

3

Adsorción en Sólidos Mesoporosos.

3.1 Introducción

El término *adsorción* parece haber sido introducido por Kaiser¹ en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la *absorción* gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. En realidad, en 1909, McBain² propuso el término *sorción* para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la *condensación capilar* que ocurre en el interior de los poros. Pero, quizás por razones de eufonía, el término nunca fue utilizado ampliamente y la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar o la adsorción en superficies.

3.2 La isoterma de adsorción

Cuando un sólido poroso, como por ejemplo un carbón es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido (el que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza) y una disminución de la presión. Esto continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza en un valor p y el peso del sólido alcanza su valor

máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido.

En esta clase de experimentos el material realmente adsorbido por el sólido (el *adsorbente*) es llamado el *adsorbato*, para distinguirlo del *adsortivo* término que se le da al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido (Figura 3-1).

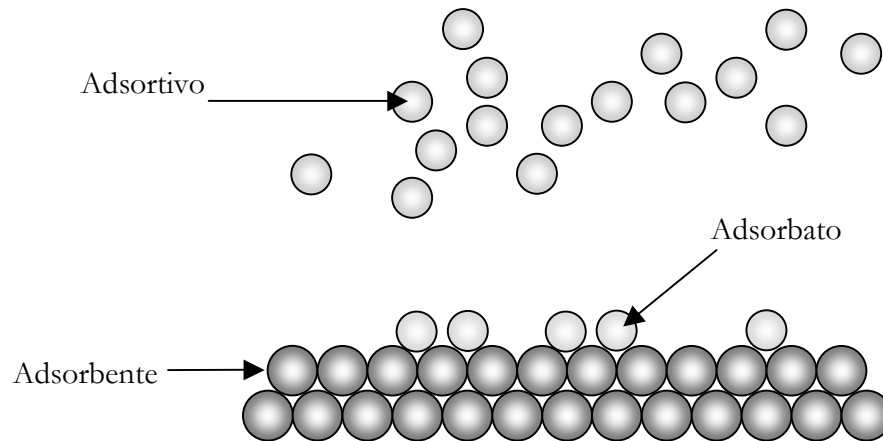


Figura 3-1: Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato y el adsortivo.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisiadsorción* y a la *quimisorción* respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisiadsorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimiadsorción. En este trabajo, salvo aclaración en el sentido contrario nos referiremos a la adsorción física.

La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa m de la muestra, y depende de la temperatura T , la presión p del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido tenemos que:

$$n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (3.1)$$

Para un dado gas adsorbido sobre un determinado sólido mantenido a una temperatura constante, la Ec. (3.1) se simplifica a:

$$n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (3.2)$$

Si la temperatura es mantenida por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación anterior como:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (3.3)$$

la cual es una forma más usual. Aquí p_0 es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones (3.2) y (3.3) son las expresiones generales que definen la *isoterma de adsorción*, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa p/p_0).

En la literatura del área podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultados de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 3-2). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT³, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

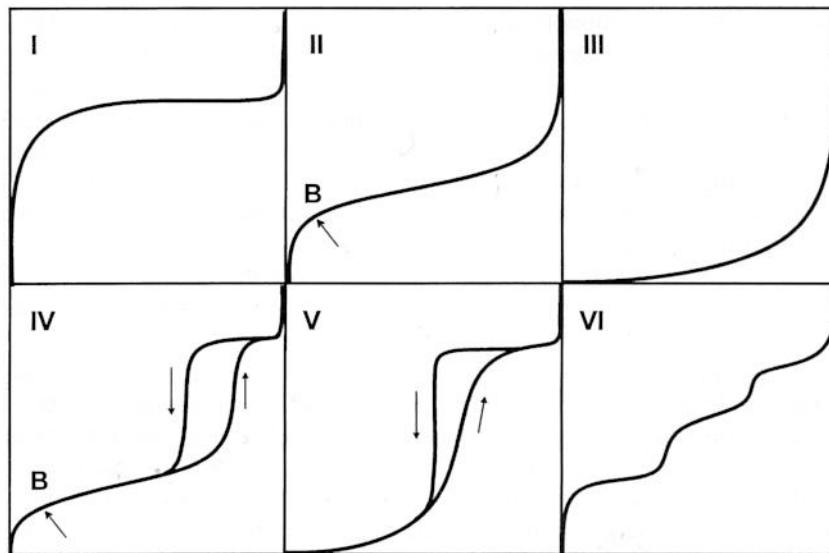


Figura 3-2: Los seis tipos de isotermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

3.3 Tipos de Isotermas de Adsorción (Fisorción de gases).

Tipo I : La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa*.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (*capacidad de monocapa*) . Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos esta gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de

histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límite difíciles de clasificar y/o con isotermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isotermas en nuevos sub-tipos. El lector interesado puede consultar el libro de Greg y Sing⁴ para un estudio en detalle de las propiedades de los distintos tipos de isotermas.

3.4 Caracterización de sólidos mesoporosos a través de la adsorción física de gases. Métodos Macroscópicos

3.4.1 Introducción

En esta sección discutiremos en términos generales el uso de las isotermas de adsorción Tipo IV para la caracterización de sólidos mesoporosos, es decir adsorbentes que tienen un tamaño de poro de entre 20 y 500 Ångstrom. Abordaremos el tema desde un punto de vista clásico y macroscópico, basado en el concepto de la condensación capilar y la aplicación de la ecuación de Kelvin.

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de tamaño de poros en materiales mesoporosos. Las recomendaciones experimentales y los procedimientos computacionales involucrados están descritos en varias publicaciones oficiales (IUPAC, British Standard 7591, Parte 2, 1992). Si bien esta técnica es ampliamente usada, los principios fisicoquímicos involucrados en el llenado de los mesoporos no están completamente comprendidos, en particular el significado de la validez de la ecuación de Kelvin en su límite inferior permanece aún sin resolver⁵.

Hay diversas razones por las que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor adsorbente para el análisis de tamaño en los mesoporos. En primer lugar el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes⁶. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo de la

superficie específica⁷. Sin embargo, es cada vez más habitual el uso de otro adsorptivo complementario para una mejor caracterización del material⁸.

Virtualmente todos los procedimientos computacionales usados para el análisis de los datos de adsorción asumen que los poros son rígidos y con una geometría bien definida. La mayoría de los investigadores representan a los sólidos mesoporosos como arreglos regulares de cilindros, esferas, placas paralelas, etc. sin embargo son muy pocos los adsorbentes reales cuya forma sea exactamente alguna de esas. Por lo que es importante tener en cuenta que la mayoría de los adsorbentes de importancia tecnológica son compuestos de redes porosas de una gran complejidad, interconectadas entre si y de geometría irregular.

Antes de discutir los procedimientos computacionales utilizados para obtener la distribución de tamaños de poros a partir de las isotermas de adsorción-desorción discutiremos los procesos fisicoquímicos involucrados en el llenado-vaciado de un poro.

3.4.2 *Condensación Capilar.*

La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos. Esto es posible gracias al efecto que produce la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor.

Como ya lo mencionamos anteriormente, el estudio de los sólidos mesoporosos está estrechamente vinculado al concepto de condensación capilar, la que se expresa en forma cuantitativa a través de la ecuación de Kelvin. Prácticamente todos los procedimientos utilizados para el cálculo de la distribución de tamaño de poros a partir de las isotermas del tipo IV se basan en esta ecuación. Su correcta aplicación nos permite obtener información sobre la estructura del sólido poroso, información que no podemos obtener de otra manera, o que implica el uso de técnicas muy costosas y de difícil acceso. Es por eso que es imperativo reconocer las limitaciones impuestas por la termodinámica y tener sumo cuidado con las diversas suposiciones que se hacen para su deducción. Estas serán mejor apreciadas a través de la derivación de la ecuación, acompañada de una discusión de las cantidades relevantes. Como toda relación termodinámica la ecuación de Kelvin puede ser obtenida de diversas maneras, pero como la ocurrencia de la condensación capilar está íntimamente vinculado con la curvatura de un menisco líquido, es de gran ayuda comenzar nuestra discusión a partir de la ecuación de Young-Laplace, que

relaciona la diferencia de presión que existe entre una interfase líquido-vapor y su radio de curvatura.

3.4.3 Termodinámica de Interfases Curvas – La ecuación de Young-Laplace.

Está bien establecido⁹ que una interfase esférica de radio de curvatura r_m y tensión superficial γ puede permanecer en equilibrio mecánico entre dos fluidos a diferentes presiones. La condición de equilibrio mecánico está dada por la ecuación de Laplace y su deducción es la siguiente.

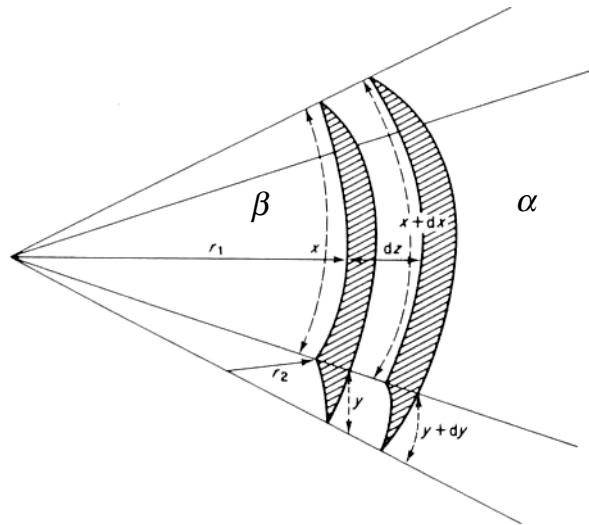


Figura 3-3: Sección de una interfase líquido(α)- vapor(β) con sus dos radios de curvatura.

En la Figura 3-3 podemos observar dos fluidos α y β separados por una interfase curva con radios de curvatura r_1 y r_2 . Si la interfase se desplaza una distancia diferencial dz , entonces el cambio en el diferencial área dA , será:

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \quad (3.4)$$

es decir:

$$dA = xdx + ydy \quad (3.5)$$

en donde hemos despreciado $dx dy$. Asumiendo que el sistema está en equilibrio, el trabajo total realizado en este pequeño desplazamiento debe ser cero. Es decir, el trabajo hecho para expandir la superficie (γdA) debe ser igual al trabajo hecho por el fluido β para vencer la diferencia de presión ($p^\beta - p^\alpha$) y expandirse. Y como $xy dz$ es el incremento diferencial del volumen, podemos escribir que:

$$\gamma(xdx + ydy) = (p^\beta - p^\alpha)xydz \quad (3.6)$$

Además tenemos, por similitud de triángulos (Figura 3-3) que:

$$\frac{x + dx}{r_1 + dz} = \frac{x}{r_1} \Rightarrow r_1 x + r_1 dx = r_1 x + x dz \Rightarrow dx = \frac{x dz}{r_1} \quad (3.7)$$

Similarmente:

$$\frac{y + dy}{r_2 + dz} = \frac{y}{r_2} \Rightarrow r_2 y + r_2 dy = r_2 y + y dz \Rightarrow dy = \frac{y dz}{r_2} \quad (3.8)$$

Reemplazando estas expresiones de dx y dy en la ecuación (3.6) obtenemos la ecuación de Young-Laplace, o simplemente ecuación de Laplace:

$$p^\beta - p^\alpha = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.9)$$

Definiendo:

$$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_m} \quad (3.10)$$

en donde r_m es el radio medio de curvatura, llegamos a una expresión alternativa de la ecuación de Laplace:

$$p^\beta - p^\alpha = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (3.11)$$

Analizando esta ecuación vemos que la fase del lado cóncavo de la interfase experimenta una presión mayor que la fase del lado convexo. Y en particular si $r_m \rightarrow \infty$, $p^\beta = p^\alpha$, luego el equilibrio mecánico entre dos fases separadas por una interfase plana solo es posible si sus presiones son iguales.

3.4.4 La ecuación de Kelvin.

Consideremos ahora el proceso de la condensación capilar. Para un líquido α en equilibrio con su vapor β a temperatura T constante, la condición de equilibrio mecánico esta dado por la ecuación (3.11) y para el equilibrio fisicoquímico se debe cumplir que:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (3.12)$$

donde μ es el potencial químico.

Consideremos ahora el efecto de un cambio dr_m a T constante, de la ecuación (3.11) obtenemos:

$$dp^\beta - dp^\alpha = d(2\gamma/r_m) \quad (3.13)$$

y además

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \quad (3.14)$$

En general cada fase coexistente estará gobernada por una ecuación de Gibbs-Duhem:

$$s^\alpha dT + v^\alpha dp^\alpha + d\mu^\alpha = 0 \quad (3.15)$$

$$s^\beta dT + v^\beta dp^\beta + d\mu^\beta = 0 \quad (3.16)$$

donde s^α , s^β y v^α , v^β son las entropías y los volúmenes molares respectivamente.

Como estamos trabajando a T constante, la ecuación (3.14) junto con las (3.15) y (3.16) nos conducen a:

$$v^\alpha dp^\alpha = v^\beta dp^\beta \Rightarrow dp^\alpha = \frac{v^\beta}{v^\alpha} dp^\beta \quad (3.17)$$

Luego a la ecuación (3.13) la podemos escribir como:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{v^\alpha - v^\beta}{v^\alpha} dp^\beta \quad (3.18)$$

Como el volumen molar del líquido v^α , es muy pequeño en comparación con el del vapor, y suponiendo que el vapor β se comporta como un gas ideal ($v^\beta = RT/p^\beta$)

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} \frac{dp^\beta}{p^\beta} \quad (3.19)$$

ó:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{v^\alpha} d \ln p^\beta \quad (3.20)$$

e integrando desde una superficie plana ($r_m = \infty$, $p = p_0$) hasta una de radio de curvatura r_m ($p = p$) (suponiendo que v^α y α no cambian con p^β y r_m respectivamente).

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma v_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (3.21)$$

donde $v_L (=v^\alpha)$ es el volumen molar del líquido y p_0 es la presión de saturación del vapor, la que corresponde a $r_m = \infty$. A la ecuación (3.21) se la conoce con el nombre de *ecuación de*

Kelvin. Y en su deducción se ha supuesto que v_L es independiente de la presión, es decir, el fluido es incompresible. A partir de esta ecuación, podemos ver que, si el vapor está del lado cóncavo de la interfase líquido-vapor (burbuja), la presión de vapor p será menor que la correspondiente a una interfase plana (presión de saturación p_0). Por lo que, cuanto menor sea el radio de curvatura r_m , menor será la presión a la que condense el vapor. En consecuencia, la condensación capilar del vapor en un dado poro de tamaño r_m ocurrirá a una presión p (menor que p_0), determinada por la ecuación de Kelvin. Siempre y cuando el menisco sea cóncavo.

3.4.5 Relación de r_m con el tamaño de poro.

Es muy importante tener presente que cuando ocurre la condensación capilar en el interior de un poro, este ya tenía sus paredes cubiertas por una capa preadsorbida de espesor t , por lo que la condensación capilar no ocurre directamente en el poro mismo, sino mas bien en su núcleo interior (*core*). Consecuentemente r_m en la ecuación de Kelvin se refiere al valor del radio de curvatura del menisco (interfase condensado capilar-vapor) y no al radio del poro. Por la que para relacionar r_m con el radio del poro se requiere:

- Un modelo de la geometría del poro.
- El conocimiento del espesor de la capa preadsorbida t .
- Y el ángulo de contacto θ entre el condensado capilar y el film adsorbido sobre las paredes.

Por ejemplo, en un poro cilíndrico cerrado en un extremo el menisco será hemisférico, por lo que los dos radios de curvatura r_1 y r_2 serán iguales entre sí, y por ende iguales a r_m (ecuación (3.10)). A partir de simple geometría (Figura 3-4) podemos deducir que la relación entre r_m y r_k será:

$$r_k = r_m \cos\theta \quad (3.22)$$

Ahora bien, en principio el ángulo de contacto θ , entre el líquido y la superficie sólida puede tomar cualquier valor entre 0° y 180° , dependiendo del sistema en particular. En la práctica θ es muy difícil de determinar[§] y, en general va a depender de t (esto es un

[§] Incluso en sistemas macroscópicos.

problema teórico interesante) disminuyendo a medida que t aumenta, posiblemente $\theta \rightarrow 0$ cuando t alcance 3 o 4 diámetros moleculares. A los fines prácticos siempre se toma $\theta = 0$.

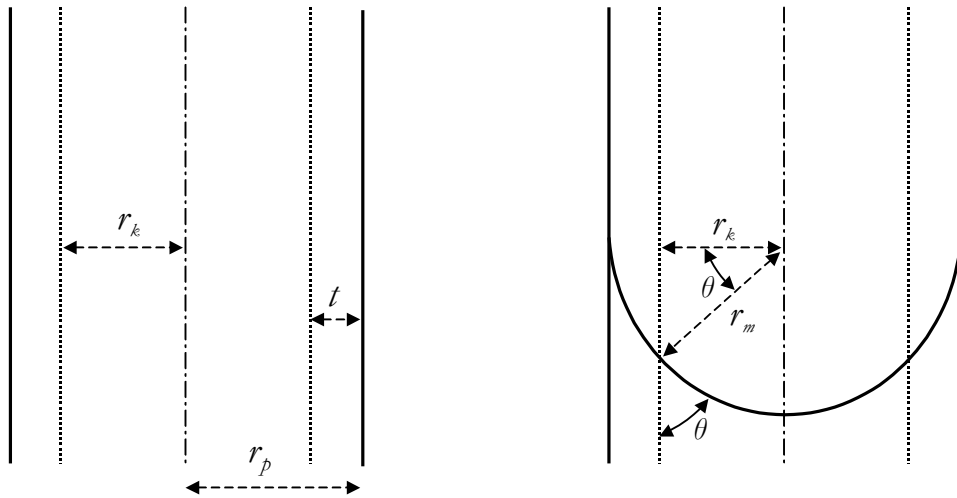


Figura 3-4: Izquierda: sección transversal de un poro cilíndrico de radio r_p , radio interno r_k y espesor de la capa adsorbida t . Derecha: relación entre el radio de curvatura r_m y el radio interno r_k para un menisco hemisférico; θ es el ángulo de contacto.

3.4.6 Histéresis asociada con la forma del poro.

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción (Figura 3-2, IV).

El uso de la ecuación de Kelvin para la determinación de la distribución de tamaño de poros está directamente vinculada con el lazo de histéresis, ya que es ahí donde se produce el fenómeno de la condensación capilar. El origen de la histéresis se debe a diversos factores, en particular en esta sección veremos cómo la geometría del poro puede ser responsable de la aparición del lazo de histéresis y en la sección siguiente demostraremos que el efecto de bloqueo de poros¹⁰ durante la evaporación capilar también puede provocar que el ciclo de adsorción-desorción no sea reversible. Estos son los factores más comunes e importantes. Existen otros menos frecuentes que también pueden provocar la histéresis, como: la aparición de estados metaestables en la fase líquida¹¹, cambio en el ángulo de contacto de las interfases sólido-líquido-vapor, efecto de la tensión del líquido (tensile strength effect), rugosidad, deformación del sólido, etc.. Tratar de describir la forma en que todos los posibles factores pueden influir es una tarea ardua y en algunos casos de poca utilidad, lo mejor es considerar las contribuciones más importantes.

Ilustremos ahora el concepto de histéresis por geometría con varios ejemplos de modelos de poros que, si bien son idealizaciones, están lo suficientemente cercanos a sistemas reales, como para sacar importantes conclusiones.

Consideremos la adsorción de Nitrógeno a 77 °K en un único poro de una geometría dada, por ejemplo, un poro cilíndrico cerrado en uno de sus extremos (Figura 3-5). El menisco en la etapa de la condensación será hemisférico, con lo que sus dos radios de curvatura r_1 y r_2 serán iguales entre sí, e iguales a r_m (ecuación (3.10)). A partir de la ecuación (3.22) y considerando un ángulo de contacto $\theta = 0^\circ$ obtenemos que $r_m = r_K$, y el radio del poro puede ser escrito como:

$$r_p = r_K + t_c \quad (3.23)$$

Por lo que un poro cilíndrico de radio r_p y cerrado en uno de sus extremos condensará a una presión relativa dada por la ecuación de Kelvin, que la podemos escribir por comodidad como:

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^* = e^{-\frac{2C}{r_K}} \quad (3.24)$$

donde $C = \gamma V_L / RT$. De esta ecuación podemos ver claramente que los poros de radio pequeño condensarán a presiones menores que la de los poros más grandes.

Para la etapa de la evaporación el menisco también será hemisférico y por lo tanto el poro se evaporará a la misma presión, $(p/p_0)^*$. La isoterma de adsorción-desorción, Figura 3-5 B), que se obtiene nos muestra que efectivamente, la rama de adsorción y la de desorción son iguales y por lo tanto no hay histéresis.

Es importante destacar que el radio que se debe utilizar en la ecuación de Kelvin es el radio interior del poro r_K y no el radio r_p del poro mismo. El radio interior (core radius) es producto de la capa preadsorbida que recubre las paredes internas del poro. El espesor de esta capa no es despreciable y dependiendo de la presión y del material su longitud puede ser de hasta de un 25% del radio del poro. En la sección siguiente discutiremos en más detalle como podemos calcular t_c en función de la presión relativa, por ahora aceptemos que su comportamiento es el que se observa en la Figura 3-5 C).

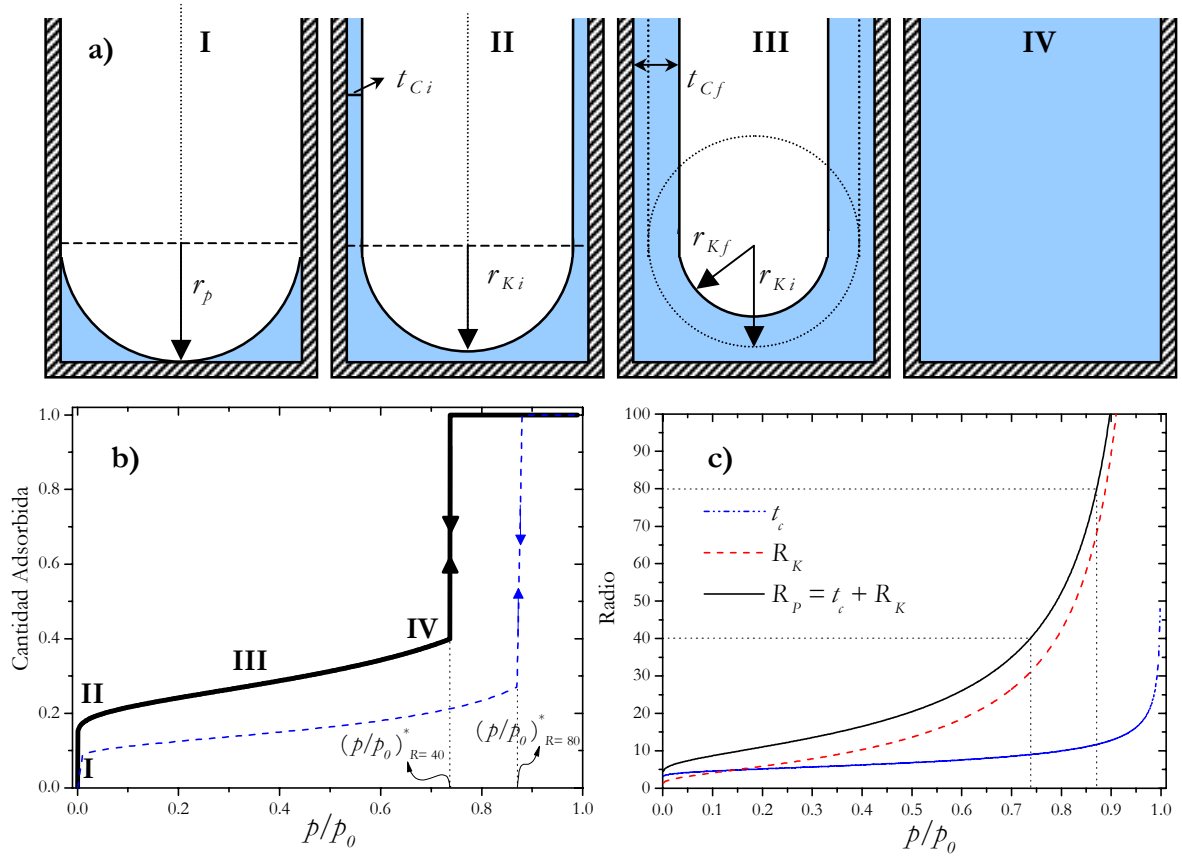


Figura 3-5: a) Diferentes etapas en el llenado-vaciado de un poro cilíndrico cerrado. (I) La presión relativa es cercana a 0 y sólo se ha adsorbido una pequeña cantidad de gas. (II) Se llenó completamente la monocapa. (III) Región de multicapa previa a la condensación capilar. (IV) La presión alcanza el valor necesario para que se produzca la condensación capilar. b) Isotherma de adsorción-desorción para un poro cilíndrico de $r_p = 40 \text{ \AA}$ (—) y $r_p = 80 \text{ \AA}$ (---). Los números romanos se corresponden con las etapas de llenado-vaciado. c) dependencia del radio de Kelvin, y el espesor de la capa adsorbida con la presión relativa.

Consideremos ahora un poro cilíndrico abierto en sus extremos (Figura 3-6). Debido a su geometría la condensación tiende a ser nucleada por el film adsorbido sobre las paredes del poro y la forma del menisco será cilíndrica durante la condensación, de modo que $r_1 = r_K$, $r_2 = \infty$, y $r_m = 2r_K$, con lo que la condensación se producirá a una presión:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^\dagger = e^{-\frac{C}{r_K}} \quad (3.25)$$

En cambio la evaporación del poro tomará lugar desde los extremos del cilindro, en donde los menisco son hemisféricos, por lo que el interior del poro ** se evaporará a una presión:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^* = e^{-\frac{2C}{r_K}} \quad (3.26)$$

la cual es distinta (menor) a la presión de condensación y en consecuencia se formará el ciclo de histéresis. Cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el poro y por lo tanto el ciclo de histéresis será mas ancho. Esta clase de modelo para explicar el fenómeno de histéresis fue propuesto por primera vez por Cohan¹².

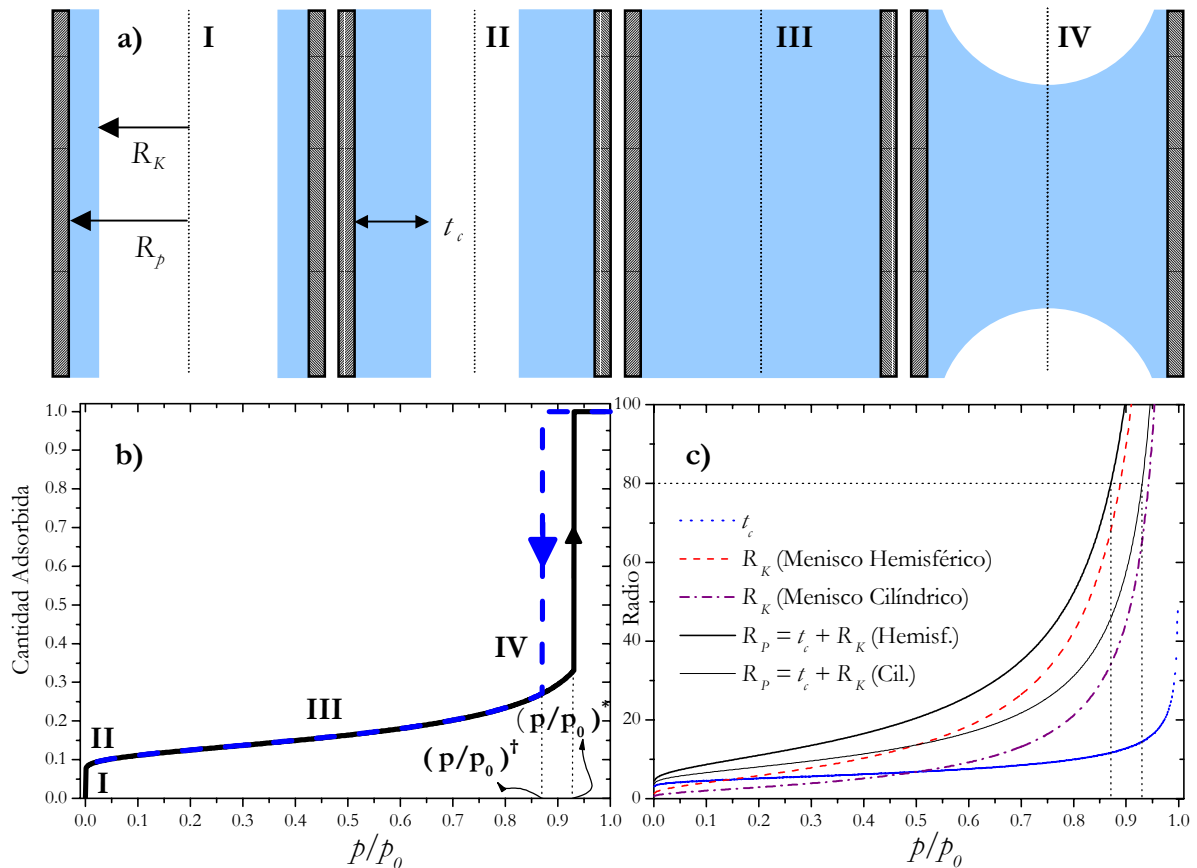


Figura 3-6: a) Diferentes etapas en el llenado-vaciado de un poro cilíndrico abierto en sus extremos. (I) La presión relativa es cercana a 0 y sólo se ha adsorbida una pequeña cantidad de gas. (II) Se llenó completamente la monocapa. (III) Región de multicapa previa a la condensación capilar. (IV) La presión alcanza el valor necesario para que se produzca la condensación capilar. b) Isotherma de adsorción (—) y desorción (--) de un poro cilíndrico con $r_p = 80 \text{ \AA}$. Los números romanos se corresponden con las etapas de llenado-vaciado. c) dependencia del radio de Kelvin para diferentes geometrías del menisco, y el espesor de la capa adsorbida con la presión relativa

** El poro conserva sobre sus paredes una capa adsorbida de espesor t_c .

Una variante del poro cilíndrico utilizada para explicar el fenómeno de histéresis es el “poro tintero”, el que se compone de un poro cilíndrico de radio R_+ cerrado en uno de sus extremos y en el otro extremo un poro cilíndrico abierto de menor radio (R_-). El origen de la histéresis es similar al discutido anteriormente y se debe a las diferentes geometrías que adopta el menisco. La forma del lazo de histéresis dependerá de las relaciones entre los radios de los cilindros. Suponer que un poro de un dado material puede ser representado por un poro tintero es una sobre simplificación de la realidad, en la práctica uno se encuentra con espacios porosos de forma cilíndrica interconectados entre sí a los que se los denomina poros tinteros (Figura 3-7).

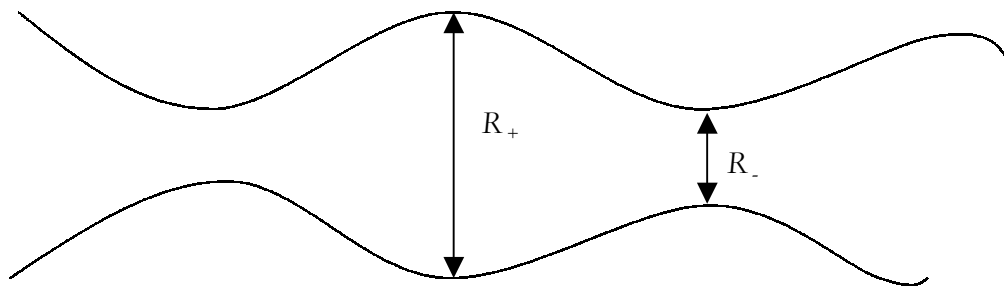


Figura 3-7: Corte transversal de un poro cilíndrico cuyo radio varía progresivamente y que se comporta como un poro tintero.

El poro de placas paralelas (slit-shaped - Figura 3-8) ha tomado gran importancia en estos últimos años ya que la microscopía electrónica ha revelado la presencia de este tipo de estructuras en varios sólidos mesoporosos, especialmente en las arcillas pilareadas. En el caso ideal las placas serán planas y paralelas por lo que la forma del menisco durante la adsorción será planar y por ende sus radios de curvatura serán infinitos. En consecuencia no ocurre la condensación capilar y la capa adsorbida crece hasta que $t=d_p/2$ instante en el que juntan las dos capas adsorbidas y el poro se llena completamente. En cambio en la evaporación el menisco tiene forma cilíndrica y se evapora a la presión:

$$\left(\frac{p}{p_0} \right) = e^{-C/d_K} \quad (3.27)$$

esto provoca la aparición del ciclo de histéresis, el cual tiene una forma muy particular, para el caso idealizado aquí propuesto (Figura 3-8). Este modelo es interesante ya que los mecanismos de llenado y vaciado del poro son completamente diferentes, el primero es debido a la formación de multicapas y el segundo por evaporación capilar. En los sólidos reales además de existir una distribución del espesor de las placas, nos encontramos con

que raramente las placas son totalmente planares y además, el adsorbente no es totalmente rígido con lo que la distancia de separación entre las placas aumenta durante la adsorción y disminuye durante la desorción. Los lazos encontrados en la práctica tiene la forma general mostrada en la Figura 3-9 .

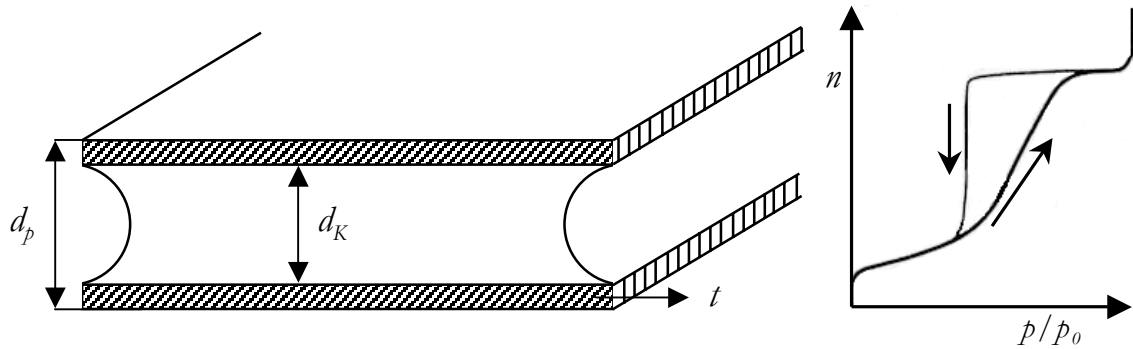


Figura 3-8: Izquierda: Poro de placas paralelas de ancho d_p . Se muestra el film preadsorbido de espesor t y radio interno r_k . Derecha: Isotherma correspondiente para un poro de placas paralelas.

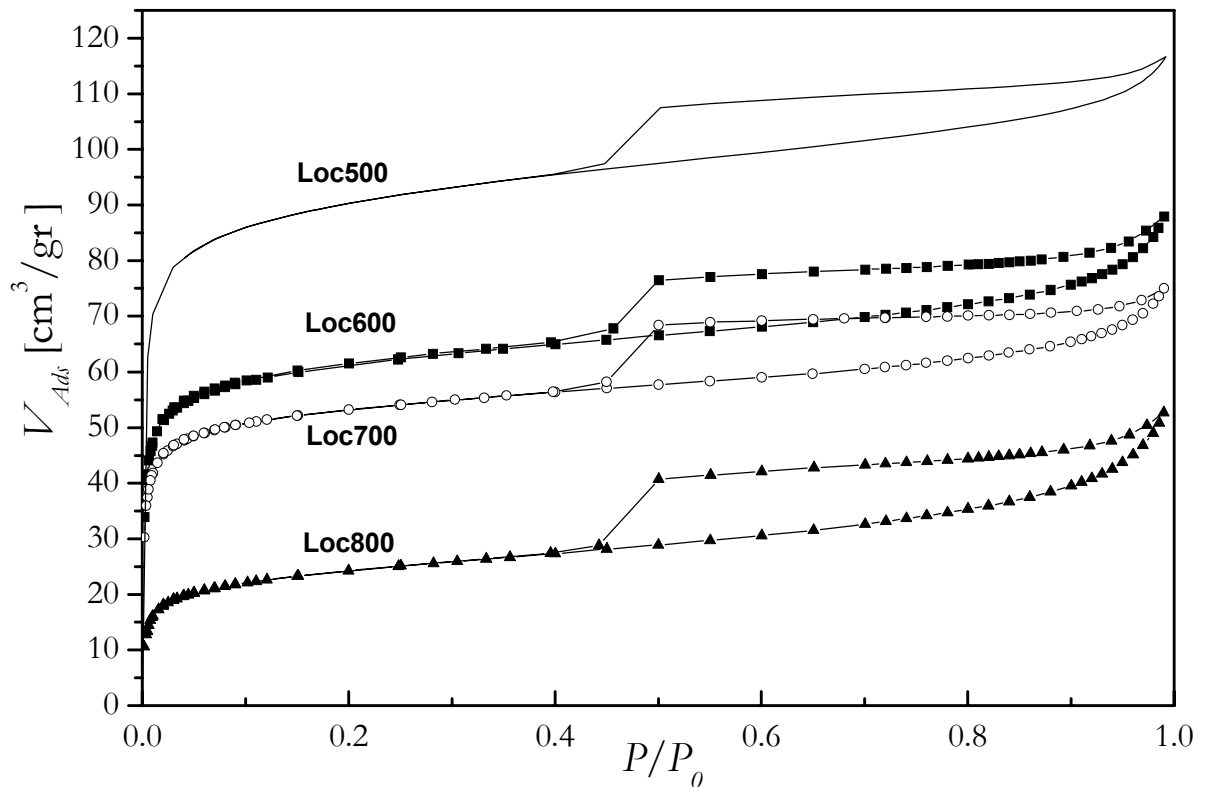


Figura 3-9: Isotermas de smectita pilareada con aluminio y calcinadas en aire a distintas temperaturas: 500, 600, etc. grados centígrados. Ref[13].

Numerosos sólidos porosos están formados por aglomerados de partículas esféricas, el más simple es el que está constituido por esferas de igual radio en una configuración cúbica regular (Figura 3-10).

La condensación comienza en los ángulos agudos de contacto entre dos esferas, formándose un toroide líquido que crece hacia adentro al aumentar la presión, hasta que se produce la coalescencia de toroides adyacentes. En ese momento, la cavidad de radio r_c se llena abruptamente a la presión relativa $(p/p_0)_1 = \exp(-2C/r_c)$. La evaporación se produce a través de un menisco esférico en la ventana de la cavidad, la que se vacía a la presión relativa $(p/p_0)_2 = \exp(-2C/r_v)$. Como $r_c > r_v$ hay histéresis.

Con estos pocos ejemplos es suficiente para concluir que la geometría del poro es un parámetro que afecta notablemente la forma de la isoterma de adsorción, como así también la aparición o no del ciclo de histéresis.

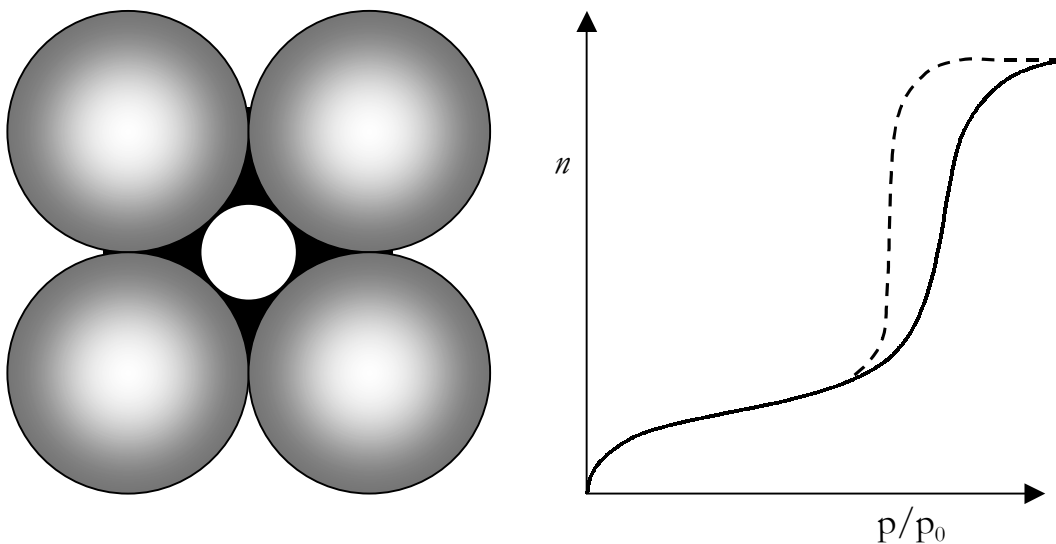


Figura 3-10: Izquierda: aglomerado de partículas esféricas formando el espacio poroso. En negro la capa preadsorbida antes de la condensación. Derecha: Isoterma de adsorción idealizada.

Comparemos ahora la isoterma de un polvo de esferas de alúminas no compactado (no porosas) y compactado. (Figura 3-11). El proceso de compactación produce la formación de poros en la forma de intersticios entre las partículas constituyentes, (Figura 3-10) los cuales tienen un tamaño del orden de las partículas esféricas.

En todos los experimentos de este tipo la isoterma del polvo sin compactar es claramente del tipo II, mientras que la del polvo compactado es del tipo IV. Además se encuentra que el lazo de histéresis está por encima de la isoterma del polvo sin compactar y que la zona pre-histéresis prácticamente no es afectada. Estos resultados se repiten en experimentos

similares, los que nos demuestran que la aparición de la mesoporosidad incrementa la adsorción. La hipótesis de la condensación capilar ofrece la explicación más razonable para este incremento.

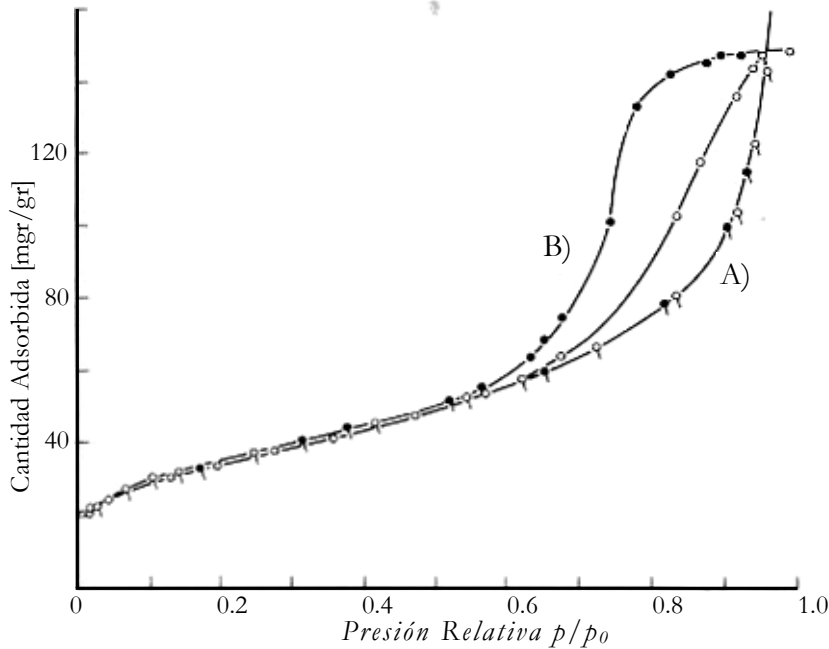


Figura 3-11: Isotermas para alúminas sin compactar (A) y compactadas (B). La compactación fue realizada a una presión de 1480 GN/m². Los símbolos abiertos representan la adsorción, y los símbolos cerrados la desorción. Ref[4].

3.4.7 Clasificación de los ciclos de histéresis.

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales que hemos presentado se verifican en la práctica. Este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento.

Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 3-12). Las isotermas tipo H_1 , H_2 y H_3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isotermas tipo A, E y B respectivamente. La H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipo H_3 y H_4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.

Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H_1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H_2 , que por cierto, es la más común.

Los lazos tipo H_3 y H_4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. En estas últimas secciones hemos visto cómo la geometría y el tamaño de los poros afecta la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rasgos se puede clasificar a un material dada la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales. Veamos a continuación cuáles son las técnicas que nos permiten calcular la distribución de tamaños de poros a partir de isothermas de adsorción-desorción.

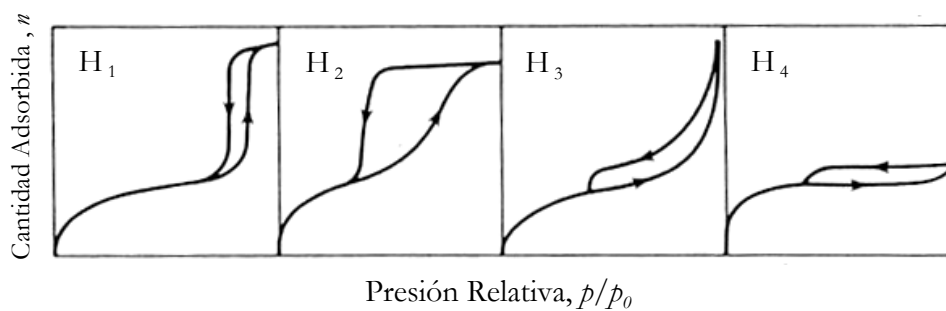


Figura 3-12: Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

3.4.8 Uso de la ecuación de Kelvin para calcular la distribución de tamaños de poros

De lo visto hasta ahora en este capítulo, se desprende la posibilidad de calcular la distribución de tamaños de poros de sólidos mesoporos a partir de su isoterma de adsorción-desorción Tipo IV, específicamente utilizando la región de la isoterma en donde se produce la condensación capilar. El primero en proponer esto fue Foster a comienzo de la década del 30. En su trabajo original despreció el efecto de la capa preadsorbida en las paredes del poro, por lo que en un dado punto de la isoterma ($n_i, p_i/p_0$) el volumen $v_{p,i}$ de todos los poros de radio r_m mayores o iguales a $r_{m,i}$ está dado por $n_i V_L$. Suponiendo una geometría cilíndrica tenemos que $r_m = r_p$ con lo que a partir de la curva de v_p versus r_p la curva de distribución de tamaño de poro, es decir, dv_p/dr_p es obtenida. Esta claro que

esta distribución corresponde a una distribución de tamaño de poro interna (core size distribution).

Durante el período 1945-1970 diferentes procedimientos matemáticos fueron propuestos para la derivación de la distribución de tamaño de poro a partir de isothermas de nitrógeno y teniendo en cuenta la capa preadsorbida. Es correcto referirse a estos métodos como clásicos ya que todos están basado en la ecuación de Kelvin. Algunos de estos métodos son los propuestos por: Barret, Joyner y Halenda¹⁴ (BJH) que es el más popular y el de uso habitual; el de Cranston y Inkley¹⁵; Dollimore y Heal¹⁶ y el de Roberts¹⁷. En todos estos trabajos se asumió que los poros tenían una geometría cilíndrica. En el presente, dependiendo del sistema en estudio es común el uso de geometrías de poros de placas paralelas y empaquetamiento de esferas. Al adoptar cualquiera de estas aproximaciones clásicas uno necesariamente debe asumir que:

1. La ecuación de Kelvin es completamente aplicable en todo el rango de los mesoporos.
2. La curvatura del menisco es controlada por la forma del poro y $\theta = 0$.
3. Las paredes de los poros son rígidas y de una geometría bien definida.
4. La distribución de tamaño de poro esta confinada en el rango de los mesoporos.
5. El llenado (o vaciamiento) de un poro es independiente de su ubicación dentro de la red porosa.

La importancia del rol que juega la capa preadsorbida puede ser apreciada al vaciar progresivamente un sistema poroso inicialmente lleno que esta a una presión de saturación p_s/p_0 . Para vaciar los poros disminuyamos la presión en pasos p_1/p_0 , p_2/p_0 , etc. Dividamos los poros en grupos: 1, 2, ...etc. cada uno de estos grupos con un valor de radio r_m correspondientes a las presiones p_1/p_0 , p_2/p_0 , etc. respectivamente (El valor de r_m es constante dentro de cada grupo).

Cuando la presión relativa es reducida a p_1/p_0 , el primer grupo de poros (los más grandes) pierden el líquido que se había condensado capilarmente y retienen la capa preadsorbida de espesor t_i sobre las paredes interiores. Con lo que la cantidad de líquido evaporado (por capilaridad) en este primer paso es $(n_s - n_1)$ y el volumen de los poros internos (cores), es decir, el volumen real del poro menos el volumen que ocupa la capa adsorbida será:

$$\delta v_1^k = (n_s - n_1)V_L \quad (3.28)$$

donde n_s y n_f son las cantidades adsorbidas al principio y al final de este paso de presión respectivamente, y V_L es el volumen molar del líquido adsorbtivo. El correspondiente volumen del poro será:

$$\delta v_1^p = Q_1 \delta v_1^k \quad (3.29)$$

donde Q_i es el factor que convierte el volumen interior (core) en el volumen del poro, es función de la forma del poro y del espesor de la capa adsorbida.

Cuando la presión relativa cae a p_2/p_0 , el segundo grupo de poros pierde parte del adsorbato por evaporación capilar y además, el film adsorbido en las paredes del primer grupo reduce su espesor de t_1 a t_2 con lo que la contribución de la cantidad desorbida en el segundo paso se origina en dos grupos de poros y por dos mecanismos distintos, evaporación capilar y reducción de la capa adsorbida. Similarmente cuando la presión es reducida a p_3/p_0 , la cantidad desorbida se debe a la evaporación capilar de el grupo de poros 3 y la reducción de t_2 a t_3 de la capa adsorbida de los grupos de poros 1 y 2. Debido al carácter compuesto del vaciado de los poros es que la calculación de la distribución de tamaño de poro se complica.

3.4.9 Procedimiento computacional.

El método que presentaremos está basado en el BJH. Los cálculos originales que son algo complicados han sido simplificados y esquematizados por Dollimore y Heal.

Usualmente, al plateau de las isothermas tipo IV se lo toma como el punto de partida para calcular de la distribución de tamaño de materiales mesoporosos. El valor exacto del límite superior es inevitablemente algo arbitrario. Generalmente se toma $p/p_0=0.95$ lo que corresponde a un radio de poro de $r_p = 200 \text{ \AA}$ (geometría cilíndrica), pero hay casos en donde se trabaja con $p/p_0=0.9$ ($r_p = 100 \text{ \AA}$). La diferencia entre los dos casos no es tan importante como parece, ya que la mayoría de los materiales mesoporosos el volumen de los poros mayores a 100 \AA es escaso y además la ecuación de Kelvin comienza a perder precisión en estos tamaños, volviéndose la porosimetría de mercurio una herramienta más atractiva.

Consideremos la etapa i del proceso de desorción, en donde t_i es el espesor de la capa adsorbida en un poro de radio r_i que acaba de perder su condensado capilar. El volumen de la capa adsorbida en un poro de radio $r > r_i$ será (Figura 3-13) :

$$\pi \left[r^2 - (r - t_i)^2 \right] L(r) dr \Rightarrow \pi \left[2rt_i - t_i^2 \right] L(r) dr \quad (3.30)$$

Donde $L(r)dr$ es la longitud de poros (por unidad de masa de adsorbente) cuyos radios están entre r y $(r - dr)$.

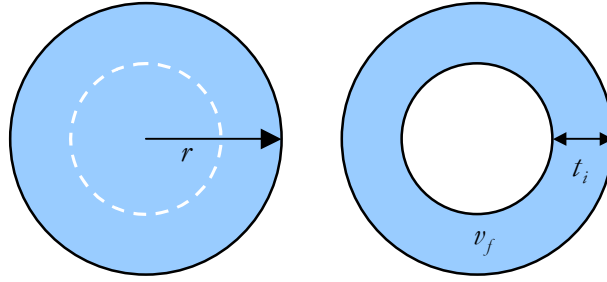


Figura 3-13: Sección de un poro cilíndrico antes y después de perder su condensado capilar.

Por lo que el volumen v^f de las capas adsorbidas de todos los poros que acaban de perder su condensado capilar será:

$$\begin{aligned}
 v^f(> r_i) &= \int_{r_i}^{\infty} \pi [2rt_i - t_i^2] L(r) dr \\
 &= t_i \int_{r_i}^{\infty} 2\pi r L(r) dr - \pi t_i^2 \int_{r_i}^{\infty} L(r) dr \\
 &= t_i A(> r_i) - \pi t_i^2 L(> r_i)
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

En donde $A(> r_i)$ es el área total y $L(> r_i)$ es la longitud total de todos los poros de radios más grande que r_i .

De esta manera la disminución $dv^f(> r_i)$ en el volumen de la capa correspondiente a una reducción infinitesimal en la presión relativa es:

$$dv^f(> r_i) = A(> r_i) dt_i - 2\pi L(> r_i) t_i dt_i \tag{3.32}$$

Y para ser rigurosos, una reducción muy pequeña en el volumen de la capa adsorbida, pero finita, se debe expresar como:

$$\delta v^f(> r_i) = A(> r_i) \delta t_i - 2\pi L(> r_i) t_i \delta t_i \tag{3.33}$$

Si ahora llamamos δV_i a la cantidad total de adsorbato (leído desde la isoterma y expresada como el volumen de un líquido) liberado durante la etapa i , tendremos que el volumen interno (cores) de los poros vaciados durante esta etapa será:

$$\delta v_i^k = \delta V_i - \delta v_i^f \tag{3.34}$$

y el correspondiente volumen de poro será:

$$\delta v_i^p = Q_i (\delta V_i - \delta v_i^f) \tag{3.35}$$

Como estamos considerando poros cilíndricos tenemos que los volúmenes del poro y el volumen interior (core) de un poro de radio r_i serán respectivamente:

$$v_i^p = \pi(r_i^p)^2 L \quad v_i^k = \pi(r_i^p - t_i)^2 L \quad (3.36)$$

dividiendo estas expresiones entre sí, se llega a que el factor de conversión Q_i está dado por:

$$Q_i = \left(\frac{\bar{r}_i^p}{\bar{r}_i^p - t_i} \right)^2 \quad (3.37)$$

\bar{r}_i^p es el radio medio del grupo de poros de la etapa i .

El cálculo implícito en la ecuación (3.35) debe ser llevado a cabo en cada una de las etapas comenzando en $i = 0$. En este paso todos los poros están llenos y por ende δv_i es también cero. Luego, el volumen del primer grupo de poros (caracterizados por un tamaño de poro medio \bar{r}_i^p) será:

$$\delta v_i^p = Q_i \delta V_i \quad (3.38)$$

En la etapa 2 el valor de δv_i^f es calculado utilizando la ecuación (3.33), en donde $A(>r_2)$ es el área de las paredes de los poros del grupo 1, a la que llamaremos A_1 , y $L(>r_2)$ es la longitud del grupo de poros, a los que denominaremos como L_1 . Como consideramos geometría cilíndrica tenemos que:

$$A_1 = 2 \frac{\delta v_1^p}{\bar{r}_1^p} \quad \text{y} \quad L_1 = \frac{A_1}{2\pi \bar{r}_1^p} \quad (3.39)$$

El volumen interior (core) del grupo de poros 2 está dado por:

$$\delta v_2^k = \delta V_2 - \delta v_2^f \quad (3.40)$$

y finalmente el volumen de este grupo de poros será:

$$\delta v_2^p = Q_2 \delta v_2^k \quad (3.41)$$

El procedimiento se continua con los pasos 2, 3, ..., n. Y por último se obtiene la distribución de tamaño de poro a partir de $\delta v^p / \delta r^p$ versus \bar{r}^p

Para facilitar la aplicación del método se puede consultar la Ref.[16] en donde se da una tabla estándar con las cantidades relevantes del método. Las mismas están calculadas en intervalos regulares de r^p entre 100 y 7 Å.

Básicamente todos los métodos clásicos siguen este procedimiento, las principales diferencias están en la forma en que se calcula la capa adsorbida y en el peso que se le da en el factor de corrección al radio medio del poro. La principal limitación de este tipo de

métodos es la necesidad de adoptar una forma geométrica definida (modelo) para los poros.

En el presente trabajo obtendremos las distribuciones de los sólidos porosos aplicando este método y el que viene con el software del Quantachrome¹⁸. Por supuesto que dependiendo de la muestra utilizaremos distintas geometrías, en particular la cilíndrica y la esférica.

3.4.10 ¿ Qué rama usar ?

Hasta ahora, nada hemos dicho acerca de cual de las ramas del lazo de histéresis usar, la de adsorción o la de desorción. Si bien el método presentado visualiza al medio poroso totalmente lleno de fluido condensado, es simplemente por conveniencia conceptual, matemáticamente el método es perfectamente válido para cualquiera de las dos ramas. El problema de la interpretación de los datos provenientes de los lazos de histéresis es un problema de larga data. Durante muchos años fue habitual el uso de la rama de desorción para el cálculo de la distribución de tamaños, pero hoy sabemos que dependiendo del sólido, esto nos puede llevar a una distribución alejada de la realidad. Para determinar que rama usar hay que tener presente tres problemas relacionados entre sí:

- Efectos de red (bloqueo de poros).
- Condensación demorada.
- Inestabilidad del condensado por debajo de una cierta presión crítica p/p_0 .

Todos los métodos convencionales para el cálculo de la distribución de tamaño de poro asumen que, los procesos fisicoquímicos que ocurren en el llenado-vaciado de un poro son completamente independientes de aquellos que ocurren en los poros vecinos. A partir de un estudio exhaustivo de curvas de scanning Everett llegó a la conclusión de que por el contrario, durante la etapa de desorción, para que un determinado poro pueda evaporarse a una cierta presión debe, además de tener el radio de Kelvin necesario, contar con un camino libre de fluido condensado de modo que pueda llegar al exterior de la muestra en contacto con la fase gaseosa y así poder desorberse. Es decir, la desorción de un poro depende del estado de sus poros vecinos. La probabilidad que tal camino exista dependerá de la cantidad de fluido condensado que aún permanezca en el sólido, lo que da lugar al llamado efecto de bloqueo de poro. Esta idea, juntamente con la *teoría de la percolación*, ha sido utilizada por diversos investigadores, entre los que podemos destacar a Wall y

Brown¹⁹, Mason²⁰, Neimark²¹, Seaton²², Mayagoitia²³ y Zgrablich²⁴ entre otros. Recientemente Rigby et al²⁵ reportaron evidencia experimental sobre el efecto de bloqueo de poro como responsable de la histéresis en la sorción de nitrógeno en sólidos mesoporosos.

Por el contrario, en el proceso de condensación el bloqueo no existe, ya que todos los poros están en contacto con la fase gas, por lo que si algún poro todavía está vacío y rodeado de poros llenos de fluido condensado, solo deberá esperar que la presión sea lo suficientemente alta para que la burbuja de gas en su interior condense y luego se llene de fluido a través del flujo de líquido proveniente de sus poros vecinos. Everett concluyó que en sistemas en donde estuvieran presentes efectos de bloqueo de poros (la mayoría de los materiales naturales) la distribución de tamaño derivada de la rama de desorción nos dará una información errónea de la estructura porosa, en particular la distribuciones que se obtienen son más agudas y corridas hacia r_p menores (Figura 3-14). En síntesis, es preferible la utilización de la rama de adsorción para el cálculo de la distribución de tamaño, a menos que no existan efectos de bloqueo de poro o estos sean despreciables.

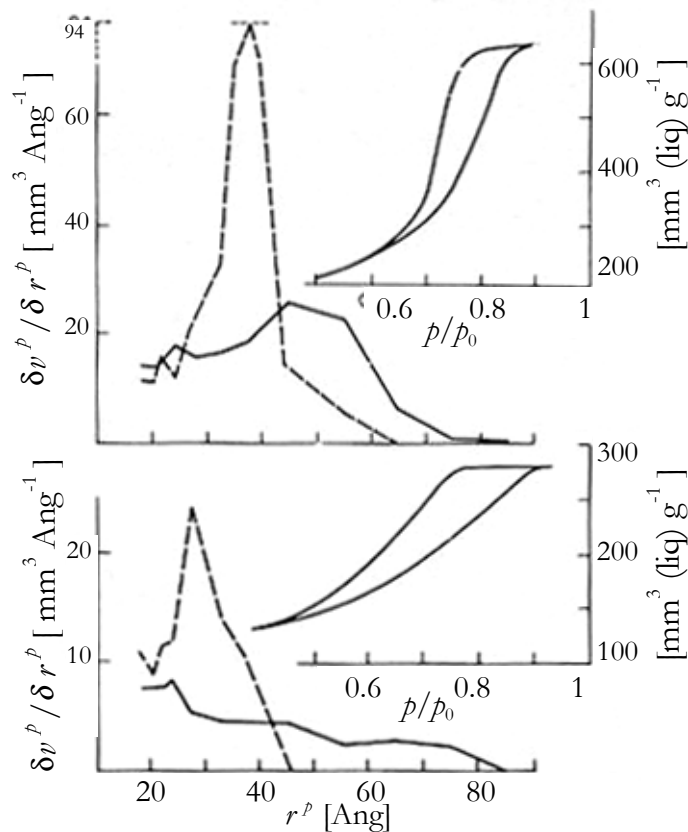


Figura 3-14: Distribución de tamaño de poro basadas en la rama de adsorción (línea continua) y en la de desorción (línea a trazos). La gráfica superior corresponde a una silica gel GS80 y la inferior a una muestra de silica en polvo compactada a 64 ton in^{-2} . Los inset muestran la parte relevante de las respectivas isothermas. Ref [4].

Las isothermas tipo H₂ (Figura 3-12) son características de estructuras porosas que presentan el efecto de bloqueo de poro. Cuanto mayor sea el bloqueo más ancho será el lazo de histéresis[§]. Es esperable que una estructura relativamente simple de poros tubulares uniformes, este asociada a la isoterma tipo H₁. En este caso generalmente se usa la rama de desorción para el análisis de tamaño de poro.

En la condensación demorada al contrario de lo que se supuso anteriormente, se asume que el mecanismo de llenado de un poro es influenciado por el de sus vecinos. Los primeros en proponer este efecto fueron Neimark²⁶ y Mayagoitia²⁷. Este último basaba esta suposición en que en un dado poro se debía asegurar la continuidad de la interfase líquido-vapor, es decir, al menos ≈ 1 de sus primeros vecinos debían estar llenos de líquido para que dicho poro pudiera condensar. Como veremos más adelante, una caracterización más completa de la estructura porosa requerirá del uso de ambas ramas del ciclo de histéresis.

3.4.11 Limitaciones de la ecuación de Kelvin

- En poros muy finos (rango de los microporos) los valores de γ y de ν_L tendrán serias desviaciones de los valores correspondientes al bulk líquido. La misma noción de menisco puede volverse falta de sentido (en un microporo el potencial adsorptivo en el centro puede ser comparable al de un punto cercano a una de las paredes.)

- El efecto de la tensión del líquido (*tensile strength effect*).

De acuerdo a la ecuación de Young Laplace (ec. (3.11)), tenemos que en una interfase líquido-vapor plana $p_L = p_g$.

Mientras que en una interfase curva $p_L - p_g = 2\gamma/r_m$. Y como en el rango bajo consideración p_g es mucho más pequeño que p_L tendremos que el líquido estará sometido a una tensión $\tau = 2\gamma/r_m$, que es tanto mayor cuanto menor sea r_m , o, por la ecuación de Kelvin:

[§] Como veremos más adelante, si el lazo es muy ancho el condensado se vuelve inestable (efecto de la tensión en el líquido) y el vaciamiento del poro ocurre a la presión crítica de $p/p_0 = 0.42$ (para N₂ a 77 °K).

$$\tau = -\frac{RT}{v_L} \ln(p/p_0) \quad (3.42)$$

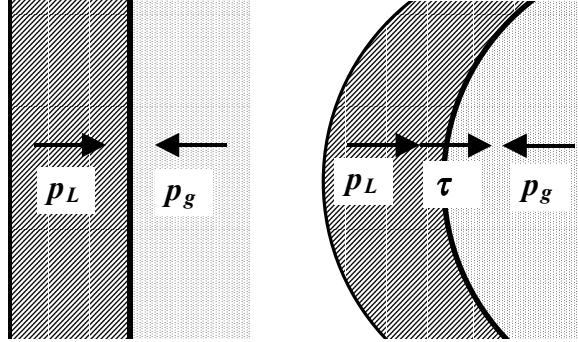


Figura 3-15: Interfase plana y curva entre un líquido (rayado) y su vapor (punteado) .

O sea, como existe una tensión límite τ_0 (tensile strength) que un líquido puede soportar sin perder su cohesión, en el proceso de evaporación existirá un valor mínimo $(p/p_0)_b$ compatible con el menisco líquido, dada por $\ln(p/p_0)_b = (v_L/RT)\tau_0$ que debiera ser el mismo para un dado adsorbato, irrespectivamente del adsorbente, para lo cual todos los poros de radio menor que:

$$r_{m,b} = -\frac{2\gamma v_L}{RT} \ln(p/p_0)_b \quad (3.43)$$

se evaporarán de inmediato sin alcanzar su presión de Kelvin. Esto, provoca una brusca caída de la rama de desorción cerca del punto de inyección y un elevado pico en la distribución de tamaños en la zona de poros pequeños. Este efecto es a menudo observado en experimentos, si bien ocurren excepciones. Por ejemplo, en experimentos de compactación de sílica en polvo, entre 0 y 100 ton in², el punto de clausura de la histéresis, si bien se mueve hacia (p/p_0) menores para mayores presiones de compactación no baja de $(p/p_0) \approx 0.4$. Similar resultado se encontró con el mismo adsorbato pero compactando polvo de zirconio y de MgO.

Combinando la discusión de los dos puntos anteriores se puede decir que la aplicación de la ecuación de Kelvin no puede dar información correcta para poros con $r_m < 10 \sim 15 \text{ \AA}$.

En el rango de poros grandes, si bien no existe un límite teórico de aplicabilidad, sí existe una limitación práctica, que surge de observar la Tabla 3-1 para N₂ a 77 °K: es decir, la

variación en se vuelve muy poco sensible a grandes variaciones de r_m a partir de los ≈ 200 Å. Para tamaños de poros mayores se recomienda usar la porosimetría de mercurio.

Tabla 3-1: Valores de p/p_0 para diferentes valores de r_m .

$r_m / \text{Å}$	p/p_0
200	0.9532
500	0.9810
1000	0.9904
2000	0.9952
10000	0.9990
50000	0.9998

$$v_L = 34.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} ; \gamma = 8.88 \text{ mNm}^{-1} \text{ y } T = 77.35 \text{ }^\circ\text{K} .$$

En resumen, el rango de aplicabilidad de la ecuación de Kelvin está entre los 10 y 250 Å de radio de poro (rango de los mesoporos), con reservas en rangos próximos a los extremos.

3.5 Métodos Microscópicos para la caracterización de sólidos mesoporosos.

En contraste a las aproximaciones macroscópicas discutidas en las secciones anteriores, métodos como la *Teoría de la Densidad Funcional* (Density Functional Theory, DFT), los de simulación molecular como el de *Monte Carlo* (MC) y los de *Dinámica Molecular* (MD) nos proveen además de un modelo microscópico de adsorción, una descripción más realista de los fenómenos que ocurren a nivel poro. Estas teorías nos permiten estudiar la adsorción sin presuponer un mecanismo particular, en base a primeros principios como son las interacciones interatómicas y las leyes de la termodinámica estadística. Estos métodos nos permiten calcular los perfiles de densidad del fluido adsorbido tanto en la superficie como en el interior de los poros y por ende podemos obtener las isothermas de adsorción-desorción, calores de adsorción, patrones de scattering por neutrones, etc. Estos perfiles de densidad están basados en los potenciales de interacción intermoleculares fluido-fluido y sólido-fluido usados en las simulaciones. Los parámetros de estos potenciales tipo Lennard-Jones, son determinados de forma tal que reproduzcan las propiedades del bulk (por ejemplo N_2 a baja temperatura).

A continuación describiremos brevemente estas teorías.

3.5.1 Teoría de la Densidad Funcional

Esta teoría ha gozado de gran popularidad en los últimos años. Fue propuesta por Lastoskie, Gubbins y Quirke en 1984, luego Seaton²⁸ la aplicó para obtener la distribución de radios de poros.

La idea es simple: se construye un potencial funcional $\Omega[\rho(r)]$ de la densidad del fluido $\rho(r)$:

$$\Omega[\rho_L(r)] = F[\rho_L(r)] + \int dr \rho_L(r) [V_{ext} - \mu] \quad (3.44)$$

donde $F[\rho(r)]$ es la energía libre de Helmholtz “intrínseca” del fluido, V_{ext} es el potencial externo provisto por el sólido, μ es el potencial químico y la integración es sobre todo el volumen. A $F[\rho(r)]$ se lo escribe como la suma de $F_{repulsiva} + F_{atractiva}$, y a la parte repulsiva se la aproxima por la energía libre de un fluido de esferas duras:

$$F[\rho_L(r)] = F_{ed}[\rho_L(r)] + \frac{1}{2} \int dr \rho_L(r) U(r) \quad \text{con} \quad U(r) = \int dr' \rho_L(r') u_{gg}(r, r') \quad (3.45)$$

Y para obtener el perfil de densidad en equilibrio se minimiza el potencial funcional respecto de la densidad, es decir:

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho_L(r)]}{\delta \rho_L(r)} \right|_{\rho_L, Eq} = 0 \quad (3.46)$$

Los potenciales que consisten de términos que describen las partes repulsivas y atractivas de las interacciones fluido-fluido y fluido-sólido varían de acuerdo al sistema a tratar. Esto ha dado lugar a diferentes aproximaciones DFT como lo son la teoría de la densidad funcional local (LDFT) y la no local (NLDFE). La aproximación LDFT se la utiliza a menudo, pero no es capaz de describir correctamente la fuerte oscilación en el perfil de densidad de un fluido en la interfase fluido-sólido lo que lleva a una inadecuada descripción de las isothermas de adsorción, en especial para microporos estrechos. En contraste la NLDFE proveen una visión más realista de lo que le ocurre a un fluido confinado en un poro.

3.5.2 Simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico.

La simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico, simula un sistema abierto, a una temperatura T , volumen V y potencial químico μ . Originalmente propuesto por Adams²⁹, es el método que mejores resultados ha dado para simular la adsorción en espacios continuos (off-lattice). Esta técnica nos permite simular el problema de un fluido (o una mezcla de fluidos) en equilibrio con un sólido. Situación que es usualmente encontrada en los estudios experimentales de sistemas confinados. El procedimiento que habitualmente se usa es variar la presión y obtener la correspondiente configuración de equilibrio, para esto se adsorben, se desorben o se trasladan moléculas en forma aleatoria. La aceptación o rechazo esta controlada por una cierta probabilidad basada en criterios termodinámicos (Temperatura y potencial químico). después de generar un secuencia lo suficientemente larga de tales eventos (llamados cadenas de Markov) se obtiene el perfil de densidad en equilibrio y posteriormente la isoterma de adsorción.

Es importante tener presente que el costo computacional de este método puede llegar a ser muy alto, como ejemplo, simular la adsorción de N_2 a 77 °K en un único poro cilíndrico (tipo SBA15) de unos 50 nm de largo y de 5 nm de radio consume aproximadamente 60 días de tiempo de máquina en procesadores tipo AMD 2000 bajo sistema operativo Linux-Cóndor.

3.5.3 Análisis de tamaño de poro usando DFT y simulación de Monte Carlo en el Gran Canónico.

La relación entre las isotermas teóricas de adsorción-desorción obtenidas a través de las aproximaciones microscópicas (NLDFIT y GCMC) y las isotermas experimentales pueden ser interpretadas a través de la Isoterma de Adsorción Generalizada (GAI):

$$v_{ads}^{exp} = \sum_k f(d_k) v_{ads}^{teo}(d_k, p / p_0) \quad (3.47)$$

en donde v_{ads}^{exp} son los datos experimentales de la isoterma de adsorción, v_{ads}^{teo} son los datos simulados de un único poro de tamaño d_k y $f(d_k)$ es la frecuencia de tamaño d_k .

La GAI refleja el hecho de que se ha supuesto que la isoterma total consiste de un número de isotermas de poros individuales, multiplicadas por su peso, es decir, la función distribución de tamaños. El conjunto de isotermas “teóricas” (kernel) para un dado sistema (adsorbato-adsorbente) puede ser obtenido utilizando cualquiera de los dos métodos explicados recientemente: Teoría de la Densidad Funcional o simulación de Monte Carlo. Por último, resolviendo la ecuación (3.47) por medio de mínimos cuadrados no negativos, obtenemos la función distribución de tamaño de poro.

La validez de estos métodos se ve reflejada cuando se compara la distribución de tamaño de poros de tamices moleculares mesoporosos tipo MCM-41 o SBA-15 (arreglos de poros cilíndricos independientes) obtenida por NLDFT/GCMC con la obtenida por técnicas independientes como XRD o TEM, los cuales son aplicables en este tipo de materiales. La concordancia entre dichas técnicas es muy buena [30, 31, 32, 33, 34].

En resumen, los métodos microscópicos nos proveen de una adecuada descripción del comportamiento del fluido confinado en poros de diversas geometrías, las distribuciones de tamaño de poro que de ellos se obtiene son correctas, pero su aplicación está limitada a estructuras porosas compuestas de poros independientes entre sí, esto se ve reflejado en la definición de la ecuación de la Isotherma de Adsorción Generalizada (3.47) en donde a la isoterma experimental “real” se la descompone como una sumatoria de isotermas “teóricas” de poros individuales. Esta gran limitación, como así también los grandes tiempos de cálculo necesarios (que se tornan prohibitivos para un sólido que tenga miles de poros de distintas geometrías y tamaños), hace necesario el desarrollo de un método alternativo o complementario, que sea aplicable a sólidos mesoporos naturales, en donde la interconectividad y el efecto de bloqueo de poro son de gran importancia.

En los capítulos finales propondremos un modelo que, utilizando como punto de partida los métodos macroscópicos, las herramientas que nos provee la Teoría de la Percolación y la simulación por computadora, demuestra ser una opción válida a la hora de caracterizar materiales mesoporos desordenados.

Referencias:

- ¹ Kaiser H., Wied. Ann. **14**, 451 (1881).
- ² McBain J. W., Phys Chem. **38**, 471 (1909).
- ³ Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. and Teller E., J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940).
- ⁴ Gregg S. J. and Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition, Academic Press (1982).
- ⁵ Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press (1999).
- ⁶ Carrot P. J. M. and Sing K. S. W. Pure Appl. Chem. **61**, 1835 (1989).
- ⁷ Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. and Siemieniewska T. Pure Appl. Chem. **57**(2), 603 (1985).
- ⁸ Machin W. D. and Murdey R. J., *Characterization of Porous Solids IV*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 122.
- ⁹ Defay R. and Prigogine I. *Tension Superficielle et Adsorption*, Dunod, Paris (1951).
- ¹⁰ Kraemer E. O. *Treatise on Physical Chemistry*, Taylor H. S. Ed. New York (1931).
- ¹¹ Page K. S. and Monson P. A. *Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in disordered porous material*. Physical Review E, **54**, 6557 (1996).
- ¹² Cohan L. H. J. Amer. Chem. Soc. **60**, 433 (1938).
- ¹³ Sapag K. Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos. Comunicación Interna. (2004).
- ¹⁴ Barret E. P., Joyner L. G. and Halenda P. H. J. Am. Chem. Soc. **73**, 373 (1951).
- ¹⁵ Cranston R. W. and Inkley F. A. *Advances in Catalysis*, **9**, 143. Academic Press, New York. (1957).
- ¹⁶ Dollimore D. and Heal G. R. J. Appl. Chem. **14**, 108. (1964).
- ¹⁷ Roberts B. F. J. Colloid Interface Sci. **23**, 266. (1967).
- ¹⁸ QUANTACHROME
- ¹⁹ Wall G. C. and Brown R. J. C. J. Colloids Interface Sci. **82**, 141 (1981).
- ²⁰ Mason G. J. Colloids Interface Sci. **88**, 36 (1982).
- ²¹ Neimark A. V. Stud. Surf. Sci. Catal. **62**, 67 (1991).
- ²² Seaton N. A. Chem. Eng. Sci. **46**, 1895 (1991).
- ²³ Mayagoitia V. and Kornhauser I. "Capillary Processes in Porous Networks:1. Models of Porous Structures" in Principles and Applications of Pore Structural Characterization, Arrowsmith, Bristol, 1985
- ²⁴ Zgrablich G., Mendioroz S., Daza L., Pajares J., Mayagoitia V., Rojas F. and Conner W. C. Langmuir **7**, 779 (1991).
- ²⁵ Rigby Sean P. and Fletcher Robin S. *Experimental Evidence for Pore Blocking as the Mechanism for Nitrogen Sorption Hysteresis in a Mesoporous Material*. J. Phys. Chem. B, **108**, 4690 (2004).
- ²⁶ Neimark A. V. Colloid J., **46**, 813, (1984).

-
- ²⁷ Mayagoitia V. Catal. Lett. **22**, 93 (1993).
- ²⁸ Seaton N. A., Walton J. R. P. B. and Quirke, N. Carbon **27**, 853 (1989).
- ²⁹ Adams D. J. Mol. Phys. **29**, 307 (1975).
- ³⁰ Neimark A. V. , Ravicovitch P. I., Microporous and Mesoporous Materials, **44-45**, 697 (2001).
- ³¹ Neimark A. V. , Ravicovitch P. I., M. Grün, Schüth F. and Unger K. K. Coll. Interface Sci. **207**, 159 (1998).
- ³² Vishnyakov A., Ravicovitch P. I. and Neimark A. V. Langmuir **15**, 8736 (1999).
- ³³ Thommes Matthias. Powder Tech Note **31**. Quantachrome Instruments (2002).
- ³⁴ Ravikovitch Peter I. and V. Neimark Alexander. *Characterization of Micro and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method*. J. Phys. Chem. B, **105**, 6817-6823 (2001).