

# Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas

Xiomara Cardozo<sup>a</sup>, Rebeca Muñoz<sup>a</sup>, Gema González<sup>b</sup>, Damarys Soto<sup>b</sup>, Freddy Ocanto<sup>a</sup>, Carlos F. Linares<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo. <sup>b</sup>Departamento de Ingeniería de Materiales, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

#### Resumen.-

Para la adsorción de urea proveniente de soluciones acuosas se utilizaron dos sólidos mesoporosos: SBA–15 y el INT–MM1. El SBA–15 fue sintetizado, mientras que el INT-MM1 fue donado por PDVSA-INTEVEP. Ambos sólidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT–IR) y adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>). Ambos métodos confirmaron la naturaleza mesoporosa de los sólidos. Luego, estos sólidos fueron puestos en contacto con soluciones acuosas de diferentes concentraciones de urea y se determinaron las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. La data se ajustó al modelo de Langmuir–Freundlich. Además, el SBA–15 mostró mayor capacidad de adsorción que el INT-MM1 debido, quizás, a su mayor área superficial y diámetro de poro. Una vez realizado el contacto sólido-urea, los sólidos se analizaron por FT–IR. Los espectros confirmaron la débil interacción de la urea con el sólido.

Palabras clave: SBA-15, INT-MM1, urea, Langmuir-Freundlich.

## Use of mesoporus-type solids as possible urea adsorbent from aqueous solutions

## Abstract.-

Two mesoporous-type materials: SBA-15 and INT-MM1 were used for adsorption of aqueous urea solutions. SBA-15 was synthesized and INT-MM1 was donated by PDVSA-INTEVEP. Both solids were characterized by FT-IR and N<sub>2</sub> adsorption measurements. Both techniques confirmed the mesoporous nature of these materials. Then, these solids were put in contact with aqueous urea solutions of different concentration. Adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich were determined. The data adjusted to the Langmuir-Freundlich model. Furthermore, SBA-15 showed more adsorption capacity than INT-MM1 due to its higher area and pore diameter. Once carried out the contact solid-urea, solids were analyzed by FT-IR. Results showed a weak interaction among these solids and urea molecules.

Keywords: SBA-15, INT-MM1, urea, Langmuir-Freundlich.

## 1. INTRODUCCIÓN

Recibido: enero 2011 Aceptado: agosto 2011

\*Autor para correspondencia

*Correo-e:* clinares@uc.edu.ve(Carlos F. Linares)

La *hemodiálisis* es un procedimiento artificial utilizado para purificar los desechos tóxicos de la sangre cuando los riñones no son capaces de hacerlo de manera adecuada. Así, la sangre es bombeada a través de la arteria radial hacia la máquina de diálisis (riñón artificial) y luego retorna hacia el paciente a través de sus venas. Durante el proceso, la sangre fluye a través de un tubo cubierto de una membrana de celofán rodeado del líquido dializador. De esta manera la urea, el potasio, y otros solutos que están en alta concentración en la sangre atraviesan la membrana hacia el fluido antes de ser descargado.

La urea es especialmente tóxica porque una alta concentración de ésta en la sangre puede generar alteraciones gastrointestinales o insuficiencia renal. Por lo tanto, es muy importante eliminarla de la sangre [1]. Frecuentemente, las membranas semipermeables no son totalmente capaces de remover esta toxina. Por ejemplo, la urea solo es posible removerla en un 75 % [2]

Diferentes tipos de sólidos porosos tales como: carbón activado, arcillas, micas, sepiolitas y diferentes tipos de zeolitas han sido propuestos como posibles membranas para adsorber estas toxinas urémicas [3, 4].

Sin embargo, poca atención ha sido puesta en los sólidos mesoporosos para tal fin. Estos materiales presentan un tamaño de poro amplio los cuales permitirían el paso del flujo sanguíneo sin que ocurran grandes caídas de presión. Además, presentan una importante cantidad de microporos que atraparían las toxinas del fluido. De manera semejante, su alta área superficial los haría altamente eficientes para remover una mayor cantidad de impurezas [5,6].



Figura 1: Materiales mesoporosos utilizados en este trabajo: derecha (SBA–15) e izquierda (INT–MM1).

Bajo este concepto, el objetivo de este trabajo fue estudiar la posible aplicación de este tipo de sólidos mesoporosos, especialmente el SBA-15 y el INT–MM1 (Figura 1), para la adsorción de urea proveniente de soluciones acuosas, como una contribución al uso de materiales sintéticos usados con fines de diálisis.

El SBA-15 es un material mesoporoso de empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales, cuya sección transversal se asemeja más a un hexágono que a un círculo, este puede contener además, un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que 2 nm) que conectan entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material [5]. Por su parte, el sólido mesoporoso INT-MM1 fue desarrollado por PDVSA-INTEVEP, es un material inerte hecho a base de sílice bajo un proceso solgel convencional. Posee una alta área superficial determinada por el método de BET y una gran estabilidad térmica e hidrotermal. A diferencia del SBA-15, este sólido presenta una formación estructural irregular con canales tortuosos de diámetro uniforme entre 15 y 100 Å, lo cual genera un volumen de los canales del poro de al menos 0.1 cm/g [6].

#### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Sintesis del SBA-15

El sólido mesoporoso SBA-15 fue sintetizado utilizando el procedimiento descrito previamente por Zhao D y Col [5]. Para ello, se mezclaron 158,17 mL de agua desionizada con 6 g del surfactante Pluronic (PM = 5800); dicha mezcla se agitó alrededor de hora y media hasta la total dilución del surfactante. Luego, se procedió a adicionar 36,12 mL de HCl al 37% p/p a la mezcla anterior agitándose por espacio de 15 min. Posteriormente, se adicionó la fuente de silicio, el tetraetil-ortosilicato (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si TEOS). La mezcla anterior se agitó de manera constante durante 1 h y se procedió a trasvasar el gel resultante a un envase de teflón, en el cual se llevó a cabo el tratamiento hidrotérrmico por 48 h a 90°C bajo agitación constante. Pasado este tiempo, el sólido resultante fue lavado por centrifugación con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Luego, el SBA-15 se dejó secar a 60°C por 48 h

en una estufa, para finalmente ser calcinado en una mufla de flujo de aire continuo a una velocidad de calentamiento de  $1 - 2^{\circ}$ C/min hasta alcanzar los 520°C. La muestra se mantuvo a esa temperatura por espacio de 8 h. Con este procedimiento, se obtuvo un rendimiento aproximado de 2 g del SBA–15.

En cuanto al mesoporoso INT–MM1, éste fue donado por PDVSA–INTEVEP.

## 2.2. Caracterización del material mesoporoso SBA-15 y INT-MM1

Los sólidos sintetizados y calcinados fueron caracterizados por medio de sus isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno gaseoso a  $-196^{\circ}$ C bajo una relación Ar/N<sub>2</sub> de 70/30. Estas medidas de fisisorción fueron llevadas a cabo en un equipo Beckman Coulter SA 3100 instrument.

#### 2.3. Experimentos de adsorción de urea.

El procedimiento seguido fue reportado por Wernert y col. [3,4]. Básicamente, 10 mg del material mesoporoso fueron colocados en contacto con 4 mL de una solución de urea disuelta en una solución tampón de fosfato bajo una concentración de urea entre 0.004 and 0.20 M. Éste es el intervalo de concentración de urea encontrado para un paciente normal (0.004 M) y uno urémico (0.20 M). La solución buffer fue preparada de manera de mantener el pH de la solución durante el transcurso de los experimentos simulando las condiciones fisiológicas de la sangre, y fue preparado usando una solución salina acuosa (0.9% p/p NaCl) y 50 mM de mono y bi fosfato de sodio (pH 7.4). La mezcla urea-sólido fue agitada a 37 °C por 4 4h; éste es el tiempo normal establecido en un proceso de diálisis[3]. Finalmente, la mezcla fue centrifugada y el sobrenadante fue analizado por UV-visible a una longitud de onda de 204 nm (máximo de longitud en el UV encontrado para la molécula de urea en solución) utilizando un espectrofotómetro de UV-visible Perkin Elmer UV-Visible Lambda 25. La cantidad de urea adsorbida se determinó por diferencia entre la concentración final e inicial, y utilizando una curva de calibración respectiva.

Por otra parte, los sólidos, después de ser contactados con las soluciones de urea, fueron lavados, secados y analizados por FT-IR a fin de determinar una posible adsorción de la urea en la superficie de los mesoporosos. Una muestra de urea sólida pura fue también analizada como patrón de comparación. Los espectros de FT-IR fueron grabados en un espectrómetro Perkin–Elmer 283 en el intervalo de 4500 – 500 cm<sup>-1</sup>.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1: Parámetros texturales determinados para los sólidos mesoporosos INT-MM1 y SBA-15

Sólido	INT-MM1	SBA-15
Diámetro de poro	20	57
Å*		
Área superficial BET	817	1144
$(m^2/g)$		
Volumen microporo	0.394	0.138
$(cm^3/g)$		

\*Determinado como el diámetro de poro promedio durante la desorción (4V/área determinada por BET).

## 3.1. Caracterización de los sólidos

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos correspondientes a la adsorción de nitrógeno por el método de multipuntos. Tal como podemos observar, el SBA–15 presentó un área superficial específica (ASE) utilizando el método BET de 1144 m<sup>2</sup>/g, muy superior al presentado por el sólido INT–MM1 (817 m<sup>2</sup>/g); además, el diámetro de poro promedio (Dp) en el SBA–15 fue de 57 Å mientras que el diámetro de poro promedio del INT–MM1 fue de unos 20 Å. La diferencia en el tipo de surfactante empleado y tipo de material mesoporoso sintetizado podrían ser la causa de estas diferencias entre los sólidos [5, 6].

#### 3.2. Isotermas de adsorción

Antes de describir el proceso de adsorción de la urea, es importante señalar algunas características. Esta molécula está conformada por un grupo carbonilo polarizado en sus extremos por dos grupos aminos. Esta estructura permite la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno de los grupos aminos y el oxígeno del grupo carbonilo. Esta descripción de la molécula y sus interacciones, nos permitirá más adelante, describir las curvas de adsorción de urea sobre los materiales mesoporosos.



Figura 2: Isotermas de adsorción de urea sobre los sólidos mesoporosos INT–MM1 y SBA–15.

La Figura 2 representa la relación Qe (mg urea adsorbido/g material mesoporoso) en función de Ce (concentración de urea en el equilibrio, mM) para ambos sólidos mesoporosos: SBA–15 e INT– MM1. En ambos casos, se observa un aumento de la adsorción de la urea a medida que aumenta la concentración de urea en el equilibrio. Asimismo, el sólido SBA–15 presentó mayor capacidad de adsorción en comparación con el INT–MM1 especialmente a altas concentraciones de urea (0,1 M). Esta mayor capacidad de adsorción puede estar relacionada con la mayor área superficial, diámetro de poro y distribución regular de los canales del sólido SBA-15 en comparación con el INT–MM1.

Las curvas de adsorción mostradas por estos sólidos, siguen comportamientos diferentes. El SBA–15 muestra un punto de inflexión para una concentración en equilibrio de aproximada de 0,04 M, típico de las isotermas "S" descrita por Giles y col. [7,8], y Limousin y col. [9]; mientras que el sólido INT–MM1 sigue el comportamiento de la isotermas tipo "L" [7-9].

En las isotermas tipo "S", la adsorción está facilitada a altas concentraciones de urea, y posiblemente es el resultado de la competencia del disolvente (agua) y el adsorbato (urea) por los mismos sitios activos. Al principio, el agua se encuentra adsorbida sobre el sólido, mientras que las moléculas de urea se encuentran agrupadas mediante puentes de hidrógeno; pero, y a medida que aumenta la concentración de urea en la solución, el agua es desplazada permitiendo la adsorción de las moléculas de urea [4].



Figura 3: Representación del esquema de adsorción de la urea sobre los sólidos mesoporosos INT–MM1 y SBA–15.

En las isotermas tipo "L" no existe, generalmente, competencia por los sitios activos, pero a medida que aumenta la concentración de urea, los sitios activos disminuyen observándose, por lo tanto, saturación del sólido (Figura 3).

El la Figura 3 los círculos unidos por barras representan la molécula de urea bifuncional (grupo carbonilo y grupos aminos), el resto corresponde a la superficie del sólido. Para el SBA–15, la curva de adsorción es tipo "S", los sitios a del sólido están disponibles para la adsorción pero los sitios b del sólido no lo están. Para el INT–MM1, la curva es tipo "L", los sitios a y b están disponibles para la adsorción, (adaptado de la referencia [7 y 8]).

La presencia de estos dos tipos de isotermas en estos sólidos, nos indica que la características superficiales de ambos mesoporosos puede ser diferente, tal como se manifiesta en sus propiedades texturales (Tabla 1).

En este contexto, se determinaron las isotermas de adsorción siguiendo las hipótesis de Langmuir

(1), Freundlich (2) y Langmuir–Freundlich (3).

$$\frac{m_u}{w_s} = \frac{(m_{\text{máx}}/w_s) K_L C_e}{1 + K_L C_e},$$
  
Langmuir (1)

$$\frac{m_u}{w_s} = K_F C_e^{1/n},$$
  
Freundlich (2)

$$\frac{m_u}{w_s} = \frac{(m_{\text{máx}}/w_s)K_{LF}Ce^{1/n}}{1+K_{LF}Ce^n}.$$
  
Langmuir–Freundlich (3)

La hipótesis de Langmuir manifiesta que: a) todos los sitios de adsorción son equivalentes; b) el número de sitios de adsorción es finito; y c) se forma una monocapa.

Para ello se graficó la cantidad de masa de mesoporoso usada ( $W_s(g)$ ) entre los miligramos de urea adsorbidos ( $m_u$ ) contra el inverso de la concentración de equilibrio ( $C_e$ , mM). La ecuación de Langmuir puede predecir la adsorción de la urea sobre sólidos mesoporosos correlacionando la data experimental la cual debería simular una recta tal como lo establece la Ecuación (4)

$$\frac{w_s}{m_u} = \frac{w_s}{m_{\text{máx}}} + \left(\frac{w_s}{m_{\text{máx}}K_1}\right) \frac{1}{C_e}.$$
(4)

De manera similar, la data también se ajustó a la Ecuación linealizada de Freundlich (5). La ecuación de Freundlich es frecuentemente utilizada para describir la adsorción de solutos sobre sólidos porosos. La hipótesis en las que se basa este modelo son: a) la adsorción es de naturaleza física, b) no hay asociación de las moléculas adsorbidas, y c) la superficie del adsorbente es heterogénea. La Ecuación (5) representa el modelo matemático planteado por Freundlich

$$\ln \frac{m_u}{w_s} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \tag{5}$$

donde  $K_F$  y *n* (al igual que  $K_L$  en el modelo de Langmuir) son constantes empíricas. 1/n representa el grado de heterogeneidad de la superficie, valores por encima de 1 muestran interacciones débiles adsorbato-adsorbente, y valores menores que 1 representan interacciones más fuerte adsorbato–adsorbente. Un valor igual a 1, asume un comportamiento tipo Langmuir.

El modelo matemático de Langmuir-Freundlich (o isoterma de Sips) combina las expresiones de Langmuir y Freundlich necesarias para deducir la heterogeneidad del sistema[10]. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a la expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir. La ecuación linealizada del modelo Langmuir–Freundlich está basada en la Ecuación (6)

$$\frac{w_s}{m_u} = \frac{w_s}{m_{\text{máx}}} + \left(\frac{w_u}{m_{\text{máx}}K_{LF}}\right) \frac{1}{C_e^{-1/n}},\tag{6}$$

donde  $K_{LF}$  y *n* son constantes empíricas. El parámetro *n* varía con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente. Cuando *n* es menor que 1, se establece el fenómeno de cooperación positiva entre el adsorbato y el adsorbente; mientras que un valor mayor a 1, esta cooperación positiva no existe. Un valor igual a 1, asume un comportamiento tipo Langmuir [10].

La Tabla 2 sintetiza los resultados obtenidos para los modelos de adsorción utilizados.

Como podemos observar, el modelo de Langmuir puede ser descartado para el sólido INT– MM1 ya sea por su bajo valor de correlación  $(r^2)$  así como también, por el valor negativo de  $m_{\text{máx}}$ , el cual resulta imposible para este tipo de isoterma. Sin embargo, para el sólido SBA–15, el modelo de Langmuir puede ser aplicado. Los otros dos modelos: Freundlich y Langmuir–Freundlich pueden ser empleados para ambos sólidos. La Figura 4 muestra el ajuste de los modelos según los sólidos usados.

Ambos modelos ajustan la data, pero el modelo empírico Langmuir–Freundlich lo hace un poco mejor ( $r^2 = 0.989$  para ambos sólidos).

El valor 1/n (inverso de n) fue superior a 1 para ambos sólidos. Esto implica una superficie heterogénea caracterizada por una adsorción cooperativa del adsorbato. Al principio, las moléculas de urea tiene preferencia de estar unidas entre sí (básicamente por la posibilidad de formar puente de hidrógeno), pero y a medida que aumenta la concentración de urea, estas moléculas

	Sólidos mesoporosos	INT-MM1	SBA-15
	m <sub>máx</sub> (mg)	$-8,58 * 10^{-04}$	$7,58 * 10^{-03}$
Langmuir	$K_L \ (mM)^{-1}$	-22,42	11,08
	$r^2$	0,882	0,986
Freundlich	1/n	1,119	0,860
	$K_F \ (mg/g)^* (mM^{-1})^n$	12909,97	1423,33
	$r^2$	0,928	0,974
Langmuir–Freundlich	m <sub>máx</sub> (mg)	6,61*10 <sup>-03</sup>	$6,69*10^{-03}$
	$K_{LF}$ $(mM^{-1})^n$	1513	56,83
	$r^2$	0,989	0,989

Tabla 2: Parámetros básicos obtenidos para las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para la adsorción de urea sobre los sólidos mesoporosos INT–MM1 y SBA–15.

\*Determinado como el diámetro de poro promedio durante la desorción (4V/área determinada por BET).



Figura 4: Isotermas de adsorción de urea sobre los sólidos mesoporosos SBA-15 y INT-MM1. Ajustes de la data según los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

se van adsorbiendo sobre la superficie del sólido. La preferencia de la adsorción de las moléculas de urea depende de los sólidos utilizados a pesar que, para ambos sólidos, el proceso de adsorción es una combinación de mono y multicapas.

En el caso del SBA–15, el modelo tiende a la formación de la monocapa, a juzgar por el valor  $r^2$  del modelo de Langmuir (0,986) y el bajo valor de

1/n (1,31) para el modelo Langmuir–Freundlich.

Caso contrario ocurre para el INT–MM1, en donde el modelo de adsorción se ajusta a la formación de multicapas (Freundlich).

Tomando en cuenta que ambos sólidos son silícicos, las diferencias deben estribar en sus propiedades texturales. El SBA–15 tiene mayor área superficial y diámetro de poro, lo que estimula a una mayor disposición de superficie para que las moléculas de urea se dispersen mejor sobre la superficie del sólido, formando la curva "S" antes mencionada. Lo contrario ocurre el mesoporoso INT–MM1 donde, la falta de área superficial podría obligar a las moléculas de urea a superponerse una sobre otra, llegando a la saturación del sólido tal como lo establece, la curva tipo "L" previamente mencionada.

## 3.3. Caracterización por FT–IR de los sólidos mesoporosos tipo INT–MM1 y SBA–15 luego del proceso de adsorción.

A fin de determinar la interacción sólidourea, los dos sólidos mesoporosos fueron puestos en contacto con la mayor concentración de urea ensayada (0,2M). Luego de separar el sobrenadante de los sólidos, los mismos fueron lavados exhaustivamente con agua destilada para ser filtrados. Posteriormente los sólidos se dejaron secar por 48h temperatura ambiente. Una vez secos, se analizaron por FT-IR. Asimismo, una muestra de urea pura (99 % pureza) fue analizada



Figura 5: Espectros IR de la urea pura (99% de pureza), sólido mesoporoso SBA–15 antes del proceso de adsorción (0min) y después (120min) del contacto con la urea 0.2M.

por la misma técnica para compararla con los sólidos antes mencionados.

Como se observa en la Figura 5, no se notó cambio significativo en las bandas de los sólidos después de los ensayos realizados en comparación con los mesoporosos antes de ser colocados en contacto con la solución de urea (el espectro FT-IR correspondiente al sólido INT-MM1-urea no es mostrado para mayor claridad). En ambos sólidos se observan las bandas características en el intervalo de 750 y 2400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a enlaces de Si-O-Si o agua fisisorbida respectivamente. Estos resultados indican que la urea adsorbida en los sólidos fue desorbida por el lavado con agua destilada. El hecho de que ninguno de los dos sólidos mostrara un tipo de adsorción tipo Langmuir, indica que es muy posible la formación de multicapas las cuales tienen un comportamiento de adsorción de la urea con el sólido débil (tipo interacciones Van de Walls) tal como fue confirmado con estos resultados.

#### 4. CONCLUSIONES

Se utilizaron sólidos mesoporosos tipo SBA–15 e INT–MM1 como materiales adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas. Se aplicaron los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich y Langmuir–Freundlich y se determinó que ambos sólidos sigue un comportamiento tipo Langmuir– Freundlich indicando la posible formación de multicapas de urea sobre el sólido. La interacción urea-sólido parece ser bastante débil a juzgar por los resultados de FT–IR de los sólidos después de contactados con las soluciones de urea. Finalmente la adsorción de urea fue mayor en el SBA-15 que en el INT–MM1 debido quizás a la mayor área superficial y mayor diámetro de poro de este sólido.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCH–UC proyecto CDCH–AM–040–11 por el financiamiento de este trabajo.

#### Referencias

- [1] Beers M. H. and Berkow R. The Merk manual (1999). 10 th. Edit. Harcourt, 1999
- [2] Lesaffer G, De Smet R, Lameire N, Dhondt A, Duym Ph. and Vanholder R.(2000): "Intradialytic Removal of Protein-Bound Uraemic Toxins: Role of Solute Characteristics and of Dialyser Membrane". Nephrol. Dial. Transplant. Vol 15, pp. 50-57.
- [3] Wernert V, Schäf O, Faure V, Brunet P, Doub L, Berland Y, Boulet P, Kuchta B. and Denoyel R. (2006) "Adsorption of The Uremic Toxin–Cresol onto Hemodialysis Membranes and Microporous Adsorbent Zeolite Silicalite". J. Biotechnology. Vol 123, pp. 164-173.
- [4] Wernert V, Schäf O, Ghobarkar H. and Denoyel, R. (2005): "Adsorption Properties of Zeolites for Artificial Kidney Applications". Micro. Meso. Mater. Vol. 83, pp. 101-113.
- [5] Zhao D. Y, Feng J. L, Huo Q. S, Melosh N, Fredrickson G. H, Chmelka B. F. and Stucky G. D. (1998), "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". Science. Vol. 23. pp 548–552.
- [6] Carraza J, Cordova J, Lujano J, Cruz J. (1998):"Synthetic Material with High Void Volume Associated with Mesoporous Tortuous Channels Having a Narrow Size Distribution". United States Patent. INTEVEP–PDVSA. Patent Number 5840271.
- [7] Giles C. and Smith D. (1974): "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical". J. Colloid. Interface Sci. Vol. 47, pp. 766-778.
- [8] Giles C., MacEwan T., Nakhwa S. and Smith D. (1960): "Studies in Adsorption. Part X. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Area of Solid". J. Chem. Soc. 3973-3993.
- [9] Limousin G., Gaudet J-P., Charlet L., Szenknect S. Barthès V and Krimissa M. (2007): "Sorption Isotherms: a Review on Physical Bases, Modelling and Measurement". Appl. Geochim. Vol 22, pp. 249-275.
- [10] Foo K.Y and Hameed B.H. (2010): "Insights Into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems". Chem. Eng. J. Vol. 156, pp. 2-10.