Universidad de Granada
Facultad de Ciencias

ESTUDIO DE LA SUPERFICIE Y DE LA TEXTURA POROSA DE UN GRAFITO DE ORIGEN MINERAL

Angel Linares Solano

TESIS DOCTORAL

QUÍMICA INORGÁNICA

R-25.491

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento
Nº Copia

ESTUDIO DE LA SUPERFICIE Y DE LA TEXTURA POROSA DE UN GRAFITO DE ORIGEN MINERAL

VISADO en Granada a 14 de Octubre de 1974

DIRECTORES DE LA TESIS

Firmado: Prof. Dr. D. Juan de Dios López--González, Catedrático y Jefe del Departamento de Química Inorgánica, y Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso, Prof. Adjunto de-Química Inorgánica.

Facultad de Ciencias-de la Universidad de-Granada.

Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS.

Granada, 14 de Octubre de 1974.

Firmado: Angel Linares Solano, Licenciado en-Ciencias, Sección de-Químicas.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
ENTRADA
Fecha 16 OCT. 1974
Número 4.885

A mis padres
A mi mujer

Estaré siempre muy agradecido al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Dr. D. Francisco - Rodriguez Reinoso, por su acertada dirección, contínuos consejos y estímulos, así como por haber puesto a mi alcance los medios necesarios para la realización del presente trabajo.

También quiero agradecer, la especial atención recibida del Prof. Dr. D. Miguel Angel Bañares Muñoz, durante su estancia en este Departamento.

He de expresar, asimismo, mi gratitud a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, asi como a la Srtª. Conchita Diaz Chaves y a la Srtª. Purita Vilchez Camacho, por el interés y eficacia mostrado en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis.

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

INDICE

INDICE

Pag.

1.- INTRODUCCION..... 1

1.1.- GRAFITO..... 1

1.2.- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL GRAFITO..... 12

1.3.- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO... 22

2.- MATERIALES UTILIZADOS..... 27

2.1.- GRAFITO..... 27

2.1.1.- Purificación de la muestra de grafito..... 33

2.2.- GASES UTILIZADOS..... 36

2.3.- MERCURIO..... 37

2.4.- LIQUIDOS Y SOLIDO CRIOGENICOS... 39

3.- METODOS EXPERIMENTALES..... 41

3.1.- APARATO DE ADSORCION..... 42

3.1.1.- Sistema de adsorción..... 43

3.1.1.1.- Cámara de adsorción..... 44

3.1.1.2.- Bureta de gases..... 46

3.1.1.3.- Vacuómetro Mc Leod..... 47

3.1.1.4.- Vacuómetro Pirani..... 47

3.1.1.5.- Manómetro diferencial..... 48

3.1.2.- Sistema de alto vacío..... 49

3.1.3.- Sistema de dosificación de gases 53

Pags.

3.1.4.- Sistema de reserva de vacío... 57

3.1.5.- Sistema de presión..... 59

3.1.6.- Sistema de medida..... 61

3.2.- CALIBRADO DEL APARATO DE ADSORCION 62

3.2.1.- Calibrado del sistema de adsorción..... 63

3.2.1.1.- Calibrado de la bureta de gases..... 64

3.2.1.2.- Calibrado del volumen "V_α"... 65

3.2.1.3.- Calibrado del volumen "V_β"... 69

3.2.1.4.- Calibrado del volumen "V_c"... 72

3.2.1.5.- Calibrado del "volumen muerto"..... 73

3.2.1.6.- Calibrado del volumen "V_p"... 76

3.2.2.- Calibrado del vacuómetro Piraní..... 78

3.2.3.- Calibrado del vacuómetro Mc - Leod,del sistema de alto vacío.. 88

3.3.- PREPARACION DE LA CAMARA DE ADSORCION..... 90

3.4.- DESGASIFICACION DEL ADSORBENTE 91

3.5.- TEMPERATURAS DE ADSORCION..... 93

3.6.- CONTROL DE LA TEMPERATURA..... 95

3.6.1.- Control de la temperatura de - 77ºK..... 98

Pags.

3.6.2.- Control de la temperatura de 90 ºK..... 100

3.6.3.- Control de la temperatura de 195 ºK..... 102

3.7.- OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION..... 103

3.8.- OBTENCION DE LOS DATOS DE DESORCION..... 112

3.9.- POROSIMETRIA DE MERCURIO..... 113

3.10.- MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING..... 115

3.11.- "GASIFICACION" DE LA MUESTRA.. 116

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES..... 119

4.1.- CRITERIOS DE CORRECCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES..... 119

4.1.1.- Correcciones de presión.... 119

4.1.2.- Correcciones por difusión termomolecular..... 123

4.1.3.- Corrección por la desviación del comportamiento ideal de - los gases utilizados..... 129

4.2.- ADSORCION DE NITROGENO..... 133

4.2.1.- Isoterma a 77 ºK..... 134

4.2.2.- Isoterma a 90 ºK..... 147

4.3.- ADSORCION DE ARGON..... 153

4.3.1.- Isoterma a 77 ºK..... 154

4.3.2.- Isoterma a 90 ºK..... 160

Pags.

4.4.- ADSORCION DE DIOXIDO DE CARBONO..... 165

4.5.- ADSORCION DE NITROGENO A 77ºK EN GRAFITO "GASIFICADO" CON - OXIGENO..... 168

4.5.1.- Grafito "gasificado" al 31'9% 169

4.5.2.- Grafito "gasificado" al 51'3% 175

4.5.3.- Grafito "gasificado" al 88'2% 182

4.6.- POROSIMETRIA DE MERCURIO..... 186

4.7.- MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING..... 186

5.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIEMENTALES..... 191

5.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA..... 191

5.1.1.- Cálculo de Vm..... 194

5.1.1.1.- Método del punto "B"..... 194

5.1.1.2.- Método de B.E.T..... 195

5.1.1.3.- Método de L-G..... 195

5.1.2.- Cálculo de las superficies específicas..... 196

5.1.2.1.- Adsorción de nitrógeno... 197

5.1.2.2.- Adsorción de argon..... 203

5.1.2.3.- Adsorción de dióxido de carbono..... 209

5.1.2.4.- Adsorción de nitrógeno en grafito "gasificado"..... 214

Pags.

5.2.- FUNCIONES TERMODINAMICAS..... 223

5.2.1.- Calores y entropías diferenciales de adsorción..... 225

5.2.2.- Calores y entropías integrales de adsorción..... 243

5.2.2.1.- Cálculo de la presión superficial..... 244

5.2.2.2.- Integración desde X = O, hasta el primer valor experimental..... 246

5.2.2.3.- Integración desde el primer valor experimental hasta el último..... 250

5.3.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS 266

6.- DISCUSION DE RESULTADOS..... 277

6.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION..... 279

6.2.- SUPERFICIE ESPECIFICA..... 291

6.3.- FUNCIONES TERMODINAMICAS..... 300

6.4.- DESORCION..... 312

7.- CONCLUSIONES..... 327

8.- BIBLIOGRAFIA..... 337

1.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

1.1.- GRAFITO

A pesar del elevado número de investigaciones que se vienen realizando sobre grafitos y diamante, son muchos los problemas y las cuestiones que siguen planteándose bajo el punto de vista físico-químico en torno a los carbones en general. El estudio del proceso de grafitización, único en su género, así como el mecanismo de reacción de algunas transformaciones aparentemente sencillas, como su gasificación y sus multiples formas, todas ellas con estructuras electrónicas diferentes, indican que no existe todavía un modelo capaz de explicar el conjunto de las propiedades físicas y químicas de los carbones.

Estos problemas fundamentales, y las contínuas exigencias tecnológicas, han dado origen a innumerables trabajos dedicados al estudio de las distintas formas del carbón, especialmente del grafito, justificados por el amplio margen de sus aplicaciones, algunas de ellas conocidas ya desde muy antiguo.

Bajo el nombre de carbón se incluyen todas las formas sólidas negras del elemento carbono (1), aunque el mismo esté impurificado con pequeñas cantidades de otros elementos. Ahora bien, el carbono se encuentra en la naturaleza (2) en dos formas alotrópicas, diamante (3) y grafito (4) (5) (6). Las otras formas "amorfas" del carbono consisten esencialmente de grafito microcristalino con diferentes tipos de impurezas adsorbidas en su superficie. De todas las formas del carbono, es sin duda el grafito el que ha sido objeto de estudios más extensos y detallados, como consecuencia del papel extraordinariamente importante que juega en la tecnología actual, aparte de los numerosos problemas teóricos que plantea, tanto su estructura como aquellas reacciones en las que interviene.

Tanto el diamante como el grafito constituyen ejemplos típicos de estructuras macromoleculares, (7), (8) con propiedades físicas y químicas muy distintas como consecuencia de las diferencias existentes en su estructura cristalina, así como en el tipo de enlace entre los átomos de carbono. Así, mientras que el diamante es esencialmente una molécula gigante en la que cada átomo está unido tetraedricamente a otros cuatro átomos de carbono, tomando el conjunto una simetría cúbica, el grafito cristaliza en una

estructura laminar con simetría exagonal en la que, dentro - de un plano, cada átomo de carbono, en su estado hibridizado sp^2, está enlazado a otros tres átomos de carbono. Como consecuencia de estas notables diferencias, las propiedades del diamante y grafito van a ser totalmente distintas, y son precisamente las propiedades únicas del grafito las que le - han dado un interés inusitado desde que Acheson (9), en 1896 preparó por vez primera un grafito artificial.

Aunque el grafito había sido conocido y utilizado desde la prehistoria, no se pudo comprobar hasta 1779, cuando Scheele lo oxidó a dióxido de carbono, que estaba constituido por carbono. A partir de entonces, el número de sus - aplicaciones se incrementa progresivamente, principalmente con el descubrimiento de la pila voltaica, produciéndose un gran avance cuando Acheson consiguió prepararlo artificialmente a partir de carbones amorfos.

Con el desarrollo de la energía nuclear a partir de 1940, se abrió un nuevo campo de aplicación para el grafito que, indirectamente, promocionó el estudio de todas sus propiedades físicas y químicas, así como la búsqueda de nuevos métodos de preparación en los que se combinarán el bajo costo de fabricación con la máxima perfección cristalina.

El grafito, como se citaba anteriormente, cristaliza en una estructura laminar en la que cada átomo de carbono en su estado sp^2 está unido a otros tres átomos de carbono. Los orbitales atómicos p_Z no enlazados, solapan para dar lugar a sistemas completamente deslocalizados de orbitales moleculares, permitiendo así el transporte de electrones a través del cristal. Como consecuencia, el grafito, a diferencia del diamante, será un buen conductor aunque la conductividad, como ocurre con otros muchas propiedades, dependerá marcadamente del eje cristalográfico que se considere en la medida. El color negro del grafito también aparece como consecuencia de la excitación de estos electrones deslocalizados.

La distancia entre los planos es de 0'33539 nm (3,3539 Å) (10), aunque esta distancia es ligeramente mayor en carbones que no son muy cristalinos. Esta distancia es demasiado grande como para que puedan operar las fuerzas de valencia normales y, como consecuencia, las sucesivas capas están unidas solamente por fuerzas de Van der Waals débiles. La casi inexistencia de enlaces entre planos, da lugar a que el grafito presente la propiedad de que estos planos puedan separarse con facilidad, haciendo que el grafito sea blando.

Además, esta falta de interacción entre los planos hace que sea posible introducir otros grupos químicos en el cristal - dando lugar a un aspecto muy importante de la química del - grafito: el de los compuestos de intercalación laminar. De_ hecho, las propiedades lubricantes del grafito son, probablemente, consecuencia del enlace del oxigeno o moléculas_ orgánicas a las capas de grafito, reduciendo aún más la interacción entre los planos, y disminuyendo el poder lubricante a medida que aumenta la pureza del grafito (11).

Ahora bien, el grafito puede presentarse en dos formas alotrópicas. En el α-grafito, como puede apreciarse en la Figura 1a, los planos están colocados de forma que los átomos de carbono de capas alternas están situados verticalmente uno sobre otro (secuencia ABAB...) mientras que el β-grafito (Figura 1b) los planos están desplazados de forma que los átomos de carbono de cada tres capas están situados unos sobre otros (secuencia ABCABC...). La forma α, que es la natural (8) (12) presenta estructura exagonal, estable, mientras que la β presenta una estructura romboédrica (13). La forma β se produce por tratamiento mecánico (14), pulverizando, por ejemplo la forma α ; pero aquella puede convertirse en la forma estable α por medio de un tratamiento térmico alrededor de 1000ºC (15). Como consecuencia de la es-

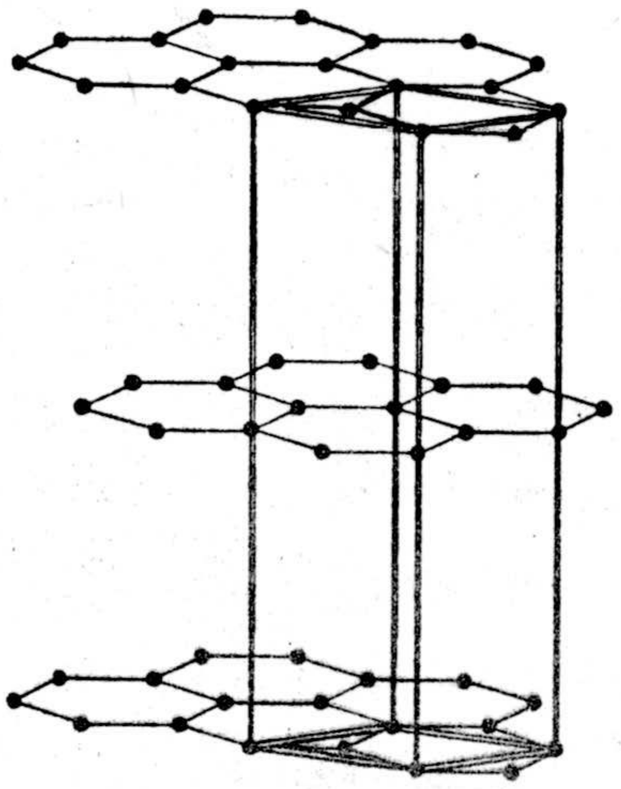


FIGURA - 1-a
ESTRUCTURA EXAGONAL (α - GRAFITO)

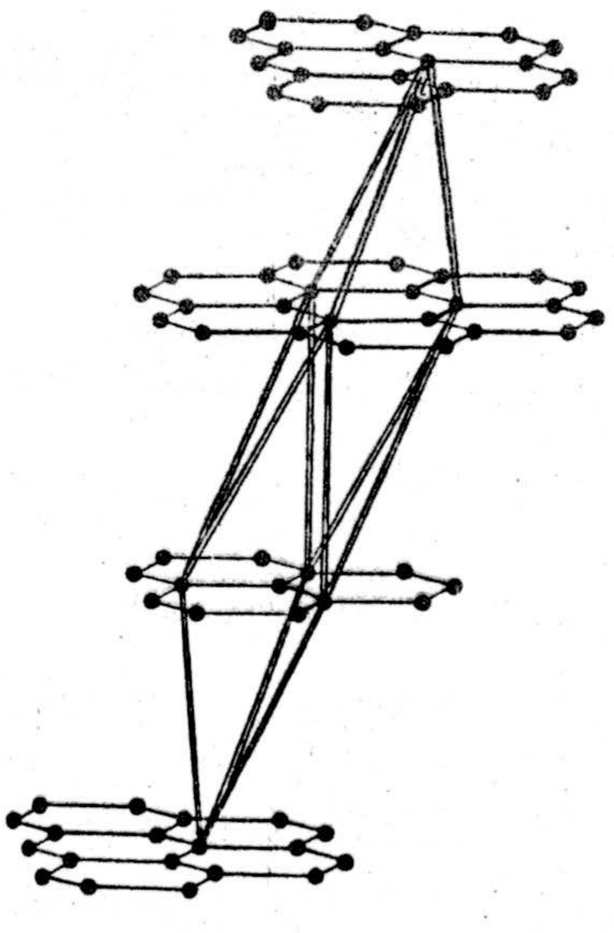


FIGURA - 1-b
ESTRUCTURA ROMBOEDRICA (β - GRAFITO)

FIGURA - 1 - ESTRUCTURAS DEL GRAFITO

tructura cristalina que presenta, el grafito mostrará un elevado grado de anisotropía, que se manifiesta en sus propiedades físicas y químicas. Esta anisotropía será máxima en el caso de un monocristal perfecto, mientras que en grafitos policristalinos dependerá del método de preparación. Las propiedades físicas que mejor muestran esta anisotropía serán las mecánicas, con un valor del módulo de Young en el plano basal excepcionalmente alto (en esta dirección el grafito es uno de los materiales más fuertes de la naturaleza) (16); las térmicas, con una gran conductividad en el plano basal (17) y propiedades aislantes (18) a lo largo del eje c, mostrando la máxima expansión térmica en dicho eje, en dirección perpendicular al plano basal (esto, de nuevo, refleja las débiles fuerzas que existen en esta dirección entre los planos exagonales); y las propiedades eléctricas, que también muestran una extremada anisotropía (19).

Como consecuencia de estas excepcionales propiedades del grafito, su consumo en la industria ha ido incrementándose de una forma regular en los últimos años, llegando, en el año 1964, a una producción superior a los 4 millones de toneladas, cifra que está aumentando alrededor del cinco por ciento cada año (20). Este consumo creciente de grafito ha hecho necesaria la búsqueda de métodos de prepa

ración de grafitos artificiales, la mayoría de los cuales se obtienen por el procedimiento Acheson, en el que se parte, por ejemplo de coque de petróleo, (21) que se calienta con sílice en un horno electrico alrededor de 2500ºC durante un período de tiempo comprendido entre 24 y 36 horas. Aunque se ha sugerido que la reacción tiene lugar previa formación de carburo de silicio, que se descompone al subir la temperatura, evaporándose el silicio, lo que puede ocurrir es que a la alta temperatura a que se realiza el proceso, se promocione el crecimiento de los cristales de grafito que ya existieran en el coque (22).

El producto final de este proceso puede mostrar una gran variedad de propiedades, sobre todo en lo que respecta a densidad, porosidad, etc., dependiendo del material de partida. Para las aplicaciones más generales, como puede ser la fabricación de hornos eléctricos, crisoles de fundición, lubricantes, etc., esto no supone, normalmente, ninguna desventaja. Para aplicaciones más especiales, siempre se puede proceder a un ulterior tratamiento y purificación que dependerán del uso a que sea destinado.

Estos tratamientos de purificación (23), (24), (25) de grafito sintético son absolutamente necesarios en algunas

aplicaciones. La sección eficaz de captura neutrónica del grafito es extremadamente baja, por lo que se usa como moderador en los reactores nucleares (26). Bajo la influencia de la radiación del reactor, se producen desplazamientos atómicos en el cristal (efecto de Wigner) (22), dando lugar a un aumento de la energía interna; esta energía se libera cuando el cristal se calienta alrededor de los 1000ºC, pero hay el peligro de que se produzca una explosión. Este efecto se puede reducir a un mínimo al usar grafito que presente una pureza química y estructura cristalina extremadamente elevadas. En estos casos se partirá de un material carbonoso lo más puro posible evitando la presencia de elementos como boro que tiene una alta sección eficaz de captura. De esta forma, y después de un tratamiento químico y térmico adecuados (27), pueden obtenerse grafitos artificiales con contenidos en impurezas no superiores a las 10 p.p.m., tales como los que se usan en reactores nucleares y en la preparación de electrodos especiales.

Este grafito artificial, obtenido por ejemplo mediante el proceso Acheson, ha de prepararse para la aplicación industrial a la que esté destinado. Para ello, es necesario aglomerarlo con ciertos aglutinantes, tales como alquitran de hulla, brea y resinas sintéticas, con el objeto de obtener una pasta que se plastifica mediante presión y que, pos

teriormente, se endurece a altas presiones mediante prensas hidráulicas. La pieza así obtenida se somete a un recocido - alrededor de 1000ºC, para evaporar las partes más volátiles del aglutinante y carbonizar las más pesadas (28). La proporción de grafito y aglutinante dependerá de la posterior aplicación del grafito resultante. El producto resultante del recocido se somete de nuevo a una grafitización a alta temperatura, entre 2600 y 3000ºC, con lo que todo el aglutinante se grafitiza, y se obtiene un bloque, de la forma deseada, de grafito artificial que es un material eminentemente policristalino.

En la práctica, muy a menudo se utiliza un grafito de origen mineral para aglomerarlo con el aglutinante apropiado y así, poder utilizarlo en bloques de forma y tamaño deseados. Esto ha dado lugar en el pasado, a un gran confusionismo en la terminología de los grafitos y no es raro encontrar en la bibliografía el nombre de grafito mineralógico aplicado a uno que ha sido preparado de esta forma. Se ha de entender, sin embargo, que este tipo de grafito es un material policristalino, que en realidad puede ser considerado como - una mezcla de dos tipos de grafito. Por una parte, el grafito mineralógico que ha sido pulverizado para ser mezclado - con el aglutinante, y por otra parte el grafito procedente del proceso de grafitización del aglutinante, que hace de cemento de unión entre los cristales del grafito de origen mineral (29).

Tanto el grafito artificial preparado a partir de un grafito de origen mineralógico, como el obtenido a partir de uno sintético, no presentan el grado de orientación deseable en algunas de las aplicaciones de origen más moderno, - puesto que están constituidos por microcristales cuyos tamaños varían desde unas decenas a unos centenares de Angstrons. Estos microcristales están orientados en todas direcciones, y aunque hay una orientación preferencial que depende de la dirección de extrusión o moldeo de la pasta original, esta orientación no es suficiente para muchos usos.

Para ciertas aplicaciones recientes como análisis de rayos X, conos de cohetes y vehículos espaciales, etc se requiere un grafito que presente una estructura altamente ordenada, y de esta demanda ha surgido la industria de los - grafitos pirolíticos. Un método de preparación de estos grafitos es el cracking directo de hidrocarburos sobre una superficie metálica o sobre una base de otro grafito artificial (30). El gas usado normalmente es un hidrocarburo de bajo peso molecular, (31), como el metano. De esta forma se consigue un alto grado de orientación así como tamaño relativamente grande de cristales. Si el material así obtenido es sometido a un segundo tratamiento térmico a temperaturas alrededor de 3000ºC (32), tiene lugar un posterior crecimiento de cristales, y el producto así obtenido es un grafito bastante perfecto desde el punto de vista cristalográfico.

Si el grafito pirolítico así obtenido, denominado grafito pirolítico depositado, se somete a la acción de grandes presiones al mismo tiempo que a una temperatura cercana a los 3500ºC, se obtiene el grafito más perfecto disponible, en la actualidad, con la ventaja sobre el monocristal mineralógico de poder estudiarse en piezas de grandes dimensiones, comparadas con las diminutas que presentan un monocristal (33).

1.2.- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL GRAFITO

Como consecuencia del gran desarrollo llevado a cabo en los últimos años en las aplicaciones tecnológicas del grafito, son innumerables los estudios realizados para poder entender, no solo los procesos de grafitización, sino las propiedades físico-químicas de la superficie de estos grafitos. Ahora bien, como se hizo constar anteriormente, el mayor consumo de grafito está dirigido hacia aquel preparado artificialmente y, como consecuencia, la mayor parte de los tratados y publicaciones sobre el tema usan como material objeto de estudio alguno de estos grafitos.

En la revisión bibliográfica realizada por nosotros sobre el tema de nuestro trabajo, se ha podido comprobar que existe una gran profusión de trabajos sobre diversos aspectos de la física y química de grafitos artificiales, pero son relativamente pocos los que estudian el grafito natural ,

o los grafitos artificiales preparados a partir de un grafito - de origen mineralógico.

Es precisamente el conocimiento de las propiedades físico-químicas de la superficie de los grafitos uno de los temas que más han llamado la atención de los estudiosos sobre este material, destacando sobremanera las técnicas de adsorción física de gases y vapores sobre la superficie de los grafitos. Esta es precisamente la técnica utilizada en el presente trabajo, en el que se estudia la química superficial de un grafito de origen mineral de Degussa (Alemania).

Como consecuencia del método de preparación de los grafitos artificiales, incluso aquellos que parten de un grafito de origen mineralógico, parece lógico esperar que la textura que presenten sea bastante diferente de la de los grafitos naturales. Ahora bien, dentro de los grafitos preparados artificialmente, las propiedades de la textura dependerán no sólo del aglutinante utilizado sino también de la proporción en que éste entre a tomar parte, así como de los métodos y condiciones de preparación (34) (35) (36).

La textura del grafito va a desempeñar un papel primordial en todos aquellos fenómenos donde el sólido esté en contacto o reaccione con el medio exterior, a través de la superficie total que lo separa. Es por lo tanto necesario

conocer dicha textura para poder predecir lo que va a ocurrir en esos fenómenos, y esto puede conseguirse mediante el estudio del proceso de adsorción física (ó química) de gases y vapores en la superficie del grafito.

Para el estudio de la textura porosa de cualquier sólido se necesitan los medios que permitan alcanzar los poros con dimensiones iguales o mayores que el tamaño de las moléculas que se intenta adsorber en su superficie. Los métodos más clásicos para estudiar dicha textura porosa son, naturalmente, los de adsorción física de gases, que permiten además de la determinación de la extensión de la superficie del sólido, el estudio de la naturaleza y propiedades físicoquímicas de dicha superficie.

Los métodos de estudio de las propiedades superficiales de sólidos han evolucionado mucho desde los primeros intentos de Langmuir y así, la medida de la superficie accesible a un gas aporta bastante al conocimiento de la superficie del sólido, pero este dato es insuficiente para describir la textura porosa de ese sólido, siendo necesario además el determinar la porosidad. No se puede pretender conocer realmente la textura porosa si no se conoce la distribución volumétrica de los poros en función de sus dimensiones, es decir,

la porosidad diferencial. Esto puede conseguirse mediante el uso de técnicas de adsorción de gases y porosimetría de mercurio (37) (38) (39).

Por otra parte, los métodos de adsorción suministran una información muy valiosa sobre la superficie, al poder estudiar las variaciones de la entropía y calor de adsorción de la fase adsorbida, calculadas a partir de las isotermas de adsorción de gases, ya que dichas funciones termodinámicas están directamente relacionadas con el concepto mecánico estadístico de orden-desorden y, por tanto, con el grado de libertad de las moléculas adsorbidas, que es una consecuencia de la magnitud de las interacciones entre el gas y el sólido.

Además, el estudio de las isotermas de adsorción de gases puede suministrar otro dato de gran importancia en muchas de las reacciones en que puede participar el sólido: la heterogeneidad de su superficie. Trabajos realizados por diferentes autores (40) (41) (42) (43) (44), han permitido deducir que la heterogeneidad de la superficie, así como la presencia de impurezas son las razones fundamentales de las diferentes propiedades físico-químicas de los grafitos.

Antes de entrar en el estudio objeto de este trabajo, será conveniente resaltar algunas de las investigaciones realizadas durante los últimos años, indicativas de la variedad de trabajos dedicados exclusivamente al estudio de las propiedades físico-químicas de la superficie de grafitos, mediante la determinación de las correspondientes isotermas de adsorción de diferentes gases.

Los gases utilizados en estos trabajos son muy variados, aunque preferentemente han sido los gases nobles, nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, butano, etc. así como una serie de vapores tales como amoniaco, benceno, agua etc. Las temperaturas utilizadas cubren un intervalo muy amplio, dados los progresos realizados en los últimos años por la criogenia.

De esta forma, se han estudiado las isotermas de adsorción de He (45) (46) (47) a bajas temperaturas, así como la posible adsorción de este gas a temperaturas superiores a 273ºK (48) (49), con el objeto de poder cerciorarse de que este gas puede ser utilizado como medio de determinación del volumen aparente del sólido, siempre que no haya adsorción.

Son muy numerosos los trabajos de adsorción en los que se emplea argón como adsorbato, gas especialmente

apropiado en el caso de grafito, que presenta una pequeña superficie específica. Los valores obtenidos con este adsorbato, coinciden muy bien con los hallados con otros gases - (50) (51) (52) (53). En el caso del argón, así como en el del nitrógeno, son numerosas las ecuaciones tabuladas existentes en la bibliografía, tanto para el estudio de la superficie, como para el cálculo del volumen de poros, e incluso para - la distribución y tamaño de dichos poros. Beebe y Young - (54), mediante el estudio de los calores de adsorción de argon sobre grafito artificial a diferentes temperaturas, así como Bobka, Dininng, Siebert y Pace (55), al determinar, - por métodos calorimétricos la capacidad calorífica y calores de adsorción de argón sobre Graphon, pueden deducir el grado de heterogeneidad de éstos materiales. Igualmente Polley, Scheaffer y Smith (56) estudiaron grafitos que presentaban distintos grados de grafitización, mediante isotermas con argón, y observaron que éstas isotermas presentaban escaleras más o menos acusadas, dependiendo del grado de grafitización de los diferentes grafitos empleados.

Son también muy notables los estudios de propiedades superficiales, realizados con kripton como adsorbato. Entre estos trabajos publicados merecen ser destacados los de Mc Dermont y Lowton (57), y de Boer (58). Pero, -

principalmente, el kripton se emplea para el estudio y desarrollo de la teoría de las isotermas de adsorción en escaleras, propias de sólidos que tengan una superficie muy homogénea, como el grafito, y su relación con el grado de grafitización (59). La relación cuantitativa entre las etapas de la isoterma de adsorción y la grafitización no está del todo establecida, pero sí se puede obtener un conocimiento sobre el grado de heterogeneidad de los grafitos. Tanto Duval y Thomy (60), como Amberg, Spencer y Beebe (61), al estudiar las isotermas de adsorción de Kripton sobre diferentes materiales grafíticos, han tratado de deducir el grado de grafitización de cada uno de los materiales.

Son numerosas las investigaciones realizadas en grafitos empleando otros adsorbatos, tales como benceno, tolueno, hexano, butano, oxidos de nitrógeno, vapor de agua etc., que aportan datos experimentales necesarios para el conocimiento de la superficie de los adsorbentes estudiados. Así, Kiselev y Eltekov, (62) comparan las propiedades superficiales del grafito con las de otros adsorbentes empleando distintos adsorbatos y, en otro trabajo (63), estudian el grafito artificial empleando, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano y benceno. Loeser y Harkins (64) emplean N_2 y n-heptano para el estudio de grafitos de distintos grados de pure-

za, mientras que Pace y Siebert (65) determinan, por su parte, los calores de adsorción a partir de las isotermas obtenidas con, nitrógeno, argón, neon, orto-hidrógeno y para-hidrógeno.

López-González y Bañares Muñoz (66), estudian las propiedades físico-químicas de la superficie de un grafito mineralógico ultrapuro, con n-butano, mientras que un grafito artificial es estudiado con el mismo adsorbato por Pierce y Good. (67). Mooi, Pierce y Smith (68), determinan a su vez, las isotermas de adsorción de cloruro de etilo sobre grafito artificial, mientras que las isotermas de adsorción de metanol sobre el mismo grafito han sido investigadas por Pierce y Smith (69). La adsorción con benceno, n-hexano y cloruro de etilo, comparada con los resultados obtenidos con nitrógeno ha sido realizada por Pierce y Ewing (7o), en negros de carbon calentados a 3000ºC, empleando en un trabajo posterior (71) C_6F_6 para el estudio de un grafito obtenido por tratamiento a 3100ºC, y en otro trabajo, los mismos autores, utilizan también como adsorbato Cl_4C (72).

Estudios de los calores de adsorción en grafito artificial se han realizado también empleando p-hidrógeno, me

tano y CD_4, en negro de carbón (P33) grafitizado a una temperatura de 2700ºC (73) por Constabaris, Sams y Halsey (74), realizando también estos autores otros trabajos en el mismo grafito con Ne, Ar, Kr, Xe (75).

Estudios sobre negros de carbón con etileno, y etano, con vapor de agua, y con oxígeno, han sido realizados respectivamente por Bezus, Drewing y Kiselev (76), y por Young y colaboradores (77) y por Kington, Beebe, Polley y Smith (78).

Cascaroni y Fernandez, han realizado muy recientemente, estudios de adsorción en grafito de pureza espectrográfica, con monóxido de nitrógeno (79) y dióxido de nitrógeno (80).

A pesar de encontrar en la bibliografía, como se ha indicado, un extenso número de adsorbatos usados en el estudio de las propiedades de superficie de los grafitos, el gas que más comummente se utiliza es el nitrógeno; tanto es así, que la mayoría de los resultados obtenidos con otros gases, se comparan después con los encontrados con el nitrógeno.

Algunos de los estudios de la superficie de grafitos realizados con nitrógeno a bajas temperaturas, se han comparado con técnicas diferentes como la microscopía electrónica(81)(82). Scheaffer y Smith (83) estudiaron negros de carbon, antes y después del proceso de grafitización, comparando también los resultados obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas con los resultados hallados por microscopía electrónica, siendo el orden de discrepancia, dado por estos autores, de un 10 a 20%, e incluso menos. También se han realizado estudios del tamaño y de la distribución de los poros, en un intervalo comprendido entre 20 y 300 Å, empleando como adsorbatos nitrógeno y argón a la temperatura del nitrógeno líquido (84) (85) (86).

También recientemente se ha investigado la adsorción física de diversas moléculas, sobre negro de humo grafitizado y no grafitizado (87) y Bocquet, Genisson, Sailleau, (88) han estudiado la variación del espectro de porosidad en función del número de impregnaciones con brea a que haya sido sometido el carbon antes de su grafitización. Otros estudios han sido realizados también en grafitos impregnados con un aglutinante por Eartherly y colaboradores (89), por Walker y Rusinko (90), Bocquet, y colaboradores (91) (92), y Geller y Walker (93), apareciendo en todos ellos pequeñas variacio-

nes en la distribución del tamaño de poros, que dependen esencialmente de los tratamientos a que ha sido sometido el grafito original.

Importantes son los numerosos trabajos realizados con los negros de humo, de un alto grado de grafitización superficial, frente a adsorbatos relativamente sencillos, presentando superficies homogeneas (94) (95) (96).

Por último, es de destacar el estudio realizado por Avgul y Kiselev, sobre la importancia del proceso de adsorción, para dilucidar diferencias estructurales entre los distintos grafitos, así como un estudio teórico-experimental de las interacciones adsorbato-adsorbente (97).

1.3.- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Investigaciones realizadas por López-González, Carpenter y Deitz (42) pusieron de manifiesto las influencias del origen del grafito en sus propiedades físico-químicas.

Posteriormente, se han ido confirmando estas diferencias mediante trabajos comparativos realizados en grafi

tos de distinta procedencia. Así, se ha estudiado el mecanismo de oxidación a 0ºC, de un grafito mineralógico y otro artificial, en el proceso de formación del ácido grafítico, observando diferentes propiedades físico-químicas del ácido grafítico preparado a partir de ellos, en lo que respecta a su actividad superficial, capacidad de retención de Ba^{2+} y calor de formación (98). Asimismo, estudios realizados en productos de oxidación intermedios obtenidos a partir de grafito artificial y mineral, reflejan diferencias de propiedades tales como densidad (99), superficie específica (100), difracción de R.X (101), resistividad (102) y susceptibilidad magnética (103). Estas marcadas diferencias, debidas al origen del grafito obtenido a partir de grafito artificial, complementando el estudio del obtenido partiendo de grafito mineral - (104).

Por otra parte, hay un problema de gran interés que ha sido poco estudiado hasta ahora. Como se citó anteriormente, la textura porosa y las propiedades superficiales de un grafito preparado artificialmente (aun aquel que toma grafito mineralógico como material de partida) van a depender del aglutinante y de las condiciones de preparación. Así Mrozowski (105)(106) pone de relieve con estos trabajos , la

importancia que presentan las condiciones iniciales de preparación de la muestra, al estudiar la resistividad eléctrica, - que depende de la presión a la que se ha sometido la muestra original, deduciendo que el aglutinante introduce su propia - conductividad, enmascarando en parte la del grafito estudiado. A su vez, Okada (107) estudia sistemáticamente la influencia de la preparación del aglutinante en los valores de la densidad de los productos finales obtenidos, mientras que Rappeneau (26) observa la importancia del aglutinante en las propiedades mecánicas y eléctricas. También, Spalaris (108) investiga una serie de grafitos artificiales (Acheson) por medio de las isotermas de adsorción-desorción, observando los - cambios sufridos en la superficie, tamaño, distribución de - poros y densidad, y concluyendo que es el aglutinante el responsable de la mayoría de los poros presentes en estos grafitos estudiados, y que influye en el conjunto de las propiedades físico-químicas del grafito original.

El grafito utilizado en el presente trabajo, que - fue suministrado por la J.E.N. en un bloque de grandes dimensiones, es de origen mineralógico y se encuentra compactado a elevada presión, muy posiblemente con la ayuda de algún aglutinante que ha sido posteriormente grafitizado, lo que ha

dado origen a una mezcla homogénea de grafito mineral y de - aquel procedente del aglutinante empleado. El estudio de este grafito presenta una gran interés, precisamente para observar en que medida éste aglutinante puede afectar a las propiedades físico-químicas de superficie del grafito mineral.

Todo lo expuesto anteriormente, junto con el interés tanto teórico como práctico que presentan los adsorbentes de superficie homogénea, y el relativo escaso número de publicaciones, dedicadas al estudio de las propiedades físico -químicas de la superficie del grafito de origen mineralógico, han sido los motivos que nos han llevado a la realización del presente trabajo.

2.- MATERIALES UTILIZADOS

2.- MATERIALES UTILIZADOS

2.1.- GRAFITO

En la realización del presente trabajo se ha utilizado un grafito de origen mineralógico procedente de Degussa (Alemania), que nos fue suministrado por la J.E.N. - (Madrid).

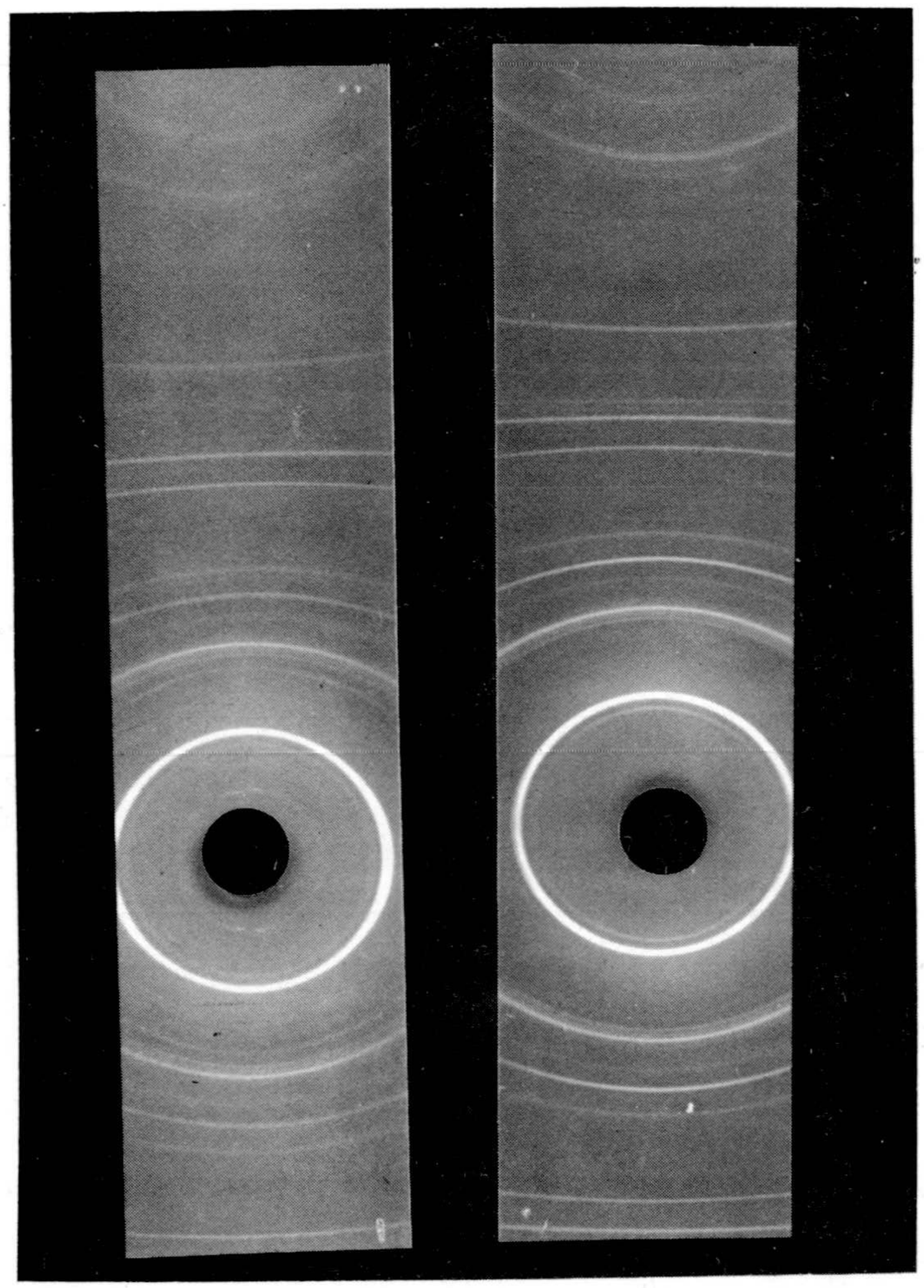
El contenido en impurezas de este grafito, según el resultado del análisis espectrográfico, suministrado también por el citado centro, viene expresado en la tabla 2.1. Este contenido en impurezas es similar a la de - los grafitos nucleares de alto grado de pureza

TABLA 2.1

CONTENIDO EN IMPUREZAS DEL GRAFITO UTILIZADO

Elementos	p.p.m.
S	0'8
Ca	< 20
Fe	<100
Ti	10
V	10

Para comprobar la pureza y cristalinidad de este grafito, se obtuvo el correspondiente diagrama de difracción de Rayos X, siguiendo la técnica de Debye Scherrer, que aparece en la Figura 2.1. Junto a él se muestra también, a efectos comparativos, un difractograma de grafito ultrapuro muy cristalino, de origen mineralógico, cedido por el National Bureau of Standards, Washington, D.C., U.S.A. En la tabla 2.2, se expresan los valores de los espaciados y la intensidad de las lineas correspondientes al diagrama del grafito objeto de nuestro estudio.



a b

Figura 2.1.- Diagramas de difracción de Rayos X

a) Grafito N.B.S.

b) Grafito minerálógico de Degussa.

TABLA 2.2

LECTURA DE LOS ESPACIADOS DE GRAFITO

Linea	d(en Å)	Intensidad
1	3'36	m. f.
2	2'13	d.
3	2'05	m. d.
4	2'02	m.
5	1'79	m. d.
6	1'67	m.
7	1'54	m. d.
8	1'23	d.
9	1'15	d.

Como puede observarse en los debyegramas - de la Figura 2.1, la cristalinidad del grafito de origen - mineral, de Degussa, es similar a la del grafito del National Bureau of Standards.

Otros detalles sobre la pureza y cristalinidad de este grafito fueron estudiados anteriormente en este Departamento (102) (109). La Figura 2.2., correspondiente a microscopía electrónica por transmisión, así como la Fi

gura 2.3, en la que se muestra un diagrama de difracción - de electrones, ponen también de manifiesto la naturaleza - esencialmente policristalina que confirman la alta cristalinidad del grafito que se ha utilizado en nuestras experiencias.

Este grafito de Degussa suministrado por la - J.E.N., se presenta compactado y en bloque de gran dímensión, por lo que, para nuestros estudios de adsorción, se ha pulverizado hasta conseguir un tamaño de partícula apropiado, comprendido entre 50 y 80 μ.

Para conseguir este tamaño de partículas, se ha pulverizado parte del bloque original, empleando para - ello un bisturí de acero de gran dureza, con el objeto de evitar, dentro de lo posible, cualquier impurificación. Una vez limado el grafito, se molturó en mortero de ágata.

Debido a todas estas manipulaciones de que ha sido objeto el grafito original, se consideró oportuno realizar un tratamiento de purificación con ácido clorhídrico, reforzado con ácido fluorhídrico hirviente. Se realizaron análisis semicuantitativos de las muestras de grafito antes y después de ser tratadas con ácido clorhídrico y, nuevamen

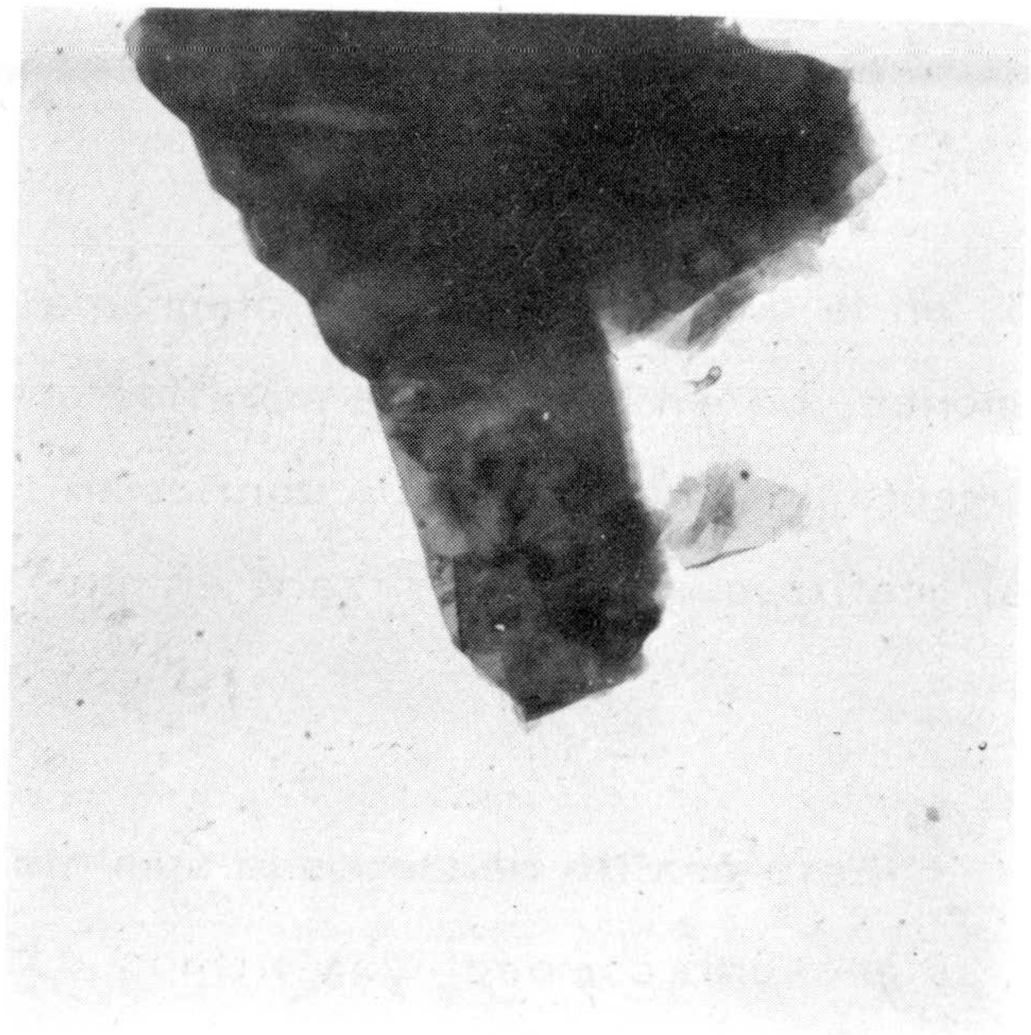


Figura 2.2.- Micrografía del granito 7.000 aumentos.

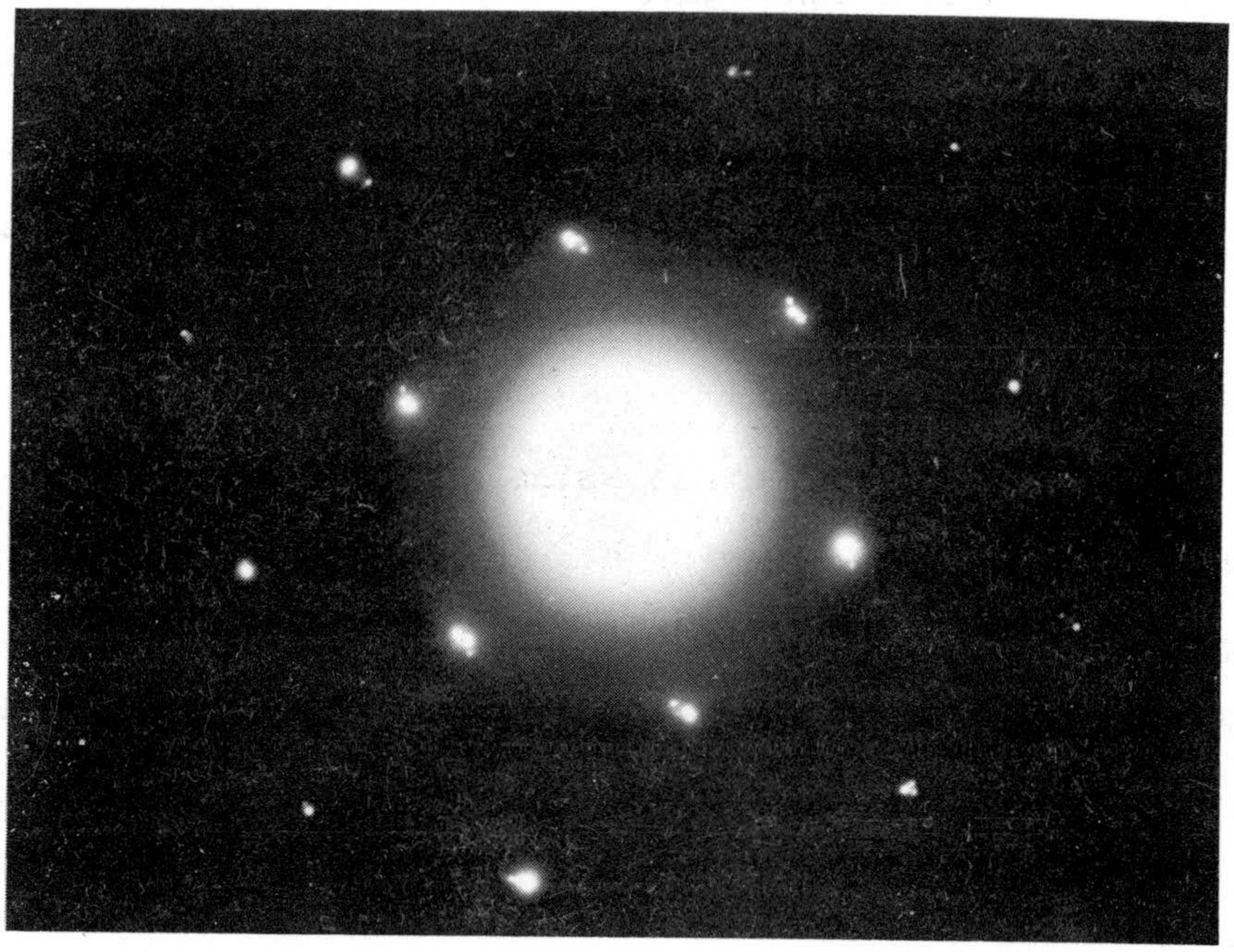


Figura 2.3.-Diagrama de difracción de electrones de la partícula de Grafito de la figura 2.2.

te, después de tratadas con ácido fluorhídrico, para así comprobar la marcha y eficacia de dichos tratamientos.

2.1.1.- Purificación de la muestra de grafito

Como se ha indicado, debido al tratamiento mecánico a que se somete la muestra, se ha realizado un análisis - semicuantitativo para observar las impurificaciones aportadas durante el mismo. El resultado de dichos análisis, realizado por el Dr. Rodríguez Reinoso en el Mineral Constitution Labs. (The Pensylvania State University, U.S.A.), viene expresado en la Tabla 2.3.

TABLA 2.3

ANALISIS DE GRAFITO ORIGINAL

Si	Fe	Mg	Ca	B	Cu	Ag	Mn	Al
250ppm	60ppm	5ppm	8ppm	<10ppm	1ppm	<1ppm	<8ppm	20ppm

No han sido detectados: Pb(<30ppm); Cr(<10ppm); V(<10ppm); Be(<1ppm); Ni(<40ppm); Co(<20ppm); Mo(<10ppm); Sr(<10ppm); Ba(<20ppm)

Para disminuir el contenido en impurezas de hierro, calcio, manganeso y aluminio, se ha usado ácido clorhídrico, reactivo análisis, de densidad 1'19,de la casa Carlo Erba, repitiendo la operación hasta que el ensayo de la gota con sulfocianuro potásico fue negativo. Evidentemente, se han de eliminar los cloruros que quedan retenidos, y para ello, se lavó repetidas veces con agua destilada, hasta que la prueba analítica con nitrato de plata fue negativa. El resultado del análisis espectrográfico realizado por el Dr. Rodriguez Reinoso, tras este tratamiento, está expresado en la tabla 2.4.

TABLA 2.4

ANALISIS DEL GRAFITO TRATADO CON ClH

Si	Fe	Mg	Ca	B	Cu	Ag	Mn	Al
250ppm	<10ppm	5ppm	6ppm	20ppm	<1ppm	<1ppm	<2ppm	5ppm
No han sido detectados: Pb(<30ppm); Cr(<10ppm); V(<10ppm) Be(<1ppm); Ni(<40ppm); Co(<20ppm) Mo(<10ppm) Sr(<10ppm) Ba(<20ppm)								

Debido al contenido en silicio que tienen las muestras, se han tratado con ácido fluorhídrico hirviente, reactivo análisis, de la casa Merck. El grafito, fue luego lavado - con abundante agua destilada, hasta ausencia comprobada de fluoruros mediante el método analítico espectrofotométrico directo (110), por formación de un complejo doble de color azul con el alizarín 3-metilamina-N N diacético, con el ión Ce^{3+}. Se ha empleado un espectrofotómetro Beckman DU-2, pudiéndose comprobar que la concentración de fluoruros en el agua de lavado era inferior a 1 ppm. El resultado del análisis de - la muestra tratada con ácido fluorhídrico, también realizado por el Dr. Rodriguez Reinoso en el Mineral constitution Labs, viene expresado en la tabla 2.5

TABLA 2.5

ANALISIS DEL GRAFITO TRATADO CON ClH y F_2H_2

Si	Fe	Mg	Ca	B	Cu	Ag	Mn	Al
30ppm	<10ppm	2ppm	<1ppm	<10ppm	<1ppm	<1ppm	<2ppm	<2ppm

No han sido detectados: Pb(<30ppm); Cr(<10ppm); V(<10ppm); Be(<1ppm); Ni(<40ppm); Co(<20ppm); Mo(<10ppm); Sr(<10ppm) Ba(<20ppm)

2.2.- GASES UTILIZADOS

Tanto para el calibrado del aparato, como para el estudio de las isotermas de adsorción, se han utilizado en el presente trabajo, helio, nitrógeno, argon, dióxido de carbono.

El helio, N55, es decir, de 99,9995% de pureza en volumen, fue suministrado por la Sociedad Española del Oxigeno, en ampollas de vidrio pyrex, de un litro de capacidad, a presión atmosférica .

El nitrógeno, N52, (99,9992% de pureza), igualmente suministrado por la S.E.O., en botella metálica de 10 litros de capacidad.

El argon, N52, que tiene 99,9992% de pureza en volumen, suministrado por la S.E.O. en ampolla de vidrio pyrex de 1 litro de capacidad a presión atmosférica.

El dióxido de carbono, N48, (99,998% de pureza) fue suministrado por S.E.O., en envase metálico de pequeño volumen que se incorpora fácilmente en el aparato de adsorción mediante una unión vidrio-metal.

Todos los datos de pureza de los gases, son los correspondientes a los análisis suministrados por la S.E.O

2.3.- MERCURIO

La construcción del aparato volumétrico del tipo utilizado en este trabajo, requiere una gran cantidad de mercurio. El mercurio original fue suministrado por Minas de Almadén S.A.y hubo de ser sometido a una serie de procesos de purificación para evitar, dentro de lo posible, la contaminación, tanto de la muestra como del sistema de adsorción.

Las impurezas mecánicas que acompañan al mercurio se separan por filtración a través de un embudo de placa filtrante (Sovirel, 3), mediante el vacío producido por una trompa de agua.

Para la separación de las impurezas metálicas se procede de un modo distinto según se trate de metales más o menos nobles que el mercurio. Los metales menos nobles, se pueden oxidar fácilmente, mientras que los metales más nobles solamente se pueden separar del mercurio de una manera sencilla, por destilación a vacío. Para la sepa-

ración de los metales no nobles, se siguió el método de Dobrowski (111), en el que el mercurio se limpia por agitación con un volumen igual de disolución de permanganato potásico, saturado en frío. El permanganato, se reduce así en parte, a - dióxido de manganeso y éste forma con el mercurio una escoria fina. Después de la oxidación de las impurezas, se lava con agua, en grandes cantidades, con agitación contínua, para, finalmente dejar decantar, repitiéndose la adición de disolución de permanganato y los lavados tantas veces como - sea preciso hasta que el color del permanganato no varíe - después de agitar durante 30 segundos. Una vez conseguido_ esto, se lava de nuevo y se acidula con ácido nítrico (R.A) - diluido, para que se disuelva el dióxido de manganeso, lavandose después con agua destilada hasta que no tenga reacción ácida.

Para eliminar los metales nobles (112), se ha construido un aparato de destilación en vidrio pyrex que -- consta de matraz de destilación, refrigerante, trampa sumergida en un Dewar que contiene nitrógeno líquido, y una bomba de vacío, marca Oliveras, tipo OD4, que puede conseguir - una presión final del orden de 10^{-3} Torr. Una vez destilado_ todo el mercurio, se comprueba que no deja residuo en cápsula de porcelana, y como prueba final, se hierven durante

un minuto, 5 gramos de mercurio con 5 ml. de agua y 4'5 gramos de tiosulfato sódico; el mercurio, limpio y purificado, no debe perder su brillo y todo lo más, podrá tomar un tinte débilmente amarillo (113).

2.4.- LIQUIDOS Y SOLIDO CRIOGENICOS

El nitrógeno líquido utilizado fue obtenido en esta Facultad de Ciencias, por el servicio de criogenia de la Universidad de Granada.

El oxígeno líquido fue suministrado por la S.E.O

El dióxido de carbono sólido, fue obtenido directamente en el laboratorio, con ayuda de balas de CO_2, N48 es decir, de 99'998% de pureza en volumen.

Todos los líquidos y sólido criogénicos utilizados en el presente trabajo eran de gran pureza, por lo que la temperatura del baño podría mantenerse prácticamente constante, como pudo comprobarse durante la determinación experimental de las isotermas de adsorción. La descripción de los sistemas de control de las temperaturas de trabajo se realizará en el apartado correspondiente.

3.- METODOS EXPERIMENTALES

3.- METODOS EXPERIMENTALES

Dada la importancia que presenta el conocimiento de las propiedades de superficie, son muchas las técnicas que se han desarrollado para el estudio absoluto de la superficie de los sólidos. La técnica de adsorción física de gases relativamente inertes, tales como N_2, Ar, ó Kr, a bajas temperaturas presenta grandes posibilidades, debido a las débiles interacciones adsorbente-adsorbato y a la precisión que se puede alcanzar por medios relativamente sencillos, en las medidas volumétricas de adsorción.

Para nuestro estudio, se ha adoptado esta técnica de adsorción de gases a bajas temperaturas y, para ello, se ha diseñado y construido el sistema de adsorción que se describe a continuación.

3.1.- APARATO DE ADSORCION

Se trata de un sistema volumétrico convencional en el que se determina el volumen de gas adsorbido por medidas de presiones de equilibrio en un recinto de capacidad conocida, cuya temperatura está perfectamente controlada. Ahora bien, se han introducido algunas modificiaciones que le proporcionan mayor precisión y rapidez en la determinación de las isotermas de adsorción.

Todo el aparato está montado en un laboratorio termostatizado para conseguir que las fluctuaciones de temperatura se reduzcan a un mínimo, con el objeto de evitar las dilataciones que pueden sufrir el vidrio pyrex en que está construido así como el mercurio, que darían lugar a la introducción de errores en los niveles de mercurio utilizados.

En la bibliografía consultada, existen muchas variedades de aparatos volumétricos (74) (114) (115) (116) que se adaptan a las necesidades del experimentador, teniendo en cuenta la naturaleza y tamaño del adsorbente, que son -

factores muy importantes a la hora de diseñar un aparato.

Nuestro aparato, especialmente preparado para el estudio de adsorbentes de pequeña superficie específica, tales como grafito, abarca una zona muy amplia de presiones, comprendida entre 10^{-4} y 800 Torr, permitiendo así un estudio completo de las zonas de bajas, medias y altas presiones

Todo el aparato ha sido construido en vidrio pyrex por el servicio de soplado de vidrio de esta Universidad. Las llaves de alto vacío empleadas son marca Quickfit y la grasa utilizada es Apiezon N, óptima para la temperatura ambiente de nuestro laboratorio, dado que su presión de vapor en estas condiciones es inferior a 10^{-8} Torr.

A continuación se describen las partes fundamentales que componen nuestro aparato de adsorción.

3.1.1.- Sistema de adsorción

En todo aparato volumétrico, la parte esencial, que debe estar perfectamente calibrada, es el sistema de adsorción, que a su vez, está constituido por varios componen

tes, todos ellos muy importantes a la hora de estudiar el - fenómeno de adsorción física.

En la Figura 3.1 se presenta un esquema del sistema de adsorción del aparato diseñado y construido -- por nosostros. En dicho esquema pueden distinguirse los siguientes contituyentes:

- Cámara de adsorción.
- Bureta de gases.
- Manómetro diferencial.
- Vacuómetro Mc Leod.
- Vacuométro Pirani.

El sistema de adsorción puede aislarse del resto del aparato mediante el uso de las llaves b, d, f y j, que a su vez, están conectadas con el sistema de alto vacío mediante la llave general a.

3.1.1.1.- Cámara de adsorción

La cámara de adsorción H en la Figura 3.1,- consta de un bulbo construido en vidrio pyrex, que contiene la muestra objeto de nuestro estudio y está unido al resto -

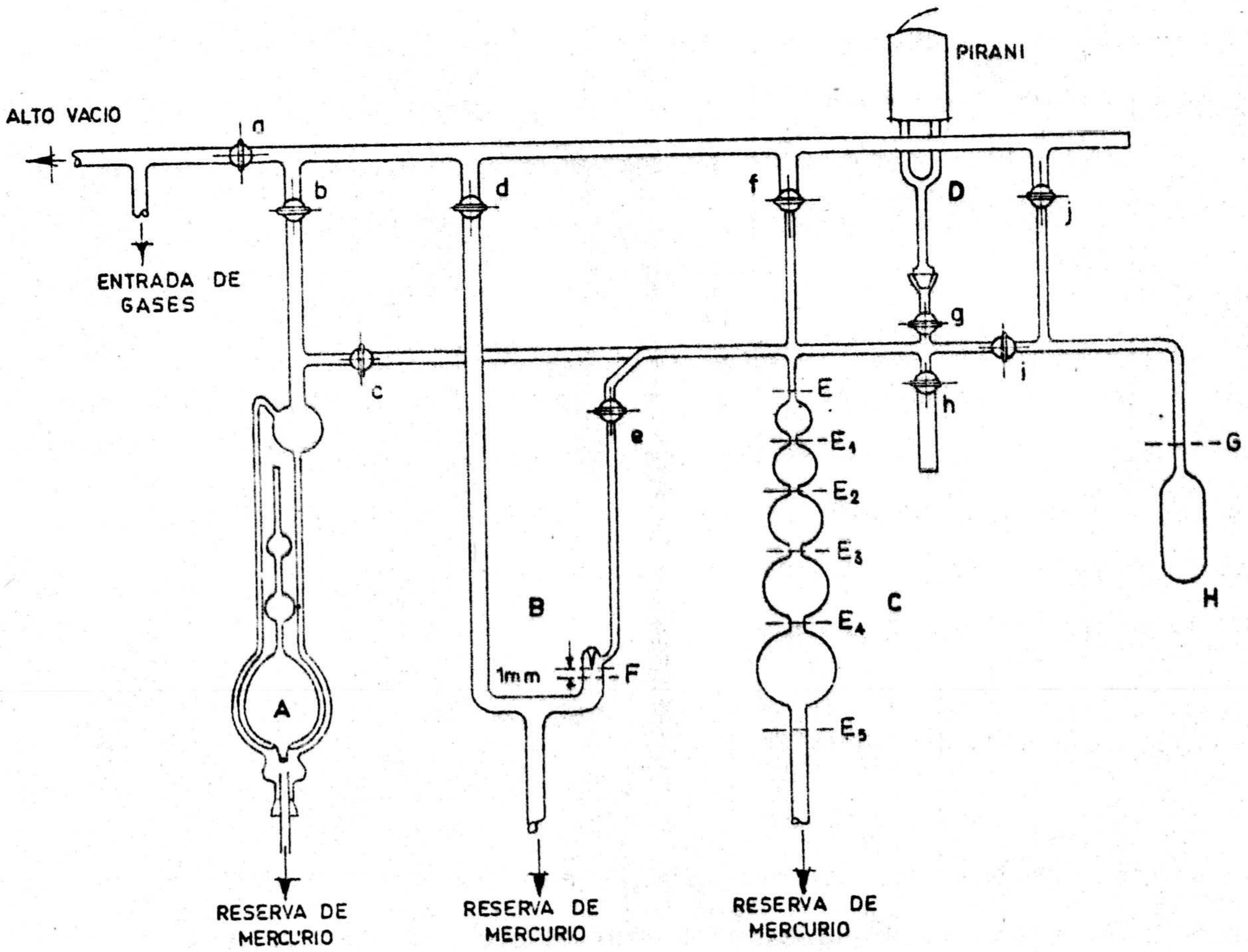


FIGURA – 3.1 –
SISTEMA DE ADSORCION

del sistema por medio de un capilar de 2mm de diámetro interno mediante las llaves i y j. La llave i, separa la cámara de adsorción del resto del sistema, mientras que la llave j, la separa del sistema de alto vacío.

El bublo lleva un enrase, G, que señala la parte de la cámara que quedará sumergida en el baño líquido a la temperatura a la que se está realizando la adsorción. Este volumen, así como el limitado por las llaves i y j y el correspondiente a la muestra, se conocen perfectamente, como se verá más adelante.

3.1.1.2.- Bureta de gases

La bureta de gases tiene por objeto modificar el volumen del sistema de adsorción, y en nuestro caso consta de cinco bolas calibradas. Al elevar el nivel de mercurio en la bureta, se disminuye el volumen del sistema de adsorción, de forma que a cada nuevo volumen conseguido, le correspondería una presión distinta y, de esta forma con una sola dosis inicial se pueden obtener, en nuestro caso, seis medidas independientes, correspondientes a los seis enrases de la bureta, sin ningún error acumulativo.

Como puede observarse en la Figura 3.1, la bureta de gases, C, va conectada al vacuómetro Mc Leod, al manómetro diferencial, al alto vacío, al vacuómetro Pirani, y a la cámara de adsorción, pudiéndose aislar parcial o totálmente cuando sea necesario, por medio de las llaves c, e f, g, h, e i, respectivamente.

3.1.1.3.- Vacuómetro Mc Leod

El vacuómetro Mc Leod, (A en la Figura 3.1) utilizado por nosotros, modelo Bendix GM-100, de la casa Consolidated Vacuum Corporation, New York, ha sido calibrado por la casa constructura y lleva incorporadas unas escalas graduadas que señalan directamente las medidas de presión, para valores comprendidos entre 10 y 10^{-6} Torr.

Este vacuómetro está unido directamente al alto vacío por la llave b, al sistema de adsorción por la llave c, y en su parte inferior lleva la reserva de mercurio, que está comunicada con el sistema de presión y reserva de vacío.

Este dispositivo, al mismo tiempo que nos permite conocer el vacío final alcanzado en el sistema de adsorción

durante la desgasificación de la muestra, y en cualquier - otro momento necesario, nos ha permitido calibrar, como se verá más adelante el vacuómetro Pirani.

Mientras se realizan las medidas de adsorción el vacuómetro Mc Leod, queda aislado, con el fin de reducir a un mínimo el volumen muerto.

3.1.1.4.- Vacuómetro Pirani

Es un sistema para medir bajas presiones, comprendidas entre 1 y 10^{-4} Torr, siempre que esté perfectamente calibrado. Presenta, frente al vacuómetro Mc Leod, la ventaja de que sólo aporta al sistema de adsorción un pequeño volumen.

El vacuometro Pirani (D en la Figura 3.1) está unido al sistema de adsorción mediante un ajuste esmerilado 14/23, pudiendo aislarse, cuando no sea necesario su - uso, mediante la llave g.

El vacuómetro Pirani será descrito más adelante, en el apartado correspondiente a calibrados.

3.1.1.5. Manómetro diferencial

El manómetro diferencial (B, en la Figura 3.1) es el dispositivo fundamental para medir la presión del - sistema, por diferencia de nivel de mercurio entre sus - dos ramas, con la ayuda de un catetómetro.

La rama de la izquierda va comunicada al alto vacío y la derecha al sistema de adsorción. Se puede observar en la Figura, 3.1, una señal de referencia, E, - que nos servirá para enrasar el nivel de mercurio, 1 mm por debajo de ella, mediante la reserva que lleva en su - base y que está comunicada al sistema de presiones y de reserva de vacío.

3.1.2 - Sistema de alto vacío

Este sistema de alto vacío, con el que puede conseguirse fácilmente y en poco tiempo, una presión inferior a 10^{-6} Torr, está compuesto por:

- Una bomba rotatoria de aceite.
- Una difusora de mercurio.
- Una "trampa" fria.

- Una reserva de vacío.
- Un vacuómetro Mc Leod.

En la Figura 3.2, se presenta un esquema de este sistema de vacío. La bomba rotatoria de aceite, modelo ED-50 de la casa Edwards, alcanza fácilmente una presión inferior a 10^{-3} Torr, con una capacidad de extracción de 50 l/mm.

La difusora de mercurio, I, tiene dos refrigerantes y una manta calefactora, y ha sido construida en el servicio de Soplado de Vidrio de esta Universidad.

La trampa fria, k, en la que se utiliza nitrógeno líquido, está intercalada entre la difusora y el resto del aparato, impidiendo que lleguen vapores de mercurio al sistema de adsorción, así como ayudando a conseguir una presión inferior a 10^{-6} Torr.

La reserva de vacío, J, tiene la misión de evitar que la bomba rotatoria esté siempre funcionando, con lo que puede utilizarse para la desgasificación de la muestra durante las horas de la noche.

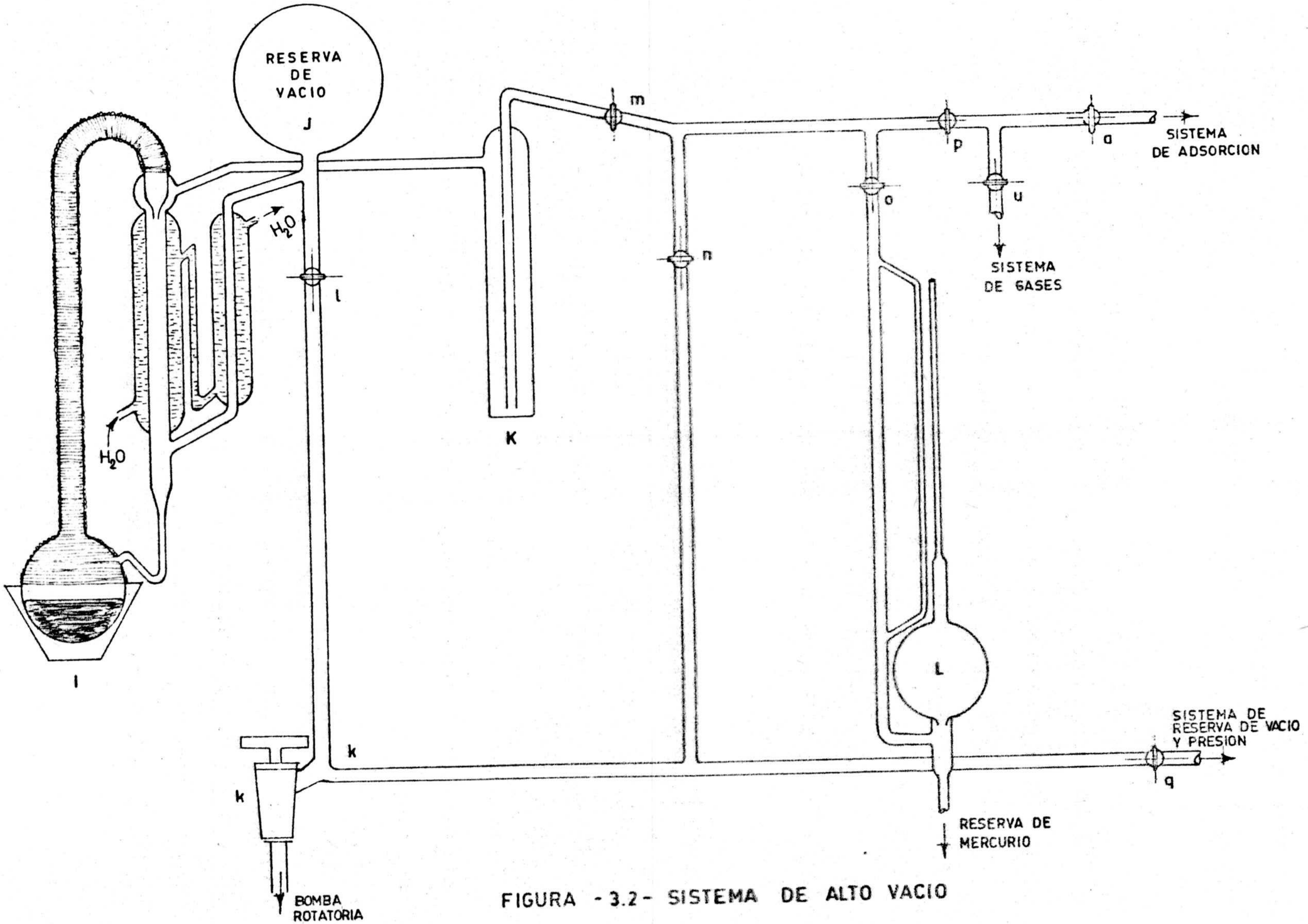


FIGURA - 3.2 - SISTEMA DE ALTO VACIO

La llave k, une el sistema con la bomba rotatoria, mientras que la llave l, puede aislar el alto vacío de la bomba rotatoria, entrando en funcionamiento la reserva de vacío. Por otra parte, las llaves l y m, permiten aislar la difusora del resto del aparato, con lo que puede mantenerse un alto vacío, mientras que, por ejemplo, se está a mayor presión en la zona de dosificación, ó cuando se está utilizando el sistema vacío previo mediante la llave n.

El sistema de vacío va unido al sistema de entrada de gases por medio de la llave u y al sistema de adsorción por la llave a. La llave g, une este sistema con otro de reserva de vacío, y con el sistema de presión necesario para la subida y bajada del mercurio en las reservas del manómetro, vacuómetro Mc Leod y bureta de gases.

Finalmente, el vacuómetro Mc Leod, L, construido en el taller de soplado de vidrio de ésta Universidad y calibrado por nosotros, que permite apreciar y medir presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-6} Torr, es utilizado para medir, en cualquier momento, la presión

del sistema durante la desgasificación de la muestra ó - durante la manipulación de los adsorbatos, y puede quedar aislado del sistema por medio de la llave o.

3.1.3.- Sistema de dosificación de gases

En el presente estudio, se han utilizado - cuatro tipos de gases, He, Ar, N_2 y CO_2. Los dos primeros (He y Ar) nos han sido suministrados en envases especiales construidos en vidrio pyrex, que se sueldan directamente al aparato y que, por tanto, no requieren ningún cuidado especial para su utilización. Así cuando la presión del gas dentro de la ampolla es insuficiente para la dosificación, basta con cortar la ampolla y reemplazarla por otra nueva, sin más que soldarla de nuevo al aparato.

La utilización como adsorbato de los otros dos gases requiere un manejo delicado para evitar contaminaciones perjudiciales durante su manipulación.

Se describe a continuación la marcha seguida por nosotros para el almacenaje del gas N_2, N52

para lo cual se incluye el esquema de la Figura 3.3, donde está representado el sistema de reserva y dosificación de gases.

Todo el sistema de gases, incluido el de la entrada, M, con su llave r abierta, se encuentra a una presión inferior a 10^{-6} Torr, que se consigue por medio de la difusora. Una vez conseguido este vacío, y después de cerrar la llave p que le une al sistema de alto vacío, se hace llegar el N_2, que se encuentra en una bala metálico de 10 litros de capacidad, mediante un manorreductor marca Ludi. Co, para gases de gran pureza, al sistema de entrada, a través de 1, burbujeando en el mercurio y saliendo por 2. Con este burbujeo de N_2 realizado como mínimo durante cinco minutos, se arrastra todo el aire e impurezas de la conducción desde el manorreductor hasta el sistema de entrada.

Para introducir el N_2 en el aparato, se abre la llave r, con lo que el gas atravesará la placa de vidrio poroso del sistema, que está en contacto con el mercurio, entrando directamente en el aparato. Como medida de precaución, la ampolla O, reservada para almacenar el N_2, se encuentra cerrada y a una presión inferior a 10^{-6} Torr.

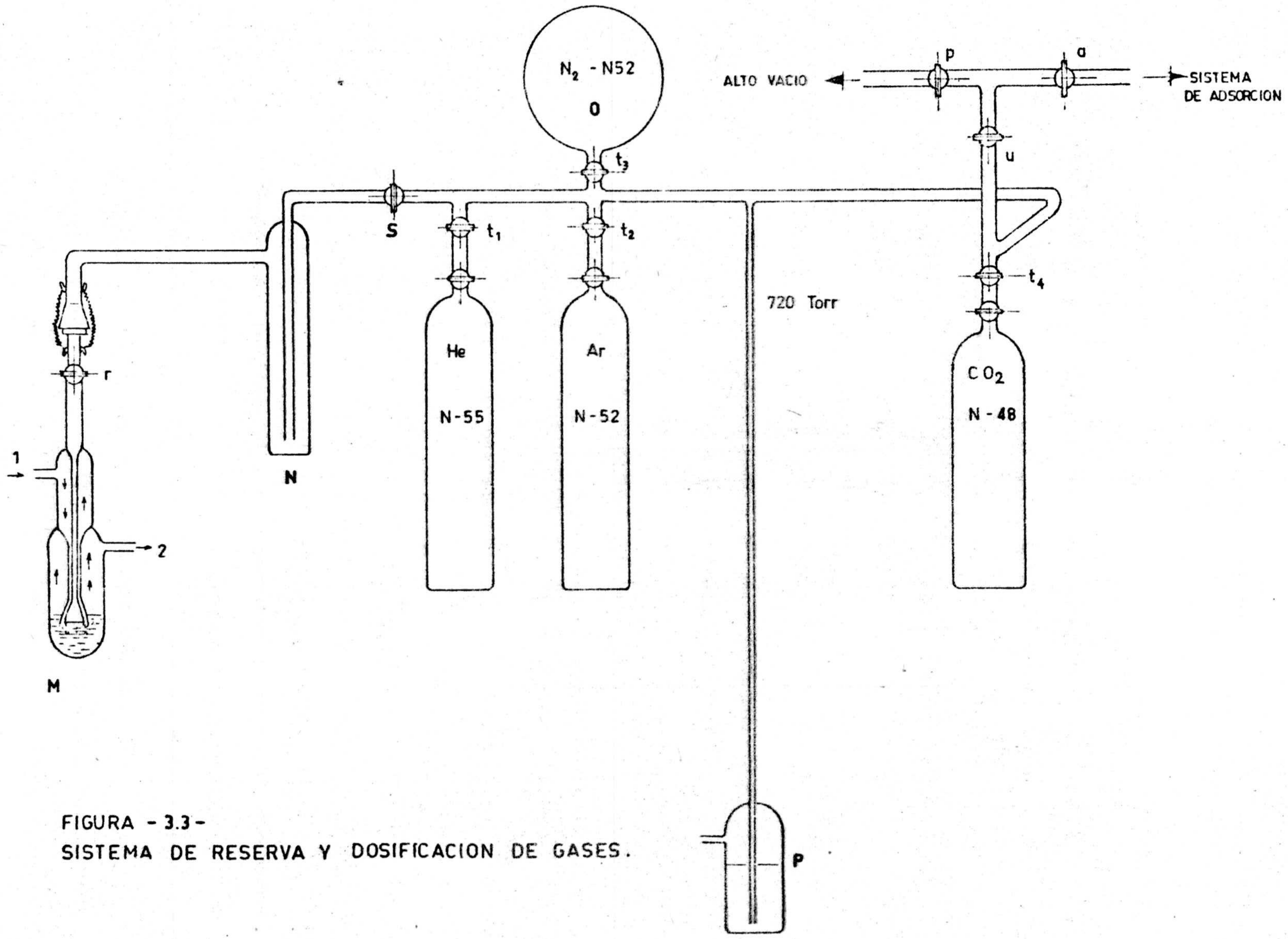


FIGURA - 3.3 -
SISTEMA DE RESERVA Y DOSIFICACION DE GASES.

El nitrógeno que va entrando en el sistema - de gases, se va eliminando, después de haber cerrado - la llave r, mediante la bomba rotatoria a través de la - llave p. Esta operación se repite varias veces para asegurarnos de que el nitrógeno que penetra en el aparato - es idéntico al que se encuentra en la botella.

Una vez conseguido ésto, se abre la llave t_3 que aisla la reserva O, se introduce el nitrógeno a una presión igual a la atmosférica, controlando en todo momento el manómetro P unido, por una parte, al sistema, y por otra a la presión atmosférica.

Como puede comprobarse en la Figura 3.3, entre el sistema de entrada y las ampollas de reserva - hay situada una trampa fria, N, que se llena de nitróge- no líquido con el objeto de condensar el vapor de agua , el dióxido de carbono y otras impurezas gaseosas que - pueden acompañar al nitrógeno que se está introduciendo en la reserva de gases.

El dióxido de carbono empleado por nosotros viene envasado en pequeñas ampollas de aluminio, que -

se incorporan al apartado por un sistema especial mediante uniones vidrio-metal. El llenado de la reserva de CO_2 se realiza de forma idéntica y con las mismas precauciones que se ha descrito para el nitrógeno, con la salvedad de que ahora, después de condensar el CO_2 como sólido, se hace el vacío para eliminar las impurezas gaseosas no condensadas que le acompañan. Después, una vez cerrada la llave p, se retira la trampa de nitrógeno líquido con lo que, al calentarse, el dióxido de carbono sólido pasa de nuevo a gas, que penetra en la ampolla donde puede almacenarse.

3.1.4.- Sistema de reserva de vacío

Es un sistema muy útil y sencillo, imprescindible para descender el mercurio del vacuómetro Mc Leod, bureta y manómetro y, por lo tanto, necesario a la hora de enrasar los niveles de mercurio de dichos sistemas.

Mediante una reserva de vacío S, tal como puede verse en la Figura 3.4, se consigue el mismo efecto que con una bomba rotatoria, de forma que ésta no tiene que ser utilizada más que cuando la reserva tiene una presión relativamente elevada.

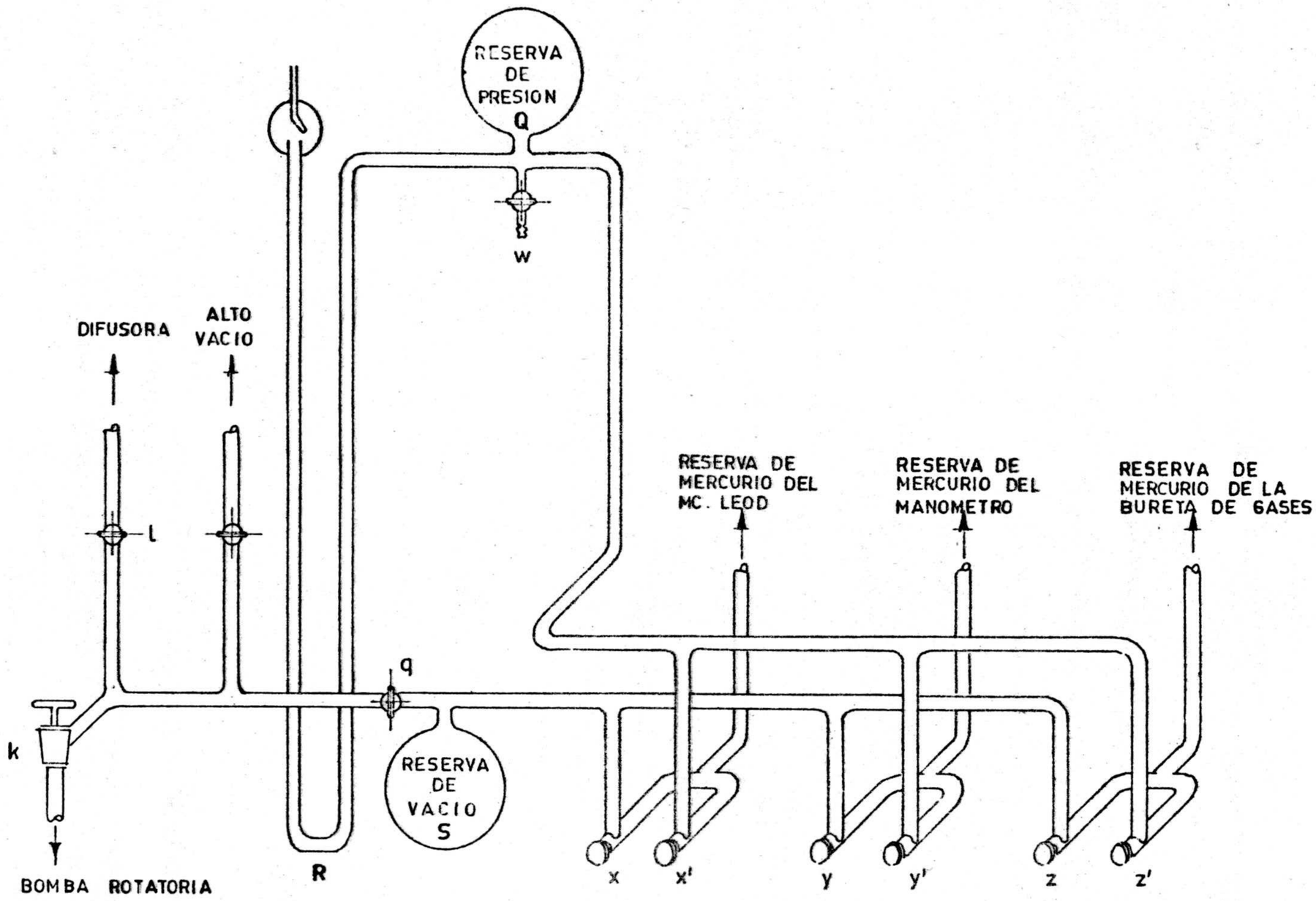


FIGURA – 3.4 – SISTEMA DE RESERVA DE PRESION Y VACIO.

Este sistema está constituido por la reserva de vacío ya citada, que se aisla del resto del aparato por la llave g, además de por las llaves x, y, z, que se comunican respectivamente con el vacuómetro Mc Leod, con el manómetro y con la bureta de gases, con lo que se puede, por tanto, hacer independientemente el vacío en cualquiera de los tres sistemas.

Cuando la reserva de vacío se ha saturado, se conecta de nuevo a la bomba rotatoria mediante la llave g, después de haber cerrado previamente la llave l, que une a la bomba rotativa con la difusora. De esta forma la reserva de vacío puede ser utilizada de nuevo en las manipulaciones del mercurio del manómetro diferencial y de la bureta de gases durante la determinación experimental de los datos de adsorción.

3.1.5.- Sistema de presión

Nuestro aparato de adsorción se ha diseñado para alcanzar con facilidad presiones de hasta 800 Torr, por lo que era necesario un sistema apropiado para elevar los niveles de mercurio tanto en el vacuómetro Mc Leod, como en el manómetro y en la bureta de gases.

En la Figura 3.4, se presenta un esquema - de este sistema de presión junto con el de reserva de - vacío descrito en el apartado anterior.

Consta de un manómetro en U, que indica, por la diferencia de nivel entre sus ramas, la presión introducida por la llave w en el volumen Q. El gas así introducido, se encuentra a una presión superior a una atmósfera, e inferior a dos, y se concecta con las reservas de mercurio del vacuómetro Mc Leod, manómetro diferencial, ó bureta de gases respectivamente por las correspondientes llaves x', y' y z', con lo que se consigue elevar a voluntad el nivel de mercurio en ellos. - Las llaves empleadas son de teflón y, junto con las correspondientes al sistema de reserva de vacío, se encuentran en un panel cercano al experimentador, de tal forma que se puedan enrasar los niveles de mercurio de la bureta de gases y manómetro diferencial con relativa facilidad, al mismo tiempo que anotar las lecturas - suministradas por el catetómetro.

3.1.6.- Sistema de medida

Para la obtención de las isotermas de adsorción en un aparato volumétrico, se requiere un sistema adecuado para medidas de presiones. En nuestro caso, y para el intervalo de presiones comprendidas entre 0'5 y 800 Torr, se ha utilizado el manómetro diferencial con la ayuda de un catetómetro de precisión (The Precisión Tool Instrument, Cº Ltd. Surrey (England) que aprecia 1/100 mm). Dicho catetómetro está situado muy próximo al manómetro diferencial(≈30 cm) para evitar, dentro de lo posible, los errores de paralaje.

Para el estudio de bajas presiones, en el intervalo de 1 hasta 10^{-4} Torr, se ha utilizado un vacuómetro Pirani, marca Speedivac (Edwards High Vacuum Co) modelo 8/2, que ha sido calibrado por nosotros para los distintos gases empleados.

3.2.- CALIBRADO DEL APARATO DE ADSORCION

Con objeto de poder conocer en todo momento la cantidad de gas con la que se opera en el aparato de adsorción, es necesario determinar el volumen del sistema en el cual se está operando.

La exactitud y precisión en el conocimiento de estos volúmenes, se refleja luego a la hora de calcular los volúmenes de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio, es decir, a la hora de construir las isotermas de adsorción.

El primer paso a seguir en el calibrado del sistema de adsorción es calibrar la bureta de gases. Esta se calibra por llenado de mercurio destilado y por sucesivas pesadas de los volúmenes de mercurio correspondientes a los diferentes espacios entre las marcas. Una vez calibrada se incorpora al aparato. La precisión de estas medidas es superior a las subsiguientes medidas de presión. Incorporada ya la bureta de gases al sistema, se calibra el resto de los volúmenes, basándose en los datos obtenidos en el calibrado de la bureta de gases.

Dada la importancia que presenta el calibrado - de los volúmenes del sistema en la obtención y estudios de - las isotermas de adsorción, a continuación se exponen la téc nica empleada y los resultados obtenidos en estos calibrados.

3.2.1.- Calibrado del sistema de adsorción

En la descripción del aparato se ha señalado las partes fundamentales que componen este sistema. Los calibra dos realizados en él son los siguientes:

.1.- Calibrado de la bureta de gases.

.2.- Calibrado del volumen "V_α".

.3.- Calibrado del volumen "V_β".

- 1.- A temperatura ambiente.
- 2.- A otras temperaturas.

.4.- Calibrado del volumen "Vc".

.5.- Calibrado del volumen muerto.

.6.- Calibrado del volumen "Vp".

3.2.1.1.- Calibrado de la bureta de gases.

Para poder modificar a voluntad el volumen de - adsorción y por tanto variar la presión en el sistema, se necesita una bureta perfectamente calibrada. Esta bureta construida en vidrio pyrex, consta de cinco bolas de distintos tamaños. El volumen de cada una de ellas, se ha calculado por pesada del volumen correspondiente al mercurio destilado, - aplicando la adecuada corrección de temperatura.

Se ha repetido cada medida cinco veces, obteniendose los valores medios expresados en la Tabla 3.1.

TABLA 3.1

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES

Bola nº	Vol. (en ml)
1	68'76 ± 0'004
2	45'27 ± 0'003
3	20'04 ± 0'003
4	9'71 ± 0'003
5	4'89 ± 0'003

Una vez incorporada la bureta al sistema, se procede a calibrar las restantes partes basándose en estos valores obtenidos.

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

Por volumen "V_{α}" se entiende aquel delimitado por las llaves, i, g, h, f, y c, así como por los niveles de mercurio E y F, indicados en la Figura 3.1. El nivel F se ha tomado en todas las medidas a 1 mm por debajo de la señal de referencia, hecho que aporta mayor precisión a la hora de enrasar, puesto que se puede fijar el catetómetro y subir el nivel del mercurio mediante las llaves y e y' hasta el nivel exacto.

Una vez conocido el volumen de la bureta de gases comprendido entre los enrases E y E_5, así como el de todas sus bolas, con el mercurio en el enrase E_5 se introduce una dosis de gas He a través de la llave f, lo que origina un descenso en la rama de la derecha del manómetro diferencial y del nivel de mercurio del enrase E_5 de la bureta. Por medio de las llaves de presión y reserva de vacio z' y z, se enrasa de nuevo el nivel de mercurio de la bureta y del manómetro en sus correspondientes señales -

$\underline{E}_5$ y $\underline{F}$, con lo que se puede medir la presión dentro del - sistema, debida a la dosis de He.

Una vez determinada la presión del sistema,- se modifica el volumen de éste, mediante la elevación del mercurio en la bureta al enrase superior $\underline{E}_4$, con lo cual se ha disminuido el volumen del sistema en una cantidad - perfectamente conocida correspondiente al volumen de la primera bola en la bureta. Se vuelve a medir la presión del gas contenido en el sistema y, delimitado ahora por los - enrases $\underline{F}$ y $\underline{E}_4$. Por la simple aplicación de la ley de Boyle-Mariotte, podrá conocerse "V_α".

Esta operación se repite mediante los sucesivos cambios de volumen de la bureta de gases y los correspondientes cambios de presión, manteniendo fija la temperatura. Con una sola dosis de He, se pueden obtener cinco valores de presión que corresponden a los cinco volúmenes distintos del sistema.

Todo el proceso se repitió cinco veces con - objeto de comprobar la precisión del aparato. Para calcular el volumen V_α, se ha utilizado el método de los mínimos cuadrados (118).

En todos los casos, se han encontrado valores del factor de correlación muy próximos a-0'97, con valores significativos siempre superiores al 99%, lo que equivale a errores inferiores al 1%.

Se ha procurado abarcar una zona amplia y variada de presiones, mediante distintas dosis iniciales, obteniendo luego la media de los cinco valores calculados por - el método de los mínimos cuadrados.

Calculada la presión en cada uno de los enra-- ses de la bureta de gases, con las adecuadas correcciones se hace la representación gráfica de P.V en función de P, con lo que, el valor de la pendiente corresponderá al valor de "Vα". Este valor gráfico, coincide con el obtenido por_ el método de los mínimos cuadrados.

Los distintos valores de "Vα", medidos con helio, y calculados por el método de los mínimos cuadrados - son los expuestos en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

VALORES EXPERIMENTALES
DE Vα, CON HELIO

Experiencia	Vα (ml.)
1	28'46
2	28'45
3	28'47
4	28'52
5	28'42
Valor medio = 28'46 ml	

Estos calibrados se han realizado también con nitrógeno para comprobar que no hay difusión apreciable - de helio a través de las paredes del vidrio pyrex (48). Como se verá más adelante, los valores obtenidos con ambos gases son prácticamente idénticos.

Los distintos valores de "V_α", medidos con nitrógeno, y calculados por el método de los mínimos cuadrados son los expresados en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3

VALORES EXPERIMENTALES DE V_α, CON NITROGENO

Experiencia	V_α (ml)
1	28'44
2	28'42
3	28'47
4	28'42
5	28'40
Valor medio = 28'43 ml	

3.2.1.3.- Calibrado del volumen "V_β "

Se denomina "V_β ", al volumen delimitado por las llaves c, f, g, h, j, y por los enrases F y E, expresados en la Figura 3.1. Es decir, es el volumen "V_α " aumentado, al abrir la llave j, con el volumen de la cámara de adsorción, sin la muestra.

La determinación de este volumen se hace de forma idéntica a la seguida para determinar y calcular "V_α ". El volumen de V_β , se ha determinado, tanto a temperatura ambiente como a las temperaturas a las que se iban a realizar las experiencias de adsorción. Para ello, se han realizado cuatro series de medidas con nitrógeno y otras cuatro con helio, manteniendo la cámara de adsorción a temperatura ambiente, obteniéndose, al igual que se ha descrito para calcular V_α , los valores correspondientes por el método de los mínimos cuadrados, y representaciones del producto presión por volumen frente a la presión, para comprobar que los distintos valores obtenidos dentro de cada serie, entran en una linea recta con la misma pendiente que la obtenida por el método de los mínimos cuadrados.

Los valores obtenidos con ambos gases a - temperatura ambiente vienen expresados en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4

VALORES EXPERIMENTALES DE "V_β" CON He y N_2

Experiencia	He (ml)	N_2 (ml)
1	44'03	44'01
2	44'13	44'16
3	44'16	44'13
4	44'09	44'15
Valor medio = 44'07 ml		Valor medio = 44'11 ml

Puesto que durante la determinación de las isotermas de adsorción, una parte del volumen V_β , va a estar introducida dentro de un baño líquido a una determinada temperatura, era necesario calcular los distintos volúmenes aparentes, obtenidos al sumergir la cámara de adsorción, sin muestra, hasta el enrase G, en un baño - líquido a las temperaturas de 273, 195 ºK y 77 ºK que - son las temperaturas a las que las isotermas iban a ser estudiadas.

El método empleado, tanto en las medidas, como en el cálculo de los datos correspondientes es - idéntico a como se ha señalado anteriormente, emplean do tambien nitrógeno y helio.

Estos resultados, van a ser utilizados más adelante a la hora de calcular el número de moles adsorbidos y sirven, además, como comprobación de que los distintos calibrados realizados anteriormente son - reproducibles.

Los resultados obtenidos en estos calibrados, vienen expresados en la Tabla 3.5, donde los valores se han obtenido por media aritmetica de tres valores calculados por el método de los mínimos cuadrados.

TABLA 3.5

VALOR MEDIO DE V_β APARENTE, OBTENIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Tª del baño líquido ºK	Vol. aparente (ml.)	
	He	N_2
77	73'06	73'04
195	49'44	49'47
273	44'61	44'92

3.2.1.4.- Calibrado del volumen "V_c"

Este volumen, es el correspondiente a la cámara de adsorción que se introduce en el baño líquido a la temperatura de la adsorción, y por tanto, limitado por el enrase G, como puede apreciarse en la Figura 3.1. Una vez conocidos los volumenes V_α y V_β, se procede a cortar el capilar que une el bulbo con las llaves i y j por encima del enrase G, para así calibrar dicho volumen por pesadas de mercurio destilado. Se han realizado tres pesadas, dando, en los tres casos, un valor de 10'11 ml para el volumen Vc.

Una vez calibrado el bulbo, se introduce la muestra de grafito a través del capilar y, por diferencia de pesada del bulbo antes y después de llenado, se conoce la cantidad de grafito. El peso de grafito introducido fue de 5'1617 gramos.

Una vez colocada la muestra en el bulbo, se procedió a la cuidadosa soldadura del mismo al capilar que le une al resto del sistema de adsorción, tratando de que no se modificara el volumen del capilar durante el soplado.

3.2.1.5.- Calibrado del volumen muerto.

Se entiende por volumen muerto, el obtenido por diferencia entre V_β y el correspondiente volumen ocupado por la muestra en el bulbo.

La medida del volumen muerto, que se obtiene fácilmente de las variaciones de presión que acompañan la compresión del gas, por variaciones del nivel de mercurio en la bureta, exige que el gas elegido penetre bien en los poros de la muestra sin que sea adorbido por ella.

El helio, cuyo punto de ebullición es muy bajo y de radio atómico muy pequeño, aproximadamente 2 Å, satisface muy bien esta doble condición, siendo prácticamente despreciable su adsorción para la mayoría de los carbones no microporosos (119).

Para determinar este volumen, se ha utilizado He, N55, y para ello, se procedió previamente a una cuidadosa desgasificación del grafito contenido en el bulbo, que se realizó durante 48 horas a 500 ºC y a una presión no superior a 10^{-6} Torr.

La comprobación de que la muestra estaba desgasificada se hizo aislando el sistema de adsorción del alto vacío y comprobando, que, aún manteniendo la temperatura de 500 ºC en el horno, la presión no bajaba de 10^{-5} Torr después de tres horas.

Una vez desgasificada la muestra se determinó el volumen muerto, introduciendo por la llave f, helio en el sistema de adsorción, incluida la cámara y el bulbo, y siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para la determinación de los otros volúmenes.

Aún cuando podía suponerse que no había adsorción de He por la muestra, se hizo la oportuna comprobación, realizando cuatro series de medidas a las temperaturas de 0ºC y 25ºC (dos series a cada temperatura), obteniéndose valores comparables en ambos casos, lo cual confirma que no hay adsorción apreciable de He, como puede apreciarse en los datos expresados en la Tabla 3.6:

TABLA 3.6

VALORES EXPERIMENTALES DEL VOLUMEN MUERTO

Experiencia	Vol. (ml)	
	Tª = 25ºC	Tª = 0ºC
1	41'72	
2	41'74	
3		42'35
4		42'33
	Media = 41'73 ml	Media = 42'34 ml

Los valores medios expresados en la Tabla 3.6, se han utilizado para calcular el volumen ocupado por la muestra a ambas temperaturas. Los valores medios así obtenidos son 2,34 ml a 25ºC y 2,27 ml a 0ºC y, dada la similitud de valores, se ha considerado como - 2.30 ml el volumen ocupado por la muestra.

El valor de ese mismo volumen, calculado a partir del peso de muestra, considerando una densidad - de 2'23 g/ml (120) (121), es 2.31, ml que prácticamente coincide con el calculado experimentalmente.

3.2.1.6.- Calibrado del volumen "V_p"

Como ya se indicó en la descripción del aparato, para el estudio de las isotermas de adsorción en la zona de bajas presiones, se ha empleado como aparato de medida un Pirani, que va incorporado al aparato - de adsorción por un ajuste esmerilado de alto vacío y - que se comunica con el sistema de adsorción por la llave g, como puede verse en la Figura 3.1.

Como consecuencia, en estas medidas se utiliza un volumen distinto del V_α , ya descrito. Este nuevo volumen "Vp", es el mismo V_α más el volumen correspondiente al cabezal del Pirani.

Para calcular el valor de "Vp", se siguió el método ya descrito en los calibrados anteriores, comprobando además la linealidad de las representaciones de P.V frente a P. Los valores que se obtuvieron en el calibrado de dicho volumen Vp, expresados en ml, vienen indicados en la tabla 3.7.

TABLA 3.7

VALORES EXPERIMENTALES DE "Vp", CON HELIO

Experiencia	Vp(ml)
1	58'04
2	58'06
3	57'92
Valor medio = 58'00 ml	

O sea, que la introducción del cabezal del vacuómetro Pirani, ha supuesto un aumento de volumen dado por:

$$V_p - V_\alpha = 58'00 - 28'46 = 29'54 \text{ ml}$$

Este aumento solo ha de tenerse presente en los estudios de adsorción a bajas presiones. Para las zonas de presiones medias y altas, se cierra la llave g, para tener presente sólo el V_α.

3.2.2.- Calibrado del vacuómetro Pirani

Para el estudio de las isotermas de adsorción en la zona de bajas presiones se ha empleado un aparato de medida Pirani (122), cuyo principio se basa en que la conductividad térmica de un gas es muy sensible a los cambios de presión a bajas presiones.

El vacuómetro Pirani usado por nosotros, marca Speedivac, modelo 8/2, de la casa "Edwards High Vacuum Ltd," Crawley, Sussex (England), abarca un intervalo de presiones comprendidas entre 1 y 10^{-4} Torr. Cons-

ta de una unidad de control de medida que indica la presión del sistema en dos escalas distintas, una la H.P. (High - pressure, denominada A.P. por nosotros), que abarca un - intervalo comprendido entre 1 y 5.10^{-3} Torr, y otra, - L.P. (Low pressure, denominada aquí B.P.), que compren- de desde 5.10^{-3} hasta 10^{-4} Torr. Las lecturas de ambas escalas pueden hacerse directamente en la unidad de con- trol, bien en escala logarítmica ó en escala lineal.

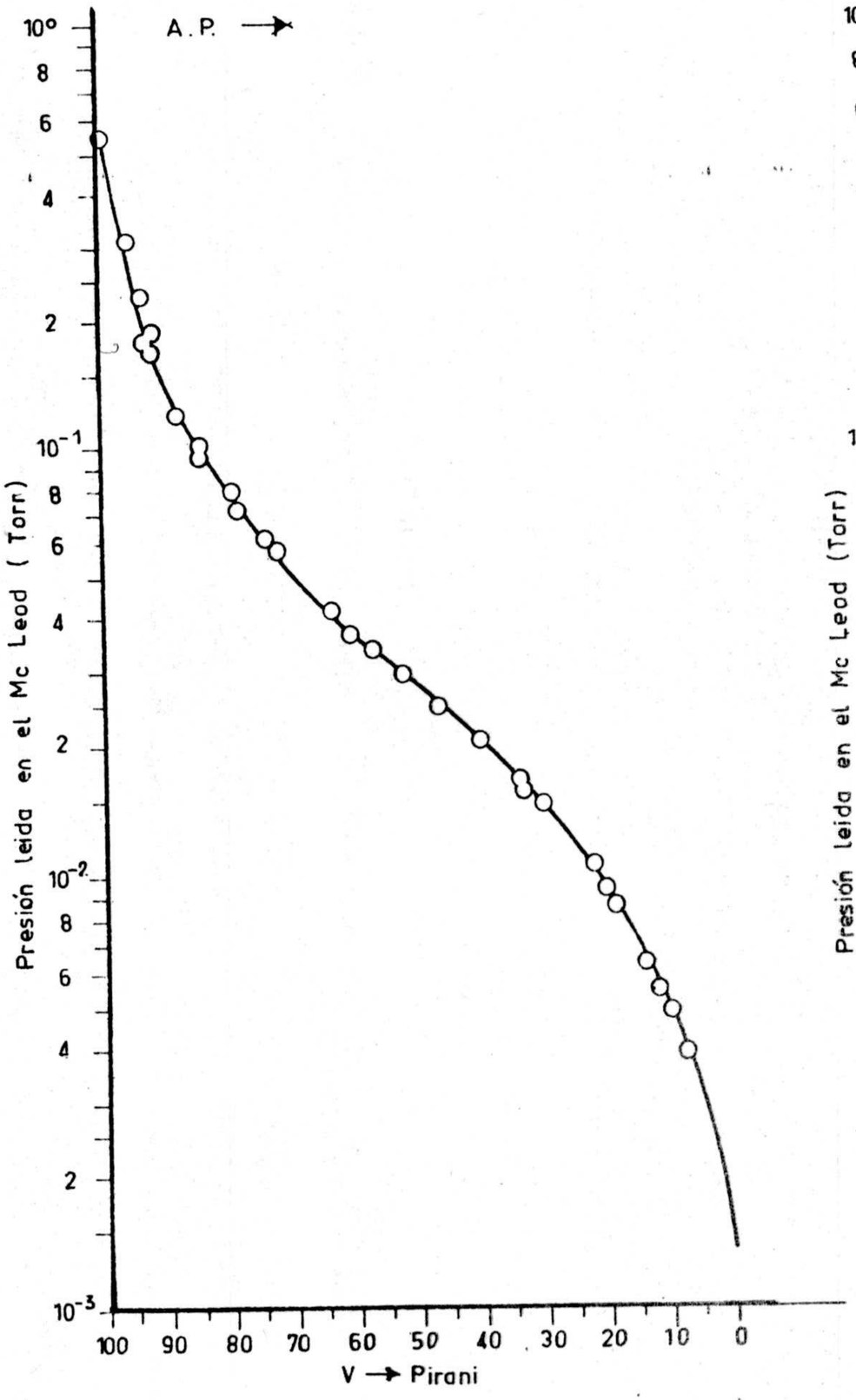
El módulo del control, va unido a un cabezal de vidrio, modelo G5C-2, especial para aparatos construi dos en vidrio, que constituye el módulo de medida. Está - insertado en el aparato de adsorción por un ajuste esmeri lado para alto vacío, y puede aislarse del aparato por la llave g, como puede verse en la Figura 3.1.

A causa de las distintas conductividades calo ríficas de cada gas, es necesario realizar un calibrado - para cada uno de los gases utilizados, obteniendo la apro piada curva de graduación.

En nuestro trabajo se ha realizado un calibrado del aparato con nitrógeno N52, frente al vacuómetro - Mc Leod Bendix, tipo GM-100, que indica la presión del sistema por lectura directa en sus escalas graduadas.

Después de comprobar que todo el sistema se encuentra a una presión del orden de 10^{-6} Torr, mediante la llave f, se introduce una pequeña cantidad de gas, que ocupará todo el sistema de adsorción, incluidos el vacuómetro Mc Leod y la cabeza del Pirani. Una vez comprobado mediante el vacuómetro Mc Leod que la presión es inferior a 1Torr, se conecta el Pirani y se anota la presión señalada independientemente por el vacuómetro Mc Leod y por el Pirani, repitiendo estas operaciones hasta tener un número suficiente de datos, para así construir la curva de calibrado correspondiente. El intervalo de presiones estudiadas comprende desde 1 a 10^{-4} Torr.

En la Figura 3.5, se han representado, en - escala semilogarítmica, los valores de la presión obtenidos por el vacuómetro Mc Leod, frente a la respuesta - que proporciona el Pirani, leida en su escala lineal.



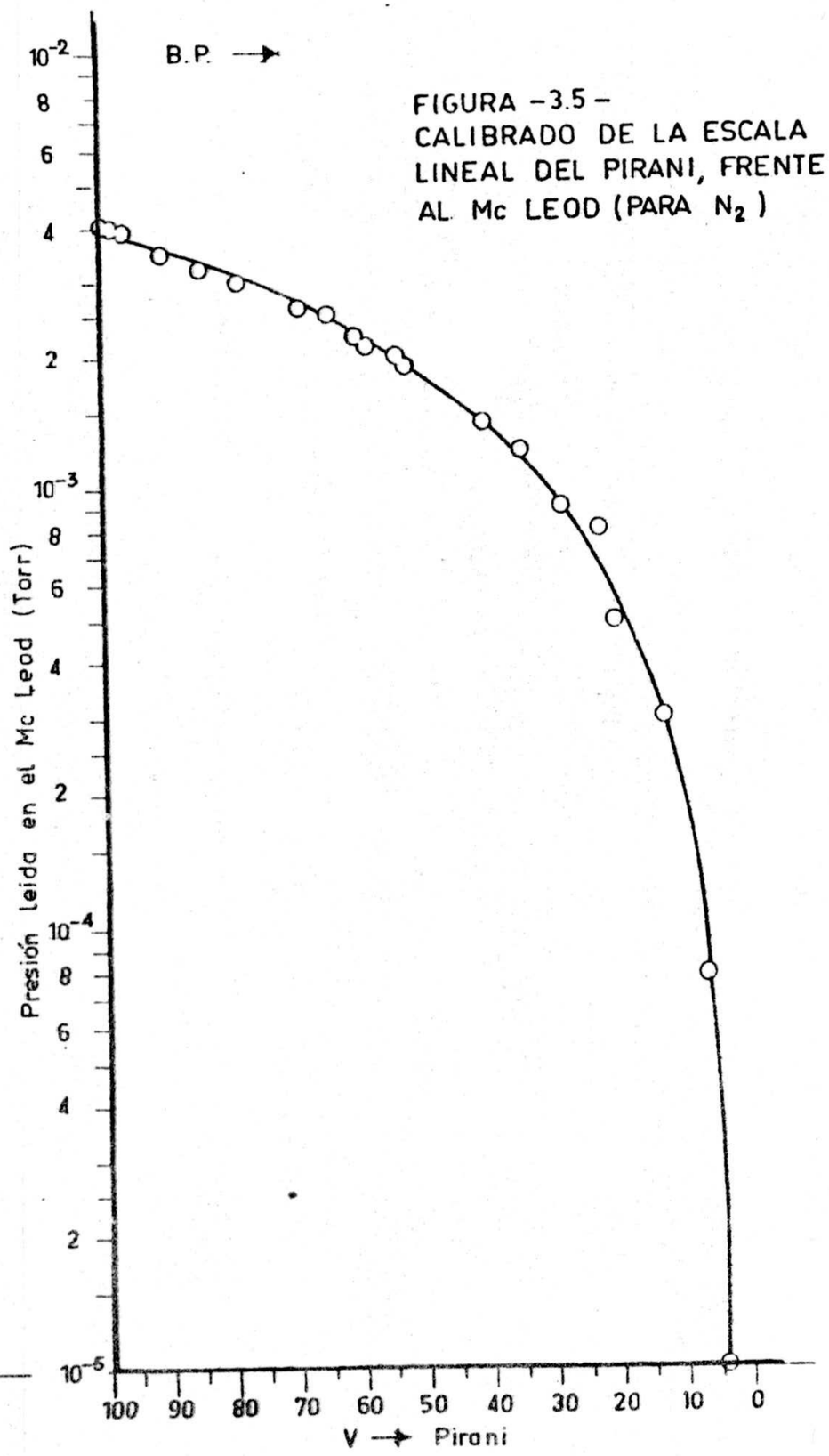


FIGURA -3.5-
CALIBRADO DE LA ESCALA LINEAL DEL PIRANI, FRENTE AL Mc LEOD (PARA N_2)

En la Figura 3.6 se incluyen, a escala doble logarítmica, los valores suministrados por el vacuómetro Mc Leod, frente a la respuesta del Pirani, leida en su - escala logarítmica.

Finalmente, en la Figura 3.7, puede verse una representación, en papel semilogarítmico, correspondiente a las escalas logarítmicas y lineales del vacuómetro Pirani.

Durante la determinación experimental de los datos de adsorción a bajas presiones, ha podido comprobarse en muchas ocasiones la excelente reproducibilidad de - los datos suministrados por el vacuómetro Pirani, al repetir valores ya obtenidos.

La principal ventaja en la incorporación del - vacuómetro Pirani al aparato de adsorción, estriba en disminuir en lo posible el volumen muerto del sistema de adsorción. De haber usado directamente el vacuómetro Mc Leod, el volumen total sería muy superior, restando exactitud y precisión a las medidas así obtenidas.

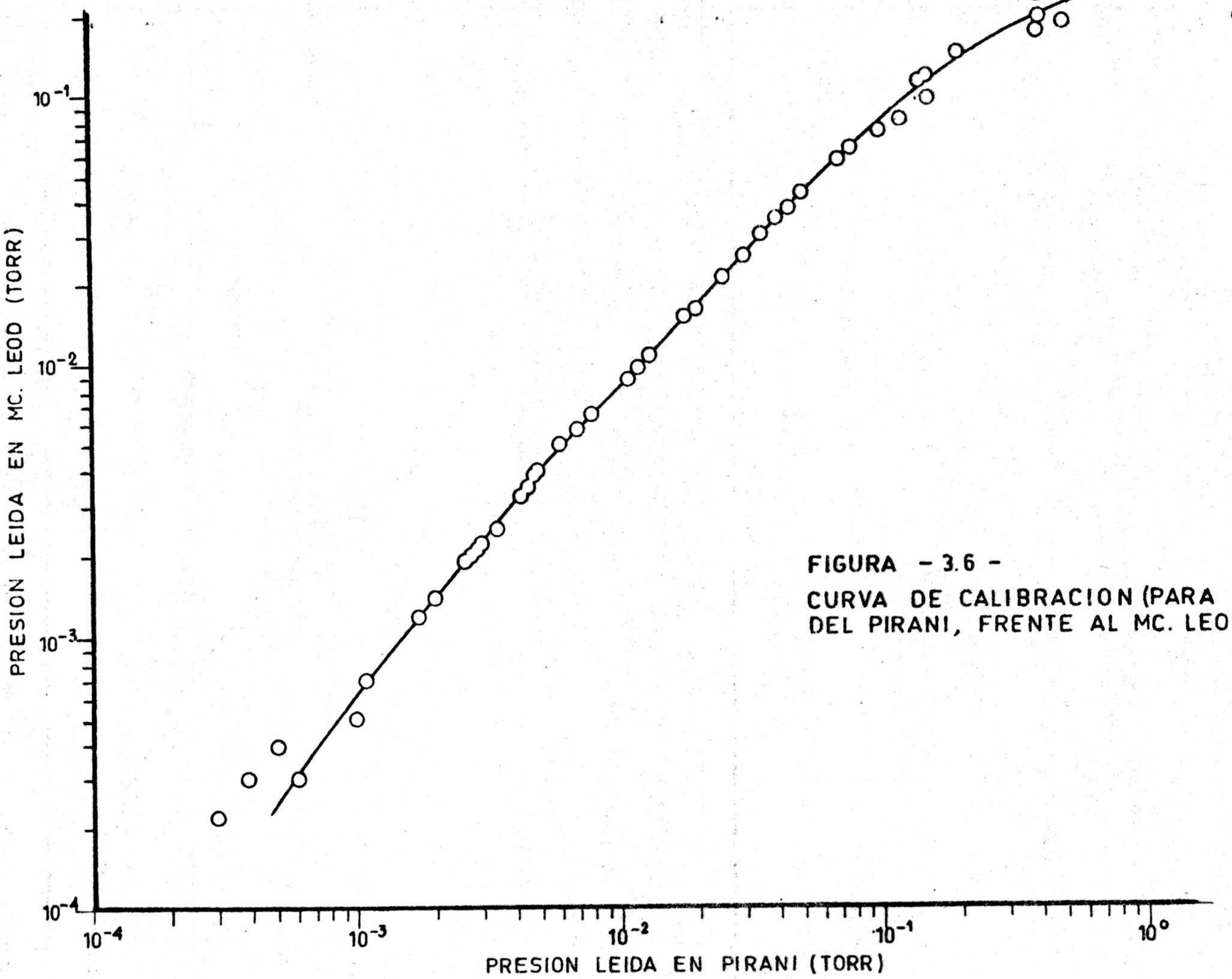
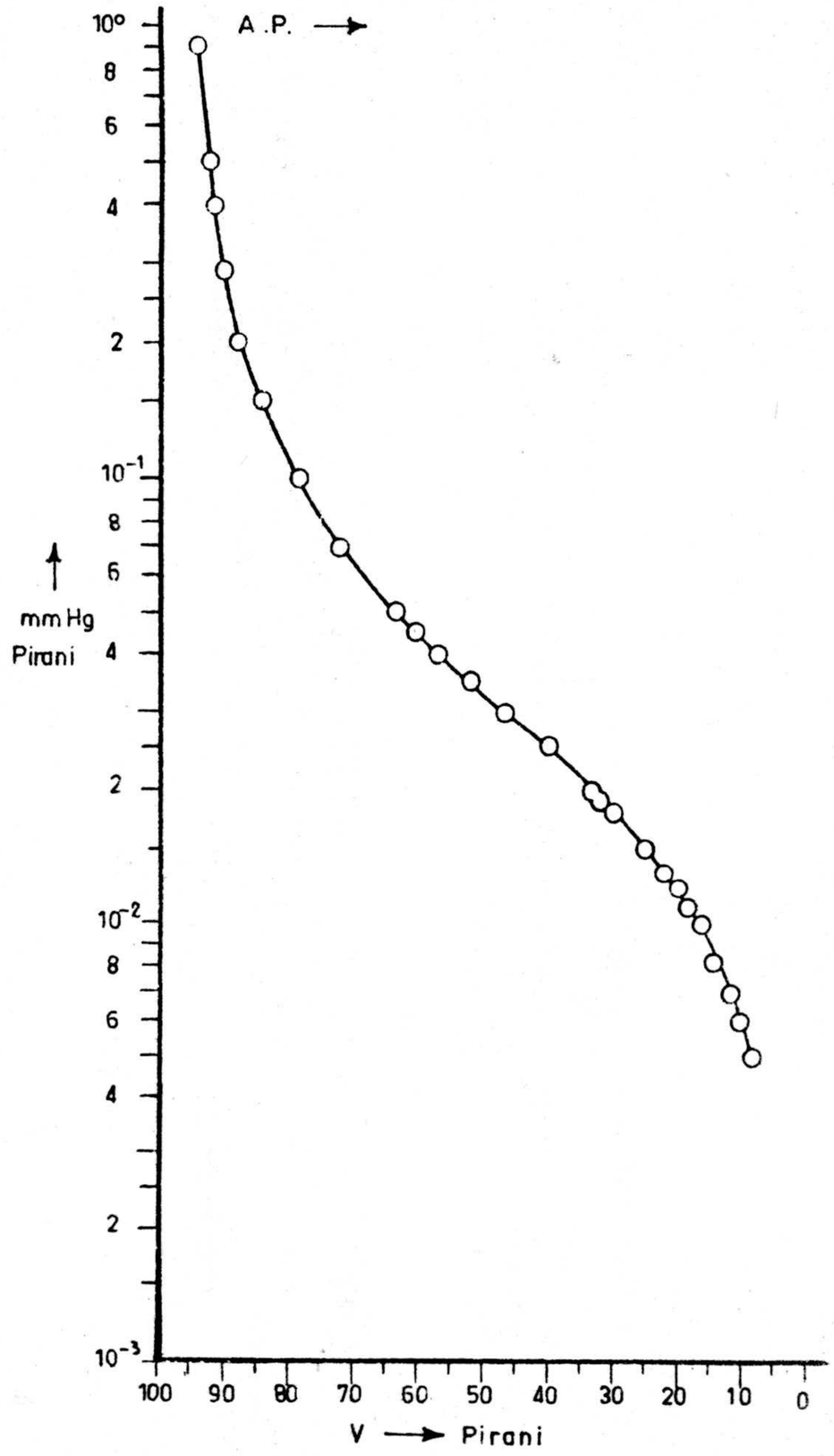


FIGURA - 3.6 -
CURVA DE CALIBRACION (PARA N_2)
DEL PIRANI, FRENTE AL MC. LEOD



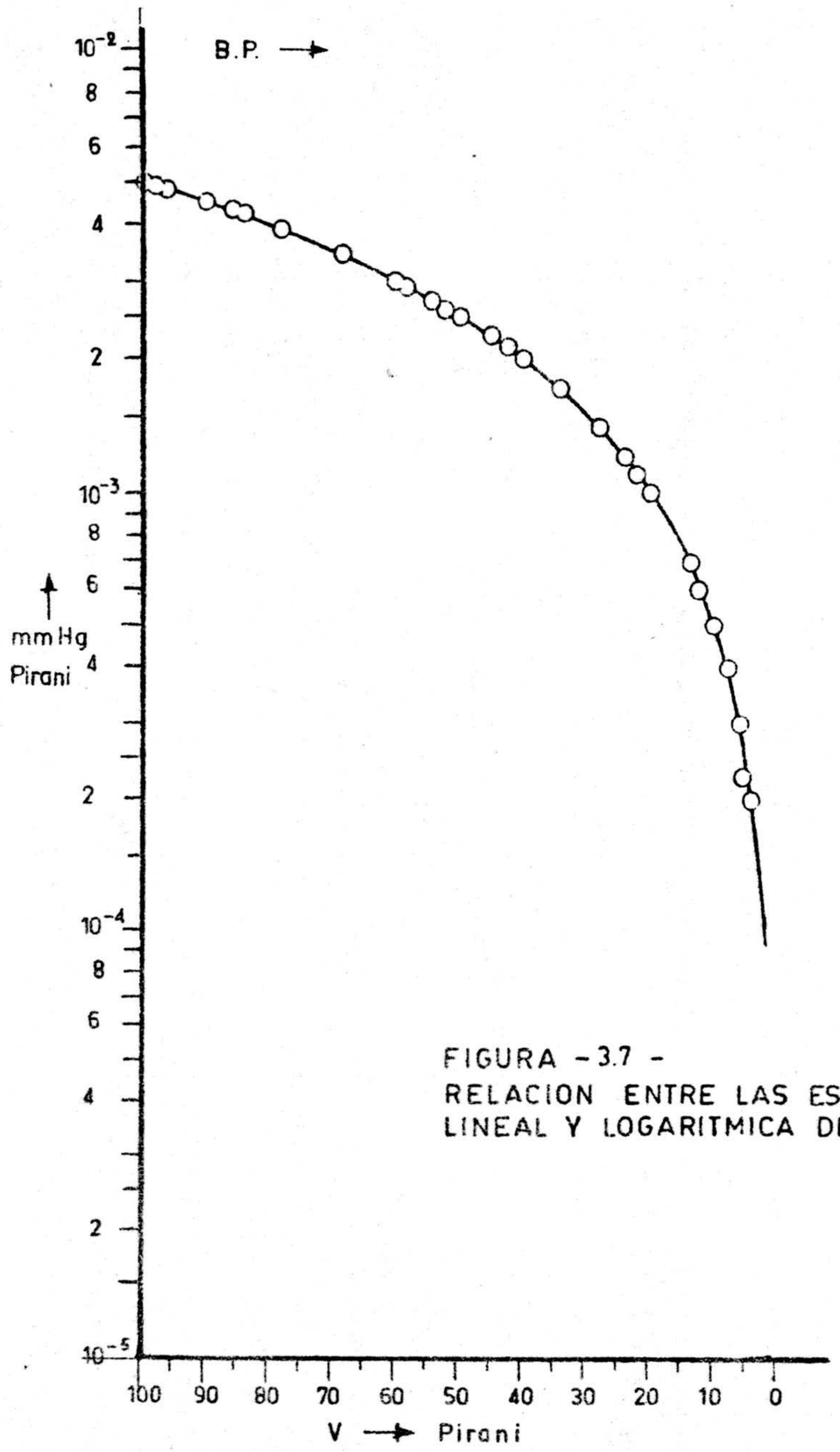


FIGURA - 3.7 -
RELACION ENTRE LAS ESCALAS
LINEAL Y LOGARITMICA DEL PIRANI

Para medir la presión del sistema, se ha preferido usar la lectura de la escala lineal, ya que resulta más fácil y precisa. Con este dato se puede obtener a partir de la grafica de la Figura 3.5, el correspondiente al vacuómetro Mc Leod y, por tanto, la presión en el interior del sistema. Los resultados de estos calibrados para gas nitrogeno N52, con el cabezal G5C-2 , vienen expresados en la tabla 3.8:

TABLA 3.8

CALIBRADO DEL VACUOMETRO PIRANI PARA N_2

Valores observados en Mc Leod (Torr) zona A.P.	Valores observados en el Pirani, escala Lineal
$5'50 . 10^{-1}$	99'0
$3'15 . 10^{-1}$	95'2
$2'30 . 10^{-1}$	93'0
$1'90 . 10^{-1}$	91'5
$1'80 . 10^{-1}$	92'5
$1'70 . 10^{-1}$	91'5
$1'20 . 10^{-1}$	87'5
$1'00 . 10^{-1}$	84'0
$8'00 . 10^{-2}$	79'0
$7'25 . 10^{-2}$	78'0
$6'20 . 10^{-2}$	74'0
$5'80 . 10^{-2}$	72'0
$4'20 . 10^{-2}$	63'5
$3'70 . 10^{-2}$	60'5
$3'40 . 10^{-2}$	57'0
$3'00 . 10^{-2}$	52'0
$2'50 . 10^{-2}$	46'5
$2'10 . 10^{-2}$	40'0
$1'65 . 10^{-2}$	33'0
$1'50 . 10^{-2}$	30'0
$1'08 . 10^{-2}$	22'0
$9'50 . 10^{-3}$	20'0
$8'70 . 10^{-3}$	18'5
$6'50 . 10^{-3}$	14'0
$5'80 . 10^{-3}$	12'0
$5'00 . 10^{-3}$	10'0
$4'00 . 10^{-3}$	7'5

TABLA 3.8

(continuación)

Valores observados en Mc Leod (Torr) zona B.P.	Valores observados en el Pirani escala Lineal
$4'0 \cdot 10^{-3}$	100 ¦ 0
$4'0 \cdot 10^{-3}$	98 ¦ 0
$3'9 \cdot 10^{-3}$	96 ¦ 0
$3'5 \cdot 10^{-3}$	90 ¦ 0
$3'2 \cdot 10^{-3}$	84 ¦ 0
$3'0 \cdot 10^{-3}$	78 ¦ 0
$2'6 \cdot 10^{-3}$	69 ¦ 0
$2'5 \cdot 10^{-3}$	64 ¦ 0
$2'2 \cdot 10^{-3}$	60 ¦ 0
$2'1 \cdot 10^{-3}$	58 ¦ 0
$2'0 \cdot 10^{-3}$	53 ¦ 5
$1'9 \cdot 10^{-3}$	52 ¦ 0
$1'4 \cdot 10^{-3}$	40 ¦ 0
$1'2 \cdot 20^{-3}$	34 ¦ 0
$9'0 \cdot 10^{-4}$	28 ¦ 0
$8'0 \cdot 10^{-4}$	22 ¦ 0
$5'0 \cdot 10^{-4}$	20 ¦ 0
$3'1 \cdot 10^{-5}$	12 ¦ 5
$8'0 \cdot 10^{-5}$	6 ¦ 0
$1'0 \cdot 10^{-5}$	4 ¦ 0

3.2.3.- Calibrado del vacuómetro Mc Leod del sistema - de alto vacío

En nuestro aparato de adsorción se dispone de un vacuómetro Mc Leod en el sistema de adsorción, - marca Bendix, ya calibrado, y otro en el sistema de alto vacío, como puede verse en la Figura 3.2, que se ha tenido que calibrar.

Este vacuómetro Mc Leod, construido en el taller de soplado de vidrio, consta de un volumen de compresión al que va soldado un capilar constrastado de 1'01 mm de diámetro. El calibrado se hizo por pesada de mercurio destilado, teniendo siempre presente la corrección de la temperatura para la densidad del mercurio. Esta - operación de pesada se ha repetido cinco veces, dando como valor medio de las cinco pesadas 293'26 ml, correspondiente al total del volumen de compresión y del capilar.

Este Mc Leod, tiene un volumen de capilar - muy pequeño comparado con el de compresión, por lo que se puede aplicar la ecuación (115)

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

en la que

V, es el volumen de compresión y del capilar del Mc Leod (293'26 ml.).

A, el área del circulo del capilar, cuyo diámetro es 1'01 mm.

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

P, es la presión medida en el sistema, que es función del nivel alcanzado por el mercurio en el capilar.

De esta forma se pueden calcular las distancias, tomadas desde el extremo superior del capilar, correspondientes a las distintas presiones. Estas distancias vienen - dadas en la Tabla 3.9.

TABLA 3.9

CALIBRADO DEL VACUOMETRO Mc LEOD

Presión (Torr)	Valor de h (mm)
10^{-1}	19'13
10^{-2}	60'5
10^{-3}	19'1
10^{-4}	6'0
10^{-5}	1'9
10^{-6}	0'6

3.3.- PREPARACION DE LA CAMARA DE ADSORCION

La cámara de adsorción, compuesta por un bulbo unido al sistema de adsorción por un tubo capilar de 2 mm de diámetro, tiene un volumen de 10'11 ml., suficientemente grande como para introducir en ella la cantidad necesaria de muestra y así disminuir el error experimental.

La muestra, previamente tratada y analizada como se ha descrito en el apartado correspondiente,

se desecó a 110ºC hasta pesada constante. Una vez separado el bulbo del resto del aparato se introduce la muestra de grafito a través del capilar del bulbo, y por diferencia de pesada del bulbo antes y después de llenado, se deduce la cantidad de muestra introducida, que fue en nuestro caso de 5'1617 gramos. Una vez colocada la muestra en el bulbo, se procedió a soldar cuidadosamente el capilar al resto del aparato.

3.4.- DESGASIFICACION DEL ADSORBENTE

El estudio de la superficie de un sólido mediante adsorción requiere que aquella esté lo más limpia posible para que sea accesible al adsorbato empleado. Para ello es necesario someter a la muestra a un vacío intenso de 10^{-6} Torr, al mismo tiempo que a un calentamiento adecuado.

La desgasificación se lleva a cabo a través de las llaves f, i, y j, (Figura 3.1) utilizando al principio sólo la bomba rotatoria hasta conseguir una presión de alrededor de 10^{-3} Torr; y después la bomba difusora, mien

tras se calienta la cámara de adsorción, mediante un horno desplazable, a una temperatura de 450-500 ºC.

Aunque la bibliografía (123) y nuestras experiencias confirman que sólo son necesarias unas cuatro - horas, se ha preferido desgasificar durante toda la noche para obtener el máximo rendimiento del sistema. Así pues, en todas nuestras experiencias la desgasificación se ha - llevado a cabo durante un período de tiempo no inferior a 10 horas.

Para comprobar que la muestra estaba suficientemente desgasificada, se aislaba el sistema de adsorción mediante las llaves j y f, que la comunican al alto - vacío, manteniendo la misma temperatura del horno; si - la presión no aumentaba por encima de 10^{-5} Torr, después de tres horas, podía considerarse que la superficie de_ la muestra se encontraba prácticamente limpia.

Esta desgasificación se ha practicado antes de comenzar cada serie de medidas, es decir cada noche, manteniendo en lo posible las mismas condiciones de tem-

peratura y tiempo empleado. Sólo cuando el grafito ha estado expuesto al aire, se intensificaba esta desgasificación mediante varios lavados de He (124), (125), alternados con periodos de desgasificación a la temperatura citada.

3.5.- TEMPERATURAS DE ADSORCION

Nuestros estudios de adsorción se han realizado a 77, 90 y 195ºK obteniéndose para cada una de estas temperaturas y para los distintos adsorbatos empleados, suficiente número de datos para construir las correspondientes isotermas.

El control y la constancia de éstas temperaturas de adsorción es fundamental para la elaboración de las isotermas y quedará expuesto en el próximo apartado.

La temperatura de 77ºK se obtiene aprovechando el cambio de estado (ebullición) del nitrógeno líquído obtenido en el servicio de criogénia de esta Univer

sidad. Con el fin de reducir al mínimo los cambios de calor con el exterior, se utiliza como recipiente un vaso De war, y para evitar que el contacto con el aire atmosférico sea muy intenso, lo que originaría que se disolviera poco a poco oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, etc, variando su temperatura de ebullición, se aisla del exterior mediante una adecuada protección de amianto y algodón, pero sin impedir la salida del nitrógeno que se evapora.

El nivel del baño líquido, que se mantiene constante durante toda la experiencia de adsorción, mediante un sistema indicador de flotación, ha de coincidir siempre con el enrase G del bulbo de adsorción (Figura 3.1).

La temperatura de 90ºK se obtiene igualmente aprovechando el cambio de estado (ebullición) del oxígeno líquido puro, que nos suministra la S.E.O. Las medidas para evitar en lo posible las pérdidas por intercambio de calor son las mismas que las realizadas para la temperatura de 77ºK.

Para la obtención de la temperatura de 195ºK se ha utilizado dióxido de carbono sólido, finamente pulverizado, obtenido directamente en el laboratorio a partir de balas de dióxido de carbono, N-48. La temperatura, se mantiene constante por el cambio de estado (sublimación), del CO_2 a presión atmosférica, y es algo inferior a la teórica de sublimación, como se ha comprobado en otros trabajos realizados en estos laboratorios (109),(126). El bulbo de adsorción, se introduce en un vaso Dewar que contiene el dióxido de carbono sólido, finamente pulverizado, hasta el enrase G. Resulta muy importante evitar la sublimación rápida del dióxido de carbono sólido, para conseguir que se mantenga constante el nivel del sólido y la temperatura, por lo que, a intervalos regulares, se adicionan nuevas cantidades del mismo.

3.6.- CONTROL DE LA TEMPERATURA

La constancia de la temperatura del baño donde está sumergida la cámara de adsorción es fundamental para la obtención de las isotermas de adsorción, por lo que es importante disponer de un sistema de control que -

nos permita apreciar cualquier variación que se produzca en la temperatura del baño.

En la Figura 3.8, se presenta un esquema de dicho sistema de control, que consta de un termómetro de presión de vapor en el que se introduce, mediante la llave V, el gas deseado a la presión conveniente según la temperatura a la que se realizan las experiencias.

El extremo T queda situado en el baño criogénico a la misma temperatura que el bulbo de adsorción. El gas introducido, debe encontrarse a una presión superior a la presión normal de saturación que le corresponda a la temperatura del baño, de tal modo que, al colocar el baño refrigerante y quedar sumergido el extremo T en el mismo, se produzca una condensación parcial del gas utilizado como fluido termométrico. De esta forma, al existir siempre fase líquida, en cada momento la presión dentro del termómetro de gases vendrá definida por la presión de vapor del fluido termométrico condensado a la temperatura que tenga el baño.

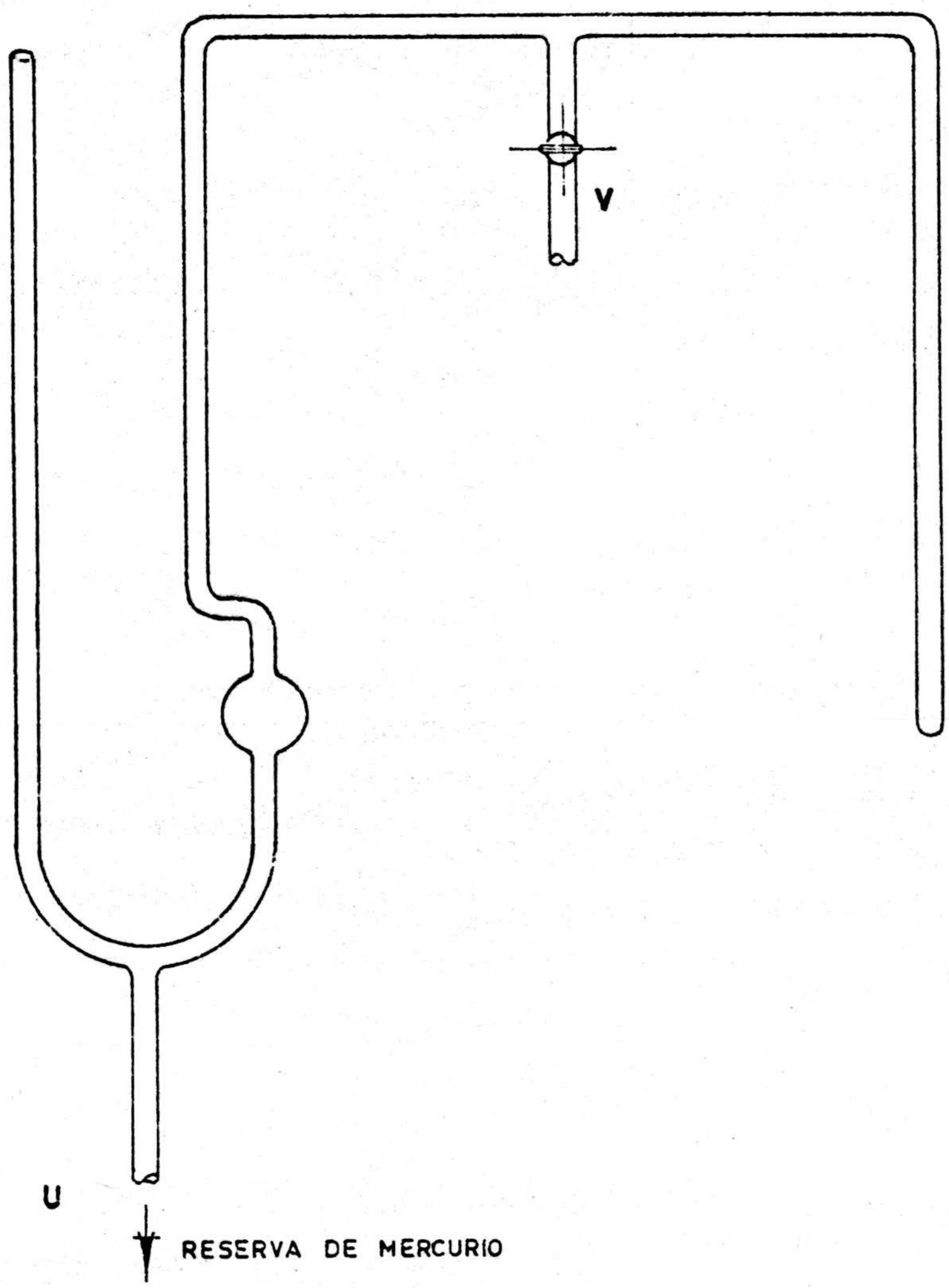


FIGURA -3.8-
SISTEMA DE CONTROL DE LA TEMPERATURA .

Aunque no es absolutamente necesario el - uso de este sistema de control en los casos en que la - temperatura del baño viene regulada por un cambio de estado de una sustancia suficientemente pura, ya que - entonces no cabe esperar que se produzcan variaciones en la temperatura del baño en tanto coexistan dos fases de la citada sustancia, se considera conveniente su comprobación a lo largo de todas las experiencias realizadas, debido a los posibles cambios de la presión atmosférica, que repercuten, aunque ligeramente, en el valor de la temperatura del baño, como así se ha podido comprobar a lo largo de todas las experiencias realizadas. Sin embargo, estas fluctuaciones de la presión atmosférica son despreciables a lo largo de una experiencia, - aunque no de un día para otro.

3.6.1.- Control de la tamperatura de 77ºK

Esta temperatura se consigue con nitrógeno líquido puro hirviente.

El gas introducido en el manómetro de gases es oxígeno a una presión aproximada de 200 Torr,

presión superior a la presión normal del oxígeno a la temperatura a que se iba a realizar la adsorción.

En este caso se aplica la siguiente ecuación empírica (127), aplicable a un intervalo de temperatura entre 54 y 149 ºK.

$$\log (\text{Torr}) = - \frac{0'2185\ A}{K} + B$$

donde

A = 1726,1 calorias . g^{-1} . mol^{-1}

B = 7'039904

K = temperatura de adsorción en ºK.

Se comprueba la temperatura del baño con nitrógeno líquido, por la diferencia de nivel entre las ramas del termométro de gases, calculando la temperatura correspondiente, al aplicar la ecuación anterior. La Temperatura se mantuvo constante en cada serie de medidas, y sólo se vé afectada por las variaciones de presión en el laboratorio.

Midiendo la presión atmosférica en el laboratorio, mediante un barómetro emplazado cerca del aparato de adsorción, y aplicando este valor a la ecuación (128):

$$\log P\,(\text{Torr}) = \frac{-0'2185 \cdot 148918}{K} + 7'050410$$

Se obtiene un valor de K, que corresponde con la temperatura de ebullición del nitrógeno en ºK en función de la presión, estos valores se corresponden muy bien con los obtenidos con el termómetro de gases.

3.6.2.- Control de la temperatura de 90ºK

Esta temperatura se consigue y mantiene constante con oxígeno líquido puro hirviente. Para poder medir esta temperatura se introduce oxígeno en el termómetro de gases, a una presión de 780 Torr , es decir, por encima de la presión normal del oxígeno a la temperatura a que se iba a realizar la experiencia.

Ahora, se aplica la siguiente ecuación empirica (127), válida para un intervalo de temperatura entre - 54'1 y 149ºK:

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

donde

A = 1726'1 calorias . g^{-1} . mol^{-1}.

B = 7'039904

K = temperatura de adsorción en ºK.

De esta forma se ha comprobado la temperatura de ebullición del oxígeno líquido, leyendo la presión correspondiente entre las ramas del termómetro de gases y calculando así la temperatura, al despejarla en la ecuación anterior. Se han podido comprobar, que esta temperatura es constante en cada experiencia, pero fluctua ligeramente de un día a otro con la presión atmosférica, lo que da lugar a pequeñas variaciones en los valores de la presión de saturación del gas empleado en los estudios de adsorción.

Por ello, como se indicará en los apartados 4.2 y 4.3, se obtienen para cada experiencia el correspondiente valor de la presión normal de saturación del gas - empleado.

3.6.3. - Control de la temperatura de 195ºK

Se controla la temperatura mediante el citado termómetro de gases, introduciendo gas butano a una presión aproximada de 250 Torr, presión superior a la presión normal del n-butano a la temperatura a la que se iba a realizar la adsorción. Por aplicación de la fórmula empírica (128), válida para un intervalo de temperaturas comprendido entre 198'1 y 191'1 ºK.

$$\log P\,(\text{Torr}) = -\frac{0'05223\,A}{T} + B$$

donde

$A = 561010$ calorias $g^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$B = 7'395$

T = temperatura de adsorción en ºK

Se comprueba la temperatura del baño, leyendo la diferencia de nivel entre las ramas del termómetro de gases y calculando la temperatura correspondiente. - La temperatura se mantuvo constante a lo largo de todas las experiencias realizadas a dicha temperatura.

3.7.- OBTENCION DE LOS DATOS DE ADSORCION

Una vez calibrado el sistema de adsorción, se puede proceder a la determinación experimental de - los datos de adsorción. Para facilitar la comprensión - de las diferentes manipulaciones que lleva consigo la determinación de dichos datos, en la Figura 3.9 se incluye un esquema completo del aparato de adsorción utilizado por nosotros, y cuyos constituyentes han sido descritos con detalle en los apartados correspondientes.

Una vez desgasificada la muestra, tal como se ha indicado en el apartado 3.4, y después de comprobar que la presión en el sistema no era superior a 10^{-6} Torr, se deja enfriar la muestra hasta la temperatura - ambiente, aislando después la cámara de adsorción mediante las llaves, i y j.

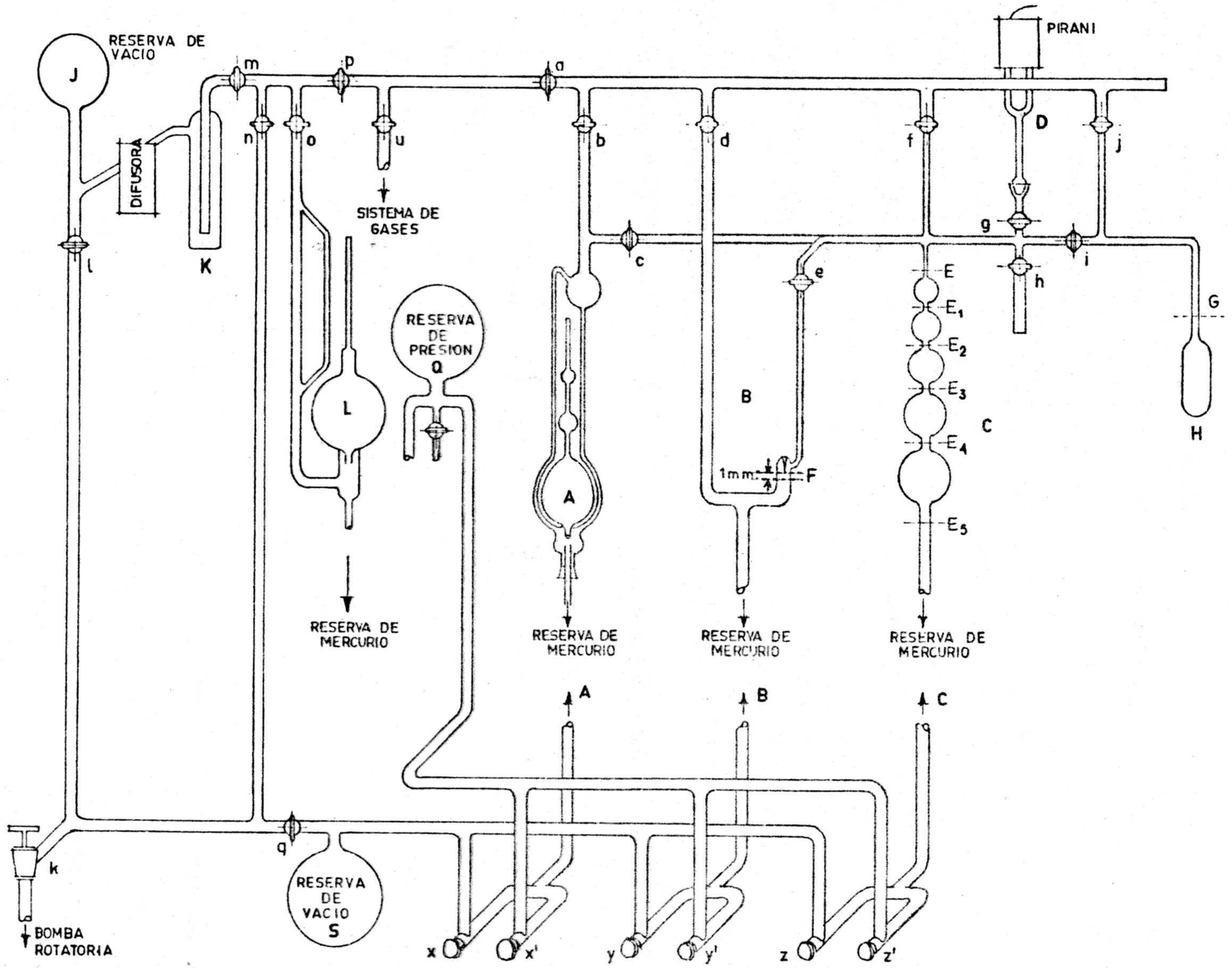


FIGURA .-3.9 - ESQUEMA DEL APARATO DE ADSORCION

Una vez enfriada la muestra, se procede a la colocación del baño criogénico a la temperatura a la que se va a realizar la experiencia de adsorción. Después de una hora aproximadamente, cuando la muestra está en equilibrio con la temperatura del baño, se introduce, a través de la llave f, gas procedente del sistema de dosificación, manteniendo cerradas las llaves p , b y d. Se procede, inmediatamente después, a cerrar la llave f y sacar el gas sobrante, primero mediante el vacío previo (llave n) y más tarde mediante el sistema de alto vacío. De esta forma se puede abrir ahora la llave del manómetro diferencial para que la rama izquierda quede comunicada al sistema de alto vacío (10^{-6} Torr) y se mantenga a esta presión durante toda la experiencia.

Como consecuencia de la presencia del gas en el sistema de adsorción (la cámara de adsorción está aun aislada), el manómetro mostrará un desnivel entre las ramas de mercurio. Después de enrasar los niveles de mercurio de la bureta E_5 y manómetro E, se procede a la lectura mediante el catetómetro del desnivel de las ramas de mercurio, que nos dará la presión

de gas existente en el sistema de adsorción. Como la - temperatura de la bureta de gases y del resto del sistema de adsorción está rigurosamente controlada, se puede calcular entonces el número de moles de gas presente en el sistema.

Este número de moles N, presente en el volumen V_{α} y el correspondiente a la bureta, puede calcularse según:

$$N = P\frac{(V_{\alpha} + V \text{ bureta})}{RT}$$

donde

P = presion leida y corregida del sistema, en Torr.

T = Temperatura ambiente en grados Kelvin.

R = Constante de los gases ($6'2363.10^{4}$ mm ml/ºK mol).

V_{bureta} = Volumen correspondiente a la bureta de gases.

La determinación, con la mayor exactitud posible, del número de moles de gas de la primera dosis - es fundamental, ya que sobre esta cantidad se basarán -

todos los valores obtenidos durante la determinación de las isotermas de adsorción.

Como consecuencia, en todas nuestras experiencias, el valor empleado para el número de moles de cada dosis es la media aritmética de tres valores obtenidos a partir de las medidas de presión resultantes de situar el nivel de mercurio en los enrases $\underline{E}_5$, $\underline{E}_4$ y $\underline{E}_3$ de la bureta de gases. En todos los casos, los valores correspondientes al número de moles presentes en el sistema de adsorción son prácticamente coincidentes a las diferentes presiones.

Una vez conocido el número de moles de gas introducido, se puede abrir la llave $\underline{i}$, con lo que el gas se pone en contacto con la muestra. Después de dejar que se alcance el equilibrio, se enrasan cuidadosamente los niveles $\underline{E}_5$ y $\underline{F}$ y se observa, en intervalos de 5 minutos, si la presión se mantiene constante. En nuestro caso, el tiempo de equilibrio nunca fue superior a 15 minutos. La presión en el equilibrio corresponderá al número de moles existentes ahora en el sistema de adsorción, incluida la cámara de adsorción.

Hay que proceder entonces, a la determinación del número de moles existentes en cada una de las tres secciones en que se puede dividir el sistema de adsorción, según la temperatura. Estas secciones son:

V_α = volumen del sistema de adsorción hasta la llave i que es conocido, y cuyo valor es 44'07 ml.

ViG= volumen comprendido entre las llaves i y j, y el enrase G.

$$V_{iG} = V_\alpha - V_c = 44'07 - 10'11 = 33'96 \text{ ml.}$$

V'_c = volumen sumergido en el baño líquido, y que no es ocupado por la muestra.

$$V'_c = V_c - V_{muestra} = 10'11 - 2'30 = 7'81 \text{ ml}$$

Se calcula, en primer lugar, el número de moles, N_A, presentes en el sistema de adsorción hasta el enrase G, conocida la presión después de abrir la - llave i

$$N_A = \frac{P}{R}\left(\frac{V_\alpha}{T} + \frac{V_{iG}}{T'}\right)$$

donde T y T' son las temperaturas del sistema de adsorción que suelen ser iguales.

Seguidamente, se calcula el número de moles no adsorbidos N'_A, que se encuentran en la cámara de adsorción, sumergida en el Dewar y a la temperatura del líquido criogénico.

$$N'_A = \frac{P}{R}\left(\frac{V_c}{T}\right)$$

donde T es la temperatura del líquido criogénico.

El número de moles no adsorbidos será entonces:

$$N_{nads} = N'_A + N_A$$

Conocido ya el número de moles no adsorbido, se puede conocer por diferencia entre el inicial, y aquel,

el número de moles adsorbidos.

$$N_{ads} = N - N_{nads}$$

El volumen que ocuparán los N_{ads} moles adsorbidos, considerados en estado gaseoso y en condiciones - normales de presión y temperatura y por gramo de adsorbente, será :

$$V_{ads} = \frac{N_{ads} \cdot 2'24 \cdot 10^4 \quad ml}{\text{peso de adsorbente en gramos}}$$

Así pues, el volumen adsorbido por gramo de grafito (V_{ads}) vendrá expresado en ml/gr.

Este es el valor correspondiente a la adsorción cuando el mercurio está situado en el enrase $\underline{E_5}$ de la bureta de gases. Los sucesivos valores experimentales de los datos de adsorción pueden conseguirse mediante la elevación de los niveles de mercurio a los enrases $\underline{E_4}$, $\underline{E_3}$ $\underline{E_2}$, $\underline{E_1}$ y $\underline{E}$. Una vez conocido el valor correspondiente al

último punto E, se procede a la eliminación del gas del sistema de adsorción y posterior desgasificación durante las horas de la noche.

3.8.- OBTENCION DE LOS DATOS DE DESORCION

Tanto en el caso de las isotermas de nitrógeno como en las de argon, se ha estudiado también el proceso de desorción, con el objeto de conocer el fenómeno de histéresis que pueda presentar el grafito objeto del presente trabajo.

Para estudiar el proceso de desorción, previamente se ha de haber llegado a la presión normal de saturación del gas utilizado, coincidente con el último punto experimental del proceso de adsorción. Una vez conseguida esta presión de saturación, cuando el gas está condensado sobre la muestra, se procede a extraer una pequeña cantidad de gas mediante la llave i que conecta la cámara con el sistema de adsorción. Como se ha procurado anteriormente que el último punto de la adsorción se haya conseguido estando el nivel de mercurio en el enrase E_1 de la bureta de gases, basta con bajar el nivel de mercurio al enrase E_2 para conseguir el primer punto experimental del ciclo de desorción. Lo mismo puede repetirse hasta bajar al enrase E_5. Entonces, se abre la llave f, después de aislar la cámara de adsorción mediante la llave i, dejando escapar par

te del gas presente en el volumen V_{α} , pero procurando que, al subir el mercurio en la bureta de gases hasta - el enrase E_1, la presión resultante en la cámara de adsorción sea ligeramente inferior a la del último punto - experimental. Una vez medida la presión existente en - el volumen V_{α} , se puede abrir la llave i con lo que se pueden obtener sucesivos puntos experimentales de desorción. Estos ciclos se repiten hasta que los puntos - experimentales de desorción coincidan, en un intervalo de presiones relativamente grande, con los datos de adsorción.

Con objeto de estudiar más ampliamente este fenómeno de la histéresis durante el proceso de de-- sorción, en la isoterma de nitrógeno a 77 ºK, se procedió a realizar un "barrido" del ciclo de histéresis. Para ello, el proceso de desorción se inició a diferentes - presiones, todas ellas ligeramente inferiores a la correspondiente presión de saturación, siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito.

3.9.- POROSIMETRIA DE MERCURIO

Si el angulo de contacto entre un líquido y un sólido excede de 90º, entonces la presión será mayor en el lado convexo que en el concavo del menisco, requirendo

se un exceso de presión para forzar la entrada del líquido en los capilares del sólido. En ésto se basa el método de la porosimetría de mercurio para medir la distribución del tamaño de poros.

Cuando un sólido desgasificado se introduce en mercurio a presión atmosférica, el mercurio no puede penetrar en poros cilíndricos de un radio menor de 7×10^{-4} cm, pero al ir incrementando la presión el mercurio puede ir penetrando en poros más finos, aunque las presiones necesarias para alcanzar poros pequeños son muy elevadas; por ejemplo, para poros de 100 Å de radio serían necesarias alrededor de 700 atmósferas.

El porosímetro de mercurio es capaz de generar presiones apropiadas y, al mismo tiempo, medir simultaneamente la presión y el volumen de mercurio introducido en los poros (129) (130) (131).

La porosimetría de mercurio de nuestro grafito ha sido realizada por el Dr. J. W. Patrick, en la British Coke Research Association (Inglaterra), mediante un porosímetro Carlo Erba.

3.10.- MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

El microscopio electrónico Scanning, presenta grandes ventajas sobre el microscopio óptico convencional y el microscopio electrónico de transmisión, por la facilidad de preparación de las muestras, y por la gran profundidad de campo que presenta.

Así, en el microscopio electrónico Scanning, los detalles topográficos de superficies rugosas pueden ser observados directamente en imagénes tridimensionales de gran sensibilidad y precisión por no encontrarse limitado por la profundidad del foco.

La técnica de microscopía electrónica Scanning ha sido empleada en el estudio de nuestro grafito, realizada por el Dr. H. Marsh, en la Universidad de Newcastle (Inglaterra), en un microscopio electrónico de Scanning de la casa Cambridge, modelo Stereoscan.

3.11.- "GASIFICACION" DE LA MUESTRA

En el presente trabajo, se ha realizado un estudio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en muestras de grafito, que previamente habían sido "gasificadas" con oxígeno N-52 a 600ºC, para observar así la variación que experimentan, tanto la adsorción como el ciclo de histéresis, en función del tanto por ciento de oxidación de las muestras.

El dispositivo experimental consiste en un horno cilindrico horizontal que envuelve a un tubo de cuarzo de mayor longitud que el horno. En los extremos de dicho tubo de cuarzo van acoplados unos dispositivos de entrada y salida de gases con cierre hermético, que se comprueba mediante burbujeo a través de dos trampas de aceite Apiezon de muy pequeña presión de vapor a fin de evitar cualquier contaminación.

El horno lleva incorporado el equipo electrónico adecuado como para conseguir una velocidad de calefacción previamente programada y para mantener la

temperatura deseada dentro de un intervalo de ± 1ºC. El control de la temperatura se realizó mediante un potenciómetro de precisión Pye.

La muestra, previamente desecada a 110ºC - y pesada, se coloca en una navecilla de cuarzo, que a su vez se introduce en el centro del tubo de cuarzo, donde la temperatura es más homogénea. Una vez conseguido - el flujo apropiado de oxígeno se conecta el horno a la - red, con una velocidad de calentamiento de 5ºC min^{-1} y se mantiene la temperatura a 600ºC.

Como se pretendía conseguir diferentes porcentajes de gasificación, el único parámetro variable - fue el tiempo de oxidación del grafito, para así obtener muestras oxidadas aproximadamente en un 30, 50 y 80% respectivamente. Dicho porcentaje se deduce de la diferencia de peso antes y después de cada experiencia.

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo con lo expuesto en los apartados 3.7 y 3.8, referentes a los métodos experimentales para la obtención de las isotermas de adsorción, se ha procedido a la determinación experimental de los datos de adsorción y desorción de los diferentes gases sobre la superficie del grafito objeto del presente estudio.

En la obtención de las isotermas de adsorción se han tenido en cuenta los diferentes criterios de corrección expuestos en el siguiente apartado.

4.1.- CRITERIOS DE CORRECCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

4.1.1.- Correcciones de presión

Las medidas de presión comprendidas entre 0'5 y 800 Torr se han obtenido, como se indicó en los apartados correspondientes, por la diferencia de altura,

medida con la ayuda del catetómetro, entre las dos ramas del manómetro diferencial construido con tubo uniforme pyrex de 16 mm de diámetro interno. A todos los datos experimentales de presión se han aplicado las siguientes correcciones:

- Dilatación lineal de la escala del catetómetro.
- Correcciones debidas a la aceleración de la gravedad.
- Dilatación térmica del mercurio.
- Depresión capilar.

El primer efecto, es decir la dilatación lineal de la escala del catetómetro, se obtiene simplemente de la ecuación:

$$P' = P \left[1 + \alpha_s (T_r - 20) \right]$$

donde:

P' = presión corregida.

P = presión leida en el catetómetro.

α_s = coeficiente de expansión lineal de la escala de latón a 20 ºC, con un valor de $18 \cdot 10^{-6}$ ºC^{-1} (132).

Los tres efectos restantes, es decir, la depresión capilar, la dilatación térmica del mercurio y el efecto de gravedad, pueden corregirse simultáneamente por aplicación de la conocida ecuación:

$$P'' = (P' + \delta_1 - \delta_2) \left[\frac{1}{1 + \alpha_{Hg} \cdot T_{Hg}} \right] \cdot \frac{g_1}{g_n}$$

donde:

P'' = presión resultante después de todas las correcciones.

P' = presión corregida, al tener en cuenta la dilatación lineal de la escala de latón.

δ_1 = depresión capilar del menisco en la rama del manómetro que está unida al alto vacío.

δ_2 = depresión capilar del menisco en la rama del manómetro que está unida al sistema de adsorción.

g_n = aceleración de la gravedad standard, tomada como 980'665 cm. s^{-2} (133).

g_1 = valor de la aceleración de la gravedad local tomada como 979'70 cm . s^{-2} (134).

T_{Hg} = temperatura media del mercurio.

αH_g = coeficiente de expansión térmica del mercurio desde 0ºC a la Tª ambiente, igual a $181'46 \cdot 10^{-6}$ ºC^{-1}

En los valores de la depresión capilar influyen dos factores, uno el diámetro interno del tubo y, el otro, la altura del menisco de mercurio. Existen datos tabulados (135) que expresan el valor de dicha depresión capilar (δ), como una función de la altura del menisco y el diámetro interior de tubo.

Se ha comprobado, durante la determinación de los datos experimentales de adsorción, que el valor del término de corrección $\delta_1 - \delta_2$, tomando como altura standard del menisco de mercurio el valor de 0'14 cm — (136), nunca ha sobrepasado de 0'002 cm, y ésto sólo a las presiones más elevadas. Unicamente cuando el término de corrección era superior a 0'001 cm (el limite de precisión del catetómetro) la presión fue corregida teniendo en cuenta la depresión capilar del manómetro.

4.1.2.- Corrección por difusión termomolecular

Aunque la adsorción a bajas presiones ofrece la ventaja de poder despreciar el factor de corrección debido a la no idealidad de los gases reales, sin embargo hay que tener en cuenta el fenómeno de la difusión termomolecular, que aparece, como es conocido (137) (138), cuando dos recipientes, sometidos a dos temperaturas diferentes, están unidos por un tubo cuyo diámetro es pequeño, comparado con el recorrido libre medio de las moléculas del gas a la presión considerada. El gas tiende a pasar entonces de la parte más fría a la más caliente. Así, en la determinación de las isotermas de adsorción, la difusión termomolecular da lugar a que las presiones obtenidas sean mayores ó menores que la real, según que la temperatura de la muestra sea menor o mayor que la temperatura del manómetro. El error cometido (tanto relativo como absoluto), si no se tiene en cuenta este fenómeno, es muy importante a bajas presiones.

Cuando el recorrido libre medio de las moleculas del gas es muy superior al diámetro del tubo sujeto a un gradiente de temperatura, entonces el flujo de

gas obedece al régimen de Knudsen, en el que los choques contra las paredes juegan el papel principal, y se puede demostrar que las presiones correspondientes P_1 y P_2 están relacionadas por la ecuación (115):

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

donde:

P_1 = verdadera presión, cuando la muestra se encuentra a temperatura T_1.

P_2 = presión medida en el manómetro a la temperatura T_2.

siendo $T_1 \ll T_2$, referidas a la escala absoluta.

Si, por ejemplo, el baño frío está a la temperatura del nitrógeno líquido (T_1 = 77 ºK) y el manómetro está a temperatura ambiente, 298 ºK entonces $\frac{P_1}{P_2} = 0'51$. es decir, la presión efectiva en la cámara de adsorción es entonces prácticamente igual a la mitad de la presión medida.

El aumento de la presión, disminuyendo por tanto el recorrido libre medio, o el aumento del diámetro del

tubo de conexión, hacen que ya no sea aplicable la ecuación anterior. En general, siempre que el recorrido libre medio de las moléculas del gas sea del orden de veinte veces inferior al diámetro del tubo, ya no tiene aplicación la ecuación anterior, lo que, en la práctica, limita el uso de dicha ecuación a presiones por debajo de unas pocas micras.

Un segundo caso de plantea, entonces, cuando el recorrido libre medio de las moléculas del gas sea pequeño comparado con las dimensiones del diámetro del tubo de conexión, entonces puede aplicarse la ecuación propuesta por Maxwell (115).

$$P_2^2 - P_1^2 = \left(\frac{c}{d^2}\right)\left(T_2^2 - T_1^2\right)$$

donde:

d = diámetro del tubo.

c = constante característica de cada gas.

Aunque estos dos casos extremos no presentan dificultad, no ocurre lo mismo en la región intermedia,correspondiente a un recorrido libre medio comparable al diámetro del tubo. La razón de las presiones, $\frac{P_1}{P_2}$,es entonces

una función compleja de la temperatura, de la presión, de la naturaleza del gas y del diámetro del tubo. Son numerosas las ecuaciones empíricas desarrolladas hasta el presente, mereciendo destacarse las de Liang (139) (140), así como otras muchas que solo aportan ligeras modificaciones a las anteriores (141) (142), en algunos casos con un tratamiento bastante complejo.

Sobre las bases establecidas por Maxwell, Knudsen y otros, Weber (143) (144) (145) desarrolla una ecuación para la difusión termomolecular de las moléculas de un gas a lo largo de un tubo cilíndrico cerrado.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{2T} \frac{1}{\alpha y^2 + \beta y + \mu'} \; ; \; y = d/\lambda$$

donde:

P = presión.

d = diámetro interior del tubo.

λ = recorrido libre medio de las moléculas.

α = coeficiente = $\pi/128$

β = coeficiente = $\pi/12$

μ' = $(1 + gy) \cdot (1 + hy)$; donde g = 2'5 y h = 2.

Una solución aproximada de dicha ecuación, de más fácil manejo, ha sido propuesta por Miller (146):

$$\frac{dP}{dT}\ \frac{2T}{P} \simeq \frac{\Delta P}{\Delta T}\ \frac{2T}{P} \simeq \frac{1-(P_1/P_2)}{1-(T_1/T_2)^{1/2}} \equiv F$$

$$F = \frac{1}{\alpha y^2 + \beta y + \mu'} \quad ; \quad T_2 > T_1$$

donde $\underline{y}$ es el valor medio entre $\underline{y}\,(P_1, T_1)$e $\underline{y}\,(P_2, T_2)$. Así, la solución es exacta en el límite ya que también lo es la teoría:

$$\lim_{y \to o} (P_1/P_2) = (T_1/T_2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lim_{y \to o} (P_2 - P_1) = 0$$

El recorrido libre medio de las moléculas del gas en el que se basa el parámetro $\underline{y}$, puede calcularse por la teoría cinética de gases

$$\lambda_p = K\ T/\Pi\ \ (2)^{\frac{1}{2}}\ D^2$$

donde:

K = constante de Boltzman.

D = diámetro de la molécula tomada como una esfera sólida (que se basa en el valor experimental del coeficiente de viscosidad a una temperatura media, T).

Los valores de D, en función de T, han sido tabulados para numerosos gases (147). Generálmente se quiere encontrar P_1, conociendo P_2, T_2, y T_1; la siguiente ecuación para y, evita la dependencia de P_1:

$$y = d/\lambda = P_2\, d\, \pi\, (2)^{\frac{1}{2}}\, \frac{D}{KT} = \left(P_2\, \frac{d\, D^2}{2'33\, T}\right) \cdot 10^3$$

donde:

P_2 viene expredada en Torr y d, en milímetros; D, en Å; y T es igual a $\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)$.

Así, esta ecuación puede usarse para estimar la razón de difusión térmica P_1/P_2 para cada gas empleado, con solo conocer el dato correspondiente de viscosidad.

Podgurki y Davis (148) han determinado experimentálmente la razón de difusión térmica para H_2, Ne, -

Ar, N_2 y Xe, para T_1 igual a 77 y 90 ºK, y para T_2 igual a 299 ± 1 ºK, a través de medidas realizadas con un vacuómetro Mc Leod especial, cuyo máximo error es de ± 2% en lecturas de 10^{-4} Torr. Estos valores (115) han sido los utilizados en el presente trabajo, para lo cual se han representado en escala logarítmica, como puede apreciarse en las Figuras 4.1 y 4.2, correspondientes a 77 ºK y 90 ºK, respectivamente, deduciéndose gráficamente el factor de corrección R para cada valor experimental de las presiones de equilibrio obtenidas.

Para las experiencias realizadas con nitrógeno, tanto a 77 como 90ºK, solo es necesario tener en cuenta este factor de corrección a presiones inferiores a 0'8 Torr, ya que a partir de una presión absoluta igual o mayor que 0'8 Torr, y para un diámetro interno de capilar de 2 mm, dicho factor de corrección R, es prácticamente la unidad.

4.1.3.- <u>Corrección por la desviación del comportamiento ideal de los gases utilizados.</u>

A presiones relativamente elevadas, los ga-

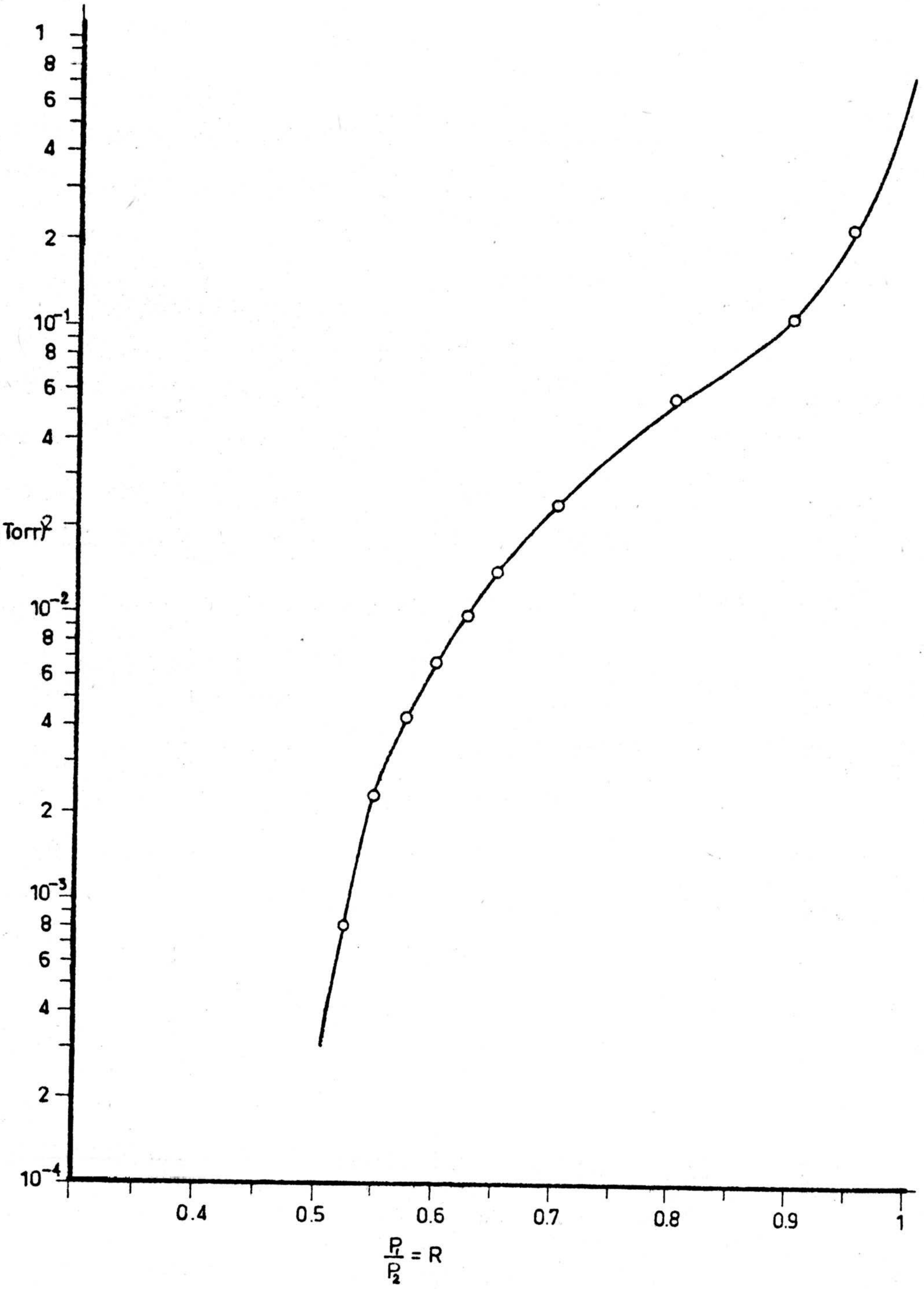


FIGURA - 4.1 -
FACTOR DE CORRECCION PARA LA DIFUSION TERMOMOLECULAR DE NITROGENO A 77° K

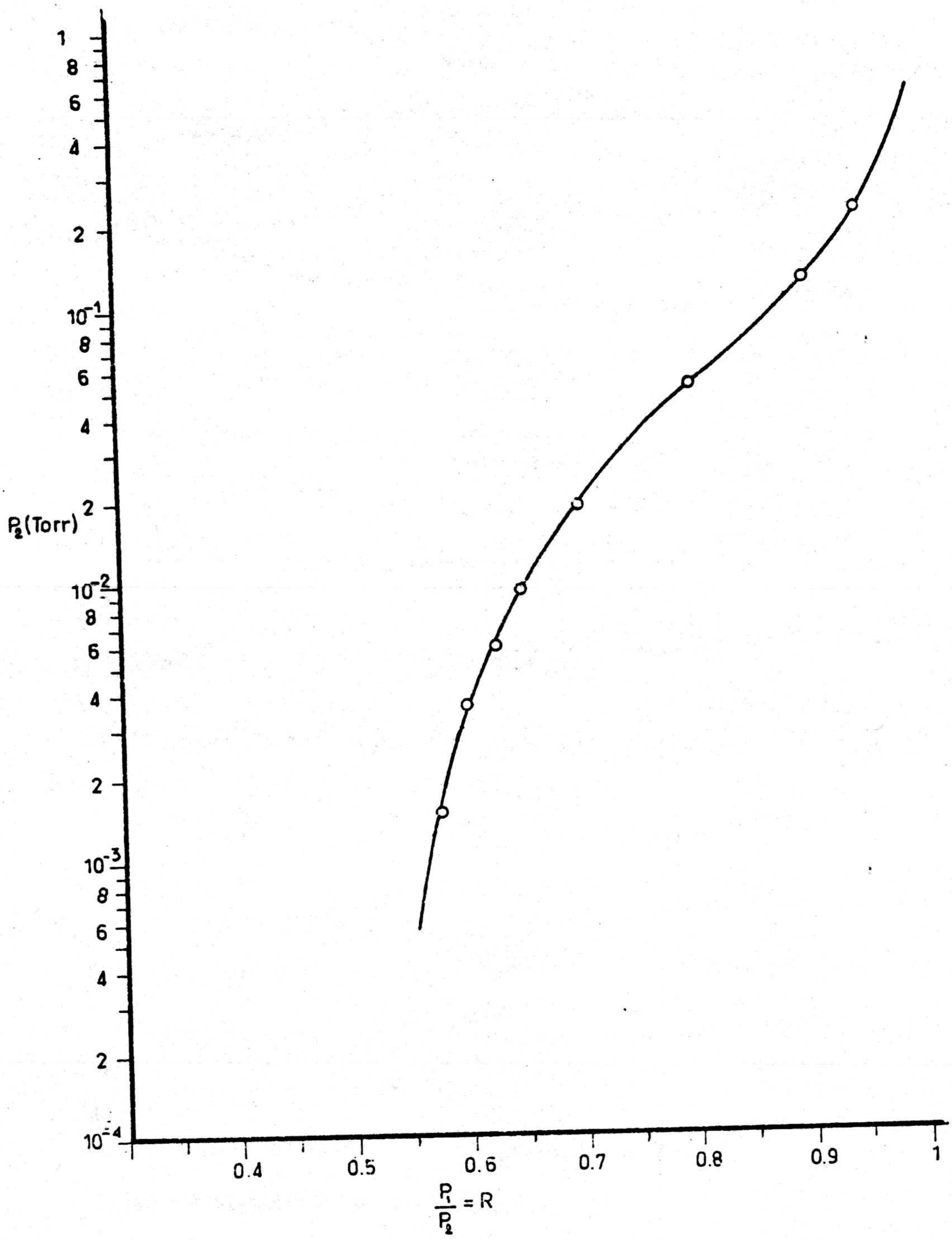


FIGURA -4.2-
FACTOR DE CORRECCION PARA LA DIFUSION TERMOMOLECULAR DE NITROGENO A 90° K

ses reales no pueden considerarse en general como un - gas perfecto, por lo que hay que introducir entonces un factor de corrección α para el gas no adsorbido, contenido en el volumen de la cámara de adsorción, que se encuentra a la temperatura del baño, y que no es ocupado - por la muestra, a fin de corregir las desviaciones del volumen de gas a la temperatura de dicho baño frío.

Emmet y Brunauer (149) y Loebenstein y Deitz (150) han calculado un elevado número de valores del coeficiente α, para varios gases a diferentes temperaturas. Así, los valores correspondientes, para los gases y temperaturas utilizados en el presente trabajo vienen expuestos en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1

VALORES DE α PARA LOS GASES Y TEMPERATURAS EMPLEADAS.

Gas	Temperatura ºK	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	$2'75 \cdot 10^{-5}$

En nuestro caso se han realizado estas correcciones para todos los gases utilizados a las correspondientes temperaturas de adsorción, observando que, generálmente, a presiones absolutas inferiores a 10 - Torr, la corrección es despreciable por ser inferior - al error experimental.

4.2.- ADSORCION DE NITROGENO

De acuerdo con el método experimental descrito en los apartados 3.7 y 3.8 se han realizado numerosas series de experiencias de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 ºK, así como de adsorción a 90 ºK, -

obteniendose en ambos casos un número de datos suficiente como para determinar adecuadamente las isotermas correspondientes.

Se han aplicado todas las correcciones expuestas en el apartado anterior, tanto para los valores de presión obtenidos como para el volumen adsorbido en condiciones normales de presión y temperatura, (C N T P), y se han representado estos valores de volumen adsorbido (por gramo de muestra) en función de la presión relativa de equilibrio, P/Po, donde Po es la presión normal de saturación del nitrógeno a la temperatura de cada experiencia.

4.2.1.- Isoterma a 77 ºK

Los datos de adsorción a 77 ºK están contenidos en la Tabla 4.2, mientras que los correspondientes a la desorción se incluyen en la Tabla 4.3. En dichas tablas se expresan los valores de las presiones de equilibrio obtenidas, una vez aplicados los criterios de corrección anteriormente expuestos, a los valores de presión de equilibrio observados durante el estudio de dicha isoterma. Para simplificar la representación gráfica de estas isoter--

mas, se emplea el valor de presión relativa (Pr) que se obtiene al dividir la presión de equilibrio corregida, por - la presión normal de saturación del nitrógeno a esta temperatura.

Se ha tomado siempre como presión normal de saturación para cada presión de equilibrio, la correspondiente a la temperatura real del baño en el momento - de dicha determinación. Para ello, como se indicó en el apartado 3.6, con ayuda del termómetro de gases, se mide la temperatura del baño que, aunque se mantiene constante durante cada experiencia, puede variar de un día a otro, a consecuencia de los cambios de presión atmosférica. La temperatura del baño es de (77'45 ± 0'05 ºK) y, lógicamente, a cada valor de temperatura corresponde - un valor de la presión de saturación dada por la ecuación:

$$\log P_{(Torr)} = - \frac{0'2185 \cdot 148^{9}18}{K} + 7'050410$$

El valor del volumen de nitrógeno adsorbido (C N P T) (por gramo de grafito) está corregido teniendo en cuenta la no idealidad del nitrógeno a la temperatura de 77ºK y la difusión termomolecular a bajas presiones.

TABLA 4.2

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
0'0014	$1'94 \cdot 10^{-6}$	0'0825
0'0028	$3'93 \cdot 10^{-6}$	0'0420
0'0032	$4'30 \cdot 10^{-6}$	0'0428
0'0056	$8'00 \cdot 10^{-6}$	0'0541
0'0077	$1'10 \cdot 10^{-5}$	0'0615
0'0133	$1'80 \cdot 10^{-5}$	0'0796
0'0144	$2'10 \cdot 10^{-5}$	0'0809
0'0240	$3'45 \cdot 10^{-5}$	0'1071
0'0300	$4'30 \cdot 10^{-5}$	0'1195
0'0360	$3'80 \cdot 10^{-5}$	0'1181
0'0392	$5'50 \cdot 10^{-5}$	0'1424
0'0540	$7'70 \cdot 10^{-5}$	0'1753
0'0690	$9'70 \cdot 10^{-5}$	0'2072
0'0740	$1'05 \cdot 10^{-4}$	0'2162
0'0930	$1'30 \cdot 10^{-4}$	0'2504
0'0945	$1'34 \cdot 10^{-4}$	0'2696
0'0968	$1'37 \cdot 10^{-4}$	0'2729
0'0990	$1'40 \cdot 10^{-4}$	0'2862
0'1190	$1'68 \cdot 10^{-4}$	0'3239
0'1300	$1'80 \cdot 10^{-4}$	0'3049
0'1500	$2'20 \cdot 10^{-4}$	0'3914
0'1980	$2'80 \cdot 10^{-4}$	0'3936
0'2900	$4'10 \cdot 10^{-4}$	0'4811
0'3000	$4'25 \cdot 10^{-4}$	0'4584
0'3800	$5'40 \cdot 10^{-4}$	0'5123
0'4000	$5'70 \cdot 10^{-4}$	0'5230
0'4960	$7'05 \cdot 10^{-4}$	0'5349

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
0'496	$9'40 \cdot 10^{-4}$	0'5697
0'860	$1'20 \cdot 10^{-3}$	0'5903
1'170	$1'66 \cdot 10^{-3}$	0'6185
1'360	$1'92 \cdot 10^{-3}$	0'6297
1'650	$2'35 \cdot 10^{-3}$	0'6411
1'750	$2'47 \cdot 10^{-3}$	0'6467
1'960	$2'80 \cdot 10^{-3}$	0'6552
2'160	$3'07 \cdot 10^{-3}$	0'6588
2'310	$3'30 \cdot 10^{-3}$	0'6655
2'520	$3'36 \cdot 10^{-3}$	0'6744
2'680	$3'80 \cdot 10^{-3}$	0'6726
2'700	$3'85 \cdot 10^{-3}$	0'6758
3'870	$5'50 \cdot 10^{-3}$	0'6969
5'060	$7'20 \cdot 10^{-3}$	0'7154
5'820	$8'20 \cdot 10^{-3}$	0'7377
6'420	$9'10 \cdot 10^{-3}$	0'7419
6'620	$9'30 \cdot 10^{-3}$	0'7455
7'690	$1'10 \cdot 10^{-2}$	0'7557
8'890	$1'25 \cdot 10^{-2}$	0'7635
10'660	$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'7727
11'800	$1'67 \cdot 10^{-2}$	0'7787
13'030	$1'85 \cdot 10^{-2}$	0'7832
21'160	$2'99 \cdot 10^{-2}$	0'8082
30'640	$4'33 \cdot 10^{-2}$	0'8283
43'600	$6'10 \cdot 10^{-2}$	0'8541
53'810	$7'60 \cdot 10^{-2}$	0'8715
60'750	$8'60 \cdot 10^{-2}$	0'8816

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
64'91	$9'10 \cdot 10^{-2}$	0'8893
65'84	$9'20 \cdot 10^{-2}$	0'8940
86'81	$1'22 \cdot 10^{-1}$	0'9206
95'84	$1'30 \cdot 10^{-1}$	0'9389
126'21	$1'77 \cdot 10^{-1}$	0'9928
136'31	$1'91 \cdot 10^{-1}$	1'0204
166'97	$2'34 \cdot 10^{-1}$	1'0957
178'34	$2'50 \cdot 10^{-1}$	1'1233
186'67	$2'62 \cdot 10^{-1}$	1'1545
198'50	$2'78 \cdot 10^{-1}$	1'1895
211'44	$2'97 \cdot 10^{-1}$	1'2313
216'88	$3'05 \cdot 10-1$	1'2461
225'43	$3'18 \cdot 10^{-1}$	1'2700
242'23	$3'40 \cdot 10^{-1}$	1'3249
260'46	$3'60 \cdot 10^{-1}$	1'3771
254'09	$3'61 \cdot 10^{-1}$	1'3495
276'13	$3'88 \cdot 10^{-1}$	1'4224
277'88	$3'94 \cdot 10^{-1}$	1'4153
295'47	$4'21 \cdot 10^{-1}$	1'4536
299'46	$4'26 \cdot 10^{-1}$	1'4420
304'03	$4'27 \cdot 10^{-1}$	1'4949
315'45	$4'43 \cdot 10^{-1}$	1'4920
324'98	$4'58 \cdot 10^{-1}$	1'5375
337'83	$4'76 \cdot 10^{-1}$	1'5695
366'70	$5'21 \cdot 10^{-1}$	1'6241
378'71	$5'33 \cdot 10^{-1}$	1'6678
402'89	$5'67 \cdot 10^{-1}$	1'7313

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
428'14	$6'01 \cdot 10^{-1}$	1'8104
456'28	$6'44 \cdot 10^{-1}$	1'9046
515'62	$7'24 \cdot 10^{-1}$	2'1805
510'63	$7'25 \cdot 10^{-1}$	2'1359
522'42	$7'38 \cdot 10^{-1}$	2'2102
545'38	$7'70 \cdot 10^{-1}$	2'3675
552'90	$7'85 \cdot 10^{-1}$	2'4080
566'35	$7'96 \cdot 10^{-1}$	2'5083
581'54	$8'28 \cdot 10^{-1}$	2'6627
592'96	$8'33 \cdot 10^{-1}$	2'7459
594'33	$8'34 \cdot 10^{-1}$	2'7940
600'47	$8'53 \cdot 10^{-1}$	2'8282
635'16	$9'01 \cdot 10^{-1}$	3'4515
640'88	$9'10 \cdot 10^{-1}$	3'5290
649'23	$9'16 \cdot 10^{-1}$	3'8032
650'54	$9'24 \cdot 10^{-1}$	3'8123
659'03	$9'38 \cdot 10^{-1}$	4'1280
662'56	$9'36 \cdot 10^{-1}$	4'3030
662'99	$9'41 \cdot 10^{-1}$	4'4344
673'25	$9'50 \cdot 10^{-1}$	4'8801
673'25	$9'58 \cdot 10^{-1}$	5'2195
682'06	$9'62 \cdot 10^{-1}$	5'5184
676'37	$9'63 \cdot 10^{-1}$	5'3247
683'68	$9'73 \cdot 10^{-1}$	5'9905
694'60	$9'76 \cdot 10^{-1}$	5'9117
687'93	$9'77 \cdot 10^{-1}$	6'1578
696'51	$9'89 \cdot 10^{-1}$	7'2491
696'00	$9'91 \cdot 10^{-1}$	8'2216
700'44	$9'94 \cdot 10^{-1}$	8'3140
699'40	$9'96 \cdot 10^{-1}$	10'0139
702'16	$9'97 \cdot 10^{-1}$	10'1184
720'69	$1'01 \cdot$	14'6307

TABLA 4.3

DATOS DE DESORCION DE NITROGENO A 77ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
705'91	1'00	13'3777
697'48	$9'90 \cdot 10^{-1}$	10'2614
696'01	$9'88 \cdot 10^{-1}$	10'1065
693'05	$9'84 \cdot 10^{-1}$	9'1051
681'83	$9'68 \cdot 10^{-1}$	7'7355
665'22	$9'35 \cdot 10^{-1}$	5'4227
649'25	$9'20 \cdot 10^{-1}$	5'2981
645'00	$9'06 \cdot 10^{-1}$	4'4610
637'57	$9'05 \cdot 10^{-1}$	4'6941
635'35	$9'02 \cdot 10^{-1}$	4'6813
612'17	$8'60 \cdot 10^{-1}$	3'9127
602'44	$8'55 \cdot 10^{-1}$	3'8538
533'13	$7'49 \cdot 10^{-1}$	2'8963
523'76	$7'43 \cdot 10^{-1}$	2'8740
506'00	$7'13 \cdot 10^{-1}$	2'6842
475'64	$6'75 \cdot 10^{-1}$	2'5262
460'51	$6'49 \cdot 10^{-1}$	2'3879
383'67	$5'44 \cdot 10^{-1}$	2'0796
382'95	$5'40 \cdot 10^{-1}$	2'0402
345'88	$4'91 \cdot 10^{-1}$	1'6871
285'98	$4'06 \cdot 10^{-1}$	1'4607
281'48	$3'97 \cdot 10^{-1}$	1'4248
203'67	$2'89 \cdot 10^{-1}$	1'2147

En la Figura 4.3 se representan los valores de V_{ads} a 77 ºK (C N P T) en función de la presión relativa, P/Po; estos valores son los correspondientes al intervalo de presiones relativas comprendido entre - 0'01 y 1.

Por otra parte, en la Figura 4.4 se incluyen los valores correspondientes al intervalo de presiones relativas desde 10^{-5} a 10^{-2} y en la Figura 4.5 se han representado, en papel doble logarítmico, todos los datos de adsorción y desorción correspondientes a 77 ºK.

También se ha realizado un "barrido del ciclo de histéresis, para lo cual la experiencia de desorción se ha iniciado a dos valores de presión relativa inferiores al correspondiente a la presión de saturación (Pr = 1).

En la Tabla 4.4 se incluyen los datos correspondientes a estas experiencias. En una de ellas, el último punto experimental de adsorción es a 695'22 Torr -

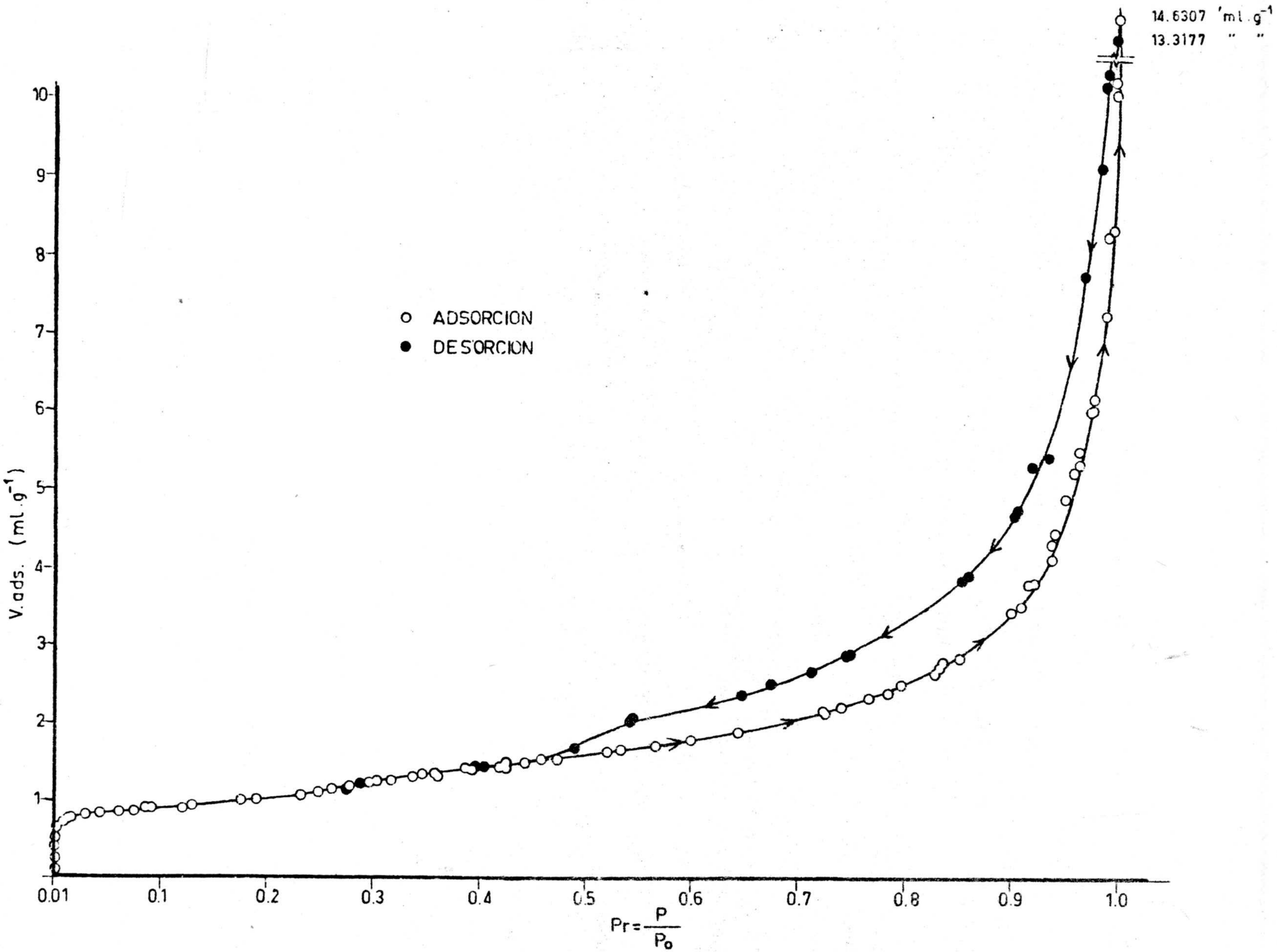


FIGURA -4.3- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K

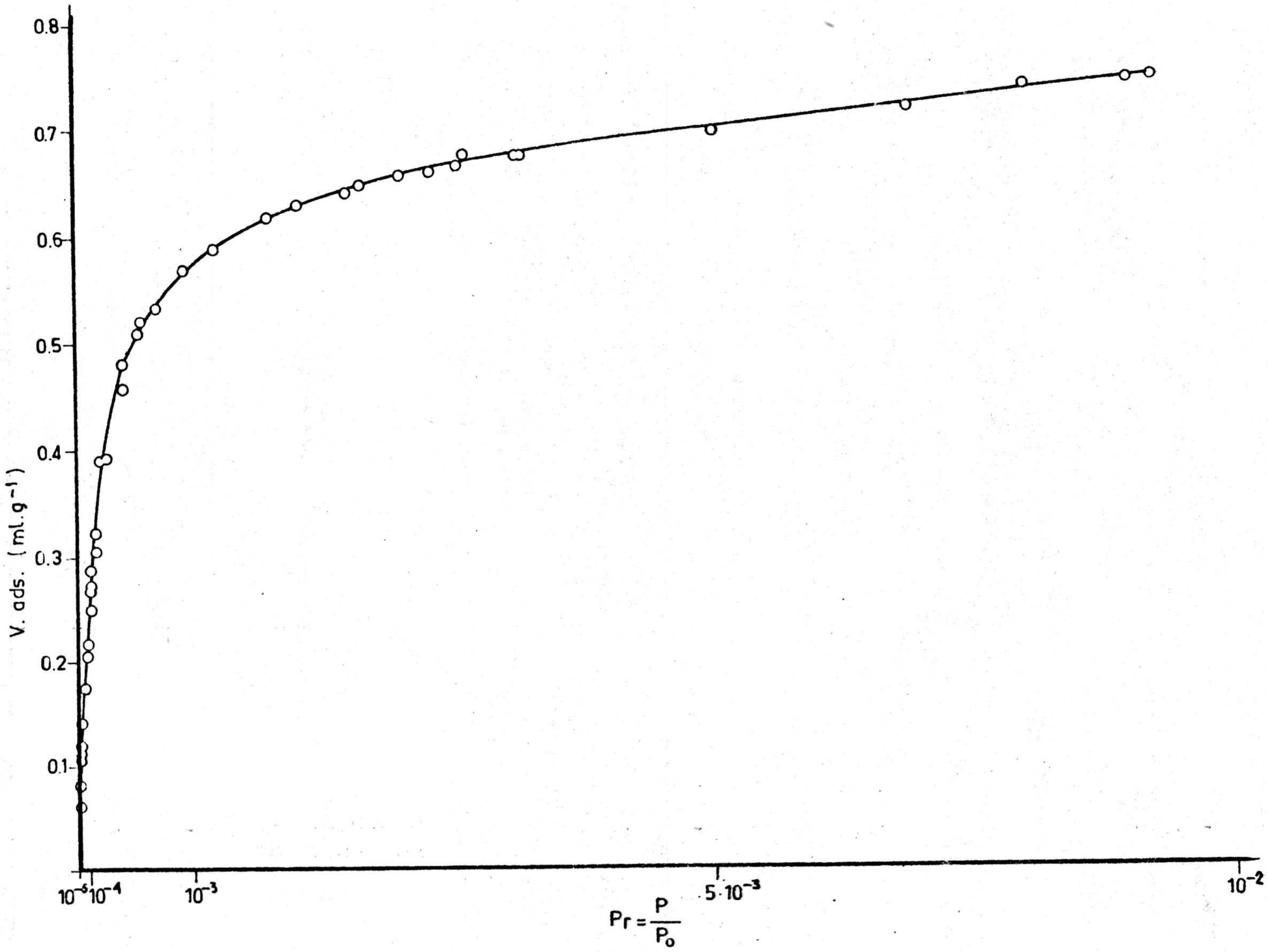


FIGURA – 4.4 – ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K (PRESIONES COMPRENDIDAS ENTRE 10^{-5} Y 10^{-2})

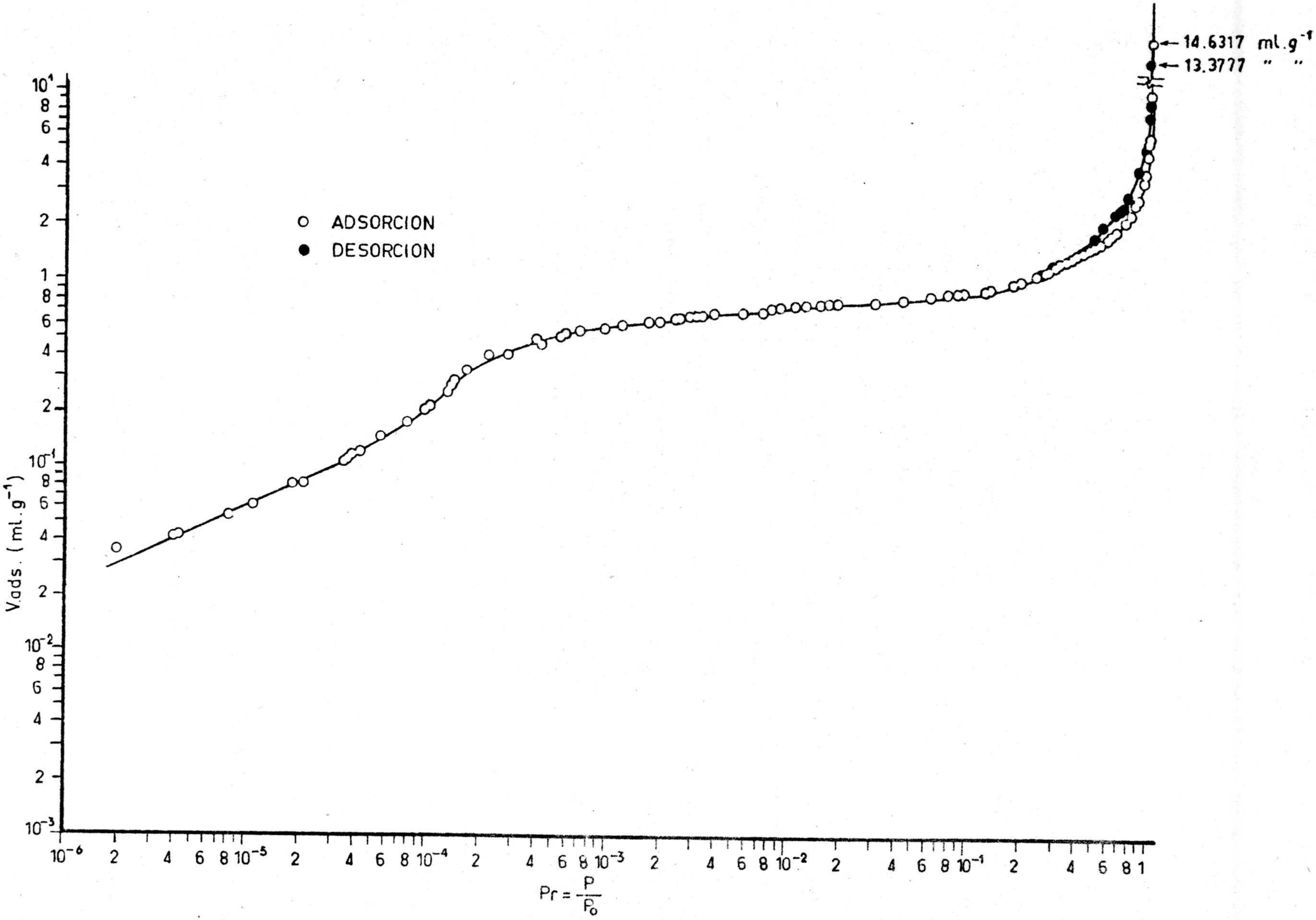


FIGURA - 4.5- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K

TABLA 4.4

DATOS DE DESORCION ("BARRIDOS") DE NITROGENO A 77 ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
695'22	$9'87 \cdot 10^{-1}$	7'5974
691'15	$9'81 \cdot 10^{-1}$	7'5080
684'00	$9'71 \cdot 10^{-1}$	6'2297
679'86	$9'65 \cdot 10^{-1}$	6'1499
656'51	$9'32 \cdot 10^{-1}$	4'8253
654'58	$9'29 \cdot 10^{-1}$	4'5833
638'17	$9'06 \cdot 10^{-1}$	4'2943
633'09	$8'99 \cdot 10^{-1}$	4'0546
590'61	$8'39 \cdot 10^{-1}$	3'2889
584'50	$8'30 \cdot 10^{-1}$	3'1644
489'53	$6'95 \cdot 10^{-1}$	2'8310
485'51	$6'89 \cdot 10^{-1}$	2'4080
440'13	$6'25 \cdot 10^{-1}$	2'1494
433'07	$6'15 \cdot 10^{-1}$	2'1315
346'48	$4'92 \cdot 10^{-1}$	1'7163
343'74	$4'88 \cdot 10^{-1}$	1'6524
311'64	$4'43 \cdot 10^{-1}$	1'4999
306'07	$4'35 \cdot 10^{-1}$	1'5227
645'98	$9'13 \cdot 10^{-1}$	3'8070
606'01	$8'57 \cdot 10^{-1}$	3'0914
516'47	$7'30 \cdot 10^{-1}$	2'3510
372'38	$5'26 \cdot 10^{-1}$	1'7837
260'54	$3'68 \cdot 10^{-1}$	1'3920

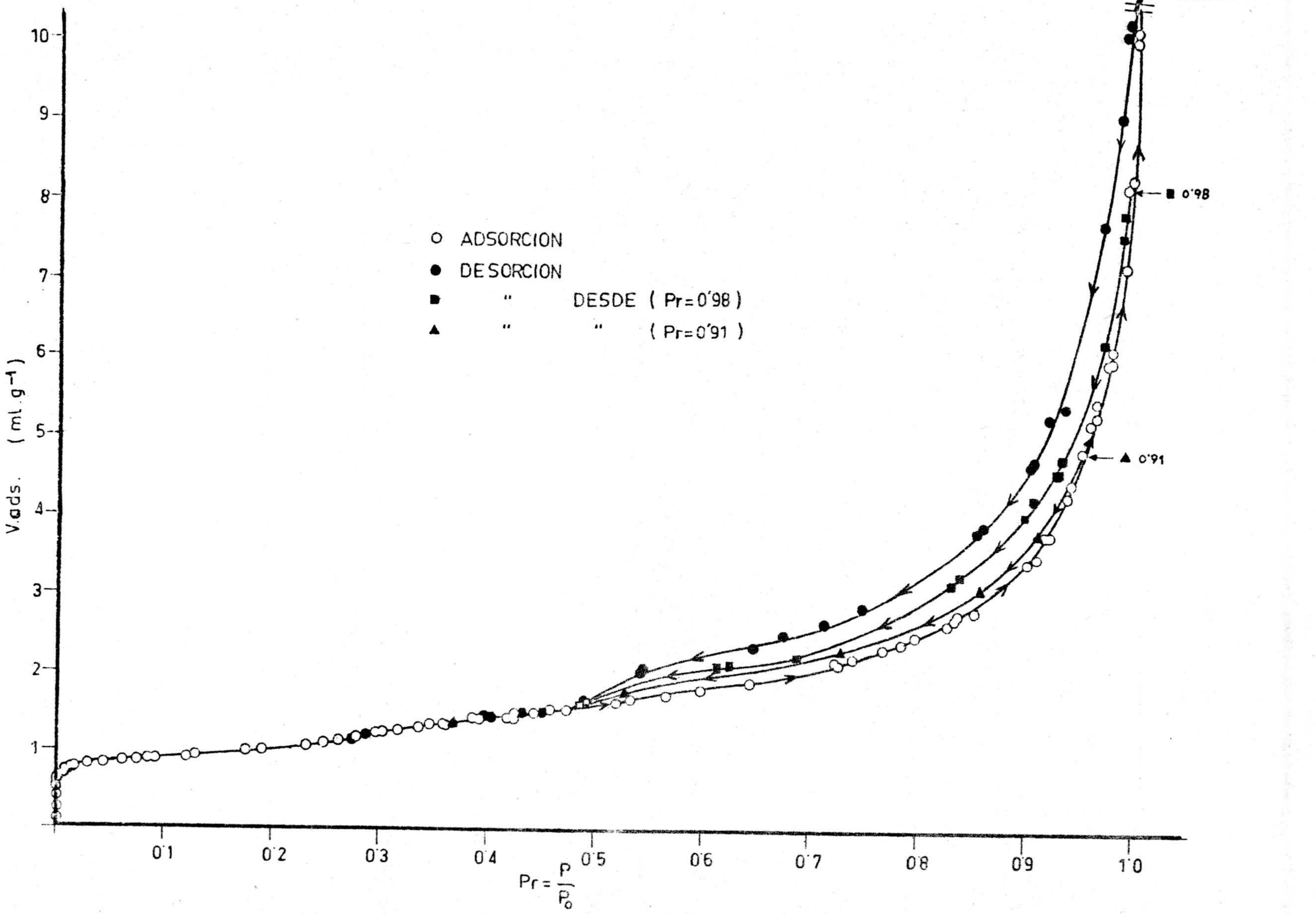


FIGURA - 4.6 - ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77 ° K

(Pr = 0'987), mientras que en la otra experiencia dicha presión es 645'98 Torr (Pr = 0'913).

En la Figura 4.6 se muestra la representación gráfica de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 ºK, incluyendo los resultados correspondientes al barrido antes mencionado.

4.2.2.- Isoterma a 90 ºK

Los datos experimentales de adsorción obtenidos a esta temperatura, vienen expresados en la Tabla 4.5, en la que los valores de presión han sido corregidos aplicando los criterios de corrección ya señalados.

También se ha calculado en este caso la presión normal de saturación del nitrógeno conociendo previamente la temperatura real del baño. Los valores de temperatura encontrados para el oxígeno líquido son de 90'2 ± 0'1 ºK, observando que la temperatura es constante en cada experiencia pero que fluctua ligeramente de un día a otro con la presión atmosférica, lo que da lugar a pequeñas variaciones en los valores de la citada presión de saturación.

TABLA 4.5

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	Vads corregido (ml g^{-1})
0'052	$1'93 \cdot 10^{-5}$	0'0439
0'064	$2'36 \cdot 10^{-5}$	0'0477
0'076	$2'80 \cdot 10^{-5}$	0'0524
0'093	$3'44 \cdot 10^{-5}$	0'0567
0'095	$3'50 \cdot 10^{-5}$	0'0582
0'130	$4'60 \cdot 10^{-5}$	0'0699
0'190	$7'00 \cdot 10^{-5}$	0'0808
0'260	$9'50 \cdot 10^{-5}$	0'0874
0'270	$9'70 \cdot 10^{-5}$	0'0910
0'300	$1'10 \cdot 10^{-4}$	0'1217
0'390	$1'45 \cdot 10^{-4}$	0'1220
0'440	$1'60 \cdot 10^{-4}$	0'1323
0'520	$1'90 \cdot 10^{-4}$	0'1332
0'670	$2'47 \cdot 10^{-4}$	0'1716
0'730	$1'70 \cdot 10^{-4}$	0'1807
0'940	$3'46 \cdot 10^{-4}$	0'1992
0'990	$3'65 \cdot 10^{-4}$	0'2302
1'100	$4'05 \cdot 10^{-4}$	0'2418
0'170	$4'30 \cdot 10^{-4}$	0'2610
1'340	$4'90 \cdot 10^{-4}$	0'2907
1'660	$6'10 \cdot 10^{-4}$	0'3309
2'130	$7'85 \cdot 10^{-4}$	0'3739
2'310	$8'50 \cdot 10^{-4}$	0'3855
2'350	$8'66 \cdot 10^{-4}$	0'3997

(continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	Vads corregido (ml g^{-1})
2'85	$1'05 \cdot 10^{-3}$	0'4333
2'90	$1'10 \cdot 10^{-3}$	0'4346
3'09	$1'13 \cdot 10^{-3}$	0'4450
3'19	$1'17 \cdot 10^{-3}$	0'4504
4'65	$1'70 \cdot 10^{-3}$	0'5114
5'93	$2'18 \cdot 10^{-3}$	0'5358
6'41	$2'36 \cdot 10^{-3}$	0'5435
7'30	$2'70 \cdot 10^{-3}$	0'5588
8'22	$3'03 \cdot 10^{-3}$	0'5711
8'66	$3'19 \cdot 10^{-3}$	0'5732
9'14	$3'37 \cdot 10^{-3}$	0'5801
11'54	$4'25 \cdot 10^{-3}$	0'6012
13'81	$5'08 \cdot 10^{-3}$	0'6161
15'26	$5'62 \cdot 10^{-3}$	0'6256
17'67	$6'51 \cdot 10^{-3}$	0'6351
25'53	$9'41 \cdot 10^{-3}$	0'6634
36'55	$1'35 \cdot 10^{-2}$	0'6916
45'51	$1'67 \cdot 10^{-2}$	0'7075
51'72	$1'90 \cdot 10^{-2}$	0'7174
59'72	$2'20 \cdot 10^{-2}$	0'7286
88'22	$3'25 \cdot 10^{-2}$	0'7606
98'30	$3'62 \cdot 10^{-2}$	0'7658
109'93	$4'05 \cdot 10^{-2}$	0'7726
125'76	$4'63 \cdot 10^{-2}$	0'7850
129'16	$4'76 \cdot 10^{-2}$	0'7922

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	Vads corregido (ml g^{-1})
145'70	$5'36 . 10^{-2}$	0'7973
162'67	$5'99 . 10^{-2}$	0'8100
163'15	$6'01 . 10^{-2}$	0'8055
186'58	$6'87 . 10^{-2}$	0'8140
211'70	$7'80 . 10^{-2}$	0'8250
239'40	$8'80 . 10^{-2}$	0'8426
248'00	$9'14 . 10^{-2}$	0'8450
273'95	$1'01 . 10^{-1}$	0'8554
302'12	$1'11 . 10^{-1}$	0'8722
308'40	$1'13 . 10^{-1}$	0'8856
319'01	$1'18 . 10^{-1}$	0'8770
345'65	$1'27 . 10^{-1}$	0'8872
395'80	$1'46 . 10^{-1}$	0'9099
405'87	$1'50 . 10^{-1}$	0'9176
461'23	$1'70 . 10^{-1}$	0'9294
468'07	$1'72 . 10^{-1}$	0'9409
511'36	$1'88 . 10^{-1}$	0'9633
580'91	$2'14 . 10^{-1}$	0'9874
584'65	$2'15 . 10^{-1}$	1'0011
630'04	$2'32 . 10^{-1}$	1'0201
664'46	$2'45 . 10^{-1}$	1'0263
678'52	$2'50 . 10^{-1}$	1'0300
715'26	$2'64 . 10^{-1}$	1'0614
774'45	$2'85 . 10^{-1}$	1'0817

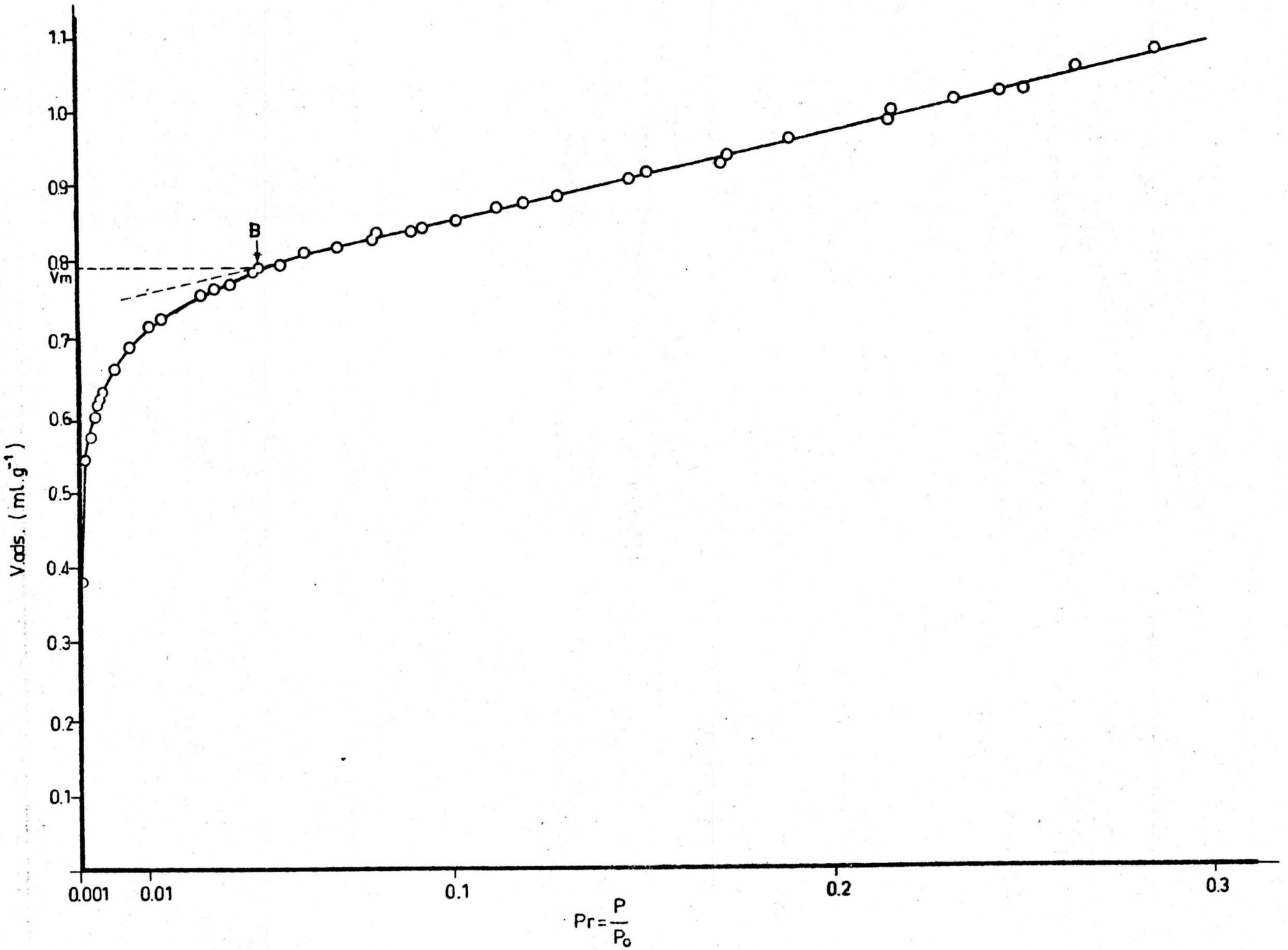


FIGURA -4.7- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 90° K

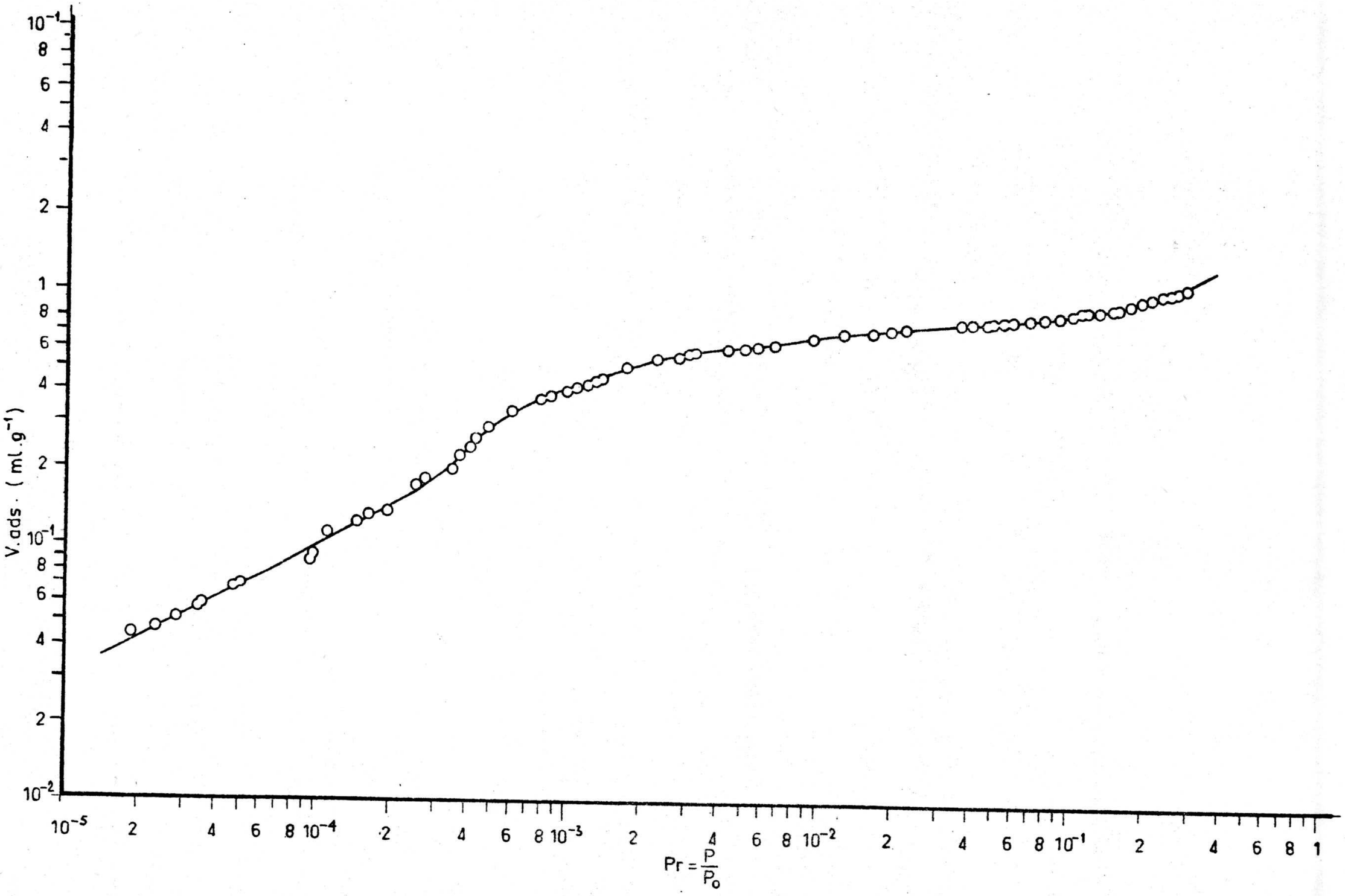


FIGURA -4.8- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 90° K

Los valores del volumen de nitrógeno adsorbido (por gramo de grafito) a esta temperatura se han corregido de la misma forma que los correspondientes a la adsorción a 77 ºK, aplicando los valores deducidos de la Figura 4.2 y de la Tabla 4.1.

En la Figura 4.7, se representan los valores de V_{ads} (C N P T), a la temperatura de 90 ºK en el intervalo de presiones comprendidas entre 10^{-3} y 0'3. Por otra parte, en la Figura 4.8 se ha representado la misma isoterma en papel doble logarítmico.

4.3.- ADSORCION DE ARGON

Se ha realizado un número suficiéntemente grande de experiencias de adsorción de argon en nuestro grafito, tanto a 77 como a 90 ºK, como para permitir la determinación adecuada de dichas isotermas.

También se ha llevado a cabo el estudio del proceso de adsorción de argon a 77ºK.

4.3.1.- Isoterma a 77 ºK

Los datos de adsorción de argon a 77 ºK, vienen expresados en la Tabla 4.6 y los correspondientes al proceso de desorción en la Tabla 4.7.

En estas tablas, los valores de la presión - han sido corregidos, como en los casos anteriores, aplicando los criterios de corrección expuesto en el apartado 4.1.1. También se ha calculado el valor de la presión normal de saturación del argon, Po, a esta temperatura, conociendo previamente la temperatura real del baño en el momento de cada experiencia.

Los valores calculados para el volumen de - argon adsorbido (C N P T), por gramo de adsorbente, también han sido corregidos utilizando el valor deducido de la Tabla 4.1 para el factor de corrección α a dicha - temperatura.

En la Figura 4.9, se han representado los - valores de V_{ads} (C N P T), a la temperatura de 77 ºK ,

TABLA 4.6

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 77ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
2'22	$1'18 \cdot 10^{-2}$	0'8041
2'75	$1'47 \cdot 10^{-2}$	0'8221
3'31	$1'77 \cdot 10^{-2}$	0'8284
3'72	$1'98 \cdot 10^{-2}$	0'8465
3'92	$2'09 \cdot 10^{-2}$	0'8517
4'07	$2'17 \cdot 10^{-2}$	0'8658
5'78	$3'09 \cdot 10^{-2}$	0'8813
7'65	$4'09 \cdot 10^{-2}$	0'9120
9'96	$5'32 \cdot 10^{-2}$	0'9400
10'59	$5'66 \cdot 10^{-2}$	0'9448
12'77	$6'82 \cdot 10^{-2}$	0'9644
14'67	$7'84 \cdot 10^{-2}$	0'9781
19'87	$1'06 \cdot 10^{-1}$	1'0137
23'70	$1'27 \cdot 10^{-1}$	1'0363
26'01	$1'39 \cdot 10^{-1}$	1'0528
31'03	$1'66 \cdot 10^{-1}$	1'0873
34'82	$1'86 \cdot 10^{-1}$	1'1045
43'31	$2'32 \cdot 10^{-1}$	1'1744
48'57	$2'60 \cdot 10^{-1}$	1'2044
57'32	$3'07 \cdot 10^{-1}$	1'3112
60'10	$3'21 \cdot 10^{-1}$	1'3465
64'77	$3'46 \cdot 10^{-1}$	1'4444
68'38	$3'66 \cdot 10^{-1}$	1'5347
69'29	$3'71 \cdot 10^{-1}$	1'5437
70'66	$3'78 \cdot 10^{-1}$	1'5405
74'85	$4'00 \cdot 10^{-1}$	1'6340

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
77'38	$4'14 \cdot 10^{-1}$	1'6818
77'58	$4'15 \cdot 10^{-1}$	1'7277
90'05	$4'82 \cdot 10^{-1}$	1'8775
91'82	$4'91 \cdot 10^{-1}$	1'9003
100'35	$5'37 \cdot 10^{-1}$	2'0255
113'90	$6'09 \cdot 10^{-1}$	2'2473
119'71	$6'40 \cdot 10^{-1}$	2'3276
120'41	$6'44 \cdot 10^{-1}$	2'4013
124'50	$6'66 \cdot 10^{-1}$	2'4942
129'84	$6'94 \cdot 10^{-1}$	2'6042
136'71	$7'31 \cdot 10^{-1}$	2'7892
139'59	$7'46 \cdot 10^{-1}$	2'8740
145'58	$7'79 \cdot 10^{-1}$	2'9994
154'73	$8'27 \cdot 10^{-1}$	3'4881
161'03	$8'61 \cdot 10^{-1}$	3'9549
164'29	$8'79 \cdot 10^{-1}$	4'2972
167'82	$8'79 \cdot 10^{-1}$	4'8314
169'30	$9'05 \cdot 10^{-1}$	4'9500
172'18	$9'21 \cdot 10^{-1}$	5'5426
174'39	$9'33 \cdot 10^{-1}$	5'7987
176'90	$9'46 \cdot 10^{-1}$	6'5761
180'00	$9'60 \cdot 10^{-1}$	6'9610
180'43	$9'65 \cdot 10^{-1}$	7'1466
181'94	$9'73 \cdot 10^{-1}$	7'3290
184'10	$9'84 \cdot 10^{-1}$	8'0210
187'01	$1'00 \cdot 10^{-1}$	9'1310

TABLA 4.7

DATOS DE DESORCION DE ARGON A 77ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
177'65	$9'50 \cdot 10^{-1}$	6'7449
172'81	$9'24 \cdot 10^{-1}$	5'8367
170'49	$9'12 \cdot 10^{-1}$	5'5703
165'05	$8'83 \cdot 10^{-1}$	4'8900
160'72	$8'59 \cdot 10^{-1}$	4'4127
149'63	$8'00 \cdot 10^{-1}$	3'6538
138'07	$7'38 \cdot 10^{-1}$	3'1810
127'83	$6'84 \cdot 10^{-1}$	2'8747
125'19	$6'69 \cdot 10^{-1}$	2'8501
120'21	$6'43 \cdot 10^{-1}$	2'7029
120'00	$6'42 \cdot 10^{-1}$	2'7179
115'46	$6'17 \cdot 10^{-1}$	2'5615
113'37	$6'06 \cdot 10^{-1}$	2'5379
97'04	$5'19 \cdot 10^{-1}$	2'2187
91'04	$4'87 \cdot 10^{-1}$	2'1621
89'44	$4'78 \cdot 10^{-1}$	2'1431
83'37	$4'46 \cdot 10^{-1}$	2'0443
78'53	$4'20 \cdot 10^{-1}$	1'9435
73'64	$3'94 \cdot 10^{-1}$	1'8239
70'52	$3'77 \cdot 10^{-1}$	1'7592
69'54	$3'72 \cdot 10^{-1}$	1'6945
59'82	$3'20 \cdot 10^{-1}$	1'3707
56'10	$3'00 \cdot 10^{-1}$	1'2841
48'39	$2'59 \cdot 10^{-1}$	1'1990
36'08	$1'93 \cdot 10^{-1}$	1'1006
25'73	$1'38 \cdot 10^{-1}$	1'0354

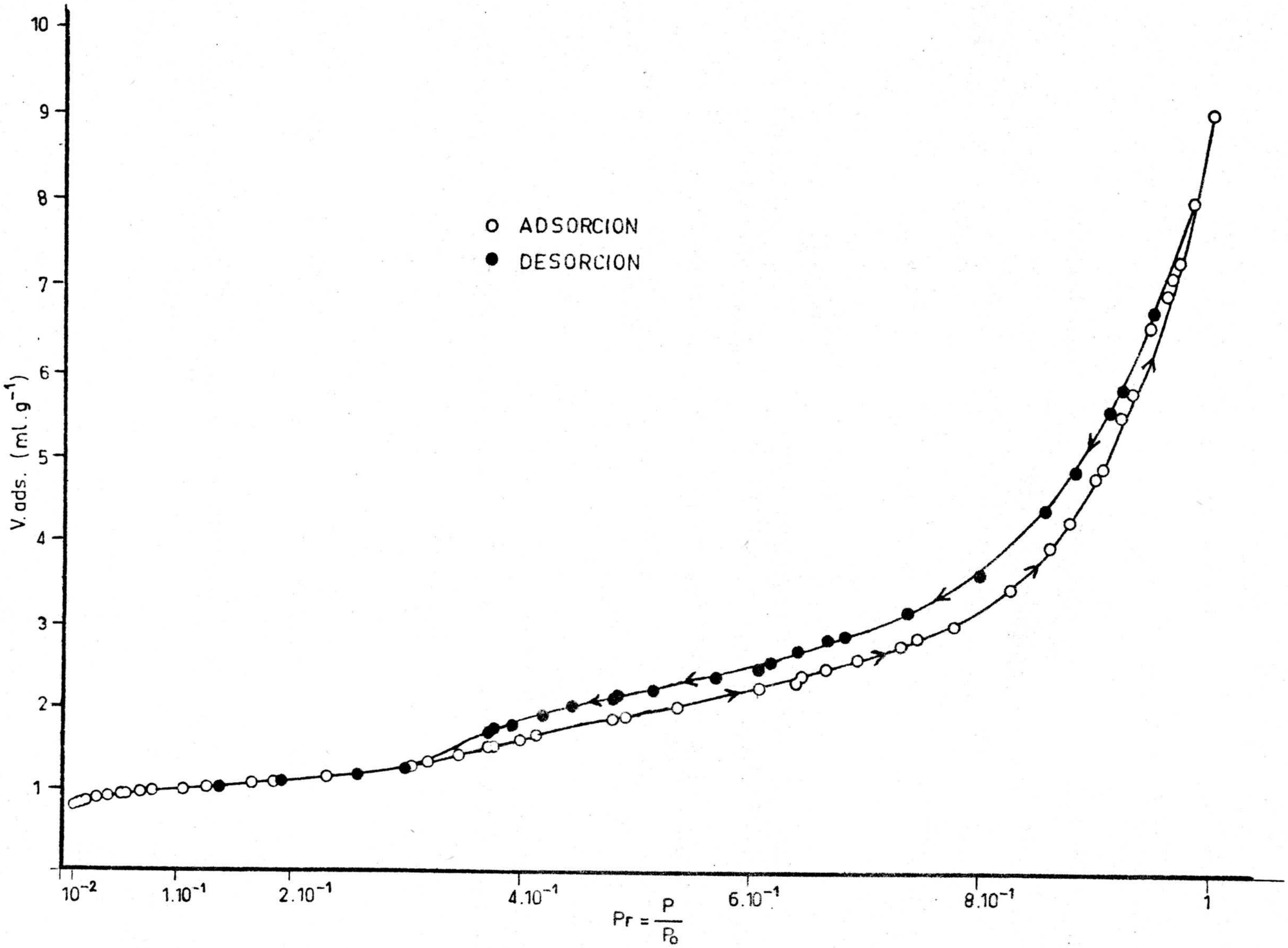


FIGURA - 4.9 - ISOTERMA DE ADSORCION DE ARGON A 77° K

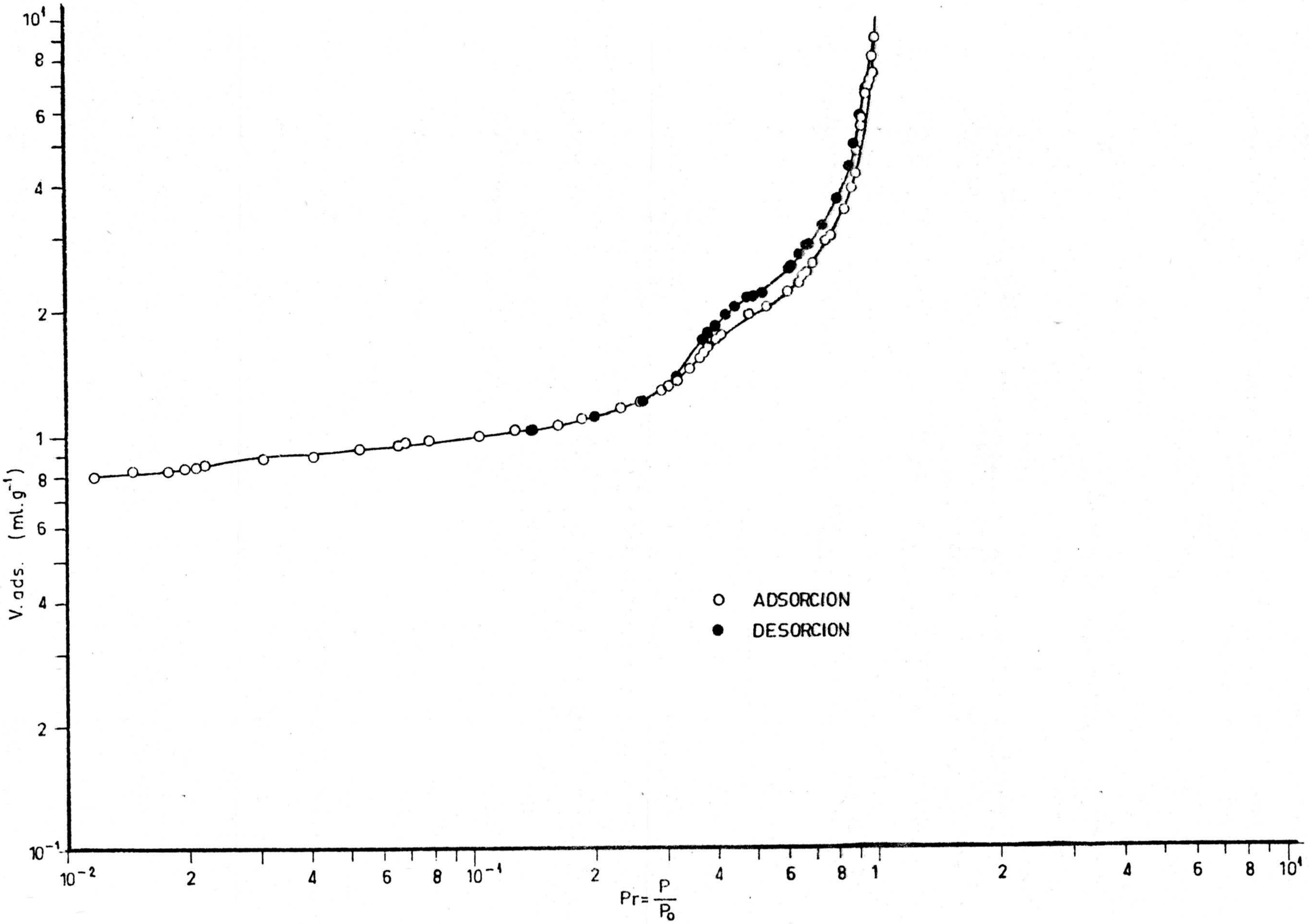


FIGURA - 4.10 - ISOTERMA DE ADSORCION DE ARGON A 77° K

frente a los valores de P/Po tanto para los datos de adsorción como para los de desorción, en el intervalo de presiones relativas comprendidas entre 10^{-2} y 1.

Asimismo, en la Figura 4.10, se ha representado la misma isoterma en papel doble logarítmico.

4.3.2.- Isoterma a 90 ºK

Los datos de adsorción de argon a 90 ºK, están contenidos en la Tabla 4.8. En ella quedan expuestos los valores corregidos de las presiones de equilibrio, así como los correspondientes valores de las presiones relativas, obtenidas como en las anteriores isotermas, controlando en cada experiencia la temperatura del baño (90'2 ±0'1ºK). Los valores del volumen de argon adsorbido (C N P T), por gramo de grafito, han sido corregidos aplicando el factor de corrección por la no idealidad del argon a 90 ºK, deducido de la Tabla 4.1., siendo despreciable esta corrección para presiones inferiores a 10 Torr.

TABLA 4.8

DATOS DE ADSORCION DE ARGON A 90ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
5'84	$5'80 \cdot 10^{-3}$	0'6447
7'60	$7'50 \cdot 10^{-3}$	0'6814
10'83	$1'10 \cdot 10^{-2}$	0'7163
12'69	$1'26 \cdot 10^{-2}$	0'7383
15'08	$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'7520
20'90	$2'10 \cdot 10^{-2}$	0'7826
25'46	$2'54 \cdot 10^{-2}$	0'8016
28'61	$2'85 \cdot 10^{-2}$	0'8122
32'37	$3'23 \cdot 10^{-2}$	0'8223
47'18	$4'70 \cdot 10^{-2}$	0'8569
49'80	$4'97 \cdot 10^{-2}$	0'8626
68'49	$6'83 \cdot 10^{-2}$	0'8946
73'19	$7'30 \cdot 10^{-2}$	0'9024
85'54	$8'53 \cdot 10^{-2}$	0'9193
96'80	$9'66 \cdot 10^{-2}$	0'9355
104'04	$1'04 \cdot 10^{-1}$	0'9446
106'24	$1'06 \cdot 10^{-1}$	0'9490
129'43	$1'29 \cdot 10^{-1}$	0'9728
132'90	$1'33 \cdot 10^{-1}$	0'9834
151'25	$1'51 \cdot 10^{-1}$	1'0072
162'54	$1'62 \cdot 10^{-1}$	1'0270
173'20	$1'73 \cdot 10^{-1}$	1'0229
190'76	$1'90 \cdot 10^{-1}$	1'0591
201'23	$2'01 \cdot 10^{-1}$	1'0726
235'35	$2'35 \cdot 10^{-1}$	1'1270
253'88	$2'53 \cdot 10^{-1}$	1'1686
274'95	$2'74 \cdot 10^{-1}$	1'2170

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
291'95	$2'91 \cdot 10^{-1}$	1'2593
294'36	$2'94 \cdot 10^{-1}$	1'2617
328'69	$3'28 \cdot 10^{-1}$	1'3590
338'60	$3'38 \cdot 10^{-1}$	1'3943
350'94	$3'50 \cdot 10^{-1}$	1'4221
362'00	$3'61 \cdot 10^{-1}$	1'4373
381'29	$3'80 \cdot 10^{-1}$	1'5095
419'80	$4'19 \cdot 10^{-1}$	1'6035
447'12	$4'47 \cdot 10^{-1}$	1'6523
504'75	$5'04 \cdot 10^{-1}$	1'7840
518'68	$5'18 \cdot 10^{-1}$	1'8355
584'12	$5'83 \cdot 10^{-1}$	2'0129
618'57	$6'17 \cdot 10^{-1}$	2'0443
621'97	$6'21 \cdot 10^{-1}$	2'1453
745'04	$7'44 \cdot 10^{-1}$	2'8045

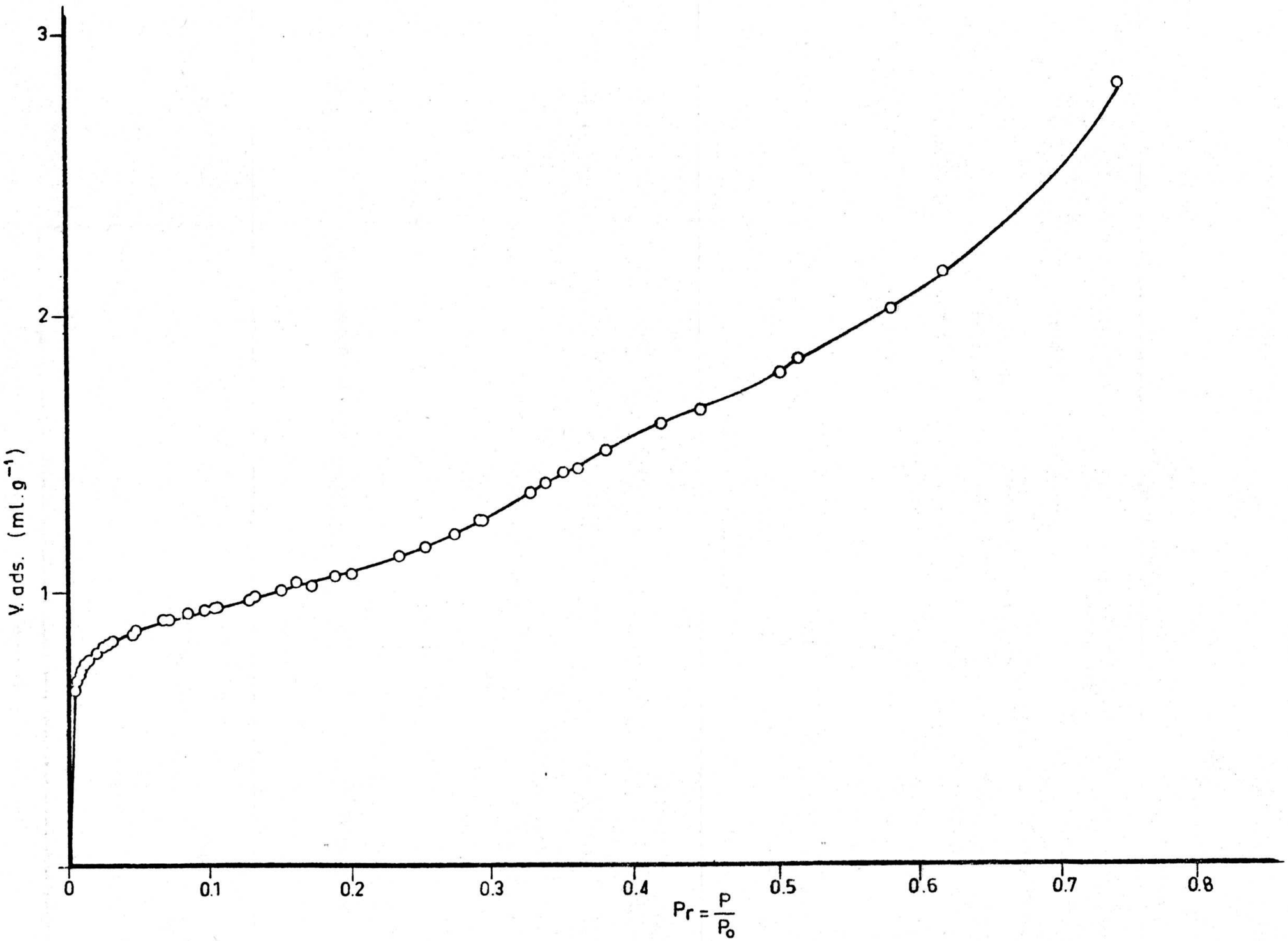


FIGURA - 4.11- ISOTERMA DE ADSORCION DE ARGON A 90° K

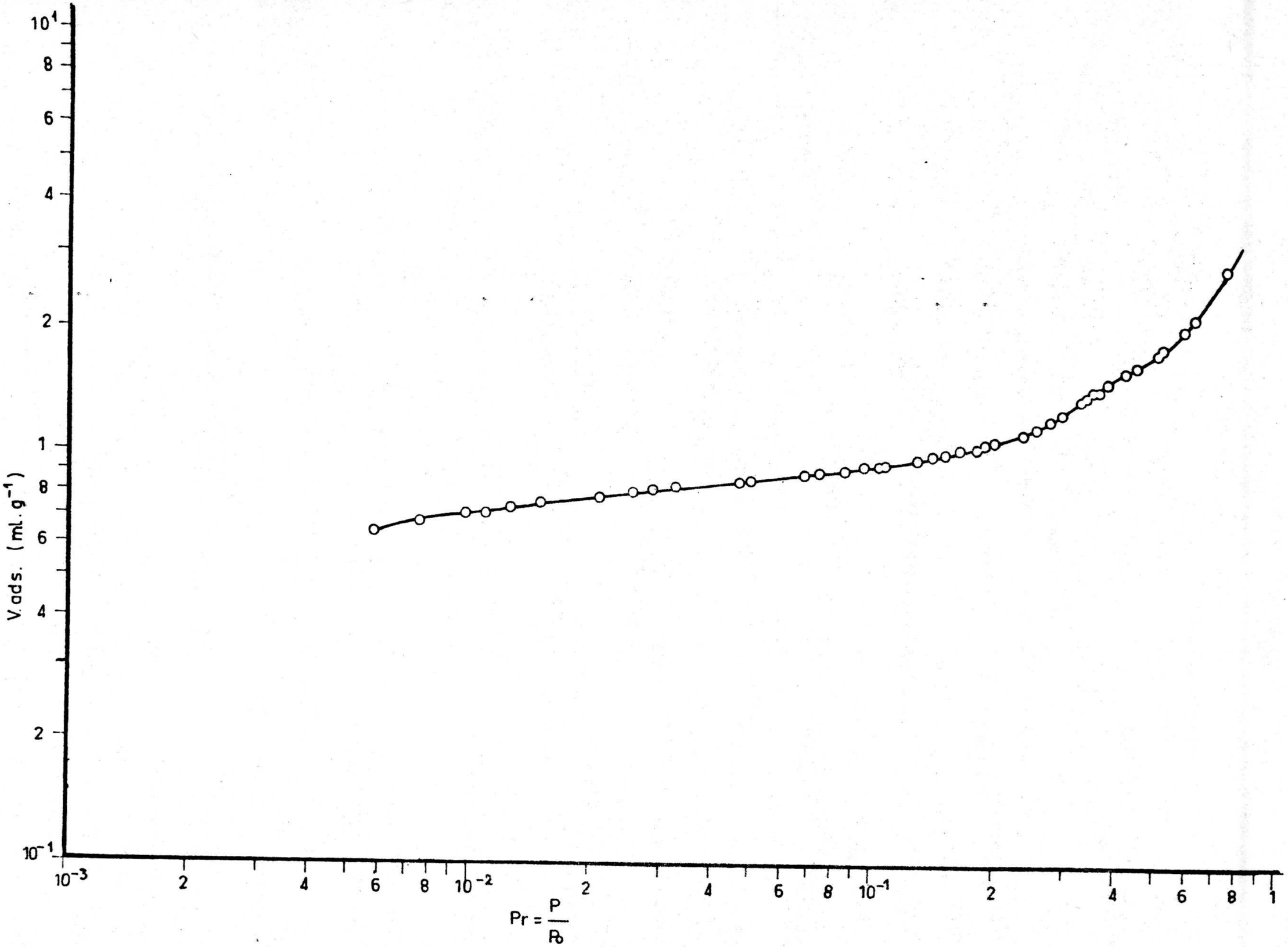


FIGURA -4.12- ISOTERMA DE ADSORCION DE ARGON A 90° K

En la Figura 4.11, se han representado los valores de V_{ads} (C N P T), a la temperatura de 90 ºK, en el intervalo de presiones relativas comprendidas entre 10^{-3} y 0'8.

Por otra parte, en la Figura 4.12, se han representado estos mismos valores, en escala doble logarítmica.

4.4.- ADSORCION DE DIOXIDO DE CARBONO

Se ha considerado conveniente realizar un estudio de la isoterma de adsorción de dióxido de carbono a la temperatura de 195 ºK, obteniendo para ello un número suficiente de datos que permita determinar la marcha de la isoterma, en un intervalo de presiones comprendidas entre 20 y 600 Torr, correspondientes al intervalo de presiones relativas entre 10^{-2} y 0'4.

Los datos de adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK están conteñidos en la Tabla 4.9, en la que

TABLA 4.9

DATOS DE ADSORCION DE DIOXIDO DE CARBONO
A 195 ºK

P. corregida (Torr)	Pr = P/po	Vads corregido (ml g^{-1})
22'29	$1'57 \cdot 10^{-2}$	0'0946
33'23	$2'35 \cdot 10^{-2}$	0'1318
35'42	$2'50 \cdot 10^{-2}$	0'1381
48'96	$3'46 \cdot 10^{-2}$	0'1882
52'72	$3'72 \cdot 10^{-2}$	0'2000
61'73	$4'36 \cdot 10^{-2}$	0'2376
70'53	$4'98 \cdot 10^{-2}$	0'2740
75'85	$5'36 \cdot 10^{-2}$	0'2970
77'09	$5'45 \cdot 10^{-2}$	0'3011
96'90	$6'85 \cdot 10^{-2}$	0'3829
111'22	$7'86 \cdot 10^{-2}$	0'4334
125'26	$8'86 \cdot 10^{-2}$	0'4657
141'89	$1'00 \cdot 10^{-1}$	0'5030
189'43	$1'34 \cdot 10^{-1}$	0'5907
215'45	$1'52 \cdot 10^{-1}$	0'6191
289'97	$2'06 \cdot 10^{-1}$	0'7072
329'89	$2'33 \cdot 10^{-1}$	0'7404
379'51	$2'68 \cdot 10^{-1}$	0'7930
432'16	$3'06 \cdot 10^{-1}$	0'8408
446'38	$3'16 \cdot 10^{-1}$	0'8585
508'80	$3'59 \cdot 10^{-1}$	0'9202
556'70	$3'94 \cdot 10^{-1}$	0'9762

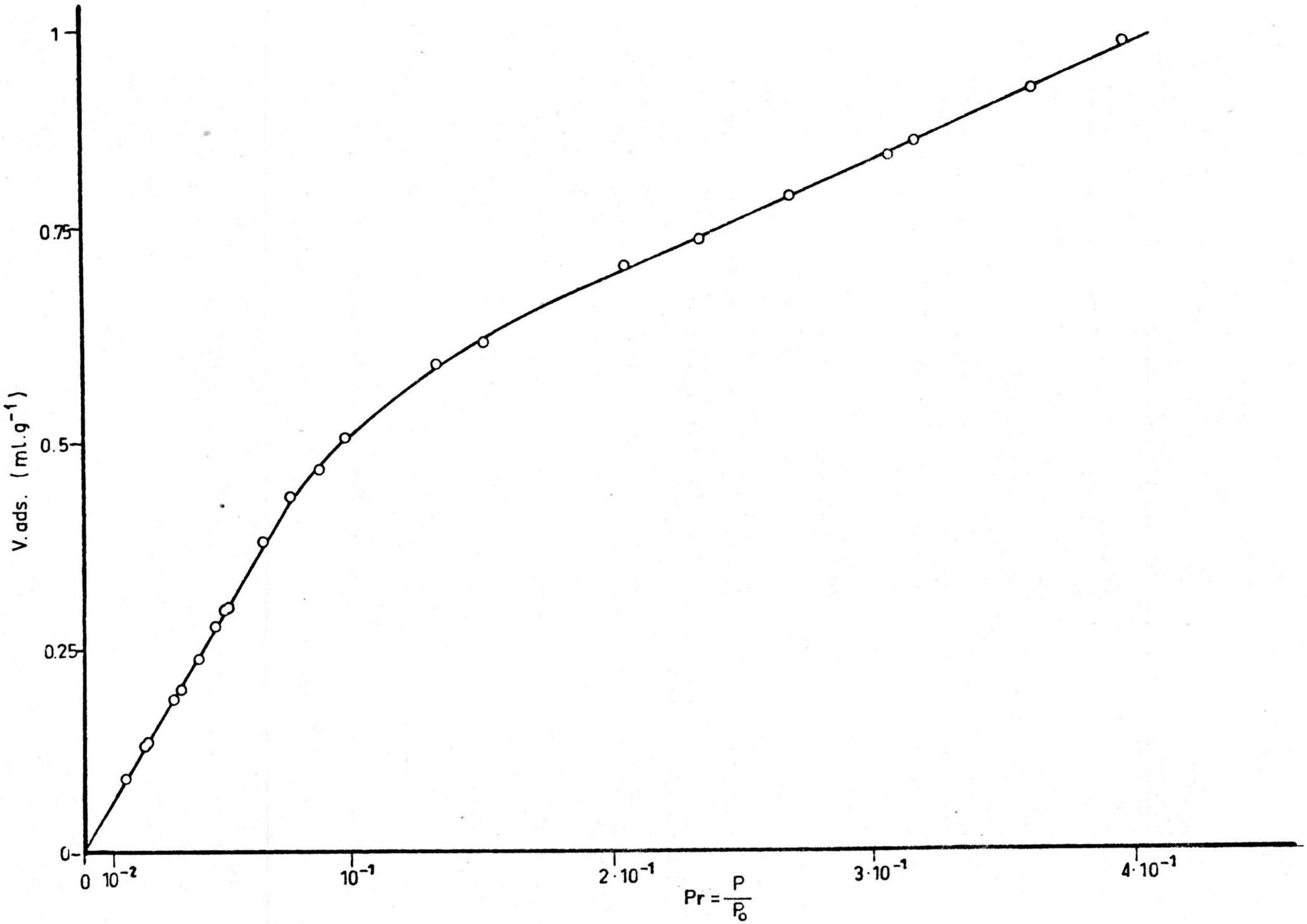


FIGURA – 4.13 – ISOTERMA DE ADSORCION DE DIOXIDO DE CARBONO A 195° K

se incluyen los valores de las presiones relativas de - equilibrio, que han sido oportunamente corregidos, y - los valores del volumen adsorbido (C N P T) igualmente corregidos, aplicando un factor de corrección α, para la no idealidad del CO_2 a esta temperatura, igual a $2'75 \cdot 10^{-5}$ (Tabla 4.1).

En la Figura 4.13, se han representado los datos correspondientes a esta isoterma, es decir, volumen adsorbido de CO_2 por gramo de grafito (C N P T), frente a los valores de presiones relativas comprendidas entre 10^{-2} y 0'4

4.5.- ADSORCION DE NITROGENO A 77 ºK EN GRAFITO "GASIFICADO" CON OXIGENO

Como se indicó en el apartado 3.11, se ha - realizado un estudio de las isotermas de adsorción de nitrogeno, en muestras de grafito que previamente habían sido "gasificadas" con oxígeno a 600 ºC, para observar la variación que experimentan tanto la adsorción, como el

ciclo de histéresis, en función del tanto por ciento de oxidación de las muestras.

4.5.1.- <u>Grafito "gasificado" al 31'9%</u>

Se ha determinado la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 ºK, en grafito gasificado al 31'9%. Para ello se partió de un grafito — idéntico al estudiado anteriormente, que se ha oxidado a 600 ºC durante dos horas, en atmósfera de oxígeno, hasta una pérdida de peso igual al 31'9% del - peso original del grafito. Para la determinación de - esta isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 ºK, la cantidad de muestra introducida en el bulbo de adsorción fue de 2'2006 g. y la técnica seguida para el -- nuevo calibrado, necesario al cambiar de muestra, - es idéntica a la descrita en el capítulo 3.

En la Tabla 4.10, se han expuesto los valores experimentales correspondientes a la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 ºK, mientras que en - la Tabla 4.11 están incluidos los datos correspondientes al proceso de desorción a la misma temperatura.

TABLA 4.10

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO a 77ºK

(Grafito "gasificado" al 31'9%)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
0'92	$1'30 \cdot 10^{-3}$	0'5757
1'20	$1'70 \cdot 10^{-3}$	0'5878
1'97	$2'80 \cdot 10^{-3}$	0'6120
3'56	$5'00 \cdot 10^{-3}$	0'6348
5'01	$7'12 \cdot 10^{-3}$	0'6521
6'60	$9'38 \cdot 10^{-3}$	0'6874
7'87	$1'11 \cdot 10^{-2}$	0'6912
8'08	$1'15 \cdot 10^{-2}$	0'6936
9'73	$1'38 \cdot 10^{-2}$	0'6973
11'45	$1'62 \cdot 10^{-2}$	0'6995
16'33	$2'31 \cdot 10^{-2}$	0'7111
20'18	$2'86 \cdot 10^{-2}$	0'7180
22'83	$3'24 \cdot 10^{-2}$	0'7204
24'43	$3'47 \cdot 10^{-2}$	0'7227
31'70	$4'48 \cdot 10^{-2}$	0'7357
46'39	$6'56 \cdot 10^{-2}$	0'7548
66'63	$9'40 \cdot 10^{-2}$	0'7765
82'35	$1'17 \cdot 10^{-1}$	0'7968
92'98	$1'32 \cdot 10^{-1}$	0'8103
99'44	$1'41 \cdot 10^{-1}$	0'8217
111'89	$1'60 \cdot 10^{-1}$	0'8397
125'86	$1'79 \cdot 10^{-1}$	0'8671
138'39	$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'8930

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
151'15	$2'14 \cdot 10^{-1}$	0'9219
154'33	$2'20 \cdot 10^{-1}$	0'9439
156'11	$2'22 \cdot 10^{-1}$	0'9305
166'78	$2'37 \cdot 10^{-1}$	0'9541
174'06	$2'48 \cdot 10^{-1}$	0'9937
174'11	$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'9840
185'86	$2'65 \cdot 10^{-1}$	1'0250
190'43	$2'71 \cdot 10^{-1}$	1'0349
208'34	$2'96 \cdot 10^{-1}$	1'0953
222'11	$3'15 \cdot 10^{-1}$	1'1392
234'10	$3'34 \cdot 10^{-1}$	1'1919
252'80	$3'59 \cdot 10^{-1}$	1'2265
263'34	$3'76 \cdot 10^{-1}$	1'2718
281'27	$4'01 \cdot 10^{-1}$	1'3080
359'01	$5'10 \cdot 10^{-1}$	1'4672
441'47	$6'27 \cdot 10^{-1}$	1'6552
495'08	$7'03 \cdot 10^{-1}$	1'8324
525'65	$7'47 \cdot 10^{-1}$	1'9600
554'97	$7'88 \cdot 10^{-1}$	2'1008
664'11	$9'44 \cdot 10^{-1}$	3'2879
704'12	$1'00 \cdot$	5'2060
712'72	$1'00 \cdot$	6'7515

TABLA 4.11

DATOS DE DESORCION DE NITROGENO A 77ºK

(Grafito "gasificado" al 31'9%)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
702'31	$9'99 \cdot 10^{-1}$	5'2636
658'76	$9'37 \cdot 10^{-1}$	3'4929
553'97	$7'88 \cdot 10^{-1}$	2'3214
521'54	$7'42 \cdot 10^{-1}$	2'1321
468'95	$6'66 \cdot 10^{-1}$	1'8849
383'64	$5'46 \cdot 10^{-1}$	1'6239
377'22	$5'37 \cdot 10^{-1}$	1'5963
354'03	$5'04 \cdot 10^{-1}$	1'5220
317'12	$4'51 \cdot 10^{-1}$	1'3985
257'02	$3'66 \cdot 10^{-1}$	1'2613
181'90	$2'59 \cdot 10^{-1}$	1'0113
125'77	$1'79 \cdot 10^{-1}$	0'8703

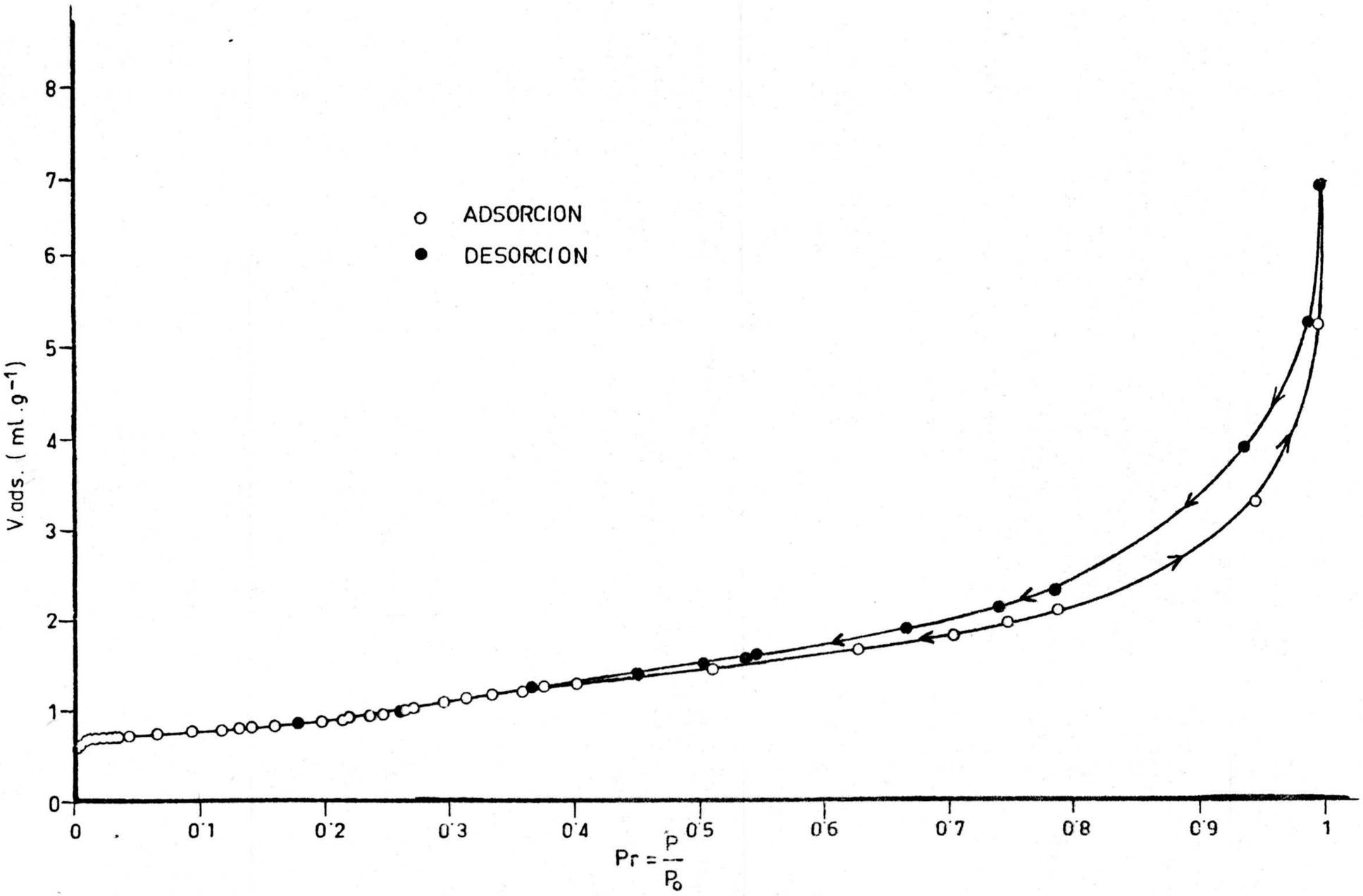


FIGURA – 4.14 – ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K
(GRAFITO "GASIFICADO" AL 31'9 %)

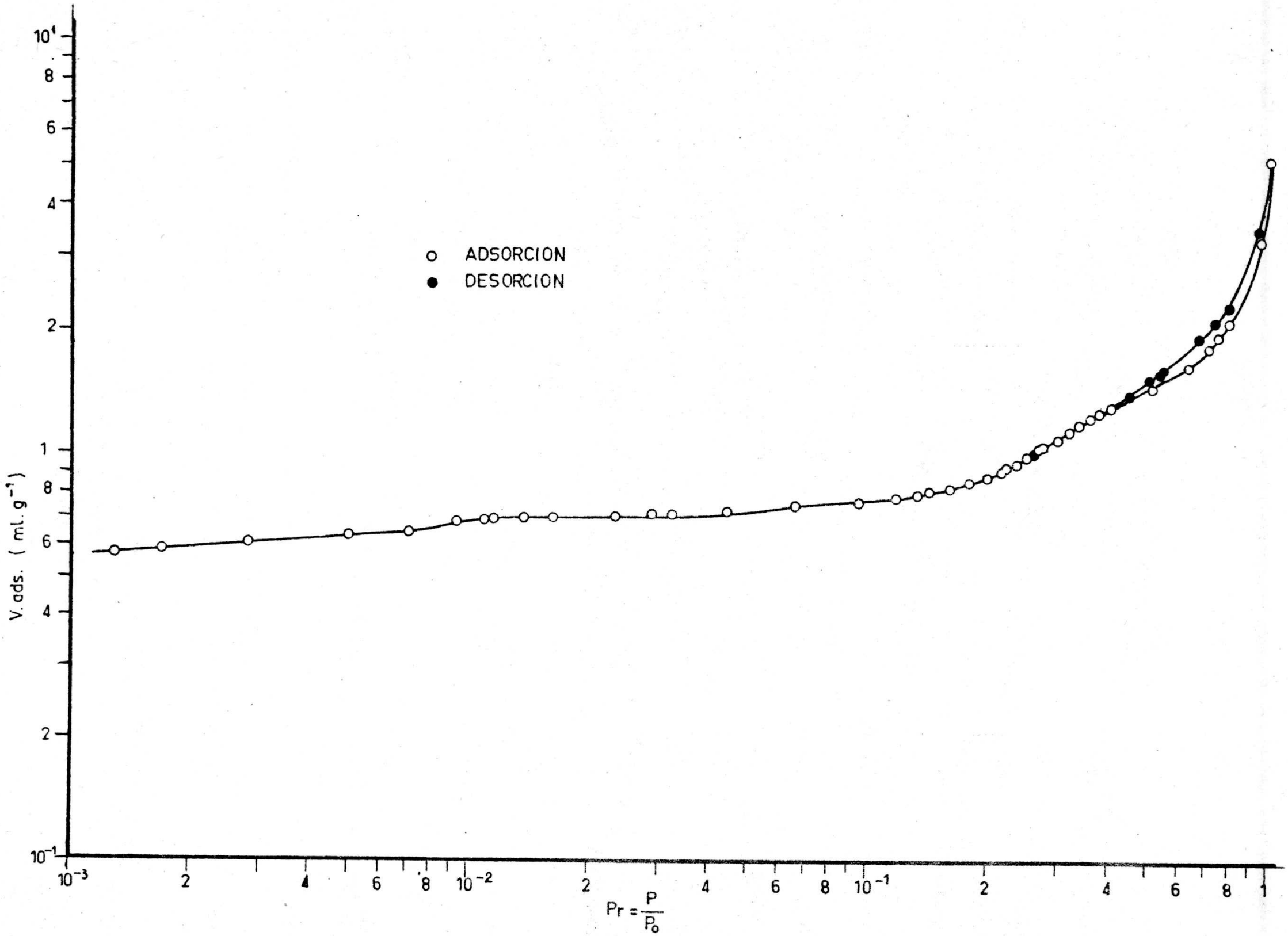


FIGURA - 4.15 - ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77°K
(GRAFITO "GASIFICADO" AL 31'9 %)

Los valores de las presiones de equilibrio al igual que en casos anteriores, han sido corregidos_ adecuadamente y la presión normal de saturación, Po, se ha calculado para todas las experiencias realizadas comprobando en todo momento la temperatura del baño_ líquido.

Los valores del volumen adsorbido (C N P T), han sido también corregidas de la misma forma que se ha descrito en el apartado 4.2.1.

En la Figura 4.14, se han representado - los valores de V_{ads} de nitrógeno (C N P T), a 77 ºK, frente a los correspondientes valores de $\frac{P}{Po}$, tanto del proceso de adsorción como del de desorción para - presiones relativas comprendidas entre 10^{-3} y 1. Asimismo, esta isoterma se ha representado en papel doble-logarítmico, en la Figura 4.15.

4.5.2.- <u>Grafito "gasificado" al 51'3%</u>

La muestra anteriormente gasificada, una_ vez realizado el estudio de la isoterma de adsorción de

nitrógeno a 77 ºK, fue separada del aparato y nuevamente gasificada en las mismas condiciones experimentales hasta un 51'3%. Sobre este grafito, "gasificado" ahora al 51'3%, se ha realizado otro estudio de adsorción de nitrógeno a 77 ºK.

Para este estudio, la cantidad de muestra introducida en el bublo fue de 1'5288 g. y la técnica seguida para el nuevo calibrado requerido al cambiar de muestra, es idéntica a la descrita en el capitulo 3.

Los resultados obtenidos durante la realización de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 ºK en este grafito gasificado al 51'3%, están expresados en la Tabla 4.12, mientras que en la Tabla 4.13, vienen representados los correspondientes al proceso de desorción.

Tanto los datos de volumen adsorbido (C N P T), como los valores de las presiones de equilibrio, han sido corregidas adecuadamente.

TABLA 4.12

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77ºK
(Grafito "gasificado" al 51'3%)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
2'80	$3'96 \cdot 10^{-3}$	0'5784
4'00	$5'65 \cdot 10^{-3}$	0'5896
5'36	$7'57 \cdot 10^{-3}$	0'6225
6'49	$9'20 \cdot 10^{-3}$	0'6334
6'76	$9'55 \cdot 10^{-3}$	0'6336
7'25	$1'02 \cdot 10^{-2}$	0'6384
7'76	$1'09 \cdot 10^{-2}$	0'6394
9'79	$1'38 \cdot 10^{-2}$	0'6428
10'84	$1'53 \cdot 10^{-2}$	0'6567
13'95	$1'97 \cdot 10^{-2}$	0'6568
15'83	$2'24 \cdot 10^{-2}$	0'6567
17'29	$2'44 \cdot 10^{-2}$	0'6587
19'51	$2'75 \cdot 10^{-2}$	0'6629
22'68	$3'21 \cdot 10^{-2}$	0'6659
28'06	$3'98 \cdot 10^{-2}$	0'6720
31'67	$4'49 \cdot 10^{-2}$	0'6779
32'65	$4'65 \cdot 10^{-2}$	0'6722
33'82	$4'80 \cdot 10^{-2}$	0'6820
47'60	$6'77 \cdot 10^{-2}$	0'6938
68'22	$9'71 \cdot 10^{-2}$	0'7128
84'39	$1'20 \cdot 10^{-1}$	0'7287
94'56	$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'7698
101'65	$1'45 \cdot 10^{-1}$	0'7568
121'07	$1'72 \cdot 10^{-1}$	0'7801
137'47	$1'94 \cdot 10^{-1}$	0'8336
146'48	$2'07 \cdot 10^{-1}$	0'8335
149'03	$2'12 \cdot 10^{-1}$	0'8537

(Continuación)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
167'69	$2'39 \cdot 10^{-1}$	0'9008
177'59	$2'53 \cdot 10^{-1}$	0'9604
200'21	$2'83 \cdot 10^{-1}$	1'0080
211'20	$2'99 \cdot 10^{-1}$	1'0324
212'88	$3'01 \cdot 10^{-1}$	1'0680
258'10	$3'68 \cdot 10^{-1}$	1'2170
283'37	$4'00 \cdot 10^{-1}$	1'2269
306'38	$4'35 \cdot 10^{-1}$	1'2860
349'44	$4'94 \cdot 10^{-1}$	1'3756
367'54	$5'24 \cdot 10^{-1}$	1'4449
372'23	$5'26 \cdot 10^{-1}$	1'4438
392'53	$5'55 \cdot 10^{-1}$	1'4473
418'15	$5'91 \cdot 10^{-1}$	1'5466
419'22	$5'93 \cdot 10^{-1}$	1'5203
444'92	$6'29 \cdot 10^{-1}$	1'6392
451'20	$6'44 \cdot 10^{-1}$	1'6742
505'85	$7'22 \cdot 10^{-1}$	1'8212
531'60	$7'55 \cdot 10^{-1}$	1'9366
538'24	$7'68 \cdot 10^{-1}$	2'0269
547'49	$7'81 \cdot 10^{-1}$	2'0725
592'91	$8'42 \cdot 10^{-1}$	2'3551
627'04	$8'90 \cdot 10^{-1}$	2'7340
656'16	$9'36 \cdot 10^{-1}$	3'3845
693'14	$9'89 \cdot 10^{-1}$	6'1201
700'87	$1'00 \cdot$	8'3873

TABLA 4.13

DATOS DE DESORCION DE NITROGENO A 77ºK

(Grafito "gasificado" al 51'3%)

P. corregida (Torr)	Pr = P/Po	V_{ads} corregido ($ml \cdot g^{-1}$)
693'18	$9'89 \cdot 10^{-1}$	6'0891
652'36	$9'30 \cdot 10^{-1}$	3'5670
544'93	$7'78 \cdot 10^{-1}$	2'2461
534'57	$7'63 \cdot 10^{-1}$	2'1863
503'26	$7'18 \cdot 10^{-1}$	2'0027
448'80	$6'41 \cdot 10^{-1}$	1'7746
365'76	$5'22 \cdot 10^{-1}$	1'5510
340'18	$4'86 \cdot 10^{-1}$	1'4216
319'69	$4'56 \cdot 10^{-1}$	1'3481
283'31	$4'04 \cdot 10^{-1}$	1'2735
231'32	$3'30 \cdot 10^{-1}$	1'1341
162'57	$2'32 \cdot 10^{-1}$	0'9003
112'32	$1'60 \cdot 10^{-1}$	0'7921

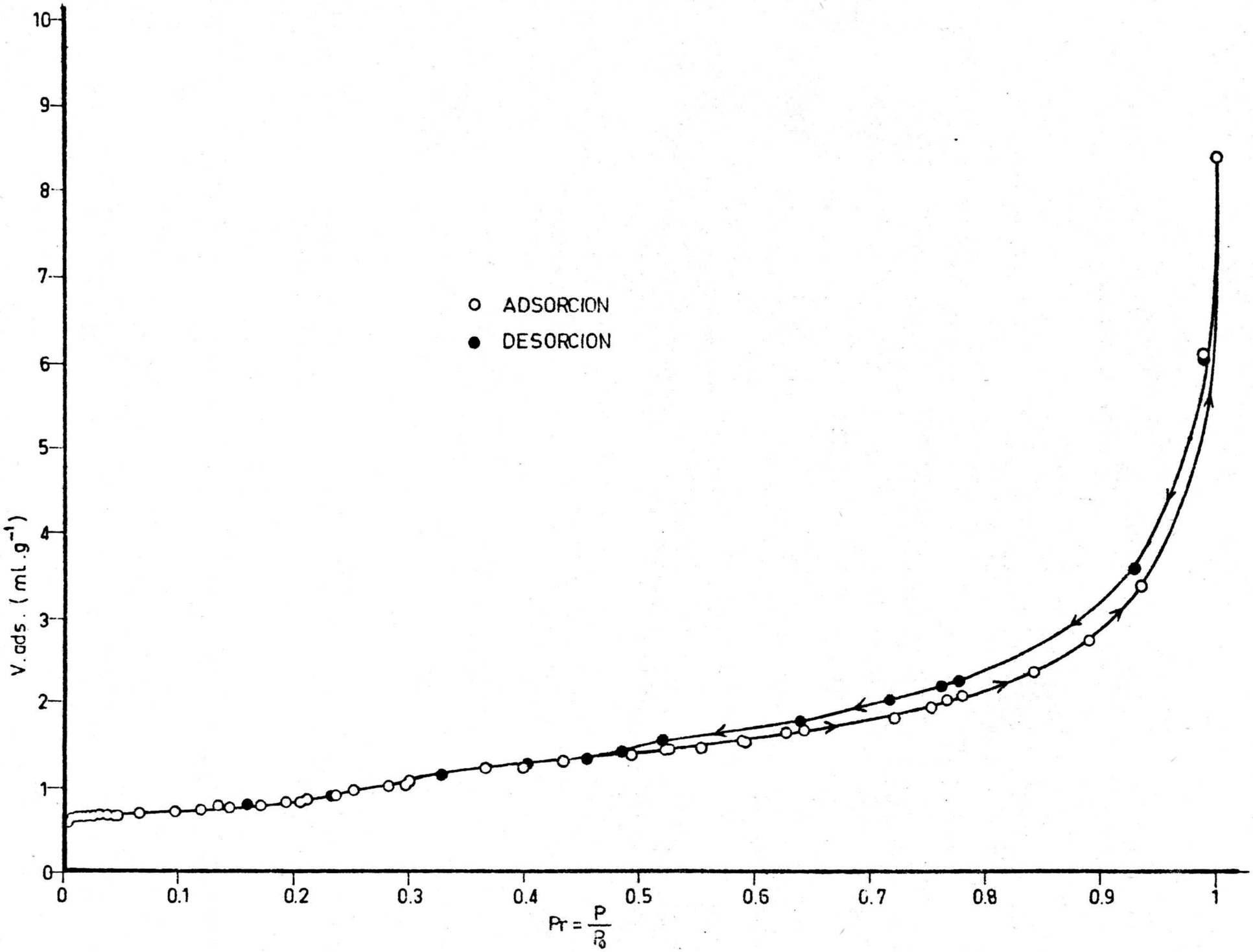


FIGURA - 4.16- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K
(GRAFITO "GASIFICADO" A 51'3 %)

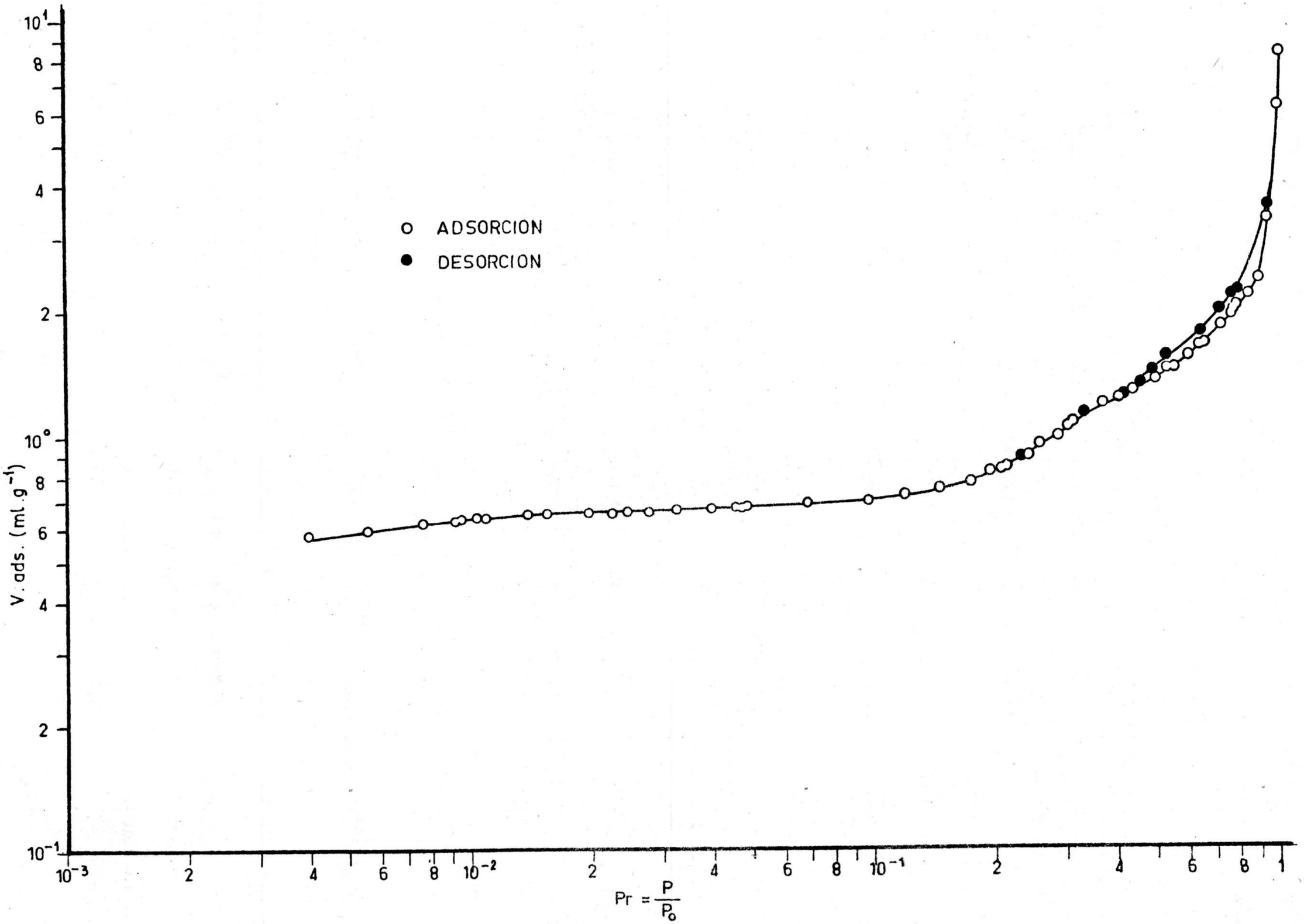


FIGURA – 4.17 – ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K
(GRAFITO "GASIFICADO" AL 51 3 %)

En la Figura 4.16, se han representado los valores de V_{ads} de nitrógeno (C N P T) obtenidos a 77 ºK frente a los valores de P/Po, tanto de adsorción como de desorción, para presiones relativas comprendidas entre 10^{-3} y 1.

Asimismo, estas isotermas se han representado en papel doble logarítmico, en la Figura 4.17.

4.5.3.- Grafito "gasificado" al 88'2%

Finalizado el estudio de la adsorción de nitrógeno a 77 ºK sobre el grafito "gasificado" al 51'3%, se procedió a cortar nuevamente el bulbo, y a "gasificar" esta muestra hasta un nuevo porcentaje de 88'2%, para realizar después en esta muestra un estudio de adsorción -desorción de nitrógeno a 77 ºK. Dado que la muestra después de esta tercera oxidación, es sólo de 0'3493 g. se sustituyó el anterior bulbo de adsorción, por uno menor, calibrando nuevamente esta parte del sistema de adsorción. Sin embargo, los valores obtenidos en la desorción una vez alcanzada la saturación, no son reproducibles, dada la pequeña cantidad de muestra presente.

Los resultados obtenidos durante el estudio de la adsorción de nitrógeno a 77 ºK vienen expuestos en la Tabla 4.14.

TABLA 4.14

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77 ºK
(Grafito "gasificado" al 88'2 %)

P. corregidas (Torr)	Pr = P/Po	Vads corregido (ml g-1)
4'05	$5'74 \cdot 10^{-3}$	0'5749
6'14	$8'70 \cdot 10^{-3}$	0'6306
9'56	$1'35 \cdot 10^{-2}$	0'6391
10'77	$1'52 \cdot 10^{-2}$	0'6377
12'65	$1'79 \cdot 10^{-2}$	0'6535
15'07	$2'13 \cdot 10^{-2}$	0'6573
16'65	$2'35 \cdot 10^{-2}$	0'6619
22'75	$3'22 \cdot 10^{-2}$	0'6851
25'91	$3'66 \cdot 10^{-2}$	0'6788
34'44	$4'87 \cdot 10^{-2}$	0'6979
35'19	$4'98 \cdot 10^{-2}$	0'7114
41'08	$5'81 \cdot 10^{-2}$	0'7016
54'63	$7'73 \cdot 10^{-2}$	0'7004
54'69	$7'75 \cdot 10^{-2}$	0'7435
73'07	$1'04 \cdot 10^{-1}$	0'7682
86'75	$1'23 \cdot 10^{-1}$	0'7846
95'82	$1'36 \cdot 10^{-1}$	0'8131
98'16	$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'8324
131'89	$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'8262
174'71	$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'9557
207'38	$2'94 \cdot 10^{-1}$	1'0620
228'89	$3'24 \cdot 10^{-1}$	1'1423
235'28	$3'33 \cdot 10^{-1}$	1'2199
312'49	$4'42 \cdot 10^{-1}$	1'4000
370'85	$5'24 \cdot 10^{-1}$	1'5740
383'64	$5'43 \cdot 10^{-1}$	1'7887
427'05	$6'03 \cdot 10^{-1}$	1'9113
596'20	$8'44 \cdot 10^{-1}$	2'8245
659'58	$9'31 \cdot 10^{-1}$	3'5027
690'12	$9'77 \cdot 10^{-1}$	5'8120
710'42	$1'00 \cdot$	8'2140

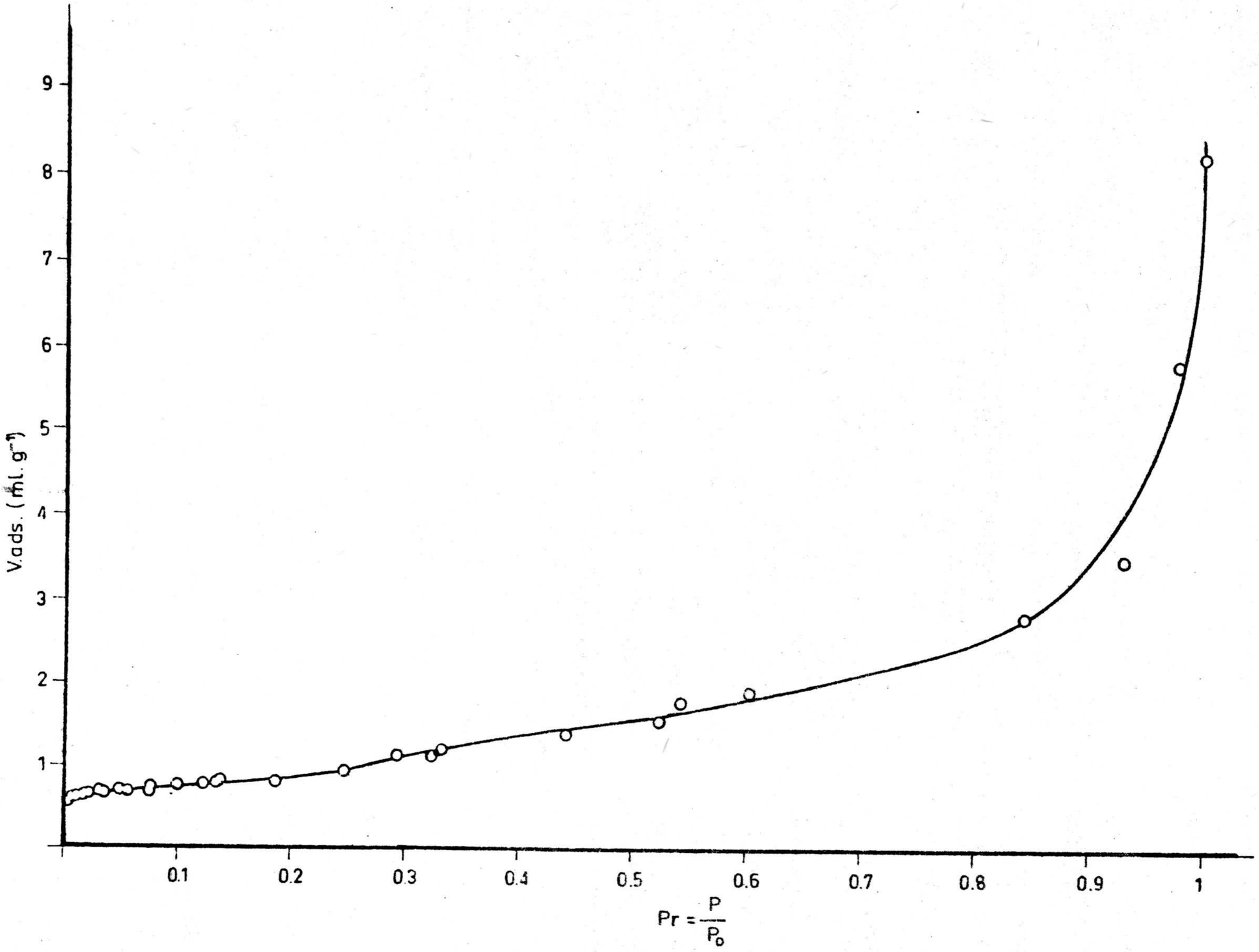


FIGURA .-4.18- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77° K
(GRAFITO "GASIFICADO" AL 88'2 %)

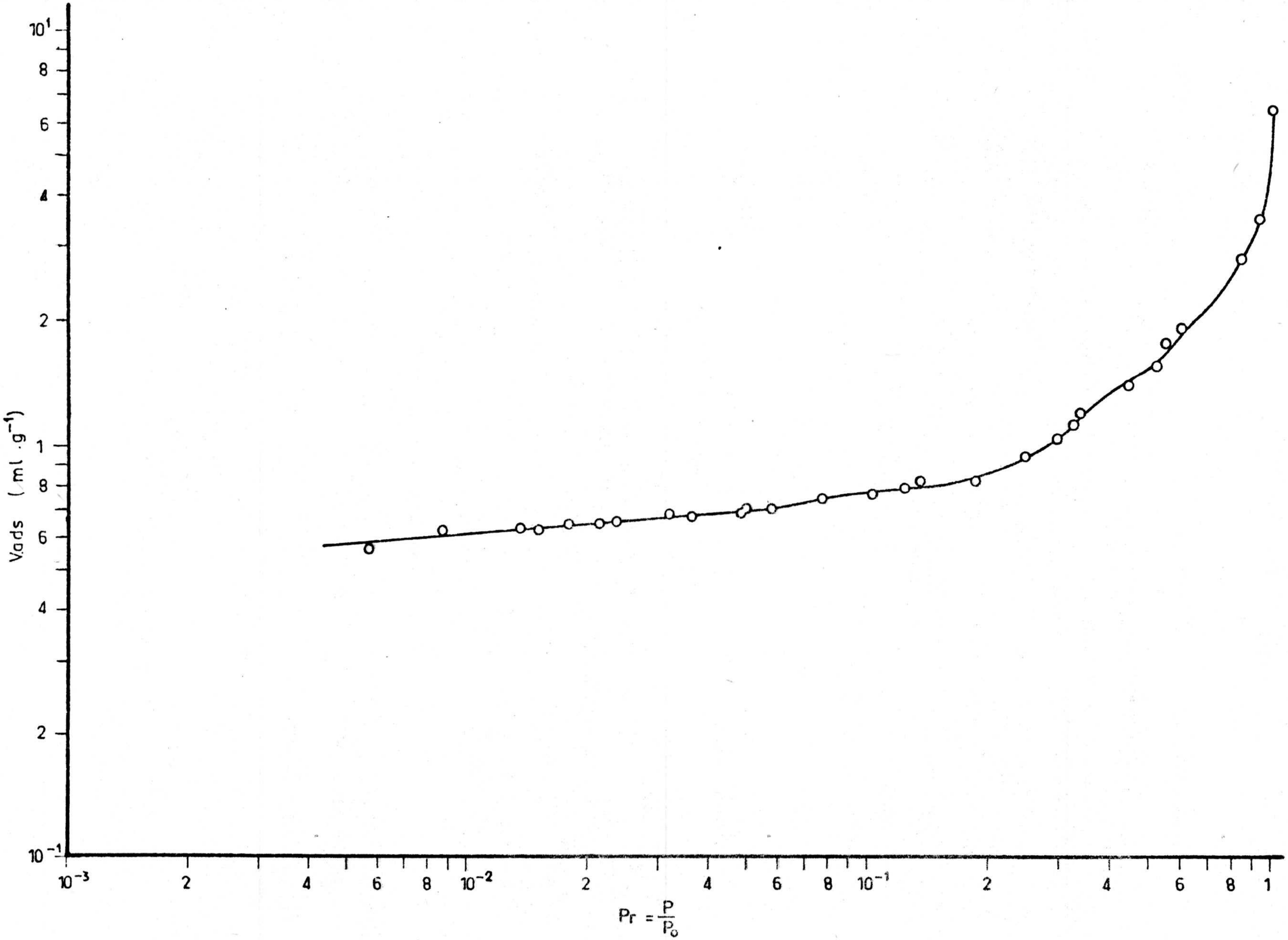


FIGURA - 4.19- ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77°K
(GRAFITO "GASIFICADO" AL 88'2 %)

Como en todos los casos anteriores, se han realizado todas las correcciones adecuadas en los valores de las presiones.

En la Figura 4.18, se han representado los valores de V_{ads} (CNPT) a la temperatura de 77 ºK, en el intervalo de presiones comprendidas entre 10^{-3} y 1. Asimismo, en la Figura 4.19, se ha representado la misma isoterma en papel doble logarítmico.

4.6.- POROSIMETRIA DE MERCURIO

Como ya se indicó en el apartado 3.9, se ha llevado a cabo un estudio de la distribución y tamaño de poros para nuestro grafito original, mediante porosimetría de mercurio, realizado por el Dr. J.W. Patrick en la British Coke Research Association (Inglaterra), mediante un porosímetro Carlo Erba. En la Figura 4.20 puede verse la representación del volumen de poros en función del radio del poro.

4.7.-MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

De acuerdo con el método experimental descrito en el apartado 3.10, ha sido aplicada la técnica de microscopía electrónica Scanning, realizada por el Dr.

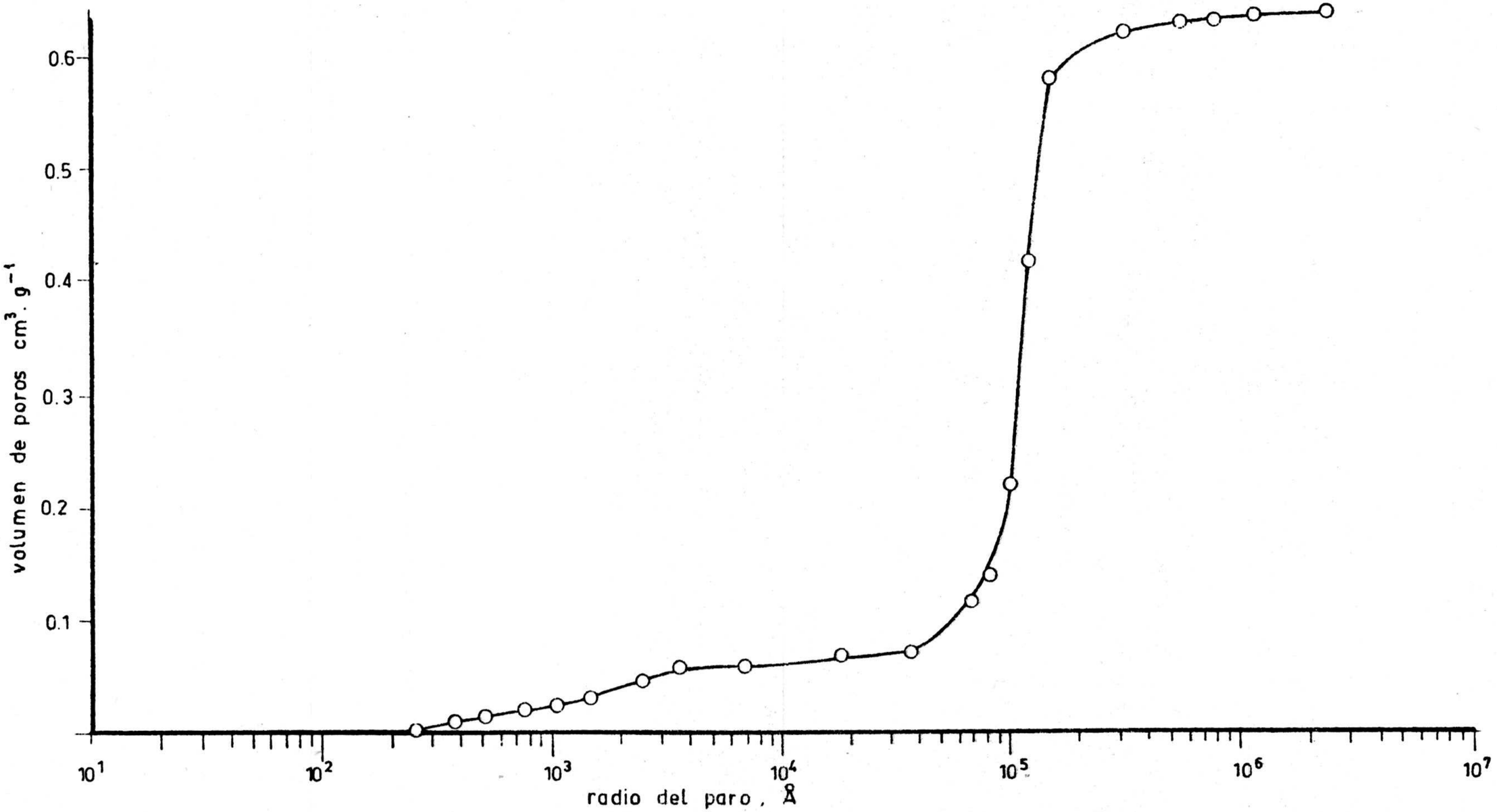


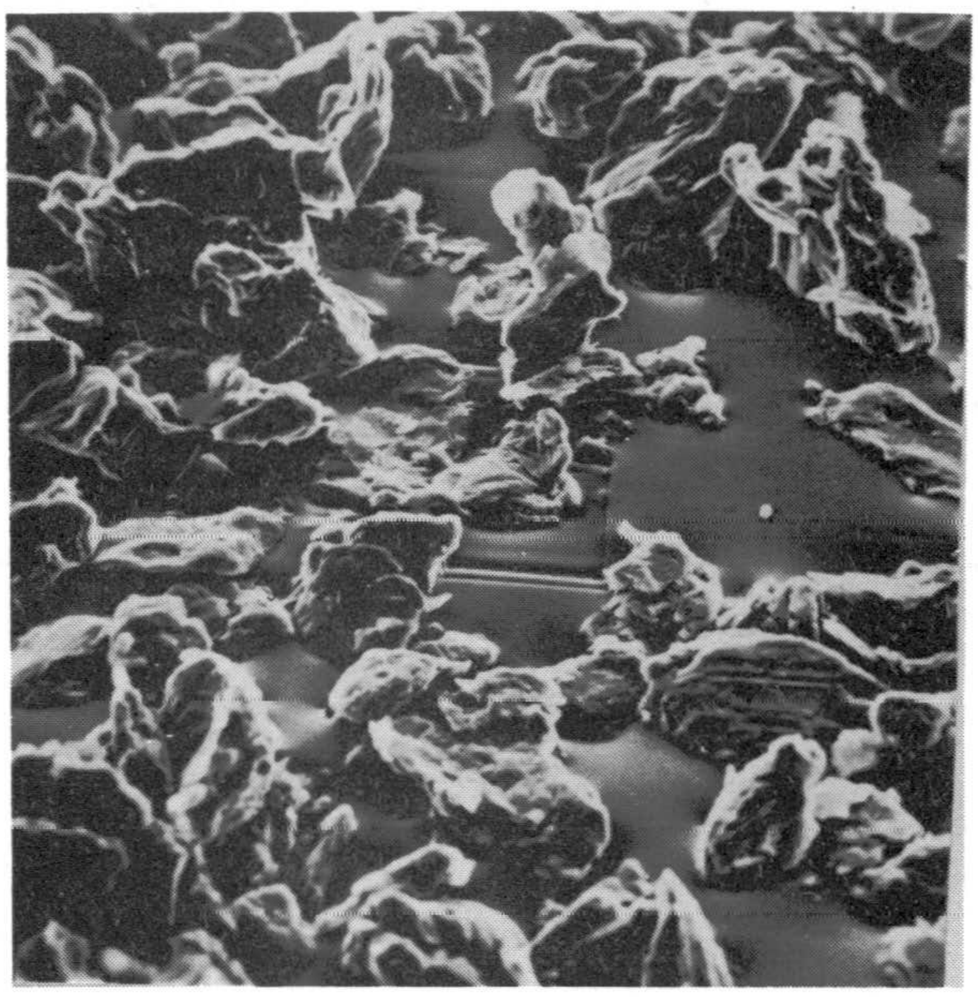
FIGURA -4.20- POROSIMETRIA DE MERCURIO

H. Marsh, en la Universidad de Newcastle (Inglaterra), en un microscopio electrónico Scanning de la casa Cambridge, modelo Stereoscan, a una muestra de grafito, - idéntica a la introducida en el bulbo de adsorción, es decir, después de haberla sometido a los diferentes tratamientos mecánicos y químicos descritos en el apartado 2.1.

En la Figura 4.21 , se han incluido cuatro fotografías obtenidas mediante esta técnica. Las fotografías 4.21 c (790 x) y 4.21 d (760 x), que son ampliaciones del centro de las correspondientes fotografías 4.21 a(159 x) y 4.21 b(150 x), reflejan el grado de homogeneidad superficial de las partículas de nuestro grafito. Por otra parte puede apreciarse que los tratamientos a que ha sido sometida la muestra no han afectado de forma - apreciable la superficie externa de dichas partículas.

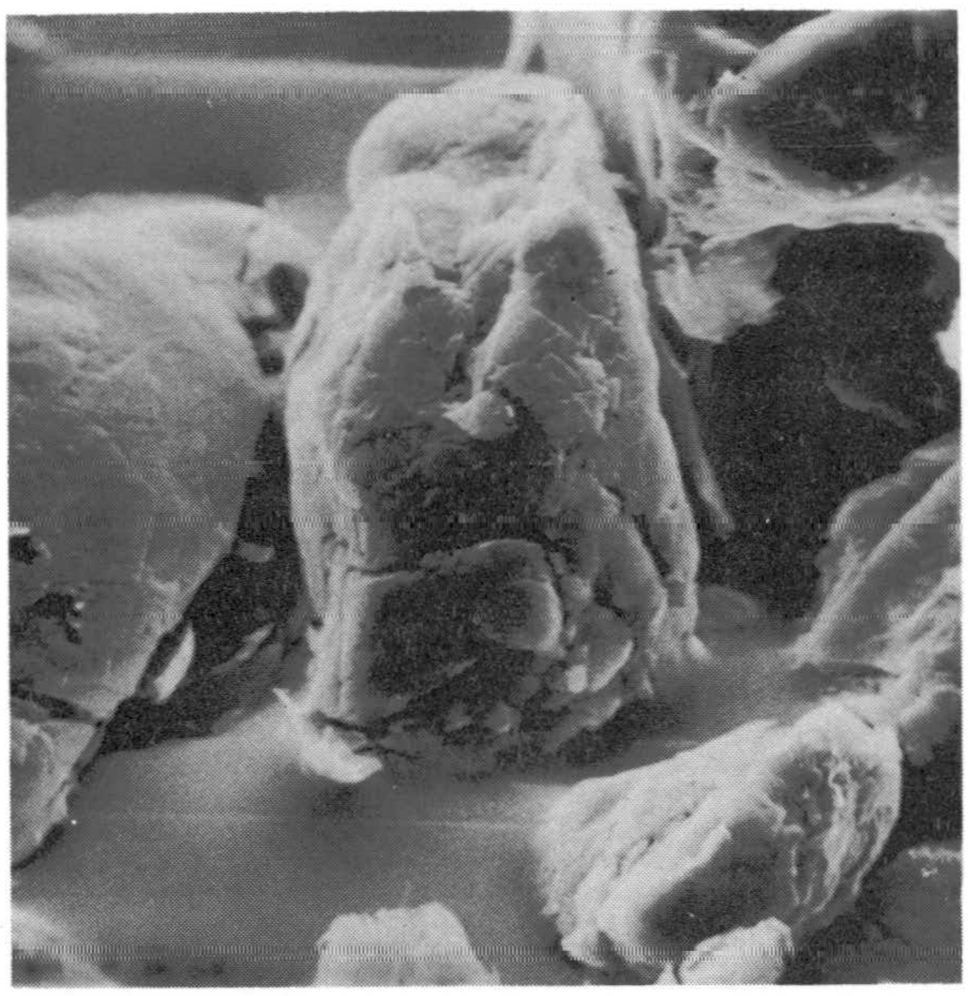
4.21 a

(159 x)



4.21 b

(150 x)



4.21 c

(790 x)

4.21 d

(760 x)

FIGURA 4.21

MICROSCOPIA ELECTRONICA SCANNING

5.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.- CALCULOS BASADOS EN LOS RESUL_ TADOS EXPERIMENTALES

Con los resultados experimentales expues- tos en el capítulo anterior, se ha procedido a la reali- zación de los cálculos necesarios para poder estudiar_ aquellas propiedades que puedan definir las caracterís_ ticas físico-químicas del grafito objeto del presente tra_ bajo. Estas propiedades son:

5.1.- SUPERFICIE ESPECIFICA

Para determinar la superficie específica de un sólido, se pueden emplear técnicas y métodos muy diver- sos (151) (152) (153) (154) (155). Sin embargo no todos - ellos proporcionan datos muy dignos de confianza y van_ acompañados, a veces de interpretaciones muy complejas.

La técnica de adsorción a bajas temperatu- ras, que ha sido objeto de muy completos estudios teóricos proporciona, con relativa sencillez y rapidez datos nece_

sarios para determinar la superficie específica, e incluso aporta información suficiente para el conocimiento de la naturaleza de la superficie del sólido en cuestión. Es precisamente esta técnica la seguida por nosotros para el estudio de la superficie del grafito.

Para la determinación de la superficie específica mediante la utilización de este método, una vez conocido Vm (número de centímetros cúbicos del gas adsorbidos (CNPT) necesarios para cubrir con una monocapa toda la superficie de un gramo de sólido) y el de Am (área ocupada por una molécula), se aplica la ecuación (156):

$$S = \frac{Vm \,.\, N. \, Am \,.\, 10^{-20}}{22.414}$$

donde los símbolos tienen el significado conocido.

El valor de Am, depende claramente de la forma en que las moléculas están empaquetadas en la monocapa sobre la superficie del sólido. Emmett y Brunauer

(157) (158), han calculado Am, a partir de la densidad del adsorbato en su forma de líquido o sólido, considerando un empaquetamiento en el que cada molécula se rodea de otras doce.

Aun cuando existe una gran variedad de valores de Am para los distintos adsorbatos a las diferentes temperaturas (159), para los gases empleados en el presente trabajo se han utilizado los valores de Am expresados en la Tabla 5. 1, que son los más generalmente reconocidos y aceptados en la bibliografía (37) (114) (156).

TABLA 5.1

VALORES DE Am PARA LOS GASES UTILIZADOS ($Å^2$)

Gases	Tª ºK	$Å^2$
N_2	77 ºK	16'2
	90 ºK	17'0
Ar	77 ºK	13'8
	90 ºK	14'4
CO_2	195 ºK	14'1

5.1.1.- Cálculo de Vm

El valor de Vm, puede deducirse a partir de los datos de adsorción empleando para ello, en el presente trabajo, los siguientes métodos:

.1.- Método del punto "B".

.2.- Método de B.E.T.

.3.- Método de López-González.

5.1.1.1.- Método del punto "B"

En este método se utiliza la representación gráfica de las isotermas de adsorción a gran escala en la que los valores del volumen de gas adsorbico (por - gramo de adsorbente) se representan en función de la presión relativa. (P/Po). (156).

Una vez representada la isoterma de adsorción, puede observarse si presenta una porción recta más o menos prolongada (lo que es común en las isotermas del tipo II de la clasificación de B.E.T., al que -

pertenecen las isotermas del presente trabajo), y en - caso afirmativo, el punto en el que se inicia dicha - porción recta es el que se denomina punto B, que corres ponde a la formación de la monocapa y que es precisamente Vm.

5.1.1.2.- Método B.E.T.

Como es bien sabido la ecuación de B.E.T. (160) es:

$$\frac{P}{V(Po - P)} = \frac{1}{Vm\ c} + \frac{c-1}{Vm\ c} \cdot \frac{P}{Po}$$

donde el significado de los símbolos, así como su aplicación, son bien conocidos.

5.1.1.3.- Método de López-González (L-G)

Este método nos proporciona otra ecuación que permite la determinación de la superficie específica de los sólidos. Propuesta por López-González (161), es una modificación de la de B.E.T., con un margen de aplicación de presiones relativas algo superior al méto

do B.E.T., dicha ecuación es:

$$\frac{P}{2 \cdot V \cdot Po} \cdot \frac{P}{Po} \left[\frac{Po}{Po-P} + \frac{Po + P}{Po} \right] = \frac{1}{Vm \cdot c} + \frac{c - \frac{1}{2}}{Vm \cdot c} .$$

donde los símbolos tienen el mismo significado que en la ecuación B.E.T.

Al representar gráficamente el primer miembro de la ecuación en función de P/Po, se obtiene una - recta que nos proporciona el valor de Vm y de c.

5.1.2.- Cálculo de las superficies específicas

Una vez que han sido calculados los correspondientes valores de Vm para cada isoterma, por los - métodos descritos anteriormente, y conocido el valor de Am para cada gas y temperatura de adsorción, se puede calcular la superficie específica mediante las ecuaciones anteriormente indicadas.

Para los diferentes gases y temperaturas - utilizadas en el presente trabajo, los valores de las superficies específicas obtenidos han sido:

5.1.2.1.- Adsorción de nitrógeno

El primer paso ha sido calcular el valor de Vm correspondiente a las dos isotermas de adsorción - (77 y 90 ºK). La obtención del punto B se llevó a cabo por lectura directa en una representación a gran escala de las correspondientes isotermas; a modo de ejemplo se incluye en la Figura 4.7 la representación correspondiente a la isoterma de adsorción de nitrógeno a 90 ºK. En las Tablas 5.2 y 5.3 se incluyen los datos correspondientes a los métodos de B.E.T. y L-G, a las temperaturas de 77 y 90 ºK respectivamente, mientras que en las Figuras 5.1 y 5.2 se incluyen las correspondientes representaciones gráficas de dichas ecuaciones que permiten, mediante el cálculo de la pendiente a y de la ordenada en el origen b, la determinación de - Vm.

TABLA 5.2

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B.E.T. y L-G PARA EL CALCULO DE Vm

(Adsorción de nitrógeno a 77 ºK)

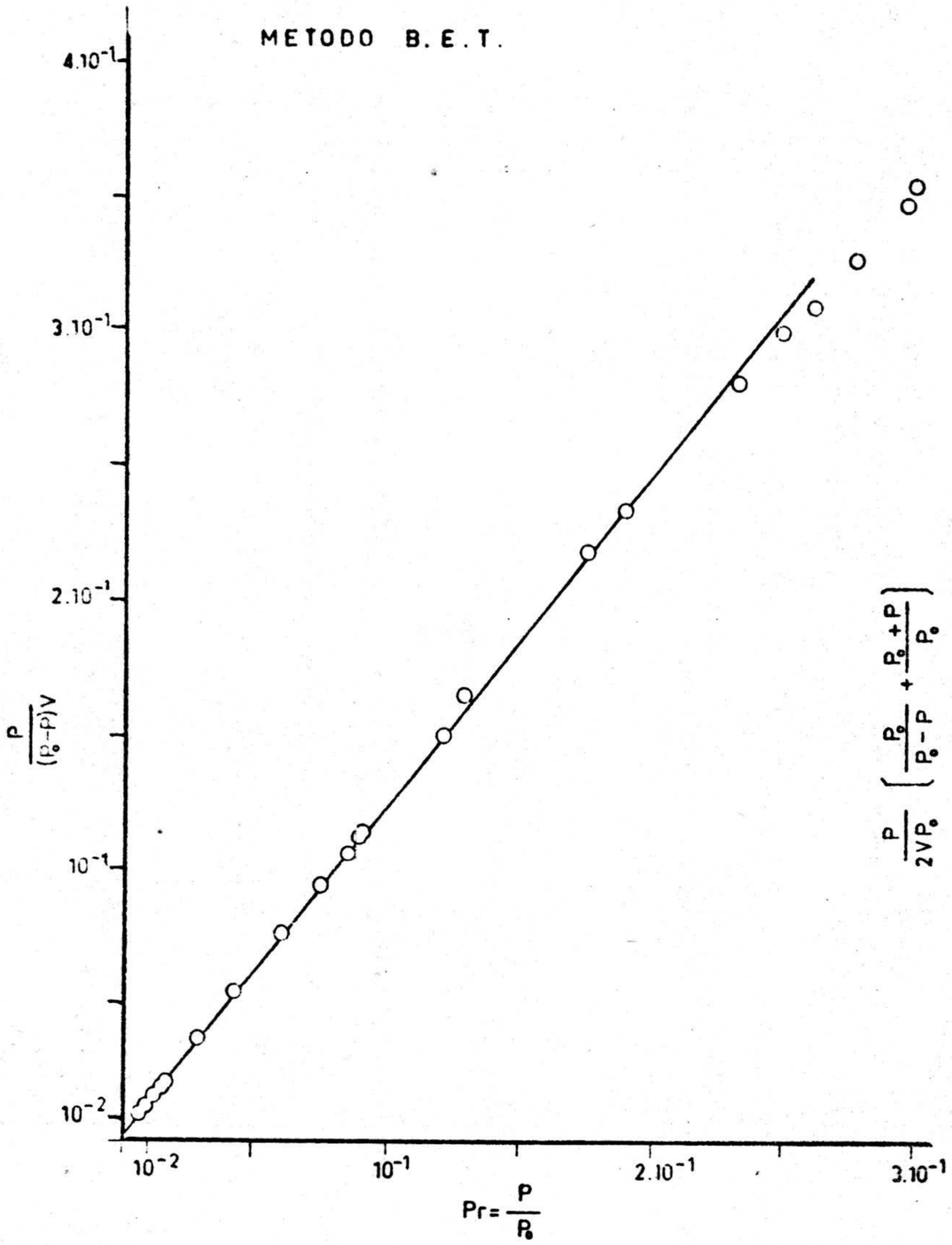
P/Po	B.E.T.	L-G
	$\frac{P}{V(P_o-P)}$	$\frac{P}{2VP_o}\left[\frac{P_o}{P_o-P}+\frac{P_o+P}{P_o}\right]$
$1'10 \cdot 10^{-2}$	0'0146	0'0146
$1'25 \cdot 10^{-2}$	0'0166	0'0167
$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'0198	0'0198
$1'67 \cdot 10^{-2}$	0'0218	0'0218
$1'85 \cdot 10^{-2}$	0'0240	0'0241
$2'99 \cdot 10^{-2}$	0'0381	0'0381
$4'33 \cdot 10^{-2}$	0'0546	0'0546
$6'10 \cdot 10^{-2}$	0'0769	0'0768
$7'60 \cdot 10^{-2}$	0'0944	0'0942
$8'60 \cdot 10^{-2}$	0'1065	0'1062
$9'10 \cdot 10^{-2}$	0'1136	0'1131
$9'20 \cdot 10^{-2}$	0'1139	0'1134
$1'22 \cdot 10^{-1}$	0'1509	0'1499
$1'30 \cdot 10^{-1}$	0'1655	0'1641
$1'77 \cdot 10^{-1}$	0'2172	0'2088
$1'91 \cdot 10^{-1}$	0'2319	0'2277
$2'34 \cdot 10^{-1}$	0'2794	0'2718
$2'50 \cdot 10^{-1}$	0'2978	0'2885
$2'62 \cdot 10^{-1}$	0'3076	0'2970
$2'78 \cdot 10^{-1}$	0'3247	0'3122
$2'97 \cdot 10^{-1}$	0'3435	0'3284
$3'05 \cdot 10^{-1}$	0'3520	0'3357

TABLA 5.3

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B. E. T. y L-G PARA EL CALCULO DE Vm

(Adsorción de nitrógeno a 90 ºK)

P/Po	B. E. T.	L-G
	$\frac{P}{V\,(Po - P)}$	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P} + \frac{Po + P}{Po}\right]$
$1'35 \cdot 10^{-2}$	0'0197	0'0197
$1'67 \cdot 10^{-2}$	0'0241	0'0241
$1'90 \cdot 10^{-2}$	0'0271	0'0271
$2'20 \cdot 10^{-2}$	0'0309	0'0309
$3'25 \cdot 10^{-2}$	0'0442	0'0442
$3'62 \cdot 10^{-2}$	0'0491	0'0491
$4'05 \cdot 10^{-2}$	0'0547	0'0546
$4'63 \cdot 10^{-2}$	0'0619	0'0618
$4'76 \cdot 10^{-2}$	0'0631	0'0630
$5'36 \cdot 10^{-2}$	0'0712	0'0711
$5'99 \cdot 10^{-2}$	0'0785	0'0784
$6'01 \cdot 10^{-2}$	0'0794	0'0793
$6'87 \cdot 10^{-2}$	0'0907	0'0905
$7'80 \cdot 10^{-2}$	0'1026	0'1023
$8'80 \cdot 10^{-2}$	0'1148	0'1144
$9'14 \cdot 10^{-2}$	0'1191	0'1185
$1'01 \cdot 10^{-1}$	0'1313	0'1306
$1'11 \cdot 10^{-1}$	0'1437	0'1428
$1'13 \cdot 10^{-1}$	0'1448	0'1439
$1'18 \cdot 10^{-1}$	0'1519	0'1509
$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'1645	0'1632
$1'46 \cdot 10^{-1}$	0'1877	0'1857
$1'50 \cdot 10^{-1}$	0'1917	0'1895
$1'70 \cdot 10^{-1}$	0'2204	0'2172
$1'72 \cdot 10^{-1}$	0'2216	0'2183
$1'88 \cdot 10^{-1}$	0'2411	0'2368
$2'14 \cdot 10^{-1}$	0'2759	0'2696
$2'15 \cdot 10^{-1}$	0'2744	0'2680
$2'32 \cdot 10^{-1}$	0'2885	0'2965
$2'45 \cdot 10^{-1}$	0'3065	0'3160
$2'50 \cdot 10^{-1}$	0'3136	0'3237
$2'64 \cdot 10^{-1}$	0'3255	0'3373
$2'85 \cdot 10^{-1}$	0'3542	0'3693



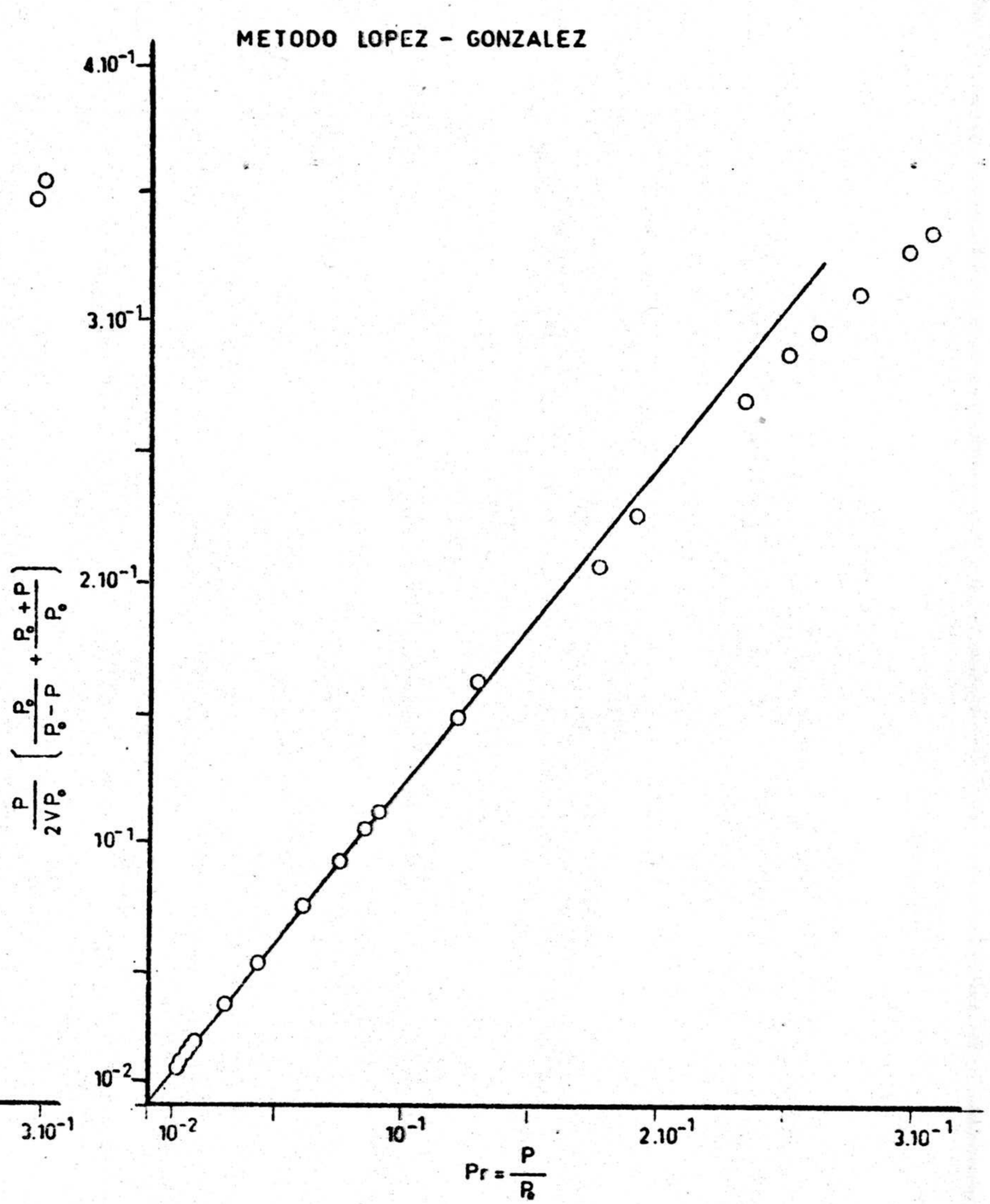
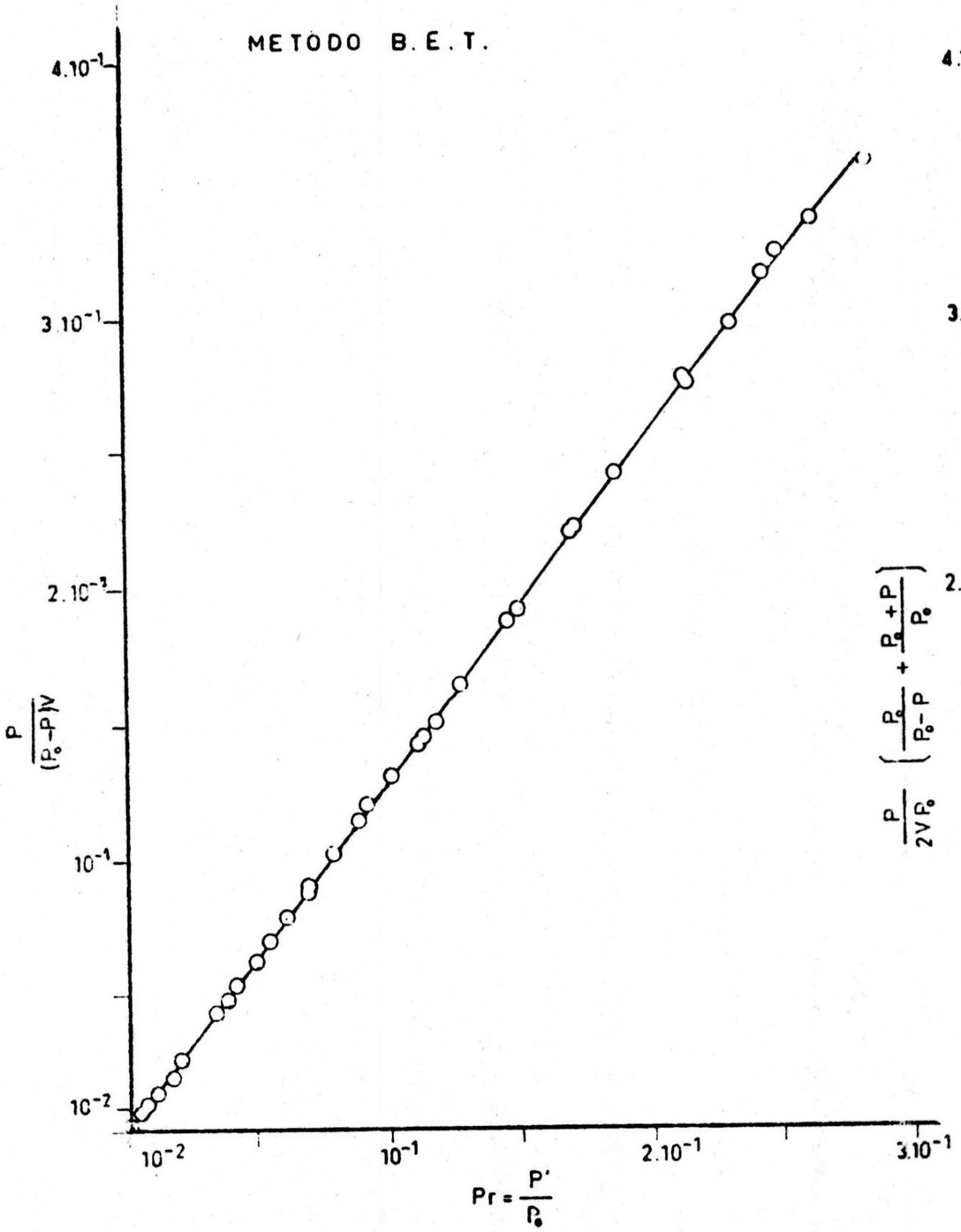


FIGURA -5.1 - ISOTERMAS DE NITROGENO A 77° K



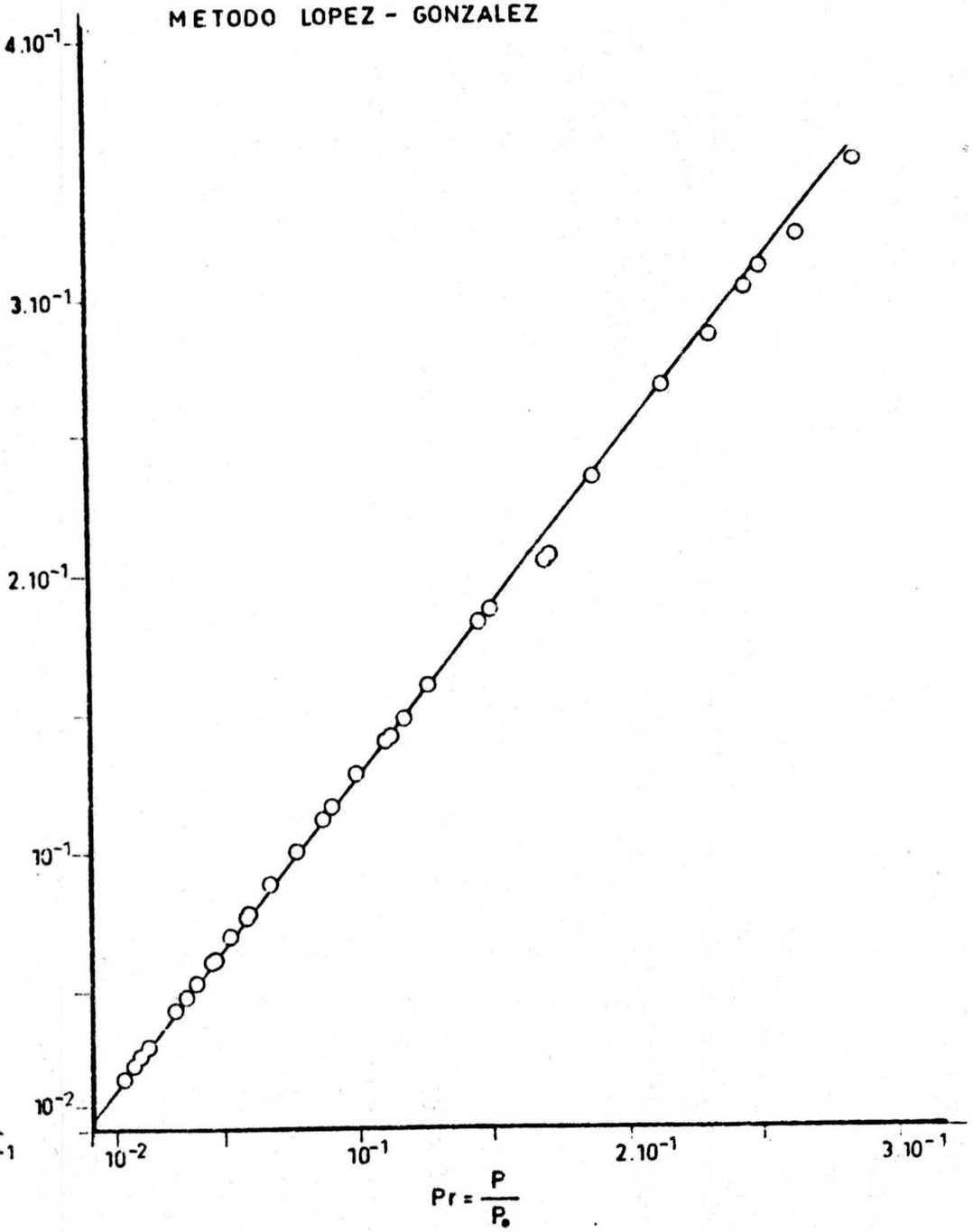


FIGURA -5.2- ISOTERMAS DE NITROGENO A 90°K

En la tabla 5.4 se incluyen los valores de Vm, calculados según los tres métodos utilizados.

TABLA 5.4

VALORES DE Vm (Adsorción de nitrógeno)

Temperatura (ºK)	Vm (ml . g^{-1})	Método de determinación
77	0'82	B.E.T
77	0'81	L-G
77	0'80	Punto "B"
90	0'79	B.E.T.
90	0'80	L-G
90	0'79	Punto "B"

Una vez conocidos los valores de Vm y los de Am (deducidos de la Tabla 5.1) se puede proceder al cálculo de la superficie específica del grafito. Los valores obtenidos mediante cada uno de los métodos citados vienen expresados en la Tabla 5.5.

TABLA 5.5

SUPERFICIE ESPECIFICA DEL GRAFITO
(Adsorcion de nitrógeno)

Temperatura (ºK)	S. ($m^2 . g^{-1}$)	Método de determinación
77	3'57	B.E.T.
77	3'53	L-G
77	3'48	Punto "B"
90	3'59	B.E.T.
90	3'63	L-G
90	3'61	Punto "B"

5.1.2.2.- Adsorción de argon.

Como en el caso anterior se procedió a calcular el valor de Vm por los tres métodos utilizados para las isotermas de adsorción de argon a 77 y 90 ºK.

Los datos para las ecuaciones de B.E.T. y L-G. para ambas temperaturas, están incluidos en las Tablas 5.6 y 5.7, y están representados gráficamente en las Figuras 5.3 y 5.4.

TABLA 5.6

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B.E.T y L-G PARA EL CALCULO DE $\underline{Vm}$
(Adsorción de argon a 77 ºK)

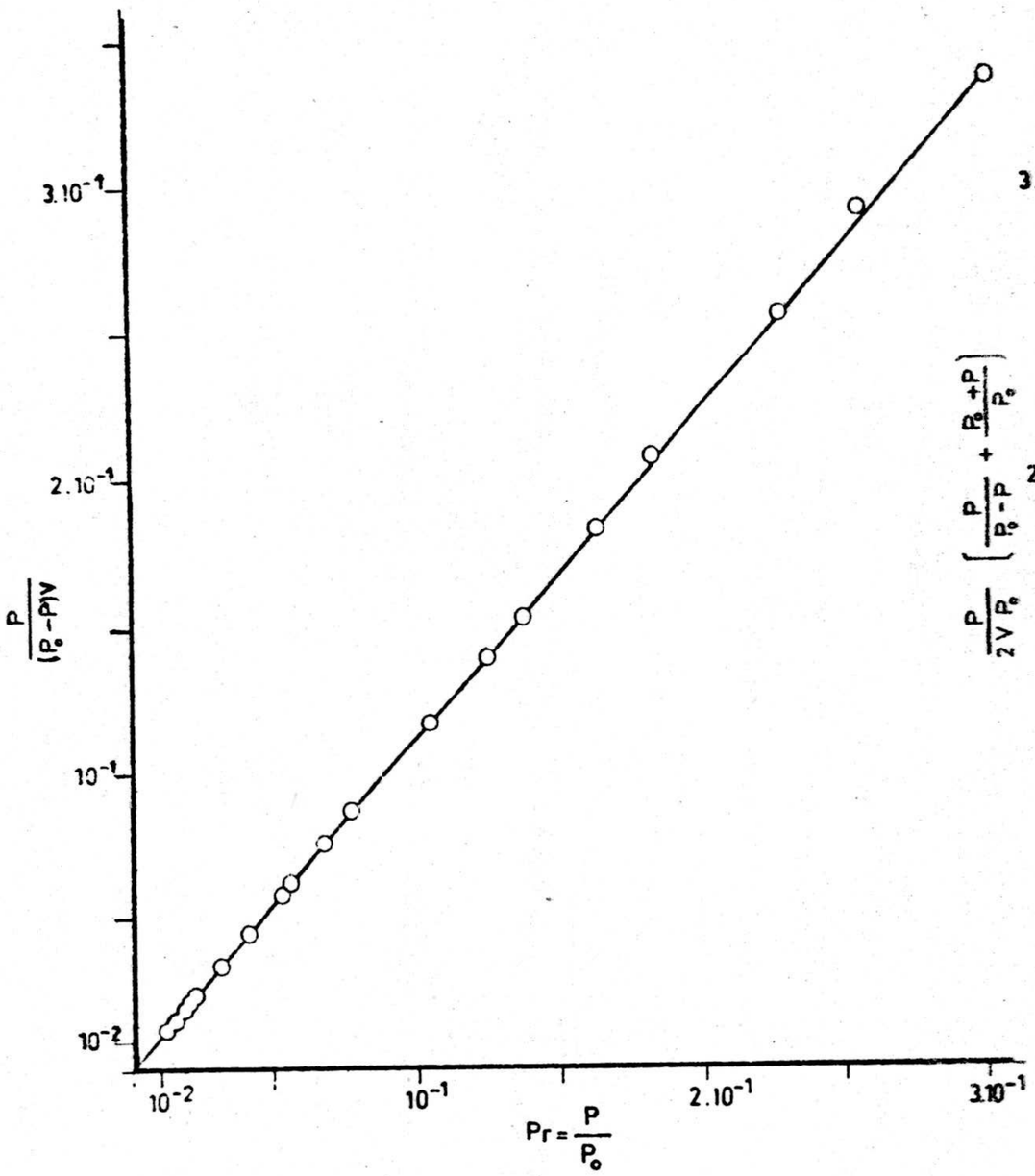
P/Po	B.E.T	L-G
	$\frac{P}{V(Po-P)}$	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'18 \cdot 10^{-2}$	0'0149	0'0149
$1'47 \cdot 10^{-2}$	0'0181	0'0181
$1'77 \cdot 10^{-2}$	0'0217	0'0217
$1'98 \cdot 10^{-2}$	0'0239	0'0238
$2'09 \cdot 10^{-2}$	0'0251	0'0251
$2'17 \cdot 10^{-2}$	0'0256	0'0256
$3'09 \cdot 10^{-2}$	0'0362	0'0360
$4'09 \cdot 10^{-2}$	0'0468	0'0467
$5'32 \cdot 10^{-2}$	0'0600	0'0596
$5'66 \cdot 10^{-2}$	0'0635	0'0633
$6'82 \cdot 10^{-2}$	0'0760	0'0758
$7'84 \cdot 10^{-2}$	0'0870	0'0867
$1'06 \cdot 10^{-1}$	0'1173	0'1166
$1'27 \cdot 10^{-1}$	0'1400	0'1388
$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'1535	0'1518
$1'66 \cdot 10^{-1}$	0'1830	0'1804
$1'86 \cdot 10^{-1}$	0'2072	0'2035
$2'32 \cdot 10^{-1}$	0'2567	0'2497
$2'60 \cdot 10^{-1}$	0'2912	0'2782
$3'07 \cdot 10^{-1}$	0'3371	0'3212

TABLA 5.7

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B. E. T. Y L-G PARA EL CALCULO DE Vm
(Adsorción de argon a 90 ºK)

P/Po	B. E. T.	L-G
	P/V (Po-P)	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'10 \cdot 10^{-2}$	0'0153	0'0150
$1'26 \cdot 10^{-2}$	0'0174	0'0170
$1'50 \cdot 10^{-2}$	0'0203	0'0202
$2'10 \cdot 10^{-2}$	0'0272	0'0270
$2'54 \cdot 10^{-2}$	0'0325	0'0324
$2'85 \cdot 10^{-2}$	0'0362	0'0352
$3'23 \cdot 10^{-2}$	0'0406	0'0404
$4'70 \cdot 10^{-2}$	0'0577	0'0549
$4'97 \cdot 10^{-2}$	0'0820	0'0577
$6'83 \cdot 10^{-2}$	0'1015	0'0803
$7'30 \cdot 10^{-2}$	0'0873	0'0851
$8'53 \cdot 10^{-2}$	0'1015	0'0976
$9'66 \cdot 10^{-2}$	0'1143	0'1086
$1'04 \cdot 10^{-1}$	0'1227	0'1211
$1'06 \cdot 10^{-1}$	0'1249	0'1230
$1'29 \cdot 10^{-1}$	0'1525	0'1462
$1'33 \cdot 10^{-1}$	0'1554	0'1485
$1'51 \cdot 10^{-1}$	0'1765	0'1651
$1'62 \cdot 10^{-1}$	0'1885	0'1740
$1'73 \cdot 10^{-1}$	0'2043	0'1862
$1'90 \cdot 10^{-1}$	0'2220	0'2161
$2'01 \cdot 10^{-1}$	0'2342	0'2250
$2'35 \cdot 10^{-1}$	0'2723	0'2505
$2'53 \cdot 10^{-1}$	0'2904	0'2606
$2'74 \cdot 10^{-1}$	0'3107	0'2936
$2'91 \cdot 10^{-1}$	0'3260	0'3009
$2'94 \cdot 10^{-1}$	0'3296	0'3032

METODO B.E.T.



METODO LOPEZ - GONZALEZ

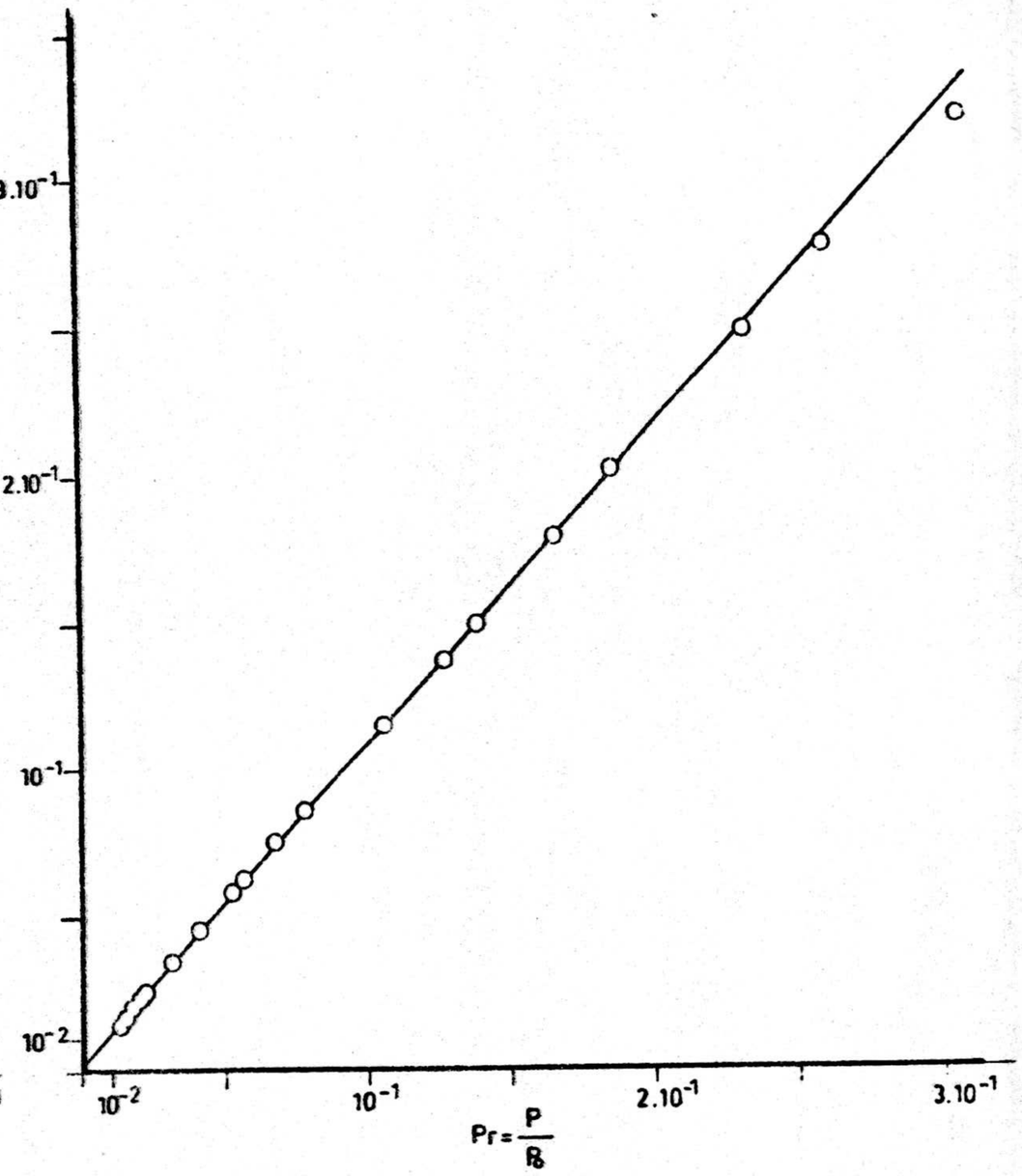
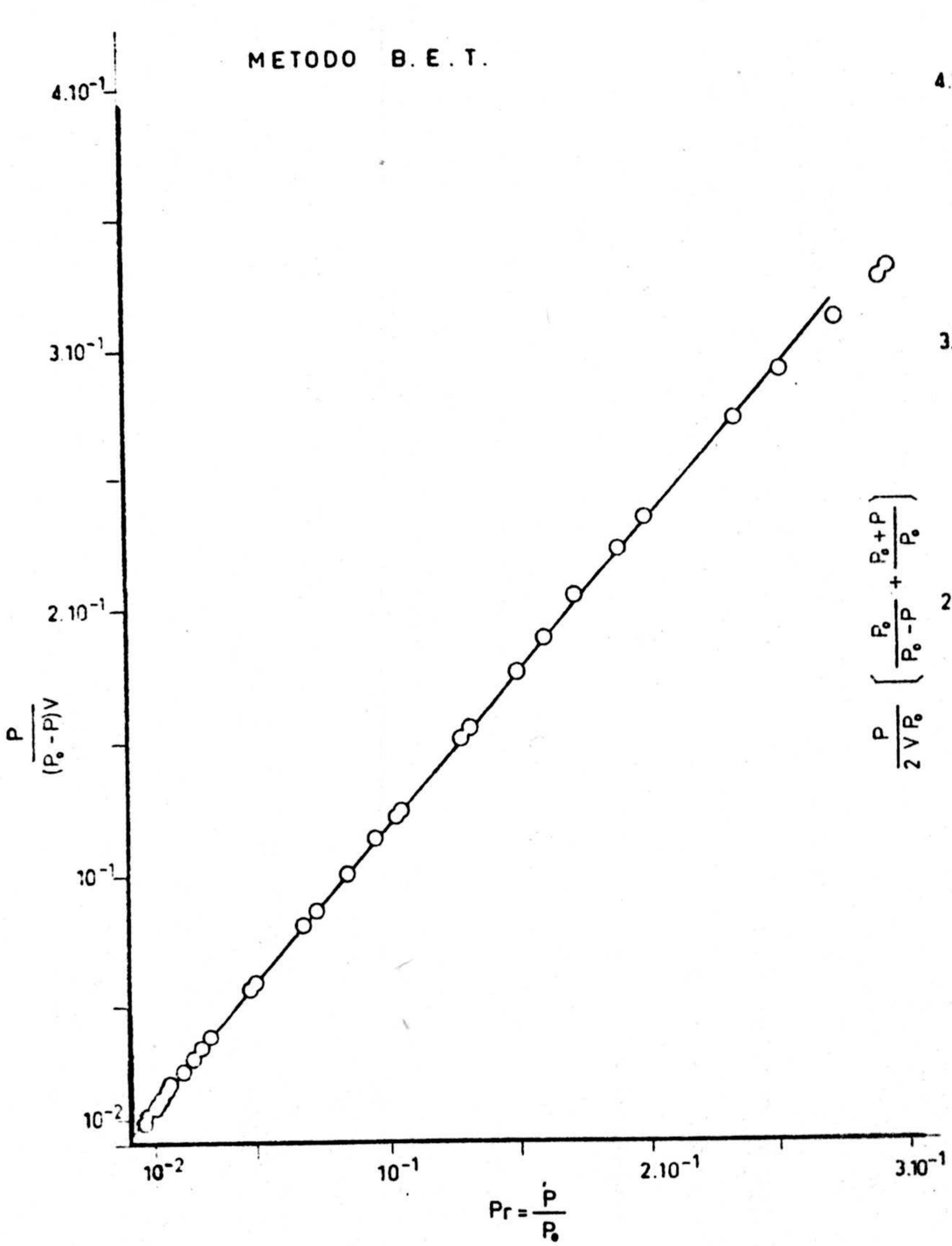


FIGURA -5.3- ISOTERMAS DE ARGON A 77°K



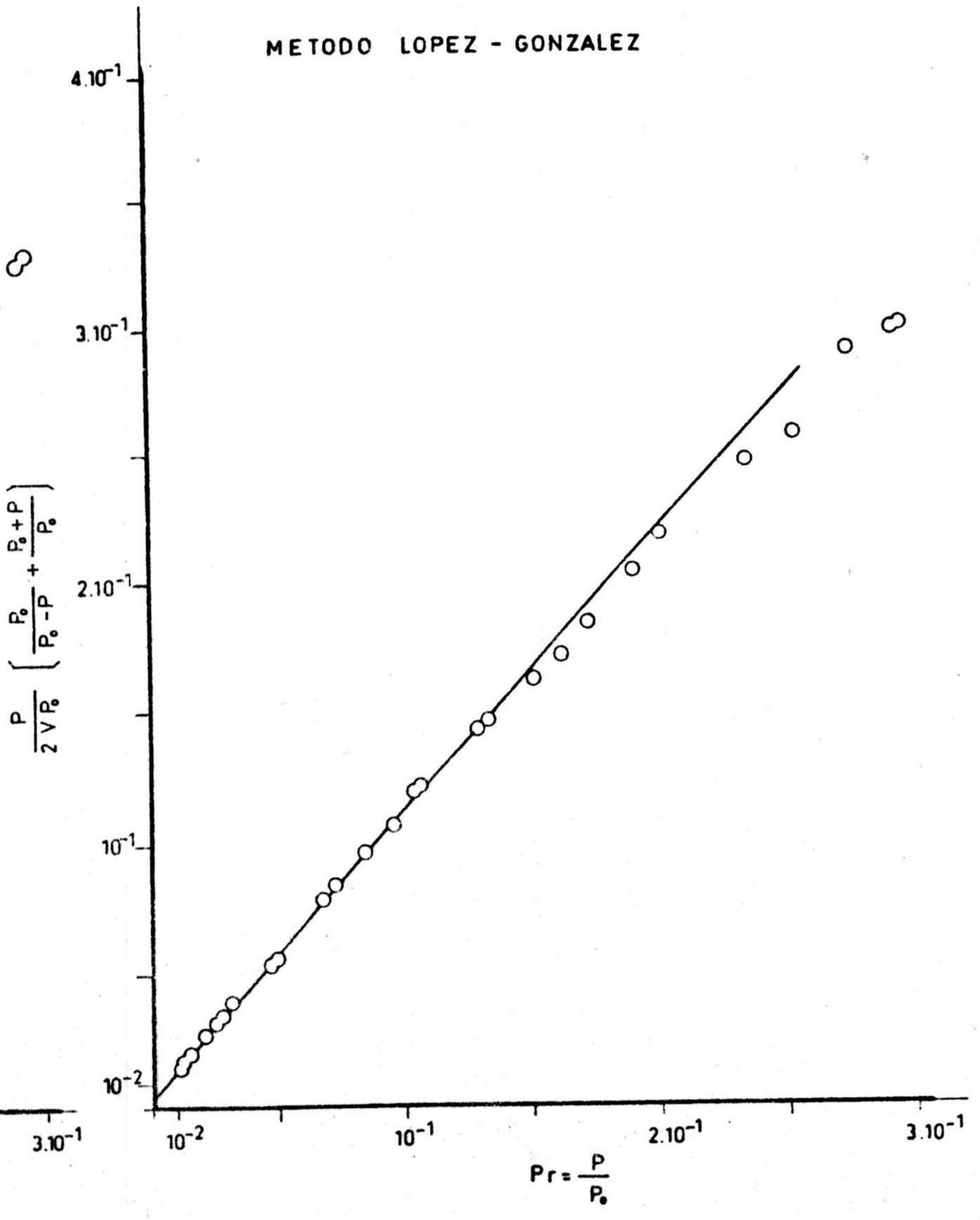


FIGURA -5.4- ISOTERMAS DE ARGON A 90°K

TABLA 5.8

VALORES DE Vm (Adsorción de argon)

Temperatura (ºK)	Vm (ml. g^{-1})	Método de determinación
77	0'91	B.E.T.
77	0'92	L-G
77	0'92	Punto "B"
90	0'87	B.E.T.
90	0'90	L-G
90	0'89	Punto "B"

Mediante los valores de Vm citados en la Tabla 5.8 y los valores de Am deducidos de la Tabla 5.1. se calcula la superficie específica del grafito, y los resultados obtenidos están contenidos en la Tabla 5.9

TABLA 5.9

SUPERFICIE ESPECIFICA DEL GRAFITO
(adsorción de argon)

Temperatura (ºK)	S. ($m^2 . g^{-1}$)	Método de determinación
77	3'37	B. E. T.
77	3'41	L-G
77	3'41	Punto "B".
90	3'36	B. E. T.
90	3'48	L-G
90	3'44	Punto "B".

5.1.2.3.- Adsorción de dióxido de carbono

En el caso de la adsorción de dióxido de - carbono a 195 ºK, se procedió al igual que en los ca— sos anteriores, aunque en este caso, dado que la iso- terma (Figura 4.13) es un caso intermedio entre los - tipos I y II de la clasificación de B. E. T., se ha utili_ zado además el método de Langmuir, en el que se re- presenta gráficamente P/V frente a P. para obtener - la inversa de Vm como pendiente de la recta.

TABLA 5. 10a

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B. E. T. y L-G

PARA EL CALCULO DE V_m

(Adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK)

P/Po	B.E.T.	L-G
	$\frac{P}{V(Po-P)}$	$\frac{P}{2\sqrt{Po}}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'57 \cdot 10^{-2}$	0'1693	0'1693
$2'35 \cdot 10^{-2}$	0'1826	0'1826
$2'50 \cdot 10^{-2}$	0'1861	0'1860
$3'46 \cdot 10^{-2}$	0'1906	0'1905
$3'72 \cdot 10^{-2}$	0'1936	0'1936
$4'36 \cdot 10^{-2}$	0'1921	0'1920
$4'98 \cdot 10^{-2}$	0'1916	0'1914
$5'36 \cdot 10^{-2}$	0'1909	0'1906
$5'45 \cdot 10^{-2}$	0'1915	0'1932
$6'85 \cdot 10^{-2}$	0'1921	0'1917
$7'86 \cdot 10^{-2}$	0'1970	0'1964
$8'86 \cdot 10^{-2}$	0'2087	0'2080
$1'00 \cdot 10^{-1}$	0'2218	0'2207
$1'34 \cdot 10^{-1}$	0'2619	0'2596
$1'52 \cdot 10^{-1}$	0'2903	0'2871
$2'05 \cdot 10^{-1}$	0'3649	0'3572
$2'33 \cdot 10^{-1}$	9'4111	0'3999
$2'68 \cdot 10^{-1}$	0'4627	0'4461
$3'05 \cdot 10^{-1}$	0'5237	0'4992

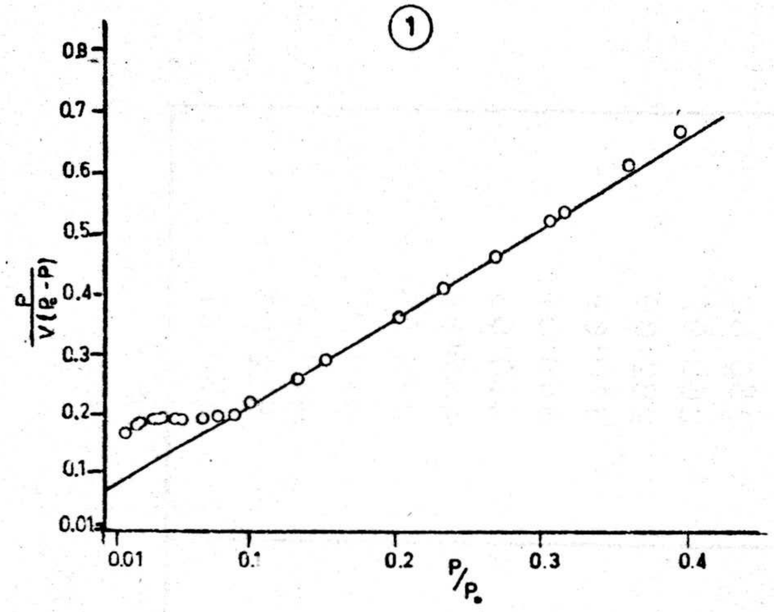
TABLA 5.10 b

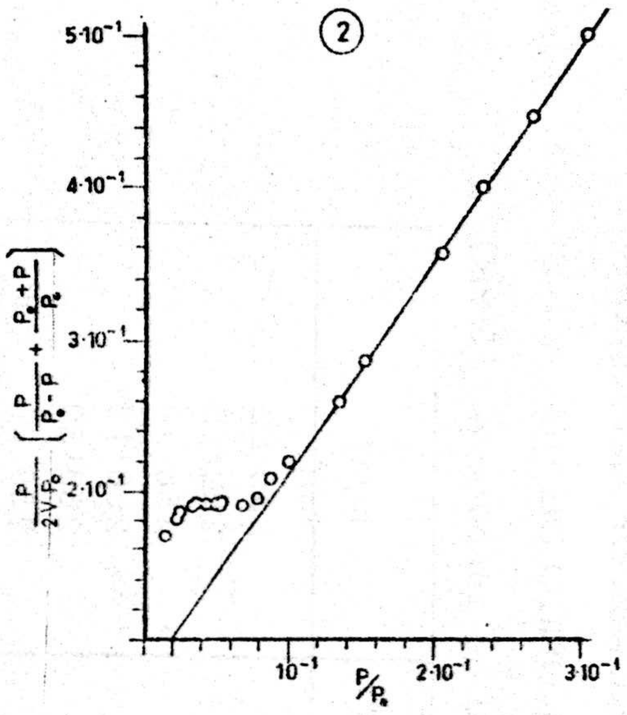
DATOS DE LA ECUACION DE LANGMUIR

PARA EL CALCULO DE Vm

(Adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK)

P. corregida (Torr)	P/V
22'29	235'62
33'23	252'12
35'42	256'48
48'96	260'15
52'72	263'60
61'73	259'80
70'53	257'40
75'85	255'39
77'09	256'03
96'90	253'09
111'22	256'60
125'26	268'97
141'89	282'09
189'43	320'69
215'45	348'01
289'97	410'03
329'89	445'56
379'51	478'58
432'16	513'97
446'38	519'95
508'80	552'05
556'70	570'27





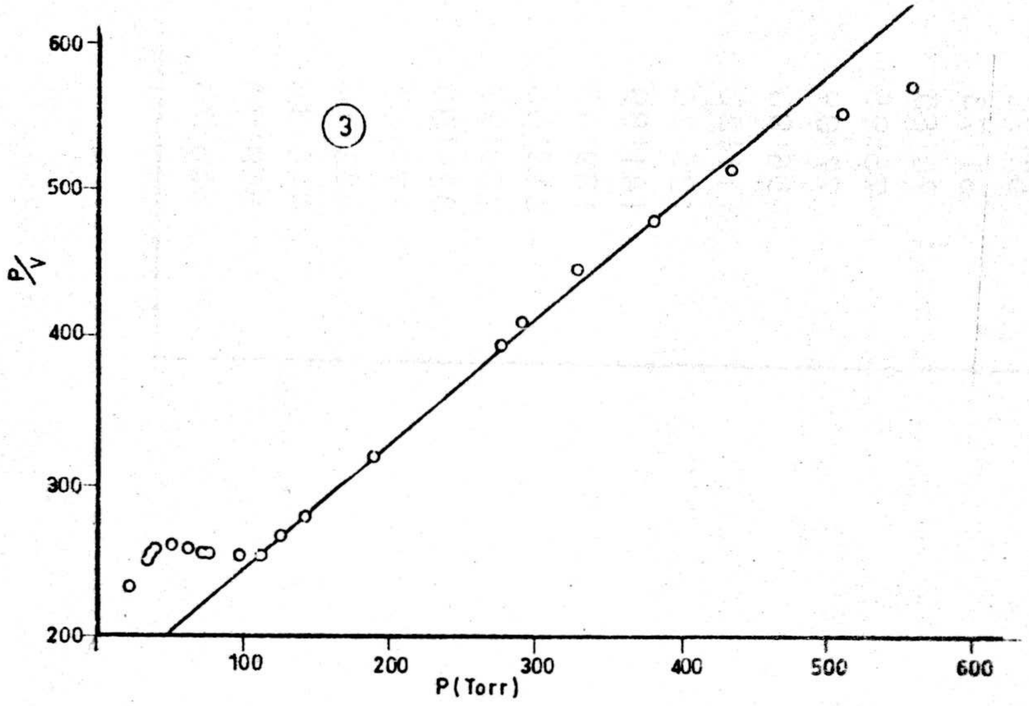


FIGURA - 5.5-

① METODO B.E.T.
ISOTERMA DE CO_2 A 195° K

② METODO LOPEZ - GONZALEZ
ISOTERMA DE CO_2 A 195° K

③ METODO DE LANGMUIR
ISOTERMA DE DIOXIDO DE CARBONO A 195° K

En la Tabla 5.10.a se expresan los datos correspondientes a las ecuaciones de B.E.T y L-G, mientras que en la 5.10.b los de Langmuir, estando todos representados gráficamente en la Figura 5.5 para calcular el valor de Vm.

Los valores de Vm obtenidos por los tres métodos utilizados en este caso están expresados en la Tabla 5.11.

TABLA 5.11

VALORES DE Vm (Adsorción de CO_2)

Temperatura (ºK)	Vm ($ml \cdot g^{-1}$)	Método de determinación
195	1'52	B.E.T.
195	1'33	L-G
195	1'21	Langmuir

Utilizando los valores de Vm y los de Am (Tabla 5.1), se puede calcular la superficie específica cuyos valores según el método seguido, vienen expresados en la Tabla 5.12.

TABLA 5.12

SUPERFICIE ESPECIFICA DEL GRAFITO

(Adsorción de CO_2)

Temperatura (ºK)	S. ($m^2 . g^{-1}$)	Método de determinación
195	5'76	B.E.T.
195	5'04	L-G
195	4'58	Langmuir

5.1.2.4.- Adsorción de nitrógeno en grafito "gasificado".

Como se hacía constar en el apartado - 3.11, era necesario estudiar la evolución de la superficie del grafito como una función del porcentaje de oxidación a que se le somete. Como consecuencia ha de calcularse la superficie específica después de cada proceso de gasificación, utilizando para ello - los datos de adsorción dados en el apartado 4.5

En las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 ºK en las tres muestras de grafito "gasi-

TABLA 5.13

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B.E.T y L-G PARA EL CALCULO DE Vm

(Adsorcion de nitrógeno a 77 ºK en grafito gasificado al 31'9%)

P/Po	B.E.T.	L-G
	$\frac{P}{V\,(Po-P)}$	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'11 \cdot 10^{-2}$	0'0163	0'0164
$1'15 \cdot 10^{-2}$	0'0167	0'0168
$1'38 \cdot 10^{-2}$	0'0201	0'0201
$1'62 \cdot 10^{-2}$	0'0236	0'0236
$2'31 \cdot 10^{-2}$	0'0333	0'0334
$2'86 \cdot 10^{-2}$	0'0411	0'0411
$3'24 \cdot 10^{-2}$	0'0465	0'0465
$3'47 \cdot 10^{-2}$	0'0497	0'0497
$4'48 \cdot 10^{-2}$	0'0639	0'0638
$6'56 \cdot 10^{-2}$	0'0931	0'0929
$9'40 \cdot 10^{-2}$	0'1341	0'1335
$1'17 \cdot 10^{-1}$	0'1660	0'1649
$1'32 \cdot 10^{-1}$	0'1875	0'1859
$1'41 \cdot 10^{-1}$	0'1999	0'1979
$1'60 \cdot 10^{-1}$	0'2254	0'2225
$1'79 \cdot 10^{-1}$	0'2521	0'2481
$1'97 \cdot 10^{-1}$	0'2745	0'2692
$2'14 \cdot 10^{-1}$	0'2965	0'2897
$2'20 \cdot 10^{-1}$	0'2988	0'2916
$2'22 \cdot 10^{-1}$	0'3068	0'2992
$2'37 \cdot 10^{-1}$	0'3259	0'3168
$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'3340	0'3238
$2'48 \cdot 10^{-1}$	0'3322	0'3219
$2'65 \cdot 10^{-1}$	0'3517	0'3394
$2'71 \cdot 10^{-1}$	0'3601	0'3468
$2'96 \cdot 10^{-1}$	0'3837	0'3670

TABLA 5.14

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B.E.T. y L-G PARA EL CALCULO DE Vm
(Adsorción de nitrógeno a 77 ºK en grafito "gasificado" al 51'3 %)

P/Po	B.E.T	L-G
	$P/(Po-P)V$	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'02 \cdot 10^{-2}$	0'0162	0'0162
$1'09 \cdot 10^{-2}$	0'0173	0'0173
$1'38 \cdot 10^{-2}$	0'0218	0'0218
$1'53 \cdot 10^{-2}$	0'0238	0'0238
$1'97 \cdot 10^{-2}$	0'0306	0'0306
$2'24 \cdot 10^{-2}$	0'0350	0'0350
$2'44 \cdot 10^{-2}$	0'0380	0'0380
$2'75 \cdot 10^{-2}$	0'0428	0'0428
$3'21 \cdot 10^{-2}$	0'0500	0'0499
$3'98 \cdot 10^{-2}$	0'0617	0'0617
$4'49 \cdot 10^{-2}$	0'0694	0'0694
$4'65 \cdot 10^{-2}$	0'0726	0'0725
$4'80 \cdot 10^{-2}$	0'0739	0'0739
$6'77 \cdot 10^{-2}$	0'1048	0'1046
$9'71 \cdot 10^{-2}$	0'1510	0'1503
$1'20 \cdot 10^{-1}$	0'1875	0'1861
$1'35 \cdot 10^{-1}$	0'2022	0'2004
$1'45 \cdot 10^{-1}$	0'2237	0'2213
$1'72 \cdot 10^{-1}$	0'2671	0'2631
$1'94 \cdot 10^{-1}$	0'2894	0'2839
$2'07 \cdot 10^{-1}$	0'3134	0'3086
$2'12 \cdot 10^{-1}$	0'3153	0'3082
$2'39 \cdot 10^{-1}$	0'3480	0'3380
$2'53 \cdot 10^{-1}$	0'3532	0'3419
$2'83 \cdot 10^{-1}$	0'3917	0'3760
$2'99 \cdot 10^{-1}$	0'4147	0'3961

TABLA 5.15

DATOS DE LAS ECUACIONES DE B.E.T. y L-G PARA EL CALCULO DE Vm
(Adsorcion de nitrógeno a 77 ºK en grafito "gasificado" al 88'2 %)

P/Po	B.E.T	L-G
	$P/(Po-P)V$	$\frac{P}{2VPo}\left[\frac{Po}{Po-P}+\frac{Po+P}{Po}\right]$
$1'35 \cdot 10^{-2}$	0'0215	0'0215
$1'52 \cdot 10^{-2}$	0'0243	0'0243
$1'79 \cdot 10^{-2}$	0'0279	0'0279
$2'13 \cdot 10^{-2}$	0'0332	0'0332
$2'35 \cdot 10^{-2}$	0'0365	0'0365
$3'22 \cdot 10^{-2}$	0'0486	0'0486
$3'66 \cdot 10^{-2}$	0'0561	0'0560
$4'87 \cdot 10^{-2}$	0'0734	0'0733
$4'98 \cdot 10^{-2}$	0'0738	0'0737
$5'81 \cdot 10^{-2}$	0'0880	0'0878
$7'73 \cdot 10^{-2}$	0'1196	0'1193
$7'75 \cdot 10^{-2}$	0'1130	0'1127
$1'04 \cdot 10^{-1}$	0'1504	0'1496
$1'23 \cdot 10^{-1}$	0'1787	0'1774
$1'36 \cdot 10^{-1}$	0'1933	0'1915
$1'39 \cdot 10^{-1}$	0'1936	0'1917
$1'87 \cdot 10^{-1}$	0'2778	0'2730
$2'47 \cdot 10^{-1}$	0'3438	0'3332
$2'94 \cdot 10^{-1}$	0'3912	0'3744

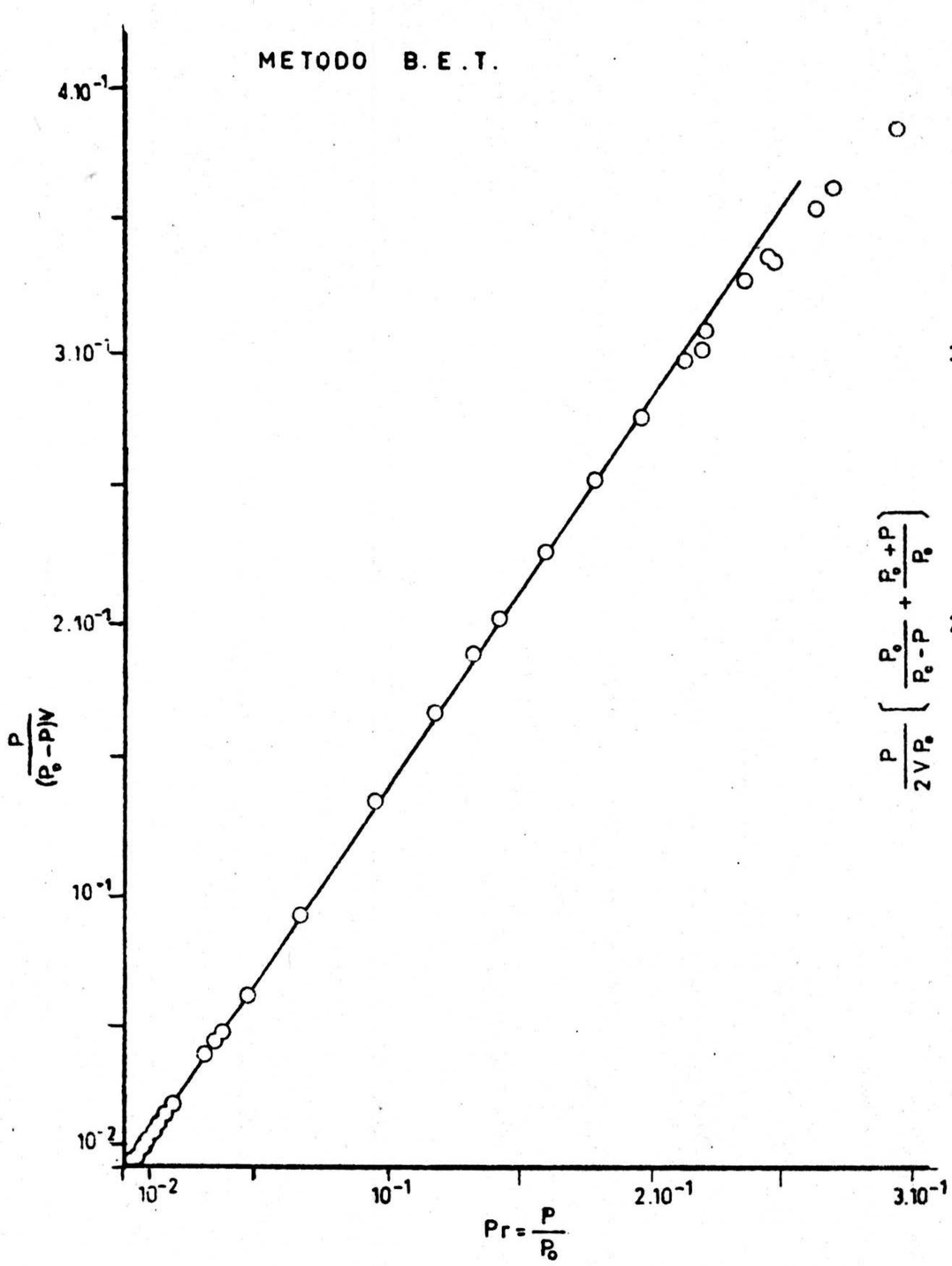
ficado" al 31'9%, 51'3% y 88'2% respectivamente, se ha seguido el mismo procedimiento descrito anteriormente. En las Tablas 5.13 a 5.15 están incluidos los datos para las ecuaciones B.E.T. y L-G, representadas en las Figuras 5.6 a 5.8, correspondiendo a - los tres porcentajes indicados anteriormente.

Los valores de Vm calculados por los - tres métodos utilizados en el presente trabajo están expresados en la Tabla 5.16.

TABLA 5.16

VALORES DE Vm (Adsorción de N_2 a 77 ºK)

Muestras	Vm ($ml.g^{-1}$)	Método de determinación
al 31'9%	0'71	B.E.T.
	0'72	L-G
	0'70	Punto"B"
al 51'3%	0'66	B.E.T.
	0'66	L-G
	0'64	Punto"B"
al 88'2%	0'69	B.E.T.
	0'69	L-G
	0'64	Punto"B"



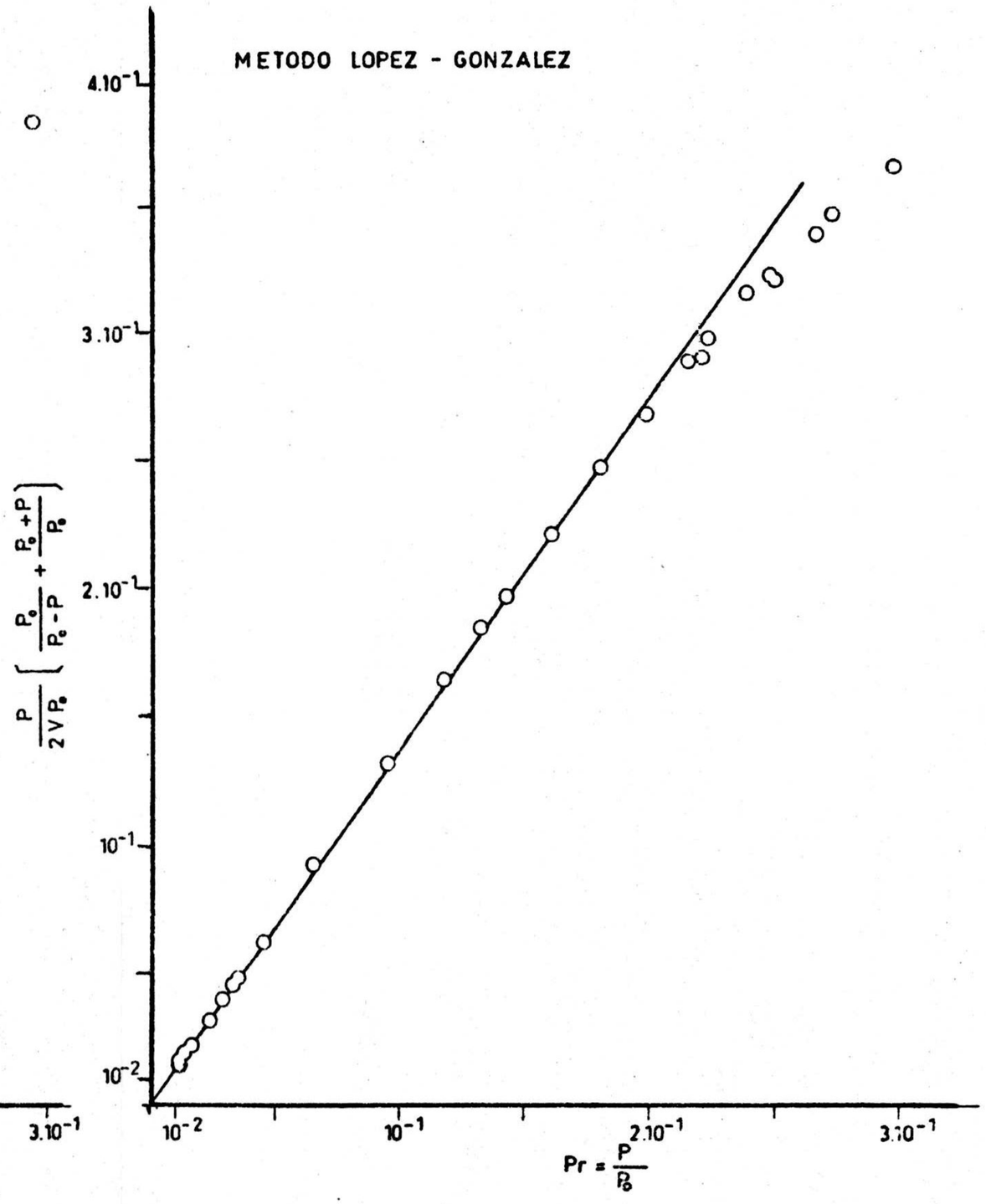
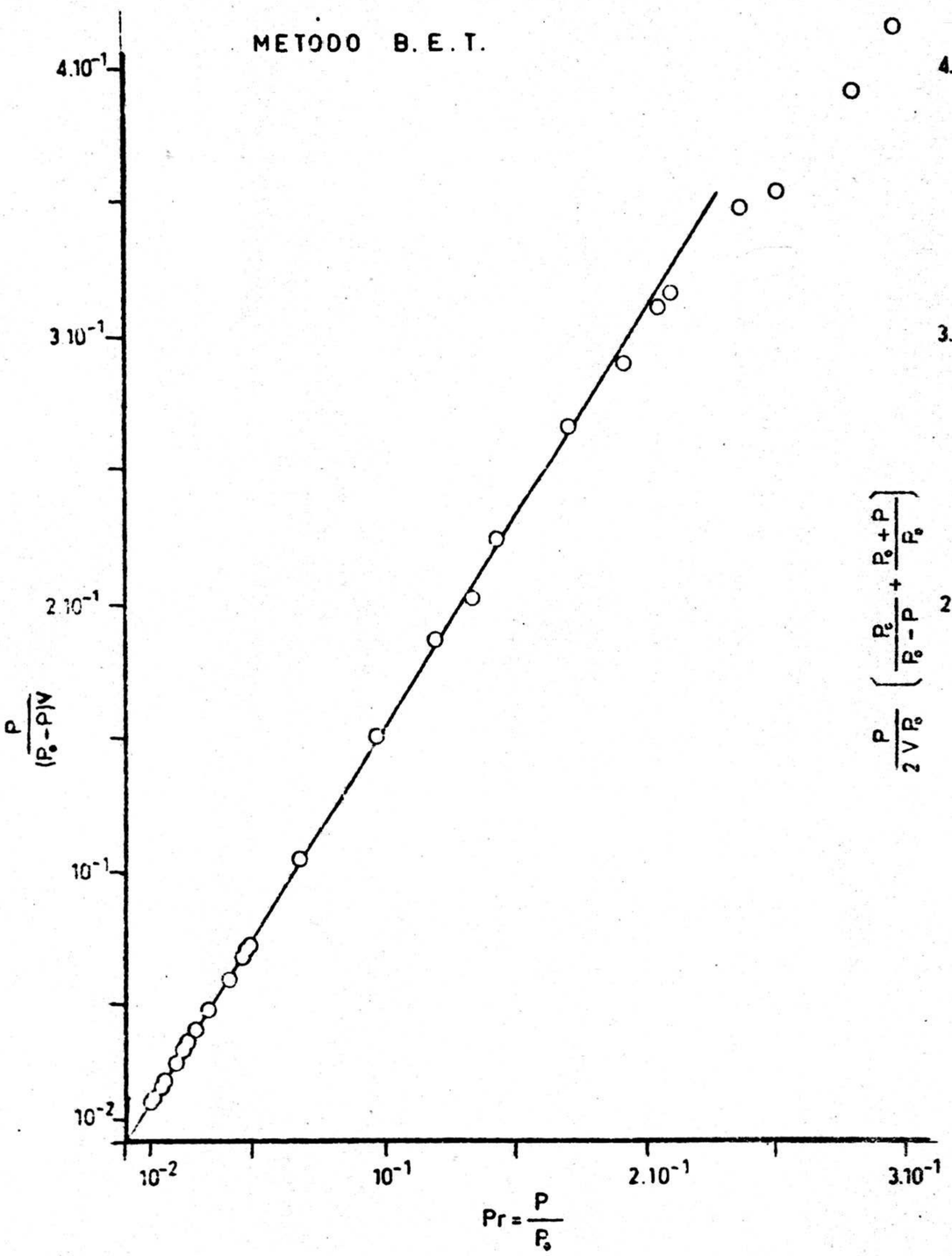


FIGURA - 5.6 - ISOTERMAS DE NITROGENO A 77° K (grafitó "gasificado" al 31'9 %)



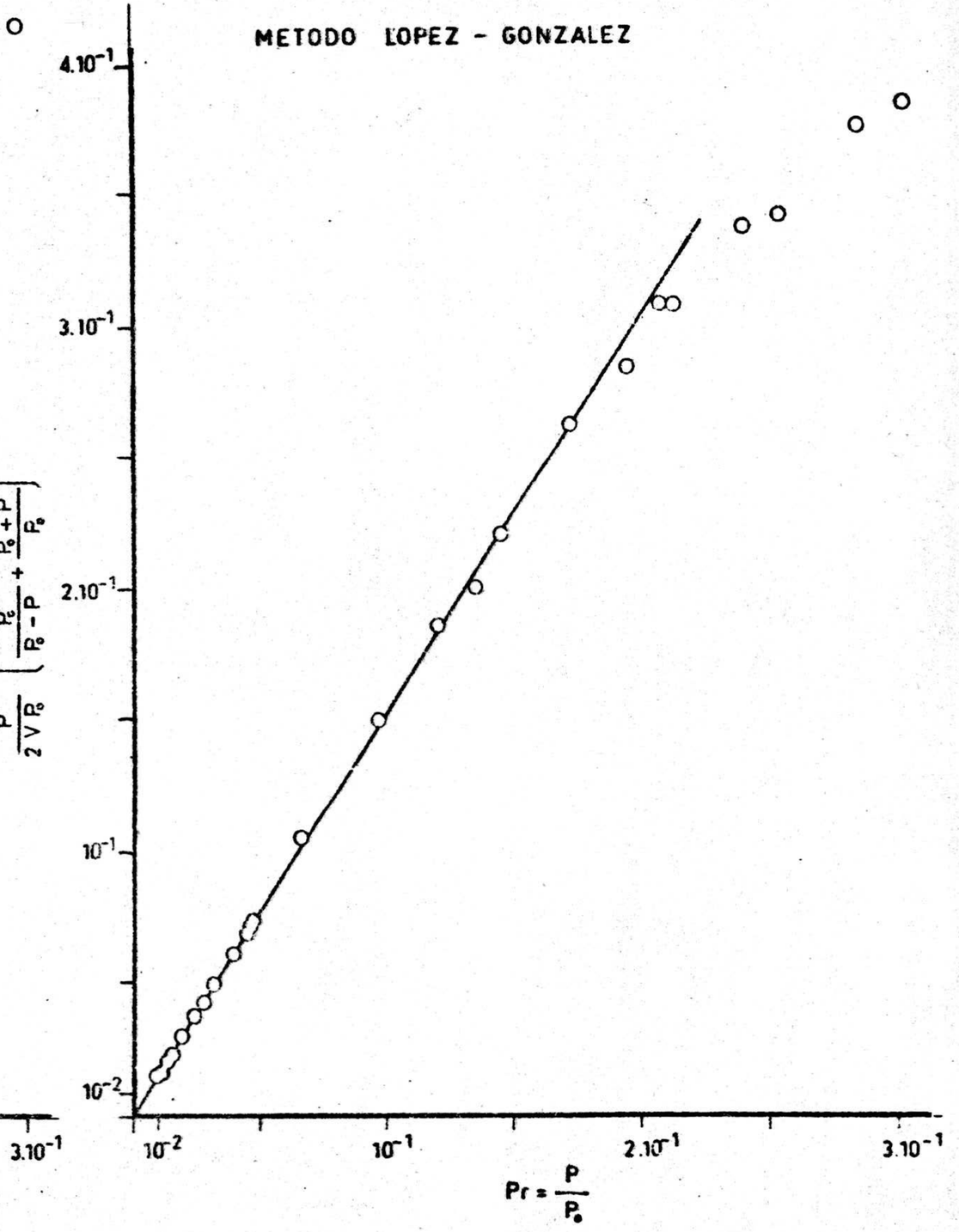
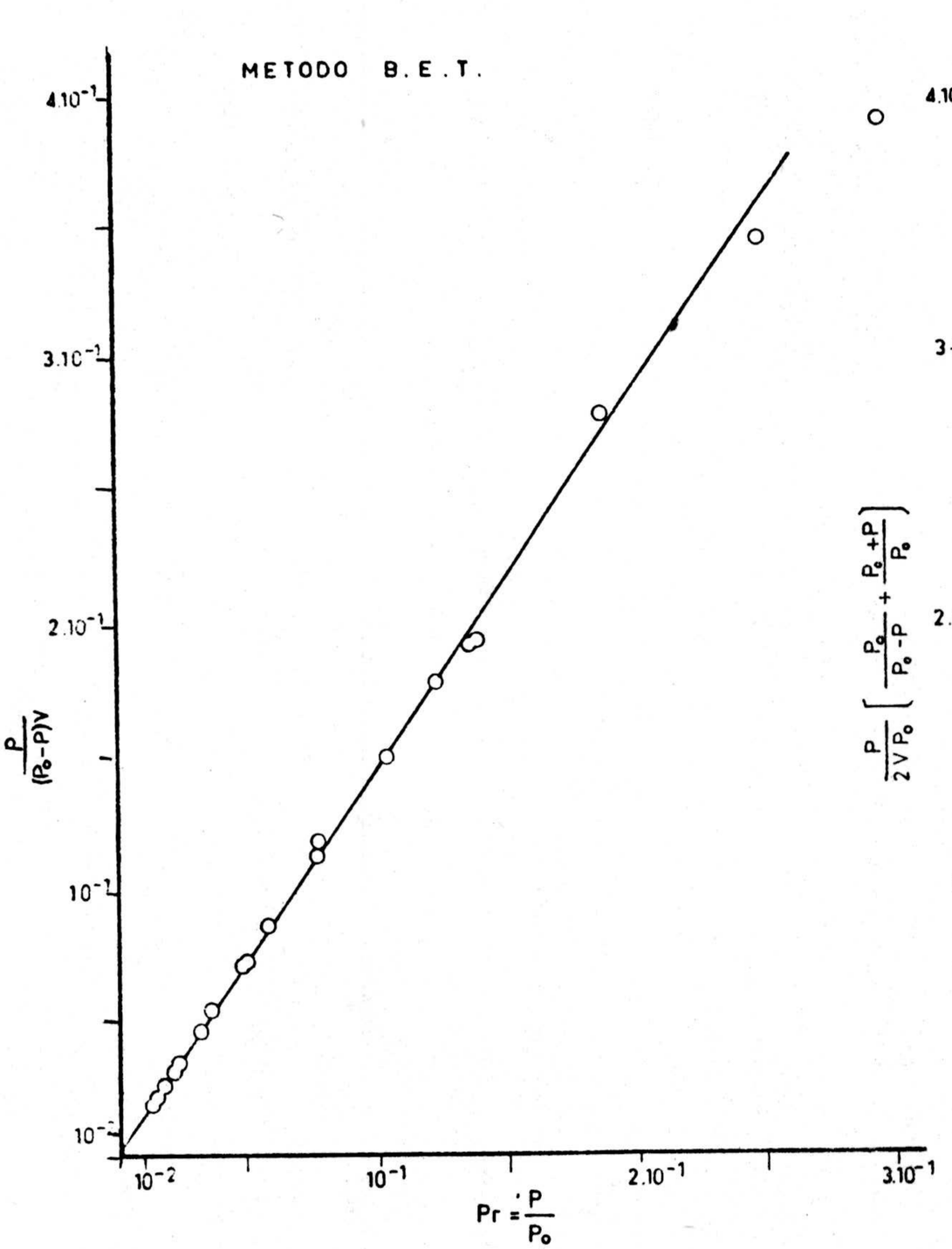


FIGURA -5.7- ISOTERMAS DE NITROGENO A 77° K (grafito "gasificado" al 51'3 %)



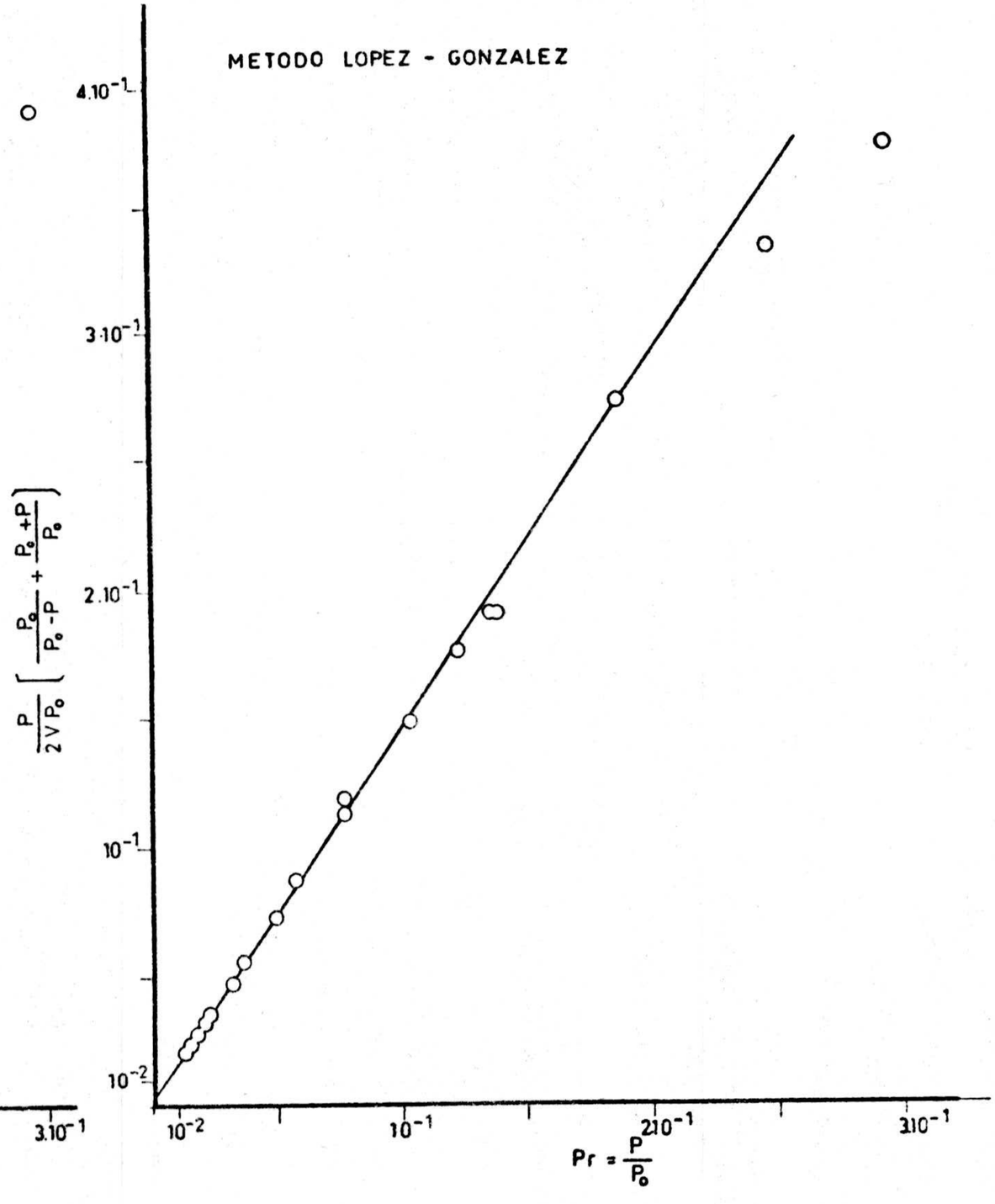


FIGURA - 5.8 - ISOTERMAS DE NITROGENO A 77° K (grafito "gasificado" al 88'2 %)

Con los valores conocidos de Vm y Am, se procede a calcular la superficie específica de cada uno de los tres grafitos gasificados, resultados que vienen expresados en la Tabla 5.17.

TABLA 5.17

SUPERFICIE ESPECIFICA DE LAS MUESTRAS DE GRAFITO "GASIFICADAS"

(Adsorción de N_2 a 77 ºK)

Muestras	S. ($m^2 . g^{-1}$)	Método de determinación
al 31'9%	3'09	B. E. T.
	3'13	L-G
	3'04	Punto "B"
al 51'3%	2'87	B. E. T.
	2'87	L-G
	2'79	Punto "B"
al 88'2%	3'00	B. E. T.
	3'00	L-G
	2'79	Punto "B"

5.2. - FUNCIONES TERMODINAMICAS

La principal contribución de las últimas - investigaciones sobre adsorción física de gases ha sido la de relacionar con alguna exactitud las funciones termodinámicas implicadas en el proceso de adsorción, con las respectivas funciones obtenidas a partir de diferentes sistemas experimentales. Por ejemplo, se ha estudiado durante muchos años la adsorción física desde el punto de vista de las presiones de equilibrio para varias cantidades de gases adsorbidos a presión - constante, pero la función termodinámica obtenida a - partir de tales isotermas de adsorción, el calor isostérico de adsorción, no podía relacionarse sin ambigüedad con los otros calores obtenidos por métodos calorimétricos. La solución de esta dificultad se debe, - por una parte, a Hill (162), Everett (163) y otros al desarrollar la termodinámica del sistema experimental de adsorción, y por otra a Morrison (164) (165) y Aston (166), al aplicar los métodos precisos de calorimetría al estudio de los procesos de adsorción.

Hill (167) y Everett (168) han presentado la termodinámica de la adsorción en la forma más útil para su aplicación a las medidas experimentales. En su tratamiento, el gas no adsorbido se considera en equilibrio con una fase condensada formada por el gas adsorbido más el adsorbente. Si el gas adsorbido más el adsorbente se trata como un sistema de dos componentes, el resultado es, una solución termodinámica que implica funciones molares parciales. Por otra parte, si se considera que el adsorbente es inerte, la combinación de adsorbato y adsorbente puede ser tratada como un sistema de un solo componente y, naturalmente, se obtienen funciones molares diferenciales. Hill (167) ha demostrado que ambas funciones termodinámicas son idénticas si un adsorbente inerte, es aquel cuyas propiedades termodinámicas no son afectadas por la presencia de moléculas adsorbidas, y cuya superficie específica es independiente de la presión y de la temperatura.

En el tratamiento seguido en el presente trabajo, el sistema experimental, que consiste en un

gas no adsorbido en equilibrio con el gas adsorbido - más el adsorbente, será tratado como un sistema de un componente que implica dos fases. Para una determinada cantidad de adsorbente, se supondrá que la superficie específica es constante, así como que las propiedades termodinámicas del adsorbente no son - afectadas por el adsorbato y que son independientes de la presión y de la temperatura. Ambas suposiciones pueden ser prácticamente válidas cuando se trata sólo de adsorción física.

5.2.1.- Calores y entropías diferenciales de adsorción.

De acuerdo con este tratamiento, el calor isostérico de adsorción vendrá dado por la ecuación de Clasius Clapeyron.

$$q_{st} = \Delta\bar{H} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\Gamma}$$

Este calor isostérico de adsorción puede ser calculado gráficamente, para cualquier valor de Γ,

al representar la isóstera de adsorción como ln p en. función de 1/T y cuya pendiente será igual a $-\Delta\bar{H}/R$. Por este método, no se necesita suponer que $\Delta\bar{H}$ no varía con T, cuando se trata de dos temperaturas - muy cercanas, pero la aplicación del método requie- re la medida de varias isotermas de adsorción a dife rentes temperaturas. En la práctica, se usa la forma integrada de dicha ecuación aplicada a dos isotermas de adsorción medidas a dos temperaturas relativamen te cercanas.

La integración de la ecuación anterior a volumen constante (Γ = constante), después de una - serie de transformaciones adecuadas (169), nos lleva a las ecuaciones que dan el calor diferencial de adsor ción $\Delta\bar{H}$, ó calor isostérico, así como la entropía - diferencial de adsorción $\Delta\bar{S}$, siempre que las tempe- raturas a las cuales se realiza la adsorción estén com prendidas entre la temperatura crítica y el punto tri- ple del gas que se adsorbe:

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

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

donde:

X_1 y X_2 son las presiones relativas (que corresponden a Pr de nuestras isotermas).

Como primera aproximación, si T_1 y T_2 - son temperaturas cercanas, los valores de $\Delta \bar{H}$ y de $\Delta \bar{S}$ pueden ser calculados por la ecuación anterior aplicada a las dos isotermas, aunque una mejor aproximación sería tomar el valor de $\Delta \bar{H}$ y de $\Delta \bar{S}$ así obtenidos, como pertenecientes a una isoterma media cuya temperatura vendría dada por

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

y cuyas presiones serían

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

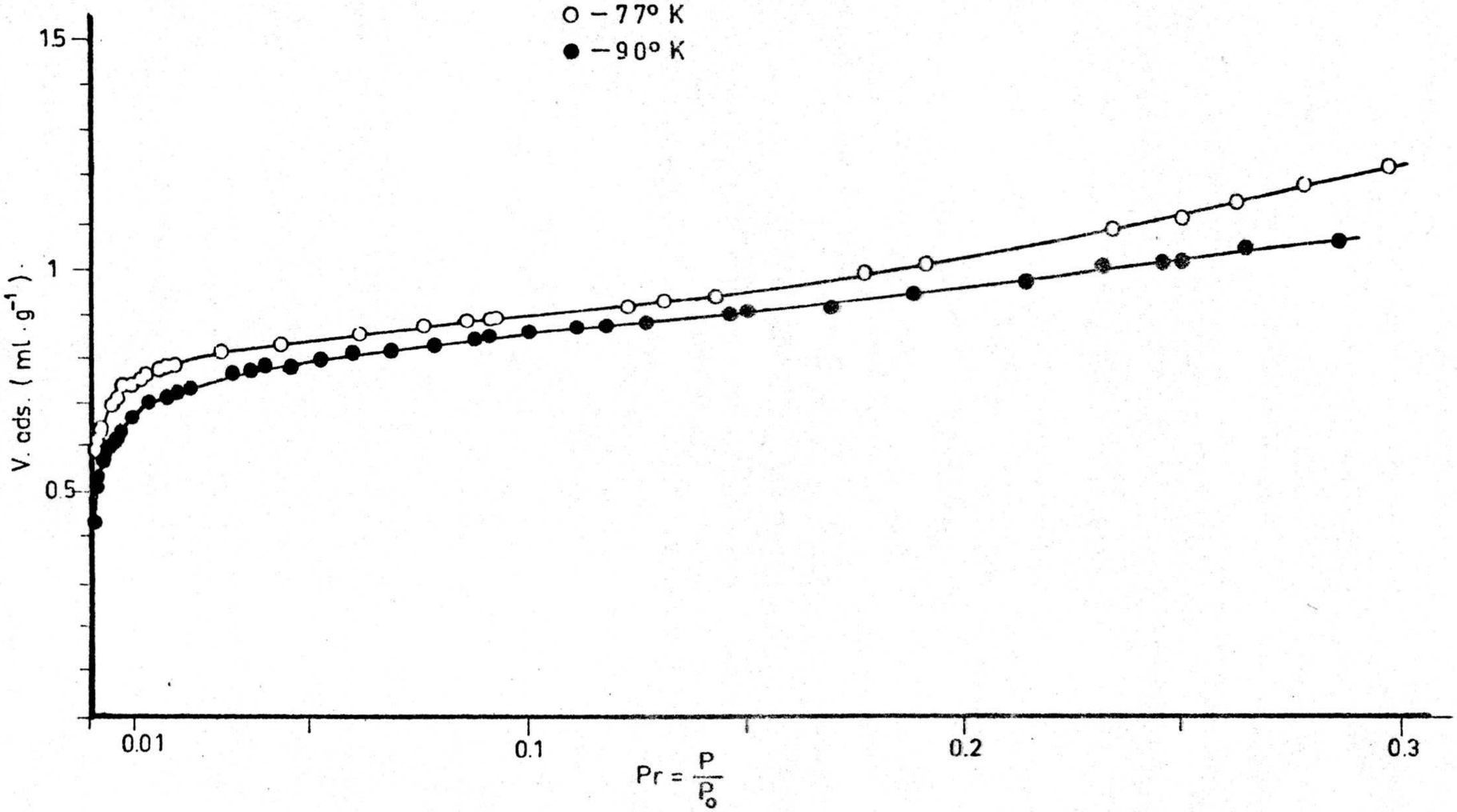


FIGURA – 5.9 – ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77°K Y 90°K

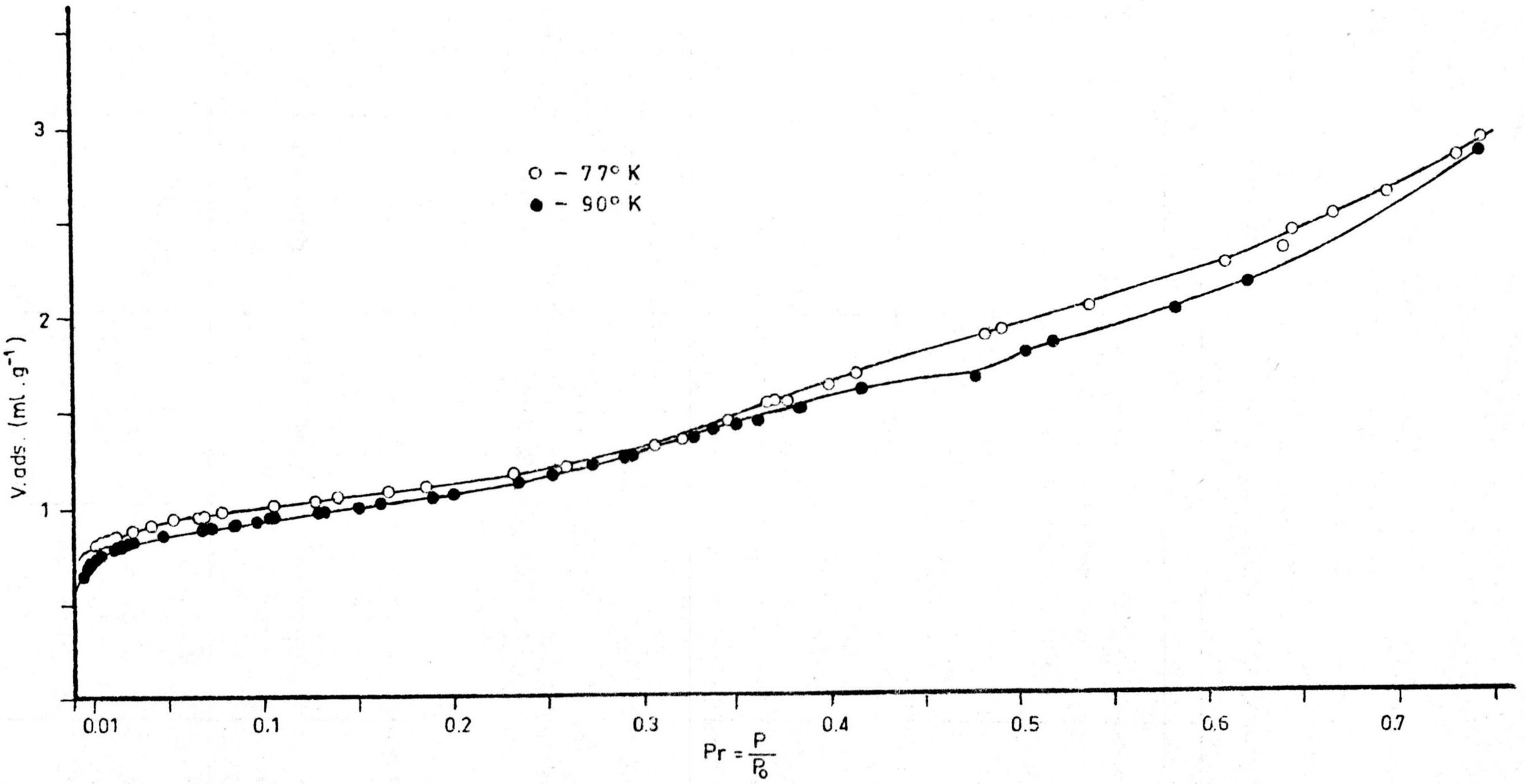


FIGURA -5.10- ISOTERMAS DE ADSORCION DE ARGON A 77° K Y 90° K

TABLA 5.18

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 y 77 ºK

V.($ml\ g^{-1}$)	$\Delta \bar{H}$ Kcal/mol	$\Delta \bar{S}$ cal/º mol	$\theta = \frac{V}{Vm}$
0'15	1325'38	2'2085	0'19
0'20	1342'99	1'2570	0'25
0'22	1335'00	0'9200	0'27
0'28	1309'54	0'7298	0'35
0'30	1325'38	0'3884	0'37
0'35	1463'16	-1'7516	0'43
0'37	1511'88	-2'5393	0'46
0'39	1500'76	-2'6356	0'48
0'40	1501'89	-2'7383	0'50
0'42	1482'91	-2'7369	0'52
0'44	1440'96	-2'4709	0'55
0'46	1401'33	-2'2747	0'57
0'48	1379'09	-2'2530	0'60
0'50	1334'71	-2'0007	0'62
0'52	1303'54	-1'9465	0'64
0'53	1300'23	-2'1061	0'66
0'54	1310'92	-2'4565	0'67
0'55	1310'79	-2'6468	0'68
0'56	1304'46	-2'7873	0'69
0'57	1291'25	-2'8378	0'71
0'59	1274'69	-3'0882	0'73
0'60	1278'89	-3'3467	0'74
0'61	1273'54	-3'5166	0'76
0'62	1268'57	-3'6894	0'77
0'63	1255'23	-3'8117	0'78
0'64	1225'23	-3'7424	0'79
0'65	1216'29	-3'9084	0'81
0'66	1185'46	-3'8220	0'82
0'67	1157'21	-3'7546	0'83
0'68	1127'81	-3'6815	0'84
0'69	1130'16	-3'9771	0'86
0'70	1111'79	-4'0104	0'87
0'71	1153'87	-4'7591	0'88

(Continuación)

V. (ml g^{-1})	$\Delta\bar{H}$ Kcal/mol	$\Delta\bar{S}$ cal/º mol	$\Theta = \frac{V}{Vm}$
0'72	1160'45	- 5'0889	0'89
0'73	1170'59	- 5'4375	0'91
0'73	1171'59	- 5'5014	0'91
0'74	1172'99	- 5'5935	0'91
0'74	1160'85	- 5'5081	0'92
0'74	1175'12	- 5'7385	0'92
0'74	1175'90	- 5'7938	0'92
0'75	1165'11	- 5'7418	0'93
0'75	1158'54	- 5'7200	0'93
0'75	1141'97	- 5'6072	0'93
0'76	1134'27	- 5'3229	0'94
0'77	1046'52	- 5'0662	0'96
0'78	974'18	- 4'5340	0'97
0'79	928'23	- 4'3033	0'98
0'80	871'07	- 3'9669	0'99
0'81	822'18	- 3'6957	1'01
0'82	743'84	- 3'0811	1'02
0'83	667'03	- 2'4157	1'03
0'84	596'05	- 1'7718	1'04
0'85	486'39	- 0'7843	1'05
0'86	446'35	- 0'4770	1'07
0'87	408'06	- 0'1978	1'08
0'88	384'93	- 0'0934	1'09
0'89	368'71	- 0'0395	1'10
0'90	337'86	0'1556	1'12
0'91	319'19	0'2660	1'13
0'92	300'24	0'3710	1'14
0'93	282'20	0'3603	1'15
0'94	253'77	0'7033	1'17
0'95	253'32	0'5948	1'18
0'96	241'26	0'6422	1'19
0'97	231'62	0'6766	1'20
0'98	220'31	0'7125	1'22
0'99	203'81	0'8098	1'23
1'00	221'44	0'5052	1'24
1'05	150'34	1'0280	1'30

Se determinan gráficamente los valores de X_1 y X_2 (presiones relativas de equilibrio correspondientes al mismo valor del volumen adsorbido en las dos isotermas a distintas temperaturas) utilizando para ello una representación de los valores del volumen adsorbido (CNPT) en función de X realizada a gran escala, para así conseguir mayor precisión en las lecturas.

Estas representaciones, tanto para la adsorción de nitrógeno como para la de argon, se muestran, a escala reducida, en las Figuras 5.9 y 5.10.

Para un determinado valor del volumen adsorbido, corresponden dos presiones relativas, X_1 para la isoterma a 77 ºK y X_2 para la de 90 ºK.

Con estos datos y aplicando las ecuaciones anteriores, se obtienen los correspondientes valores del calor y entropías diferenciales de adsorción En la Tabla 5.18, quedan expuestos los valores obte-

nidos, tanto de $\Delta \overline{S}$ como de $\Delta \overline{H}$, para la adsorción - de nitrógeno, mientras que en la Tabla 5.19, figuran_ los correspondientes a la adsorción de argon.

Tanto los calores isostéricos de adsorción, como las entropías diferenciales de adsorción del nitró_ geno y argon, se representan en función de la fracción de cubrimiento ($\Theta = V/Vm$), que se obtiene dividiendo, en cada caso, el volumen $\underline{V}$ adsorbido (CNPT) al cual - se determinan los calores y entropías diferenciales de_ adsorción, por el valor constante de $\underline{Vm}$.

Así, para la adsorción de nitrógeno, el valor de $\underline{Vm}$ empleado es 0'805 ml. g^{-1}, mientras que, para el argon, $\underline{Vm}$ vale 0'890 ml. g^{-1}; estos valores de $\underline{Vm}$, se han tomado como valor medio de los obtenidos por el método B.E.T. a las temperaturas de 77 ºK y 90 ºK.

En las Figuras 5.11 y 5.12 se pueden apre_ ciar las representaciones correspondientes a los calores y entropías diferenciales de adsorción de nitrógeno, mientras que los correspondientes a la adsorción de ar_

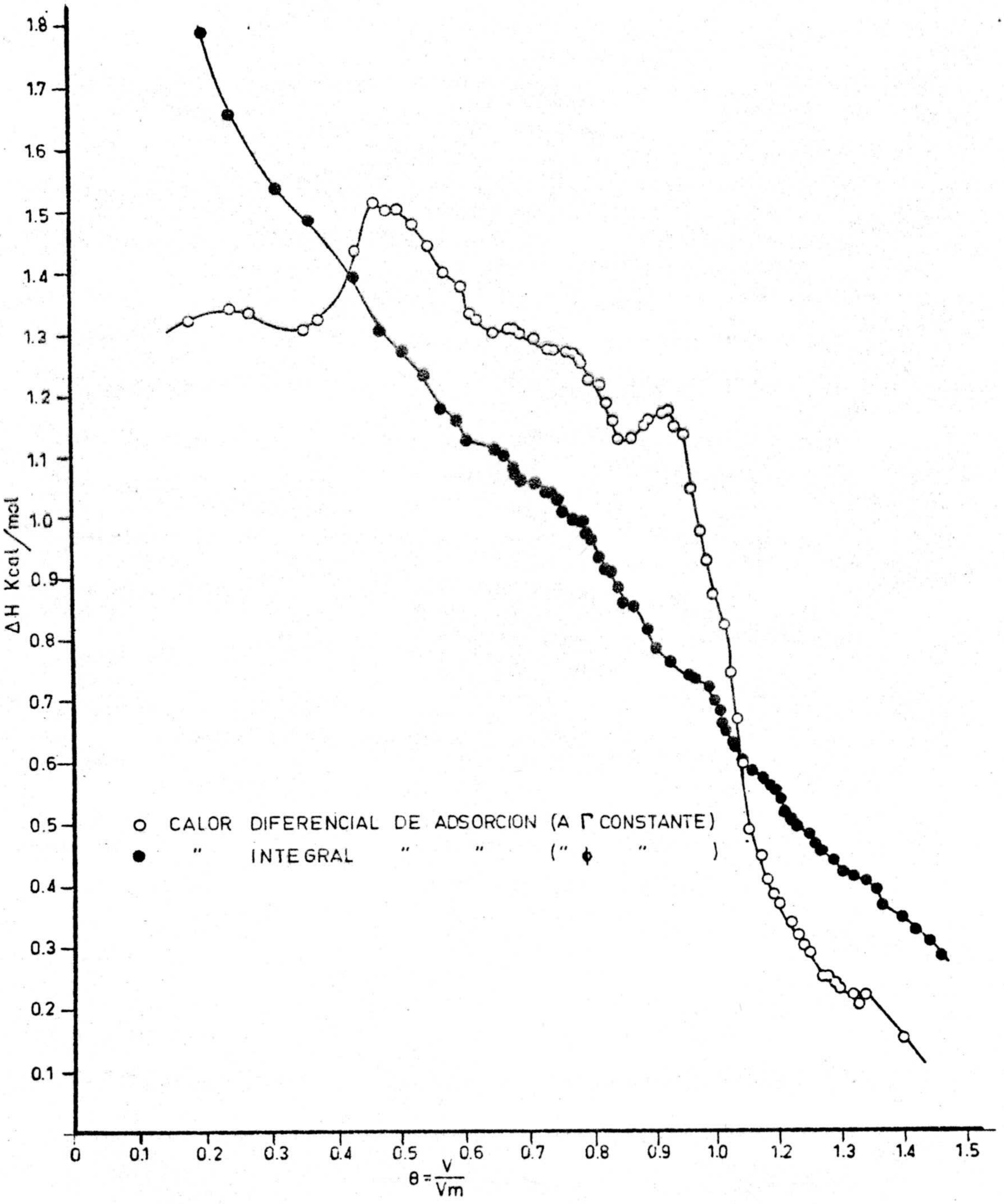


FIGURA -5.11- CALORES DE ADSORCION DE NITROGENO

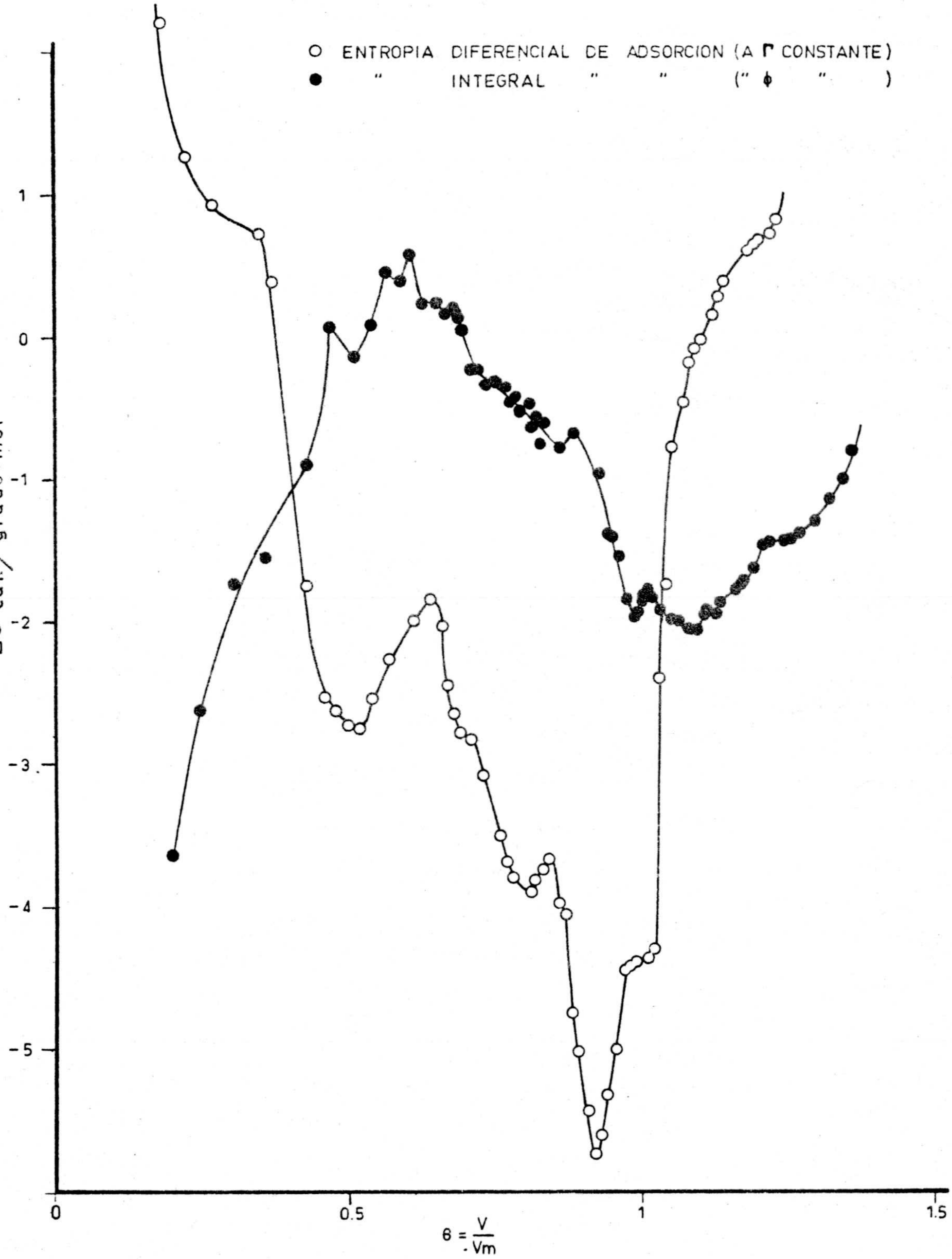


FIGURA -5.12- ENTROPIAS DE ADSORCION DE NITROGENO

gon, están representadas en las Figuras 5.13 y 5.14.

La precisión de estas determinaciones gráficas, depende enteramente del factor $T_1 . T_2/(T_2-T_1)$, ya que el error en el proceso de representación, lectura, etc., puede ser menor de $\pm$ 1% en las determinaciones de X_1 y X_2 (115).

Este error puede ser considerable ($\pm$250 cal/mol), para isotermas en un intervalo de 10º de temperatura cercanos a la temperatura ambiente.

El error, sin embargo, es considerablemente menor ($\pm$ 15 cal/mol) para los calores isostéricos de adsorción, obtenidos a las temperaturas de ebullición del nitrógeno y del oxígeno líquido, que son las temperaturas usadas en este trabajo para la adsorción de nitrógeno y argon.

Varios son los calores de adsorción, ademas del valor isósterico de adsorción, que se pueden -

TABLA 5.19

CALORES Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION DE ARGON A 90 y 77 ºK

V. (ml g^{-1})	$\Delta\bar{H}$ Kcal/mol	$\Delta\bar{S}$ cal/mol	$\theta = V/Vm$
0'80	835'25	- 1'9585	0'899
0'81	849'18	- 2'3153	0'910
0'82	865'86	- 2'7352	0'921
0'83	861'10	- 2'9093	0'933
0'84	844'19	- 2'9455	0'944
0'85	827'59	- 2'9760	0'955
0'86	814'04	- 3'0277	0'966
0'87	800'93	- 3'0619	0'978
0'88	793'41	- 3'1772	0'989
0'89	786'86	- 3'3158	1'000
0'90	769'17	- 3'3105	1'011
0'91	749'12	- 3'2622	1'022
0'92	731'60	- 3'2534	1'034
0'93	698'54	- 3'0306	1'045
0'94	678'64	- 2'9662	1'056
0'95	659'02	- 2'9478	1'067
0'98	565'02	- 2'3225	1'101
0'99	509'73	- 1'7940	1'112
1'00	464'73	- 1'4027	1'123
1'02	411'30	- 1'0451	1'146
1'04	328'85	- 0'2656	1'168
1'05	336'18	- 0'4226	1'179
1'07	255'18	0'3353	1'202
1'09	207'90	0'7459	1'224
1'10	183'90	0'9576	1'235
1'12	163'39	1'0888	1'258
1'14	130'29	1'3730	1'280
1'15	127'43	1'3633	1'292
1'17	89'18	1'7090	1'314
1'19	63'65	1'9166	1'337
1'20	58'17	1'9406	1'348

(continuación)

V. (ml g^{-1})	$\Delta\bar{H}$ Kcal/mol	$\Delta\bar{S}$ cal/º mol	$\theta = V/Vm$
1'21	53'11	1'9677	1'360
1'22	44'12	2'0389	1'370
1'23	39'46	2'0625	1'382
1'24	42'72	1'9917	1'393
1'25	34'46	2'0628	1'405
1'26	22'70	2'1798	1'415
1'30	7'15	2'2350	1'460
1'32	10'37	2'1483	1'483
1'35	10'15	2'1078	1'516
1'40	19'43	1'9099	1'573
1'45	46'46	1'4973	1'629
1'50	70'86	1'1096	1'685
1'55	79'27	0'9255	1'741
1'60	84'20	0'7840	1'797
1'65	101'21	0'4895	1'853
1'70	123'54	0'1244	1'910
1'72	128'80	0'0284	1'932
1'75	127'43	- 0'0135	1'966
1'77	127'20	- 0'0508	1'988
1'78	126'94	- 0'0518	2'000
1'79	125'62	- 0'0567	2'010
1'80	124'84	- 0'0597	2'022
1'81	121'69	- 0'0363	2'030
1'82	120'94	0'0395	2'040
1'83	119'97	-0'0440	2'060
1'85	118'30	- 0'0518	2'078
1'87	118'95	- 0'0851	2'101
1'90	116'88	- 0'0952	2'134
1'92	115'32	- 0'1032	2'157
1'95	115'12	- 0'1401	2'191
1'97	113'63	- 0'1481	2'213
2'00	107'39	- 0'1132	2'247

(Continuación)

V. $(ml\ g^{-1})$	$\Delta\bar{H}$ Kcal/mol	$\Delta\bar{S}$ cal/º mol	$\theta = V/Vm$
2'02	103'98	-0'0993	2'269
2'05	96'46	-0'0426	2'303
2'07	93'46	-0'0292	2'325
2'10	88'26	-0'0022	2'359
1'12	87'37	-0'0073	2'382
2'15	80'63	0'0451	2'415
2'17	76'20	0'0784	2'438
2'20	73'35	0'0848	2'471
2'22	67'38	0'1386	2'494
2'25	63'02	0'1654	2'528
2'27	59'05	0'1973	2'550
2'30	54'97	0'2244	2'584
2'32	56'29	0'1946	2'606
2'35	52'39	0'2230	2'640
2'37	50'35	0'2337	2'662
2'40	51'59	0'2022	2'696
2'42	49'60	0'2127	2'719
2'45	47'48	0'2188	2'752
2'47	47'20	0'2104	2'775
2'50	45'20	0'2182	2'808
2'52	40'09	0'2664	2'831
2'55	38'13	0'2712	2'865
2'57	34'75	0'3002	2'887
2'60	29'73	0'3419	2'921
2'62	28'03	0'3203	2'943
2'65	26'27	0'3583	2'977
2'67	23'05	0'3857	3'000
2'70	21'35	0'3909	3'033
2'72	19'73	0'4007	3'060
2'75	18'07	0'4056	3'089
2'80	16'38	0'4030	3'146

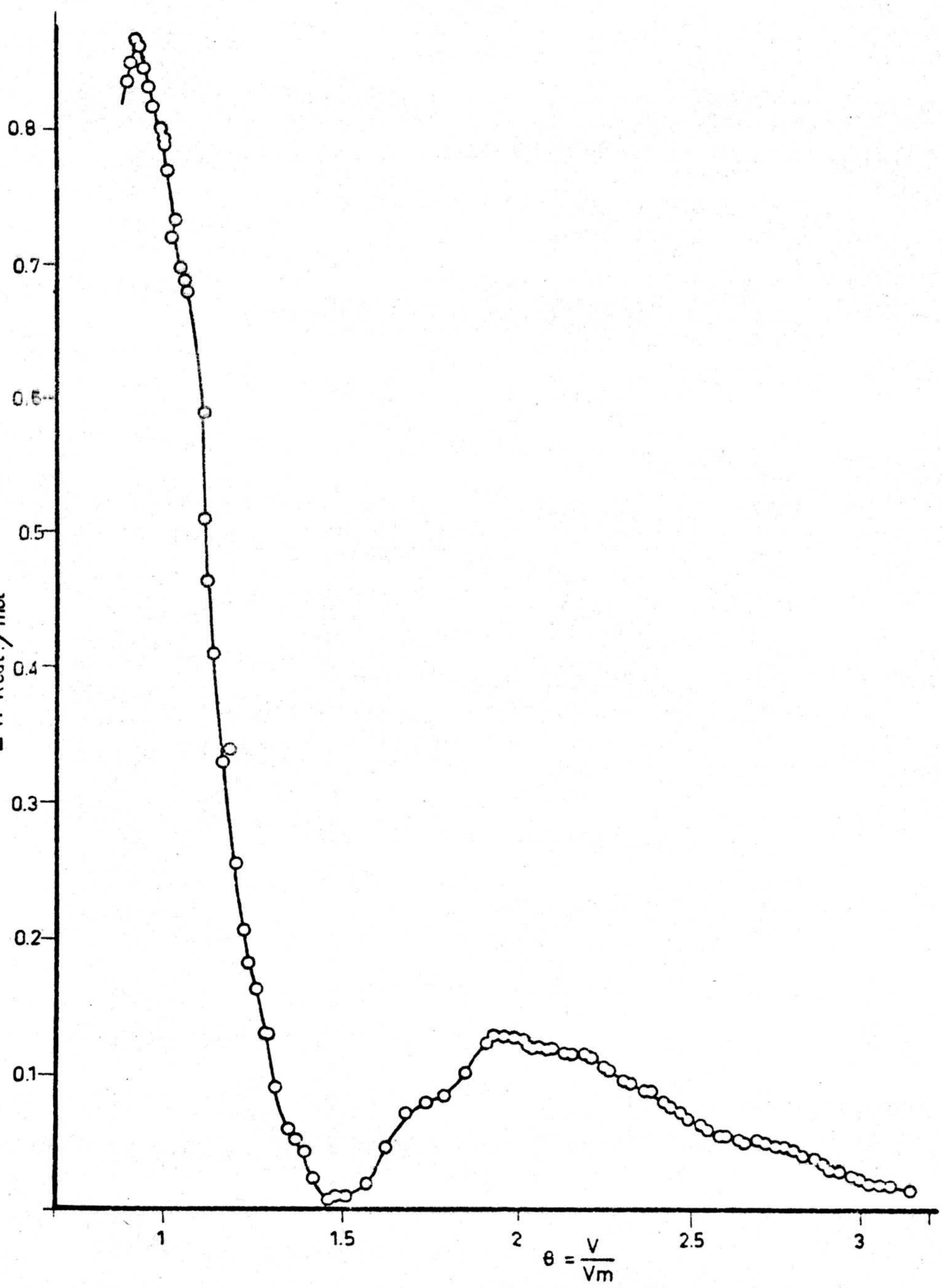


FIGURA -5.13- CALOR DIFERENCIAL DE ADSORCION DE ARGON

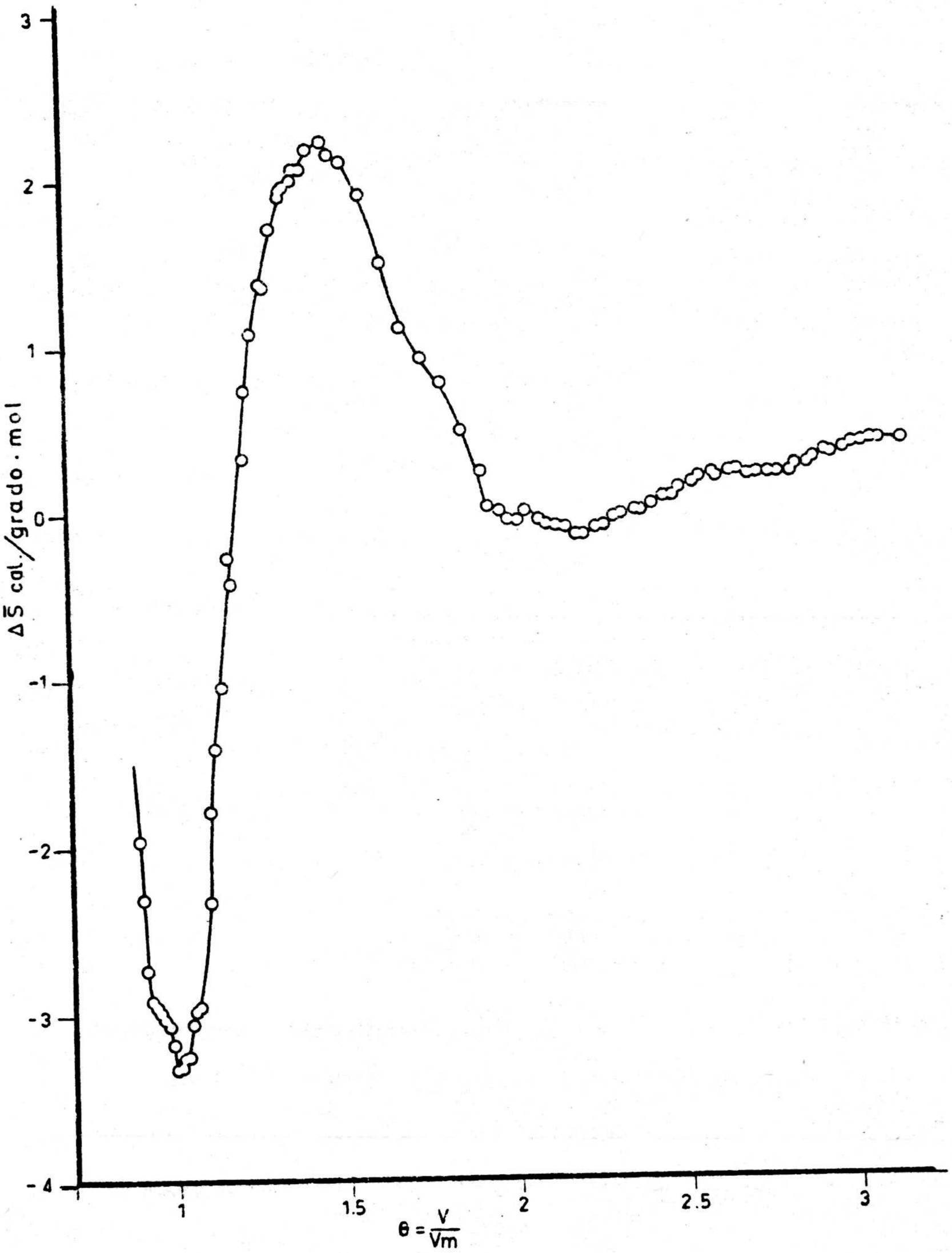


FIGURA -5.14- ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE ARGON

encontrar en la adsorción física de gases. Los términos diferencial, integral, adiabático e isotérmico que son generálmente empleados en su descripción pueden ser relacionados con el proceso experimental usado - para obtener la cantidad térmica a partir de la cual - se deriva el calor de adsorción en particular.

En la terminología actual (170) (171), se pueden encontrar tres tipos de calores diferenciales: (1) el calor diferencial de adsorción; (2) el calor isotérmico diferencial de adsorción; y (3) el calor adiabático diferencial de adsorción. Estos dos últimos - dependen del sistema calorimétrico usado.

La confusión a veces existente entre los calores de adsorción definidos termodinámicamente a partir de los datos de adsorción, y las funciones - térmicas obtenidas experimentalmente por calorímetros adiabáticos e isotérmicos, ha sido ampliamente resuelta. Y así, la relación existente es que, mientras que el calor isostérico y el diferencial obteni-

dos a partir de los datos de adsorción son termodinámicamente idénticos y ambos están relacionados con el calor diferencial calorimétrico (q_d) por:

$$q_{st} = \Delta H = q_d \mp RT$$

5.2.2.- Calores y entropías integrales de adsorción

Hill (162), ha deducido la ecuación:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{\phi} = \frac{S_g - S_s}{RT}$$

en la que:

P = presión de equilibrio.

T = temperatura absoluta.

Sg = entropía del gas.

ϕ = presión superficial.

S_s = entropía integral del adsorbato.

Hill, ha demostrado, igualmente, que es el concepto de entropía integral S_s y no el diferencial $\bar{S}_s$, el que corresponde con el concepto de entropía que se discute en mecánica estadística en los términos de orden-desor

den. Tanto es así, que cuando se quieren confrontar las pérdidas de entropía medidas experimentálmente con los valores deducidos de la mecánica estadística, son precisamente los valores integrales de adsorción los utilizados, ya que son directamente comparables con los resultados teóricos. Por ello, resultan muy interesantes los cálculos de los calores y entropías integrales a partir de la ecuación de Hill.

Para poder aplicar esta ecuación, se necesita conocer el valor de la presión superficial ϕ, a dos diferentes temperaturas, en función de la presión de equilibrio.

5.2.2.1.- Calculo de la presión superficial.

ϕ, es una función integral y puede ser calculada a partir de la conocida ecuación de Gibbs

$$\phi = RT \int_0^P \Gamma \; d \ln p$$

en la que:

Γ (concentración superficial) = $\frac{N_s}{A}$, donde A es la superficie específica del sólido, expresada en $cm^2 . g^{-1}$, y Ns es el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente.

Suponiendo que la superficie específica es independiente de la presión y temperatura, la ecuación anterior puede ser escrita de la siguiente forma.

$$\phi = \frac{RT}{A} \int_0^P Ns \; d \ln P$$

ó bien:

$$\phi = 3'71 \cdot 10^3 \frac{T}{A} \int_0^P \frac{V}{P} dP$$

donde V, es el volumen de gas adsorbido (CNPT) por gramo de adsorbente. En estas condiciones, ϕ viene expresado en ergios . cm^{-2}.

Esta ecuación puede expresarse en función de presiones relativas, si la temperatura a la que se - realiza la experiencia está comprendida entre el punto triple y la temperatura crítica del gas.

$$\phi = 3'71 \cdot 10^{3} \frac{T}{A} \int_{0}^{X} \frac{V}{X} dX$$

Para poder calcular la presión superficial en función de X, es preciso integrar esta ecuación desde X = O - hasta el útimo valor experimental de X. Para ello, se integra primero desde cero al primer valor experimental y luego desde este primer valor experimental hasta el último.

5.2.2.2.- Integración desde X = O, hasta el primer valor experimental.

Aunque Hill (38) propone una extrapolación lineal para toda clase de sólidos, la adsorción de nitrógeno a las temperaturas de 77 y 90 ºK, a presiones relativas del orden de 10^{-6}, corresponde con suficiente - exactitud, en la zona de bajas presiones, a una ecuación del tipo Freundlich, como se ha demostrado en un trabajo de López-González (169). Si se sustituye en --

la ecuación anterior el valor de $\underline{V}$, por el dado por la - ecuación de Freundlich.

$$V = K \cdot X^{1/n}$$

se obtiene

$$\phi = 3'71 \cdot 10^3 \frac{T}{A} \int_0^X K \frac{X^{1/n}}{X} dX$$

que, por integración conduce finalmente a

$$\phi = 3'71 \cdot 10^3 \cdot \frac{T}{A} \cdot n \cdot v$$

es decir, $\phi = K.n.V$

donde:

ϕ = presión superficial

$$K = 3'71 \cdot 10^3 \frac{T}{A}$$

V = volumen de gas adsorbido, expresado en ml. g^{-1} (CNPT).

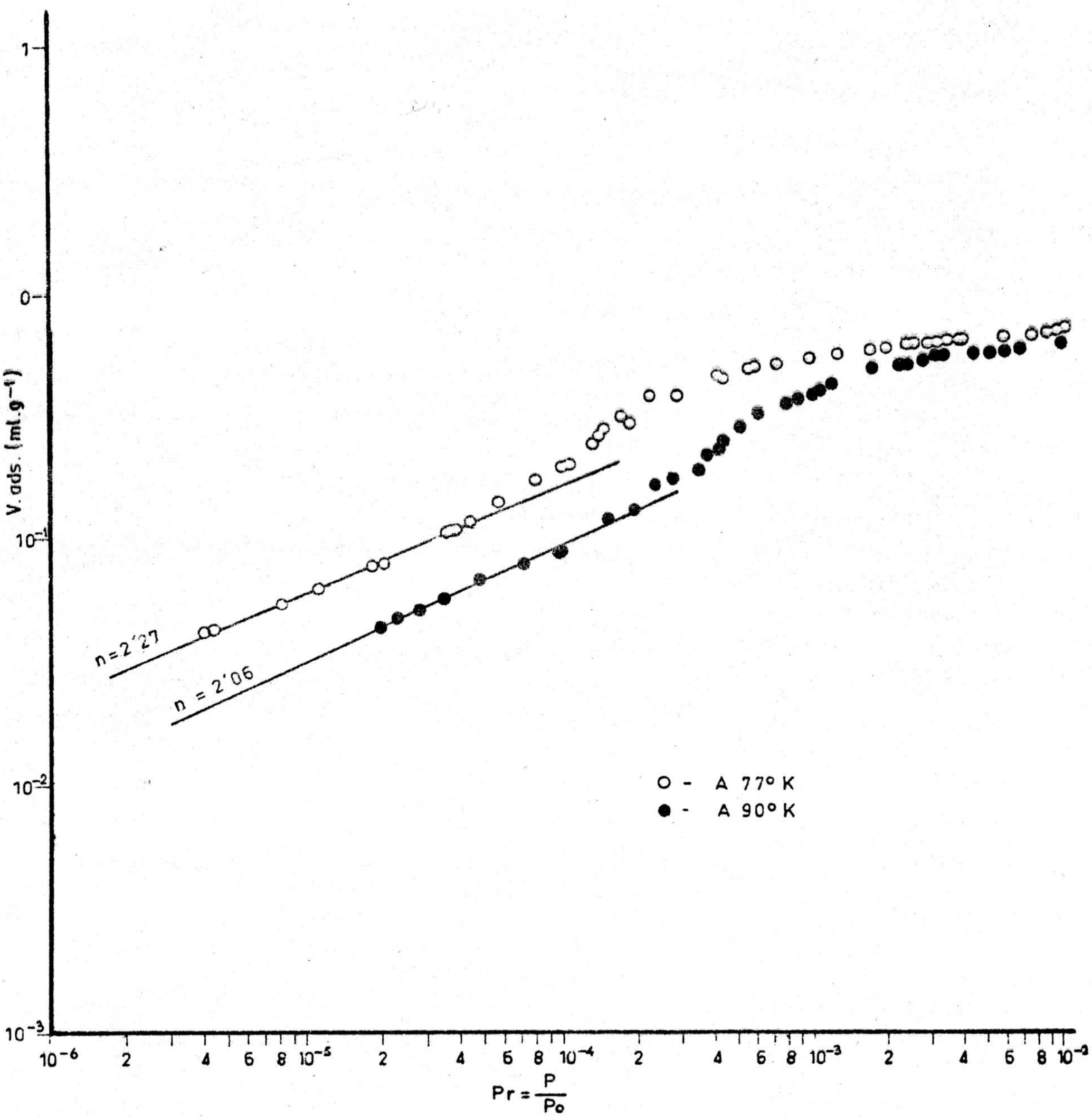


FIGURA -5.15- DETERMINACION GRAFICA DE n A 90° Y 77° K

El valor de n se calcula gráficamente al - representar los datos de las isotermas de adsorción a escala doble logarítmica, y determinando la pendiente de la isoterma correspondiente a la zona de bajas pre_ siones, donde se cumple la ecuación de Freundlich.

$$\log V = \frac{1}{n} \log X + \log K$$

siendo $\frac{1}{n}$ la pendiente que corresponde a la recta - que representa la citada ecuación.

En la Figura 5.15, se representan las iso_ termas de adsorción de nitrógeno a 77 ºK y 90 ºK, en escala doble logarítmicas, para presiones relativas - comprendidas entre 10^{-6} y 10^{-2}. Y de estas gráfi-- cas, se han obtenido los correspondientes valores de n.

n = 2'27 a 77 ºK

n = 2'06 a 90 ºK

Conocidos los valores de n para las dos temperaturas estudiadas, se puede entonces calcular la presión su-

perficial a las dos temperaturas de adsorción. Ya que el área para el nitrógeno es $3'6.10^{4}$ $cm^{2}.g^{-1}$, el primer valor del volumen (CNPT) es 0'1068 ml. para la adsorción de nitrógeno a 77 ºK mientras que V = 0'0525 ml. para la adsorción a 90 ºK; así, los valores de ϕ obtenidos son:

ϕ a 77 ºK = 1'939 ergios . cm^{-2}, para $X = 3 \times 10^{-5}$

ϕ a 90 ºK = 1'006 ergios . cm^{-2}, para $X = 3 \times 10^{-5}$

5.2.2.3.- Integración desde el primer valor experimental, hasta el último.

Conocido ϕ hasta el primer valor experimental, los siguientes valores correspondientes a presiones de equilibrio mayores, pueden ser calculados mediante una integración gráfica, representando los valores experimentales de V/X, en función de X, a gran escala. Se integra utilizando el método de Simpson (173), para lo que se divide X en n partes iguales, siendo n un número par, con lo que el valor de la integral queda de

finido por la siguiente expresión:

$$\int_{X_1}^{X_{final}} \frac{V}{X}\, dX = \frac{h}{3}\left[Yo + Yn + 2\,(Y_2 + Y_4 + \ldots.\ Yn-2) + 4\,(Y_1 + Y_3 + \ldots..\ Yn-1)\right]$$

siendo h la altura de los trapecios resultantes. En la - Tabla 5.20, quedan expuestos los valores de V/X, frente a X, para la adsorción de nitrógeno a 77 ºK, mientras que en la Tabla 5.21, se incluyen los obtenidos para la adsorción á 90 ºK.

En la Figura 5.16, a modo ilustrativo, aparece sólo un fragmento de las representaciones usadas (a escala reducida) para el calculo de ϕ a 77 ºK. Las - realizadas para la temperatura de 90 ºK, aunque no se incluyen en este lugar, se han obtenido de igual forma.

En las Tablas 5.22 y 5.23 aparecen los valores obtenidos para ϕ por este método de integración gráfica, para las temperaturas de 77 ºK y 90 ºK respectivamente.

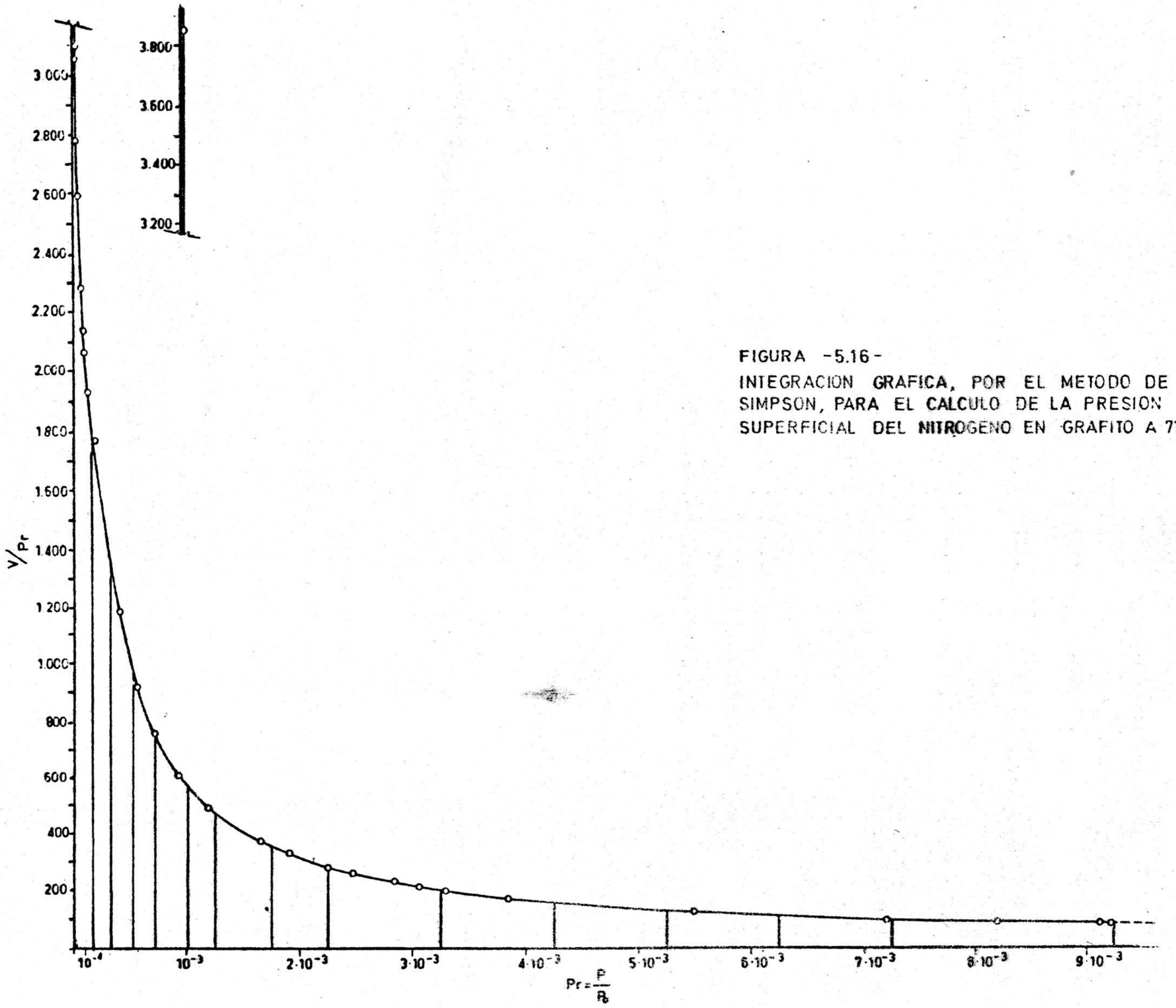


FIGURA -5.16-
INTEGRACION GRAFICA, POR EL METODO DE SIMPSON, PARA EL CALCULO DE LA PRESION SUPERFICIAL DEL NITROGENO EN GRAFITO A 775 ° K

TABLA 5.20

ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 77 ºK, DATOS PARA INTEGRACION POR EL METODO DE SIMPSON

$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ	$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ
$1'94 \cdot 10^{-6}$	4252'7	$2'80 \cdot 10^{-3}$	234'0
$3'93 \cdot 10^{-6}$	1068'0	$3'07 \cdot 10^{-3}$	214'6
$4'30 \cdot 10^{-6}$	995'5	$3'30 \cdot 10^{-3}$	201'7
$8'00 \cdot 10^{-6}$	676'5	$3'85 \cdot 10^{-3}$	175'5
$1'10 \cdot 10^{-5}$	559'9	$5'50 \cdot 10^{-3}$	126'7
$1'80 \cdot 10^{-5}$	442'2	$7'20 \cdot 10^{-3}$	99'4
$2'10 \cdot 10^{-5}$	385'4	$8'20 \cdot 10^{-3}$	90'0
$3'45 \cdot 10^{-5}$	310'3	$9'10 \cdot 10^{-3}$	81'5
$3'60 \cdot 10^{-5}$	306'9	$9'30 \cdot 10^{-3}$	80'2
$3'80 \cdot 10^{!5}$	310'9	$1'10 \cdot 10^{-3}$	68'7
$4'30 \cdot 10^{-5}$	277'1	$1'25 \cdot 10^{-2}$	61'1
$5'50 \cdot 10^{-5}$	258'1	$1'50 \cdot 10^{-2}$	51'5
$7'70 \cdot 10^{-5}$	227'6	$1'67 \cdot 10^{-2}$	46'6
$9'70 \cdot 10^{-5}$	213'1	$1'85 \cdot 10^{-2}$	42'3
$1'05 \cdot 10^{-4}$	205'0	$2'99 \cdot 10^{-2}$	27'0
$1'30 \cdot 10^{-4}$	192'2	$4'33 \cdot 10^{-2}$	19'1
$1'34 \cdot 10^{-4}$	201'9	$6'10 \cdot 10^{-2}$	14'0
$1'37 \cdot 10^{-4}$	199'0	$7'60 \cdot 10^{-2}$	11'5
$1'40 \cdot 10^{-4}$	204'6	$8'60 \cdot 10^{-2}$	10'3
$1'68 \cdot 10^{-4}$	192'0	$9'10 \cdot 10^{-2}$	9'8
$2'20 \cdot 10^{-4}$	176'1	$9'20 \cdot 10^{-2}$	9'7
$4'10 \cdot 10^{-4}$	117'4	$1'22 \cdot 10^{-1}$	7'5
$5'40 \cdot 10^{-4}$	107'6	$1'30 \cdot 10^{-1}$	7'2
$5'70 \cdot 10^{-4}$	91'5	$1'77 \cdot 10^{-1}$	5'6
$7'05 \cdot 10^{-4}$	75'7	$1'91 \cdot 10^{-1}$	5'3
$9'40 \cdot 10^{-4}$	60'1	$2'34 \cdot 10^{-1}$	4'7
$1'20 \cdot 10^{-3}$	49'9	$2'50 \cdot 10^{-1}$	4'5
$1'66 \cdot 10^{-3}$	37'6	$2'62 \cdot 10^{-1}$	4'4
$1'92 \cdot 10^{-3}$	32'0	$2'78 \cdot 10^{-1}$	4'3
$2'35 \cdot 10^{-3}$	27'8	$2'97 \cdot 10^{-1}$	4'2
$2'47 \cdot 10^{-3}$	26'8	$3'05 \cdot 10^{-1}$	4'1

TABLA 5.21

ISOTERMA DE ADSORCION DE NITROGENO A 90 ºK,

DATOS PARA INTEGRACION POR EL METODO DE SIMPSON

$Pr = \frac{P}{Po}$	V/X	$Pr = \frac{P}{Po}$	V/X
$1'93 \cdot 10^{-5}$	2274'6	$2'36 \cdot 10^{-3}$	230'3
$2'36 \cdot 10^{-5}$	2021'2	$2'70 \cdot 10^{-3}$	207'0
$2'80 \cdot 10^{-5}$	1871'4	$3'03 \cdot 10^{-3}$	188'5
$3'44 \cdot 10^{-5}$	1648'3	$3'19 \cdot 10^{-3}$	179'7
$3'50 \cdot 10^{-5}$	1662'86	$3'37 \cdot 10^{-3}$	172'1
$4'60 \cdot 10^{-5}$	1519'6	$4'25 \cdot 10^{-3}$	141'5
$7'00 \cdot 10^{-5}$	1154'3	$5'08 \cdot 10^{-3}$	121'3
$9'50 \cdot 10^{-5}$	920'0	$5'62 \cdot 10^{-3}$	111'3
$9'70 \cdot 10^{-5}$	938'1	$6'51 \cdot 10^{-3}$	97'6
$1'10 \cdot 10^{-4}$	1106'0	$9'41 \cdot 10^{-3}$	70'5
$1'45 \cdot 10^{-4}$	841'4	$1'35 \cdot 10^{-2}$	51'2
$1'60 \cdot 10^{-4}$	826'9	$1'67 \cdot 10^{-2}$	42'4
$1'90 \cdot 10^{-4}$	701'1	$1'90 \cdot 10^{-2}$	37'8
$2'47 \cdot 10^{-4}$	694'7	$2'20 \cdot 10^{-2}$	33'1
$2'70 \cdot 10^{-4}$	669'26	$3'25 \cdot 10^{-2}$	23'4
$3'46 \cdot 10^{-4}$	575'7	$3'62 \cdot 10^{-2}$	21'2
$3'65 \cdot 10^{-4}$	630'7	$4'05 \cdot 10^{-2}$	19'1
$4'05 \cdot 10^{-4}$	597'0	$4'63 \cdot 10^{-2}$	17'0
$4'30 \cdot 10^{-4}$	607'0	$4'76 \cdot 10^{-2}$	16'6
$4'90 \cdot 10^{-4}$	593'3	$5'36 \cdot 10^{-2}$	14'9
$6'10 \cdot 10^{-4}$	542'5	$5'99 \cdot 10^{-2}$	13'6
$7'85 \cdot 10^{-4}$	476'3	$6'01 \cdot 10^{-2}$	13'4
$8'50 \cdot 10^{-4}$	453'5	$6'87 \cdot 10^{-2}$	11'8
$8'66 \cdot 10^{-4}$	461'5	$7'80 \cdot 10^{-2}$	10'6
$9'90 \cdot 10^{-4}$	414'4	$8'80 \cdot 10^{-2}$	9'6
$1'05 \cdot 10^{-3}$	412'7	$9'14 \cdot 10^{-2}$	9'2
$1'10 \cdot 10^{-3}$	395'1	$1'01 \cdot 10^{-1}$	8'5
$1'13 \cdot 10^{-3}$	393'8	$1'11 \cdot 10^{-1}$	7'9
$1'17 \cdot 10^{-3}$	384'9	$1'13 \cdot 10^{-1}$	7'8
$1'70 \cdot 10^{-3}$	300'8	$1'18 \cdot 10^{-1}$	7'4
$2'18 \cdot 10^{-3}$	245'8	$1'27 \cdot 10^{-1}$	7'0

(Continuación)

$Pr = \frac{P}{Po}$	V/X	$Pr = \frac{P}{Po}$	V/X
$1'46 \cdot 10^{-1}$	6'20	$2'15 \cdot 10^{-1}$	4'6
$1'50 \cdot 10^{-1}$	6'10	$2'32 \cdot 10^{-1}$	4'4
$1'70 \cdot 10^{-1}$	5'50	$2'45 \cdot 10^{-1}$	4'2
$1'72 \cdot 10^{-1}$	5'50	$2'50 \cdot 10^{-1}$	4'1
$1'88 \cdot 10^{-1}$	5'10	$2'64 \cdot 10^{-1}$	4'0
$2'14 \cdot 10^{-1}$	4'60	$2'85 \cdot 10^{-1}$	3'8

TABLA 5.22

PRESION SUPERFICIAL ϕ DEL NITROGENO A 77ºK

$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ	$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ
$3'00 . 10^{-5}$	1'939	$7'25 . 10^{-3}$	21'245
$1'50 . 10^{-4}$	4'126	$8'25 . 10^{-3}$	22'658
$3'10 . 10^{-4}$	6'186	$1'00 . 10^{-2}$	23'416
$5'10 . 10^{-4}$	8'110	$3'00 . 10^{-2}$	30'221
$7'10 . 10^{-4}$	9'506	$5'00 . 10^{-2}$	33'549
$1'01 . 10^{-3}$	11'079	$7'00 . 10^{-2}$	35'823
$1'25 . 10^{-3}$	12'076	$9'00 . 10^{-2}$	37'578
$1'75 . 10^{-3}$	13'711	$1'00 . 10^{-1}$	38'319
$2'25 . 10^{-3}$	14'980	$1'50 . 10^{-1}$	41'251
$3'25 . 10^{-3}$	16'891	$2'00 . 10^{-1}$	43'537
$4'25 . 10^{-3}$	18'308	$2'50 . 10^{-1}$	45'456
$5'25 . 10^{-3}$	19'453	$3'00 . 10^{-1}$	47'161
$6'25 . 10^{-3}$	20'413		

TABLA 5.23

PRESION SUPERFICIAL ϕ DEL NITROGENO A 90ºK

$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ	$Pr = \frac{P}{Po}$	ϕ
$3'00 \cdot 10^{-5}$	1'006	$6'75 \cdot 10^{-3}$	16'207
$1'50 \cdot 10^{-4}$	2'209	$7'75 \cdot 10^{-3}$	17'033
$3'10 \cdot 10^{-4}$	3'269	$9'15 \cdot 10^{-3}$	18'051
$5'10 \cdot 10^{-4}$	4'387	$1'00 \cdot 10^{-2}$	18'600
$7'10 \cdot 10^{-4}$	5'369	$3'00 \cdot 10^{-2}$	25'740
$1'01 \cdot 10^{-3}$	6'631	$5'00 \cdot 10^{-2}$	19'398
$1'25 \cdot 10^{-3}$	7'502	$7'00 \cdot 10^{-2}$	31'875
$1'75 \cdot 10^{-3}$	9'017	$9'00 \cdot 10^{-2}$	33'790
$2'25 \cdot 10^{-3}$	10'234	$1'00 \cdot 10^{-1}$	34'614
$2'75 \cdot 10^{-3}$	11'254	$1'50 \cdot 10^{-1}$	37'916
$3'25 \cdot 10^{-3}$	12'130	$2'00 \cdot 10^{-1}$	40'418
$3'75 \cdot 10^{-3}$	12'893	$2'50 \cdot 10^{-1}$	42'487
$4'75 \cdot 10^{-3}$	14'200	$3'00 \cdot 10^{-1}$	44'289
$5'75 \cdot 10^{-3}$	15'284		

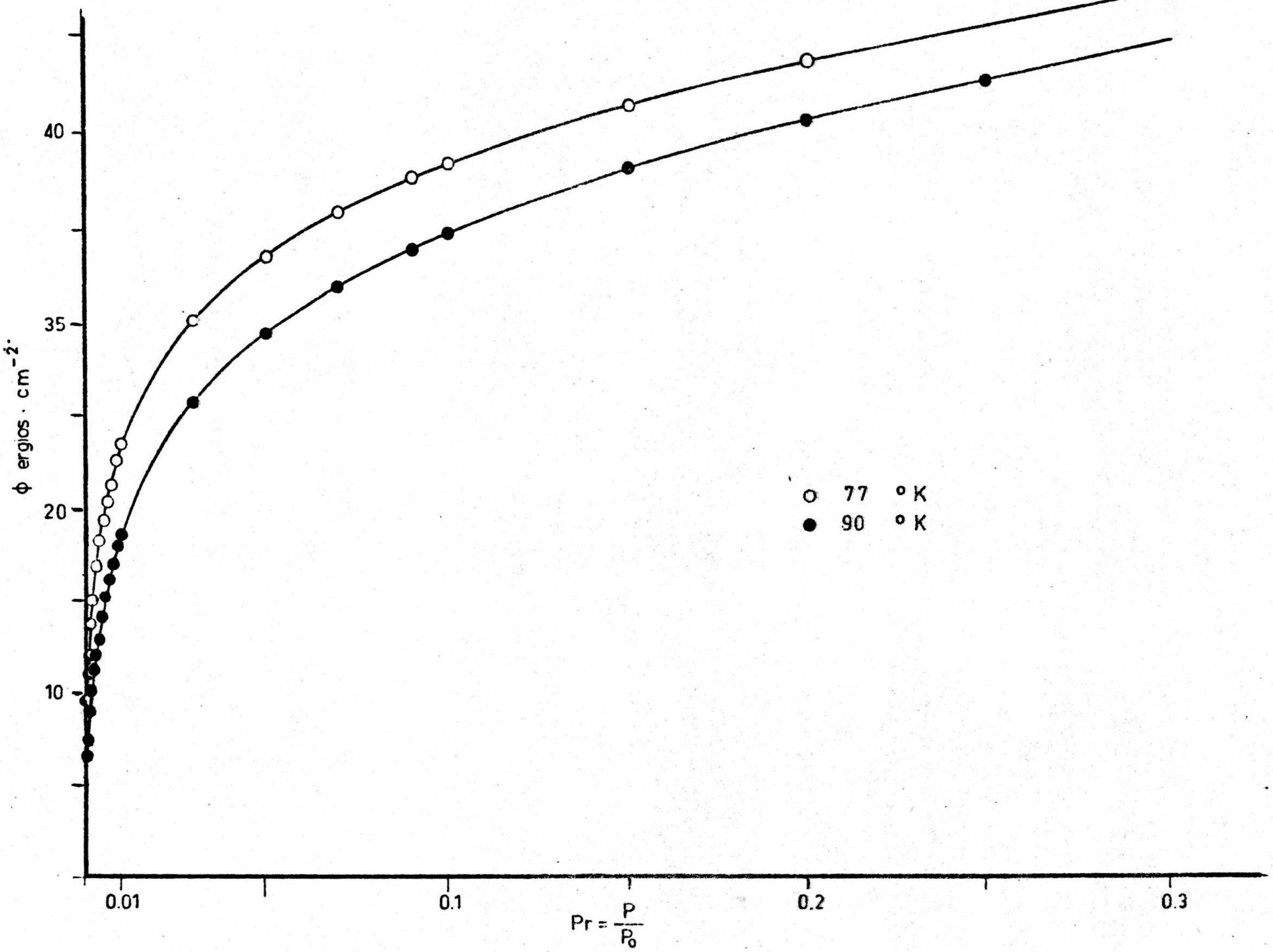


FIGURA -5.17- PRESION SUPERFICIAL DEL NITROGENO ADSORBIDO SOBRE GRAFITO.

Una vez que se ha calculado la presión superficial del nitrógeno adsorbido, a las temperaturas de 77 y 90 ºK, los valores de ϕ se representan gráficamente, a gran escala, en función de las presiones relativas de equilibrio, para cada temperatura, y se trazan las curvas correspondientes. En la Figura 5.17 estan representadas, en tamaño reducido, los valores de ϕ para el nitrógeno en función de las presiones relativas de equilibrio (X_1 y X_2) correspondientes a las temperaturas de 77 ºK y 90 ºK.

De estas curvas, y para valores constantes de ϕ, se deducen los valores de X_1 y X_2, los cuales son utilizados para calcular los cambios de calor y entropías integrales que tienen lugar durante el proceso de adsorción.

A partir de la ecuación de Hill, por integración y con las adecuadas transformaciones para experiencias realizadas a temperaturas comprendidas entre el punto triple y la temperatura crítica, se puede llegar a las siguientes ecuaciones (169):

$$q_i = \Delta H = R \frac{T_1 \; T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{X_2}{X_1}\right) \phi$$

$$\Delta S = \frac{R}{T_2 - T_1} \left(T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2\right) \phi$$

Estas dos ecuaciones han sido utilizadas en el presente trabajo para el estudio de los calores y entropías integrales de adsorción de nitrógeno a 77 ºK y 90 ºK, sustituyendo en ellas los siguientes parámetros.

$R = 1'9864$ cal/mol . grado.

$T = 77'5$ ºK.

$T_2 = 90'1$ ºK.

X_1 y X_2 = valores de la presión relativa de equilibrio a ϕ constante a las temperaturas correspondientes, T_1 y T_2.

De esta forma, mediante el empleo de estas dos ecuaciones, para valores de ϕ constante, se han calculado tanto los calores como las entropías integrales de adsorción.

En la Tabla 5.24 quedan expuestos los resultados obtenidos.

Los calores y entropías integrales así obtenidos corresponderían a una isoterma cuya temperatura vendría dada por:

$$\frac{1}{\bar{T}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)$$

y cuyas presiones serían

$$\ln \bar{p} = \frac{1}{2}(\ln P_1 + \ln P_2)$$

De esta forma pueden conocerse las variaciones del calor integral de adsorción en función de -

TABLA 5.24

CALORES Y ENTROPIAS INTEGRALES DE ADSORCION
DE NITROGENO A 90 y 77 ºK

ϕ ergios cm^{-2}	ΔH Kcal/mol	ΔS cal/ºmol	$\theta = \frac{\bar{V}}{V_m}$
2'5	2088'42	- 6'2603	0'123
3'0	1791'56	- 3'6340	0'201
3'5	1655'74	- 2'6257	0'249
4'0	1538'52	- 1'7458	0'308
4'5	1486'05	- 1'5478	0'360
5'0	1396'42	- 0'8905	0'427
5'5	1305'06	0'0645	0'471
6'0	1275'33	- 0'1334	0'508
6'5	1232'09	0'0860	0'538
7'0	1178'80	0'4490	0'565
7'5	1161'99	0'3816	0'590
8'0	1125'55	0'5752	0'606
8'5	1134'85	0'2301	0'627
9'0	1113'61	0'2390	0'651
9'5	1102'43	0'1492	0'665
10	1079'73	0'2081	0'678
10'5	1070'52	0'1177	0'688
11'0	1060'30	0'0403	0'694
11'5	1067'15	- 0'2375	0'712
12'0	1043'10	- 0'2265	0'725
12'5	1043'73	- 0'3568	0'736
13'0	1027'48	- 0'3548	0'747
13'5	1008'69	- 0'3243	0'756
14'0	997'92	- 0'3769	0'770
14'5	991'28	- 0'4854	0'774

(continuación)

ϕ ergios cm^{-2}	ΔH Kcal/mol	ΔS cal/º mol	$\Theta = \frac{V}{Vm}$
15'0	973'04	- 0'4535	0'783
15'5	965'58	- 0'5577	0'798
16'0	972'21	- 0'7961	0'799
16'5	929'11	- 0'4755	0'807
17'0	929'90	- 0'6667	0'815
17'5	910'65	- 0'5544	0'822
18'0	909'35	- 0'7707	0'830
18'5	882'74	- 0'6296	0'839
19'0	858'45	- 0'4958	0'847
20'0	854'07	- 0'7905	0'864
21'0	816'75	- 0'6825	0'882
22'0	783'04	- 0'3752	0'897
24'0	763'04	- 0'9756	0'925
25'0	771'23	- 1'3849	0'939
26'0	748'93	- 1'4119	0'951
27'0	735'63	- 1'5447	0'962
28'0	736'77	- 1'8516	0'974
29'0	722'18	- 1'9669	0'986
30'0	694'52	- 1'9288	0'996
30'5	677'69	- 1'8759	1'002
31'0	661'35	- 1'8168	1'007
31'5	645'40	- 1'7789	1'012
32'0	642'72	- 1'8793	1'018
32'5	626'96	- 1'8395	1'025
33'0	622'86	- 1'9206	1'032

(continuación)

ϕ ergios cm^{-2}	Δ H Kcal/mol	Δ S cal/º mol	$\Theta = \frac{V}{Vm}$
33'5	603'39	- 1'8350	1'042
34'0	605'12	- 1'9916	1'050
34'5	588'59	- 1'9388	1'059
35'0	581'63	- 1'9879	1'060
35'5	575'40	- 2'0552	1'076
36'0	562'34	- 2'0295	1'086
36'5	555'16	- 2'0704	1'095
37'0	535'48	- 1'9654	1'102
37'5	513'57	- 1'8435	1'113
38'0	505'87	- 1'8724	1'125
38'5	495'13	- 1'8736	1'133
39'0	480'68	-1'8406	1'149
39'5	466'30	- 1'7800	1'161
40'0	452'11	- 1'7347	1'177
40'5	440'94	- 1'7265	1'192
41'0	424'70	- 1'6511	1'205
41'5	415'14	- 1'6533	1'223
42'0	405'57	- 1'6541	1'240
42'5	393'89	- 1'6259	1'254
43'0	365'37	- 1'3946	1'267
43'5	347'82	- 1'2959	1'298
44'0	326'34	- 1'1389	1'320
44'5	308'73	- 1'0250	1'342
45'0	281'74	- 0'8005	1'360

una presión $\bar{p}$ media de equilibrio y también, en función de la fracción de superficie cubierta por el gas adsorbido.

Sin embargo, los valores de ϕ, en estos casos, presentan la dificultad de que tanto los calores como las entropías integrales, no se determinan a $\underline{V}$ constante sino para valores constantes ϕ, de tal forma que, para un mismo valor de ϕ, se toman los valores X_1 y X_2 correspondientes a cada una de las isotermas, las cuales no corresponden a un mismo valor de $\underline{V}$. Por ello, para calcular la θ para cada valor de ϕ, hay que determinar el volumen medio, $\bar{\underline{V}}$, de los volúmenes adsorbidos a las presiones de equilibrio X_1 y X_2, calculados para cada valor fijo de ϕ en las Figura 5.17. A continuación se llevan estos valores de X_1 y X_2 a la Figura 5.9 y se obtiene el volumen correspondiente (CNPT) de las respectivas isotermas.

De cada par de valores V_1 y V_2, obtenidos a las presiones relativas X_1 y X_2, se determina $\bar{\underline{V}}$, me

diante una media logarítmica:

$$\ln \bar{V} = \frac{1}{2} \quad (\ln V_1 + \ln V_2)$$

Así, para cada valor de ϕ, se obtiene un valor de $\bar{V}$. La fracción de cubrimiento, θ se calcula entonces como $\theta = \frac{\bar{V}}{Vm}$.

En las Figuras 5.11 y 5.12 pueden apreciarse las representaciones realizadas de los calores y entropías integrales de adsorción, frente a la fracción de cubrimiento.

5.3.- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

La superficie específica y el volumen de los poros son las características primordiales de la estructura superficial de un sólido, por la información que suministran sobre su textura porosa.

Durante la obtención de las isotermas de adsorción, tales como las del nitrógeno a 77 ºK, se -

produce una condensación capilar del gas, que es regida por la ley de Kelvin (174). Cuando se alcanza la presión de saturación del gas adsorbido, todos los capilares de la muestra están llenos de nitrógeno condensado. Admitiendo que el nitrógeno así condensado en los poros se encuentra en estado líquido, se puede entonces calcular el área y el volumen total de los poros.

Para este estudio, se utilizan preferentemente los métodos basados en la determinación de las isotermas de desorción del gas, ya que así la hipótesis simplificadora, que consiste en postular que el angulo de contacto α es nulo, puede ser aceptada.

En la bibliografía se pueden encontrar diversos métodos propuestos para el cálculo del área y volumen de los poros. Así, Wheeler (175) calcula el espesor de la película adsorbida según la teoría de B.E.T. Schull (176) supone que la distribución de los poros puede representarse por una expresión analítica simple del tipo Maxwell ó Gaus, mientras que Oulton (177) -

admite que el espesor de la película adsorbida es constante y corresponde a un número estadístico de capas formadas en el punto donde comienza la histéresis. Barrett, Joyner y Halenda (178) en el método conocido generalmente por B. J. H., parten en sus deducciones del hecho de que para una presión determinada, el adsorbato queda retenido, en parte en los capilares internos por condensación, y en parte, en las superficies de los poros por adsorción. Este método es ampliado y mejorado por Cranston y Inkley (179) y puede ser aplicado según dichos autores, tanto a las isotermas de adsorción como a las de desorción. Este empleo simultaneo de las dos isotermas es también usado por Biorci y Pescetti (180).

En nuestro caso, para el estudio del tamaño y distribución de poros, tanto para el grafito, como para las muestras "gasificadas" al 31'9% y el 51'3% , se ha seguido el método de C. Pierce (181), basado en dos hipótesis fundamentales. La primera es que la ley de Kelvin puede aplicarse a capilares extremadamente finos del orden de algunas decenas de diámetro atómi-

cos, y la segunda consiste en aceptar los poros como cilindros, asimilando, sin decirlo explícitamente, la superficie del capilar interno a la del poro.

Los resultados obtenidos por este método para la sumatoria de las áreas de los poros concuerdan bastante satifactoriamente, como se verá más adelante, con los obtenidos para la superficie específica.

Siguiendo el método de Pierce y utilizando los datos ya tabulados, se ha llegado a los resultados expresados en las Tablas 5.25, 5.26 y 5.27, donde las respectivas columnas tienen los significados expuestos a continuación.

Pr = presión relativa.

r_p = valor media aritmética de los radios del poro correspondientes a los límites del intervalo de presión considerada.

V = volumen adsorbido (CNPT), obtenido por lectura directa en las isotermas (rama de desorción) pa_

ra las presiones relativas correspondientes.

Δv_p = volumen del poro (CNPT) relativo a un intervalo de presión considerada.

$\sum Ap$ = sumatoria de las superficies calculadas en cada etapa, obtenidas mediante una serie de operaciones intermedias (174).

Los valores obtenidos y expresados en las Tablas anteriores han sido utilizados para la representación gráfica de la distribución de los tamaños de poros, Figuras 5.18 y 5.19 y 5.20. En dichas Figuras se han representado gráficamente los valores de $\Delta v_p/\Delta r_p$ en función del radio medio de los poros correspondientes a cada ΔV .

TABLA 5.25

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

(Grafito)

Pr	V	$\bar{r}_p$	ΔV_p	ΣA_p	$[\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}].10^3$
0'90	4'35				
		86'2	0'794	0'29	23'3
0'85	3'76				
		60'8	0'709	0'65	42'5
0'80	3'25				
		47'3	0'556	1'02	53'5
0'75	2'86				
		38'6	0'478	1'41	69'2
0'70	2'54				
		32'6	0'155	1'56	29'8
0'65	2'40				
		28'1	0'188	1'77	49'5
0'60	2'26				
		25'6	0'336	2'20	105'0
0'55	2'06				
		21'8	0'559	3'00	232'9
0'50	1'76				
		19'5	0'471	3'75	214'1
0'45	1'50				
		17'5	0'020	3'78	11'1
0'40	1'42				
		15'8	0'021	3'82	13'0
0'35	1'34				
		14'2	0'076	3'99	50'7
0'30	1'24				

TABLA 5.26

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

(Grafito "gasificado" al 31'9%)

Pr	V	$\bar{r}_p$	ΔV_p	ΣA_p	$(\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}) \cdot 10^3$
0'90	3'36				
		86'2	0'713	0'26	20'9
0'85	2'83				
		60'8	0'538	0'53	32'2
0'80	2'44				
		47'3	0'362	0'77	34'8
0'75	2'18				
		38'6	0'291	1'00	42'2
0'70	1'98				
		32'6	0'181	1'17	34'8
0'65	1'84				
		28'1	0'169	1'36	44'5
0'60	1'72				
		25'6	0'141	1'54	44'1
0'55	1'62				
		21'8	0'153	1'76	63'8
0'50	1'52				
		19'5	0'154	2'00	70'0
0'45	1'42				
		17'5	0'143	2'25	79'4
0'40	1'32				
		15'8	0'178	2'60	111'0
0'35	1'21				
		14'2	0'113	2'85	75'3
0'30	1'12				

TABLA 5.27

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

(Grafito gasificado al 51'3 %)

Pr	V	$\bar{r}_p$	ΔV_p	ΣA_p	$(\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}).10^3$
0'90	3'80				
		86'2	1'615	0'58	47'5
0'85	2'60				
		60'8	0'370	0'77	22'2
0'80	2'30				
		47'3	0'234	0'92	22'5
0'75	2'11				
		38'6	0'216	1'09	31'3
0'70	1'95				
		32'6	0'193	1'27	37'1
0'65	1'80				
		28'1	0'126	1'41	33'2
0'60	1'68				
		25'6	0'138	1'58	43'1
0'55	1'58				
		21'8	0'173	1'82	72'1
0'50	1'47				
		19'5	0'174	2'13	79'1
0'45	1'32				
		17'5	0'136	2'37	75'6
0'40	1'22				
		15'8	0'130	2'39	81'0
0'35	1'17				
		14'2	0'179	2'78	119'0
0'30	1'06				

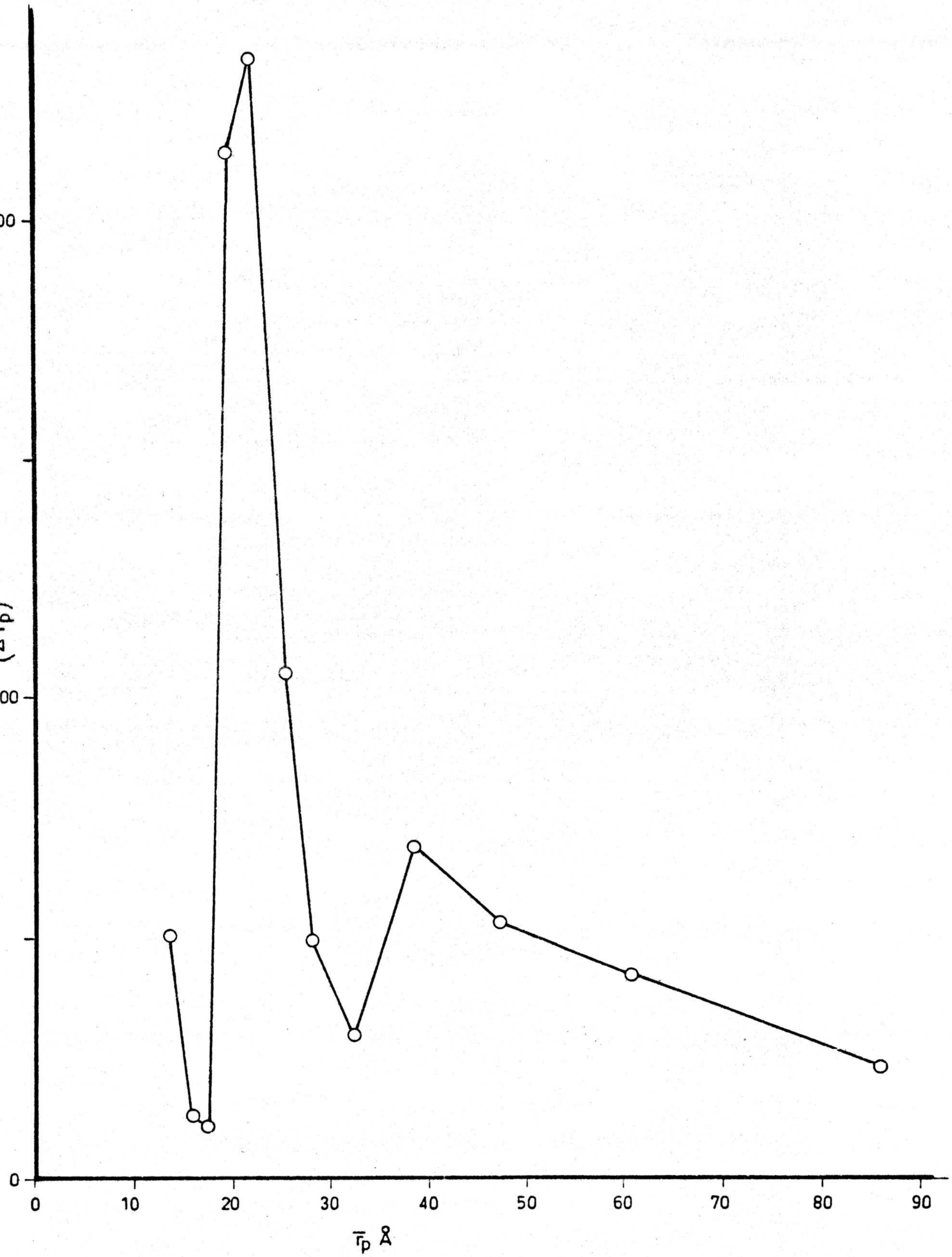


FIGURA -5.18- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (grafito)

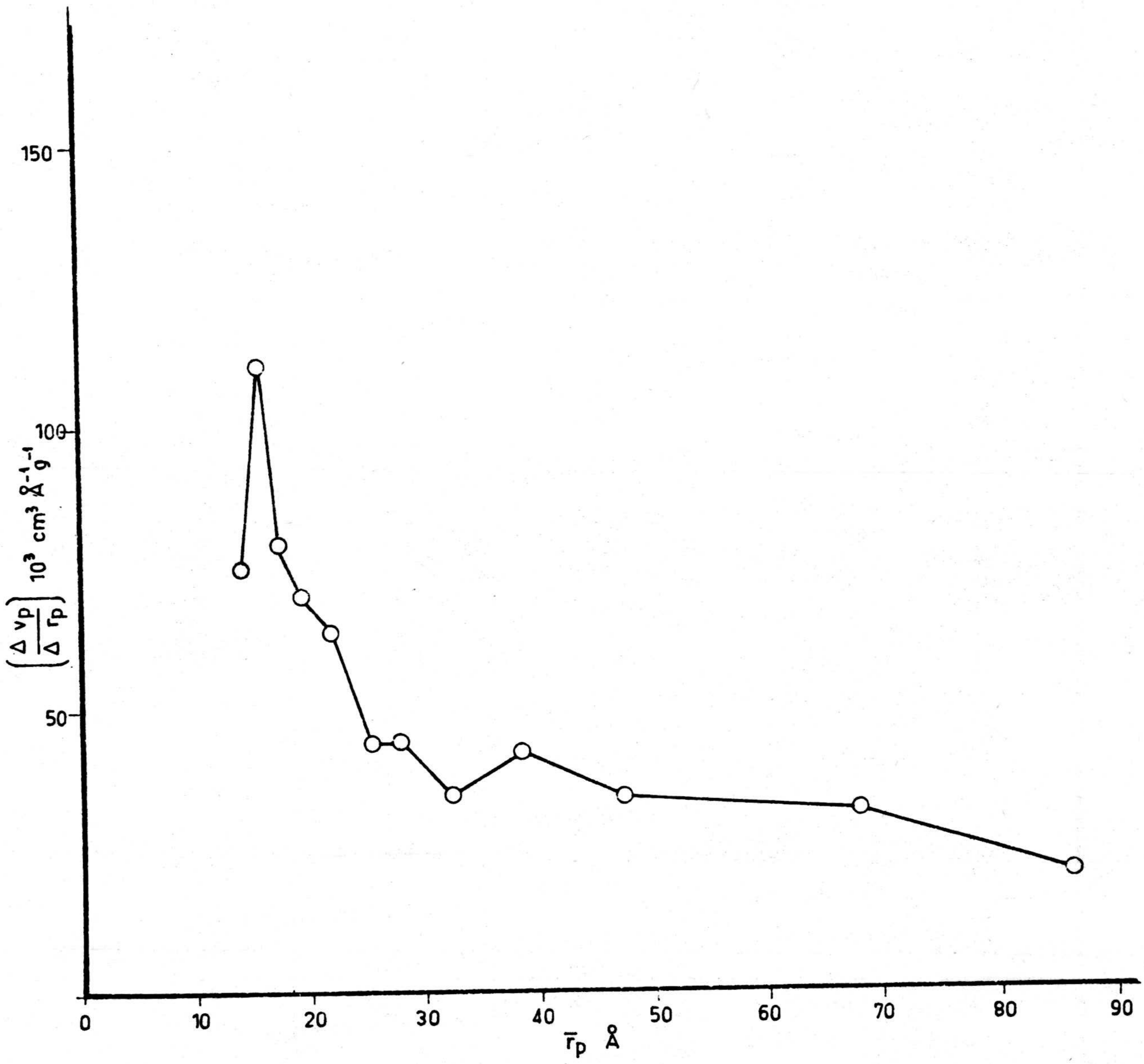


FIGURA -5·19- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE LOS POROS
(grafito "gasificado" al 31,9 %)

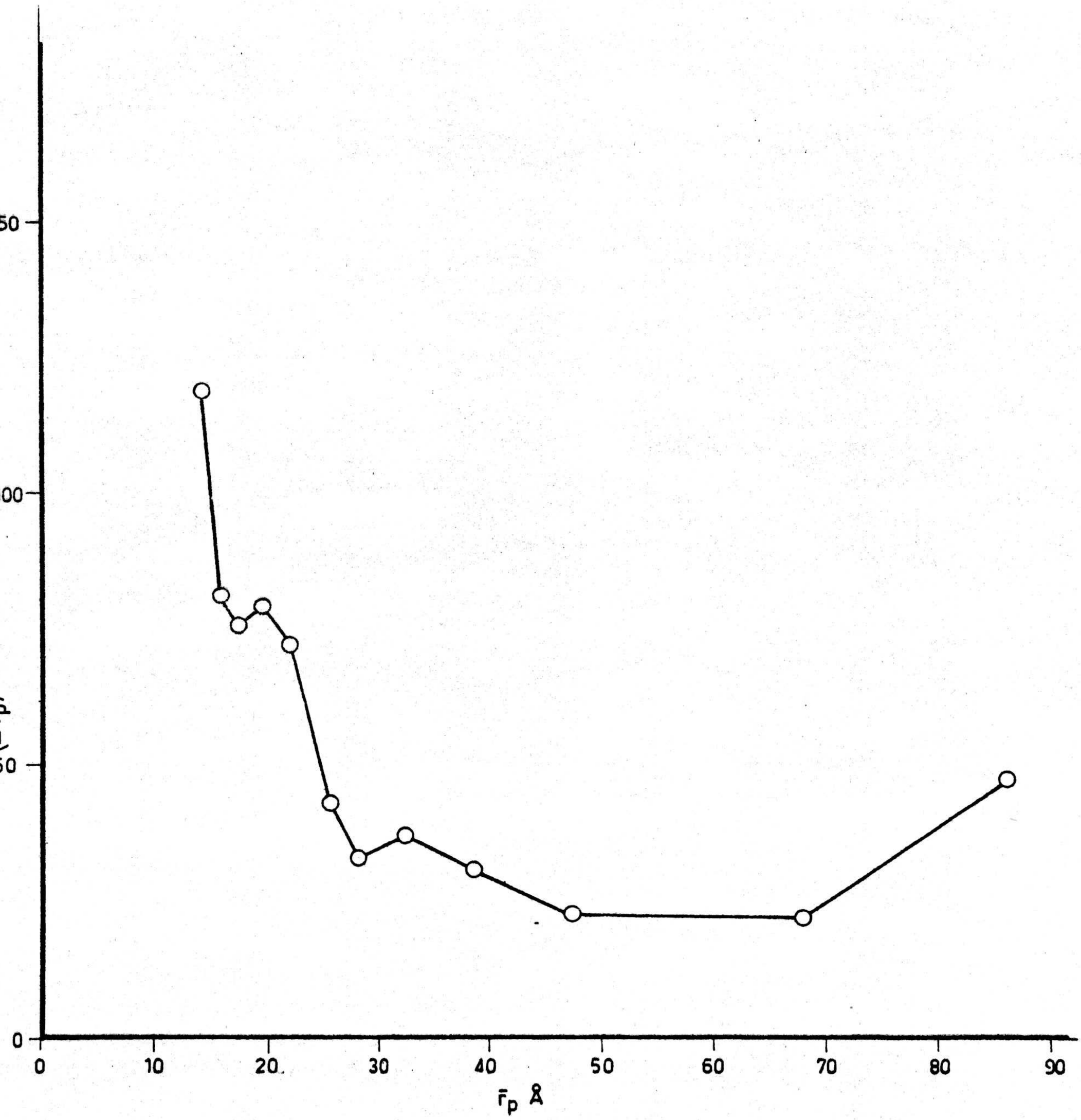


FIGURA -5.20- DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS
(grafito "gasificado" al 51,3 %)

6.- DISCUSION DE RESULTADOS

6.- DISCUSION DE RESULTADOS

En los capítulos anteriores se ha procedido a la descripción de los métodos experimentales y a la exposición de los datos obtenidos, así como a la utilización de estos datos experimentales para el estudio de algunas propiedades físico-químicas del grafito de origen mineral, objeto del presente trabajo. Con estos resultados y con los nuevos datos obtenidos a partir de ellos, se procederá ahora a la discusión de los mismos con el objeto de relacionarlos entre sí y compararlos con los existentes en la bibliografía, referidos a materiales de naturaleza análoga al grafito objeto de nuestro estudio.

Es necesario destacar en primer lugar, independientemente del método físico-químico utilizado en el estudio del grafito de origen mineralógico, que

este grafito objeto de nuestro estudio es de una elevada pureza y cristalinidad, como así lo confirman los análisis realizados por nosotros después de las operaciones mecánicas a las que es sometida la muestra, hasta dejarla en un tamaño de partícula adecuado, y subsiguiente purificación, y los obtenidos en otros estudios realizados en este departamento sobre el mismo grafito.

Así, en el capitulo 2, se exponían detalladamente los estudios realizados sobre el grafito, antes de ser estudiado como tal adsorbente, y se destacaba el hecho de que nuestro grafito presentaba una cristalinidad parecida a la de un grafito mineralógico, así como una elevada pureza.

La importancia de esta pureza en el estudio físico-químico es fundamental, ya que podría inducir a errores a la hora de estudiar los fenómenos de adsorción y por tanto, en los resultados obtenidos.

En segundo lugar, queremos también destacar la fácil manipulación y precisión del aparato vo-

lumétrico construido especialmente para este estudio, como se ha podido comprobar en la determinación de las - isotermas de adsorción para los distintos gases empleados, tanto en la zona de altas presiones, como en la correspondiente a bajas presiones, donde la dispersión de los datos experimentales ha sido muy pequeña. El que - dicha dispersión sea pequeña es importante para determinar valores tan sensibles en las representaciones - gráficas, como puede ser el punto "B", y, en general,- los métodos de obtención de los datos de superficie específica. Para la obtención de estos datos precisos, se - necesita disponer de unos sistemas de medida adecuados y, en nuestro caso, hemos podido comprobar que puede_ estudiarse con bastante precisión la zona de bajas presiones mediante el uso de un vacuómetro Pirani, previamente calibrado para el gas en cuestión, lo que repre-- senta, además, gran facilidad y comodidad en la medida de las presiones de equilibrio.

6.1.- ISOTERMAS DE ADSORCION

Las isotermas de adsorción, obtenidas al - representar la cantidad de gas adsorbido (CNPT) por - gramo de adsorbente, en función de la presión relativa

de equilibrio, han sido expuestas en el capítulo cuarto, y corresponden a las Figuras 4.3 a 4.19.

En las Figuras 4.3 y 4.9 están representadas, en escala natural, las isotermas de adsorción de nitrógeno y argon a 77 ºK. De la simple observación de dichas figuras podemos deducir las siguientes consideraciones.

En primer lugar, de la distribución de los puntos experimentales en ambas isotermas, y teniendo en cuenta que cada serie experimental proporciona solamente cinco puntos, puede deducirse que la precisión del aparato volumétrico utilizado en el presente trabajo, es altamente satisfactoria. Ambas isotermas son claramente pertenecientes al grupo II de la clasificación de B.E.T., típicas de la adsorción física de gases a temperaturas comprendidas entre la crítica y la correspondiente al punto triple del adsorbato. En dichas Figuras puede apreciarse como ambas isotermas se hacen asintóticas para valores de presión relativa próximos a la unidad, llegando a adsorber grandes cantidades de gas, el cual, en realidad, está en fase condensada, no

pareciendo existir límite de la cantidad adsorbida en la zona de altas presiones relativas. Como consecuencia, puede esperarse que el proceso de desorción se realice en forma diferente a como tuvo lugar la adsorción, apareciendo el fenómeno de histéresis, que es indicativo de la presencia de mesoporos en el grafito, entendiendo por mesoporos (182) aquellos cuyo diámetro está comprendido entre 20 y 2000 Å, y de que la textura porosa no está bien definida en su límite superior, como puede deducirse, por otra parte, de los resultados obtenidos por medio de la porosimetría de mercurio - (Figura 4.20).

En ambas isotermas puede apreciarse con claridad el tramo recto correspondiente a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido sobre la superficie del grafito, con lo que la determinación del - punto "B" es inmediata. Como se discutirá más adelante, el valor de la superficie específica del grafito correspondiente al Vm deducido del punto "B", es prácticamente coincidente con los obtenidos por otros métodos.

Por otra parte, puede observarse en las - Figuras 4.3 y 4.9 (sobre todo cuando se hace la representación a gran escala), como aparece un cambio de - pendiente acompañado por otro tramo recto a una presión relativa a la cual el valor del volumen de gas adsorbido, corresponde casi exactamente al doble del valor de Vm calculado por el método del punto "B". Esto viene a indicar que, justamente a esa presión relativa, puede tener lugar la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido sobre la superficie del grafito. La - aparición de la segunda monocapa, aún cuando no de - la forma tan clara y definida que tiene lugar en el proceso de adsorción de gases en superficies muy homogéneas desde el punto de vista energético, es indicativo de un cierto grado de homogeneidad en la superficie de nuestro grafito.

Esta afirmación podría parecer estar en - contradicción con la presencia de una mesoporosidad - tal como se ha mencionado anteriormente, pero como se verá más adelante ambas circunstancias pueden ser justificadas plenamente. De los dos gases adsorbidos, puede observarse en las Figuras 4.3 y 4.9 que, en el caso

del argon, la etapa correspondiente a la formación de - la segunda monocapa es mucho más definida que en el - caso del nitrógeno, lo que viene a confirmar otros resultados experimentales obtenidos mediante adsorción de dicho gas en superficies de diferente grado de homogenedidad (56).

La representación gráfica de las isotermas de nitrógeno y argon a 77 ºK, a escala logarítmica, está realizada en las Figuras 4.5 y 4.10, y en dichas representaciones pueden apreciarse también los cambios de pendiente de la primera monocapa a una presión relativa alrededor de 10^{-2}, con un valor del volumen adsorbido igual al Vm calculado según el método del punto "B". Además, puede apreciarse otro cambio de pendiente correspondiente a la formación de la segunda monocapa, - mucho más claramente (de nuevo) en el caso de la isoterma de argon (entre 0'4 y 0'5 de presión relativa).

En el caso de las isotermas de estos mismos gases a 90ºK (Figuras 4.7 y 4.11, escala natural; y Figura 4.8 y 4.12, escala logarítmica), puede observarse

un comportamiento análogo, aunque hay que tener en cuenta que la isoterma de nitrógeno a esta temperatura alcanza solo una presión relativa de 0'3. Sin embargo, en el caso del argon se alcanza una presión relativa cercana a 0'8, pudiéndose apreciar claramente la formación de la segunda monocapa a una presión relativa de 0'45 (al igual que ocurría en las isotermas a 77 ºK), donde el valor del volumen adsorbido también corresponde prácticamente al doble del valor de Vm para esa temperatura. De nuevo, en las isotermas de ambos gases a 90 ºK, el tramo recto que corresponde a la formación de la primera monocapa, está perfectamente definido pudiendo, por tanto, deducir con facilidad, al igual que en los casos anteriores, el valor de Vm. El valor de la superficie específica deducido por el método del punto "B" a esta temperatura es también prácticamente coincidente con los calculados por otros métodos.

Como se indicó en el apartado correspondiente, también se realizó el estudio del proceso de adsorción del nitrógeno a 77 y 90 ºK, en un intervalo de presiones relativas comprendido entre 2 . 10^{-6} y 10^{-3}. En la Figu-

ra 4.4 están representados los datos experimentales de adsorción de nitrógeno a 77 ºK en el intervalo de presiones relativas 10^{-5} a 10^{-2}; dicha Figura se incluye como ejemplo de la precisión experimental de los datos obtenidos mediante el uso del vacuómetro Pirani, puesto que puede apreciarse muy poca dispersión de dichos datos en el intervalo correspondiente a las presiones medidas por dicho vacuómetro. Los mismos datos de adsorción están incluidos en las representaciones a escala logarítmica dadas en las Figuras 4.5 y 4.8. El comportamiento de nuestro grafito en este intervalo de bajas presiones es esencialmente análogo al encontrado para un grafito mineral en trabajos anteriores (50) (66). Así, para un valor de presiones relativas del orden de $2'2 \cdot 10^{-4}$, aparece un cambio de pendiente en la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 ºK, que corresponde a un volumen adsorbido de aproximadamente 0'40 ml g^{-1}. Este valor del volumen adsorbido se ha obtenido a partir del punto de intersección de las dos tangentes correspondientes a los dos tramos contiguos al cambio de pendiente. Dicho valor corresponde a una fracción de cubrimiento $\Theta = 0'49$, es decir, cuando se ha cubierto aproximadamente la mitad de la superficie del grafito con una monocapa de nitrógeno.

En el caso de la adsorción de nitrógeno a - 90 ºK (Figura 4.8) el comportamiento es análogo, con - un cambio de pendiente a una presión relativa de 5'5 . 10^{-4}, correspondiente a un volumen de 0'33 ml g^{-1}, y a una fracción de cubrimiento de $\theta = 0'42$.

Este cambio de pendiente para una fracción de cubrimiento próxima a 0'5, ha sido descrito en trabajos anteriores (50) (66), y es indicativo de un cambio en el proceso de adsorción, es decir, de las interacciones sólido-gas. Además, hay que tener en cuenta que a un - grado de cubrimiento, como éste, las interacciones entre las moléculas ya adsorbidas pueden empezar a ser importantes. Estos cambios de pendientes se pueden justificar, por otra parte, teniendo en cuenta la naturaleza - cristalográfica no uniforme del grafito, que daría lugar a una serie de transformaciones polimórficas en la película adsorbida sobre la superficie. Esta interpretación parece estar en concordancia con los resultados de Ross y Boyd (183) al medir isotermas de adsorción en las diferentes caras de cristales de cloruro sódico.

En la isoterma de la Figura 4.5 (nitrógeno a 77 ºK), se puede apreciar un segundo cambio de pendien

te a presión relativa algo superior 6'5 10^{-4} equivalente a un volumen adsorbido de 0'55 ml g^{-1} y a una fracción de cubrimiento de θ = 0'67, mientras que en la Figura 4.8 - (nitrógeno a 90 ºK), se produce a una presión relativa de 2'3 . 10^{-3}, correspondiente a un volumen adsorbido de 0'54 ml g^{-1} y una fracción de cubrimiento de θ=0'68. Estos valores de θ son muy próximos al valor correspondiente al cambio de pendiente encontrado en un grafito natural (50).

En la porción de las isotermas correspondiente a las presiones relativas más bajas utilizadas en el presente trabajo, pueden apreciarse también cambios de pendiente a presiones relativas comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-4}, a las que corresponden fracciones de cubrimiento, θ, entre 0'1, y 0'2. En este caso no pueden interpretarse los cambios de pendiente como debidos a cambios de fase en el adsorbato, ya que se trata de fracciones de cubrimiento demasiado pequeñas. Como se justificará más adelante, el grafito estudiado por nosotros presenta una estructura compuesta de dos tipos diferentes - de grafito, uno de origen mineral, y otro procedente de la grafitización del aglutinante. Si a esto se le añade el

hecho de que la estructura del grafito es laminar y que los puntos más activos de adsorción han de ser, lógicamente, los bordes de las láminas (más en el "artificial" que en el caso del grafito mineral), se puede encontrar otra razón que nos lleve a pensar que dicho cambio de pendiente, que parece no ser lógico a esas presiones, sea debido a un cambio en el orden de las zonas donde la adsorción puede tener lugar, desde el borde de las láminas del grafito más imperfecto a las superficies basales del grafito mineral, que es el más perfecto.

En las representaciones a escala logarítmica de las isotermas de adsorción de argon a 77 ºK y 90ºK (Figuras 4.10 y 4.12, respectivamente) no pueden apreciarse cambios de pendiente a presiones relativas bajas puesto que el limite inferior de nuestros datos experimentales es aproximadamente 10^{-2}. Como el comportamiento de este grafito respecto a la adsorción de nitrógeno y argon es parecido al encontrado en otros grafitos (156), podría esperarse que ocurrieran esos cambios de pendiente a partir de una presion relativa por debajo de 10^{-3}.

Finalmente, la isoterma de adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK, viene representada en la Figu

ra 4.13 y de la observación de dicha isoterma puede deducirse que es un caso intermedio entre los tipos II y III de la clasificación de B.E.T. Esto puede sugerir que la naturaleza del proceso de adsorción de dióxido de carbono es esencialmente distinta a la del nitrógeno o argon. En este caso parece deducirse que a medida que hay más moléculas adsorbidas, es más fácil para otras moléculas el ser adsorbidas, indicando que la atracción entre las moléculas de adsorbato pueda exceder incluso su atracción por el adsorbente. No hay que olvidar que, aunque la molécula de dióxido de carbono no presenta momento dipolar permanente, sí posee un momento cuadrupolar y una elevada polarizabilidad (doble de la del nitrógeno) - (184), factores que pueden jugar un papel importante en el proceso de adsorción.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 ºK en las muestras de grafito que han sido previamente "gasificadas", están representadas en escala natural en las Figuras 4.14, 4.16 y 4.18, y en escala logarítmica en las Figuras 4.15, 4.17 y 4.19. Sobre estas gráficas pueden hacerse los siguientes comentarios.

En escala natural, la forma general de las - isotermas es bastante parecida a aquella obtenida con el grafito original (Figura 4.3), lo que nos hace suponer - que no han cambiado de forma apreciable las interacciones adsorbato adsorbente, en el grafitò original y en los gasificados, aunque aparecen diferencias en el ciclo de histerésis, que serán comentadas posteriormente. Puede observarse como el tramo recto que permite el cálculo - del punto "B" está perfectamente definido en las tres isotermas, en las representaciones logarítmicas hay un cambio de pendiente en la región de presiones relativas cercanas a 10^{-2}, que corresponde a la formación de la monocapa, segun el valor de Vm deducido por el método del - punto "B". Además, al igual que en la Figura 4.5, aparece la formación de una segunda monocapa a una presión relativa próxima a 0'5, que puede apreciarse bastante mejor en las isotermas representadas en escala logarítmica.

De una observación detallada de las isotermas de adsorción (escala logarítmica) de las Figuras 4.15 4.17 y 4.19, especialmente en el intervalo de presiones relativas comprendido entro 0'1 y 1, puede deducirse que la convexidad de esa porción de las isotermas varía con-

el porcentaje de oxidación a que ha sido sometido el grafito. A medida que aumenta el porcentaje de oxidación - puede apreciarse que en el intervalo de presiones relativas 0'4 a 0'5, se acentúa el cambio de pendiente (con formación de una seudomeseta) correspondiente a la - formación de la segunda monocapa. Esto quiere decir_ que a medida que se aumenta el porcentaje de oxidación va aumentando la homogeneidad de la muestra gasificada, ya que la adsorción en etapas (dentro de las isotermas tipo II) es característica de superficies grafíticas uniformes (1); la heterogeneidad de la superficie tiende a disminuir dichas etapas de la isoterma, dando lugar a una representación contínua de la misma.

6.2.- SUPERFICIE ESPECIFICA

A efectos comparativos, en la Tabla 6.1, se incluyen todos los valores de la superficie específica del grafito objeto del presente estudio, calculados para los distintos adsorbatos y temperaturas utilizados así como según los diferentes métodos previamente descritos.

TABLA 6.1

RESUMEN DE LOS VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DEL GRAFITO ($m^2 \cdot g^{-1}$)
(Calculadas por los 3 métodos empleados)

Adsorbato	"B"	B.E.T	L-G	Langmuir
N_2 - 77 ºK	3'48	3'57	3'53	——
N_2 - 90 ºK	3'61	3'59	3'63	——
Ar - 77 ºK	3'41	3'37	3'41	——
Ar - 90 ºK	3'44	3'36	3'48	——
CO_2 - 195 ºK	——	5'76	5'04	4'58

Como puede deducirse de los valores de la superficie espécifca expuestos en la Tabla 6.1, existe una excelente concordancia entre los valores deducidos por los métodos de B.E.T. y López-González (que son válidos en un intervalo de presiones relativas comprendido aproximadamente entre 10^{-3} y 0'3) para las isotermas de adsorción de nitrógeno y argon a 77 y 90 ºK. Al mismo tiempo puede comprobarse la validez del uso del método del punto "B" en isotermas del tipo II de la clasificación de B.E.T., al que pertenencen las isotermas

mencionadas, puesto que los valores obtenidos por este método también son prácticamente iguales a los obteni-- dos por los otros dos métodos.

Sin embargo, en la citada Tabla puede obser varse como los anteriores datos son muy diferentes a los obtenidos mediante la adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK.

La adsorción de dióxido de carbono en grafito (al igual que ocurre con el metanol y vapor de agua) da lugar a isotermas del tipo III de la clasificación de B. E. T (156) (97) (185). En nuestro caso y como puede deducirse de la observación de la Figura 4. 13 (en la que se ha representado la adsorción de dióxido de carbono en función de la presion relativa) la isoterma es casi típica-- mente perteneciente a dicho tipo III. Con el objeto de poder comparar la adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK con las de nitrógeno y argon a 77 ºK, en la Figura 6. 1 se incluyen también las isotermas de dichos gases hasta una presión relativa de alrededor de 0'4, pudiendo deducirse que la molécula de dióxido de carbono se ocomporta de - una forma diferente a como lo hacen las de nitrógeno y -

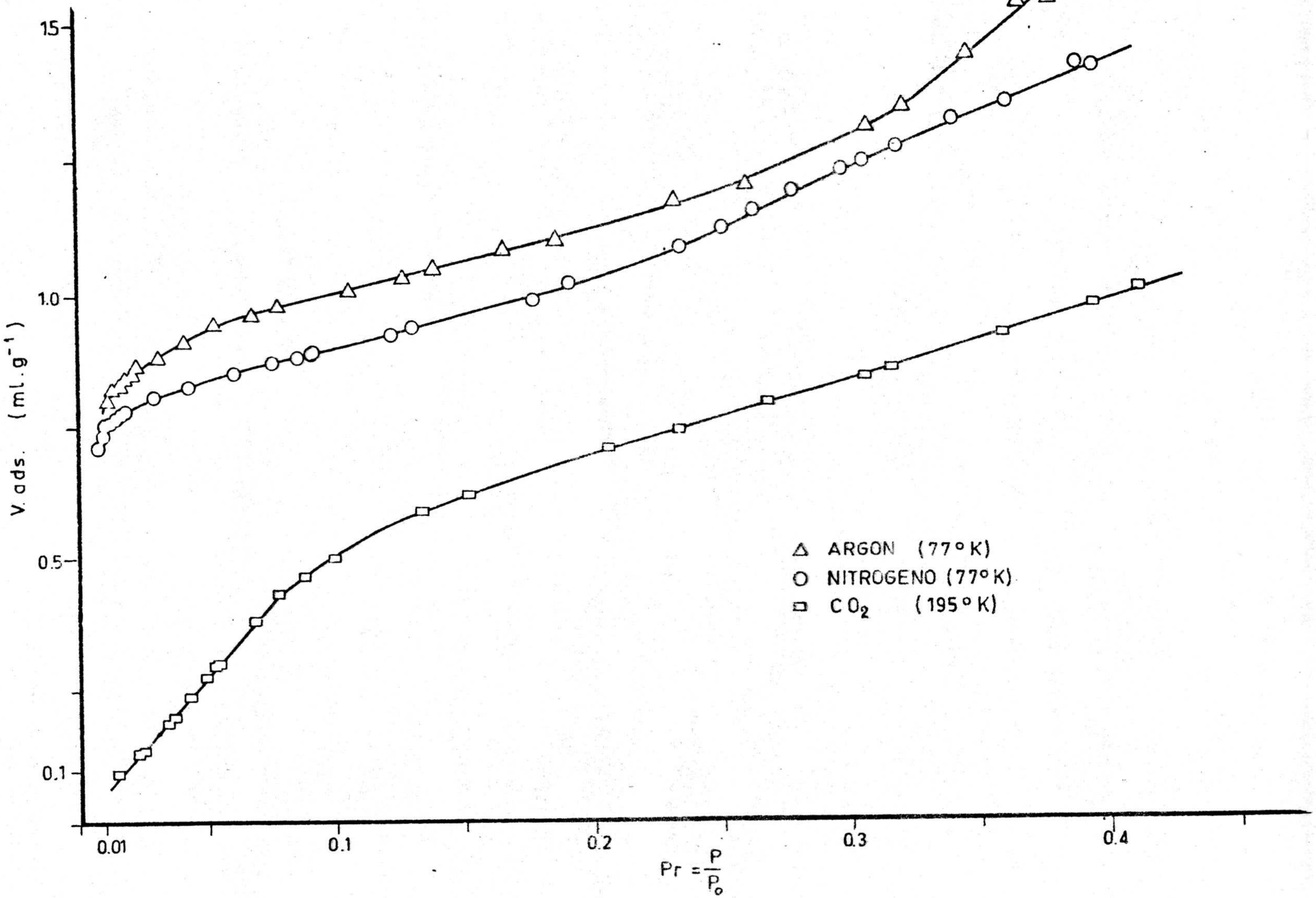


FIGURA -6.1- ISOTERMAS DE ADSORCION ($0.01 < Pr < 0.4$)

y argon. Aunque la molécula de dióxido de carbono, como ya se dijo anteriormente no presenta momento dipolar permanente, sí posee un momento cuadrupolar y una elevada polarizabilidad ($O^{-}{}^{+}C^{+}{}^{-}O$), que son los factores que ejercen una gran influencia en el proceso de adsorción.

El hecho de que la superficie específica calculada según la adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK (métodos de B.E.T., L-G y Langmuir), sea mayor que la correspondiente obtenida por adsorción de nitrógeno y argon a 77 ºK, puede justificarse teniendo en cuenta que - tanto el nitrógeno como el argon pueden tener dificultades para difundirse, en un tiempo finito, a través de poros de diámetro muy pequeño ó a través de constricciones de mesoporos y macroporos, a una temperatura tan baja como - la de 77 ºK, mientras que el dióxido de carbono sí tendría mayor acceso a esas constricciones por tratarse de una - temperatura de adsorción más elevada (195 ºK) y por el - efecto del momento cuadrupolary la poralizabilidad de dicha molécula.

Los valores de la superficie específica de las muestras de grafito que han sido "gasificadas" con oxíge-

no al 31'9%, 51'3% y 88'2%, fueron expuestos en la Tabla 5.17, en la que se incluyen los valores obtenidos por los tres métodos utilizados en el presente trabajo.

En dicha tabla puede observarse cómo el valor de la superficie específica ha disminuido desde el valor original expresado en la Tabla 6.1, y como a medida que aumenta el porcentaje de oxidación disminuye también la superficie, excepto en el caso de la muestra gasificada al 88'2%. Como se hizo constar en el apartado 4.5.3, la muestra resultante del tercer proceso de gasificación era muy pequeña, y en consecuencia, los errores experimentales de adsorción pueden ser lo sufientemente importantes como para hacer que el resultado de la superficie específica pueda estar desvirtuado. De todas formas, si se observa la primera columna de la Tabla 5.17, en la que se dan los resultados obtenidos por el método del punto "B", podrá apreciarse que el valor de la superficie es prácticamente igual para los porcentajes de "gasificación" de 51'3% y 88'2%. Este hecho puede confirmarse si se estudian detenidamente las isotermas representadas en escala logarítmica en las Figuras 4.17 y 4.19, en el intervalo de presiones relativas cercano a

10^{-2}. La posible dispersión de datos en esa zona de presiones, donde el volumen adsorbido por la muestra es - muy pequeño comparado con el no adsorbido, puede hacer que la representación gráfica de los métodos de B.E.T. y L-G sea demasiado sensible a dicha dispersión. Sin embargo, en esa zona de la isoterma los puntos experimentales permiten un trazado que define en general, con buena precisión el punto B.

La disminución de la superficie específica al pasar del grafito original al gasificado viene a justificar algunos de los comentarios ya realizados anteriormente. El grafito objeto del presente trabajo, de origen mineral fue mezclado con un algutinante, y la mezcla fue sometida a un proceso de grafitización a elevada temperatura, con lo que el resultado final de estas operaciones es un grafito base, el mineralógico, que está cementado mediante otro grafito artificial resultante de la grafitización del - aglutinante. El distinto origen de ambos tipos de grafito en la muestra estudiada por nosotros ha de ponerse de - manifiesto tanto en el estudio de la superficie como en - los procesos de adsorción y desorción.

Respecto a la superficie específica, la muestra original ha de presentar un valor más elevado que cualquier otro obtenido después de someterla a un proceso de gasificación, porque durante la oxidación a alta temperatura, las particulas que sufren primero la oxidación serán - aquellas que presenten menor perfección cristalográfica, y no hay duda de que dichas partículas han de ser las co-- rrespondientes al grafito resultante del proceso de grafitización del aglutinante. El grafito mineral es cristalográficamente más perfecto, con policristales de mayor tamaño, que presentan superficies basales relativamente perfectas. Como ha sido demostrado por Rodriguez Reinoso (186) la acción del oxígeno sobre la superficie basal de un grafito pirolítico altamente ordenado es insignificante si se compara con la que tiene lugar en los bordes de las láminas. Esta existencia de dos tipos de adsorción (en los bordes y en los planos basales) debe atribuirse a la anisotropía del - grafito (187), más que a centros con energías particularmente altas.

Como consecuencia del proceso de oxidación, disminuirá el número de partículas de grafito "artificial"

que, al ser menos perfectas, debían presentar más zonas donde la adsorción podría tener lugar, con lo que se llegará al resultado de que la superficie específica será menor al aumentar la proporción de grafito mineral.

A medida que se progresa en el porcentaje de "gasificación", se ha de acentuar este fenómeno y, como consecuencia, habrá de disminuir la superficie específica, lo que se cumple satisfactoriamente hasta un porcentaje de quemado del 51'3%.

Ahora bien, hay que tener en cuenta que, además del proceso de combustión del grafito "artificial", las partículas del grafito (incluidas las del grafito mineral) estan siendo oxidadas a través de sus bordes, lo que lleva consigo una disminución del tamaño de partículas. Como consecuencia, llegará un momento en que empiece a compensarse el efecto de disminución del número de partículas de grafito artificial, con la disminución del tamaño de partícula, lo que llevaría consigo un aumento de la superficie específica, puesto que la cantidad de gas adsorbido será inversamente proporcional al tamaño de partícula. Esta puede ser la razón para que se dé el

hecho de que en la muestra "gasificada" al 88'2% aparezcan valores de superficie específica algo mayores que al - 51'3%, pero para admitir esta hipótesis será necesario estudiar otros porcentajes de "gasificación" por encima y debajo del valor de 88'2%.

6.3.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

Los calores diferenciales de adsorción a volumen constante(isostéricos) para el grafito, calculados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno y argon a las temperaturas comunes de 77 y 90 ºK, han sido representados en - las Figuras 5.11 y 5.13. Las entropías de adsorción, calculadas a partir de dichas isotermas, están representadas gráficamente en las Figuras 5.12 y 5.14.

De la observación de las Figuras 5.11 y 5.13 - puede deducirse que aparece un máximo correspondiente a una fracción de cubrimiento cercano a $\Theta = 0'9$, que es casi idéntico, aunque menos pronunciado en el caso del nitrógeno, al encontrado en la adsorción de argon en un grafito mineralógico (50) y al encontrado calorimétricamente por Beebe y

Young para el argon adsorbido en Spheron (2700) tratado a 2700 ºC (54). Estos autores interpretan dicho máximo- como debido a las interacciones laterales de las molécu- las adsorbidas, que es una explicación aceptable tenien- do en cuenta que dicha fracción de cubrimiento es muy - próxima a la unidad, es decir, a la formación de la mono_ capa.

Ahora bien, en la representación gráfica de los calores isostéricos pueden apreciarse otros puntos_ interesantes. Alrededor de una fracción de cubrimiento $\theta = 0'67$ (en el caso del nitrógeno, puesto que con argon no se ha llegado a valores tan bajos) aparece un pequeño máximo, que viene a corresponder prácticamente con el cambio de pendiente que puede observarse en las isoter- mas (Figuras 4.5 y 4.8) a la misma fracción de cubrimien_ to, y que ha sido discutido en el apartado 6.1.

A una fracción de cubrimiento prácticamen- te igual a $\theta = 0'5$ aparece un máximo más pronunciado , que también corresponde con el cambio de pendiente que tiene lugar en las isotermas cuando se ha llenado la mi- tad de la monocapa, como se vió en el apartado 6.1. El

valor numérico para este máximo es mayor que los co-
rrespondientes a los demás máximos que aparecen en -
la gráfica.

Pese a que la fracción de cubrimiento es -
más pequeña, la interacción lateral entre las moléculas
adsorbidas puede ser importante en este caso, puesto -
que, como se discutió anteriormente, nuestro grafito -
presenta una superficie que está compuesta por la de -
dos tipos distintos de grafito, y es lógico que la adsor-
ción tenga lugar primero, en las zonas más activas de la
superficie que son las correspondientes al grafito "arti
ficial". Esto trae como consecuencia el que a una frac-
ción de cubrimiento alta (Θ= 0'9) la interacción entre -
las moléculas adsorbidas es debida, principalmente, a
aquellas moleculas adsorbidas sobre la superficie homo
génea del grafito mineral, mientras que el máximo co--
rrespondiente a la fracción de cubrimiento menor (Θ=0'5)
sería debido también a las interacciones entre las molé
culas adsorbidas, pero sobre la superficie del grafito
"artificial".

A una fracción de cubrimiento aún menor -
(alrededor de Θ= 0'3) aparece un mínimo que correspon

de a un cambio de pendiente de la isoterma a una presión relativa entre 10^{-4} y 10^{-5}, que puede ser justificado como debido a la heterogeneidad superficial residual del grafito objeto del presente estudio, lo que está de acuerdo con lo discutido en el apartado 6.1.

En la figura 5.13, para el caso del argon, puede observarse que, además del máximo a una fracción de cubrimiento próxima a la unidad ya comentado, existe otro máximo bien definido para un valor de $\theta = 1'92$ correspondiente a un valor próximo a la formación de la segunda monocapa, lo que viene a suponer que a partir de $\theta = 2$, el calor diferencial va disminuyendo, para quedar prácticamente constante.

La variación de estos calores nos indica que cuando se ha cubierto la primera monocapa y se inicia la formación de la segunda, el gas adsorbido presenta todavía interacciones importantes con el adsorbente a través de la primera capa de moléculas adsorbidas, como puede deducirse del valor todavía alto de ΔH. Sin embargo, al completarse la segunda monocapa, el gas adsorbido empieza a comportarse como una capa líqui-

da ya que $\Delta\bar{H}$ se aproxima al calor latente de condensación para después mantenerse constante como lo prevé la teoria de B.E.T.

Por otra parte, esto está relacionado con lo dicho anteriormente, al discutir la forma de las isotermas, respecto a la apreciación en ellas de la formación de la segunda monocapa, puesto que en las isotermas en escalera, que son típicas de superficies homogeneas, la película adsorbida presenta una condensación bidimensional debida a la atracción mutua de las moléculas adsorbidas. Bonnetain y Col. (188) concluyen que la formación de escaleras corresponde a una verdadera condensación bidimensional a partir de la formación de la segunda monocapa, como ocurre en nuestro caso.

Estas consideraciones justifican el uso de la adsorción de argon a 77 y 90 ºK, puesto que con ello puede estudiarse con detalle la adsorción a unas fracciones de cubrimiento bastante superiores a la unidad, basándose en el estudio de las funciones termodinámicas. Más adelante se verá como algo parecido ocurre al estudiar las variaciones de la entropía en el proceso de adsorción.

En cuanto a los valores numéricos de los calores diferenciales de adsorción de nitrógeno (Figura 5.11) hay que hacer constar que son del orden de los encontrados en la bibliografía para diferentes grafitos y carbones grafitizados (189) (190) (97). Dichos calores son positivos, al igual que ocurre con los de argon, en el intervalo de cubrimiento estudiado por nosotros, y el valor correspondiente a la fracción de cubrimiento $\theta = 1$ es de 850 cal/mol para el nitrógeno y 800 cal/mol para el argon, que son muy parecidos a los encontrados para diversos carbones grafitizados citados en la bibliografía (191) (136), y prácticamente iguales a los valores encontrados para nitrógeno y argon en un grafito mineralógico (50).

Cuando se comparan los valores de los calores diferenciales de adsorción, hay que tener en cuenta el hecho de que dichos valores numéricos no siempre están referidos a un mismo punto de referencia. Así, unos autores realizan los cálculos referidos al proceso líquido→adsorbato, relacionando todos los cambios con el estado líquido (H'_L), con lo que

$$\Delta H = (H'_L - H_s) = (H_g - H_s) - (H_g - H'_L)$$

donde $(H'_L - H_s)$ es el cambio de energía producido por - el paso de un mol de la fase líquida a la fase adsorbida y $(H_g - H'_L)$ es la energía de vaporización por mol (calor latente de condensación). Sin embargo, otros autores - realizan los cálculos teniendo en cuenta el proceso gas-→adsorbato $(H_g - H_s)$, con lo que el valor numérico del calor de adsorción será el correspondiente al proceso líquido-adsorbato, más el calor latente de condensación.

En nuestro caso, puesto que las temperaturas de las experiencias están comprendidas entre el punto triple y la temperatura crítica del adsorbato, se ha - considerado el proceso líquido-adsorbato, de forma que los valores mínimos del calor de adsorción serán próximos a cero, que corresponde al calor latente de condensación. Como consecuencia, nuestros valores numéricos serán inferiores, en el calor latente de condensación, a los de aquellos autores que consideran el proceso gas→ adsorbato.

El hecho de que los calores diferenciales de adsorción calculados por nosotros sean parecidos a los_

obtenidos para nitrógeno y argon en un grafito mineralógico (50), pero algo inferiores a los del butano (66) y, al mismo tiempo, sistemáticamente menores que los que se presentan para el nitrógeno sobre carbones con diferentes grados de grafitización, nos indican que nuestro grafito, basado en uno de origen mineral, presenta una homogeneidad intermedia entre los grafitos mineralógicos y los preparados artificialmente, como se discutió con anterioridad, es decir, que las interacciones sólido-gas son más debiles que en los carbones grafitizados, aunque algo mayores que en el grafito mineralógico, lo que indica que el contenido energético superficial también es intermedio entre ambos casos "extremos".

La variación de los calores de adsorción a presión superficial constante (calores integrales de adsorción), viene dada también en la Figura 5.11 para el nitrógeno. En dicha Figura puede observarse que los valores del calor integral disminuyen contínuamente a medida que aumenta la fracción de cubrimiento, lo que es totalmente lógico porque debe esperarse que el calor de adsorción por molécula aumente a medida que disminuye θ. Ahora

bién, también puede esperarse que ese aumento del calor de adsorción llegue a nivelarse a fracciones de cubrimiento muy bajas, pero en nuestro caso solo se ha - llegado en los cálculos a una fracción de cubrimiento - de $\theta = 0'1$.

Como se indicó anteriormente, las entropías de adsorción estaban presentadas en las Figuras 5.12 y 5.14, para nitrógeno y argon, respectivamente. La forma general de la variación de entropías diferenciales para nitrógeno (Figura 5.12) es muy parecida a la que se_ puede esperar de un adsorbente grafítico (190) (115). Lógicamente, todos los máximos y mínimos que aparecen están relacionados con los mínimos y máximos presentes en la representación de los calores diferenciales (Figura - 5.11). La disminución contínua de la entropía diferencial al aumentarθ hasta la unidad es lógicamente debida al - hecho de que aumenta el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie, siendo el valor mínimo el que - equivale a la formación de la monocapa completa. A partir de este mínimo, el valor de la entropía aumenta, puesto que hay menos moléculas adsorbidas en la segunda mo_

nocapa, las cuales tendrán un mayor grado de libertad.

En la Figura 5.12 puede observarse, además del mínimo de entropia a $\Theta = 1$, otro mínimo menos pronunciado a una fracción de cubrimiento cercano a $\Theta = 0'5$. Esto viene a confirmar algunos comentarios ya hechos acerca de la forma en que tiene lugar la adsorción en la superficie del grafito. Parece ser que a una fracción de cubrimiento cercana a la unidad se completa la monocapa en la superficie basal del grafito natural, más pefecto, mientras que a $\Theta = 0'5$ puede haberse completado solamente la monocapa en la superficie más imperfecta del grafito "artificial". Un caso análogo se encontró para un grafito natural(50)aunque este segundo mínimo, que correspondía a $\Theta = 0'05$, era atribuido a la formación de la monocapa en los bordes de las láminas de grafito. Como nuestro grafito, además de los bordes de las láminas de grafito natural, contiene una determinada porción de grafito "artificial", puede esperarse que el mínimo aparezca a una fracción de cubrimiento bastante superior a 0'05.

La entropía diferencial del nitrógeno presenta la tendencia a aumentar rápidamente a medida que disminuye la fracción de cubrimiento, que es el comportamiento

predicho por Hiil (38) al afirmar que debe aproximarse a infinito para un cubrimiento cero, según el modelo de mecánica estadística empleado para deducir la isoterma de B.E.T. Este aumento de la entropía está de acuerdo con el comportamiento de una capa de gas bidimensional adsorbida, que debe estar presente en las condiciones de nuestras experiencias.

La variación de la entropía integral también está representada en la misma Figura 5.12, y puede observarse que presenta un comportamiento análogo a la variación de la entropía diferencial, con la única salvedad del aumento de entropía integral al aumentar la fracción de cubrimiento, θ, desde 0'2 hasta 0'6. La entropía integral presenta un mínimo cercano al punto donde se completa la monocapa de gas adsorbido ($\theta = 1$) como ha de ocurrir según el modelo de B.E.T. para las isotermas de adsorción. El mínimo de entropía integral está asociado, con un mínimo de entropía diferencial aunque no para el mismo valor de la fracción de cubrimiento, puesto que $\bar{S} = S + \Gamma \frac{\partial S}{\partial \Gamma}$. Al mismo tiempo, para que se cumpla la ecuación anterior (114) las curvas de entropía integral y entropía diferencial se han de cruzar en el mínimo de la entropía integral, como puede comprobarse que ocurre en nuestro caso (Figura 5.12).

Los valores numéricos de las entropías a lo largo del proceso de adsorción, son en relación a los encontrados en la bibliografía, inferiores a los correspondientes al grafito mineralógico, pero algo superiores a los diferentes carbones grafitizados. Así, el mínimo de entropía diferencial llega a un valor aproximado a(-6) - cal.grado^{-1}.mol^{-1}, mientras que en el integral es (-2) cal.grado^{-1}.mol^{-1}, valores intermedios a los encontrados para el grafito mineralógico (50), y para carbones muy grafitizados (190). Esto quiere decir que, en nuestro caso, las moléculas del adsorbato se encuentran en un estado de libertad inferior al que corresponde al estado líquido normal, y bastante más retenidas respecto a como se encuentran en el grafito mineralógico, puesto que en este último caso, la entropía de adsorción sería positiva (50).

Los datos de entropía proporcionan una interesante confirmación de la validez del método B.E.T. para la determinación de la capacidad de la monocapa. - La entropía integral presenta un mínimo en el punto donde la monocapa está justamente completa, caso que se da en nuestras isotermas de nitrógeno. El mínimo de la entropía integral está asociado por razones matemáticas con un mínimo en la entropía diferencial, el cual siempre (192)

corresponde a un valor de Θ algo inferior. También el - valor de la entropía diferencial en ese mínimo es inferior al correspondiente al mínimo de entropía integral. Ambas circunstancias puede constatarse en las representaciones gráficas de la Figura 5.12.

Finalmente, hay que hacer constar que en las Figuras 5.11 y 5.12, puede apreciarse como las - curvas de los calores y las de las entropías se cruzan para una fracción de cubrimiento cercana a la unidad, como era de esperar dada la relación matemática entre ambas clases de funciones termodinámicas.

6.4.- DESORCION

Como se hacía constar en el apartado 3.8, una vez terminado el proceso de adsorción, cuando se había conseguido la presión de saturación (P/Po = 1), se procedió a iniciar la desorción del adsorbato, con_ el objeto de estudiar la posibilidad de la existencia de histéresis.

En las figuras 4.3 y 4.9, se incluyen las isotermas de adsorción-desorción a 77 ºK, correspondientes a nitrógeno y argon, respectivamente. En ellas puede apreciarse que existen diferencias notables entre las ramas correspondientes a los procesos de adsorción y de-- sorción.

Como en la mayoría de los casos en que este fenómeno está presente, el ciclo de desorción está desplazado hacia presiones relativas más bajas que las que corresponden al proceso de adsorción. Esta diferencia entre las ramas de adsorción y desorción es un fenómeno reproducible, como ha podido comprobarse en el presente - trabajo, siempre que la presión, final alcanzada en la adsorción sea igual a la presión normal de saturación del - adsorbato, cuando éste,está condensado como líquido ó - sólido. Este fenómeno mencionado recibe el nombre de - histéresis.

Tanto para el nitrógeno como para el argon la histéresis obtenida es del tipo B de la clasificación de de Boer (193), como puede verse en las citadas Figuras 4.3 y 4.9. En ambos casos, la rama de la isoterma de adsor-

ción crece en forma asintótica al acercarse a la presión de saturación, mientras que la rama de desorción está desplazada hacia presiones menores y presenta una pendiente menos pronunciada a presiones relativas intermedias acerca del punto de cruce (P/Po de 0'3 a 0'5).

Kelvin ha demostrado con argumentos termodinámicos, que si un líquido cubre parcialmente un tubo - capilar de radio r, la presión de vapor P por encima del menisco es inferior a Po (Presión normal de saturación) con tal de que el ángulo de contado α entre el líquido y la pared del capilar sea inferior a 90º (174). Y así, obtiene la ecuación,

$$\ln \frac{P}{Po} = \frac{-2\gamma \bar{V} \cos \alpha}{r RT}$$

donde los símbolos tienen el significado conocido. De - aquí se deduce que:

si $\alpha < 90º$, entonces, $0 < \cos \alpha < 1$ y $P/Po < 1$.

El ángulo de contacto no es el mismo en el - proceso de adsorción que en el de desorción y así, Zsigmondy (194) distingue dos tipos, según que el menisco avance (adsorción) ó retroceda (desorción) en el poro.

En estas condiciones, si la adsorción se lleva a P/Po = 1 antes de que se realice la desorción, es - lógico admitir que el angulo α formado por el menisco - que retrocede con la pared sea nulo, ya que la superficie puede considerarse como "mojada" por el adsorbato lí-- quido. Así, en un poro de radio determinado, el adsorbato condensado estará en equilibrio con el vapor a una presión P más elevada durante la adsorción que durante la desorción, apareciendo con relativa frecuencia un ciclo de histéresis, originado por este fenómeno de condensación capilar.

Para un tipo de histéresis como el encontrado en el presente trabajo, las formas de los poros del adsorbente pueden ser de dos clases. Atendiendo a la teoria del "tintero", el poro tiene un cuello corto y estrecho si se compara con las dimensiones restantes (alrededor - de hasta 500 Å de diámetro de poro). En este caso, durante la adsorción, el poro se llena cuando se llega a la presión que corresponde a la condensación (Pa = presión de adsorción) en la parte más ancha del poro, mientras que durante la desorción no se vacía hasta que se alcanza la presión P_d (presion de desorción) que corresponde a la - evaporación de un poro de radio igual al del cuello. Por_

supuesto, $P_a > P_d$, de forma que la rama de desorción ha - de estar desplazada hacia presiones más bajas.

Ahora bien, hay que tener en cuenta la naturaleza cristalográfica de la muestra estudiada. Se trata de - un grafito con estructura laminar, y si consideramos el espacio capilar formado por dos láminas paralelas, en él no se puede formar menisco hasta que se alcanza la presión - de saturación. En la desorción, el espacio entre las láminas se vacía a una presión relativa que corresponde a un - radio efectivo de la curvatura del menisco igual a la anchura del capilar (separación entre las láminas), resultando - un ciclo de histéresis del tipo B. Hay que hacer constar - que al hablar de láminas no nos referimos a las láminas de grafito separadas entre sí por 3,35 Å, sino a los diferentes bloques de planos de grafito resultantes de la distribución al azar dentro del sólido.

En consecuencia, tanto en uno como en otro - caso podemos hablar del fenómeno de histéresis como debido a la presencia de "mesoporos" en el grafito. Estos_ pesoporos serían, según la clasificación de Dubinin (182) los que tuviesen un diámetro efectivo comprendido entre 400 y 1000(ó 2000)Å, y son precisamente aquellos en los que

puede tener lugar la condensación capilar con la formación de un menisco del adsorbato líquido, fenómeno que es el - responsable de la aparición del ciclo de histéresis. Como se sabe, los microporos (aquellos poros con diámetro de - hasta 40 Å), están completamente llenos a una presión relativa que corresponden al principio del ciclo de histéresis.

Con el objeto de completar el estudio del fenómeno de histéresis se realizó un barrido del proceso de - desorción y en la Figura 4.6 se puede apreciar el estudio realizado sobre grafito mediante la adsorción de nitrógeno a 77 ºK. El ciclo de histéresis es bastante apreciable, cerrando, como antes se ha indicado, a la curva de adsorción a una presión relativa entre 0'4 y 0'5, que concuerda bastante bien con los valores consultados en la bibliografía, - referente a este tipo de histéresis. Al mismo tiempo, se - pueden observar dos ciclos de histéresis más pequeños, - obtenidos como consecuencia del estudio de la desorción - sin haber llegado a la presión de saturación. Así uno de estos "barridos" se realizó partiendo de una presión relativa igual a 0'98, y el segundo barrido, a su vez, partiendo de 0'91 de presión relativa. Se observa con bastante -

facilidad como las isotermas de desorción transcurren por caminos distintos, según el último punto experimental obtenido en la adsorción lo que constituye una característica importante del fenómeno de histéresis. Estos tres ciclos de desorción se cruzan prácticamente en un mismo punto, ya muy próximo del cierre definitivo de la histéresis, que corresponde, como se ha indicado, a una presión relativa cercana a 0'5. Este "barrido" del ciclo de histéresis no presenta ninguna irregularidad con los encontrados por otros autores en adsorbentes que presentan histéresis del tipo B. Es de destacar que estos barridos se han obtenido en varias series de medidas, siendo en todos los casos perfectamente reproducibles y dependiendo sólo del punto de partida del ciclo de adsorción, como puede apreciarse en la Figura 4.6.

El estudio de las isotermas de desorción nos permite, como se hizo constar en el apartado 5.3, conocer el area y el volumen total de los poros, así como la distribución del tamaño de estos poros en el grafito utilizado en el presente trabajo.

Hay que tener en cuenta que es difícil la determinación precisa del volumen y distribución de poros en nuestras isotermas, por ser asintóticas a presiones -

relativas cercanas a la unidad, típicas de adsorbente - con un considerable volumen de poros de radio mayor - de 300 Å. Por otra parte, la porosimetría de mercurio tampoco puede medir el volumen de poros con radio menor de 100 Å sin deformar la estructura de la muestra.

Los resultados de la aplicación del método de Pierce (181) para el estudio del tamaño y distribución de poros, fueron expresados en la Tabla 5.25, - mientras que en la Figura 5.18 se representaba gráficamente la variación del volumen de poros en función de sus radios. En dicha Figura se observa un máximo pronunciado a un valor del radio medio de 22 Å, (entre 20'6 y 23 Å, que correspondería a unas presiones relativas de 0'5 y 0'55). Esto quiere decir que la mayor parte del volumen está ocupada por poros con un diámetro superior a los 40 Å, ya dentro de los mesoporos en la clasificación de Dubinin.

Por otra parte, y aun cuando hay una zona no estudiada, puesto que la porosimetría de mercurio da valores útiles sólo a partir de los 200 Å, puede observarse en la Figura 4.20, como a partir del límite superior de mesoporos (≃1000Å de radio), hay una considerable

contribución de los macroporos; esto último se podía prever considerando la gran pendiente de la rama de adsorción a presiones relativas próximas a la unidad (presión de saturación). Los valores dados por la porosimetría de mercurio para radios superiores a 10^5 Å, han de ser considerados sólo como relativos puesto que estos valores de radios se aproximan al tamaño de partículas utilizado en la muestra sometida a la porosimetría de mercurio (tamaño de partícula comprendido entre 50 y 80 μ).

Además de en el grafito original, el fenómeno de histéresis se ha estudiado en las muestras de grafito sometidas a la "gasificación" con oxígeno a 600 ºC. Las correspondientes isotermas de adsorción-desorción de dichas muestras gasificadas fueron representadas en las Figuras 4.14 y 4.16. En ambas Figuras puede apreciarse una notable disminución de la histéresis respecto a la muestra de grafito original (Figura 4.6) y al mismo tiempo, el ciclo de histéresis es más estrecho en el caso en que la muestra ha sido más "gasificada" (Figura 4.16). Esta diferencia puede verse más claramente en las representaciones logarítmicas de dichas isotermas (Figura 4.15. y 4.17).

El resultado de la "gasificación" se aprecia notablemente en la representación gráfica de la variación de volumen de poros en función del radio de poro. Para - ello basta comparar la Figura 5.18 con las Figuras 5.19 y 5.20 correspondientes a las muestras gasificadas al - 31'9% y 51'3% respectivamente.

El ciclo de histéresis permite estudiar sólamente aquellos poros de radio superior a 15 Å, puesto - que los poros de radio inferior corresponderían a presiones relativas inferiores a 0'30, fuera del ciclo de histéresis. De la observación de las tres Figuras mencionadas anteriormente puede deducirse primeramente que la textura porosa cambia a medida que progresa la oxidación y que el volumen correspondiente a los mesoporos se mantiene relativamente constante en las dos muestras gasificadas, además, parece inducirse que el volumen correspondiente a los poros de radio inferior a 15 Å aumenta a medida que progresa el proceso de oxidación.

Estas variaciones en la distribución del tamaño de poros, pueden ser atribuidas a la apertura de microporos que estaban previamente cerrados o al aumento de - los poros que ya existían previamente. Recordando lo ya

indicado respecto a la estructura del grafito estudiado, consistente en un grafito mineral cementado con un grafito procedente del aglutinante, se puede relacionar dicha estructura con lo que está ocurriendo durante el proceso de gasificación. A medida que se oxida la muestra original va desapareciendo primeramente el grafito denominado "artificial" pero, al mismo tiempo, hay que tener en cuenta que este grafito más imperfecto puede presentar una estructura microporosa y, como consecuencia, al progresar la gasificación puede tener lugar el proceso de apertura de poros y ensanchamiento de los existentes. El resultado conjunto de estos dos fenómenos es, por una parte, que al disminuir la cantidad de grafito artificial, mientras que el mineral se oxida en mucha menor proporción, la superficie específica de la muestra debe disminuir puesto que el grafito mineral es mucho más perfecto cristalográficamente. Además, por otra parte, al proseguir la oxidación va aumentando el tamaño de los microporos, llegandose incluso a la integración de varios de ellos, en uno sólo, con lo que la adsorción disminuirá, efecto que se compensa parcialmente con la apertura de nuevos microporos, ya que la isoterma de adsorción sigue mostrando una curvatura acusada (próxima a los 90º) típica de la adsor-

ción en dichos microporos, como puede verse en las Figuras 4.14 y 4.16.

Por otra parte, de los resultados expresados en las Tablas 5.25 a 5.27, puede deducirse el valor de la sumatoria de las áreas de los poros, calculada a partir - del ciclo de histéresis, valor que discrepa algo de los resultados encontrados para la superficie específica por el métodos que hemos utilizado. En el caso del grafito original, dicha sumatoria es superior al valor de dicha superficie, lo que es típico de sistemas con poros relativamente grandes (156), mientras que en las muestras "gasificadas" dicho valor es inferior al de la superficie específica. En estos dos casos de las muestras "gasificadas", - hay que tener en cuenta el hecho de que la apertura de - microporos antes cerrados, no es detectada por el método, puesto que sólo se obtiene la sumatoria de los mesoporos y, por consiguiente esta superficie será menor que - la superficie específica de la muestra correspondiente.

Todos estos hechos están intimamente relacionados con lo discutido en el apartado 6.2, referente a la superficie específica de las muestras. Un parámetro que puede ser de utilidad en esta discusión es el c

de la ecuación de B.E.T., puesto que está relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente y, conse-- cuentemente, con la textura del adsorbente.

El valor de c para el grafito original es - bastante elevado, 600, como era de esperar, dada la - pronunciada curvatura que presenta la correspondiente isoterma de nitrógeno, cerca del punto "B".

Cuando el grafito se gasifica al 31'9% el - valor de c aumenta a 930, lo que es indicativo de la presencia de los microporos debidos al grafito procedente del aglutinante, pero cuando la gasificación es de 51'3% ya el valor de c es menor, 840, aunque todavía mayor - que el del grafito original. Este comportamiento es paralelo a las diferencias que existen entre la sumatoria de areas de poros y las superficies específicas correspondientes para las muestras gasificadas (31'9%: $\Sigma Ap - S = 0'15$ 51'3% : $\Sigma Ap - S = 0'08$) y se interpreta en el sentido de que la primera "gasificación" crea nuevos microporos que antes estaban cerrados, y en la segunda el número de microporos todavía es mayor que en el grafito original, pero menor que en el "gasificado" al 31'9%, como consecuencia de que durante la gasificación desa

parece más rápidamente el grafito "artificial" que el - mineral.

Finalmente, el valor de c = 570 en la muestra gasificada" al 88'2 %, ya que es menor que el correspondiente al grafito original porque a este porcentaje de oxidación debe quedar, proporcionalmente, poco grafito artificial, aunque contribuye con sus microporos al valor de c, porque el grafito mineral, por su perfección - cristalográfica deberá dar un valor de c mucho menor.

.....

Todas las consideraciones anteriormente - expuestas, ponen de manifiesto la importancia de la contribución de las técnicas experimentales utilizadas en - el presente trabajo al estudio de la superficie de un grafito de origen mineral y de las interacciones gas-sólido en dicha superficie. Por otra parte, la combinación de todas estas técnicas experimentales ha permitido un - avance en el conocimiento de la textura porosa de dicho grafito, poniendo de manifiesto la existencia de dos tipos de superficie grafítica en la muestra estudiada, - que son consecuencia del método utilizado en su preparación industrial.

Por otra parte, los resultados experimentales obtenidos, así como la discusión de los mismos abren la posibilidad de investigaciones complementarias en las que se puede proceder a estudiar, por una parte, la adsorción de dióxido de carbono a temperaturas superiores a la utilizada en el presente trabajo, y por otra, el proceso de grafitización utilizando un mayor número de experiencias de oxidación, paralelamente a la adsorción de nitrógeno y a la porosimetría de mercurio.

7.- CONCLUSIONES

7.- CONCLUSIONES

Como consecuencia del estudio realizado mediante la adsorción de nitrógeno, argon y dióxido de carbono en un grafito de origen mineral procedente de Degussa (Alemania), con el concurso de otras técnicas experimentales descritas a lo largo del presente trabajo, y al comparar los datos experimentales obtenidos por nosotros con otros referentes a procesos similares publicados previamente en la bibliografía, se han podido establecer entre otras, las siguientes conclusiones.

1ª.- El grafito objeto del presente trabajo es de un alto grado de pureza, como lo confirman los análisis suministrados por la J.E.N. y los realizados por nosotros, antes y después de los tratamientos mecánicos y posterior purificación con ácidos clorhídrico y fluorhídrico hirvientes.

De los diagramas de difracción de rayos X y de electrones obtenidos para dicho grafito puede deducirse una elevada cristalinidad, aunque algo menor que la correspondiente a otros grafitos mineralógicos naturales.

2ª.- El sistema volumétrico diseñado y construido para la realización del presente trabajo presenta una gran precisión en la determinación de los datos experimentales de adsorción, en todo el intervalo de presiones estudiado. El vacuómetro Pirani, previamente calibrado para el adsorbato a utilizar, ha proporcionado datos experimentales satisfactorios.

3ª.- Las cuatro isotermas de nitrógeno y argon a las temperaturas de 77 y 90 ºK presentan claramente el tramo recto correspondiente a la formación de la primera monocapa de gas adsorbido, lo que ha permitido utilizar el método del punto "B" para la determinación de Vm.

La cantidad adsorbida en la zona inmediatamente anterior a la formación de la monocapa, es muy superior a la encontrada por otros autores para grafitos minerales, indicando fuertes interacciones adsorba-

to-adsorbente, así como una diferencia en textura respecto a grafitos naturales.

4ª.- En las isotermas de nitrógeno a 77 ºK y argon a 77 y 90 ºK, ha podido apreciarse con facilidad la formación de la segunda monocapa de gas adsorbido, lo que indica un cierto grado de homogeneidad del grafito utilizado.

Las micrografías resultantes del estudio realizado mediante microscopía electrónica "Scanning" confirman este grado de homogeneidad superficial de las particulas de nuestro grafito, así como el hecho de que los diferentes tratamientos mecánicos y químicos a que fue sometida la muestra original, no han alterado profundamente las partículas de dicho grafito.

5ª.- En la zona de bajas presiones de las isotermas de - nitrógeno a 77 y 90 ºK ha podido comprobarse el - cambio de pendiente a una fracción de cubrimiento $\Theta = 0'5$, debido a un cambio en las interacciones sólido-gas y a la naturaleza cristalográfica no uniforme del grafito. El cambio de pendiente a $\Theta = 0'67$ es

el correspondiente al encontrado en otros trabajos en un grafito natural.

6ª.- De las conclusiones anteriores se deduce que las interacciones del nitrógeno y argon con el grafito son muy semejantes entre sí. Sin embargo la isoterma de adsorción de dióxido de carbono a 195 ºK es un caso intermedio entre los tipos II y III, lo que indica que las interacciones del adsorbato y el grafito son esencialmente diferentes a las de nitrógeno y argon. Esto es debido al momento cuadrupolar y a la polarizabilidad de la molécula de dióxido de carbono.

7ª.- Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 ºK sobre las muestras "gasificadas" son parecidas a las obtenidas en el caso del grafito original, aunque el ciclo de histéresis disminuye progresivamente al aumentar el porcentaje de gasificación. Al mismo tiempo, la gasificación produce un aumento de homogeneidad, que se deduce del cambio de convexidad de las isotermas y la tendencia a la adsorción en etapas.

8ª.- El resultado del proceso de "gasificación" del grafito ha dado lugar a una disminución de la superficie específica, tanto más intensa cuanto mayor fue el grado de gasificación, excepto para la muestra "gasificada" al 88'2%. Esta disminución de la superficie específica parece confirmar el hecho de - que durante el proceso de gasificación se produce un cambio de textura en el grafito original.

9ª.- Los calores isostéricos de adsorción para nitróge no y argon presentan un máximo correspondiente a una fracción de cubrimiento $\Theta = 0'9$, valor casi - identico al encontrado para un grafito natural. Dicho máximo debe ser consecuencia de las interacciones laterales de las moléculas adsorbidas.

10ª.- En el calor isostérico correspondiente al nitróge- no aparecen unos máximos a valores de $\Theta = 0'67$ y $\Theta = 0'5$, correspondientes a los cambios de pen-- diente en las isotermas, anteriormente mencionados. La interacción lateral entre las moléculas adsorbidas puede tener influencia a estos cubrimientos relativamente bajos, debido a las diferentes zonas - de la superficie del adsorbente.

11ª.- El calor isostérico para el argon muestra también un máximo cercano a la fracción de cubrimiento - $\Theta = 2$, que corresponde a la formación de la segunda monocapa. A partir de una fracción de cubri-- miento superior a $\Theta = 3$ el calor isostérico se hace prácticamente constante, e igual al calor latente - de condensación del adsorbato, como era lógico - esperar.

12ª.- De las anteriores conclusiones se deduce que el - uso de nitrógeno y argon como adsorbatos a las - temperaturas de 77 y 90 ºK son complementarios para estudiar una zona considerable de cubrimiento, que no podría conseguirse incluso en la zona de muy bajas presiones utilizando solo el nitróge- no.

13ª.- Los valores numéricos de los calores de adsorción son parecidos a los encontrados para grafito natural, pero algo inferiores a los correspondientes a carbones con diferente grado de grafitización, lo que demuestra que nuestro grafito presenta una - homogeneidad intermedia entre el grafito natural y los artificiales.

14ª.- La entropía diferencial presenta un mínimo coincidente con la fracción de cubrimiento unidad, - con un valor numérico inferior al correspondiente al grafito mineralógico, pero superior al de - diferentes carbones grafitizados, lo que quiere decir que, en nuestro caso, las moléculas del adsorbato se encuentran en un estado de libertad - inferior al que corresponde al estado líquido normal pero retenidas más energéticamente que en el caso del grafito natural.

15ª.- De las anteriores observaciones se deduce que los datos de entropía proporcionan una interesante - confirmación de la validez del método de B.E.T. para la determinación de la capacidad de monocapa.

16ª.- Tanto para el nitrógeno como para el argon la histéresis obtenida al realizar el proceso de desorción es del tipo B de la clasificación de de Boer.

Dicha histéresis puede ser debida a la presencia de poros de diámetro perteneciente al grupo de -

mesoporos, y al espacio capilar formado por los - bloques de láminas de grafito. Tanto en uno como en otro caso, se puede hablar de la presencia de - mesoporos en el grafito.

17ª.- El estudio de la distribución del tamaño de poros indica que la mayor parte del volumen está ocupado por mesoporos de diámetro superior a 40 Å. La porosimetría de mercurio confirma la gran contribución de los macroporos.

18ª.- Como se deduce del estudio de la histéresis en las isotermas de nitrógeno de las muestras "gasificadas", la distribución del tamaño de poros cambia a medida que progresa la gasificación, ya que se - abren microporos que antes estaban cerrados, y - se ensanchan los existentes. Este fenómeno puede considerarse paralelo a la desaparición, durante - el proceso de gasificación, de dos tipos diferentes de grafito.

19ª.- La sumatoria de las áreas de poros calculada a - partir de los ciclos de histéresis, discrepa algo

de los resultados de superficie específica obtenida por los tres métodos utilizados. En el caso del grafito original, dicha sumatoria es superior al valor de la superficie especifica, lo que es típico del sistema con poros relativamente grandes, mientras - que en las muestras "gasificadas" es inferior, ya- que la apertura de microporos no es detectada por el método.

20ª.- El valor de c para el grafito original es relativa-- mente grande, 600, como era de esperar dada la - pronunciada curvatura que presenta la isoterma de nitrógeno cerca del punto "B". Al realizar la primera gasificación, aumenta c, lo que indica la presencia de microporos; pero al progresar en la gasificación disminuye el valor de c ya que, aun cuando hay todavía microporos, su volumen disminuye por el - distinto grado de desaparición de los dos tipos de- grafito.

21ª.- Los métodos experimentales utilizados en el presente trabajo han permitido establecer la presencia de los dos tipos de grafito natural y artificial, proce-

dente este último de la grafitización del aglutinante, así como la influencia que este grafito "artificial", ejerce sobre la superficie del grafito mineral utilizado como base, que hace al grafito estudiado, intermedio entre grafito mineral y otro exclusivamente artificial.

22ª.- Las diferencias de comportamiento de ambas superficies grafíticas quedan bien establecidas, - tanto en las isotermas de adsorción como en las funciones termodinámicas deducidas de ellas, - así como en el cambio de superficie específica a medida que progresa en la gasificación. Los resultados de la histéresis y de la distribución de poros nos indican de una manera clara como va teniendo lugar dicho proceso de gasificación en ambas superficies grafíticas.

8.- BIBLIOGRAFIA

8.- BIBLIOGRAFIA

(1) LE GROUPE FRANÇAIS D'ETUDES DES CARBONES; Les Carbones, I, 140, Masson. Paris (1965).

(2) DAY, F.H.; Chemical Elements in Nature, 224, Harrap, London (1963).

(3) BERMAN, R. (Ed.);"Physical Properties of Diamond", Clarendon Press, Oxford (1965).

(4) NIGHTINGALE, R.E.; Nuclear Graphite, New York (1962).

(5) TEE, P.A. y TONGE, B.L.; J. Chem. Educ. 40, 117 (1963).

(6) UBBELOHDE, A.R. y LEWIS, F.A.; "Graphite and its Crystal Compounds", Oxford (1960).

(7) ERGUN, S.; Carbon 6, 141, (1968).

(8) PAULING, L.; "The Nature of the Chemical Bond", 3rd. Ed., 235, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1960).

(9) ACHESON, A.G.; U.S. PATENT Nº 1.030. 372 (1912).

(10) BACON, G.E.; Acta Cryst. 4, 558 (1951).

(11) LEWIS, T. Y. y SECKER, P.E.; Science of Materials, 159, Harrap, London (1965).

(12) BERNAL, J.D.; Proc. Roy. Soc. A. 106. 749 (1924).

(13) LIPSON, H. y STOKES, A.R.; Proc. Roy. Soc. 181 101. (1942)

(14) GASPAROUX, H., Carbon, 5, 441, (1967).

(15) GASPAROUX, H.; y LAMBERT, B.; Carbon 8, 573 (1970).

(16) REYNOLDS; "Physical Properties of Graphite",
Elsevier (1968).

(17) HOLLAND, M.G.; KLEIN, L.A. y STRANB, W.D.
J. Phys. Chem. Solids, 27, 903,
(1966).

(18) KELLET, E.A. y RICHARDS, B.P ; J. Nucl. Ma
ter. 12, 184, (1964).

(19) SPAIN, I.L.; UBBELOHDE, A.R. y YOUNG, D.A;
Proc. 2nd Ind. Carbon and Graphite
Conf., Soc. Chem. Ind. London (1965)

(20) BLACKMAN, L.C.F.,"Modern Aspect of Graphite
Technology Academic Press", 258,
London (1970).

(21) JEITNER, F., NEDOPIL, E. y VOHLER, O.; Ber.
dent. Keram. Ges. 41, 135, (1964).

(22) HOLLIDAY, A.K., HUGHES, G. y WALKER, S.M.
"Comprehensive Inorganic Chemistry"
Ed. Board Pergamon Press (1973).

(23) HENNING; Proc. 3rd Carbon Conference. Pergamon Press, New York, 265, (1959).

(24) LANG, F.H., MAGNIER, P. y MAY, S.; Proc. 5th carbon Conference. Pergamon Press, New York, 171 (1962).

(25) PACAULT, A.; MARCHAND, A., BOTHOREL, P., ZANCHETTA, J., BOY, F., CHERVILLE, J. y Oberlin, M.; J. Chim. Phys. 57, 892, (1960).

(26) RAPPENEAU, J. y YVARS, M.; Energie nucleaire 5, nº 7, 512 (1963).

(27) ODENMG, C.A. y BOWMAN, J.C.; Proc. Industrial Carbon and Graphite Conference. Society of Chemical Industry, London, 125 (1958).

(28) BECK, J.; "Le goudron de houille". P.U.F., Paris, (1960).

(29) FIALKOV, A.S.; Proc. Industrial Carbon and Graphite Conference, Society of Chemical Industry, London, 101, (1958),

(30) TROMBEL, F.; Congres de la Societé Française de Céramique Paris (1962).

(31) CARLEY-MACAULY, K.W. y MACKENZIE, M.; Pergamon Press, 2, 449 (1962).

(32) BROWN, A.R.G., WATT, W., POWELL, R.W. y TYE, R.R.; Industrial Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind. London (1958).

(33) WOODLEY, R.E.; U.S.A.E.C. Report H.N. 52375 Sept. (1957).

(34) DARNEY, A.; Proc. Industrial Carbon and Graphite Conference. Society of Chemical Industry, London 151, (1958).

(35) MANTELL, Industrial Carbon. Van Nostrand Cy, New York, (1961).

(36) WHITE, S.E.; Proc. 4th Carbon Conference, Pergamon Press, New York, 657, (1960).

(37) BRUNAUER, S.; "The adsorption of gases and vapours". Princenton University Press Princenton (1945).

(38) HILL, T.L.; a) Advances in Catalysis, T. IV. Academic Press, New York, 211, (1958)
b) J. Chem. Phys. 17, 520, (1949);
c) Trans. Faraday Soc., 47, 376, (1951).

(39) WASHBURN, E.W.; Proc. natl. Acad. Sci. USA, 7, 115, (1921).

(40) BEEBE, R.A., GABE, R.L. y KLEINSTENDER, T. C.W.; J. Phys. Chem., 70, 4010 - (1966).

(41) BROWN, C.E. y HALL, P.C.; Trans. Faraday Soc, 67, 3558 (1971).

(42) BELYAKOVA, L.D., KISELEV, A.V., y KOVALERA N.V., Zh. Fiz. Khim., 42, 2289 (1968)

(43) MAHAJAN, O.P., y WALKER, P.L., Jr.; J. Coll. Interface Sci., 31, 79 (1969).

(44) DEITZ, V.R., J. Phys. Chem., 71, 830 (1967).

(45) MAGGS, F.A.P. y SCHWABE, P.H., y WILLIAMS, J.H.; Nature 186, 256, (1960).

(46) SPRINGER, C., COELMAN, M., y KANMERMEYER, J.; J. Chem. Eng., 14 (1), 78, (1969)

(47) BRETZ, H. y DASH, J.G.; Phys Rev. Lett. 26, 963 (1971).

(48) THOMAS, H.; Universidad de Bristol, Ph. D. Thesis (1969),

(49) RODRIGUEZ, REINOSO, F.; Journal of the Chemical Society-Faraday Transaction I-(Aceptado para su publicacion).

(50) LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., CARPENTER, F.G. y DEITZ, J.R.; J. Phys. Chem.; 65, 1112, (1961).

(51) DAVIS, B.W.; J. Colloid Interface Sci, 35, (5), 353 (1969).

(52) HOBSON, J.P.; J. Phys. Chem. 73, 2720, (1969).

(53) KISELEV, A.V., y POSHKUS, D.P.; Trans. Faraday Soc. 59, 176, (1963).

(54) BEEBE, R.A. y JOUNG, D.M.; J. Phys. Chem. 53, 93, (1954).

(55) BOBKA, R.J., DENINNG, R.E., SIEBERT, A.R. y PACE. E.L.; J. Phys. Chem. 61, 1646 (1957).

(56) POLLEY, M.M., SCHAEFFER, W.D. y SMITH, W.R.; J. Phys. Chem. 57, 469, (1953).

(57) Mc DERMONT, M.L., y LAWTON, B.E.; Con. J. - Chem., 37, 54, (1959).

(58) DE BOER, J.H. y BROCKLOFF, J.C.P.; Proc. Kon. Ned. Ajad. Wetcnsh, Ser, 70 (4), 317 (1967).

(59) CONSTABARIS, G., SAMS, J.R., Jr., y HALSEY, G.D., Jr.; J. Chem. Phys. 37, 915, (1962).

(60) DUVAL, X. y THOMY, A.; Compt. Rend., 259, 4007 (1964).

(61) AMBERG, C.H., SPENCER, W.B. y BEEBE, R.A.; Con. J. Chem., 33, 305 (1955).

(62) KISELEV, A.V. y ELTEKOV, Y.A.; Int. Congr. Surface Activity II, 228, Butterworth, London (1957).

(63) ISIRIKYAM, A.A. y KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem. 65, 601, (1961); idem. 66, 210, (1962).

(64) LOESER, E.H. y HARKINS, W.D.; J. Amer. Chem. Soc. 72, 3427, (1950).

(65) PACE, E.L. y SIEBERT, A.R.; J. Phys. Chem. 64 961, (1960).

(66) LOPEZ-GONZALEZ, J de D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Quím. 60(B), 771, (1964).

(67) ROSS, J.W., Pierce, C. y GOOD, R.J.; J. Phys. Chem. 60, 1167, (1956).

(68) MOOI, J., PIERCE C. y SMITH, R.N.; J. Phys. - Chem. 57, 657, (1953).

(69) PIERCE, C. y SMITH, R.N.; J. Phys. Chem. 54, 345, (1950).

(70) PIERCE, C. y EWING, B.; J. Phys, Chem., 68, 2562, (1964).

(71) PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 73 (4), 813, (1969).

(72) PIERCE, C.; J. Phys Chem., 72, 1955. (1968).

(73) CONSTABARIS, G. y HALSEY G.D.; Jr.; J. Chem. Phys., 27, 1433 (1957).

(74) CONSTABARIS, G.; SINGLETON, J.H. y HALSEY G.D. Jr.; J. Phys. Chem. 63, 1350, (1959).

(75) SAMS, J.R.; Jr., CONSTABARIS, G. y HALSEY, G.D., Jr., J. Phys. Chem. 64, 1689 (1960).

(76) BEZUS, A.G., DREVING, V.P. y KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem. 38, 511, (1964).

(77) JOUNG G.J., CHESSICK, J.J., HEALSEY, F.H. y ZETTLEMOYER, A.C.; J. Phys. Chem 313, (1954).

(78) KINGTON, G.L., BEEBE, R.A., POLLEY, M.M. y SMITH; W.R.; J. Amer. Chem. Soc. 72, 1775, (1950).

(79) CASCARINI DE TORRE, L.E. y FERNANDEZ, G.
E. Anales de Química, 69, 55 (1973)

(80) CASCARINI DE TORRE, L.E. y FERNANDEZ, G.
E. Anales de Química, 70, 293. (1974)

(81) CLAUS, A., BOEHM, P. y HOFMANN, U., Z.
Anorg. Chem. 290, 35, (1957).

(82) JASPARD, H.A.; Carbon, Pergamon Press, 3, 299
(1965.

(83) SCHAEFFER, W.D., y SMITH, W.R.; Ind. Eng. -
Soc. 47, 4775, (1952).

(84) VOET, A., LAMOND, T.G. y SWEIGART, D.; Car
bon, Pergamon Press, 6, 707, (1968).

(85) WALKER, P.L., FORESTI, R.J. y WRIGHT. C.C.;
Ind. and Eng. Chem. 45, 1703, (1953).

(86) LANG, F.M. y MAGNIER P.;-6th Conf. on Carbon,
nº 87, (Pittsburgh, 1963).

(87) BROWN, C.E. y HALL, P.C.; Trans. Faraday Soc.
67, 3558 (1967).

(88) BOCQUET, M., GENISSON, J. y SAILLEAN J.; Rapport C.E.A., nº 2093. Ed. Service Docum. C.E.A. (1961).

(89) EATHERLY, W.P., JAMES, M.; MANSFIELDS, P.L.; Proc. 2nd. Un. Nat. Jnt. Conf. Peaceful uses Atom. En. (Genève), 7, 389, (1959).

(90) WALKER, P.L. y RUSINKO, F.; Pergamon Press, 633, (1959).

(91) BOCQUET, M.; J. nucl. Materials, 6, 96, (1962).

(92) RAPPENEAU, J., BOCQUET, M., FILLATRE, A. y TRUTT, J.C., Vol 1, Pergamon - Press, 335, (1962).

(93) GELLER, I. y WALKER, P.L.; Vol. 2, Pergamon Prees, 471, (1963))

(94) ROSS, S. y PULTZ, X.W.; J. Colloid Sci, 13, 397, (1958).

(95) ROSS, S. y WINKLER, W. J.; J. Colloid Sci, - 10, 319 (1955).

(96) COCHRANE, H., WALKER, P.L., DIETHORN, W S. y FRIEDMAN, H.D.; J. Colloid and Interface Sci, 24, 405 (1967).

(97) AVGUL , N.N., KISELEV; A.V.;"Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6, 1, Marcel Dekker, Inc. New. York (1970).

(98) LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y MARTIN-RODRIGUEZ, A.; Coloquio sobre química--física de procesos en superficies - sólidas. Lib. Científica Médinaceli Madrid (1965).

(99) LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ-VEGA, F; Carbon, 7, 589, (1969).

(100) LOPEZ-GONZALEZ, J de D., MARTIN RODRIGUEZ A. y DOMINGUEZ VEGA, F.; Carbon, 9, 279 (1971).

(101) LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ VEGA, F. Carbon 7, 583 (1969).

(102) FERNANDEZ DURAN, E.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada (1972).

(103) MARTIN RODRIGUEZ, A.; LOPEZ-GONZALEZ, J de D., y DOMINGUEZ VEGA; Anales de Química, 69, 909, (1973).

(104) LOPEZ-GONZALEZ, J de D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A. y RAMIREZ SAENZ, A.; Química e industria 16, 1(1970).

(105) MROZOWSKI, S.; Proc. Industrial Carbon and Graphite Conference. Society of Chemical Industry, London (1958).

(106) MROZOWSKI, S.; Proc. 3rd Carbon Conference. Pergamon Press, New York, 467, (1959).

(107) OKADA, J. y TAKENCHI, Y.; Proc. 4th, Carbon Conference. Pergamon Press, New York, 657, (1960).

(108) SPALARIS; C.N.; J. Phys. Chem., 60, 1480, (1956).

(109) RAMIREZ SAENZ, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1969).

(110) YAMAMURA, S.S., WADE, M.A. y SIKES, J.M. Anal. Chem. 34, 1308 (1962).

(111) DOBROWSKI A.; Chem. ZZG, 64, 32, (1940).

(112) GRUBITSCH, H.; "Química Inorgánica Experimental", 8, Ed. Aguilar, Madrid (1959).

(113) MERCK, E.; Ensayo de reactivos químicos. Darmstadt.

(114) YOUNG, D.H. y CROWELL, A.D.; "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, - London (1962).

(115) ROSS, S. y OLIVIER, J.P.; "On Physical Adsorption", Intersciense Publishers, London (1964).

(116) PIEROTTI, R.A. y THOMAS, H.E.; "Physical - Adsorption: The Interaction of Gases with Solids". School of Chemistry, Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia, U.S.A. 30332.

(117) LAIDER, K.J., "Cinetica de reacciones", Ed. Alhambra, Madrid (1966).

(118) PISKUNOV, N.;"Cálculo Diferencial e Integral", - Montaner y Simon, Barcelona (1970).

(119) FRANKLIN, R.E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274, (1949).

(120) DOMINGUEZ VEGA, Tesis Doctoral, Universidad de Granada. Granada (1965).

(121) COLTAN, B.W., y GLAS, S.W.; 1er Conf. intern. util. energie atom. á des fins pacifiques. Genève (1955).

(122) PIRANI, M.; Verh. d. D. Phys. Ges., 8, 680, - (1906).

(123) DALLAVALLE, J.M., Orr, C. y SONGEON, J.; C.R., 252, 1783, (1961).

(124) LOPEZ-GONZALEZ, J de D.; CARPENTER, F.G. y DEITZ, V.R.; J. Res. natl. Bur. Stand, 55, 11, (1955).

(125) LASON, M., Czuchajowski, L. y ZYLA, M.; Fuel 39, 366, (1960).

(126) BAREA CUESTA, E., Tesis doctoral, Universidad de Granada, Granada (1966)

(127) Handboock of Chemistry and Physics, 53ª Edition, The Chemical Rubber Co (1972-1973).

(128) International Critical Tables, III, 219, Mc Graw-Hill Book Co., Inc. 1ª Ed. 6ª, impres. (1928).

(129) RITTER, H.L. y DRAKE, L.C., Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn. 17, 782 (1945).

(130) Butterworth, "The Structure and Properties of Porous solids", 189, Butterworth, London - (1958).

(131) WIGGS, P.K.C. "The Structure and Properties of Porous Solids", 183, Butterworth, London (1958).

(132) BLAS, L.; "Agenda del químico" 3ª Ed. Ed. Aguilar Madrid (1963).

(133) N.B.S. Technical News Bulletin, Octubre (1963).

(134) Dato suministrado por el observatorio metereológico de la universidad de Granada.

(135) CAWOOD y PATTERSON, Transactions Faraday - Society, 29, 514, (1933).

(136) KISTAMAKER; Physica 11, 270, (1945).

(137) CROWELL, A.D. y YOUNG D.M., Trans Faraday, Soc., 49, 1080 (1953).

(138) GARDEN, KINGTON y LIANG; Trans. Faraday Soc. 51, 1558 (1958).

(139) LIANG, S.G., J. Appel. Phys. 22, 248, (1951).; idem, 56, 668 (1952); idem 918 (1953).

(140) LIANG, S.G., Canad. J. Chem., 33, 279, (1955).

(141) ITTERBECK, A. van y GRANDE, E. de, Physica, 13, 289 (1947).

(142) LOS, J. M. y FERGUSSON, R.R.; Trans Faraday. Soc., 48, 730 (1952).

(143) WEBER, S., Commun. Kamerling Onnes Lab. Leiden 71 b, 12, (1932).

(144) WEBER, S., KEESOM, W.H. y SCHMIDT, G., Comun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, 246a, 1, (1936).

(145) WEBER, S. y SCHMIDT, G., Commun, Kamerlingh Onnes Lab. Leiden, 246c, 1, (1936).

(146) MILLER, G.A.; J. Phys. Chem., 67, 1359, (1963).

(147) LANDOLT. BORNSTEIN, ZAHLENWERTE und Funktionen, Sections 13241 y 13242, Springer-Verlag, (1950-1951).

(148) PODGURSKI, M.H. y DAVIS, F.N.; J. Phys Chem. 65, 1343 (1961).

(149) BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Amer Chem. Soc., 60, 309, (1938).

(150) LOEBENSTEIN, W.V. y DEITZ, V.R.; J. Res natl. Bur. Stand., 46, 51, (1951).

(151) PANETH, F. y WORWERK, W.; Z. Phys. Chem. 101, 445, (1922).

(152) HARKINS; W.D. y JURA, G.; J. Amer. Chem. Soc. 66, 1362 (1944).

(153) CALVET, E.; J. Chim. Phys., 48, 579, (1951).

(154) POROD, G., KOLL. Zeitschrift, 124, 83, (1951).

(155) DURIF, S.; J. Chim. Phys., 60, 816, (1963).

(156) GREGG, S. J. y SING, K.S.W. "Adsorption Surface area and Porosity", Academic. Press London (1967).

(157) BRUNAUER, S. y EMMETT, P.H.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 2682 (1937).

(158) EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Amer. Chem. Soc. 59, 1553 (1937).

(159) Mc CLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; - Journal of Colloid and Interface - Science, 23, 577, (1967).

(160) BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, T.; J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938).

(161) LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., Anal. Real. Soc. Esp. Fis. y Quím. B, 52, 387, (1956).

(162) HILL, T.L.; J. Chem. Phys., 17, 520, (1949);
idem, 18, 246, (1950).

(163) EVERETT, D.H.; Trans. Faraday Soc., 46, 453 (1950).

(164) MORRISON, J.A. y LOS, J.M.; Discussion Faraday Soc., 8, 321 (1950).

(165) MORRISON, J.A., Los, J.M. y DRAIN, L.E., Trans. Faraday Soc., 47, 1023 (1951).

(166) KINGTON, G.L. y ASTON, J.G.; J. Amer, Chem. Soc., 73, 1929 (1951).

(167) HILL, T.L.; Advan. Catalysis, 4, 212, (1959).

(168) EVERRETT, D.H.; TRans. Faraday Soc., 46, 942, (1950). idem. 46, 957 (1950).

(169) LOPEZ-GONZALEZ, J de D. 3ª Reunion Internacional sobre reactividad de sólidos, Madrid (1956).

(170) FLOOD, A.E.; "The Solid-Gas Interface"; 1, Marcel Dekker, I.N.C., New York (1967).

(171) ADAMSON, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces" 2th. Edit. Interscience Publishers. London (1967).

(172) LOPEZ-GONZALEZ, J de D., An. Real. Soc. Esp. Fis. y Quím., 52 (B), 139, (1956).

(173) TOM M. APOSTOL, "Calculus", 2, 555, Ed. Reverté S.A. Madrid (1965).

(174) FRIPIAT, J., CHAUSSIDON, J. y Jelli, A.; "Chimie physique dés phénomènes de Surface" Masson et Cie, Paris (1971).

(175) WHEELER, A.; Communications aux Catalysis Simposia, Gibson Island A.A.A.S., Conf. Junio 1945 y Junio 1946.

(176) SCHULL C.G.; J. Amer. Chem. Soc., 70, 1405, (1948).

(177) OULTON, T.D.; J. Phys. Coll. Chem. 52, 1296, (1948).

(178) BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., y HALENDA, P.P.; J. Amer. Chem. Soc., 73, 373,(1951).

(179) CRANSTON, R.W. y INKLEY, F.A., Advances in Catalysis, 9, Academic Press, New York, 143, (1957).

(180) BIORCI, G. y PESCETTI, D.; Proc. Sth. Conf. on Carbon Pergamon Press, 2, 88, (1963).

(181) PIERCE, C.; J. Phys. Chem., 57, 149, (1953).

(182) SMISEK, M., CERNY, S.; "Active Carbon", Elsevier Publishing Co., (1970).

(183) ROSS, S. y BOYD, G.E.; New Observations on two Dimensional Condensation Phenomena. MDDC Report. Chem. 62, 719 (1947).

(184) LANDOLT-BORNSTEIN; "Zahlenwerte und Funktionen" 1, 3, Springer, 510 (1951).

(185) SPENCER, W.B., Amberg, C.H. y Beebe, R.A.; J. Phys. Chem., 62, 719, (1958).

(186) RODRIGUEZ-REINOSO, F.; THROWER, P. y WALKER, P.L., Jr., Carbon, 12 63, (1974).

(187) MEYER, E.F. y DEITZ, V.; J. Phys. Chem. 71, (1967).

(188) BONNETAIN, L., DUVAL, X. y LETORT, M.; C.R., 234, 1363, (1952).

(189) JOYNER, L.G. y EMMETT, P.H.; J. Amer. Chem. Soc. 70, 2353 (1948).

(190) HILL, T.L., EMMETT, P.H. y JOYNER, L.G.; J. Amer. Chem. Soc. 73, 5102, (1951).

(191) SAMS, J.R., Constabaris, G. y Halsey, G.D.; J. Phys. Chem. 66, 2154 (1962).

(192) GREGG, S.J.; "The Surface Chemistry of Solids", Chapman y Hall LTD, London (1965).

(193) EVERETT, D.H.; "The Solid-Gas Interface", Ed. Flodd, E.A., Marcel Dekker, I.N.C. New York, 2, (1967).

(194) ZSIGMONDY, R., Z. Anorg. Allgem. Chem. 71, 356, (1911).

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de la fecha, constituido por:

D. Juan de Dios López González
D. Enrique Gutiérrez Ríos
D. A. Mata Arjona
D. Manuel Cortijo Mérida
D. Miguel A. Bañares Muñoz

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don Angel Linares Solano

se acordó por unanimidad otorgar la calificación de Sobresaliente "cum laude"

y para que conste, se extiende firmada por los componentes del Tribunal, la presente diligencia.

Granada, a 23 de Noviembre de 1974.

El Secretario,

M. A. Bañares

El Presidente,

El Vocal,

El Vocal,

A. Mata

El Vocal,

Biblioteca Universitaria de Granada
01052813