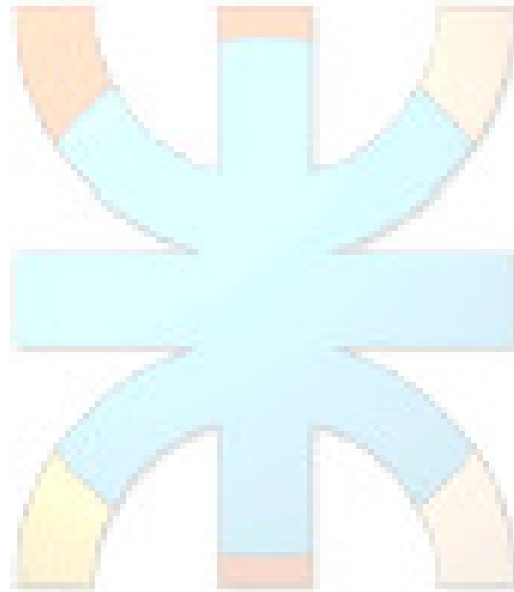

Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Rosario
Cátedra de Ing. De las Reacciones



DISTRIBUCIÓN DE MACRO Y MICRO POROS

DISTRIBUCION DEL VOLUMEN DEL PORO

Los materiales porosos encuentran una amplia difusión en la naturaleza y un empleo extensivo en la industria. Los poros hacen posible la respiración del ser humano como así también la circulación de fluidos naturales tanto en plantas como en animales. Las formaciones geológicas porosas contienen agua, petróleo y gas natural, o sea todo lo que hace a la economía mundial. La estructura de poros de los minerales es importante en los procesos metalúrgicos. Materiales de construcción como hormigón, madera y cerámica son porosos. Las industrias de proceso emplean catalizadores, filtros y adsorbentes porosos, tales como silica gel, carbón activado y zeolitas. Hay muchos materiales que, para ser calentados o secados, requieren tener en cuenta su estructura porosa. La variedad de formas y tamaños de poros es tan grande como los tipos y orígenes de los materiales porosos. Los tamaños van desde espacios comparativamente grandes y fácilmente visibles hasta grietas de dimensiones moleculares. Los pueden ser esféricos, con forma de burbuja como el hormigón o planos y con forma de ranura como en las arcillas. La mayoría de los poros, sin embargo, tienen formas irregulares para las cuales no hay una descripción geométrica simple. Los poros de algunos materiales se hallan interconectados proporcionando un acceso desde más de una entrada mientras otros están abiertos sólo en un extremo. Las propiedades físicas de todos los materiales dependen fuertemente del número, tamaño, y a menudo, de la forma de sus poros.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- ❑ Microporos: poros con diámetros medios inferiores a $20 \text{ [\overset{\circ}{\text{A}}]}$.
- ❑ Mesoporos: Poros con diámetros medios comprendidos entre 20 a $500 \text{ [\overset{\circ}{\text{A}}]}$.
- ❑ Macroporos: poros con diámetros medios superiores a $500 \text{ [\overset{\circ}{\text{A}}]}$.

Más adelante se verá que la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas puede depender no sólo de la cantidad de espacios vacíos, sino también del tamaño de las aberturas. Por consiguiente, es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador en base al tamaño y a las aberturas. Este es un problema difícil puesto que los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y, por lo general, están interconectados. Además, estas características pueden variar notablemente de un tipo de partícula catalítica a otra. También es poco probable que se llegue a contar con descripciones cuantitativas detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores sólidos. Por consiguiente en una partícula catalítica porosa, es necesario utilizar un modelo simplificado de la estructura de los poros. El modelo debe ser tal que permita evaluar las velocidades de difusión de los reactantes a través de los espacios vacíos de la superficie interior. Basta por ahora con decir que en todos los modelos comunes, los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos. Por lo tanto, el tamaño de un espacio vacío se

interpreta como un radio "r" de un poro cilíndrico, y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable.

Existen dos métodos establecidos para medir la distribución del volumen de poros. El método de *penetración de mercurio*, se fundamenta en el hecho de que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Esto significa que la presión requerida para forzar al mercurio hacia el interior de los poros depende del radio de éstos. La presión varía inversamente con "r"; se requieren 100 psi (aproximadamente) para llenar poros para los cuales $r = 10.000 \text{ \AA}$, y 10.000 psi para $r = 100 \text{ \AA}$.

En el segundo método, el experimento de *adsorción de nitrógeno* (descrito anteriormente para la medición del área superficial) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atm al punto de ebullición normal), todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como volumen desorbido en función del radio del poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros. Puesto que la presión de vapor no se afecta significativamente por radios de curvatura mayores de unos 200 \AA , este método no es adecuado para poros superiores a 200 \AA . 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.

Los microporos son los primeros en ser llenados por el adsorbato y en general se acepta que a valores de presiones relativas de 0.3, estos microporos han sido completamente llenados. Luego se inicia el llenado de los mesoporos, los cuales se acepta que son llenados a presiones relativas cercanas a la unidad (P/P° entre 0.95 a 0.97). Finalmente los macroporos sólo son posibles de ser llenados a presiones relativas mayores a la unidad, como la gran mayoría de los equipos de adsorción trabajan hasta un rango de presiones relativas de 1, el estudio de los macroporos no suele realizarse por adsorción.

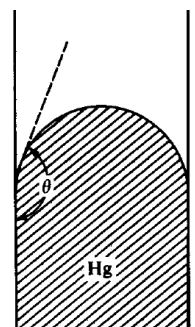
Técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM) o porosimetría de mercurio, permiten la evaluación de la macroporosidad de un sólido.

Método de penetración de mercurio.

Igualando la fuerza debida a la tensión superficial (que tiende a mantener al mercurio fuera de poro) a la fuerza aplicada, Ritter y Drake obtuvieron la expresión:

$$\pi \cdot r^2 \cdot P = -2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos \varphi \quad \Rightarrow \quad r = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi}{P}$$

donde φ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro (ver Fig). Aunque φ probablemente varía hasta cierto punto con la naturaleza de la superficie sólida, 140°



parece ser un buen valor promedio. Entonces, la ecuación base para evaluar el radio correspondiente a una determinada presión es:

$$r = \frac{8,75 \cdot 10^5}{P \text{ (lb / pug}^2\text{)}} \text{ [} \overset{\circ}{A} \text{]} \quad \text{o} \quad r = \frac{625}{P \text{ (din / cm}^2\text{)}} \text{ [cm]}$$

Mediante este procedimiento es posible obtener curvas de distribución de tamaño de poro de los adsorbentes. Sin embargo, esta técnica, además de la complicación del manejo del Hg, presenta una limitación importante relacionada con el colapso de la porosidad del material si se aplican presiones demasiado altas, como las requeridas para llenar los microporos. Luego se acepta, que la porosimetría de Hg sólo es aplicable para obtener una distribución de tamaño de la macroporosidad y parte de la mesoporosidad.

En el ejemplo siguiente se muestra el procedimiento de calculo de la distribución del volumen de poros con este método.

Ejemplo: Los datos de penetración de mercurio de la Tabla que se muestra a continuación se obtuvieron con una muestra de 0.624 g de un granulo de dióxido de uranio. Puesto que las partículas no eran porosas, los espacios vacíos estaban todos situados entre las partículas (macroporos). Al principio del experimento (cuando la presión era de 1.77 psia) la cantidad de mercurio desplazado por la muestra fue de 0.190 cm³. Calcule la porosidad y la distribución del volumen de poros del gránulo.

psia	116	310	344	364	410	456	484	540	620	710	800
Hg penetrado (cm ³)	0.002	0.006	0.010	0.014	0.020	0.026	0.030	0.038	0.050	0.064	0.076

psia	830	900	1050	1300	1540	1900	2320	3500
Hg penetrado (cm ³)	0.080	0.088	0.110	0.112	0.118	0.122	0.124	0.125

Solución: De acuerdo con la ecuación anterior, a la presión de $p = 1.77$ psia solamente se llenarán de mercurio los poros mayores de unos 500.000 A (50 micras). No es probable que existan poros mayores de este tamaño. Por tanto, el volumen total de la muestra es 0.190 cm³. A la presión máxima, 3500 psia, aplicando la ecuación anterior, el radio es de 250 A, solamente permanecerán vacíos los poros de menos de 250 A de radio. Puesto que los poros son todos del tipo macro, pocos son los que puede haber de menos de 250 A. Si se desprecian dichos poros, la porosidad puede calcularse con las mediciones del porosímetro exclusivamente. De esta forma

$$\varepsilon = \frac{0,125}{0,190} = 0,66$$

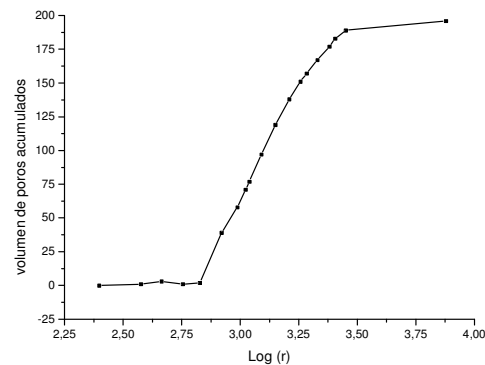
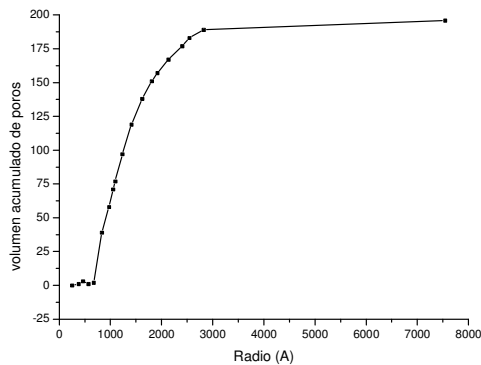
Para calcular la distribución del volumen de poros se procede primero a corregir los datos de penetración en base a 1 g de muestra, tal como se indica a continuación. También se calcula el radio que corresponde a cada penetración.

psia	116	310	344	364	410	456	484	540	620	710	800
Hg penetrado (cm ³ /g)	0.003	0.010	0.016	0.022	0.032	0.042	0.048	0.061	0.080	0.102	0.122
Radio (A)	7543	2823	2544	2404	2134	1919	1808	1620	1411	1232	1094
V	0.196	0.189	0.183	0.177	0.167	0.157	0.151	0.138	0.119	0.097	0.077

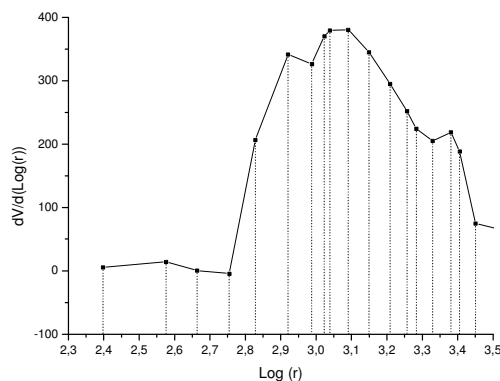
psia	830	900	1050	1300	1540	1900	2320	3500
Hg penetrado (cm ³ /g)	0.128	0.141	0.160	0.179	0.189	0.196	0.198	0.199
Radio (A)	1054	972	833	673	568	461	377	250
V	0.071	0.058	0.039	0.02	0.01	0.003	0.001	0

Si se desprecian los poros menores de 250 A, se puede decir que a 3500 psia los poros están todos llenos. Por lo que el volumen de poros vacíos acumulados se calcula: $V = 0.199 - Hg \text{ penetrado}$. La última fila muestra estas cifras.

Graficando $V=f(r)$ se obtiene lo que se denomina la curva de penetración. La derivada de esta curva, es la función de distribución para el volumen de poros de acuerdo con el radio de los mismos.



Se ha hecho costumbre graficar el radio de poros en una coordenada logarítmica, tal como se muestra en la figura anterior.



En el caso de este gránulo, se ve que la distribución es razonablemente simétrica, y la mayoría del volumen está representado por los poros de 300 a 8000 A .

El máximo de la curva se esta dando en $\text{Log}(r) = 3.05 \Rightarrow r = 1122 \text{ \AA}$

Donde r es radio de poros probable. Nótese que la curva es muy aplanada a radios de poros bajos, lo que justifica despreciar los que son menores de 250 Å.

Wheeler ha resumido las suposiciones y la precisión del método de penetración de mercurio. Es importante recordar que se obtienen resultados erróneos cuando la partícula porosa contiene espacios vacíos grandes que solamente estén conectados a otros espacios más pequeños. Estos poros grandes de “cuello de botella” se llenarían de mercurio a la presión alta correspondiente a los poros de interconexión pequeños. Para resultados exactos, cada región porosa debe estar conectada a cuando menos un poro de mayor tamaño.

Ejemplo: Los datos experimentales para un catalizador A son los siguientes

Hg penetrado (cm³/g catalizador)	89,20	85,70	76,30	62,70	33,40	23,90	20,80	16,50	13,50
P (atm)	120	100	75	65	48	39	33	20	12

Determinar la distribución de los macroporos.

Solución:

Teniendo en cuenta la conversión: $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ din/cm}^2$ y calculando el radio se obtiene.

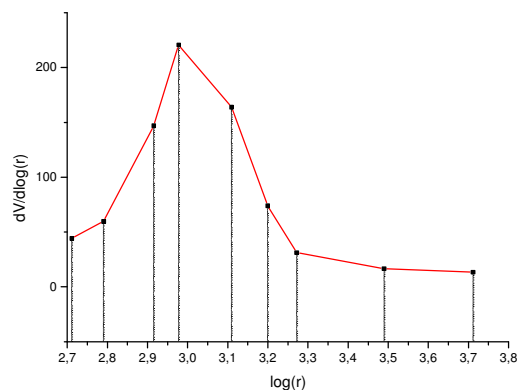
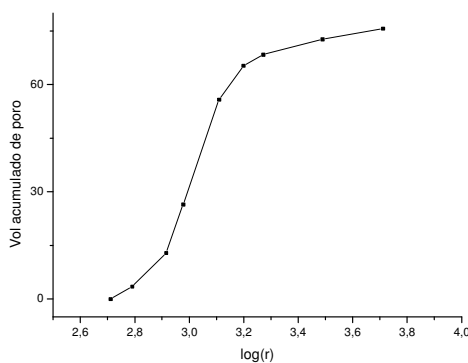
P (din/cm²)	1,22E+08	1,01E+08	7,60E+07	6,58E+07	4,86E+07	3,95E+07	3,34E+07	2,03E+07	1,22E+07
radio (cm)	5,14E-06	6,17E-06	8,23E-06	9,49E-06	1,29E-05	1,58E-05	1,87E-05	3,08E-05	5,14E-05
radio (Å)	514,15	616,98	822,64	949,20	1285,37	1582,00	1869,63	3084,90	5141,49
ln r	2,71	2,79	2,92	2,98	3,11	3,20	3,27	3,49	3,71

A una presión de 120 atm puedo suponer que todos los macro poros están llenos por lo que:

$$V = 89,20 - V_{\text{penetrado}}$$

V: volumen acumulado de poros vacíos (cm³/g)

V (cm ³ /g)	0	3,5	12,9	26,5	55,8	65,3	68,4	72,7	75,7
P (atm)	120	100	75	65	48	39	33	20	12

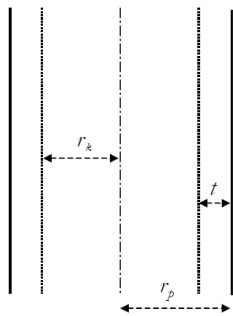


De la grafica se ve que: $\text{Log}(r) = 2,975 \Rightarrow r = 944 \text{ \AA}$

Se concluye que el radio de macroporo más frecuente para el catalizador es de 944 Å ($9,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$).

Método de desorción de nitrógeno. A medida que se continúa el experimento de adsorción de nitrógeno (temperaturas bajas) hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro. Entonces, la subsecuente acumulación de nitrógeno resultara en una condensación capilar.

Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños. La condensación será completa cuando, p/p_0 tiende a 1. Ahora, si la presión se reduce en una cantidad pequeña, se evaporará un poco del nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Los poros que queden vacíos de condensado por este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor que la presión seleccionada. La ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco de líquido.



$$r_k = \frac{-f \gamma V_L \cos \varphi}{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) RT}$$

La ecuaciones anterior da para un determinado valor P/P_0 el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar.

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, $\varphi = 0$ y $\cos \varphi = 1$.

También hay que tener en cuenta que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y, por consiguiente, no está presente como condensación capilar, por lo que la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor "t" de las capas adsorbidas, existe entonces un radio de poro aparente " r_k " inferior al radio verdadero del poro " r_p ", donde

$$r_k = r_p - t$$

P : Presión

P_0 : Presión de vapor

f : Factor de forma \rightarrow función de la geometría del menisco capilar

Hemiesferico $f = 2$ Cilindrico $f = 1$ esférico $f = 3$

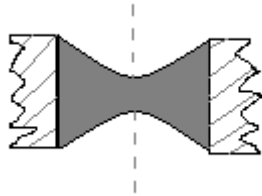
γ : Tensión superficial del líquido (para nitrógeno $8,85 \text{ ergs/cm}^2$ a $77^\circ K$)

V_L : Volumen molar del líquido ($34,7 \text{ cm}^3 / \text{mol}$)

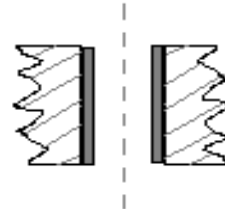
φ : Ángulo de contacto

V_L se considera que es independiente de la presión, es decir un fluido incompresible.

Es importante destacar que el radio que se debe utilizar en la ecuación de Kelvin es el radio aparente del poro r_k y no el radio r_p del poro mismo. El espesor de la capa (t) no es despreciable y dependiendo de la presión y del material su longitud puede ser de hasta de un 25% del radio del poro. Luego veremos como podemos calcularlo en función de la presión relativa.



Meniscos capilar hemisféricos $f=2$



Meniscos capilar cilíndricos $f=1$

En realidad se ha demostrado que la ecuación de Kelvin nunca da resultados adecuados para radios de curvatura menores de $2A$; por tanto, se puede concluir que esta ecuación es aplicable sólo para valores de presiones relativa superiores a 0.3 (N_2 a 77K).

El espesor " t " depende P/P_0 . La relación exacta ha sido motivo de muchos estudios, pero generalmente se usa la forma de Boer:

$$t(A^\circ) = \left(\frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0,034} \right)^{1/2}$$

También se puede usar la ecuación de Halsey:

$$t(A^\circ) = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \cdot \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{0,333}$$

Ambas ecuaciones son para adsorción de nitrógeno gaseoso a 77°K.

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.

El uso de la ecuación de Kelvin para la determinación de la distribución de tamaño de poros esta 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 veremos cómo la geometría del poro puede ser responsable de la aparición del lazo de histéresis y demostraremos que el efecto de bloqueo de poros 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 líquida, 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.

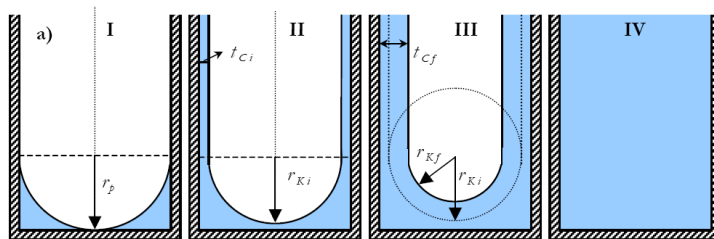
Ilustremos ahora el concepto de histéresis por geometría con varios ejemplos de modelos de poros que, si bien son idealizaciones, están lo suficientemente cercanos a sistemas reales, como para sacar importantes conclusiones.

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* como se muestra en la figura. El menisco en la etapa de la condensación será hemisférico. Considerando un ángulo de contacto $\theta = 0^\circ$ y que el radio del poro es descrito por: $r_k = r_p - t$

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:

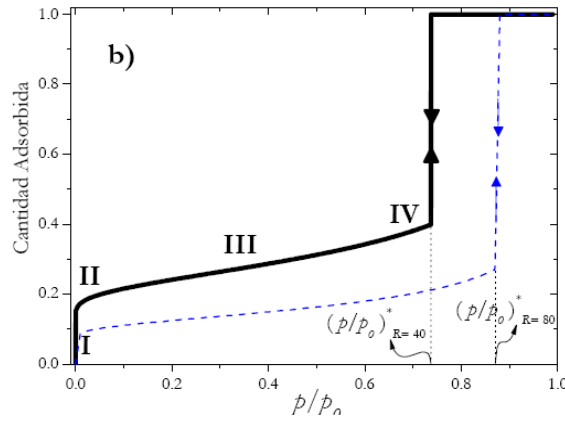
$$\left(\frac{p}{p_o}\right) = e^{-2c/r_k} \quad \text{con} \quad c = \frac{\gamma_L}{RT}$$

De esta ecuación podemos ver claramente que los poros de radio pequeño condensarán a presiones menores que la de los poros más grandes.



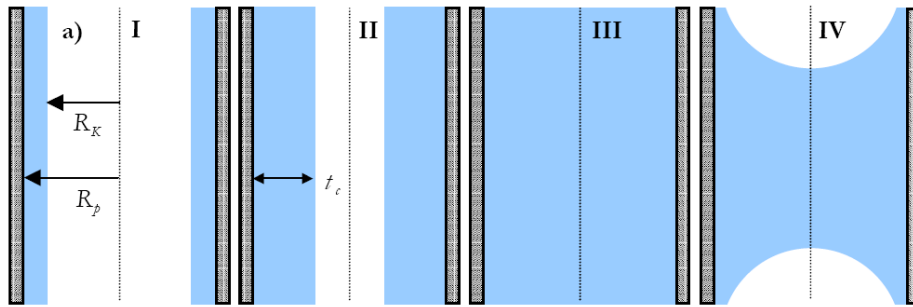
Diferentes etapas en el llenado-vaciado de un poro cilíndrico cerrado. (I) La presión relativa es cercana a 0 y sólo se ha adsorbido una pequeña cantidad de gas. (II) Se llenó completamente la monocapa. (III) Región de multicapa previa a la condensación capilar. (IV) La presión alcanza el valor necesario para que se produzca la condensación capilar.

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_o) . La isoterma de adsorción-desorción, como muestra la figura, nos muestra que efectivamente, la rama de adsorción y la de desorción son iguales y por lo tanto no hay histéresis.



Isoterma de adsorción-desorción para un poro cilíndrico de $r_p = 40 \text{ \AA}$ (línea llena) y $r_p = 80 \text{ \AA}$ (línea de puntos). Los números romanos se corresponden con las etapas de llenado - vaciado.

Consideremos ahora un poro cilíndrico abierto en sus extremos como muestra la figura. 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.



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.

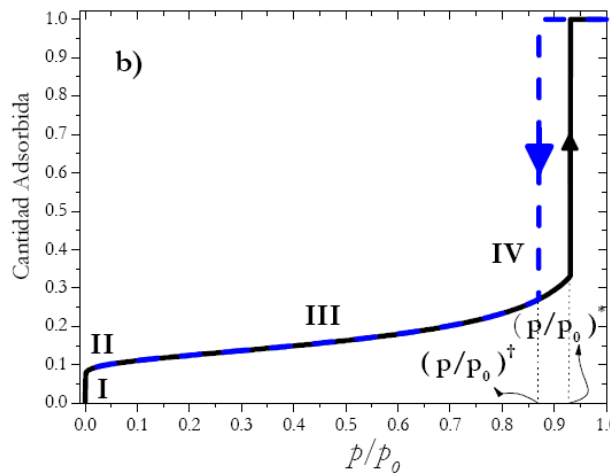
La condensación se producirá a una presión:

$$\left(\frac{p}{p_o}\right) = e^{-1C/t_k} \quad \text{con} \quad c = \frac{\gamma W_L}{RT}$$

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

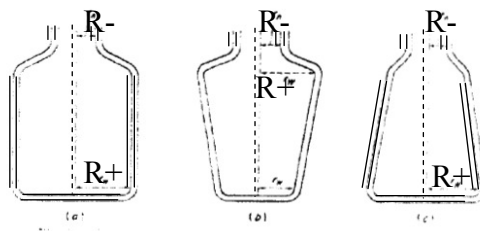
$$\left(\frac{p}{p_o}\right) = e^{-2C/t_k} \quad \text{con} \quad c = \frac{\gamma W_L}{RT}$$

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 Cohan.



Isoterma 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.

Una variante del poro cilíndrico utilizada para explicar el fenómeno de histéresis es el “poro tintero”, propuesto por Kraemer, 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.

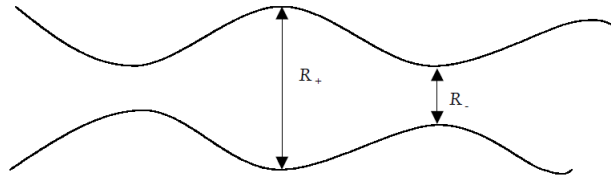


Como se puede observar, existen dos radios, uno está referido al cuello (R_-) y el otro se refiere a la sección de mayor tamaño o radio principal (R_+). Gregg y Sing señalan que el curso de los acontecimientos es distinto, según sea la razón de tamaños entre el radio principal y el radio del cuello.

Si el radio principal tiene, cuando menos, un tamaño dos veces más grande que el radio del cuello, *el mecanismo de condensación procederá en forma distinta que si el radio principal tiene un tamaño menor a dos veces el tamaño del cuello.*

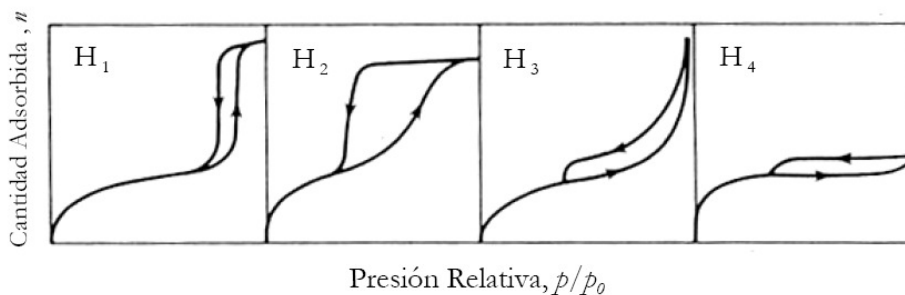
Independientemente de los tamaños relativos, en la zona denominada de radio principal, la condensación se lleva a cabo por medio de un menisco hemiesférico, mientras que en el cuello del tintero, la condensación se origina a través de un mecanismo cilíndrico. Justificándose la histéresis de igual forma que la anterior.

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, como se muestra en la figura.



Corte transversal de un poro cilíndrico cuyo radio varía progresivamente y que se comporta como un poro tintero.

Un sólido 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 verifica en la práctica. Este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento. Sin embargo, la mayoría de las isothermas de materiales porosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura). Las isothermas tipo H_1 , H_2 y H_3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas 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. En las tipo H_3 y H_4 a veces es difícil 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.

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.

Los fenómenos de histéresis dependen de la temperatura de adsorción, si bien no de una forma general, ya que al aumentar la temperatura el ciclo de histéresis desaparece en algunos casos, mientras que en otros aumenta de tamaño.

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

De lo visto hasta ahora, se desprende la posibilidad de calcular la distribución de tamaños de poros de sólidos a partir de su isoterma de adsorción-desorción, 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. Durante el período 1945-1970 diferentes procedimientos matemáticos fueron propuestos para la derivación de la distribución de tamaño de poro a partir de isotermas de nitrógeno y teniendo en cuenta la capa preadsorbida. Es correcto referirse a estos métodos como clásicos ya que todos están basados en la ecuación de Kelvin. Algunos de estos métodos son los propuestos por: Barret, Joyner y Halenda (BJH) que es el más popular y el de uso habitual; el de Cranston y Inkley ; Dollimore y Heal y el de Roberts. En todos estos trabajos se asumió que los poros tenían una geometría cilíndrica.

Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de p/p_0 , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio, proporciona la distribución del volumen tal como se describió en el método de penetración de mercurio.

¿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 .

Normalmente en los materiales zeolíticos coexisten micro y mesoporos. Para calcular el volumen de microporos en este tipo de materiales así como para poder discriminar entre la superficie de microporos y la superficie externa existen diferentes métodos, de los cuales emplearemos el método de t -plot y el método de Dubinin- Radushkevich.

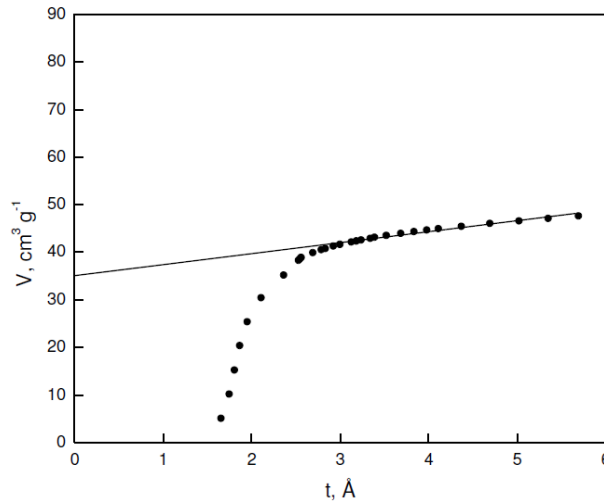
Método t-plot (Gregg y Sing, 1982)

Esta técnica se basa la medición del N₂ adsorbido por una muestra sólida a presiones muy bajas. El procedimiento experimental es el mismo que el empleado para determinar la S_{BET} pero requiere obtener mediciones a valores muy bajos de presiones relativas.

El volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos se calculan a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro *t*. En nuestro, se emplearemos la ecuación de de Boer para obtener los valores de *t* para cada valor de P/P₀ medido en la experiencia de fisisorción de N₂.

Se grafica el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro *t* (para valores de *t* entre 2 y 12 aproximadamente) y la ordenada al origen de la recta que surge al extrapolar la región lineal para *t* = 0 es proporcional al volumen de microporos del catalizador, mientras que el valor de la pendiente indica el área superficial externa (no debida a los microporos). Restando al área superficial total obtenida mediante BET al valor del área externa obtenida mediante el método t-plot podemos conocer el área superficial debida a los microporos del solido.

La elección de la correlación empleada para transformar los datos de presión relativa en valores de *t* (por ejemplo de Boer y col., 1966) puede influenciar de manera importante el resultado final del volumen de microporos estimado.



En la grafica anterior se observa que hay ordenada al origen por lo que hay microporos, en caso contrario no hay microporos.

Método de Rubinin-Radushkevich

Basado en la teoría potencial de Polanyi de adsorción, Dubinin y adushkevich, postularon que la fracción del volumen de adsorción ocupada por el adsorbato líquido a varios potenciales de adsorción podía ser expresada como una función gaussiana:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right]$$

Donde

V_0 : volumen de microporos

E_0 : es la energía de adsorción característica

A : es la energía de adsorción la cual en trabajos previos de Dubinin fue denominada potencial de adsorción ε

$$A = \varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

β : es el coeficiente de afinidad el cual puede ser aproximado por la relación del volumen molar del liquido (v) de un dado adsorbato y el del benceno usado como liquido de referencia

$$\beta = \frac{v}{v_{C_6H_6}}$$

La ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log V = \log V_0 - 2,303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \log \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

De esta manera graficando $\log V$ en función de $\log(P_0/P)^2$ se obtendrá una recta cuya pendiente permite calcular el volumen de microporos.

Modelo de Wheeler

Supone que el catalizador está formado por n poros cilíndricos de radio medio r y longitud media L . (Sólo válido para distribución gaussiana.)

$$\bar{r} = \frac{2V_g}{S_g}$$