

CARLOS POLANCO R.

Escuela de Química, Facultad Ciencias
Universidad Central de Venezuela
Caracas
VENEZUELA

SITIOS ACTIVOS EN UNA SUPERFICIE HOMOGENEA

ACTIVE SITES ON A HOMOGENEOUS SURFACE

Se midieron las isotermas de adsorción de n-, neo-pentano y benceno, sobre grafón a 3 temperaturas por debajo de las temperaturas críticas de cada adsorbato.

Se utilizó la microgravimetría debido a la precisión requerida para determinar la capacidad de saturación de la pequeña fracción de la superficie que presenta heterogeneidad residual: del análisis de la región inicial de las isotermas se encontró que aproximadamente en el uno por ciento de la superficie del grafón determinada por el método B. E. T. la energía de adsorción calculada de las isotermas para los isómeros del pentano es del orden de 12 kcal/mol. El benceno no muestra el mismo comportamiento de los demás adsorbatos en la región inicial de la isoterma. Esto induce a pensar que la interacción entre el sitio activo y la molécula ocurre a través del grupo metilo, lo cual sugiere que la heterogeneidad residual es originada en fallas estructurales de la superficie del grafito con dimensiones alrededor de 10 \AA^2 .

1. INTRODUCCION

El estudio de adsorbentes con superficies altamente homogéneas, tiene interés intrínseco en cuanto que permite una comparación fiel entre una realidad concreta y el modelo teórico aproximado planteado para explicar la interacción entre una molécula y un arreglo regular de átomos o moléculas que constituyen la cara de un cristal perfecto.

Como consecuencia de suponer un sólido con estructura de cristal perfecto, se logran dos condiciones que permiten enfocar la adsorción desde el punto de vista más simple posible. Se dispone así de una superficie continua infinitamente grande cuyos átomos, moléculas o iones constituyentes presentan un arreglo idéntico, y además se dispone de un sólido suficientemente rígido como para permitir la formación de la fase adsorbida sin mayores distorsiones en la red cristalina. Esto, permite la aplicación de las diferentes teorías parciales de la adsorción y hace del enfoque termodinámico un arma útil para relacionar la estructura de las especies adsorbidas con los datos experimentales (1).

Una de las razones para la existencia de superficies dispersas o heterogéneas en sólidos monocristalinos, es la presencia de interacciones entre las caras cristalinas de diferentes índices específicos. Los carbones grafitizados llenan el requerimiento de presentar superficies compuestas principalmente por planos cristalinos de un índice específico a la vez que permiten disponer de suficiente área superficial específica que aseguran la precisión de las medidas de adsorción. Al someter las partículas de negro de humo amorfo a tratamiento térmico (-3000°C), en ausencia de aire, se obtienen sólidos cristalizados con superficie altamente homogénea (2). El tratamiento térmico de las partículas de carbono inicialmente esféricas da lugar a poliedros, cuyas caras están constituidas por planos basales de monocristales de grafito (3).

Las irregularidades geométricas existentes en el grafón, han sido estudiadas por Graham (4) midiendo la adsorción de N_2 por el método volumétrico. Este investigador, ha calculado un grado de dispersión de la superficie de 1.24%. La energía de adsorción encontrada para una molécula de N_2 en la superficie dispersa, resulta ser casi el doble de la correspondiente a la superficie homogénea. Kiselev (2) ha encontrado que sobre la superficie del grafón el n-hexano presenta un calor inicial de adsorción excesivamente alto (alrededor de 14 kcal/mol).

Recientemente, se han publicado los resultados del tratamiento con H_2 a 1000°C para remover las heterogeneidades geométricas responsables de la superficie dispersa residual del grafón. En este mismo estudio, se concluye que los sitios de adsorción fuerte en el grafón corresponden a ranuras, huecos o defectos cristalinos de dimensiones moleculares (5).

En nuestro interés, explorar el alcance de la técnica microgravimétrica para elucidar problemas concernientes a la existencia de centros activos en superficies de sólidos que tienen un papel determinante en la catálisis heterogénea.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra de carbón grafitizado utilizada como adsorbente para el presente trabajo, fue el designado como Grafón de la Carbot Corp. Mass. U. S. A. Previo a su uso como adsorbente el Grafón fue tratado con HCl dil. a 40°C hasta desaparición del olor sulfuroso y lavado

con agua destilada hasta desaparición de cloruros, luego de lo cual se sometió a secado en vacío durante 6 horas a 200°C. El benceno se obtuvo de una muestra ANALAR libre de tiofeno. El n-pentano se obtuvo como la fracción intermedia de una destilación sobre alambre de Na, de una muestra ópticamente pura suministrada por Hopkins y Williams. U. K. El neo-, e iso-pentano fueron suministrados por el NATIONAL PHYSICAL LABORATORIES (Middlesex, U. K.) con certificado de pureza mejor que 99.88% en ampollas de vidrio acoplables al sistema de adsorción.

El aparato utilizado para medir las isoterms se muestra esquemáticamente en la fig. 1.

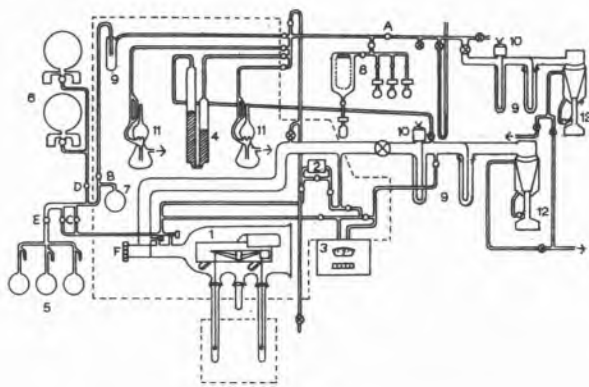


Fig. 1

Diagrama esquemático del aparato de adsorción

La muestra pesada de Grafón (80 mg para benceno y 200 mg durante el estudio del resto de adsorbatos) dentro de un portamuestras de platino fué suspendida con fibra de vidrio del lado A de una electrobalanza Cahn RG. En ninguno de los experimentos, el peso total soportado por la balanza excedió a la mitad del peso máximo recomendado en el manual del aparato. El contrapeso se diseño para disminuir los efectos del empuje del gas en la cámara de adsorción. La señal de la balanza fué leída en el rango de 1 mV de un registrador Byran 27000. Durante todo el experimento, se operó la balanza con el rango del dial de masa de 100 mg. En estas condiciones una precisión mejor que 5×10^{-3} mg, es asegurada por los fabricantes de la balanza. La calibración de la balanza se hizo de acuerdo al manual del instrumento. Para conocer el incremento de peso causado por la adsorción, se tomó como peso inicial (W_0) el indicado en el registrador después de la evacuación y tratamiento térmico de la muestra.

Previamente a la medida de cada isoterma, el sólido y la cámara de adsorción fueron sometidas a un proceso de limpieza por medio de evacuación y calentamiento; la evacuación de todo el sistema se aplicó progresivamente desde la presión atmosférica hasta unos pocos torr usando solo una bomba rotatoria. En este punto, se colocaron las trampas de N_2 líquido y se continuo la evacuación con las bombas rotatorias hasta una presión menor que 1×10^{-3} torr, vacío necesario para comenzar la operación de las bombas difusoras de mercurio colocadas en serie con la bomba rotatoria. Una vez alcanzada una presión menor que 1×10^{-5} torr se comenzó al calentamiento progresivo de la muestra. Para efectuar el calentamiento, se utilizó un horno circular abierto en la parte superior colocado en una plataforma elevable. De esta forma, se logró que el portamuestras coincidiera con la posición del centro del horno. La

temperatura se elevó a una velocidad aproximada de 8 grados/minuto entre la temperatura ambiente y 450°C, medidos en un termómetro de mercurio cuyo bulbo se hizo coincidir externamente con la posición de la muestra. Tanto la velocidad de calentamiento como la temperatura máxima de calentamiento se controlaron por medio de un reostato. Variaciones del voltaje de la línea pueden haber causado un error de $\pm 20^\circ$ en la temperatura máxima de calentamiento. Simultáneamente con el calentamiento de la muestra, se utilizó una corriente de aire caliente para calentar momentáneamente las paredes de vidrio de todo el sistema de adsorción acelerando así la limpieza del mismo. Este procedimiento se repitió varias veces hasta que la presión mínima alcanzada fué menor que 1×10^{-6} torr.

Las presiones en el sistema durante el pretratamiento fueron medidas en una valvula manométrica tipo Penning indicado con el No 10 en la fig. 1.

Una vez obtenido un peso constante con el rango mínimo del registrador en las condiciones óptimas del pretratamiento, la región del sistema que contiene la muestra, se llevó gradualmente a la temperatura del baño termostatzado previamente fijada. Todas las temperaturas estudiadas a excepción de la de 273.15°K fueron obtenidas en un termostato. La temperatura de 273.15°K fué lograda en un termo con una mezcla compacta de hielo y agua destilada. Los cambios térmicos produjeron variaciones en la señal de la balanza más o menos reproducibles aunque de muy poco orden de magnitud. El peso inicial de muestra utilizada para obtener por diferencia W_0 fué tomada como el indicado en el registrador una vez que la señal se estabilizara cuando la muestra se equilibraba dentro del baño termostatzado a presión menor que 1×10^{-6} torr. Las temperaturas a las cuales fueron estudiadas las isoterms, se mantuvieron dentro de una desviación menor que $\pm 0,05^\circ C$ durante todo el experimento.

Previo a la introducción de las primeras dosis, el reactivo a usar como adsorbato fué sometido a los ciclos de fusión en vacío necesarios para la desaparición del burbujeo al fundirse, eliminandose así los posibles contaminantes volátiles.

Las presiones de equilibrio para cada punto de la isoterma fueron medidas con una valvula manométrica de diafragma marca MKS Baratron tipo 90 (6). Este dispositivo y las llaves de teflón usadas en las uniones limitantes de la cámara de adsorción, permitieron disponer de un sistema libre de grasa, de mercurio y de otros vapores contaminantes. El elemento sensitivo de esta valvula está indicado con el No 2 en la fig. 1. Dicha valvula fué usada como manómetro absoluto entre 1×10^{-3} y 3 torr con una sensibilidad de $\pm 1 \times 10^{-4}$ torr. La calibración de la misma fué hecha por los proveedores. Las dosis del vapor de adsorbato en este rango de presiones, fueron hechas a través de una llave con paso capilar de la sección indicada con la letra C en la fig. 1. Para dosis por encima de estas presiones de equilibrio, se utilizó una llave de paso normal mostrada en la misma sección C de la fig. 1. Para presiones entre 3 y 240 torr, el diafragma fué usado como manómetro cero donde se igualaba la presión del sistema con la de una cámara de aire cuya presión fué leída con una valvula automática de tipo Bourdon (7) indicada con el No 3 en la fig. 1. Esta valvula es un instrumento diferencial que se utilizó con el lado de referencia bajo evacuación continua para asegurar una presión de referencia menor o igual a 1×10^{-5} torr. Las lecturas del dial de esta valvula indicando la deflexión del espiral en la capsula de Bourdon, fueron transformadas en presiones usando una carta de calibración suministrada por los

proveedores del instrumento. La sensibilidad del mismo es de 1×10^{-3} revoluciones, aunque en las condiciones de trabajo se notaron fluctuaciones hasta ± 0.50 revoluciones para presiones en el limite superior del rango usado. El instrumento se uso a temperatura constante (aprox. 43°C) mantenida por el control interno del mismo. Para dosis por encima de 240 torr la presión de equilibrio del diafragma fué medida con un manómetro en U de mercurio indicado con el No 4 en la fig. 1. Este manómetro fué construido con vidrio de precisión de 22 mm de diámetro interno. La altura de la columna de mercurio para equilibrar la lectura del diafragma contra el lado de referencia en continua evacuación ($p \times 10^{-4}$), fué leída con un catetometro con precisión de $\pm 1 \times 10^{-2}$ mm usando luz razante para precisar el menisco. Antes de cada lectura se golpeaba ligeramente el manómetro. Las lecturas en mm fueron transformadas haciendo las correcciones para la diferencia de densidades del mercurio en 0°C y a la temperatura del manómetro.

La temperatura del diafragma y del manómetro en U fueron controladas con una precisión de $\pm 1^\circ$ en un termostato de aire indicado con líneas punteadas en la fig. 1.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ADSORCION DE HIDROCARBUROS

La adsorción de benceno sobre grafitos ha sido estudiada ampliamente. Isotermas para un rango de 50°C alrededor del punto de congelación del adsorbato puro, se encuentran en los trabajos de Kiselev y colaboradores (8) (9), Pierce y colaboradores (10) (11) (12) (13) (14) y de Pierotti y Smallwood (15). La mayoría de estas investigaciones han sido hechas con muestras de carbones grafitizados con superficies altamente homogéneas. Kiselev (8) y Pierce (16) mencionan el hecho de que el grafito, a diferencia de otros carbones grafitizados con superficies más homogéneas, presentan valores de calor inicial de adsorción mayores que los resultantes de la extrapolación de la curva de calores isotermodicos obtenidos para la superficie homogénea. Es de notar que para las muestras de grafito estudiadas por estos autores, no se menciona ningún tipo de tratamiento químico previo como el usado en el presente estudio (ver Parte Experimental).

En las isotermas mostradas en la fig. 2 se puede comparar el comportamiento del benceno con el de los isómeros del pentano que además de estar cualitativamente separado del resto de los demás adsorbatos, presenta un crecimiento continuo a medida que se va poblando la superficie. La razón por la que la adsorción de benceno se diferencia de la de otros adsorbatos no aromáticos sobre la superficie homogénea de grafito ha sido asociada con el anillo bencénico (8) (12) que provee la estructura necesaria para que la adsorción ocurra de una manera análoga al crecimiento de la estructura grafitica.

Para temperaturas iguales e inferiores a la de congelación del benceno puro se observa que el calor isotermodico es numericamente igual al calor de sublimación (12) (13). Las isotermas estudiadas a temperaturas por debajo del punto de congelación, presentan un valor de monocapa constante pero con adsorción de multicapa decreciente al bajar la temperatura. Este comportamiento, contrario a lo que normalmente ocurre en la adsorción de tipo van der Waals, ha sido atribuido a una adsorción localizada en la monocapa donde un efecto de cristal imperfecto sería el responsable para originar una orientación de las moléculas a la monocapa poco favorable para la

subsiguiente adsorción de moléculas en la formación de la multicapa (11) (12) (14). Este comportamiento anómalo ha sido observado también en la adsorción CCl_4 sobre carbones grafitizados.

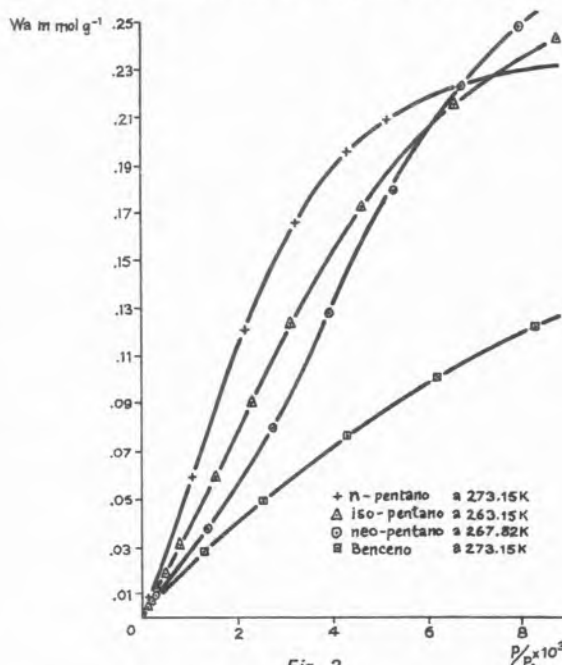


Fig. 2
Adsorción sobre grafito

Aunque la constancia de la capacidad de monocapa observada por Pierce (12) se basa en la evaluación muy aproximada por el método del punto B, los otros aspectos típicos de la adsorción del benceno son suficientes para justificar las bases hipotéticas que explican el mecanismo de adsorción del anillo bencénico, siguiendo el patrón encontrado cristalograficamente para las capas grafiticas, donde cada hexágono de la capa superior se centra sobre las aristas de la capa inferior, causando identidad de capas alternas. La adsorción se plantea para este rango de temperatura, como localizada con los hexágonos bencénicos (distancia C-C de 1.39 \AA) situados en forma similar a los arreglos de hexágonos grafiticos (distancia C-C de 1.42 \AA) en la estructura cristalina del sólido. Este arreglo grafitico de acuerdo a las evidencias de rayos X, no corresponde a anillos superpuestos unos sobre otros, sino más bien desplazados en forma alternada. Esta evidencia cristalografica encontrada en el grafito, indica que fuerzas de largo rango entre las capas, separadas 3.4 \AA , determinan las posiciones de energía mínima en cada capa. Cada anillo bencénico se situa en la superficie homogénea en la misma posición de mínima energía que ocuparía una unidad hexagonal de grafito si el cristal creciese (14).

Este modelo localizado, ha llevado a Pierce (12) (14) a proponer una área de 47.2 \AA^2 para la molécula de benceno como una área transversal absoluta, ya que cada molécula de benceno ocuparía 9 hexágonos de grafito cada uno con un área de 5.24 \AA^2 de la forma siguiente: seis (6) hexágonos completos y seis (6) mitados compartidos con otras moléculas adsorbidas (ver grafico ref. 14)

Para temperaturas entre 0° y 50°C Pierotti y Smallwood (15) han encontrado también constancia en la capacidad de la monocapa de benceno en un grafito, y aunque no descartan la hipótesis de la localización del benceno a bajas temperaturas, aún sin evidencias de la transición necesaria para pasar de adsorción localizada a adsorción

móvil, concluyen de que el modelo más apropiado para describir el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida en esta región de temperaturas, es el de un gas bidimensional que sigue una ecuación virial de primer orden donde el segundo coeficiente virial se encuentra ser de $20.1 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$ por molécula. Este coeficiente no puede ser asociado únicamente al área transversal que excluye cada molécula sino que depende también de la función potencial para las interacciones laterales y de la temperatura.

En otra oportunidad (16), se ha corroborado la constancia de la capacidad de la monocapa para diferentes temperaturas de adsorción de benceno sobre grafón. Igualmente, se ha encontrado de la curva de calores isotericos una energía de interacción lateral apreciable aunque pequeña. Sin embargo, a diferencias del grafito Sterling FT (2700°) o P-33 (2700) estudiado por Pierotti (15) el grafón no presenta calores isotericos iniciales altos que pudiesen indicar la capacidad de la molécula del benceno para detectar los sitios activos que han sido estudiados al adsorber N_2 (4) e hidrocarburos (5) sobre grafón. Pierotti (15) menciona también al Krypton como indicador de sitios activos en la región inicial de la adsorción sobre BN, confirmando las observaciones de Ross (17).

Las evidencias arrojadas por el estudio de la adsorción de vapores organicos sobre la superficie homogénea formada por los planos basales de grafito, indican que las moléculas se orientan predominantemente con un máximo número de uniones con la superficie (8) (9).

Las moléculas esféricas como el neo-pentano presentan una fuerte contribución de las fuerzas de dispersión adsorbato-adsorbato a la energía total de adsorción, al igual que presentan mayor impedimento para la adsorción de multicapa debido a que la monocapa actúa como pantalla para la adsorción subsiguiente. Este efecto será menor al ir abriendo la cadena al pasar de neo-pentano a iso-pentano y a n-pentano. El calor de adsorción inicial (q_{st}^0), obtenido por extrapolación de la curva de calores isotericos, para el neo-pentano es de 7.0 y para el n-pentano es de 10.0 kcal/mol, mientras que el incremento del calor isoterico a medida que se completa la monocapa es de 2.2 kcal/mol para el neo-pentano (18) (19). El efecto de la mayor contribución de la interacción lateral al ir cerrando la cadena se puede predecir por la forma de las isotermas mostradas en la fig. 2. La convexidad de la isoterma para neo-pentano, responsable de la forma de S de la misma, se va amortiguando al pasar al iso-, y al n-pentano. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que inicialmente será más difícil la adsorción de una molécula esférica como el neo-pentano, que puede presentar un solo punto de unión directa (si se supone que la molécula no sufre deformación), que la adsorción de moléculas de cadena abierta como el n-pentano, la cual presentará en el peor de los casos dos (2) grupos metilos suficientemente separados para servir de uniones con la superficie.

Al estudiar la zona de menor presión relativa mostrada en la fig. 3, se nota que los efectos de la interacción lateral han sido eliminados y solo queda una región lineal en las tres isotermas que corresponden a la llamada región de la ley de Henry.

Una ampliación de la región por debajo de la zona de la ley de Henry, es mostrada en la fig. 4. En este grafico se puede notar que a diferencia de lo que ocurre en el inicio de la monocapa sobre la superficie homogénea, todos los isómeros del pentano presentan una misma forma en la isoterma, concava hacia el eje de las presiones y con una curvatura bien definida que indica una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. En principio, no se pueden diferenciar los

isómeros por la forma de la isoterma. Para el estudio de esta región, habría que separar la contribución de la adsorción sobre la superficie homogénea restante de la isoterma experimental los valores obtenidos utilizando la constante de la ley de Henry observada en la fig. 3. De esta manera, llegaríamos a una isoterma que mostraría una saturación definida, y tendría la forma descrita por la ecuación de Langmuir (1).

En la fig. 4, se muestra una forma cualitativa de calcular la extensión de la heterogeneidad de sitios activos del grafón para temperaturas alrededor de 0 °C.

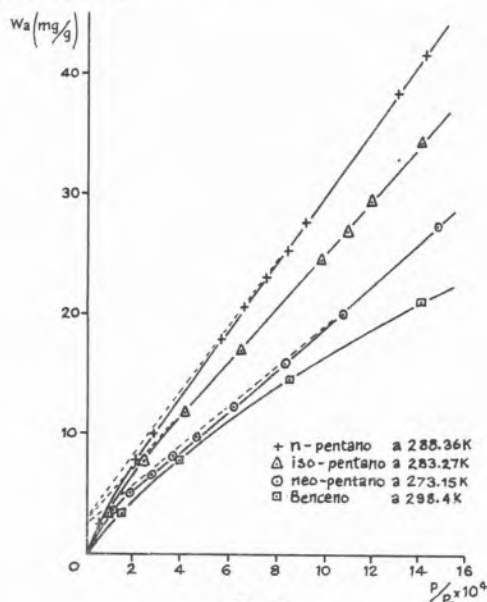


Fig. 3

Región lineal de las isotermas sobre grafón

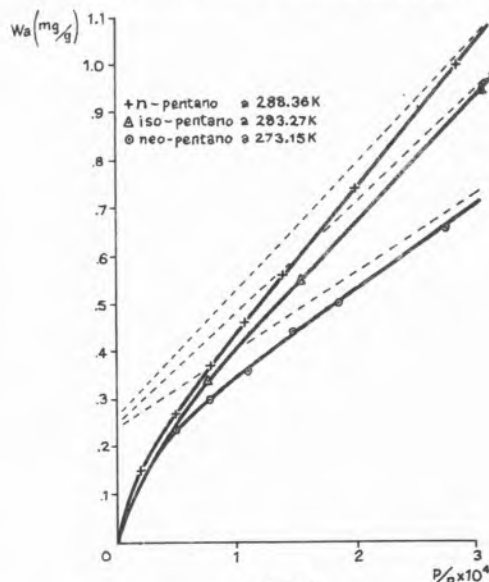


Fig. 4

Región inicial sobre las isotermas

Una evaluación a través de la capacidad de la saturación de la ecuación de Langmuir, es comparada con los valores obtenidos por el

método B. E. T. (1) para el área superficial homogénea. En la tabla 1 se observa que la cantidad de sitios activos está dentro del rango señalado por otros autores (4) (5) y además dentro del error del método se puede decir que es el mismo para cada uno de los isómeros estudiados.

Un aspecto importante de este tipo de heterogeneidad observable, mediante la adsorción de moléculas no polares, es que pueden resultar solamente de situaciones en las cuales existe más de un punto de interacción entre la molécula o la parte de la molécula, y el sólido. Es decir, que su origen se encuentra en irregularidades geométricas de tamaño mínimo suficiente como para acomodar al adsorbato en cuestión.

La energía de adsorción se calcula por medio de la variación de la adsorción en un rango de temperatura suficientemente pequeño como para que lo asumido en el planteamiento termodinámico tenga validez (1).

Tabla 1

Extensión de la región de heterogeneidad residual de grafito de acuerdo a la adsorción de moléculas no polares

Adsorbato	T °K	W° m (Micromoles/g)	Wm (Micromoles/g)	f
n-pentano	288,37	2,77	296,7	0,93
iso-pentano	283,27	3,63	325,9	1,11
neo-pentano	273,15	2,97	335,6	0,88

W° m — Saturación de la «Monocapa» de la región de heterogeneidad residual calculada por la ecuación de Langmuir.

Wm — Saturación de la monocapa para la región homogénea de grafito calculado por B. E. T. (1) (18).

f — Fracción porcentual de superficie residual $(\frac{W^{\circ} m}{W_m})$

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales evidencian una vez más la existencia de sitios activos en el grafito que actúan sobre la adsorción de moléculas no polares, a la vez que indican la utilidad de la técnica microgravimétrica para el estudio y caracterización de áreas superficiales pequeñas (equivalentes a SBET 1 m²/g) lo cual es de gran interés para la exploración de las características catalíticas de sólidos.

La naturaleza de la adsorción residual observada favorece la hipótesis de que los sitios activos en el grafito están formados por irregularidades geométricas tales como escalones o fallas en la estructura grafitica originada en el proceso de grafitización de negro de humo original (3) (5) (6) en vez de ser atribuido al resultado de impurezas químicas resultantes de complejos oxigenados superficiales (20).

La extensión de la superficie heterogénea residual encontrada concuerda con la obtenida por métodos volumétricos (4), calorimétricos (2) (8) y de cromatografía de gases (5), pudiendo adjudicarse al 0,97 % del total del área superficial homogénea calculada por el

método B. E. T. a la extensión de sitios activos en el grafito.

La energía de adsorción que caracteriza a los sitios activos está también de acuerdo con la calculada por otros autores (2) (4) (5) (8). En la fig. 5, se muestran las isotermas de neo-pentano en la región inicial para tres temperaturas. Allí se puede observar que la adsorción sigue el comportamiento normal para un proceso exotérmico.

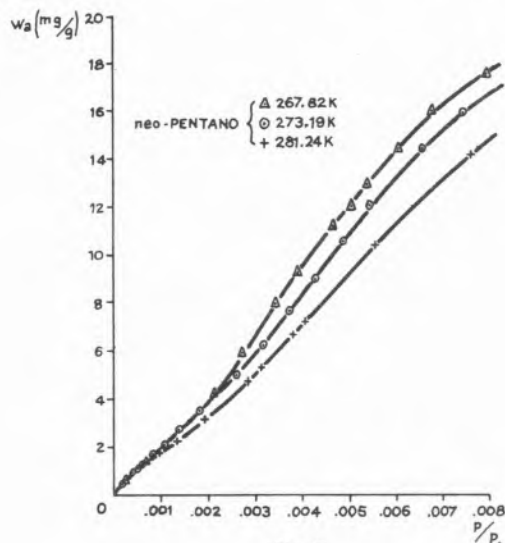


Fig. 5
Isotermas de neo-pentano sobre grafito

En la fig. 6, se observa la linealización de la región inicial isoterma para iso- y neo-pentano a las diferentes temperaturas estudiadas, utilizando la ecuación de Langmuir.

La variación de la constante de la ecuación de Langmuir con la temperatura dará entonces el calor isotérmico límite a cero cobertura de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \ln q = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \quad (11)$$

la cual nos permite entonces calcular la energía con que los diferentes isómeros interactúan con los sitios activos de la superficie del grafito.

En la tabla 2 se dan los resultados para las diferentes moléculas estudiadas. Se puede ver que el valor de 12,5 kcal/mol obtenido para cada molécula de isómero está dentro del orden de magnitud encontrado por otros autores (2) (4) (5) (8). El valor de 12,5 kcal/mol encontrado aquí resulta ser casi el doble de la energía de adsorción para moléculas esféricas como el neo-pentano sobre la superficie homogénea del grafito (18) (19), mientras que resulta ser alrededor de 30 % mayor que la energía de adsorción de una molécula lineal como el n-pentano.

El hecho de que la heterogeneidad residual no sea observada para la adsorción de benceno, determinada por la rigidez y estructura del anillo benzenico y la forma preferencial de adsorción en el plano basal del grafito indica que el tamaño del sitio activo es menor que el área ocupada por una molécula de benceno de 47 Å² (10-14).

De la misma forma, una energía de adsorción virtualmente igual para los tres isómeros del pentano puede ser interpretada como originada por la interacción con una parte común de las tres moléculas: el grupo metilo. Si fuese la totalidad de la molécula la que interacciona

con el sitio activo se hubiese obtenido una diferencia sustancial entre los tres isómeros a la vez que se hubiese podido observar la adsorción de benceno en la región de heterogeneidad residual (ver tabla 2). Para el caso del neo-pentano, se observa una energía de adsorción en el sitio activo casi dos veces igual a la obtenida para la adsorción en

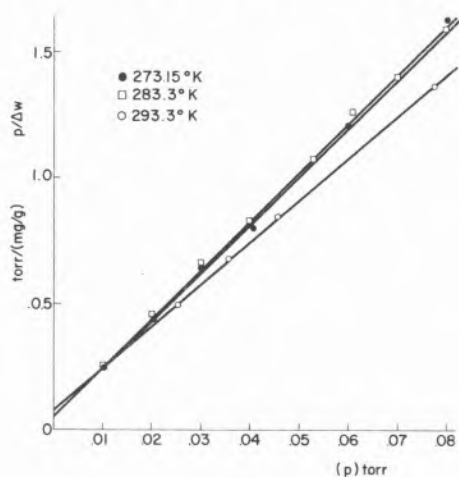


Fig. 6

Isoterma de Langmuir aplicada a la zona inicial de adsorción de iso-pentano sobre grafón a tres temperaturas

la región homogénea (ver tabla 2). Esto conlleva a suponer que la forma propuesta por Kiselev (21) y de acuerdo a la cual la molécula se orienta acercando tres grupos metilos a la superficie, resulta en este caso impedida por la cercanía de los mismos o equivaldría al efecto de un solo grupo metilo situado a una distancia óptima de interacción. En todo caso, si la interacción en la superficie homogénea se hace de acuerdo a esta última hipótesis, para la adsorción sobre el sitio activo, la molécula parece invertirse y sacrificar el mayor número de uniones por la posibilidad de acomodar mejor un grupo metilo unido convenientemente a las superficies que constituyen el sitio activo.

Tabla 2

Energías de adsorción para moléculas no polares en la región de heterogeneidad residual del grafón, para temperaturas alrededor de 273.15 °K

ADSORBATO	$(q_{st}^{\circ})_1$ (kcal/mol)	$(q_{st}^{\circ})_2$ (Kcal/mol)	τ (Å ² /molécula)
n-pentano	12.3	9.3	47.16
iso-pentano	12.7	8.5	43.04
neo-pentano	12.6	7.5	41.6

$(q_{st}^{\circ})_1$ — Calor de adsorción de acuerdo a la ecuación 111.

$(q_{st}^{\circ})_2$ — Valor extrapolado de la curva de calores isotéricos en la superficie homogénea (18).

τ — Área transversal por molécula (18).

Finalmente, como los resultados de Graham (4) indican una molécula de N₂ (16 Å²) es capaz de notar la estabilización de la adsorción sobre los sitios activos. El benceno (47 Å²) es demasiado rígido para interactuar por partes con un sitio activo. Un grupo metilo tiene un radio que puede ir entre 1.78 y 2.0 Å² (21) (22) y si es el responsable para la interacción entre los isómeros del pentano con la región de heterogeneidad superficial podríamos limitar las dimensiones de las fallas en la red cristalina del grafito a sitios aislados con áreas menores de 20 Å² y mayores de 10 Å² en la superficie del grafón.

BIBLIOGRAFIA

1. D. M. YOUNG y A. D. CROWELL, «Physical Adsorption of Gases», Butterworths London, Cap. 3 (1962).
2. A. A. YSIRIKIAN y A. V. KISELEV, J. Phys. Chem. 65, 601 (1961).
3. W. D. SCHAEFFER, W. R. SMITH y M. H. POLLEY, Ind. Eng. Chem. 45, 1721 (1953).
4. D. GRAHAM, J. Phys. Chem. 61, 1310 (1957).
5. A. DICORCIA y R. SAMPERI, J. Phys. Chem. 77, 1301 (1973).
6. M. K. S. INSTRUMENT INC., Burlington, Mass. U. S. A.
7. Precision Pressure Gauge., Model. 145. Texas INSTR. Ltd.
8. A. A. ISIRIKYAN and A. V. KISELEV, J. Phys. Chem. 66, 205, 210 (1962).
9. G. J. BEREZIN, A. V. KISELEV and V. A. SINITSYN, J. Phys. Chem. 44, 408 (1970).
10. C. PIERCE and B. EWING, J. A. C. S. 84, 4070 (1962).
11. C. PIERCE and B. EWING, J. Phys. Chem. 68, 2562 (1964).
12. C. PIERCE and B. EWING, Ibid., 71, 3408 (1967).
13. C. PIERCE, Ibid., 72, 1965 (1968).
14. C. PIERCE, Ibid., 73, 813 (1969).
15. R. A. PIEROTTI and R. E. SMALLWOOD, J. Colloid Interface Sci., 22, 469 (1966).
16. C. Y. POLANCO, Informe de Actividades - Consejo de Facultad de Ciencias - Universidad Central de Venezuela (1971).
17. ROSS, S. and OLIVIER, J. P., «On Physical Adsorption». Interscience Publishers, N. Y. (1964).
18. C. Y. POLANCO, Ph. D. Thesis. Bristol U. K. (1973).
19. AUGUL, N. N. KISELEV, A. V. and Lygina I. A., Trans. Faraday Soc. 59, 2113 (1963).
20. A. C. ZETTLEMOYER, J. Colloid Interface Sci., 28, 343 (1963).
21. N. N. AUGUL, A. V. KISELEV, I. A. LYGINA and M. V. SERDOBOV, Russ. J. Phys. Chem. 42, 914 (1968).
22. A. BONDI, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).

ABSTRACT

Adsorption isotherms of n-, iso-, neo-pentane and benzene on graphon were measured well below the critical temperatures of the bulk adsorbates.

Microgravimetric technique was used in order to establish the saturation capacity of the small fraction of surface area presenting residual heterogeneity. From the analysis of the initial region it was found that approximately 1% of the BET surface present strong sites for adsorption. The adsorption energy as calculated for pentane isomers is about 12 kcal/mol. Benzene does not show the same behaviour as the rest of the adsorbates, in the initial region. This supports the idea that the main interaction between the strong site and the molecule occurs via the methyl group, suggesting that residual heterogeneity is caused by structural faults on the graphitic surface of dimensions around 10 Å².