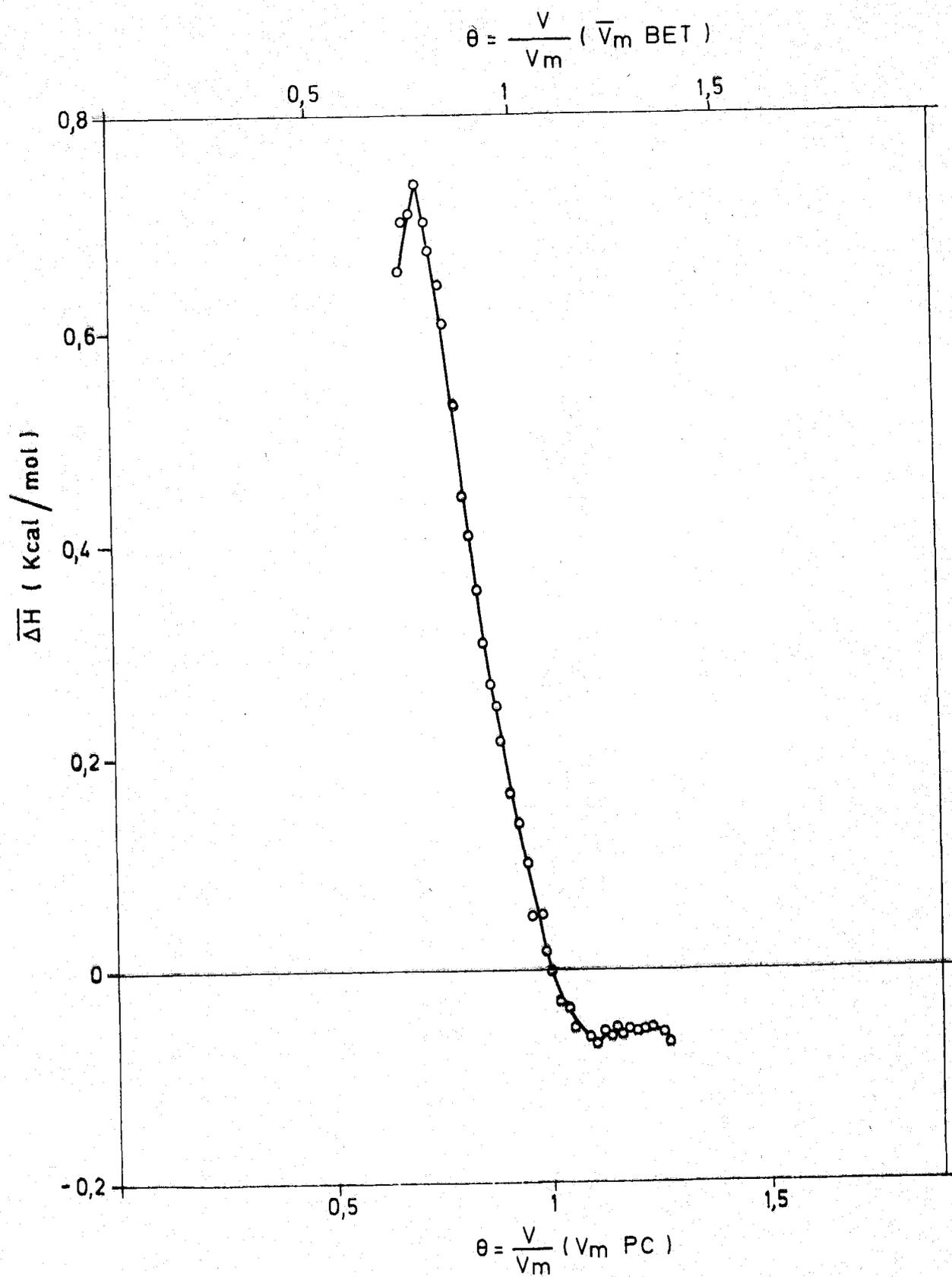


FIGURA-4.20 - CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO.

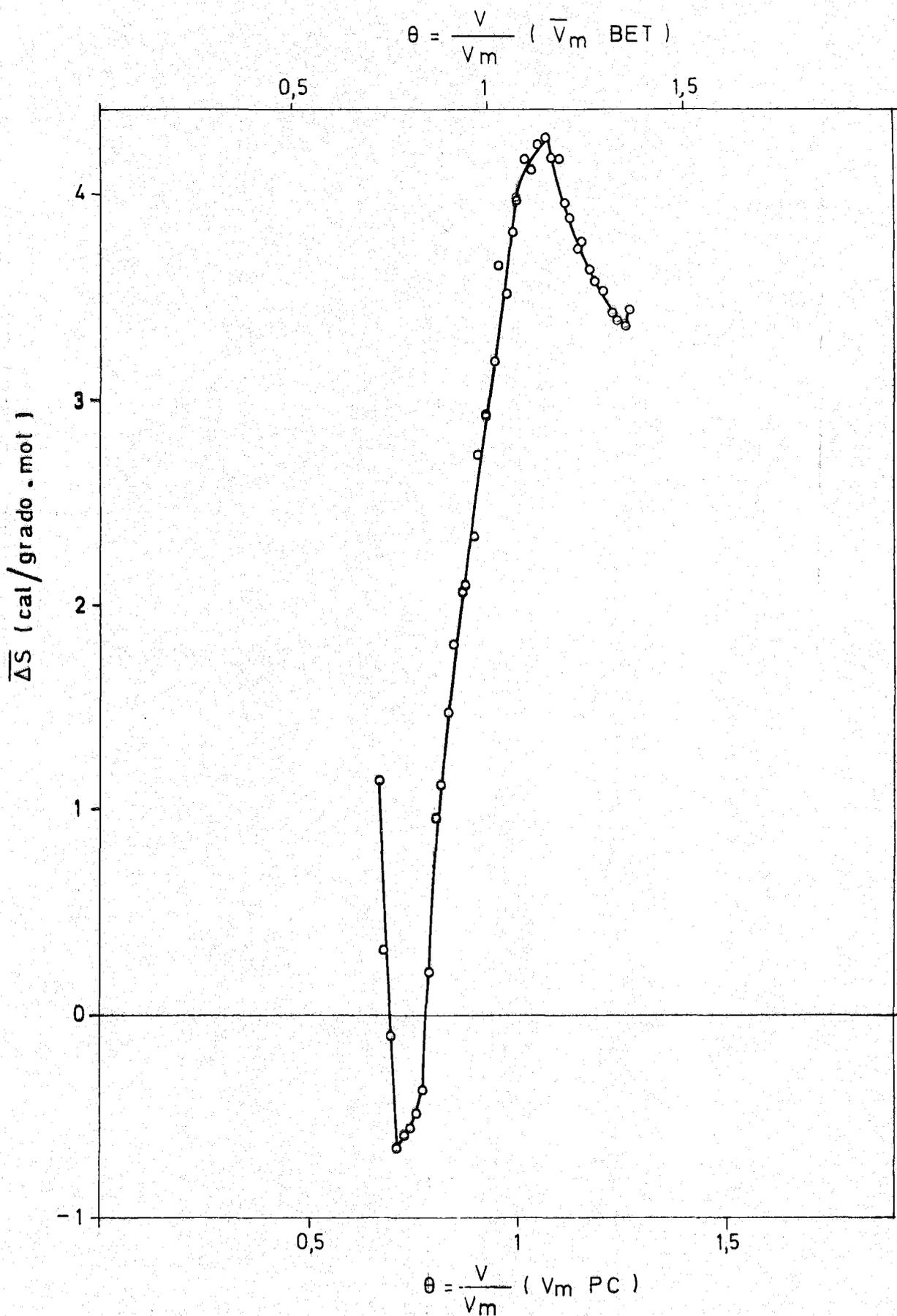


FIGURA-4.21- ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N₂ SOBRE OXIDO GRAFITICO.

TABLA 4.31

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE Ar
SOBRE OXIDO GRAFITICO A 77 Y 90°K

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	ΔH (Cal/mol)	ΔS (Cal/grado. mol)
0'45	0'81	0'79	156'74	5'22
0'46	0'83	0'81	104'94	6'61
0'47	0'85	0'82	94'88	5'54
0'48	0'87	0'84	85'76	5'55
0'49	0'89	0'86	77'58	5'35
0'50	0'90	0'88	70'37	5'24
0'51	0'92	0'89	43'18	5'39
0'52	0'94	0'91	38'94	5'25
0'53	0'96	0'93	34'68	5'10
0'54	0'98	0'95	15'31	5'13
0'55	1'00	0'96	0	5'15
0'57	1'03	1'00	- 24'34	5'00
0'58	1'05	1'02	- 43'61	5'08
0'59	1'07	1'04	- 79'86	5'32
0'60	1'09	1'05	- 109'77	5'51
0'61	1'10	1'07	- 126'25	5'57
0'62	1'12	1'09	- 126'25	5'45
0'64	1'16	1'12	- 134'37	5'29
0'65	1'18	1'14	- 140'71	5'36
0'66	1'20	1'16	- 145'52	5'22
0'67	1'21	1'18	- 145'52	5'17
0'68	1'23	1'19	- 149'32	5'07
0'69	1'25	1'21	- 159'47	5'09
0'70	1'27	1'23	- 163'27	5'05
0'71	1'29	1'25	- 172'39	5'08
0'72	1'30	1'26	- 169'86	4'98
0'74	1'34	1'30	- 171'13	4'85

(continuación)

$V(\text{ml} \cdot \text{g}^{-1})$	$\theta(V_m \text{ PC})$	$\theta(\bar{V}_m \text{ BET})$	$\Delta \bar{H}$ (Cal/mol)	$\Delta \bar{S}$ (Cal/grado. mol)
0'75	1'36	1'32	- 173'10	4'36
0'76	1'38	1'33	- 184'06	4'86
0'77	1'40	1'35	- 186'59	4p82
0'78	1'41	1'37	- 185'07	4'74
0'80	1'45	1'40	- 178'73	4'54
0'81	1'47	1'42	- 181'52	4'52
0'83	1'50	1'46	- 174'93	4'36
0'85	1'54	1'49	- 177'47	4'29
0'86	1'56	1'51	- 176'20	4'23
0'88	1'60	1'54	- 168'59	4'04
0'90	1'63	1'58	- 164'54	3'92
0'91	1'65	1'60	- 164'54	3'88
0'92	1'67	1'61	- 164'54	3'83
0'93	1'69	1'63	- 163'27	3'79
0'95	1'72	1'67	- 166'06	3'75
0'96	1'74	1'68	- 166'06	3'72
0'98	1'78	1'72	- 168'59	3'68
1'00	1'81	1'75	- 171'13	3'64
1'05	1'90	1'84	- 172'39	3'53
1'10	2'00	1'93	- 177'47	3'46
1'15	2'09	2'02	- 187'86	3'46
1'20	2'18	2'11	- 193'18	3'43
1'25	2'27	2'19	- 196'99	3'37
1'30	2'36	2'28	- 199'77	3'33
1'35	2'45	2'37	- 196'99	3'23
1'40	2'54	2'46	- 199'77	3'18
1'45	2'63	2'54	- 196'90	3'09
1'50	2'72	2'63	- 193'18	2'99

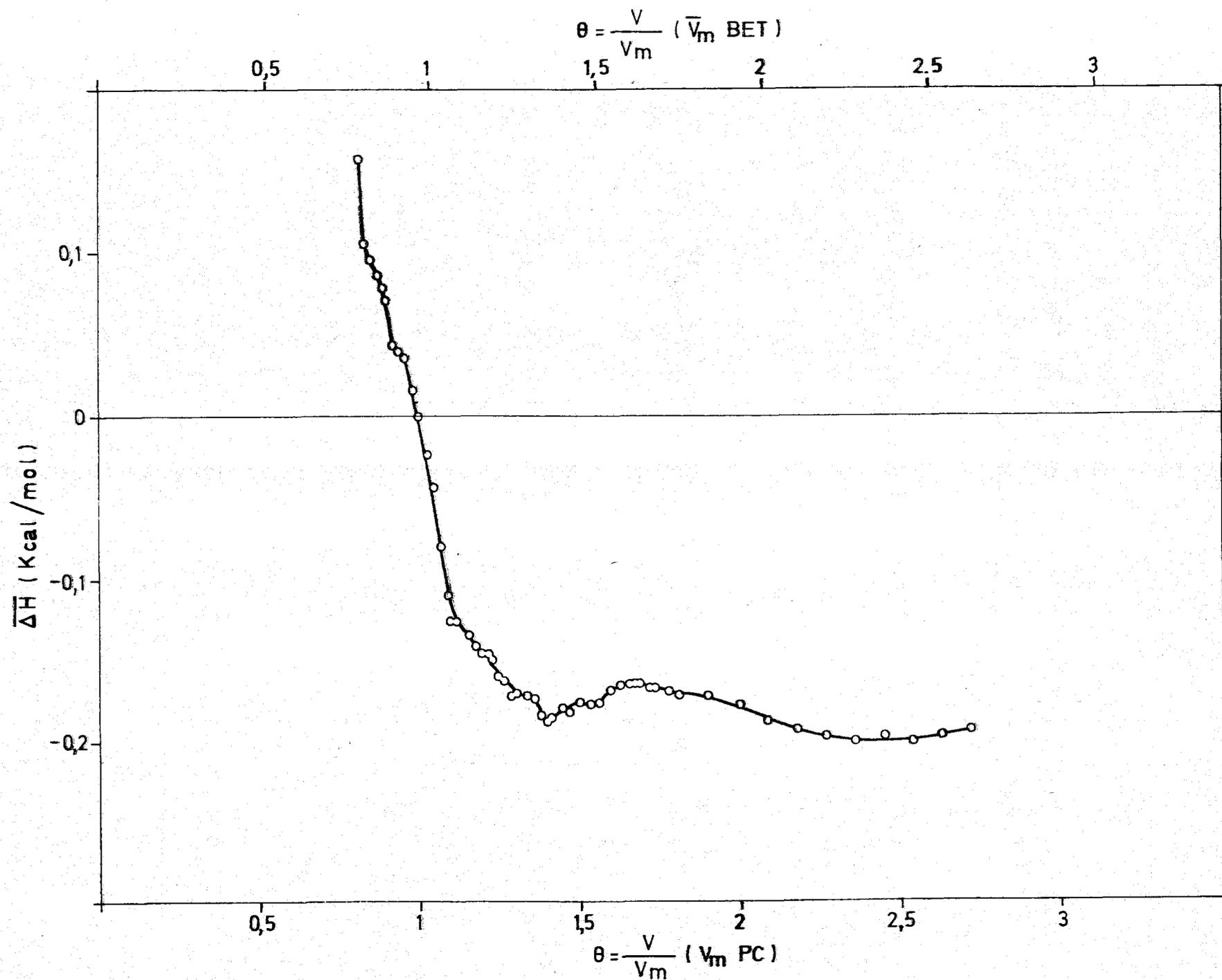


FIGURA-4.22 · CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO

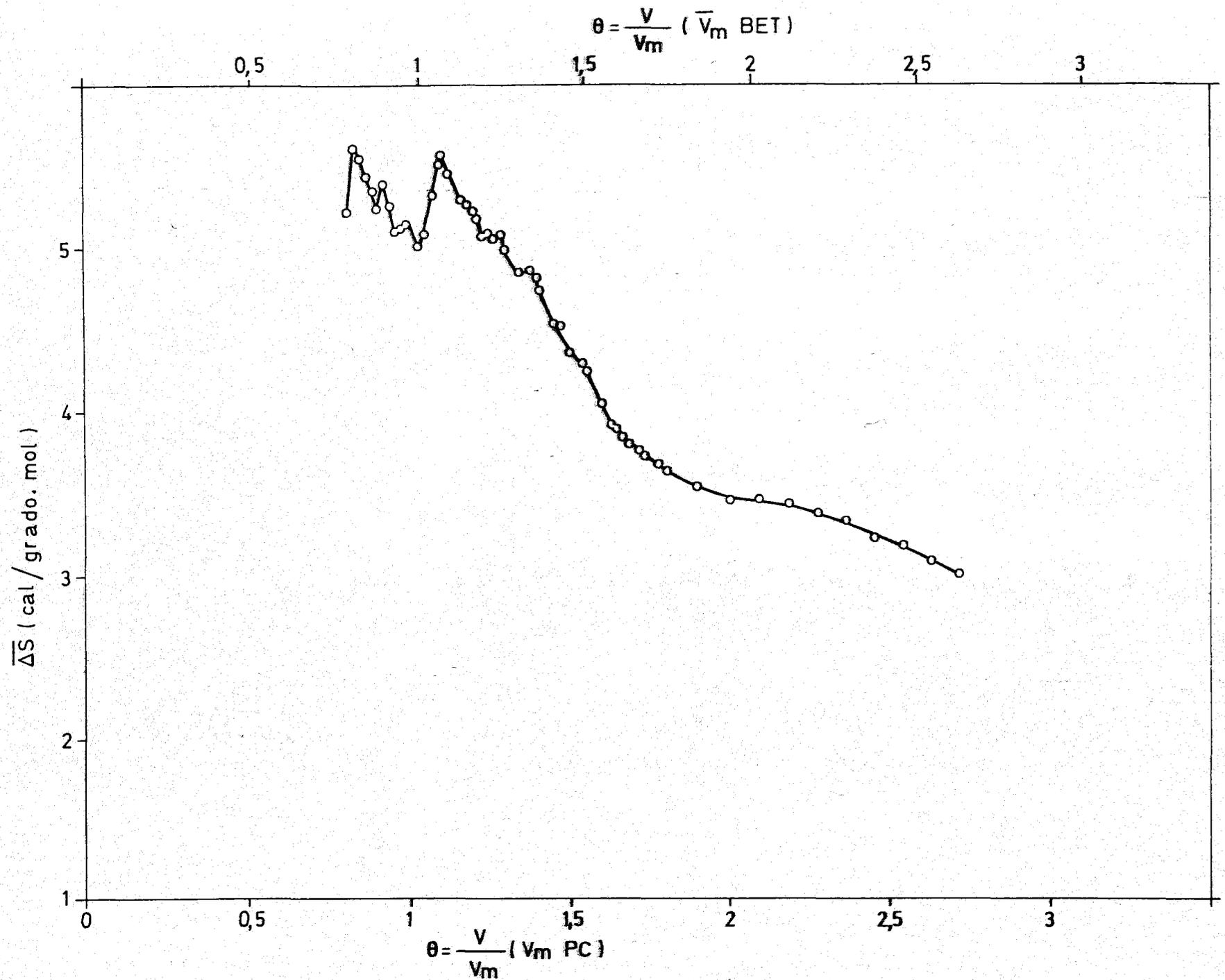


FIGURA-4.23- ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE Ar SOBRE OXIDO GRAFITICO

4.3. - SUPERFICIE INTERLAMINAR DEL ÓXIDO GRAFITICO

Durante el proceso de formación del óxido grafitico a partir del grafito se produce una alteración de la estructura de este último debido a que hay una separación de las láminas pasando de una distancia de 3.35 \AA hasta alrededor de 6 \AA , en el óxido grafitico. Esta distancia será mayor o menor dependiendo del grado de oxidación del grafito así como de la cantidad de agua que quede retenida entre las láminas. Esta es la causa de que el óxido grafitico desarrolle fundamentalmente toda su superficie en zonas internas de su estructura. Estos espacios interlaminares juegan, desde el punto de vista de la adsorción el papel de submicroporos (103), al igual que ocurre en ciertos minerales estratificados, del tipo de la montmorillonita. Estas zonas internas son inaccesibles a las moléculas de gases no polares adsorbidas a bajas temperaturas, ya que los espacios interlaminares deben abrirse para que las moléculas puedan penetrar fácilmente; este proceso de apertura de láminas se puede realizar bajo la acción de moléculas polares. En nuestro trabajo hemos empleado como sorbato etilenglicol, realizando la retención de este compuesto sobre óxido grafitico a temperatura ambiente.

En investigaciones anteriores (124) (125) se ha comprobado que el etilenglicol penetra entre las láminas de óxido grafitico formando el complejo, óxido grafitico-etilenglicol, tipo α , en el cual las moléculas del sorbato están "tumbadas" sobre las capas de óxido grafitico. Por lo tanto, admitiendo que el etilengli

col retenido por la muestra en estado de equilibrio, cuando se opera en una atmósfera de vapor de etilén-glicol, forma una capa monomolecular, hecho que ya ha sido comprobado por difracción de rayos X (78), se puede calcular la superficie interlaminar del óxido grafitico, mediante la siguiente ecuación:

$$S_i = 2 \frac{X}{P_m} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-23} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$$

en la que

X = miligramos de EG retenidos por gramo de muestra.

P_m = peso molecular del EG (62107 g. mol⁻¹).

N = número de Avogadro.

A_m = superficie cubierta por una molécula de E G. (22 Å²).

El factor 2 aparece en esta expresión debido a que cada molécula de E G. está en contacto con dos láminas contiguas de óxido grafitico y por lo tanto, cubre una superficie doble.

Tomando para X el valor de 400mg EG. por gramo de muestra, valor que resulta de la asíntota de la gráfica que aparece en la Figura 3.26, y sustituyendo los demás valores en la ecuación anterior, tenemos para la superficie interlaminar del óxido grafitico empleado en este trabajo un valor

$$S_i = 1708 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

4.4. - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

Durante la adsorción de gases, tales como el N_2 a $77^{\circ}K$, se produce una condensación capilar del gas en los poros que posea el adsorbente. Esta condensación capilar sigue la ley de Kelvin, (103) y cuando se alcanza la presión de saturación del gas a la temperatura a que se opera, podremos considerar que todos los poros están llenos de adsorbato en estado líquido. A partir de la rama de desorción de la isoterma podremos calcular la distribución del tamaño de los poros; preferentemente se utiliza esta rama de la isoterma debido a que entonces podemos hacer la hipótesis simplificadora de que el ángulo de contacto entre el adsorbato líquido y la pared del poro α , es nulo.

En el presente trabajo, para el cálculo de la distribución del tamaño de poros se ha seguido el método de C. Pierce (126) modificado por DallaValle y Orr (127). Este método se basa en dos hipótesis fundamentales, una de ellas es que la ley de Kelvin se puede aplicar a poros de algunas decenas de diámetros atómicos, y la segunda es que los poros son cilíndricos. Por lo tanto, la bondad de los valores obtenidos es sólo relativa.

Los resultados obtenidos al aplicar este método a la rama de desorción de las isotermas de N_2 a $77^{\circ}K$ sobre grafito y óxido grafitico se muestran en las Tablas 4.32 y 4.33. El significado de las distintas columnas es el siguiente:

$\frac{P}{P_0}$ = presión relativa de equilibrio.

V = volumen de gas desorbido (CNPT) por gramo de adsorbente, que corresponde a una determinada $\frac{P}{P_0}$

$$R_k = \text{radio de Kelvin} = \frac{4.14}{\log(P_0/P)}$$

$$t = \text{grosor de la capa adsorbida} = 4.13 \left(\frac{5}{2.303 \cdot \log(P_0/P)} \right)^{1/3}$$

$$r_p = \text{radio del poro}, r_p = r_k + t$$

\bar{r}_p y \bar{r}_k son los correspondientes valores medios de r_p y r_k para cada decremento.

Δt = disminución del grosor de la película adsorbida.

ΔV = elemento de volumen desorbido.

ΔV_f = cantidad desorbida de la película sobre las paredes durante un paso de desorción, $\Delta V_f = 0.064 \Delta t \cdot \sum (\Delta S_p)$

ΔV_k = volumen del "cilindro interior", $\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$; que se relaciona con ΔV_p mediante la ecuación

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2$$

ΔS_p = área de las paredes del poro, correspondiente al decremento de volumen ΔV_p ; $\Delta S_p = 3.142 \frac{\Delta V_p}{\bar{r}_p}$

Al representar gráficamente $\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p}$ en función del tamaño medio del radio del poro, \bar{r}_p , nos dará la distribución del tamaño de los poros. Para los casos del grafito y óxido grafitico y utilizando los valores dados en las Tablas 4.32 y 4.33 respectivamente, se puede observar la representación gráfica en las Figuras 4.24 y 4.25.

TABLA 4.32

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS EN EL GRAFITO

P/P ₀	V	r _k	t	r _p	\bar{r}_p	\bar{r}_k	Δt	ΔV	ΔV_f	ΔV_k	ΔV_p	ΔS_p	$\sum \Delta S_p$	$\left[\frac{\Delta V_p}{\Delta P} \right] 10^3$
0'95	5'86	182	16	198	150'6	136'3	3'3	1'30	0	1'30	1'59	0	0	16'7
0'90	4'56	90'5	12'7	103'2	86'2	74'3	1'7	0'32	0	0'32	0'47	0'24	0'24	13'8
0'85	4'24	58'2	11'0	69'2	60'8	50'4	1'2	0'86	0'02	0'84	1'22	0'63	0'87	73'0
0'80	3'38	42'7	9'8	52'5	47'3	37'9	0'8	0'30	0'04	0'26	0'41	0'27	1'14	39'4
0'75	3'08	33'1	9'0	42'1	38'6	29'9	0'5	0'24	0'04	0'20	0'33	0'27	1'41	47'8
0'70	2'84	26'7	8'5	35'2	32'6	24'4	0'6	0'22	0'05	0'17	0'30	0'29	1'70	57'6
0'65	2'62	22'1	7'9	30'0	28'1	20'4	0'4	0'20	0'04	0'16	0'30	0'33	2'03	78'9
0'60	2'42	18'7	7'5	26'2	25'6	17'3	0'4	0'18	0'05	0'13	0'28	0'34	2'37	87'5
0'55	2'24	15'9	7'1	23'0	21'8	14'8	0'3	0'34	0'05	0'29	0'63	0'90	3'27	262'5
0'50	1'90	13'7	6'8	20'6	19'5	12'8	0'3	0'46	0'06	0'40	0'93	1'49	4'76	422'7
0'45	1'44	11'9	6'5	18'4	17'5	11'5	0'3	0'10	0'09	0'01	0'02	0'04	4'80	11'1
0'40	1'34	10'4	6'2	16'6										

TABLA 4.33

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE POROS EN EL OXIDO GRAFITICO

P/P ₀	V	r _k	t	r _p	\bar{r}_p	\bar{r}_k	Δt	ΔV	ΔV_f	ΔV_k	ΔV_p	ΔS_p	$\Sigma (\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} \cdot 10^3$
0'95	3'53	182	16	198	150'6	136'3	3'3	0'66	0	0'66	0'81	0	0	8'5
0'90	2'87	90'5	12'7	103'2	86'2	74'3	1'7	0'43	0	0'43	0'58	0'21	0'21	17
0'85	2'44	58'2	11'0	69'2	60'8	50'4	1'2	0'22	0'02	0'20	0'29	0'15	0'36	17'3
0'80	2'21	42'7	9'8	52'5	47'3	37'9	0'8	0'17	0'02	0'15	0'23	0'15	0'51	22'1
0'75	2'04	33'1	9'0	42'1	38'6	29'9	0'5	0'15	0'02	0'13	0'22	0'18	0'69	31'8
0'70	1'89	26'7	8'5	35'2	32'6	24'4	0'6	0'13	0'03	0'10	0'18	0'17	0'86	34'6
0'65	1'76	22'1	7'9	30'0	28'1	20'4	0'4	0'12	0'02	0'10	0'19	0'21	1'07	50
0'60	1'64	18'7	7'5	26'2	25'6	17'3	0'4	0'11	0'03	0'08	0'17	0'21	1'28	53'1
0'55	1'53	15'9	7'1	23'0	21'8	14'8	0'3	0'21	0'02	0'19	0'41	0'59	1'87	170'8
0'50	1'32	13'7	6'8	20'6	19'5	12'8	0'3	0'27	0'03	0'24	0'56	0'90	2'77	254'5
0'45	1'05	11'9	6'5	18'4	17'5	11'5	0'3	0'07	0'05	0'02	0'05	0'09	2'86	27'7
0'40	0'98	10'4	6'2	16'6										

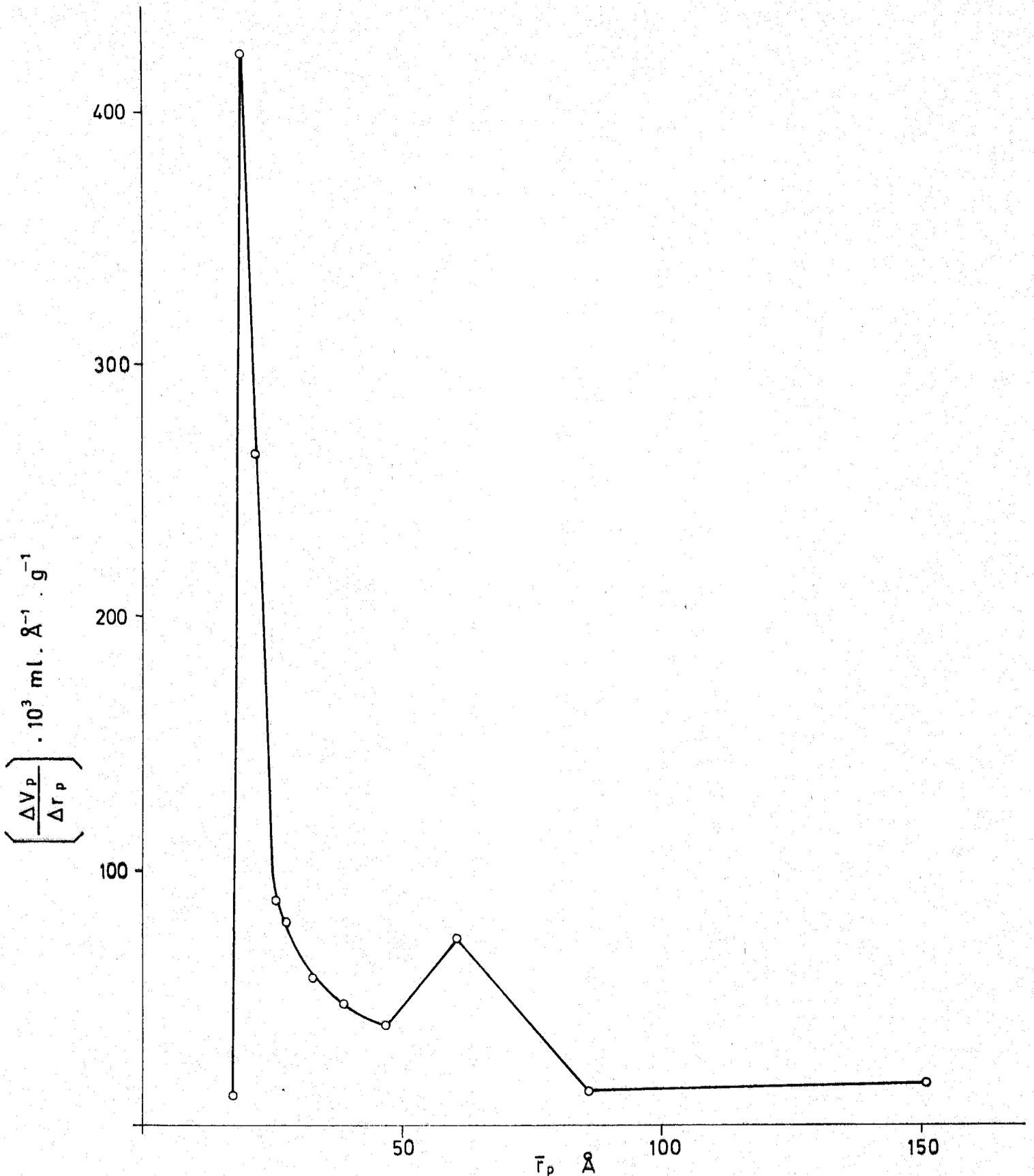


FIGURA -4.24 - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS EN EL GRAFITO.



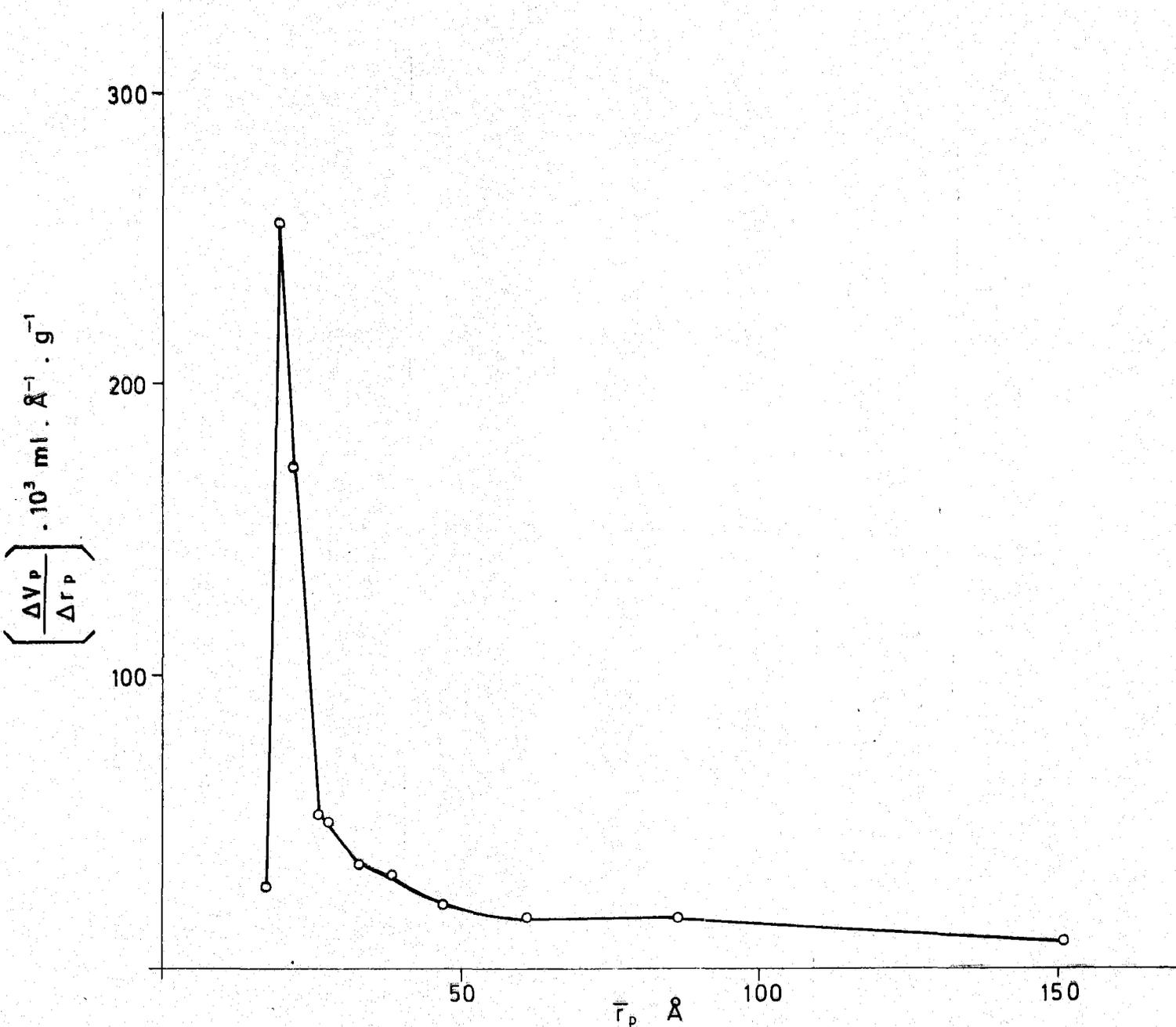


FIGURA -4.25 - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS EN EL OXIDO GRAFITICO.

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

}

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

En los capítulos precedentes se ha procedido a la descripción de los materiales y métodos empleados en este trabajo, así como de los resultados obtenidos. A partir de éstos, se procederá a la discusión de los mismos, con objeto de relacionar los entre sí y compararlos con los existentes en la bibliografía sobre trabajos similares.

Hay que destacar, en primer lugar, que los aparatos de adsorción utilizados son de bastante precisión, como se puede observar de la poca dispersión de los resultados experimentales siendo el aparato I, de mayor precisión que el II. También hay que indicar que en la isoterma de adsorción de CO_2 sobre grafito a 273 $^{\circ}\text{K}$, al ser los volúmenes adsorbidos tan pequeños, incluso a altas presiones (700 Torr), la precisión del aparato es relativamente pequeña, debido a que son grandes los volúmenes muertos, por lo que probablemente debido a esto, los resultados obtenidos a partir de esta isoterma no concuerdan con los que cabría esperar tal y como se verá más adelante.

Con respecto a los adsorbentes utilizados tenemos que decir que el grafito empleado por nosotros es de gran pureza y posee una cristalinidad menos perfecta que la correspondiente a un grafito mineral, como se puede comprobar de la observación de los debyegramas correspondientes, dados en el capítulo 2.

Por otra parte, el óxido grafitico posee una pureza menor, y del estudio de difracción de rayos X podemos ver que da un valor del espaciado ($6'21\text{\AA}$) que concuerda con los encontrados en la bibliografía (9) (28). Del análisis químico del óxido grafitico obtenido se ha determinado su fórmula empírica, que es la siguiente :



con una relación C/O igual a 2'95, por lo que podemos decir que la oxidación del grafito a óxido grafitico no ha sido completa.

De la observación de las microfotografías de "scanning", tal y como puede verse en la Figura 3.28, puede observarse que la superficie del grafito no ha tenido mucha variación al pasar a óxido grafitico; sin embargo, se puede apreciar, al observar las microfotografías de menor aumento, que las irregularidades en los bordes de las partículas de grafito desaparecen en parte, al pasar a óxido grafitico, haciéndolo por tanto más homogéneo, como se verá mas adelante en el estudio de las funciones termodinámicas.

5.1. - ISOTERMAS DE ADSORCION

En el presente trabajo, como se hizo constar anteriormente, se han estudiado las isotermas de adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K y las de CO_2 a 195 y 273°K, sobre un grafito artificial fabricado mediante el proceso Acheson, y sobre el compuesto no estequiométrico, óxido grafitico, obtenido a partir de

él. En el caso de este último se ha realizado la adsorción de CO_2 solo a la temperatura de 195°K y se ha estudiado, además, la adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ a 273°K y la retención de E. G. a temperatura ambiente.

5. 1. 1. - Isotermas de adsorción sobre grafito

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77 y 90°K sobre el grafito original se encuentran representadas en las Figuras - 3.1 y 3.3, respectivamente, mientras que las de Ar a las mismas temperaturas corresponden a las Figuras 3.6 y 3.8.

Las isotermas de N_2 y Ar a 77°K son típicamente pertenecientes al tipo II de la clasificación BET que corresponde a procesos de adsorción física en sistemas cuya temperatura esta - por debajo de la temperatura crítica del gas (58). Bajo esta condición, también se da el tipo III de isotermas de la clasificación - BET, pero la diferencia entre ambas se encuentra en el distinto valor del parámetro c de la ecuación de BET y éste, a su vez, - nos da una medida de la energía de interacción adsorbato-adsorbente (64). Cuanto menor sea el valor de c , tanto menor será la energía de interacción adsorbato-adsorbente y, como resultado existirá una transición de la isoterma desde el tipo II al III, hasta que al llegar a valores de c menores de 2, la isoterma será claramente del tipo III. En las isotermas de N_2 y Ar sobre grafito a 77°K los valores de c encontrados son de 154 y 278, respectivamente, por lo que podemos considerar aquéllas como pertene

cientes al Tipo II. En este tipo de isothermas la localización del Punto B se realiza fácilmente y su valor está en bastante concordancia con el calculado mediante el método BET (61), como puede comprobarse en las Tablas 4.5 y 4.10.

A una presión relativa aproximadamente igual a $4 \cdot 10^{-1}$ existe una especie de "escalón" en las isothermas, como puede comprobarse del examen de las Figuras 3.1 y 3.6, viéndose también - que este hecho parece algo más acusado en el caso del Ar. La presencia de este "escalón" parece ser indicativo de la formación de la segunda monocapa de adsorbato sobre la superficie del grafito; esto es característico de superficies con cierto grado de homogeneidad, como ya ha sido comprobado en otros trabajos (79) (128).

También es característico de estas isothermas el que presenten una gran adsorción a presiones próximas a la saturación del gas, haciéndose asintótico el valor del volumen adsorbido a presiones relativas próximas a la unidad. En esta zona el adsorbato se encuentra en estado líquido, llenando los poros que constituyen la superficie adsorbente, y por lo tanto, el proceso de desorción se realiza de forma distinta del de adsorción, apareciendo el fenómeno de histéresis como puede apreciarse en las representaciones gráficas de estas isothermas, en las Figuras 3.1 y 3.6. - Esto es indicativo de la presencia de meso y macroporos en el adsorbente, entendiendo por mesoporos aquellos cuyo radio está comprendido entre 15 \AA y 2000 \AA y por macroporos los superiores al límite anterior.

Las isothermas de N_2 y Ar a $90^\circ K$ aparecen en las Figuras 3.3 y 3.8, respectivamente. Estas isothermas poseen unos valores de c , calculados mediante la ecuación de BET, iguales a 51 y 71, respectivamente, que son más bajos que los correspondientes a $77^\circ K$, por lo que las isothermas correspondientes son prácticamente de transición entre el tipo II y el tipo III, llevando este hecho consigo el que la localización del punto B en la isoterma sea mucho más difícil, con el consiguiente error. Así, el valor de V_m según el método del punto B para el N_2 es un 18% menor que el calculado mediante su localización analítica, por aplicación del método BET; para el Ar es un 15% más bajo que el obtenido mediante este método, como puede comprobarse en las Tablas 4.5 y 4.10

En la isoterma de Ar a $90^\circ K$ sobre grafito, Figura 3.8 puede observarse también la formación de la segunda monocapa a una presión relativa de alrededor de $4 \cdot 10^{-1}$; este hecho no se observa en la de N_2 a $90^\circ K$ (Figura 3.3) porque no se ha alcanzado la presión relativa antes indicada, debido a que la presión de saturación de este gas a la temperatura de $90^\circ K$ es bastante más elevada.

Cuando las isothermas de adsorción, tanto de N_2 como de Ar, a las temperaturas de 77 y $90^\circ K$ se representan en una misma figura, se observa claramente que las de un mismo adsorbato presenta un punto de cruce, que es bastante próximo al valor del volumen adsorbido correspondiente a la formación de la primera mo

nocapa. Este hecho se puede observar en las Figuras 3.5 y 3.10 para N_2 y Ar, respectivamente, este fenómeno había sido observado ya en trabajos anteriores de este Departamento (34) (35) (68) encontrándose en la bibliografía casos análogos (129) (130) y se intentará justificar más adelante.

El dióxido de carbono es un adsorbato muy empleado para estudiar la microporosidad de los adsorbentes, debido al pequeño tamaño de la molécula, 1710 \AA^2 aproximadamente, y a que puede ser utilizado a temperaturas más altas, ya que su temperatura de sublimación es de 195°K . Esto es interesante porque hay sólidos que tienen una parte de su superficie inaccesible a las moléculas gaseosas a bajas temperaturas, como lo es el N_2 a 77°K . Como ha señalado Maggs (131), las cantidades de gas adsorbido físicamente en un tiempo finito, pueden incrementarse con la temperatura. Dado que el CO_2 puede usarse a 195°K , podrá alcanzar estas zonas más fácilmente que el N_2 a 77°K . También hay que unir a esto el hecho de que la molécula de CO_2 , aunque no posee polaridad permanente, tiene una alta polarizabilidad y un momento cuadrupolar ($O^- = \overset{+}{C} = \overset{-}{O}$) (132). Sin embargo, hay ciertas sustancias en las que la adsorción de CO_2 está restringida. Trabajos de Marsh y Wynne-Jones (133) y Marsh y Siemieniowska (120) muestra que la adsorción de CO_2 sobre ciertos carbones a 195°K no da resultados válidos de la superficie. En estos casos se evita la adsorción restringida empleando una temperatura más alta para la realización de la isoterma de CO_2 , normalmente a 273 y 298°K .

Por lo tanto, se han obtenido las isothermas de adsorción de CO_2 sobre grafito a 195°K y 273°K. La de 195°K, en función de las presiones relativas de equilibrio, puede verse en la Figura 3.11, mientras que las correspondientes a las dos temperaturas mencionadas para presiones absolutas, están en la Figura 3.12

La isoterma de adsorción de CO_2 a 195°K sobre grafito, está más próxima al tipo III de la clasificación BET, que al tipo II, teniendo un valor de c igual a 18; este hecho se ha comprobado anteriormente para la adsorción de CO_2 sobre superficies grafiticas (79) (134), ya que el proceso de adsorción es distinto que en el caso del N_2 y del Ar, debido a la polarizabilidad (doble que la del N_2) y al momento cuadrupolar que posee la molécula de CO_2 . Por esto, las moléculas ya adsorbidas sobre la superficie atraen más fuertemente a las demás moléculas de adsorbato que al sólido adsorbente y las moléculas tienden a agruparse en racimos de varias capas moleculares dejando grandes espacios de superficie libres (61).

Como ya ha sido observado en otros trabajos de adsorción de CO_2 a 195°K sobre grafitos de distintas procedencias (79) (134), estas isothermas presentan una ligera convexidad hacia el eje de abscisas, a bajas presiones. Esto se puede comprobar al examinar la Figura 3.11. En la Figura 3.12 están representadas conjuntamente las dos isothermas de CO_2 , a 195°K y 273°K, sobre grafito, en función de las presiones absolutas de equilibrio. La isoterma a 273°K presenta una forma diferente, correspondiente a una zona de adsorción diluida, en la cual se cumple la ley de Henry, existiendo un ligero cambio de pendiente en dicha isoterma a -

400 Torr, aproximadamente.

5.1.2. - Isotermas de adsorción sobre óxido grafitico

En este apartado estudiaremos la adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K; CO_2 a 195°K y $n-C_4H_{10}$ a 273°K sobre el mismo adsorbente. También estudiaremos el proceso de retención de E. G. sobre óxido grafitico a la temperatura ambiente.

5.1.2.1. - Adsorción de gases.

Las isotermas de adsorción de N_2 y Ar a 77°K sobre óxido grafitico, se muestran en las Figuras 3.13 y 3.18, respectivamente, en las que puede apreciarse que no presentan el "escalón" correspondiente a la formación de la segunda monocapa. Los valores de \underline{c} encontrados son 75 y 141 para N_2 y Ar, respectivamente.

La isoterma de N_2 podemos considerarla de tipo II, en transición al tipo III de la clasificación BET y la de Ar, como perteneciente al tipo II de dicha clasificación. En esta última, el valor de V_m , tanto analítico (BET) como gráfico (punto B), son coincidentes, como puede observarse en la Tabla 4.24. En el caso de la isoterma de N_2 , como no aparece la segunda monocapa, la determinación de V_m , por ambos métodos se realiza también sin dificultad, como se comprueba al observar los valores de la Tabla 4.19. Estas isotermas, al igual que las obtenidas sobre el grafito original, presentan una gran adsorción, en una zona próxima a la de saturación, siendo la cantidad final menor que en el caso de la misma iso-

termas realizadas sobre grafito; ésto es indicativo de la existencia de una mesoporosidad menor en el caso del óxido grafitico que en el caso del grafito.

La rama de desorción presenta, en estas isothermas, una convexidad menos pronunciada en las proximidades de su unión con la rama de adsorción, que la observada en las isothermas realizadas sobre el grafito de partida. El significado de esta diferencia se hará constar en el apartado dedicado a porosidad.

Las isothermas de N_2 y Ar a $90^\circ K$ se representan en las Figuras 3.15 y 3.20. La isoterma de N_2 a $90^\circ K$, como puede observarse, es claramente perteneciente al Tipo II de la clasificación BET, siendo el valor de c encontrado igual a 95. La localización del Punto B no difiere mucho (alrededor de un 8% menor) respecto al valor obtenido cuando se aplica el criterio analítico (BET), como se puede comprobar en la Tabla 4.19.

La isoterma de Ar a $90^\circ K$ es tipo II y no presenta el "escalón" correspondiente a la formación de la segunda monocapa; el valor de c es 80 y el valor de V_m se localiza bien, tanto gráficamente como analíticamente, como puede comprobarse en la Tabla 4.24.

Al igual que ocurría en el caso del grafito original, las isothermas de N_2 y Ar, cuando se representan conjuntamente a las dos temperaturas empleadas, se cruzan en un punto, al cual se le intentará dar una explicación más adelante. El cruce de las isoter-

mas puede observarse en la Figura 3.17 para las de N_2 y en la Figura 3.22 para las de Ar.

Con objeto de estudiar la microporosidad del óxido grafitico se intentó realizar la correspondiente isoterma de adsorción de CO_2 a $195^\circ K$, al igual que se hizo con el grafito.

En la realización de un punto experimental de dicha isoterma, se vió que aun después de pasados 24 días no se habia logrado estabilizar, como puede comprobarse del exámen de la Figura 3.23. Este hecho nos indica que la adsorción de CO_2 sobre la superficie del óxido grafitico no es un fenómeno meramente de adsorción física, y en vista de la gran cantidad de CO_2 que puede adsorberse, puede producirse una introducción de las moléculas de adsorbato entre las láminas de óxido grafitico, dándose en este caso una adsorción multimolecular, y llevando consigo por lo tanto a un hinchamiento del óxido grafitico como ocurre en el caso de la adsorción de agua (65) y de amoníaco (66) por este sólido. Esto es debido a que, como se ha comentado anteriormente, aunque la molécula de CO_2 no posea polaridad permanente, tiene una alta polarizabilidad y un momento cuadrupolar $O^- = \overset{+}{C} \overset{+}{=} O^-$. En la Figura 3.24 se ha representado el volumen adsorbido de CO_2 (CNPT) por gramo de adsorbente, en función del tiempo transcurrido en escala logarítmica, pudiendo observarse en dicha representación un cambio de pendiente a partir de las 70 horas aproximadamente de iniciarse la adsorción, lo que puede interpretarse como un cambio en el proceso de adsorción. Debido a que no se puede -

realizar la isoterma de adsorción de CO_2 sobre óxido grafito a -195°K , se obtuvo la isoterma de adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sobre este material a la temperatura de 273°K . Esta molécula es mayor que la de CO_2 , por lo que, a baja temperatura, puede existir un efecto de "tamiz molecular"; sin embargo al realizar la adsorción a una temperatura alta, 273°K , este efecto se compensa mediante otro de "entrada activada". La representación gráfica de esta isoterma se muestra en la Figura 3.25, de donde se deduce que pertenece al tipo III, de la clasificación BET, siendo el valor de c calculado igual a 3.

Las isotermas obtenidas tanto sobre grafito como sobre óxido grafito, han sido representadas en escala doble logarítmica. Vamos a comparar ahora las isotermas obtenidas con un determinado adsorbato y a una misma temperatura, sobre los dos adsorbentes.

En primer lugar, las isotermas obtenidas con N_2 a -77°K , se encuentran representadas en las Figuras 3.2 y 3.14 para grafito y óxido grafito, respectivamente. Del estudio de estas curvas se ve que la correspondiente al grafito presenta claramente el "escalón" correspondiente a la formación de la segunda monocapa, cosa que no ocurre en el caso del óxido grafito y, por otra parte, esta última tiene un ciclo de histéresis algo menos ancho que la de grafito, observándose también que la caída de la rama de desorción para cruzarse con la de adsorción es menos pronunciada y más suave en el caso del óxido grafito que en el grafito. La can

tividad de N_2 adsorbido sobre grafito, a saturación, es mayor que en el caso del óxido graffítico.

Las isotermas de adsorción de N_2 a 90°K se muestran en las Figuras 3.4 y 3.16 para el grafito y su óxido respectivamente, en representación doble logarítmica. La única diferencia entre ellas es que la realizada sobre grafito presenta valores mayores de adsorción, para un mismo valor de presión relativa, no pudiendo observarse la formación del "escalón" ya que éste debería aparecer a una presión relativa de $4 \cdot 10^{-1}$ y esta no ha podido alcanzarse debido a la alta presión de saturación del N_2 a esta temperatura.

En el caso de las isotermas de adsorción de Ar a 77°K, estas se representan en las Figuras 3.7 y 3.19 para grafito y óxido graffítico, respectivamente. Aquí se puede ver claramente la formación del "escalón" en la isoterma realizada sobre grafito y que no aparece en la obtenida para su óxido. La cantidad adsorbida a saturación es mayor en el caso del grafito que en el del óxido graffítico. El ciclo de histéresis es menos ancho y su caída hacia la rama de adsorción mas suave en el caso del óxido graffítico que en el del grafito.

Las isotermas de Ar a 90°K sobre grafito y su óxido se representan en papel doble logarítmico en las Figuras 3.9 y 3.21 respectivamente. La correspondiente al grafito da mayores valores de volumen adsorbido a una determinada presión relativa que la correspondiente isoterma sobre óxido graffítico. También puede obser

vase, aunque no muy claramente, la formación del "escalón" en la isoterma del grafito, no apareciendo en la obtenida sobre su óxido.

5.1.2.2. - Retención de E. G.

Como ya ha sido señalado anteriormente, el estudio de la retención de E. G. por el óxido grafitico ha sido llevado a cabo a una presión de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr. La representación gráfica de los valores obtenidos puede observarse en la Figura 3.26.

Del estudio de la Figura 3.26 se deduce que la cantidad de E. G. retenida por gramo de muestra, se estabiliza aproximadamente al cabo de las 8 horas de comenzada la experiencia, haciéndose la isoterma de retención asintótica al eje de abscisas una vez alcanzado este punto, por lo que el proceso de desorción se realiza de una forma rápida, estando además muy bien definido. La cantidad de E. G. retenido correspondiente a la asíntota, a partir de la cual se ha calculado la superficie interlaminar del óxido grafitico, es de 400 mg. g^{-1}

Con este dato resulta un valor de la superficie interlaminar de $1708 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

5.2. - SUPERFICIE ESPECIFICA

A partir de los resultados experimentales de adsorción de gases en el grafito original y en el óxido grafitico así como de la retención de E. G. en este último, se procedió a la determinación de la superficie específica de estos materiales, tal y como se indicó en el capítulo anterior. Pasaremos ahora a una discusión de los resultados obtenidos.

5.2.1.- Superficie específica externa del grafito y del óxido grafito

En la Tabla 5.1 se recoge, a modo de resumen, la superficie específica del grafito utilizado en este trabajo, obtenida con los distintos adsorbatos empleados y usando los métodos anteriormente descritos en el apartado 4.1.

TABLA 5.1

RESUMEN DE LOS VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DEL GRAFITO ($m^2 \cdot g^{-1}$)

Adsorbato	Punto B	BET	LG	Punto de cruce	Langmuir
N ₂ 77°K	3'05	3'18	3'26	3'21	-
N ₂ 90°K	3'11	3'79	3'88		-
Ar 77°K	2'85	2'78	2'85	3'20	-
Ar 90°K	2'67	3'13	3'10		-
CO ₂ -195°K	-	2'97	3'29	-	4'93

En la Tabla 5.2 se incluyen los resultados de la superficie específica externa del óxido grafito, calculados mediante adsorción de gases, según los distintos métodos empleados.

TABLA 5.2

RESUMEN DE LOS VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA
DEL OXIDO GRAFITICO ($m^2 \cdot g^{-1}$)

Adsorbato	Punto B	BET	LG	Punto de cruce
N ₂ -77°K	2161	2165	2170	2188
N ₂ -90°K	2147	2170	2170	
Ar-77°K	2104	2104	2111	2108
Ar-90°K	2124	2128	2136	
n-C ₄ H ₁₀ -273°K	-	5171	5141	-

Del exámen de las Tablas 5.1 y 5.2 puede observarse que hay bastante concordancia entre las superficies calculadas por los métodos del punto B, BET y por el propuesto por López González. Sin embargo, en algunos casos, como ya se ha comentado en el apartado anterior, la concordancia entre el método del punto B y el BET no es suficientemente satisfactoria, debido fundamentalmente al tipo de isoterma y al valor del parámetro c correspondiente.

Con objeto de encontrar una relación entre la forma de las isotermas de adsorción, los valores de c de la ecuación de BET y los valores de la superficie específica obtenidos a partir de los distintos valores de V_m calculados en cada caso, en la Tabla 5.3 -

TABLA 5.3

RESULTADOS DEDUCIDOS DE LA APLICACION DE LA ECUACION BET Y PUNTO DE CRUCE

Muestra	Adsorbato	Temperatura de adsorción (°K)	C	Δ C	BET		Punto de cruce		
					V_m (ml.g ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)	V_m (m ² .g ⁻¹)	S (m ² .g ⁻¹)	
Grafito mineralógico	N ₂	77	48	40	0'17	0'74	0'17	0'77	
	N ₂	90	8		0'18	0'83			
	Ar	77	27	-17	0'19	0'70	0'20	0'75	
	Ar	90	44		0'18	0'70			
	n-C ₄ H ₁₀	195	179	135	0'07	0'50	0'07	0'53	
	n-C ₄ H ₁₀	273	44		0'08	0'68			
Grafito Acheson	N ₂	77	154	103	0'73	3'18	0'72	3'21	
	N ₂	90	51		0'83	3'79			
	Ar	77	278	207	0'75	2'78	0'85	3'21	
	Ar	90	71		0'81	3'13			
	<u>Oxido grafftico</u> de grafito de - origen mineral	n-C ₄ H ₁₀	191	415	377	2'41	18'80	2'80	22'70
		n-C ₄ H ₁₀	273	38		2'60	22'50		
<u>Oxido grafftico</u> de grafito Acheson	N ₂	77	75	-17	0'61	2'65	0'65	2'88	
	N ₂	90	92		0'59	2'70			
	Ar	77	141	61	0'55	2'04	0'55	2'08	
	Ar	90	80		0'59	2'28			

TABLA 5.4

RESULTADOS DEDUCIDOS DE LA APLICACION DE LA ECUACION DE LG Y PUNTO DE CRUCE

Muestra	Adsorbato	Temperatura de adsorción (°K)	C	C	LG		Punto de cruce	
					Vm(ml . g ⁻¹)	S(m ² . g ⁻¹)	Vm(ml . g ⁻¹)	S(m ² . g ⁻¹)
Grafito mineralógico	n-C ₄ H ₁₀	195	70	25	0'07	0'54	0'07	0'53
	n-C ₄ H ₁₀	273	45		0'08	0'69		
Grafito Acheson	N ₂	77	124	78	0'75	3'26	0'72	3'21
		90	46		0'85	3'88		
	Ar	77	172	85	0'77	2'85	0'85	3'20
		90	87		0'80	3'10		
<u>Oxido grafftico</u> de grafito de - origen mineral	n-C ₄ H ₁₀	191	127	89	2'55	19'70	2'80	22'70
	n-C ₄ H ₁₀	273	38		2'78	24'10		
<u>Oxido grafftico</u> de grafito Acheson	N ₂	77	84	-5	0'62	2'70	0'65	2'88
		90	89		0'59	2'70		
	Ar	77	98	30	0'57	2'11	0'55	2'08
		90	68		0'61	2'36		

se incluyen los datos correspondientes a este trabajo, así como - aquellos otros obtenidos anteriormente en los que se utiliza el punto de cruce de las isotermas.

En la Tabla 5.4. se expresan los mismos datos de la Tabla 5.3, pero referidos a los valores obtenidos cuando se utiliza la ecuación de L. G.

Como puede deducirse de la observación detallada de los datos de las Tablas 5.3 y 5.4, los valores de V_m obtenidos me diante la ecuación de B. E. T. (ó LG) y los correspondientes obten idos por el punto de cruce de las isotermas son bastante próximos, lo que lleva consigo que la superficie específica calculada por los dos métodos sea también bastante coincidente.

Lógicamente, cuando se comparan las superficies espe cíficas se encuentran mayores diferencias, como consecuencia de que en el cálculo de dichas superficies se introduce el factor del área cubierta por la molécula de adsorbato, que es diferente según la temperatura de la isoterma.

Si se comparan los valores de V_m de la Tabla 5.3 se observa una regularidad en la diferencia de dicho valor, según el resultado obtenido mediante la ecuación de BET y el punto de cruce regularidad que está relacionada con el valor del parámetro c de la ecuación de BET, es decir, con la forma de la parte inicial de la isoterma de adsorción. Cuando la diferencia entre los valores de c

de las dos isothermas es negativa (el valor de \underline{c} a 90°K es mayor que a 77°K) entonces el valor de $\underline{V_m}$ obtenido mediante el punto de cruce es algo superior al obtenido según BET en la isoterma a la temperatura más baja. Sin embargo, cuando dicha diferencia entre los valores de \underline{c} es grande (en la Tabla 5.3, $\Delta c > 135$) el valor de $\underline{V_m}$ obtenido mediante el punto de cruce es parecido pero algo mayor, al obtenido por BET en la isoterma correspondiente a la temperatura más elevada.

Finalmente, cuando los valores de Δc son relativamente pequeños ($40 < \Delta c < 135$) entonces los valores de $\underline{V_m}$ determinados a partir del punto de cruce y a partir de la ecuación de BET - aplicada a la isoterma de menor temperatura, son prácticamente coincidentes.

Por otra parte, es sistemático que los casos extremos citados anteriormente presentan una desviación coincidente, puesto que la razón entre el valor de $\underline{V_m}$ obtenido a partir del punto de cruce y su correspondiente obtenido a partir de BET está comprendida entre 1,05 y 1,07.

Cuando se estudian los datos correspondientes de la Tabla 5.4 se deduce un comportamiento paralelo al comparar los resultados obtenidos con la ecuación de L_6 con los correspondientes al punto de cruce aunque, en general, ahora las diferencias entre los valores de \underline{c} son, lógicamente menores, y hay una mayor concordancia entre los valores de la superficie específica. Los datos de la Tabla 5.4, muestran un comportamiento de los casos ex-

tremos idéntico al correspondiente a la Tabla 5.3, pero para valores de ΔC intermedios, el valor de V_m obtenido mediante el punto de cruce es siempre mayor que el correspondiente a la ecuación de LG, aunque la diferencia sea pequeña. Esto viene a confirmar lo que se ha hecho constar en trabajos anteriores sobre la validez de la ecuación modificada de LG en relación con la ecuación de B. E. T

Todo lo anteriormente expuesto puede justificarse mediante un razonamiento sencillo en el que se tenga en cuenta la influencia del valor del parámetro c en la forma de la isoterma de adsorción.

Como puede observarse en la Figura 5.1, en la que se representan las diferentes curvas calculadas a partir de la ecuación de BET para distintos valores de c , a medida que aumenta el valor de c la curva presenta un codo más pronunciado en la zona de las presiones relativas bajas. Esto quiere decir que a medida que el valor de c disminuye, el correspondiente valor de V_m , que según la teoría BET nos daría el punto de inflexión en esta parte de la isoterma, se desplazaría hacia presiones relativas más altas

Consideremos ahora el caso de dos isotermas de adsorción, a dos temperaturas próximas, sobre el mismo adsorbente. En principio caben tres posibilidades distintas. En el primer caso, el valor de c de la isoterma a mayor temperatura sería superior al correspondiente a la isoterma de menor temperatura; esta situación está representada de una forma aproximada en la Figura 5.2. a. Como puede observarse, el valor de V_m correspondiente al punto de cruce será similar al valor de V_m deducido por la ecuación de BET

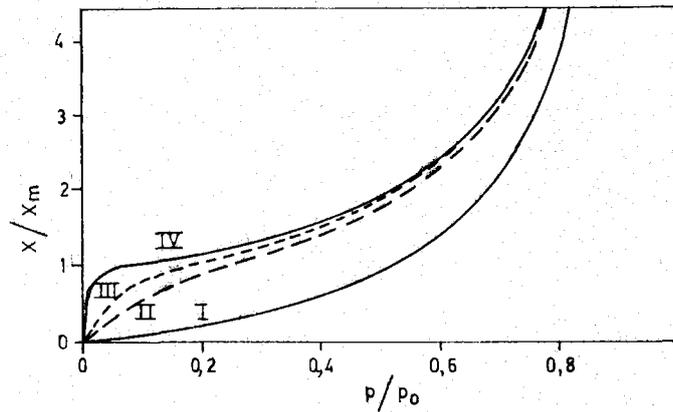


FIGURA- - VARIACION DE LA FORMA DE LA ISOTERMA SEGUN EL VALOR DE c .
 I, $c = 1$; II, $c = 11$; III, $c = 100$; IV, $c = 10.000$.

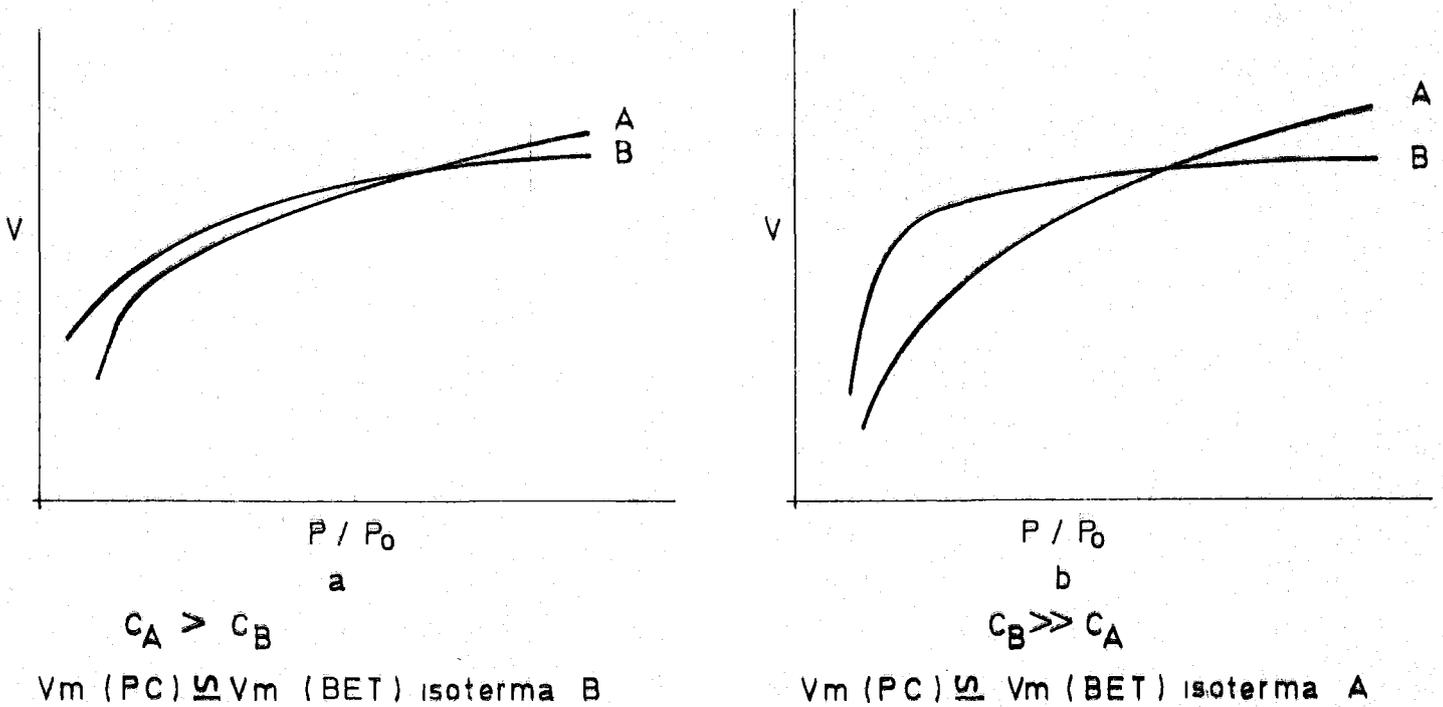


FIGURA- - V_m DEL PUNTO DE CRUCE EN FUNCION DE LAS FORMAS DE LAS ISOTERMAS.

para la isoterma de baja temperatura, puesto que el punto de cruce se produce en la parte recta del tramo de dicha isoterma, una vez completada la formación de la primera monocapa. Esta situación constituye, aparentemente, una anomalía desde el punto de vista termodinámico pero queda reflejada por los datos experimentales citados en la Tabla 5,3. En el segundo caso (Figura 5.2.b), el valor de c de la isoterma a menor temperatura es muy superior al correspondiente a la isoterma de mayor temperatura. Ahora, el punto de cruce corresponderá a un valor de V_m similar al correspondiente al valor deducido por BET para la isoterma de mayor temperatura, puesto que en este caso, el menor valor de c de la isoterma de mayor temperatura debía desplazar hacia la derecha el valor de V_m .

En este caso, como puede observarse en la Figura 5.2b y por la forma de los codos de las isotermas, es previsible que se crucen además en otro punto, aparte del que nos da la capacidad de monocapa, situado en la zona de bajas presiones relativa. Este hecho que señalamos, lo hemos podido comprobar en un trabajo (68) - en el que se produce el cruce de las isotermas (incluido en la Tabla 5.3) y que se refiere a la adsorción de $n-C_4H_{10}$ a 191° y $273^\circ K$ sobre un óxido grafitico procedente de un grafito de origen mineral; Δc vale 377, y el valor de V_m del punto de cruce es parecido al $V_m(BET)$ de la isoterma realizada a alta temperatura, como ya se ha señalado, poseyendo además estas isotermas otro punto de cruce a una presión relativa de $2,7 \cdot 10^{-4}$. Finalmente, en el caso de que los valores de c sean parecidos, pero siendo el correspondiente a la isoterma de menor temperatura mayor que el de la isoterma

de mayor temperatura se dará el caso medio ideal, en el que el valor de V_m deducido a partir del punto de cruce será prácticamente coincidente con el obtenido mediante la aplicación de la ecuación de BET a la isoterma de menor temperatura.

Ahora bien, se ha observado en otras investigaciones, utilizando diversos materiales y adsorbatos que, aun cuando se dan las circunstancias mencionadas anteriormente respecto a los valores de c , no se produce punto de cruce en las isotermas estudiadas. La justificación de la existencia o no de este punto de cruce se hará mas adelante al discutir las funciones termoninámicas de la fase adsorbida.

Por otra parte, al comparar los valores encontrados para las superficies del grafito y del óxido grafitico calculadas usando como adsorbatos N_2 y Ar a 77 y 90°K, podemos ver que la superficie del grafito ha disminuído a lo largo del proceso de oxidación que conduce a la obtención de óxido grafitico, tal y como se puede comprobar del examen de las Tablas 5.1 y 5.2. Para la interpretación de este hecho podemos utilizar los siguientes razonamientos.

El grafito estudiado es un grafito artificial que se presenta aglomerado, por lo que podemos considerarlo constituido por dos tipos de grafito, uno el artificial y otro el procedente de la grafitización del aglutinante. El grafito artificial obtenido mediante el proceso de Acheson, antes de aglomerarlo, es un ma

terial que posee una cristalinidad menos perfecta que el grafito natural, debido como es lógico, al proceso de fabricación, estando constituido por cristales muy pequeños y muy desordenados. Como consecuencia de ello en este material abundarán, si lo comparamos con el mineralógico, los defectos reticulares, al mismo tiempo que presentará una micro y meso porosidad no despreciable. También, a la porosidad total del grafito aglomerado contribuye el aglutinante, con los poros y defectos creados en su proceso de grafitización; por lo tanto el material resultante, grafito artificial aglomerado, será un material con bastante porosidad si lo comparamos con un grafito mineral.

Cuando se realiza el ataque oxidante de este grafito, el proceso comenzará por el aglutinante, que es cristalográficamente más imperfecto, dejando distintos paquetes de láminas de grafito sueltos; este hecho ha sido señalado por Donnet y Lahaye, cuando se lleva a cabo la oxidación con ácido nítrico como agente oxidante (135).

En un trabajo anterior realizado en este Departamento usando n-butano como adsorbato (136), al estudiar los óxidos grafiticos procedentes de un grafito mineral y otro artificial, se había señalado que el aumento de superficie que tenía lugar en el óxido grafitico procedente del grafito artificial era bastante menor que el que tenía lugar en el grafito natural sometido al mismo proceso. Este hecho se debe a que como consecuencia de la oxidación del grafito artificial, pueden ocurrir soldaduras en \perp o en \sphericalangle , y bajo ángulos muy diversos, entre las láminas del óxido grafitico formado, hecho que -

se da en menor extensión en el grafito natural, resultando por tanto una superficie menor en el óxido grafitico, procedente del grafito artificial.

También habría un incremento en el espaciado interlaminar del grafito, ocurriendo como consecuencia un aumento en la superficie de bordes de láminas. Este fenómeno se dará en menor extensión en el grafito artificial, ya que éste está constituido por cristales más pequeños y más desordenados. Este efecto queda en parte contrarrestado por las soldaduras que tienen lugar entre los micro-cristales, impidiéndose por tanto el acceso de las moléculas de adsorbato a otros puntos activos. Estas zonas de la superficie presentan ciertas constricciones que hace que gases como el N_2 y el Ar, a las bajas temperaturas empleadas, no puedan difundirse a través de ellas en un tiempo relativamente pequeño, resultando en definitiva una superficie medida con estos gases, menor que la que posee el sólido ya que ha habido algunas zonas del mismo a las cuales no ha podido llegar el adsorbato.

Hay que tener en cuenta también, que el óxido grafitico obtenido por nosotros contiene bastantes impurezas, si lo comparamos con el material de partida, debido al proceso de oxidación - como puede comprobarse al comparar las Tablas 2.1 y 2.3. Además contiene un 3.54% de SO_4^{2-} ; por lo que estas impurezas estarán ocupando en el óxido grafitico zonas de la superficie activa que podrían ser cubiertas por los gases empleados como adsorbatos, o haciendo un efecto de constricción, e impidiendo que a muy bajas temperaturas no sean accesibles a los gases ciertas zonas del sólido.

Cuando se presenta este problema, porosidad con constricciones, se usa un adsorbato que se puede emplear a temperaturas más altas, como es el caso del CO_2 a 195°K o a temperatura ambiente. Esto se debe a que al ser la temperatura de adsorción más alta, las moléculas de adsorbato tendrían una mayor energía cinética, pudiendo por lo tanto penetrar en zonas que no serían accesibles si la temperatura fuese más baja. Ya se ha comentado anteriormente que no se ha podido hacer la correspondiente isoterma de adsorción de CO_2 sobre óxido grafitico debido a que este gas interactúa con el sólido probablemente de una forma distinta a una mera adsorción física por fuerzas de Van der Waals, debido a su polarizabilidad y a su momento cuadrupolar. Por ello hemos empleado la adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sobre óxido grafitico a la temperatura de 273°K. Esta molécula es la de mayor tamaño de todas las que hemos utilizado; por lo tanto puede haber problemas a la hora de elegir la temperatura a la que se realiza la adsorción, ya que puede existir un efecto de "tamiz molecular" cuando se emplee a bajas temperaturas, como la de 195°K. En este caso la molécula no podrá penetrar en ciertas zonas del sólido; sin embargo, este "efecto de tamiz molecular" puede llegar a desaparecer si realizamos la adsorción a más altas temperaturas, cercanas a la ambiente. Por ello, se ha obtenido la isoterma de adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ a 273°K; a esta temperatura habrá un "efecto de entrada activada" y si existieran constricciones en la superficie, las moléculas de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ podrán penetrar más fácilmente, contrarrestando este efecto al de "tamiz molecular". Como puede observarse en la Tabla 5.2, la superficie del óxido grafitico obtenida utilizando $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ se hace aproximadamente dos ve

ces mayor que la obtenida empleando los otros adsorbatos; por otra parte, si la comparamos con la superficie dada para el grafito, como puede verse en la Tabla 5.1, observaremos que también ha tenido lugar un aumento de la superficie, como resultado del proceso de oxidación. Por lo tanto podemos concluir que en este proceso ocurre un aumento de la superficie como resultado del proceso de oxidación, pero no en muy gran extensión debido a las soldaduras entre las láminas de óxido grafitico formado, que dan lugar a que queden zonas inaccesibles al N_2 y Ar a las temperaturas de 77 y 90°K, y que sin embargo son accesibles a la molécula de $n-C_4H_{10}$ a la temperatura de 273°K.

Como ya se ha señalado en el apartado correspondiente, todas las isotermas obtenidas por nosotros han sido analizadas por el método de Dubinin-Radushkevich. Este método es muy utilizado para la investigación de la estructura microporosa en carbones. La forma general de la ecuación de Dubinin, tiene la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - D \cdot \log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

y se ha encontrado que la representación gráfica de $\log V$ (V = cantidad adsorbida) en función de $\log^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)$ (P/P_0 = presión relativa), es lineal dentro de un amplio rango de presiones relativas.

La desviación a altas presiones relativas es atribuida por la teoría a condensación capilar ó formación de multicapas, y la desviación a más bajas presiones relativas se atribuye a una mezcla de dos tipos de estructuras microporosas en el adsorbente como consecuencia del proceso de su manufactura.

La relación lineal de $\log V$ con $\log^2\left(\frac{P}{P_0}\right)$ es bastante interesante, puesto que, en principio, se podría reducir su verdadero significado al considerar que las representaciones log-log convierten a muchas curvas en líneas rectas. La especificidad en la forma de la isoterma de adsorción debe ser una consecuencia directa de una singular propiedad en carbones, capaz de una descripción matemática.

En la representación log-log, de la ecuación anterior, la intersección de la porción lineal con el eje de ordenadas nos dará el valor de $\log V_0$, siendo V_0 el volumen de microporos. Como lo que interesa es la capacidad de adsorción de un sólido poroso, podemos convertir este V_0 en V_m , y, de esta forma, obtener una superficie efectiva del sólido.

El valor de la pendiente, D es un valor semicuantitativo del diametro medio de los microporos, y por lo tanto, de la microporosidad del adsorbente, sobre ésta magnitud hablaremos en el apartado referente a porosidad.

En todos los casos en que hemos aplicado el método DR aparece una porción y una parte se desvía de la recta a presión relativa más alta, indicando una formación de multicapas o condensación en mesoporos, como puede observarse en la Figura 4.3 para N_2 a 77 y 90°K sobre grafito; en la Figura 4.6 para Ar sobre grafito a 77 y 90°K; y en la figura 4.8 para CO_2 sobre grafito a 195 y 273°K. Por otra parte, sobre óxido grafitico también puede observarse en la Figura 4.11 con N_2 a 77 y 90°K; en la Figura 4.14 usando Ar a 77 y 90°K y en la Figura 4.15 usando $n-C_4H_{10}$.

Esto es una consecuencia lógica ya que las muestras con tienen mesoporos y además las isothermas de adsorción realizadas sobre ellas son de tipo II y III, en las que hay formación de multicapas

En la Tabla 5.5 se dan los distintos valores de V_0 obtenidos por este método para los distintos adsorbatos y temperaturas empleadas, así como el valor de la superficie obtenida a partir de estos valores.

TABLA 5.5

VALORES OBTENIDOS PARA V_0 y S A PARTIR DEL METODO DR

Adsorbente	Adsorbato	Tª en K	V_0 (ml . g ⁻¹)	S (m ² . g ⁻¹)
Grafito	N ₂	77	0'72	3'13
	N ₂	90	0'79	3'61
	Ar	77	0'83	3'08
	Ar	90	0'82	3'17
	CO ₂	195	1'00	4'57
	CO ₂	273	0'35	1'78
Oxido grafítico	N ₂	77	0'62	2'70
	N ₂	90	0'60	2'74
	Ar	77	0'65	2'41
	Ar	90	0'68	2'63
	n-C ₄ H ₁₀	273	0'55	4'76

Del examen de la Tabla 5.5, puede verse que, para un mismo gas a las dos temperaturas a las que se realiza la adsorción y sobre el mismo adsorbente, los valores de V_0 son prácticamente coincidentes, debido a que V_0 nos da el volumen de microporos y éste será el mismo, medido con igual gas y a temperaturas próximas. Por otra parte la concordancia de los valores de V_0 con los correspondientes de V_m calculados mediante el método BET es bastante satisfactoria como puede comprobarse al comparar las Tablas 5.3, y 5.5.

También podemos comprobar que las superficies dadas por el método DR para el óxido grafitico usando N_2 y Ar, son menores que las del grafito de partida, usando los mismos adsorbatos - excepto con $n-C_4H_{10}$ a 273°K que como ya hemos comentado, a esta temperatura posee un efecto de "entrada activada", penetrando en zonas inaccesibles a otros gases.

Con respecto a la adsorción de CO_2 a 195°K, podemos observar en la Tabla 5.5 que la superficie del grafito obtenida con este gas es mayor que la obtenida con otros adsorbatos, debido a la más alta temperatura a la que se realiza la isoterma y por lo tanto podrá ser accesible a zonas a las que no llegan los otros gases a más bajas temperaturas. Por otra parte hay que señalar que cuanto más grafitizada sea la superficie, la adsorción de CO_2 estará más restringida, debido a la interacción del momento cuadrupolar de esta molécula con los electrones de las bandas π del carbono, por lo que esto evita que la adsorción de CO_2 a bajas presiones

relativas sea grande (134) (137), cuanto más desordenados estén los átomos de carbono, mayor será por tanto la adsorción.

Por otra parte, hay que señalar el bajo valor para la superficie del grafito, calculada mediante adsorción de CO_2 a -273°K , este hecho probablemente se deba a error en la medida de esta isoterma, ya que la adsorción es demasiado pequeña para poder ser medida con exactitud en el sistema experimental utilizado en este trabajo.

5.2.2. - Superficie interlaminar del óxido grafitico

La superficie interlaminar del óxido grafitico ha sido determinada mediante la retención de E. G. a temperatura ambiente. Durante el proceso de oxidación hay un aumento de la distancia entre las láminas del grafito; estas zonas interlaminares son inaccesibles a gases adsorbidos físicamente, siendo accesibles únicamente a determinadas moléculas polares, como es el caso del E. G., ya que estos espacios deben abrirse para ser accesibles y esta apertura sólo se realiza bajo la acción de moléculas polares. Como ya se indicó en el apartado 4.3 la superficie interlaminar del óxido grafitico obtenido por nosotros, usando E. G. a temperatura ambiente y a una presión de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr es de $1700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Si este valor de la superficie interlaminar lo comparamos con el valor de la superficie externa del óxido grafitico, calculada mediante la adsorción de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, observamos que es

ta última es un 0'33% de la primera.

También se puede calcular la superficie interlaminar teórica del óxido grafitico, a partir del tamaño de la celdilla unidad del grafito hexagonal (54). Dado que en el proceso de oxidación no se modifican sensiblemente los parámetros a y b del grafito, sino sólo el c , por la penetración del reactivo, podemos considerar que la superficie interlaminar de la celdilla unidad es la misma que la del grafito del cual procede, sobre esta base se ha calculado la superficie interlaminar teórica $S_{i,t}$, por gramo, a partir de la siguiente ecuación (54):

$$S_{i,t} = \frac{N}{P} \cdot 201982 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

siendo

N = número de Avogadro,

P = Peso fórmula = 70128 g/mol^{-1}

El valor obtenido para $S_{i,t}$ es de $1798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

En un trabajo anterior, realizado en este Departamento, al estudiar la $S_{i,t}$ del óxido grafitico con distinto grado de oxidación se vió que esta disminuía conforme aumentaba la oxidación (54). Al comparar el valor obtenido por nosotros con los valores dados en el trabajo mencionado, vemos que el grafito no se ha oxidado al máximo durante las 120 horas, puesto que el valor de $S_{i,t}$ debería ser $1507 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ si la oxidación hubiese sido total.

5.3. - FUNCIONES TERMODINAMICAS

Como se hizo constar en el apartado 4.2 se han calculado los calores y entropías diferenciales correspondientes al proceso de adsorción de N_2 y Ar sobre el grafito original y sobre el óxido grafitico. Las representaciones gráficas de dichas funciones termodinámicas pueden verse en las Figuras 4.16 a 4.19 para el grafito y en las Figuras 4.20 a 4.23 para el óxido grafitico.

De la observación de las Figuras correspondientes al grafito, puede deducirse que hay un descenso brusco en el valor del calor diferencial al llegarse a la fracción de cubrimiento unidad correspondiente a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido. Según la teoría de BET (64), el calor diferencial de adsorción debe disminuir repentinamente hasta el calor latente de condensación justamente cuando se ha completado la formación de la primera monocapa. En sistemas reales esta condición puede sufrir desviaciones, debidas a la heterogeneidad de la superficie, a las atracciones laterales de las moléculas de adsorbato (lo que no se tiene en cuenta en el modelo de BET) y al hecho de que la segunda monocapa pueda empezar a formarse antes de que se complete la primera. Pese a todo, el calor diferencial de adsorción mostrará un descenso brusco al aproximarse a la formación de la primera monocapa. El hecho de que se produzca este descenso brusco de una forma tan clara como puede apreciarse en las Figuras 4.16 y 4.18, nos indica que hay un muy peque-

ño grado de heterogeneidad superficial en el grafito, así como - que el proceso de formación de la primera monocapa prácticamente no solapa con el de la segunda monocapa. Así pues, en nuestro caso, cuando la fracción de cubrimiento se hace igual a la - unidad, el calor diferencial de adsorción será igual a cero.

Hay que tener en cuenta que en las representaciones de calores y entropías diferenciales, dichas funciones se han representado en función de la fracción de cubrimiento $\theta = V/V_m$, habiéndose tomado como valor de V_m el obtenido mediante el punto de cruce de las isotermas. Puesto que el calor diferencial de adsorción viene dado por

$$\Delta \bar{H} = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln (X_2 / X_1)_{\Gamma}$$

y en el punto de cruce las presiones relativas del gas a ambas - temperaturas son iguales, dicho calor de adsorción será cero - para una fracción de cubrimiento igual a la unidad. Al sobrepasar la fracción de cubrimiento unidad, después del punto de cruce, para un mismo valor del volumen adsorbido, la presión relativa corresponde a la isoterma realizada a mayor temperatura será menor que en el caso de la isoterma a temperatura más baja, - con lo que al aplicar la fórmula de $\Delta \bar{H}$, el valor del calor diferencial de adsorción deberá ser negativo.

Como puede apreciarse en las Figuras 4.16 y 4.18, en nuestro caso se cumple todo lo anteriormente comentado. La existencia de este punto de cruce de isotermas ya se había pues

to de manifiesto en trabajos anteriores realizados en este Departamento sobre adsorción de diferentes gases en diamante (34), grafito mineralógico (34) (35) y óxido grafitico (138). La justificación termodinámica del punto de cruce de las isothermas se hacía considerando que una vez que se cubre la superficie con una monocapa de moléculas adsorbidas, el calor de adsorción de las moléculas que se van situando en la segunda capa es inferior al calor de condensación del gas que se adsorbe.

En todos los casos en los que aparece punto de cruce hay un mínimo acusado para valores de $\Delta \bar{H}$ negativos, una vez sobrepasada la formación de la primera monocapa, permaneciendo además $\Delta \bar{H}$ por debajo del calor de condensación del gas para más altos grados de recubrimiento. Por lo tanto, la superficie del grafito no retiene fuertemente las moléculas de la segunda capa adsorbida, lo que lleva a decir que dichas moléculas se encuentran en un estado intermedio entre el que corresponde a la fase gaseosa y el que corresponde a la fase líquida en equilibrio con su vapor.

Por otra parte, en la Figura 5.3 (a y b) se han incluído las respectivas representaciones gráficas del calor diferencial e integral de adsorción para otros adsorbentes y adsorbatos en los que se ha encontrado cruce de isothermas. En dicha Figura puede comprobarse lo que hemos comentado, es decir una vez que se ha cubierto la primera monocapa, el calor diferencial de adsorción se hace inferior al calor de condensación del gas que se adsorbe.

La confirmación de todo lo anteriormente expuesto puede verse al estudiar las entropías diferenciales para nitrógeno y argón sobre el grafito. Dichas funciones termodinámicas están representadas en las Figuras 4.17 y 4.19. En ellas puede apreciarse que se produce un rápido aumento de la entropía al superarse la fracción de cubrimiento unidad, dando lugar a un máximo muy pronunciado con valores relativos positivos y elevados de la entropía. Esto quiere decir que las moléculas de gas adsorbidas están en un relativamente elevado grado de libertad, muy superior al que corresponde al estado líquido. A fracciones de cubrimiento mayores se produce un proceso de la entropía hacia la correspondiente al adsorbato en estado líquido.

Los valores iniciales de la entropía en las Figuras 4.17 y 4.19 son inferiores a los correspondientes a otros adsorbatos y adsorbentes estudiados en los que se produce cruce de isotermas (35) (138), lo que indica que la primera capa de moléculas adsorbidas está prácticamente llena antes de empezar la formación de la segunda capa.

Así pues, como el proceso de adsorción ha de ir siempre en la dirección en la que se reduzca la energía libre del sistema, se han de producir los apropiados cambios de entropía, que impliquen el ordenamiento de las moléculas adsorbidas, como para que el cambio de energía libre a la temperatura inferior sea mayor que el de la temperatura superior, y se produzca el cruce de las isoterms obtenidas a esas temperaturas.

Ya se hizo constar en trabajos anteriores (34) (35) (138) que la circunstancia de que se produzca el cruce de las isotermas debe darse sólo en superficies de bajo contenido energético, que no sean capaces de producir inducciones de tipo fuertemente atractivo a través de la primera monocapa adsorbida sobre la segunda, quedando así las moléculas de posteriores capas en un estado intermedio entre el correspondiente a la fase gaseosa y a la líquida en equilibrio con su vapor.

Esto llevó a la conclusión de que este fenómeno se produciría solo en grafitos minerales, diamante y otras adsorbentes muy homogéneos pero no sobre grafitos artificiales, que se suponían más heterogéneos. En un trabajo reciente de este departamento (79) se ha estudiado un grafito de origen mineral que ha sido fabricado mediante un proceso artificial introduciendo el aglutinante apropiado, que también se grafitiza. En dicho estudio no se ha encontrado punto de cruce de las isotermas, puesto que la superficie presenta un relativo grado de heterogeneidad como consecuencia de la presencia del aglutinante grafitizado. Esto hace que al estudiar las funciones termodinámicas de la fase adsorbida se encuentre una fuerte interacción de las moléculas adsorbidas en la primera monocapa, muy superior a todos aquellos casos en que se produce el punto de cruce. Por otra parte y como consecuencia de lo anterior, el valor de c de la ecuación de BET es demasiado elevado para que se produzca el punto de cruce.

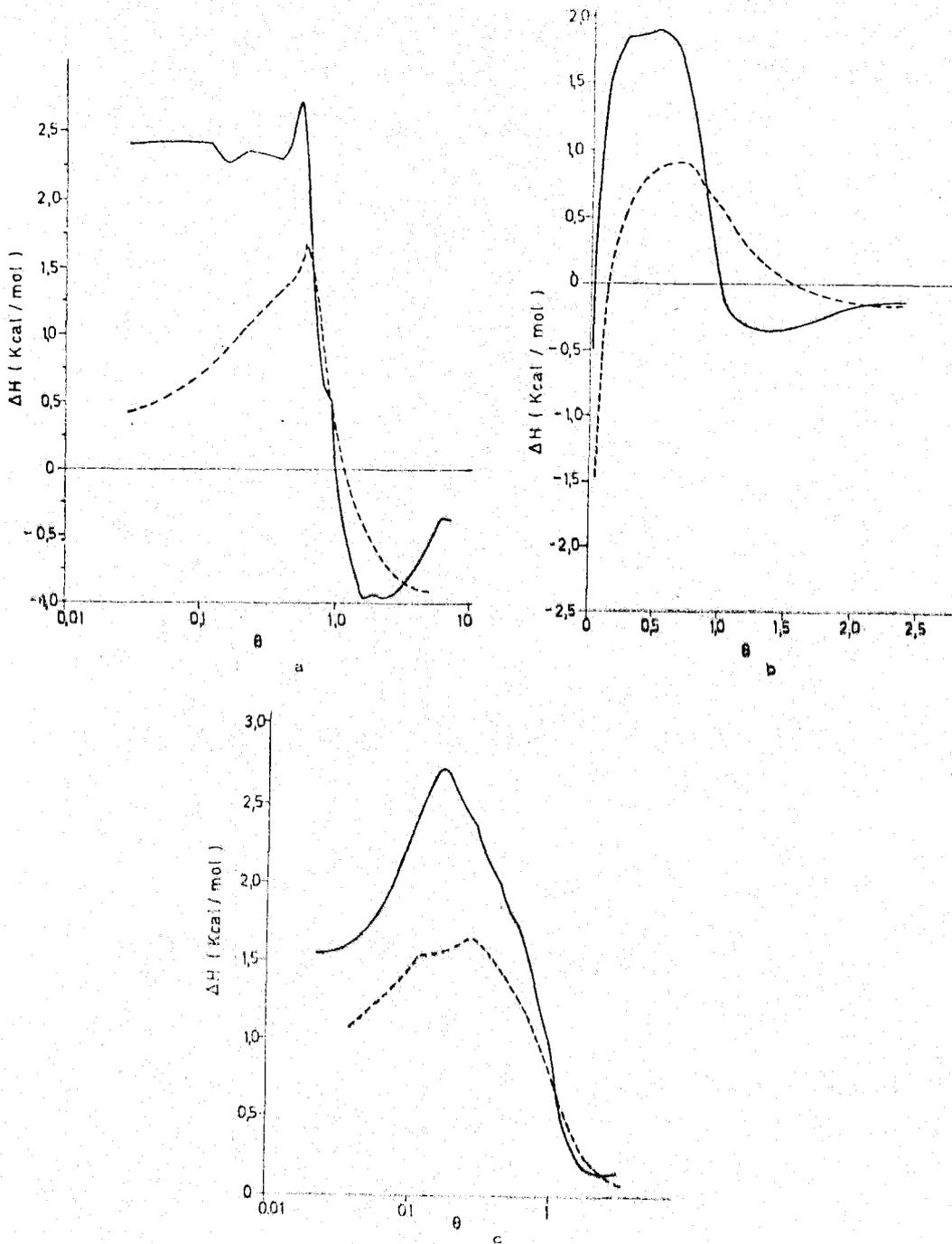


Figura -5.3- Calores de adsorción (— a \underline{V} cte y - - - a \underline{p} cte)

- a. - De butano sobre grafito mineral natural
- b. - De butano sobre óxido gráfitico procedente de grafito de origen mineral
- c. - De butano sobre S_2Mo

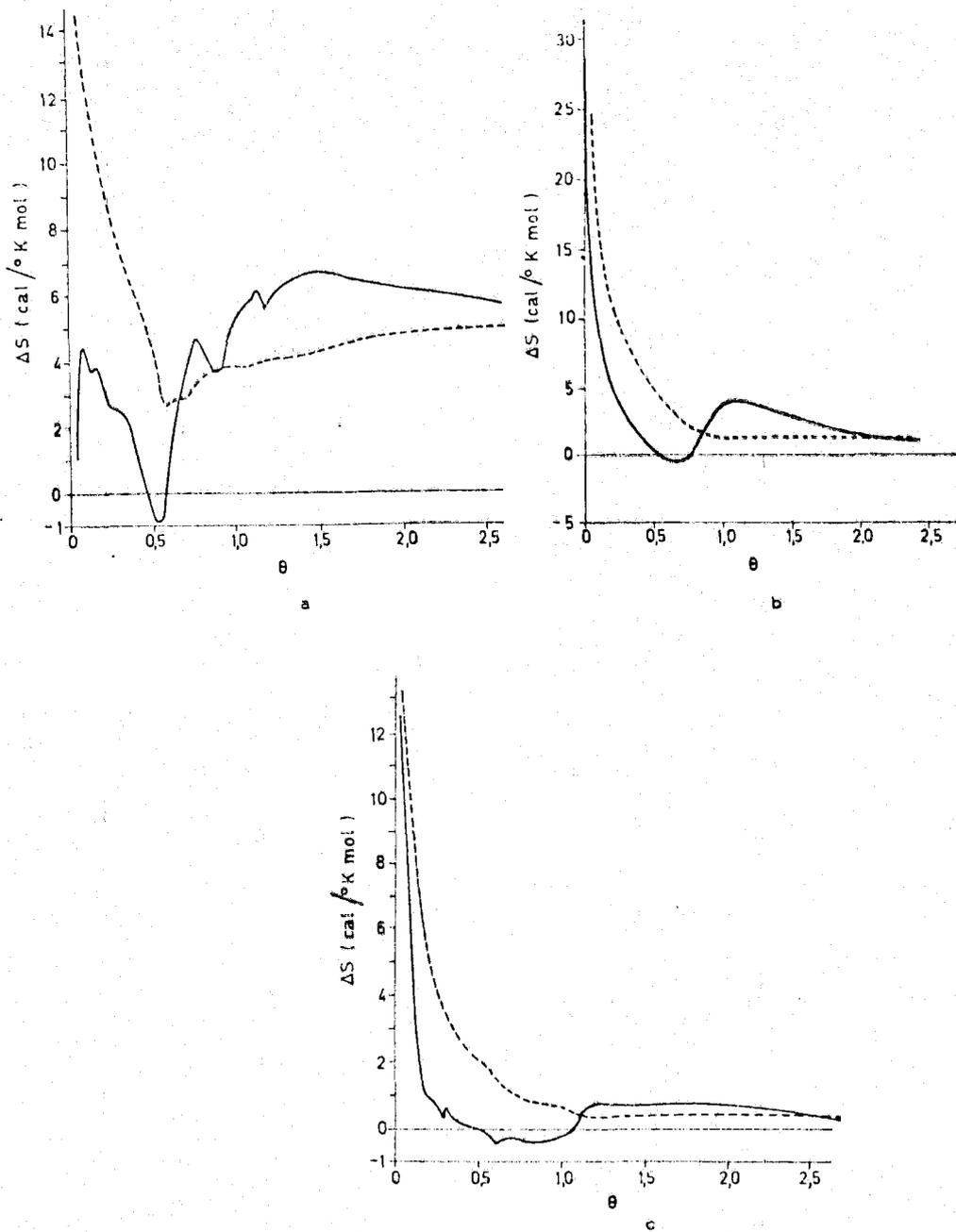


Figura - 5.4 - Entropías de adsorción (— a \underline{V} cte y --- a \underline{p} cte)
a. - De butano sobre grafito mineral natural
b. - De butano sobre óxido grafitico procedente de grafito de origen mineral
c. - De butano sobre S_2Mo

Esto parecía ser la confirmación de lo anteriormente dicho acerca de los grafitos artificiales. Sin embargo, en el presente trabajo, en el que se ha utilizado un grafito artificial, se ha encontrado dicho punto de cruce pese a su procedencia, lo que nos indica que se trata de un grafito de superficie más homogénea, o que tiene un contenido energético superficial menor que el de origen mineral. Esto viene a confirmar las diferencias encontradas tanto en el estudio de las isothermas de adsorción (con un valor de \underline{c} mucho menor en nuestro caso) como en la superficie específica.

Por otra parte, en otro trabajo anterior referente al estudio de la superficie de S_2Mo (139) se vio que las isothermas de adsorción de n-butano a 195 y 273°K no se cruzaban pese a que los valores de \underline{c} eran los adecuados según lo indicado en el apartado 5.2, ya que de ellos se deducía que dicho S_2Mo tenía un contenido energético superficial bajo. No obstante, al estudiar las funciones termodinámicas de la fase adsorbida pudo explicarse el que no se produzca el punto de cruce de las isothermas. Por una parte, los calores diferencial e integral (Figura 5.3.c) descienden paulatinamente hasta el valor del calor latente de condensación, pero no se hacen negativos en ningún momento, mientras que la entropía diferencial (véase Figura 5.4.c) presenta un mínimo muy amplio y poco pronunciado, lo que nos habla de una retención muy difusa de las moléculas de la primera monocapa. Sin embargo, para valores de θ superiores a la unidad, el valor de $\Delta\bar{S}$ es menor que en los casos en que las isothermas se cruzan, lo que parece indicar que las moléculas de adsorbato

están más retenidas (mas allá de la 1ª monocapa) que en los demás ca-
sos. El efecto conjunto de la atracción de la superficie por las suce-
sivas capas de moléculas adsorbidas junto con el valor siempre posi-
tivo de $\overline{\Delta H}$ justifica el hecho de que no se produzca el punto de cruce
en este caso.

Hill (140) da los siguientes argumentos sólo parcialmen-
te termodinámicos y no totalmente generales:

- a) Si la primera capa está fuertemente diferenciada en energía de la
segunda, estará completa y ordenada antes de que la segunda em-
pieze a formarse.
- b) Si la superficie es razonablemente uniforme, tal estructura orde-
nada tendrá un mínimo de entropía integral en la región cercana a
 $\theta = 1$;
- c) Entonces, por razonamientos termodinámicas, la entropía diferen-
cial corta a la integral en el mínimo, siendo este corte próximo al
valor de la monocapa.

En nuestro caso, al no haber podido calcular las entropías integrales no es posible comprobar dicho cruce. Sin embargo, podemos comentar dos casos en los que se produce cruce de isothermas - (35) (38) y otro en el que no se da este fenómeno (139). Las representaciones gráficas de estos casos se muestran en la Figura 5.4. Sobre un grafito natural se puede observar (Fig. 5.4. a) que existe un mínimo de entropía integral que presenta un cruce con la curvatura de la entropía diferencia, para un valor de $\theta = 0.65$. En el caso de un óxi-

do graffítico procedente de la oxidación de un grafito de origen mineral, se puede observar (Fig. 5.4. b) que la curva de entropía integral no presenta mínimo, sino que se hace paralela al eje \underline{x} , produciéndose un cruce con la diferencial, prácticamente donde comienza a alcanzar el valor constante para una fracción de cubrimiento próxima a la unidad. Las mismas consideraciones pueden hacerse con las curvas de entropía obtenidas para el S_2Mo (Fig. 5.4. c); para un valor próximo a $\theta = 1$ se cruzan las curvas de entropía diferencial e integral, pero esta última no presenta un mínimo en dicho punto. En este último caso las isothermas obtenidas sobre S_2Mo no se cruzan.

En el caso de las funciones termodinámicas de la fase adsorbida sobre óxido graffítico, que vienen representadas en las Figuras 4.20 y 4.21 para nitrógeno, y 4.22 y 4.23 para argon, se comprueba un comportamiento análogo al encontrado para el grafito, aunque hay unas diferencias dignas de observación. En la Figura 4.20, puede verse que la curva de $\Delta\bar{H}$ para nitrógeno presenta un máximo de 750 cal/mol aproximadamente, mientras que en el caso del grafito dicho máximo habrá de ser bastante superior. Por otra parte, el mínimo de $\Delta\bar{H}$, una vez pasada la fracción de cubrimiento unidad, es inferior a -100 cal/mol, en comparación con las -250 cal/mol en el caso del grafito. Al observar las variaciones de entropía dadas en la Figura 4.21 puede apreciarse que, aunque cualitativamente son semejantes a las del grafito (Figura 4.17) el valor del máximo es bastante inferior en el caso del óxido graffítico (4 cal/°Kmol, en comparación con 7 cal/°Kmol en el grafito). Las diferencias existentes en los valores numéricos de

$\Delta \bar{H}$ y $\Delta \bar{S}$ para grafito y óxido grafitico ponen de manifiesto que la interacción del adsorbente con las moléculas adsorbidas es mayor en el caso del óxido grafitico que en el del grafito, lo que es totalmente lógico puesto que la presencia de átomos de oxígeno y grupos OH unidos a los átomos de C deberá producir un cierto aumento de la actividad superficial en el óxido grafitico.

Respecto a las funciones termodinámicas del argon adsorbido sobre el óxido grafitico, cabe hacer parecidas consideraciones, pero puede apreciarse, además, en la Figura 4.22 donde se representa $\Delta \bar{H}$, que ahora aparece un máximo relativamente bien marcado a una fracción de cubrimiento entre 1 y 2, que no aparecía en el caso del grafito por presentar un valor prácticamente constante. Esto es indicativo de cierta actividad superficial en el caso del óxido grafitico respecto al grafito de procedencia.

Así pues, las funciones termodinámicas de la fase adsorbida, cualquiera que sea el gas utilizado, nos hablan de una superficie de poco contenido energético en el caso del grafito y de su óxido, aunque este último tenga una actividad superficial algo mayor. Sin embargo, dada la estructura del óxido grafitico cabría esperar una actividad superficial algo mayor e incluso que no se produjera punto de cruce en las isotermas. El hecho de que se produzca este punto de cruce, lo que lleva consigo el que la energía superficial sea baja, podría explicarse mediante dos razonamientos que se complementan. Por una parte, en el proceso de oxidación del grafito a óxido grafitico la fijación del oxígeno se produ-

ce fundamentalmente en las zonas interlaminares, por lo que estas - zonas, que presentarían mayor actividad, no van a ser accesibles a los gases adsorbidos físicamente, no poniéndose de manifiesto su actividad. También hay que considerar que, en el proceso de oxidación del grafito, los átomos de carbono reagrupan sus orbitales pasando a tener en el óxido grafitico hibridación sp^3 , lo que da lugar a que la superficie externa del óxido grafitico esté alabeada, presentando una estructura como el diamante, el cual tiene, como ya se ha puesto de manifiesto en un trabajo anterior (138), una superficie de bajo contenido energético.

Por otra parte, hay que tener en cuenta la propia naturaleza del grafito de partida y el mecanismo de su oxidación. Ya se ha comentado que en el proceso de fabricación del grafito se ha empleado un aglutinante que posteriormente se grafitizó a alta temperatura; este aglutinante será la parte más activa de este grafito, por lo que en la oxidación será el primero que se ve atacado, como ya ha sido comprobado en trabajos anteriores (135) (141). Por lo tanto, esto hará que la superficie externa del óxido grafitico obtenido tenga un contenido energético menor que el grafito del que se obtuvo.

Además, se ha observado en un trabajo reciente (79) que un grafito de origen mineral, que había sido aglutinado, tenía un contenido energético superficial bastante alto, como consecuencia de la heterogeneidad que introducía el aglutinante grafitizado; esto se ponía de manifiesto por el alto valor del parámetro c de la ecuación BET, que era alrededor de 600 para la isoterma de N_2 a

77°K sobre dicho grafito; por tanto, las isothermas realizadas sobre él (N_2 y Ar a 77 y 90°K) no se cruzaban en ningún punto de la amplia zona de presiones relativas estudiadas.

Sin embargo, en un trabajo anterior (138) realizado sobre el óxido grafitico formado usando como material de partida este grafito de origen mineral, aquel presenta un menor contenido energético superficial que el mismo grafito, resultando, por lo tanto, que las isothermas de n-butano realizadas a 191 y 273°K sobre dicho óxido grafitico se cruzaban en dos puntos, uno de ellos próximo al valor de la capacidad de la monocapa, deducido por el método BET, estando el otro cruce previsto, debido a la gran diferencia entre los valores del parámetro c encontrado tal y como se ha señalado en el apartado anterior. Por lo tanto, podemos decir que en el proceso de oxidación, aunque por una parte deba de aumentar la actividad superficial del grafito debido a los átomos de O y H introducidos, por otra parte hay una disminución del contenido energético relativo de dicho grafito, debido al alquitinante que se ha eliminado en el proceso de oxidación, resultado un óxido grafitico de una superficie más homogénea que el mismo grafito del cual se partió.

Finalmente, puede ser conveniente el hacer un comentario acerca del punto de cruce de las isothermas teniendo en cuenta todos aquellos casos en que se ha encontrado. Previamente será necesario hacer constar que, para que se aprecie el punto de cruce, las isothermas han de ser representadas en función de la presión relativa de equilibrio; es posible que algunas de las isothermas que

aparecen en la bibliografía presenten dicho punto de cruce aunque no se puede observar por estar representadas las mismas en función de la presión absoluta de equilibrio.

Entre aquellos materiales y adsorbatos cuyas isothermas presentan un punto de cruce tenemos:

a: Diamante en polvo. Adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K (34).

b: Grafito mineral natural. Adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K (34), y adsorción de $n-C_4H_{10}$ a 195 y 273°K (35).

c: Grafito artificial Acheson. Adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K.

d: Oxido grafitico procedente de grafito de origen mineral. Adsorción de $n-C_4H_{10}$ a 191 y 273°K (138).

Es curioso que no aparezca punto de cruce en un grafito de origen mineral, (69) pero ello puede ser consecuencia de la heterogeneidad introducida por la grafitización del aglutinante, pese a que su óxido si lo da, como se ha justificado previamente.

Además, hay que destacar el hecho de que las isothermas de adsorción sobre S_2Mo no presentan punto de cruce (139) pese a presentar, en principio, las condiciones para que dicho cruce tuviese lugar como se ha hecho constar anteriormente, poseyendo, además, una estructura en capas similar al grafito.

Junto a todo ésto hemos de señalar la diferencia en la forma de las curvas de las funciones termodinámicas en los distintos casos anteriores, como puede observarse en las Figuras 5.3 y 5.4. Todo ello, y la observación de numerosos trabajos, nos lleva a pensar que el punto de cruce se ha de dar en sustancias con un contenido energético superficial bajo.

Hasta ahora, el punto de cruce solo se ha observado en sustancias carbonosas. Es digno de resaltarse que sólo en el caso de sustancias carbonosas se produce un mínimo en el calor diferencial de adsorción. Y para que se produzca el cruce de las isoterms, ese mínimo habrá de estar por debajo del calor latente de condensación.

No se puede dejar de mencionar el caso del P. 33 (2700) (129) en el que, al estudiar la adsorción de Argon en el intervalo de temperaturas de 65 a 80°K, se ha visto que se producen varios puntos de cruce de las isoterms. Dichas isoterms vienen representadas en la Figura 5.5. a y en ellas se observa que a las fracciones de cubrimiento $\theta = 1$ y $\theta = 2$ aparecen puntos de cruce, además de a otras fracciones de cubrimiento, entre ellas $\theta = 1.5$, como se podía esperar por los razonamientos ya expuestos anteriormente. En efecto, en el trabajo ya mencionado (138) de adsorción de n-butano sobre óxido grafitico se encontró otro punto de cruce a una fracción de cubrimiento $\theta = 0.05$, como también sería de esperar en el caso de la adsorción sobre P33 (2700).

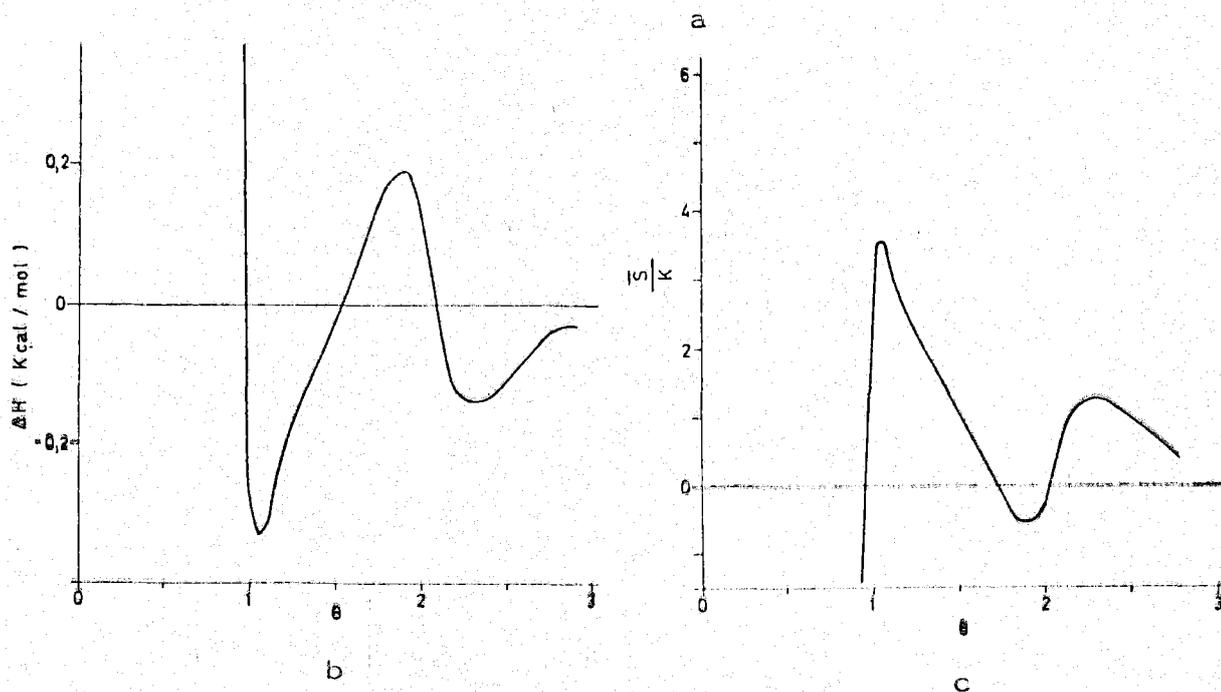
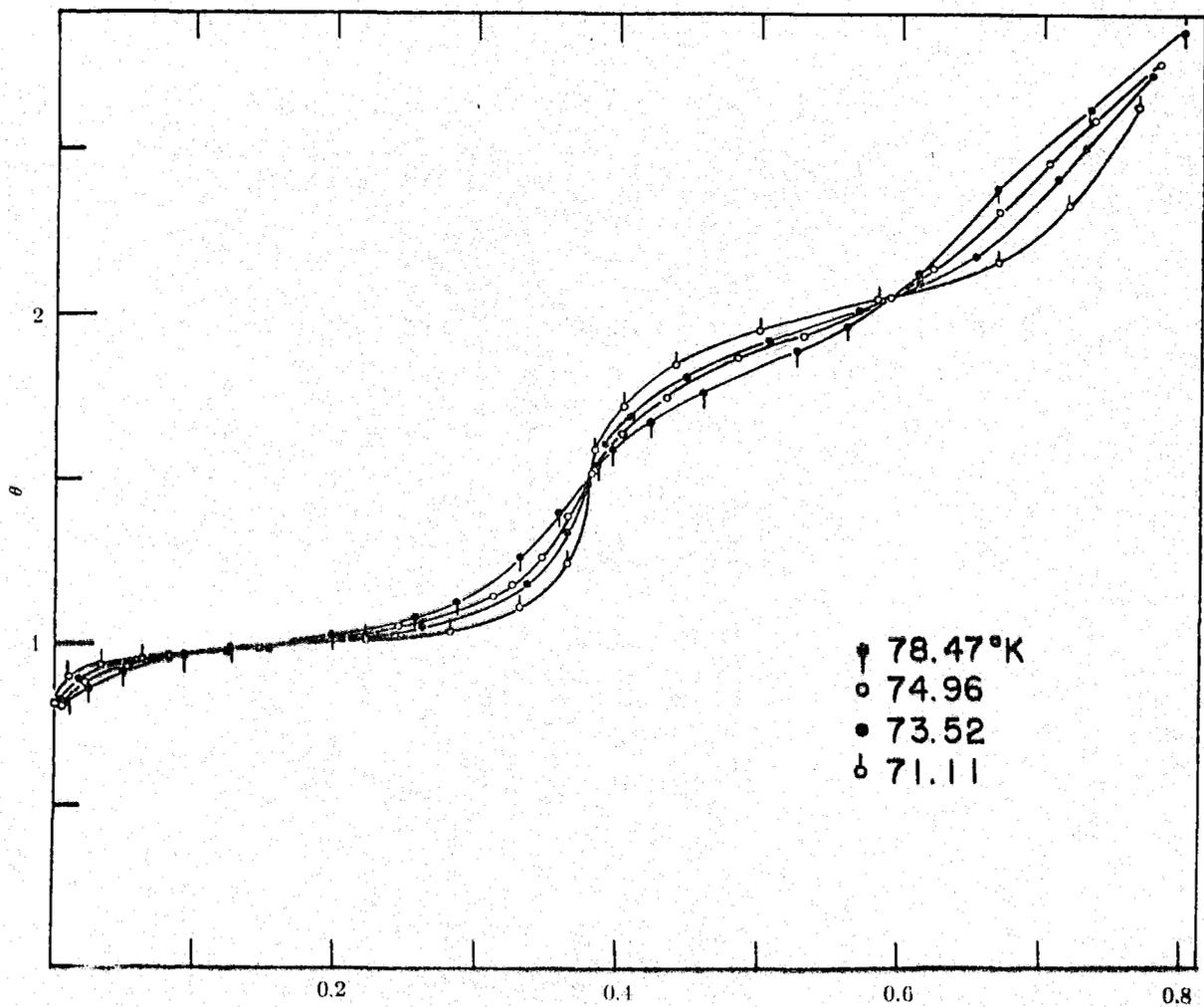


Figura -5.5 -

- a. - Isotermas de adsorción de Ar sobre P 33 (2700)
- b. - Calor diferencial de adsorción
- c. - Entropía diferencial de adsorción

Como puede observarse en la Figura 5.5.b, podemos comprobar que el calor diferencial de adsorción disminuye bruscamente y al sobrepasar la monocapa pasa por un mínimo pronunciado y negativo, produciéndose en la entropía (Figura 5.5.c) un máximo estas son las condiciones para que se produzca el punto de cruce. El caso diferencial de adsorción vuelve a pasar por un máximo y al cubrirse la segunda monocapa vuelve a tener un mínimo negativo menos pronunciado que el anterior, correspondiéndole en la entropía un máximo también menos pronunciado, cruzándose por lo tanto nuevamente las isothermas.

5.4. - POROSIDAD

Los métodos comunmente utilizados para determinar - los parámetros de la estructura porosa de los adsorbentes, están basados en la adsorción y en el fenómeno capilar (adsorción y condensación capilar de vapores, o entrada de mercurio en los poros). Los métodos de microscopía óptica o electrónica pueden dar información importante, aunque normalmente de una forma cualitativa, - acerca de la forma y tamaño de poros relativamente grandes. Información acerca de poros más pequeños puede obtenerse independientemente de los datos de adsorción, por aplicación del método de dispersión de rayos X a pequeños ángulos.

En términos de tamaño, es oportuno dividir los poros - de los adsorbentes en tres tipos básicos: macroporos, mesoporos - (poros de transición) y microporos (119).

En principio, el límite superior del radio de curvatura de la estructura macroporosa es grande, tomándose convencionalmente el límite más bajo del radio como 1000 ó 2000 Å. Esta elección del límite más bajo significa que el volumen de macroporos - llenados por el mecanismo de condensación capilar de vapores puede tomar lugar sólo a presiones relativas muy próximas a la unidad

Por ésto, en un aparato convencional de adsorción este fenómeno no es prácticamente distinguible del volumen normal de condensación correspondiente a un menisco plano. En consecuencia, el llenado del volumen de macroporos como resultado de la - condensación capilar de vapores, y por lo tanto, el obtener información de su estructura porosa, no es técnicamente factible. Las experiencias de penetración de mercurio en los poros, sin embargo, son capaces de dar una idea de la distribución del volumen de macroporos y de su superficie específica para un intervalo de radios entre 10^6 y 10^3 Å.

La presencia de macroporos no juega un papel muy importante en los valores de adsorción; sin embargo ellos son arterias de transporte, haciendo las partes internas de sólido accesibles a las moléculas adsorbidas. Los principales parámetros de la estructura macroporosa de los adsorbentes son: el volumen de macroporos por unidad de masa del adsorbente, la superficie específica de los macroporos y la distribución del volumen de los mismos

Los poros inmediatamente más pequeños son los llamados poros de transición o mesoporos y en ellos es necesario tomar en cuenta la curvatura de la superficie, así como su magnitud.

Las dimensiones lineales de los mesoporos son mucho mayores que las de las moléculas adsorbidas. Sobre la superficie de estos poros se produce adsorción monomolecular y polimolecular de vapores, es decir, formación de sucesivas capas adsorbidas. El llenado de los mesoporos tiene lugar mediante el mecanismo de condensación capilar en la realización normal de la isoterma de adsorción.

Convencionalmente se supone que el radio de curvatura de la superficie de estos poros está comprendido desde 1000 ó 2000 Å hasta 15 ó 16 Å. Se puede obtener información acerca de ellos - por investigación de la condensación capilar de vapores y por la penetración de mercurio; estos dos métodos nos proporcionan información sobre la distribución del tamaño de poros y su superficie específica.

Los poros más pequeños que pueden existir en los adsorbentes son los denominados microporos. Su radio efectivo es menor de 15 ó 16 Å, valor que es comparable a la magnitud de las moléculas adsorbidas. Las energías de adsorción y, por lo tanto, los potenciales de adsorción en microporos, son considerablemente más altos que los correspondientes valores para la adsorción en poros de transición y en superficies no porosas de idéntica natura-

leza química. En este caso se puede obtener información acerca de la naturaleza microporosa de un adsorbente, por aplicación del método de Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción, como se ha descrito ya anteriormente.

En aquellas isotermas en las que se puede llegar a la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción, puede comprobarse la existencia del fenómeno de histéresis. Este fenómeno es indicativo de que ha ocurrido una condensación capilar en los poros del adsorbente. En nuestro trabajo se ha visto la presencia de histéresis en las isotermas de N_2 y Ar realizadas a $77^\circ K$ sobre grafito y óxido graffítico, como puede observarse en las Figuras 3.1 y 3.6 para N_2 y Ar a $77^\circ K$ sobre grafito y las Figuras 3.13 y 3.18 para N_2 y Ar a $77^\circ K$ sobre óxido graffítico. El tipo de histéresis corresponde al B de la clasificación de de Boer y es debida al espacio capilar entre planos paralelos o a capilares abiertos en forma de rendija. Barrer y McLeod (142) y más tarde de Boer (101) señalan que no se puede formar un menisco entre dos planos paralelos que no están apoyados rígidamente, hasta que la presión de vapor llegue a la saturación.

Ya se han señalado anteriormente las diferencias entre los ciclos de histeresis del N_2 y Ar a $77^\circ K$ sobre el grafito y su óxido graffítico. La unión de la rama de desorción con la de adsorción en el caso del grafito se hace de una manera mas brusca que en el caso del óxido graffítico este fenómeno puede observarse

mejor en el caso de las isothermas de Ar a 77°K sobre los dos adsorbentes. Esto nos indica que en el caso del grafito, la distancia entre paquetes de láminas entre las que está condensado el adsorbato, no puede disminuir por debajo de cierto valor límite, debido a la existencia entre ellas de pequeñas partículas por lo que al llegar a la presión relativa a la cual tiene que salir el adsorbato, este lo hace de una manera total, existiendo una caída brusca de la rama de desorción hacia la de adsorción. Por el contrario en el óxido grafitico el adsorbato condensado entre paquetes de láminas sale de una forma paulatina, debido a que entre dichas láminas no existe tanto impedimento, es por lo que la unión de la rama de desorción con la de adsorción no se hace de una forma tan brusca.

A partir de las isothermas de N₂ a 77°K, como ya ha sido señalado, se ha calculado la distribución del tamaño de poros y la superficie de éstos, por aplicación, a los datos de desorción, del método de C. Pierce (126), modificado por Dalla Valle y Orr (127). Las representaciones gráficas de la distribución del tamaño de poros pueden verse en las figuras 4.24 y 4.25 para grafito y óxido grafitico, respectivamente. Como se ha visto anteriormente, a partir de la rama de desorción, sólo podemos obtener información de los mesoporos del adsorbente. En las representaciones gráficas de la distribución del tamaño de poros, podemos observar que, tanto en el caso del grafito como del óxido grafitico, existe un máximo en la región de los 20Å (para el óxido grafitico había sido señalado por de Boer y Van Doorn un máximo alrededor de -

22Å) siendo dicho máximo más pronunciado en el caso del grafito. También hay que señalar que el máximo en la distribución del tamaño de poros, en la región de los 20Å, parece ser un defecto del método empleado para obtener la curva de distribución (143), ya que muchos adsorbentes de naturaleza muy distinta suelen darlo en esta región. Por otra parte, en el caso del grafito, aparece un pequeño máximo en la zona de los 60Å, que no aparece en el caso del óxido grafitico.

El ciclo de histéresis estudia sólo poros de radio superior a 15Å ya que los de radio inferior corresponden a presiones relativas inferiores a 0.3, fuera del ciclo de histéresis.

De la observación de la distribución del tamaño de poros para el grafito y el óxido grafitico, tal y como puede verse en las Figuras 4.24 y 4.25, respectivamente, puede deducirse que en el proceso de oxidación del grafito a óxido grafitico, ha habido un cambio en la textura porosa del material de partida, disminuyendo el número de mesoporos en el proceso, así como el de microporos como era de esperar dados los datos de adsorción obtenidos en ambos casos (V_m y c), lo cual ya ha sido discutido en el apartado 5.1.

Por otra parte, de los resultados que vienen expresados en las Tablas 4.32 y 4.33, podemos conocer el valor de la sumatoria de las áreas de los poros, calculada a partir de la rama de desorción de las isothermas de N_2 a 77°K; estos valores discrepan algo del valor encontrado para la superficie específica calcula

da por el método BET, siendo ésta menor que la calculada en el ciclo de histéresis; ésto es lógico en sistemas que contienen mesoporos (64). Las diferencias entre las dos áreas son las siguientes:

$$\text{Grafito: } \sum S_p - S_{\text{BET}} = 4'80 - 3'18 = 1'62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}.$$

$$\text{Oxido graffítico} = \sum S_p - S_{\text{BET}} = 2'86 - 2'65 = 0'21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}.$$

Como se puede ver, el valor de la $\sum S_p$ en el caso del grafito es bastante mayor que en el caso del óxido graffítico, lo que es indicativo de un mayor número de mesoporos en el grafito que en su óxido, como ya ha podido comprobarse del exámen de las Figuras de la distribución del tamaño de poros. También puede calcularse mediante este método el volumen acumulado de poros, que resulta ser en el caso del grafito de $6'48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y para el óxido graffítico de $3'69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; este hecho viene a confirmar, por otra parte, que en el grafito existe una mesoporosidad más elevada que en el caso del óxido graffítico.

El estudio de la porosidad puede completarse mediante la porosimetría de mercurio. Esta técnica nos da una medida de la macroporosidad del adsorbente y también abarca una pequeña zona del límite superior de los mesoporos (a partir de los datos de la zona correspondientes a los poros de tamaño superior a 10^5 \AA , pueden proporcionar valores no satisfactorios debido a que el tamaño de las partículas que hemos empleado es pequeño (para el grafito, comprendido entre $40, 90 \mu$; y para el óxido graffítico, menor de 90μ). En la Figura 3.27 se encuentren representadas las porosimetrías de mercurio del grafito y de su óxido. Primeramente es de señalar

que en ellas se observe una porosidad mayor en el grafito que en su óxido y a partir aproximadamente de los $3 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ de radio, la porosidad del óxido grafitico se hace mayor que la del grafito, probablemente debido al menor tamaño de partícula del óxido, siendo entonces más fácil la formación de poros entre partículas de dicho óxido grafitico.

Por otra parte si comparamos el volumen de poros acumulados obtenido mediante esta técnica, vemos que en el caso del grafito es de $11062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, frente al volumen de poros deducido a partir de la rama de desorción, $6148 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en el grafito y 3169 en el caso de su óxido. En ambos casos la mesoporosidad está más desarrollada que la macroporosidad.

Como ya ha sido señalado, el estudio de la microporosidad ha sido realizado mediante el método de Dubinin-Radushkevich. Los valores del parámetro "D", o sea, la pendiente de la representación log-log de la ecuación DR se dan en la Tabla 5, 6 para los distintos gases y temperaturas empleadas y para los dos adsorbentes.

El parámetro "D" incluye el término B o sea la polarizabilidad relativa. Es interesante hacer notar que el valor de "D" decrece cuando lo hace el diámetro del poro y por esto puede ser usado de una forma semicuantitativa en el cálculo del tamaño del poro.

TABLA 5.6

VALORES DE "D" OBTENIDOS DE LA ECUACION DR

Adsorbente	Adsorbato	T ^o en K	D
Grafito	N ₂	77	0'02
	N ₂	90	0'04
	Ar	77	0'03
	Ar	90	0'03
	CO ₂	195	0'33
	CO ₂	273	0'19
Oxido graffico	N ₂	77	0'03
	N ₂	90	0'04
	Ar	77	0'06
	Ar	90	0'08
	n-C ₄ -H ₁₀	273	0'48

El volumen de microporos, "Vo", se da en la Tabla - 5.5. El volumen de microporos en el óxido graffítico es menor que en el caso del grafito, como se puede comprobar del examen de la Tabla anterior. Por otra parte, si comparamos los valores de "D" para el mismo adsorbato en el caso del grafito y del óxido graffítico, se puede comprobar que en el N₂ apenas hay variación; sin embargo, en el Ar se observa mayor variación debido probablemente a la mayor polarizabilidad de este último, aumentando en el óxido graffítico el valor de "D", lo que nos indica que ha habido una apertura de microporos puesto que "D" nos da una idea del tamaño medio de microporos que son accesibles al gas. El valor de "D" para CO₂ en el caso del grafito a la temperatura de 195°K es bastante grande, como es lógico esperar, debido a la mayor polarizabilidad de la molécula y también a la mayor temperatura a la que se ha realizado la adsorción, siendo por lo tanto accesible a zonas mayores de superficie. En el caso de CO₂ a 273°K, el valor de "D" obtenido parece ser anómalo ya que debía ser sólo ligeramente inferior al correspondiente a la temperatura de 195°K.

En el caso del nC₄H₁₀ vemos que el valor de "D" es muy grande, puesto que lógicamente el gas ha penetrado en poros mayores. Por lo tanto, podemos pensar que en el proceso de oxidación ha tenido lugar una apertura de microporos. El método DR presta, por lo tanto una ayuda muy valiosa en el estudio de sólidos microporosos, fundamentalmente cuando queremos conocer la variación de la estructura microporosa que tiene lugar en una adsor

bente, después de sufrir un proceso determinado (en este caso, oxidación del grafito a óxido grafitico). También podría ser usado, por ejemplo, para conocer la variación a lo largo del proceso de gasificación.

Podemos concluir por lo tanto, este apartado, sintetizando los distintos métodos empleados para el estudio de la textura porosa de nuestro grafito y su óxido grafitico correspondiente. A lo largo del proceso de oxidación ha habido una apertura de poros, disminuyendo la micro y mesoporosidad del grafito al pasar a óxido grafitico; esto es lógico, debido al paso del grafito a una estructura más homogénea. Hay que tener en cuenta también que en este proceso han quedado zonas inaccesibles al N_2 y al Ar en el óxido grafitico a bajas temperaturas pero que ha sido posible su determinación a alta temperatura con butano como adsorbato.

6. - CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades superficiales de un grafito artificial y de su correspondiente óxido grafitico, así como de la discusión de los mismos, se han establecido, entre otras, las siguientes conclusiones:

- 1.- El grafito artificial utilizado posee una elevada pureza, aunque el grado de cristalinidad es algo inferior al de algunos grafitos naturales. El óxido grafitico obtenido es de menor pureza, como consecuencia del método de preparación. La distancia interlaminar ha resultado ser de $6'21\text{Å}$, análoga a otros valores encontrados en la bibliografía. La fórmula empírica es $C_{3'193}O_{1'133}H_1$, con una relación C/O de 2'95, lo que nos indica que la oxidación del grafito a óxido grafitico no ha sido completa.
- 2.- Las isotermas de N_2 y Ar, sobre grafito a 77°K son típicamente pertenecientes al tipo II de la clasificación BET, con valores del parámetro c de 154 y 279. Por otra parte, las correspondientes isotermas obtenidas a 90°K , son prácticamente de transición entre el tipo II y III, de dicha clasificación, con valores de c de 51 y 71, respectivamente. Estas isotermas, excepto en el caso del N_2 a 90°K (por no llegar a la presión

relativa necesaria) presentan un escalón correspondiente a la formación de la segunda monocapa, característico de la homogeneidad del adsorbente.

En el caso de las mismas isothermas realizadas sobre óxido grafitico, los valores de c encontrados están comprendidos entre 75 y 141, por lo que son del tipo II o de transición entre los tipos II y III. A diferencia de lo que ocurría con el material de partida, estas isothermas no presentan el escalón correspondiente a la formación de la segunda monocapa.

3. - Tanto en las isothermas realizadas sobre grafito como sobre su óxido, cuando se representan en función de las presiones relativas para un mismo adsorbato y a las dos temperaturas a las que se realizan, presentan un punto de cruce, próximo al valor de la capacidad de la monocapa, V_m , calculado mediante el método BET aplicado a una de las dos isothermas que se cruzan. Un estudio sistemático de todos los casos - que se han encontrado en los que se produce dicho fenómeno con distintos adsorbentes y adsorbatos, nos ha permitido establecer una relación entre la forma de las isothermas y el valor de V_m obtenido mediante el punto de cruce y el método BET.

4. - La isoterma de CO_2 a 195°K sobre grafito es prácticamente del tipo III de la clasificación BET, con un valor de c de 18. La alta polarizabilidad de la molécula de CO_2 , y su momen-

to cuadrupolar, hacen que la adsorción de dichas moléculas a bajas presiones relativas, sobre una superficie grafitica, no sea muy alta.

Cuando se realizó la adsorción de CO_2 a 195°K sobre óxido grafitico, la isoterma correspondiente no pudo ser llevada a cabo ya que incluso después de 24 días no se había alcanzado el equilibrio para una dosis inicial; esto nos indica que el proceso de adsorción no es meramente físico, por fuerzas de Van der Waals, ya que debido a las características de la molécula de CO_2 , ésta probablemente penetra entre las capas de óxido grafitico, al igual, que ocurre en la adsorción de H_2O y NH_3 por dicho sólido, produciéndose una adsorción multimolecular entre dichas láminas

5. - Los métodos utilizados para calcular la superficie específica, tanto del grafito como de su óxido, dan valores bastante próximos. Cuando se aplica la teoría de Dubinin-Radushkevich, el valor de V_m presenta una gran concordancia para un mismo adsorbato a dos temperaturas diferentes, puesto que con este método lo que realmente se calcula es el volumen de microporos.

Por otra parte, la superficie específica del óxido grafitico calculada mediante la adsorción de N_2 y Ar a 77 y 90°K , resulta ser algo inferior a la del grafito de partida utilizando los mismos adsorbatos y temperaturas. Este hecho puede explicarse por la forma en que ocurre el proceso de -

oxidación, ya que durante éste quedan zonas inaccesibles a esos gases a las bajas temperaturas empleadas. Sin embargo estas zonas se han podido medir utilizando $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ como adsorbato a 273°K.

6. - En el óxido grafitico se ha determinado también la superficie interlaminar con etilenglicol, que ha resultado ser de $1708 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que equivale a decir que, comparada con la obtenida con $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ esta última es un 0.133% de la superficie interlaminar. Por lo que fundamentalmente, en el proceso de oxidación, ocurre un aumento de la superficie en zonas inaccesibles a gases adsorbidos físicamente a bajas temperaturas. Por otra parte, la superficie interlaminar teórica es de $1798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que viene a confirmar que la oxidación no ha sido completa en las 120 horas que duró el ataque oxidante.

7. - El estudio de las funciones termodinámicas de la fase adsorbida, tanto en el caso del grafito como en el de su óxido, confirman la validez del método del punto de cruce para la determinación de la superficie específica de los adsorbentes en que se produce este fenómeno. El calor diferencial de adsorción permanece por debajo del calor de condensación del gas, una vez completada la primera monocapa de moléculas adsorbidas. Esto indica que la superficie adsorbente no retiene fuertemente a las moléculas adsorbidas de la segunda monocapa, encontrándose éstas en un estado intermedio entre el que co-

corresponde a la fase gaseosa y a la líquida. La posterior confirmación de ello la proporciona el estudio de las curvas de entropía diferencial, en las cuales se observa un incremento rápido de la misma una vez superada la primera monocapa, alcanzando valores mayores que para casos análogos en los que no se produce cruce de isoterma; esto viene a indicar una mayor movilidad de las moléculas en la formación de la segunda monocapa.

8. - En el presente trabajo se ha podido demostrar que, pese a tratarse de un grafito artificial, las isoterma presentan un punto de cruce, el cual se sigue produciendo en el óxido grafitico obtenido a partir del citado grafito artificial.

Por otra parte, el estudio sistemático de todos los casos en que se produce cruce de las isoterma de adsorción, nos han llevado a pensar que, para que se produzca este fenómeno es necesario no solamente que se trate de una superficie de bajo contenido energético, sino que además esta superficie sea carbonosa, explicando esto el que una sustancia como el S_2Mo , de bajo contenido energético superficial (como se deduce de los valores de c de sus isoterma, y con una estructura en capas como la del grafito) no presente cruce en sus isoterma.

9. - El estudio termodinámico de la fase adsorbida realizado en el grafito y en su óxido, conduce a la conclusión de que este último posee una superficie externa de menor contenido energético.

tico que el grafito de partida, aunque conserve una cierta actividad superficial. Esto nos permite explicar el que un grafito de origen mineral no presente cruce en sus isotermas y sin embargo que el óxido grafitico obtenido a partir de él sí lo presenta. Todo ello se ha podido explicar teniendo en cuenta la estructura del grafito y la naturaleza del proceso de oxidación.

10.- Las isotermas de adsorción de N_2 y Ar a $77^\circ K$ sobre grafito y su óxido presentan un ciclo de histéresis perteneciente al tipo B de la clasificación de de Boer. Este ciclo presenta una caída brusca, al unirse las ramas de desorción con la de adsorción - en el caso del grafito, lo que no ocurre en el caso del óxido. - Esto quiere decir que, en el caso del grafito hay impedimentos estéricos entre planos que hacen que la salida del gas adsorbido como líquido tenga lugar bruscamente al llegar a la presión apropiada, mientras que en el óxido grafitico se produce paulatinamente.

11.- A partir de los datos de desorción se ha calculado la distribución del tamaño de poros, pudiéndose comprobar que existe un máximo en la región de los 20Å , tanto en el grafito como en el óxido grafitico, siendo dicho máximo más pronunciado en el caso del grafito. Las curvas de distribución ponen de manifiesto que ha ocurrido una disminución en la mesoporosidad al pasar de grafito a óxido grafitico, lo que se puede comprobar, además, mediante el estudio de la sumatoria de las áreas de po-

ros deducida del ciclo de histéresis y de la superficie específica obtenida mediante el método BET.

La porosimetría de mercurio realizada en las dos muestras corrobora, en el pequeño límite que abarca de la zona de los mesoporos que ésta, está más desarrollada en el grafito - que en su óxido existiendo una mayor macroporosidad en este último, debido a los espacios existentes entre las partículas, ya que se han usado partículas de menor tamaño en el caso - del óxido graffítico. Por otra parte, si se compara el volumen acumulado de poros deducido del ciclo de desorción, con el - obtenido a partir de la porosimetría de mercurio, se deduce - que este último es menor en las dos muestras, lo que indica - una mesoporosidad más desarrollada tanto en el grafito como - en su óxido. La microporosidad se ha estudiado mediante la - ecuación de Dubinin-Radushkevich, demostrándose, según el valor del parámetro D' , que el tamaño de los microporos en - el óxido graffítico es parecido al del grafito original; pero - del valor de V_0 se deduce que el volumen de microporos ha - disminuído al pasar del grafito al óxido graffítico.

12. - Finalmente, este trabajo ha permitido poner de manifiesto la validez del método del punto de cruce de las isotermas para el cálculo de V_m , así como el hecho de que el proceso de oxidación de un grafito artificial, dé lugar a un óxido graffítico - que tiene un menor contenido energético en su superficie ex-

terna que el grafito de partida y que dicho proceso ha producido - una disminución del volumen de micro y mesoporos, lo que lleva a su vez a confirmar el menor contenido energético superficial.

7.- BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) DAY, F.H.; Chemical Elements in Nature, 224, Harrap, London (1963).
- (2) BERMAN, R. (Ed.); "Physical Properties of Diamond" Clarendon Press, Oxford (1965).
- (3) NIGHTINGALE, R.E.; Nuclear Graphite, New York (1962).
- (4) UBBELOHDE, A.R. y LEWIS, F.A.; "Graphite and its Crystal Compounds", Oxford (1960).
- (5) ERGUN, S.; Carbon 6, 141, (1968).
- (6) PAULING, L.; "The Nature of the Chemical Bond" 3rd. Ed., - 235, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).
- (7) BERNAL, J.D.; Proc. Roy. Soc. A, 106, 749 (1924).
- (8) HASSEL, O. y MARK, H.; Z. Physik 25, 317 (1924).
- (9) HOFMANN, U.; y BOEHM, H.P.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 278, 58 (1955).
- (10) LAVES, F.; y BASKIN, Y.; Z. Krist. 107, 338 (1956).
- (11) HEROLD, A.; Compt. Rend., 232, 838, 1848 (1951).
- (12) HENNIG, G.R.; Progress in Inorganic Chemistry 1, 125 (1959).
- (13) HOFMANN, U. y HOLTS, R.; Ber, 72, 754 (1939).

- (14) RÜDORFF, W. y RÜDORFF, G.; Chem. Ber., 80, 417 (1947).
- (15) HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys.; 19, 922 (1951).
- (16) HENNIG, G.R.; Proceedings of the Conference on Carbon, University of Buffalo, Buffalo, New York. - 103, (1956).
- (17) HENNIG, G.R.; Chem. Phys. 20, 1438 (1952).
- (18) HENNIG, G.R.; Chem. Phys, 20, 1443 (1952).
- (19) RAPPENEAU, J.; y YVARS.; Energie nucleaire 5, nº 7, 512 - (1963).
- (20) ACHESON, A. G.; U.S. PATENT, nº 1.030 . 372 (1912).
- (21) FRANKLIN, R.E.; Proc. Roy. Soc.; A209, 196 (1951).
- (22) TEE, P.A.H. y TONGE, B.L.; J. Chem. Educ. 40, 117 (1963).
- (23) KLUG, H.P.; y BRASTED, R.C.; Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. VII, pag. 20, D. Van Nostrand Company Inc., N.Y. (1958).
- (24) HOLLIDAY, A.K., HUGHES, G. y WALKER, S.M.; "Comprehensive Inorganic Chemistry". Ed. Board Pergamon Press. (1973).
- (25) LE GROUPE FRANCAIS D'ESTUDES DES CARBONES; Les - Carbones, I. 19, Masson. Paris (1965).
- (26) BRODIE, B:C.; Ann. Chim. Phys. (3), 45, 351; 1855 trans. Roy Soc. 149, 249; 1859. Ann. Chim. Phys. (3), 59 466 (1860).

- (27) STAUDENMAIER, L.; Ber., 31, 1481 (1898); 32, 1394 (1899);
33, 2824, (1900).
- (28) RUESS, G.L.; KOLLOID, 2, 110, 17 (1945).
- (29) HOFMANN y FRENZEL, A.; Z. Elektrochem, 37, 613 (1931).
- (30) RILEY, H.L.; Fuel, 24, 43 (1945-46).
- (31) RUESS, G.L.; Monastsh, 76, 381 (1946).
- (32) CLAUS, A.; PLASS, R.; BOEHM, H.P.; HOFMANN, U.; Z.
anorg. u. allgem. Chem., 291, 205 (1957).
- (33) IBONNTAIN, L.; DUVAL, X., y LETTORT, M.; C.R. 234,
1363-1366, (1952).
- (34) LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; CARPENTER, F.G., y DEITZ, V.
R.; J. Phys. Chem., 65, 1112-9 (1961).
- (35) LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; Anal.
Real. Soc. Esp. Fis. y Quím. B, 60. 793,
(1964).
- (36) ROSS, J.W y GOOD, R.; J. Phys. Chem., 60, 1167-71 (1956).
- (37) WALKER, P.L., FORRESTI, R.J. y WRIGHT, C.C., Ind. Am.
and Eng. Chem., 45, 1703 (1945).
- (38) SPALARIS, G.H.; J. Phys. Chem., 60, 1480-83 (1956).
- (39) LANG, F.M., MAGNIER, P.; y MAY, S.; Carbon, 1, 33-45,
(1963).
- (40) SPALARIS; G.N.; U.S.A. E.C. Report AECD 3679, Nov. (1954)

- (41) ROSSMAN, R.P. y SMITH, W.R.; Ind. and Eng. Chem., 35, 972-6 (1943).
- (42) WALKER, P.L. y RUSINKO, F.; Proc. 3rd. Conf. on Carbon 633-42, Pergamon Press, (1959).
- (43) AMELINCKY, S.; DELAVIGNETTES, P.; J. Appl. Phys., 31 2122 (1960).
- (44) BOLLMANN, W. J. Appl. Phys., 32, 869 (1961).
- (45) GRENALL, A.; Nature, 182 448, (1958).
- (46) MILLET, J. y VIVARES, A.; J. Chem. Phys., 60, 553-62, (1963).
- (47) CHARLOT, G.; Analyse quantitative mineral. Masson, Paris, (1961).
- (48) GUERIN, H., y BASTICK, M.; Bull. Soc. Chim. Fr., 304-6, (1953).
- (49) GANGULI, N y KRISHNAN, K.S., Proc. Roy. Soc. A 177, 168, (1941).
- (50) POQUET, E.; LUMBROSO, M., HOARAV, J., MARCHAND, A., PACAULT, A. y SOULE, D.E.; J. Chim. Phys., 366, (1960).
- (51) LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; MARTIN RODRIGUEZ, A; Coloquio sobre química-física de procesos en superficies sólidas. Lig. Científica Medinaceli. Madrid (1965).

- (52) LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ VEGA, F.; Carbon 7, 589 - (1969).
- (53) LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ VEGA, F.; Carbon, 9, 279 - (1971).
- (54) LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ VEGA, F.; Carbon 7, 583 - (1969).
- (55) FERNANDEZ DURAN, E.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada (1972).
- (56) MARTIN RODRIGUEZ, A.; LOPEZ-GONZALEZ, J. D. y DOMINGUEZ VEGA, F.; Anales de Química 69, 909 (1973).
- (57) DUBININ, M.M.; "Surface Area Determination", P. 123-141. Butterworths London
- (58) BRUNAUER, S.; "The adsorption of gases and vapours" Princeton University Press. Princeton (1945).
- (59) HILL, T.L.; a) Advances in Catalysis, T. IV. Academic Press N.Y. 211 (1958).
b) J. Chem. Phys 17, 520 (1949).
c) Trans. Faraday Soc. 47, 376 (1951).
- (60) WASHBURN, E.W.; Proc. natl. Acad. Sci. USA, 7, 117 - (1921).

- (61) YOUNG, D.M. y CROWELL, A.D.; "Physical adsorption of Gases". Butterworths. London (1962).
- (62) HILL, T.L.; J. Chem. Phys. 18, 246 (1950).
- (63) EVERETT, D.H.; Trans. Faraday Soc., 46, 453 (1950).
- (64) GREGG, S.J. y SING, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity" Academic Press, London, (1967)
- (65) DE BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Proc. K. Akad. Wetens Amsterdam, Ser. B, 64, No. 1, 34 (1961).
- (66) SLABAUGH, W.H y SEILER, B.C.; J. Phys. Chem. 66, 396, (1962).
- (67) DEL PINO, C.; RAMIREZ GARCIA, A. y CANO RUIZ, J.; Ana les Real Soc. Esp. Fís. Quím. (Madrid), B, 61(12) 1205-10 (1965).
- (68) LOPEZ GONZALEZ, J. D.; BAÑARES MUÑOZ, y RAMIREZ - SAENZ, A.; Química e Industria 16,10(1970)
- (69) LOPEZ GONZALEZ, J. D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim., B, 60, 771, (1964).
- (70) BRAUER, H. "Química Inorgánica Preparativa". pag. 391. - Barcelona (1958).
- (71) HENDRICKS, S.B. y DYAL, L.A.; C.R. 4th Int. Cong. Soil Sci., Amsterdam II, 71 (1950).

- (72) EMICH, F., Monatsh, 36, 436, (1915).
- (73) Mc BAIN, J. y BAKR, A.; J. Am. Chem. Soc., 48, 690 (1925).
- (74) MAKOLIN, I. A.; Zavodskaya Lab. 15, 1209 (1949).
- (75) CHIPALKATTI, V. y GILES, C., Nature, 165, 735 (1950)
- (76) LOPEZ GONZALEZ, J.D. y DEL PINO VAZQUEZ, C.; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quim., B, 53, 299, (1957).
- (77) DOMINGUEZ VEGA, F.; "Estado físico-químico de los productos obtenidos en el proceso de oxidación en frío del grafito ultrápuro", Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1958).
- (78) RAMIREZ SAENZ, A.; "Estudio físico-químico de la superficie total y externa del ácido grafitico", Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1969).
- (79) LINARES SOLANO, A.; "Estudio de la superficie y de la textura porosa de un grafito de origen mineral". Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1974).
- (80) LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Memoria XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial, Madrid - (1956).
- (81) BAÑARES MUÑOZ, M.A.; "Adsorción de n-butano a las temperaturas de -78.5°C y 0°C sobre grafito

mineralógico ultrapuro". Tesis Doctoral.
Universidad de Granada (1962).

- (82) PISKUNOV, M.; "Cálculo Diferencial e Integral", Montaner y
Simon, Barcelona (1970).
- (83) LAIDLER, K. J.; "Cinética de reacciones". Ed. Alhambra S.A.
Madrid (1966).
- (84) THOMAS, H.; Universidad de Bristol, Ph. D. Thesis. (1969).
- (85) FRANKLIN, R. E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274, (1949).
- (86) PREGERMAIN, S. y CHICHE, P.; J. Chim. Phys. 60, 799-815
(1963).
- (87) KINI, K. A. y STACY, W. O.; Carbon, 1, 17-24 (1963).
- (88) EVERETT, D. H.; REDMAN, E.; MILES, A. J. y DAVIES, D. H.;
4^a Conf. Intern. Science du Charbon, Le
Touquet, 1961, Comm. C4.
- (89) BARRER, R. M. y STRACHAN, E.; Proc. Roy. Soc., A 231,
52-74 (1955).
- (90) MAGGS, F. A. P.; SCHWABE, P. H. y WILLIAMS, U. J.; Nature,
186, 956-958 (1960).
- (91) ROSS, S. y OLIVIER, J. O.; "On Physical Adsorption", Inters
cience Publishers, London (1964).
- (92) SIEBERT, A. R. y PACE, E. L.; J. Phys. Chem. 60, 828, (1956).
- (93) PACE, E. L., PIERCE, L. y DENNIS, K. S.; Rev. Sci. Instrum.
26, 20 (1955).

- (94) DALLAVALLE, J.M.; ORR, C. y SONGEON, J.; C.R., 252,
1783 (1961).
- (95) LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; CARPENTER, F.G y DEITZ, V.R.;
J. Res. natl. Bur. Stand, 55, 11, (1955).
- (96) LASON, M., CZUCHAJOWSKI, L. y ZYLE, M.; Fuel 39, 366 -
(1960).
- (97) BAREA CUESTA, E. Tesis Doctoral, Universidad de Granada,
Granada (1966).
- (98) HANDBOOK Of Chemistry and Physics, 53^a Edition, The Chemical
Rubber Co (1972-1973).
- (99) International Critical Tables, III, 219, McGraw Hill Book Co.,
1^a Ed. 6^a impres. (1928).
- (100) RITTER, U.L y DRAKE; L.C.; Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn.
17, 782 (1945).
- (101) DE BOER; "The Structure and Properties of porous Solids", 189
Butterworth, London (1958).
- (102) WIGGS, P.K.C.; "The Structure and Properties of. Porous Solids"
183, Butterworth, London (1958).

- (103) FRIPIAT, J.; CAUSSIDON, J. y JELLY, A.; "Chimie. Physique. Des Phénomènes de Surface". Masson y Cia. Paris (1971).
- (104) BLAS, L.; "Agenda del químico" 3ªEd. Ed. Aguilar Madrid - (1963).
- (105) Dato suministrado por el Observatorio meteorológico de la Universidad de Granada.
- (106) N.B.S. Technical New Bulletin, Octubre (1963).
- (107) CAWOOD y PATTERSON, Transactions Faraday Society, 29. 514, (1933).
- (108) GLASSTONE. "Tratado de Química Física". Ed. Aguilar.
- (109) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
- (110) LOEBENSTEIN, W.V. y DEITZ, V.R.; J. Res. Natl. Bur. Stand., 46, 51 (1951).
- (111) CROWELL, A.D. y YOUNG, D.M.; Trans. Faraday Soc., 49 1080 (1953).
- (112) GARDEN, KINGTON y LIANG; Trans. Faraday Soc. 51, 1558 (1958).

- (113) BRUNAUER, S. y EMMETT, P.H.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 2682 (1937).
- (114) EMMETT, P.H y BRUNAUER, S.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 1553 (1937).
- (115) McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; Journal of Colloid and Interface Science, 23, 577, (1967).
- (116) BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- (117) LOPEZ-GONZALEZ, J.D.; Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. B, 52, 387, (1956).
- (118) POLANYI, M.; Verh. dtsh. Physik Ges. 16, 1012.(1914).
- (119) DUBININ, M.M.; Chemistry and Physics of Carbon, (Edited by P.L. Walker Jr.), Vol.2, pag. 51. Edward Arnold, London, (1966).
- (120) MARSH, H y SIEMIENIEWSKA, T.; Fuel (London) 46, 441 (1967).
- (121) MARSH, H y RAND, B.; J. Coll. Interface Sci. 33, 101 (1970).
- (122) LANGMUIR, I.; J. Amer. Chem. Soc. 40, 1368 (1918).

- (123) LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; 3ª Reunión Internacional sobre reactividad de sólidos, Madrid (1956).
- (124) CANO RUIZ Y MAC EWAN; III Congr. Inter. de Reactividad - de sólidos, Madrid, 1, 227 (1956).
- (125) MAC EWAN y CANO RUIZ; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. 54-B, 43 (1958).
- (126) PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 57, 149 (1953).
- (127) ORR, C., y DALLA VALLE, J. M.; "Fine Particle Measurement", p. 271. Macmillan. London (1959).
- (128) POLLEY, M. M., SCHAEFFER, W. D., y SMITH, W. R.; J. Phys. Chem., 57, 469, (1953).
- (129) PRENZLOW; C. F., y HALSEY, G. D.; J. Phys. Chem. 61, 1158, (1957).
- (130) PIERCE, C.; J. Phys. Chem. 72, 6, (1968).
- (131) MAGGS, F. A. P.; Research (Lond.) 6, S13, (1953).
- (132) DRAIN, L. E.; Trans. Far. Soc. 49, 650, (1953).
- (133) MARSH, H. y WYNNE-JONES, W. F. K.; Carbon, 1, 269 (1964).
- (134) BEEBE, R. A., SPENCER, W. B. y AMBERG, C. H.; J. Phys. Chem. 62, 719 (1958).

- (135) DONNET, J. B y LAHAYE, J.; Rev. Gen. Caout, 41, 469 -
(1964) y Symposium on Carbon Tokyo,
VIII, 16 (1964).
- (136) MARTIN RODRIGUEZ, A.; Tesis Doctoral. Universidad de -
Granada (1963)
- (137) BEEBE, R. A. y HOLMES, J. M.; Can. J. of Chemistry, 35,
1542 (1957).
- (138) LOPEZ-GONZALEZ, J. D.; BAÑARES MUÑOZ, M. A. y RAMI
REZ SAENZ, A.; Química e Industria
17, 4, (1971).
- (139) LOPEZ GONZALEZ, J. D., BAREA CUESTA, E. y BAÑARES
MUÑOZ, M. A.; Anales de Químicas, -
64 B, 699, (1968).
- (140) HILL, T. L.; Trans Faraday Soc. 47, 376, (1951).
- (141) DONNET, J. B. y BOULAND, J. C.; Rev. Gen. Caout, 41, 407.
(1964).
- (142) BARRER, R. M. y MACLEOD; D. M.; Trans Faraday Soc. 50,
980 (1954).
- (143) WHITAKER, G.; Ph. D. Thesis, London (1962).



Biblioteca Universitaria de Granada



01066195