

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**



***CARACTERIZACION
DE CARBONES ACTIVADOS
MEDIANTE LA ADSORCION DE GASES
SIMPLES***

TESIS DOCTORAL

**Heriberto Castañeta Maroni
2005**

El presente trabajo fue desarrollado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Eduardo Castro y la co-dirección del Prof. Dr. José Luis Vicente. El mismo se presenta a consideración de las autoridades de dicha Facultad para acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mi familia, Heber, Boris, Alan y María Eugenia
Que sufrieron mi ausencia en silencio, quizá en los años más importantes
de sus vidas.

Agradecimientos

- A mis directores, Prof Dr. Eduardo A. Castro y Prof. Dr. José Luis Vicente, quienes dirigieron el presente trabajo e hicieron que alcance el objetivo añorado.
- Al grupo del laboratorio de adsorción física de gases, Dra. Lydia Cascarini de Torre, Dr. Jorge L. Llanos, Ing. Ethel Flores y el Ing. Edgardo Fertitta, por su ayuda y constante apoyo, en especial a Jorge Llanos que invirtió su tiempo y dedicación en el entrenamiento experimental.
- Al extinto [†]Dr. Eduardo Bottani, por haberme invitado a desarrollar el trabajo en esta Institución.
- Al Lic. Pablo Duchowicks, compañero y amigo entrañable del programa de doctorado, por su apoyo incondicional.
- Al Univ. Alberto Albesa por su amistad y su apoyo desinteresado.
- Al grupo del laboratorio de Físicoquímica Orgánica, por su constante apoyo, en especial a la Dra. Marita Mirífico.
- Al personal técnico y administrativo del INIFTA, quienes me brindaron su amistad y colaboración
- A la Carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés por haberme concedido la licencia para desarrollar el presente trabajo.
- A Dr. Waldo Yapu, Dr. Rómulo Gemio, MSc. Luis Morales, por su desprendimiento a la hora de asumir la suplencia de mis materias.

Un sincero agradecimiento a todos los miembros de esta noble Institución que me tendieron su amistad y colaboración durante mi estancia, gracias por haberme hecho sentir como en casa, por eso, mi mayor reconocimiento a todos ellos.

INDICE

RESUMEN

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1

CAPITULO 2: CONSIDERACIONES GENERALES

2.1 Carbón activado	4
2.2 Información experimental	7
2.3 Determinación de Isotermas de adsorción	9
2.4 Tipos de Isotermas de Adsorción y Estructura de Superficies de Carbones	10
2.5 Aspectos Termodinámicos	17
2.6 Estado Molecular de las Especies Adsorbidas	21
Referencias Bibliográficas	25

CAPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Consideraciones Generales del Proceso de adsorción gas/sólido	29
3.2 Técnica volumétrica	30
3.3 Materiales empleados	31
3.4 Acondicionamiento de la muestra	33
3.5 Medida de presiones	34
3.6 Medida de temperatura	35
3.7 Baños criostáticos	35
3.8 Obtención y tratamiento de datos	36
3.8.1 Calibración del equipo-determinación del volumen aforado (V_{af})	36
3.8.2 Volumen muerto o espacio muerto (V_D)	36
3.8.3 Determinación de la isoterma de adsorción	37
3.9 Fuentes de errores	39
3.9.1 Desviaciones de la idealidad	40
3.9.2 Celda de muestra	42
3.9.3 Control de temperatura	42
3.9.4 Posibles fuentes de error – Isotermas	42
3.9.5 Corrección debido al fenómeno de transpiración térmica	46

3.9.6	Error sistemático en las determinaciones experimentales	48
3.9.7	Otros factores	49
	Referencias Bibliográficas	50
CAPITULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES		
4.1	Introducción	51
4.2	Isotermas	51
4.2	Superficie específica	66
4.4	Conclusiones	68
	Referencias Bibliográficas	68
CAPITULO 5: APLICACION DE LA ECUACION DE BET A LOS DATOS EXPERIMENTALES		
5.1	Introducción	70
5.2	Relevancia del modelo de BET	71
5.3	El parámetro C	80
5.4	Conclusiones	81
	Referencias Bibliográficas	82
CAPITULO 6: ESTUDIO Y MODELADO DE LA MICROPOROSIDAD DE CARBONES ACTIVADO		
6.1	Tamaño de poros	84
6.2	Modelos de adsorción	85
6.2.1	Ecuación de Freundlich	85
6.2.2	Ecuación de Langmuir	85
6.3	La teoría de potenciales de adsorción	86
6.4	La teoría de llenado de microporos	90
6.5	La ecuación de Dubinin-Astakhov	92
6.6	La ecuación de Dubinin-Radushkevich	93
	Referencias bibliográficas	96
CAPITULO 7: MODELADO		
7.1	Ajuste de datos experimentales con las aproximaciones de Freundlich, Langmuir, BET y Dubinin-Radushkevich (D-R).	100

7.2 Modelo I: Ajuste de los datos experimentales empleando el modelo de D-R.	101
7.3 Distribución de ancho medio de poros empleando el modelo de D-R	108
7.4 Modelo II: Ajuste de los datos experimentales empleando el modelo de D-A.	113
7.5 Distribución de ancho medio de poros empleando el modelo de D-A	120
7.5.1 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra CAT	120
7.5.2 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra SHIRASAGI	122
7.5.3 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra CG900	124
7.5.4 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra NORIT	126
7.5.5 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra FLUKA	127
7.5.6 Resumen de ancho medio de poros y sus energías halladas para las cinco muestras de carbones activados con los distintos gases empleados.	129
7.6 Volumen de los microporos	130
7.7 Conclusiones	132
Referencias bibliográficas	132
CAPITULO 8: SUPERFICIES SOLIDAS HETEROGENEAS	
8.1 Introducción	134
8.2 La formación de superficies heterogéneas	135
8.3 Aproximación por condensación	137
8.4 Energías de superficie y de adsorción	140
8.5 Características generales de isothermas de adsorción correspondientes a superficies de sólidos heterogéneos	141
8.6 Cálculos y resultados experimentales	142
8.7 Conclusiones	149
Referencias Bibliográficas	150
CAPITULO 9: SIMULACIONES MONTE CARLO APLICADAS A LA ADSORCION DE GASES SIMPLES SOBRE CARBON ACTIVADO	
9.1 Introducción	152
9.2 Sistemas modelo y potenciales de interacción	152
9.2.1 Sistemas atómicos	153

9.2.2 Sistema molecular	155
9.2.3 Cálculo del potencial	155
9.3 Construcción del potencial intermolecular	156
9.3.1 Construcción del potencial modelo	156
9.3.2 Ajuste del potencial	157
9.4 Unidades reducidas	157
9.5 Números aleatorios y su generación	158
9.5.1 Generadores de números aleatorios	158
9.5.2 Distribución uniforme de números aleatorios en el intervalo (0,1)	158
9.6 Estudio de sistemas pequeños	159
9.6.1 Condiciones de contorno periódicas	159
9.6.2 Truncado del potencial	161
9.7. Mecánica estadística	163
9.7.1 Muestreo en los distintos conjuntos	163
9.7.2 Conjuntos más comunes	165
9.7.3 Promedios termodinámicos sencillos	167
9.8 Métodos Monte Carlo	168
9.8.1 Integración Monte Carlo	168
9.8.1.1 Integración promedio de la muestra	168
9.8.2 Método de Metropolis	171
9.8.3 Monte Carlo en el conjunto gran canónico	172
9.9 Simulación de isothermas de adsorción de gas N ₂	173
9.10 Conclusiones	178
Referencias bibliográficas	179

**CAPITULO 10: PREDICCIÓN DE CAPACIDADES DE ADSORCIÓN
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LAS RELACIONES CUANTITATIVAS
ESTRUCTURA PROPIEDAD (QSPR).**

10.1 Introducción	181
10.1.1 Capacidades de adsorción	181
10.1.2 El parámetro k de Dubinin-Radushkevich (D-R)	184
10.2 Obtención del modelo QSAR/QSPR	187

10.2.1 Estrategias	187
10.2.2 Tratamiento estadístico-obtención del modelo matemático	189
10.2.3 Validación del modelo	192
10.2.4 Mejor modelo	193
10.3 Predicción	197
10.3.1 Valores de la constante k	197
10.3.2 Capacidades de adsorción	197
10.4 Conclusiones	201
Referencias bibliográficas	201
CAPITULO 11: CONCLUSIONES	204
APENDICES	
APENDICE A	
A.1 Tabla de coáreas de los gases utilizado como sondas	216
A.2 Tabla de 2° coeficientes viriales	216
A3. Tabla de viscosidades $\eta \times 10^{-6}$ poisses	217
A4. Tabla de datos de diametro molecular (ϕ) para algunos gases	218
A5. Tablas de presiones de vapor empleados para calcular presiones relativas	218
A6. Tabla de algunas propiedades de los gases empleados en el presente trabajo	221
APENDICE B	
B1. Ajuste sobre todo el rango de datos de las isothermas	222
B2. Ajuste de datos en dos rangos de presión: bajas y altas	223
APENDICE C	
C1: Programa HERI4.FOR	226
C2: Programa HERI5.FOR	229
C3. Programa HERI61.FOR	237
C4. Programa HERI7.FOR	246
C5. Programa HERI8.FOR	246

INTRODUCCION

Dentro de los actuales problemas ambientales producidos por la actividad del hombre, los originados por efluentes de la industria (en particular de aquellas que emplean procesos químicos), son sin duda uno de los más graves. Las soluciones a estos problemas requieren de estudios interdisciplinarios de neto carácter básico, que permitan identificar los orígenes y características de aquellos procesos que conducen al progresivo deterioro del ambiente.

Existen diferentes métodos para lograr purificar estos efluentes, entre los que se pueden mencionar: separación de los contaminantes y retención de los mismos para su posterior destrucción; fotodegradación catalizada in-situ de los contaminantes combinada con la permeación en vacío; desarrollo de nuevos procesos que eviten la formación de productos dañinos para el ambiente; etc.

Para separar compuestos de una mezcla gaseosa o líquida se utiliza un fenómeno físicoquímico conocido como adsorción o de manera más general sorción. Esta consiste en un aumento en la concentración de una determinada especie sobre una interfase (gas - sólido; gas - líquido; líquido - líquido; líquido - sólido; etc.).

El adsorbente más antiguo que se conoce es, sin lugar a duda, el carbón activo que ha sido y es utilizado desde la antigüedad como el decolorante de soluciones por excelencia. El progreso tecnológico hizo que poco a poco se desarrollaran otros materiales que han ido reemplazando al carbón, sin embargo; recientemente se ha "redescubierto" al carbón como material con múltiples aplicaciones. Una ventaja del carbón es que se lo puede obtener no solamente de yacimientos naturales sino también como deshecho de otras industrias, luego de ser sometidos a un proceso de carbonización, que permite obtener materiales adsorbentes con propiedades bastante controladas. En este sentido se pueden mencionar como fuentes, entre otras, restos de productos naturales (carozos de aceitunas, cáscara de nuez, residuos de manzanas empleadas en la producción de sidra, plásticos y polímeros en general, etc.).

A partir de las apreciaciones anteriores, se hace día a día mas necesario poder realizar una adecuada caracterización de los materiales adsorbentes, en particular de carbones activos como pre requisito fundamental a su aplicación en los procesos

mencionados. La caracterización de carbones activos es un tema muy amplio y existen varios métodos para ello, así por ejemplo, el método volumétrico de adsorción de gases utilizado en el desarrollo del presente trabajo se constituye en una herramienta sumamente útil en el estudio de superficies. Su bajo costo y su confiabilidad en cuanto a resultados, lo hace apto para la descripción y exploración de las superficies.

Las isothermas de adsorción de gases simples como: N₂, Ar, O₂, CO₂, C₂H₄, CH₄ y C₂H₆, sobre un total de 5 (cinco) carbones activados distintos, serán utilizadas en la determinación de las funciones de distribución de ancho de poros y de energías de adsorción.

La isoterma de adsorción mide la fracción de cubrimiento $\Theta_{ad}(x)$ (isoterma macroscópica) sobre la superficie y se puede escribir en función de $\chi(E)$ la función distribución de energías de adsorción E como:

$$\Theta_{ad}(x) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \Theta_{ad}^{loc}(x, E) \chi(E) dE$$

En esta ecuación integral, x representa una variable característica del sistema, presión para la adsorción desde fase gaseosa y concentración (o actividad) para la adsorción desde fase líquida y Θ_{ad}^{loc} es la denominada isoterma local de adsorción.

La idea subyacente en esta ecuación es que los sitios de adsorción se encuentran agrupados formando regiones o zonas (“parches”), caracterizadas por un mismo potencial de adsorción constante. La cantidad total adsorbida, se obtiene sumando la contribución de cada región. Sobre cada uno de estas regiones se asume que se cumple algún modelo de adsorción para superficies homotácticas, por ejemplo, Langmuir, BET, Freundlich, etc.

La expresión anterior es una ecuación integral de Fredholm de primera especie. Este tipo de ecuaciones no poseen solución analítica, salvo en muy pocos casos que no corresponden a los de interés práctico, por lo tanto, se hace necesario recurrir a métodos numéricos para su resolución.

Debido a la riqueza de la información que se obtiene al resolver la ecuación integral de adsorción, esta permite caracterizar con bastante precisión la superficie de distintos adsorbentes, en particular cuando éstos son de la misma naturaleza química. La interpretación de los resultados que surgen de la comparación entre distintos tipos de superficie empleando adsorbentes diferentes es tema de constante discusión.

Otra de las herramientas usualmente empleadas es la simulación por computadora. Las simulaciones Monte Carlo o de Dinámica Molecular del proceso de adsorción permiten comparar los diferentes modelos teóricos a escala molecular con la información experimental a escala macroscópica.

El estudio de caracterización de estos materiales se puede completar con el desarrollo de un modelo QSAR / QSPR (Relaciones cuantitativas estructura - actividad / relaciones cuantitativas estructura propiedad) obtenido para la predicción de capacidades de adsorción de los materiales empleados en el trabajo y para otros materiales carbonosos de características similares al carbón activo empleado en la obtención del modelo, a diferentes presiones dentro de un rango establecido y a cualquier temperatura por debajo de la temperatura crítica.

El presente trabajo de Tesis se ha desarrollado de la siguiente forma: se comenzó determinando experimentalmente las isothermas de adsorción de los gases N_2 , Ar, O_2 , CO_2 , C_2H_4 , CH_4 y C_2H_6 , sobre cinco carbones activados (CAT, SHIRASAGI, CG900, NORIT y FLUKA); luego se obtuvieron las superficies específicas de cada carbón con el modelo de BET y se discutieron los alcances y limitaciones de este modelo para los carbones analizados; teniendo en cuenta la caracterización microporosa que se determinó hasta aquí; posteriormente se restringió el estudio al análisis en la región de bajas presiones, donde se aplicó el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) para dilucidar, a través de las curvas características, el grado de heterogeneidad de las muestras; dadas las limitaciones de este modelo (D-R) para estudiar la distribución de ancho medio de poros, se pasó finalmente al modelo de Dubinin-Astakov (D-A) con el objeto de enriquecer la información mediante la incorporación de datos a presiones mas altas, de esta forma se logró una muy buena descripción del tipo de microporosidad presente en los distintos carbones. Finalmente se realizaron simulaciones Monte Carlo de los poros detectados mediante el modelado de la información experimental, que permitieron predecir las isothermas medidas inicialmente, para concluir analizando los distintos gases que se pueden potencialmente emplear como sondas, mediante el desarrollo de un modelo estadístico predictivo (QSAR/QSPR) de la capacidad de adsorción de un conjunto considerable de posibles gases.

2. CONSIDERACIONES GENERALES

2.1 Carbón activado

Bajo el nombre de carbón activado se agrupa un conjunto de carbones porosos obtenidos por tratamiento de un carbón vegetal (char) con gases o por carbonización de materiales carbonosos con activación química simultánea.

Existen dos formas básicas en las que se presenta el carbón activado: polvo (partículas menores que 0.18 mm) y granular (incluyendo extrudados y pellets). Estas dos formas son las llamadas tradicionales; sin embargo, nuevas formas adquieren cada vez más importancia. Entre ellas están las fibras (principalmente obtenidas a partir de carbón mineral isotrópico y alquitrán de petróleo), telas (fundamentalmente a partir de rayón viscoso) y fieltros.

Todos los carbones activados tienen una estructura porosa y normalmente con una pequeña cantidad de heteroátomos (principalmente oxígeno e hidrógeno). Además poseen hasta un 20% en peso de materia mineral que generalmente se expresa como cenizas. El tipo de cenizas está determinado por el material de partida.

Desde el punto de vista estructural, el carbón activado puede definirse como un material carbonoso poroso, un carbón vegetal que ha sido sometido a reacción con gases y algunas veces con el agregado de reactivos, por ejemplo, con $ZnCl_2$ [1] después o durante el proceso de carbonización. El objetivo de estos agregados y tratamientos es aumentar su porosidad.

El grafito está compuesto por átomos de carbono en un arreglo regular de hexágonos en el cual, cada átomo en el plano (*grafeno*) está unido a otros tres átomos y la distancia de enlace es 0.142 nm. El cuarto electrón de cada átomo participa en un enlace Π delocalizado que cubre el plano o grafeno.

Los grafenos se apilan a una distancia de 0.335 nm y se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals. El apilamiento se hace siguiendo el orden ABAB..... la red es

hexagonal (figura 2.1a). Existe otra forma de apilamiento de los grafenos, ABCABC...., que constituye una variedad de grafito romboédrica que es termodinámicamente menos estable y que se muestra en la figura 2.1b.

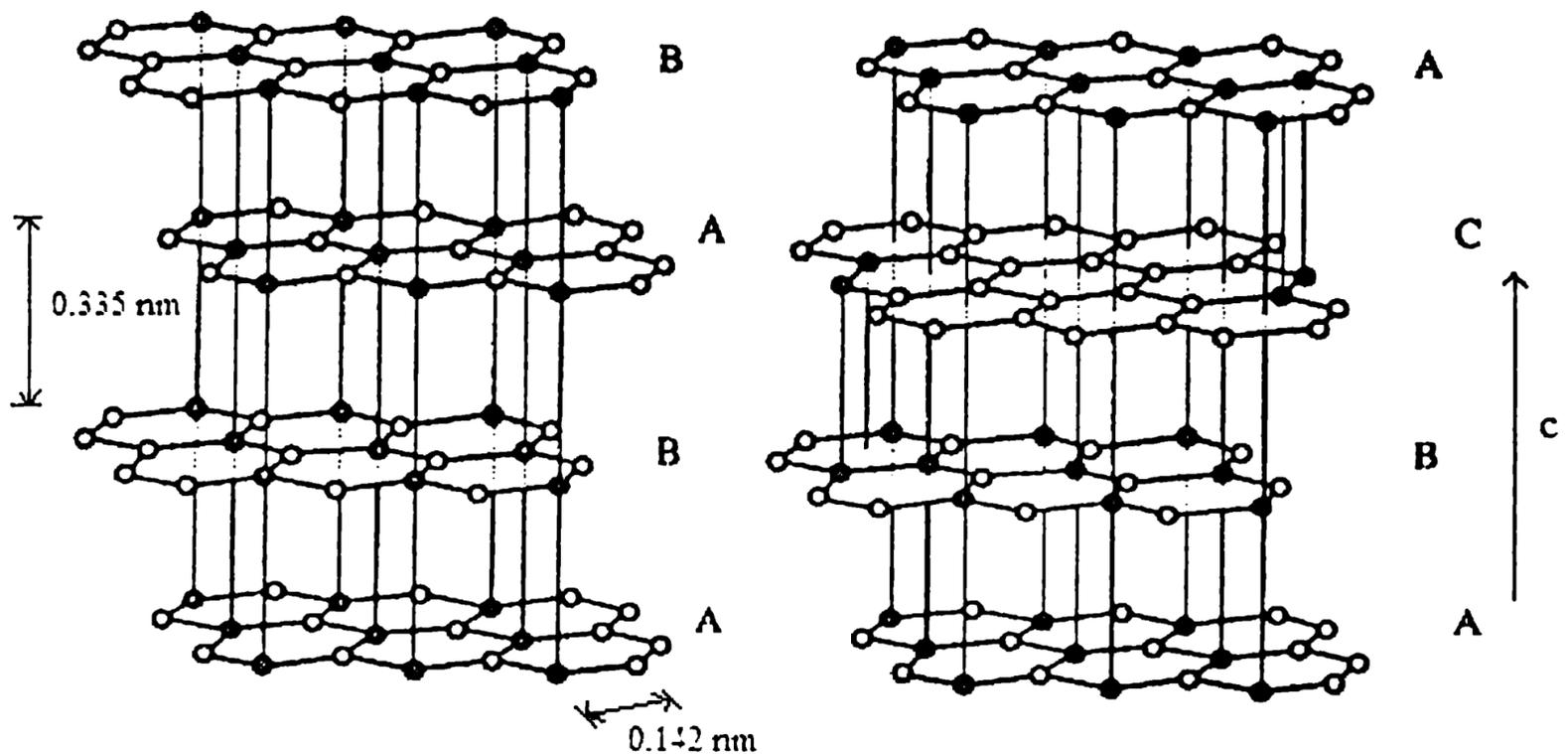


Figura 2.1: Posibles estructuras del grafito. a) apilamiento ABAB...; b) apilamiento ABCABC...(Ref 2).

Para describir la estructura dentro de todos los carbones se pueden utilizar como criterios la perfección del apilado de grafenos, la perfección estructural de los grafenos y su tamaño, forma y extensión de los apilamientos.

En términos generales, los carbones se pueden clasificar en grafitizables y no grafitizables. Esta clasificación puede servir de base para discutir la estructura de los carbones activados.

El carbón grafitizable muestra un crecimiento continuo del número de planos paralelos indicando la formación de una verdadera estructura 3D gráfitica [3]. En este caso hay muy poco entrecruzamiento entre las capas y, por lo tanto, gran movilidad de las mismas lo que permite la formación de una fase fluida durante el tratamiento térmico. En este sentido, es importante notar que, si el material de partida tiene cantidades importantes

de heteroátomos (por ejemplo, oxígeno) se producen muchos entrecruzamientos y el proceso de grafitización está inhibido y el tratamiento genera un sólido poroso.

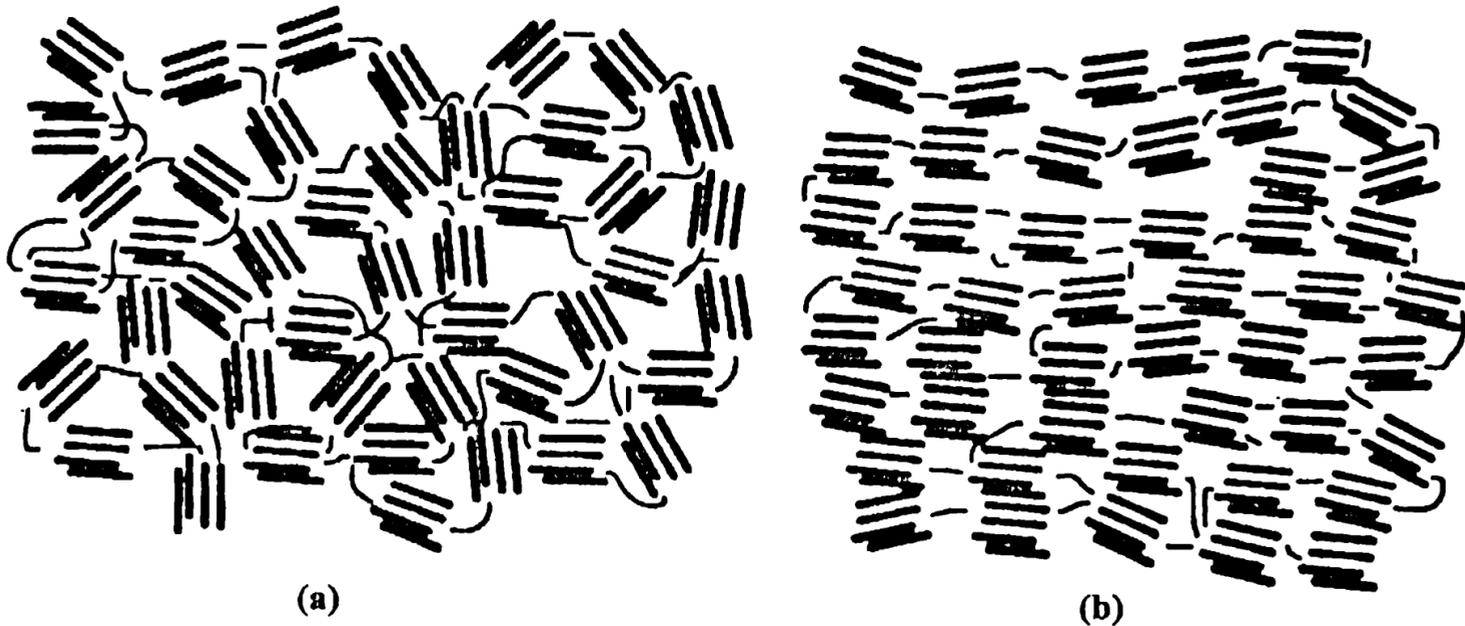


Figura 2.2: representación esquemática de un carbón no-grafitizable (a) y uno que sí lo es (b) (ref.4)

El carbón no grafitizable es carbón de estructura desorganizada aunque dicho desorden disminuye cuando se aumenta la temperatura de tratamiento. Su estructura se basa en la red del grafito aunque con muchos defectos.

Dentro del término de carbones no-grafitizables o no-grafítico se incluyen todas las variedades de sustancias que consisten principalmente del elemento carbono y que muestran orden de largo alcance en redes planas hexagonales de átomos de carbono. Sin embargo, este orden no se observa en la dirección cristalográfica c salvo por cierto grado de apilamiento paralelo. Los carbones no-grafitizables son esencialmente carbones vegetales producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización. La mayoría de ellos se producen de la madera, cáscaras de nueces, carozos de aceitunas, y carbón mineral infusible. La estructura macromolecular de estos materiales se mantiene durante el tratamiento térmico y solamente se pierden pequeñas moléculas por degradación y se desarrolla más entrecruzamiento de modo que la fusión se dificulta aún más.

La discriminación de carbones en un tipo u otro ocupó a los investigadores durante mucho tiempo. De acuerdo a los últimos modelos, Oberlin[5] propuso la estructura promedio (como un caso límite del modelo) compuesta de capas y tiras aromáticas que en general se doblan y pliegan pareciéndose a las virutas de madera o al papel arrugado. Entre las capas y tiras hay espacios variables de dimensiones moleculares que conforman los microporos. Estos microporos pueden considerarse como del tipo rendija (*slit-shaped*) al menos a nivel local.

El grado de activación determinará la reducción en el número de capas aromáticas dejando en algunos casos capas simples y hasta capas no planas. Durante la pirólisis del precursor los heteroátomos como oxígeno, hidrógeno, y nitrógeno, se eliminan como productos gaseosos y los átomos de carbono se agrupan en apilamientos de capas planas aromáticas intercruzadas aleatoriamente. Dado que el ordenamiento es irregular quedan espacios libres que se pueden llenar con alquitrán y otros productos de descomposición que conforman un material carbonoso desorganizado. Este material desorganizado es el primero en reaccionar con los gases en el proceso de activación dejando los espacios vacíos es decir, generando porosidad, la que hace del material resultante un muy buen adsorbente. El grado de activación condicionará la porosidad del producto final.

2.2 Información experimental

Si bien la estructura de los carbones activados es compleja, la misma es compensada por el mérito, desde el punto de vista práctico, de ser excelentes adsorbentes. Por lo tanto se hace necesario establecer las relaciones entre su estructura y las propiedades a fin de diseñar mas y mejores carbones activados. Sin embargo no existe una única aproximación que revele estas complejas estructuras de poros, paredes de poros y redes tridimensionales. Se hace necesario una aproximación integrada que emplee métodos de adsorción de gases, difracción de rayos X, dispersión de rayos X a ángulos pequeños (SAXS), microscopía electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, absorción espectroscópica de rayos X, espectroscopía Raman, análisis de las propiedades química, electroquímicas y electromagnéticas. Cada método tiene su papel en la caracterización de los carbones activados. Así la adsorción de gases, difracción de rayos X y el análisis químico de la superficie determinan la isoterma de adsorción, la función de distribución electrónica radial

de las paredes de los poros y su química, respectivamente. Esta información estructural es indispensable para poder modelar dichos carbones.

De manera que, las diferentes técnicas las podemos dividir a grandes rasgos en técnicas de difracción, técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y de adsorción de gases.

a) Técnicas de difracción

Los rayos X poseen una alta transmitancia en materiales carbonosos. La transmitancia de las ondas electromagnéticas depende del coeficiente de adsorción del material, su densidad, y su camino óptico. La transmitancia de la radiación $\text{MoK}\alpha$ para materiales carbonosos de 1 mm de espesor y 1 g cm^{-3} de densidad es de 95%. Esta transmitancia es bastante grande comparada con la de los electrones, y nos dice que las técnicas de rayos X pueden dar información sobre la estructura en el seno de los materiales de carbón. Sin embargo, estos materiales también absorben los rayos X debidos al efecto fotoeléctrico, y resulta importante efectuar la corrección por las dispersiones incoherentes para obtener un análisis preciso. Por otro lado, la absorción de neutrones por el carbón es muy baja y la dispersión incoherente es menor. Aunque la difracción neutrónica es efectiva para estudios estructurales, las facilidades de neutrones son muy limitadas.

b) Técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

En principio, las técnicas analíticas tales como difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) pueden ser poderosas herramientas para determinar las estructuras atómicas y químicas de los carbones activados. Como los carbones activados son esencialmente sólidos no cristalinos, la caracterización que da la difracción de rayos X es muy limitada. La XPS no puede dar información de la estructura en el seno de un carbón activado, aunque si determinar la estructura química de la superficie de un carbón acivado. Para entender la estructura de un carbón activado a nivel atómico, se debe combinar la información obtenida con distintas técnicas. Una de las herramientas experimentales indispensable es la caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La microscopía de barrido electrónico (SEM) también es muy útil para carbones, y permite obtener imágenes fácil y rápidamente. Por otro lado, la TEM usualmente se emplea para estudiar la microestructura interna y la estructura cristalina de las muestras, que son suficientemente delgadas como para transmitir electrones.

c) Adsorción de gases

La estructura porosa de los carbones activados es un factor clave dentro de las características de adsorción. Determinar la geometría tridimensional de los poros en los carbones activados es aún hoy algo bastante difícil y la adsorción molecular puede dar una estimación bastante satisfactoria del tamaño de dichos poros.

2.3 Determinación de isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es el resultado de una serie de mediciones de cantidades adsorbidas en función de la presión de equilibrio (P) del gas a temperatura constante. Las cantidades adsorbidas pueden ser determinadas gravimétrica ó volumétricamente después de la evacuación de las muestras sólidas por sobre 373 K. La temperatura de evacuación es modificada de acuerdo a la estructura de poros de la muestra. Para muestras de carbón que tienen ultramicroporos es necesaria la evacuación a una temperatura superior a 523 K. Para los equipos de adsorción comerciales, la preevacuación a 373K no es suficiente por la baja velocidad de evacuación, aunque es preferible una baja temperatura de desgasificación para no cambiar la estructura de poros. La medición del tiempo para llegar al equilibrio depende del objetivo del experimento. Los equipos de adsorción comerciales basados en el método volumétrico tienen varias ventajas como son la alta sensibilidad, el bajo costo y la buena performance. Los equipos volumétricos actuales usan manómetros Baratron de alta sensibilidad, para realizar las mediciones a presiones relativas bajas, $P/P_0 = 10^{-6}$, donde P_0 es la presión de vapor saturado. El nivel del nitrógeno o aire líquido en la ampolla de la muestra y la calidad del alto vacío deben ser estrictamente controladas para conseguir datos confiables, tal como se verá mas adelante. Sino, se produce un error acumulativo de más del 20%. El método gravimétrico consta de una balanza sensible tal como las de anillo de cuarzo, electrónicas, o de suspensión magnética además de un manómetro de presión de alta sensibilidad. El método gravimétrico puede determinar independientemente la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio. Deben corregirse los cambios de peso que ocurren debido a buoyancy conforme cambia la densidad de los alrededores del adsorbtivo.

La cantidad adsorbida, W , depende de la presión de equilibrio del gas P , la temperatura de adsorción T del adsorbtivo (gas) y la cantidad del adsorbente. Para un vapor debajo de la temperatura crítica, que tiene presión de vapor saturado P_0 , la adsorción física

es el proceso predominante. La presión generalmente se expresa a través de la presión relativa P/P_0 . W puede expresarse por la masa de gas (usualmente mg) o el volumen reducido a volúmenes en condiciones normales de presión y temperatura (usualmente cm^3) por unidad de masa del adsorbente (usualmente g).

2.4 Tipos de isothermas de adsorción y estructura de las superficies de los carbones

La Unión Internacional de la Química Pura y aplicada (IUPAC) propuso seis tipos de isothermas de adsorción a diferencia de las cinco mencionadas por BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller). Las mismas se muestran en la figura (2.3) [6].

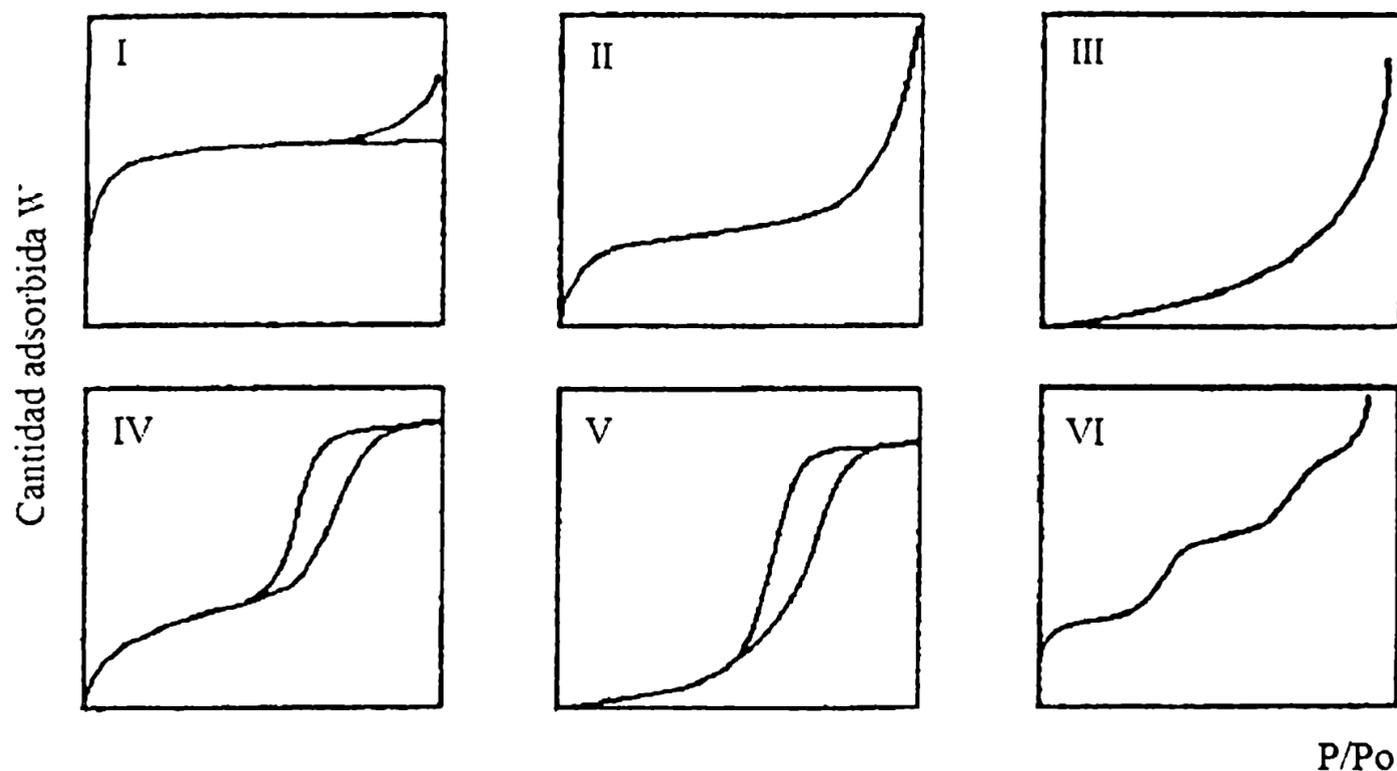


figura 2.3 Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción.

La *isoterma del tipo I* es la isoterma de Langmuir. En el caso de adsorción física, las isothermas del tipo I representan la presencia de microporos donde las moléculas son adsorbidas por llenado de las mismas. Los carbones activados ordinarios tienen este tipo de isothermas de adsorción para el N_2 a 77 K.

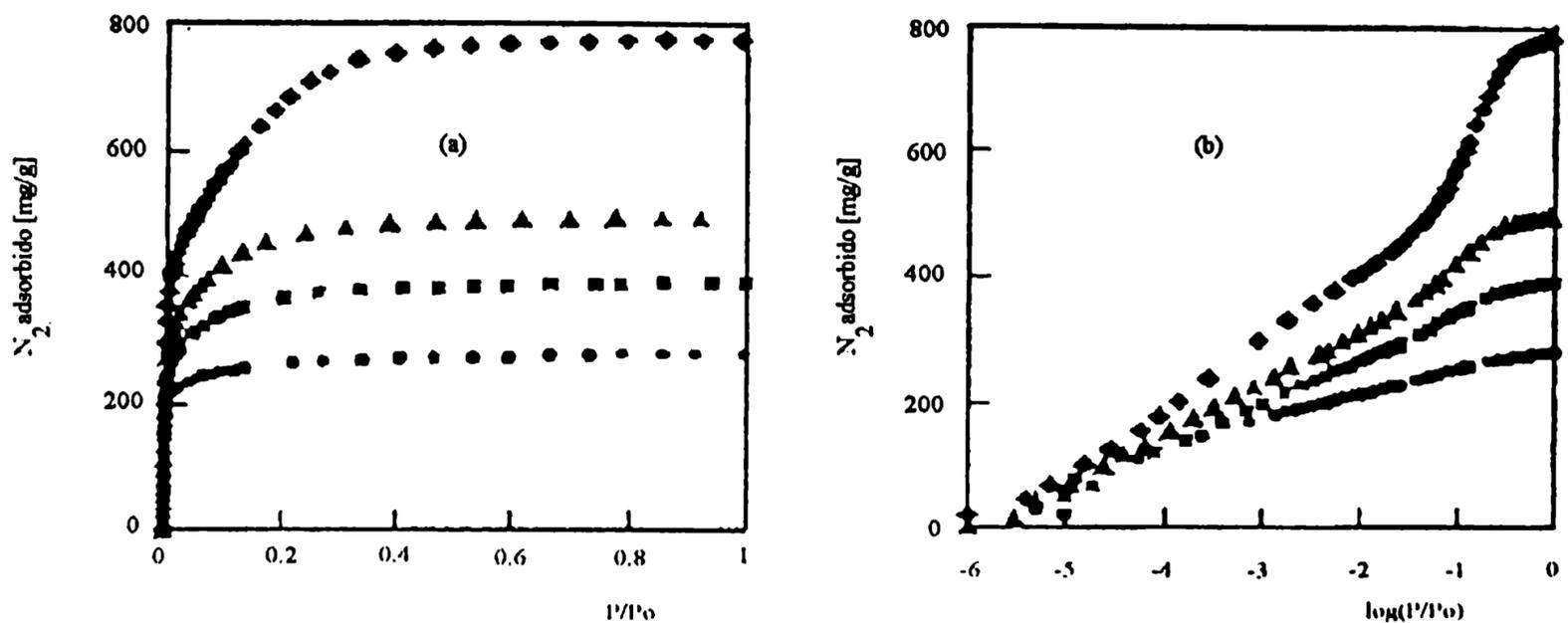


Figura 2.4 Isothermas de adsorción de N₂ sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poros a 77 K, en escala normal. ● 0.7nm (A5); ■ 0.9 nm (A10), ▲ 1.0 nm (A15) y ♦ 1.1 nm (A20). La indicación entre paréntesis es el nombre del carbón ACF (Ref.7-9).

La figura (2.4) muestra isothermas de adsorción de N₂ de alta resolución para carbones activados de fibras, ACFs a 77 K en función del ancho medio de sus poros, evaluados por el método SPE (efecto de sustracción de poros) [7,8]. La abscisa de la figura (2.4a) está expresada como P/P_0 , mientras que de la figura (2.4b) está expresada como logaritmo de P/P_0 . Aunque la expresión de W (cantidad adsorbida) vs P/P_0 no tiene una clara diferencia en la parte inicial, las isothermas de adsorción expresadas por el $\log(P/P_0)$ muestran una clara diferencia en el comportamiento de la adsorción. Sing y colaboradores [10] introdujeron el gráfico α_s para analizar la isoterma de adsorción, proponiendo un mecanismo de llenado de poros en dos estados, uno primario y otro cooperativo o secundario. Sin embargo, estos autores no analizan las isothermas de adsorción por debajo de $\alpha_s = 0.5$, lo que es importante en el llenado de microporos. Por lo tanto el modelo no es claro respecto al mecanismo en los dos estados. Kaneko y colaboradores [7,8] introducen el gráfico de α_s de alta resolución sobre un rango de α_s de 0.01 hasta 2.4, usando la isoterma de adsorción desde $P/P_0 = 10^{-5}$ a 10^{-6} , señalando dos desviaciones en la porción lineal del gráfico α_s debajo de 1.0. La desviación debajo de $\alpha_s = 0.5$ se denomina oscilación de llenado y la desviación por encima de $\alpha_s = 0.5$ oscilación cooperativa. La *oscilación de*

llenado es atribuida a un aumento en la adsorción de la monocapa sobre las paredes de los microporos y la *oscilación cooperativa* viene del llenado en el espacio residual entre monocapas sobre ambas paredes de microporos. Este mecanismo está sustentado por simulaciones Monte Carlo del conjunto Gran Canónico (GCMC)[11].

Entre otros trabajos, Kaneko y colaboradores encontraron sobre la base de un análisis detallado de sus isothermas de adsorción, adsorción en bicapas que aceleran un llenado de microporos con He a 4.2 K [7,8], llenado de microporos enriquecido por entrada con n-nonano [14], llenado de microporos mediante la interacción dipolar de SO₂ [15] y mediante el llenado de clusters de agua [16]. Estos mecanismos de llenado de microporos no se basan en evidencias físicas más allá de las isothermas de adsorción, aunque estudios de simulación molecular y teoría del funcional de la densidad han contribuido mucho a la comprensión de los mecanismos de adsorción [17-25]. En particular, Gubbins y colaboradores estudiaron el llenado de microporos sistemáticamente con simulaciones moleculares sofisticadas, mostrando el mecanismo de adsorción [20-22]. Iiyama y colaboradores aplicaron difracción de rayos X in situ [26-27] y técnicas SAXS[28] (rayos X con barrido en ángulos pequeños) para elucidar el mecanismo de llenado de microporos en carbón activado.

La *isoterma del tipo II* es la más conocida, la teoría de adsorción multicapa para este tipo de adsorción fue originalmente desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller [29]. Es indicativa del proceso de adsorción multicapa y sugiere la presencia de superficies no porosas o macroporosas. El carbón negro de humo no poroso da una isoterma de adsorción de N₂ que es representativa del tipo II, y ha sido usada como la isoterma de adsorción estándar para comparar gráficos. Aunque la isoterma de adsorción cercana a $P/P_0=1$, tiene información importante sobre macroporos, tal tipo de análisis no es práctico en mediciones precisas. Esto se debe a que la condensación sobre las paredes del equipo de adsorción comienza cerca de la presión de vapor saturado. Consecuentemente se utiliza la Porosimetría del mercurio para caracterizar mesoporos grandes y macroporos [30-32].

La *isoterma del tipo III* se origina a partir de superficies macroporosas o no porosas que interactúan muy débilmente con las moléculas del adsorbato. La isoterma de adsorción de SO_2 sobre carbón negro de humo no poroso es de este tipo [33].

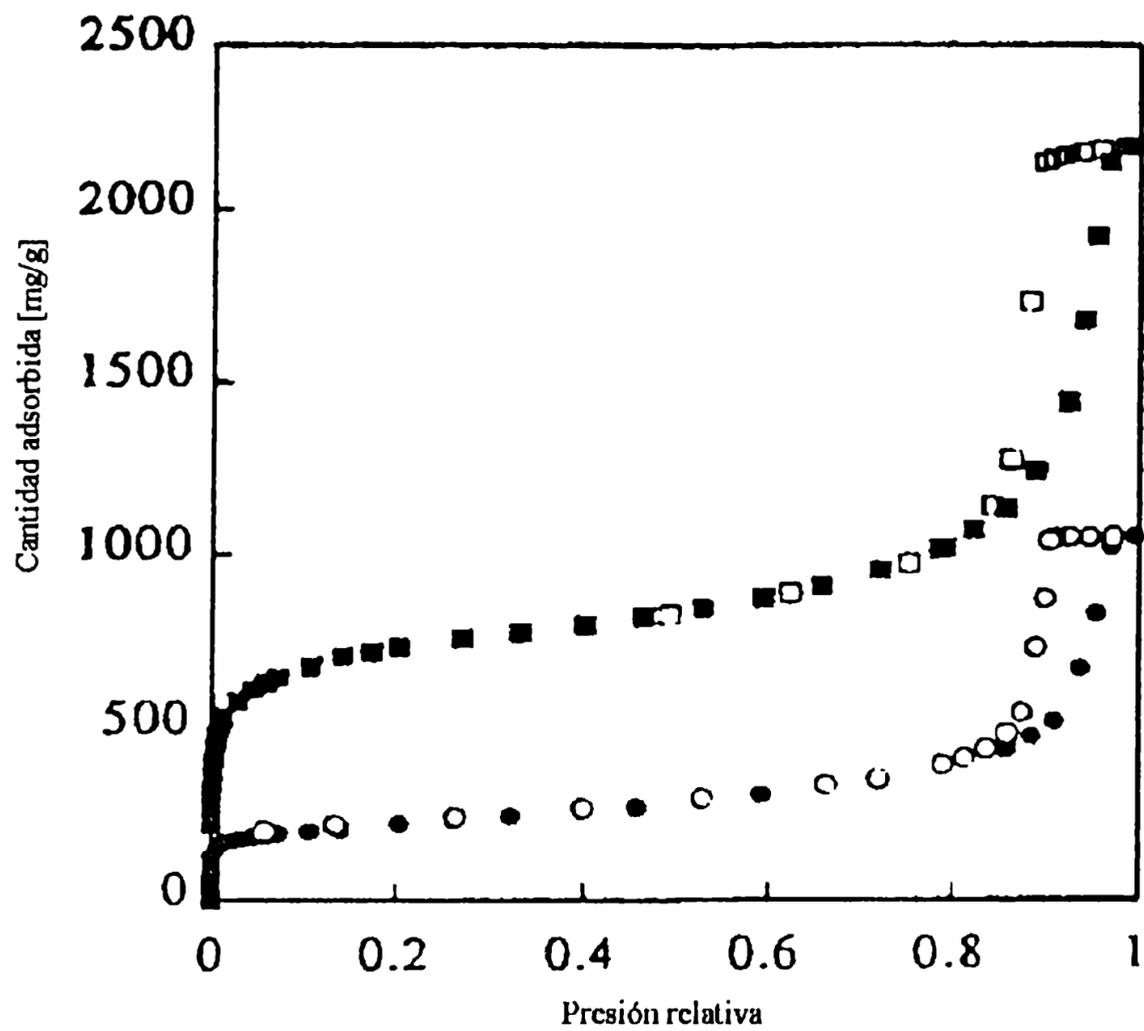


Figura 2.5 Isotermas de adsorción de N_2 sobre muestras de carbón aerogel a 77 K, a) ●○, carbón aerogel, b) ■□, carbón aerogel activado con CO_2 . Los símbolos oscuros denotan adsorción y los símbolos claros, desorción. (Ref.9).

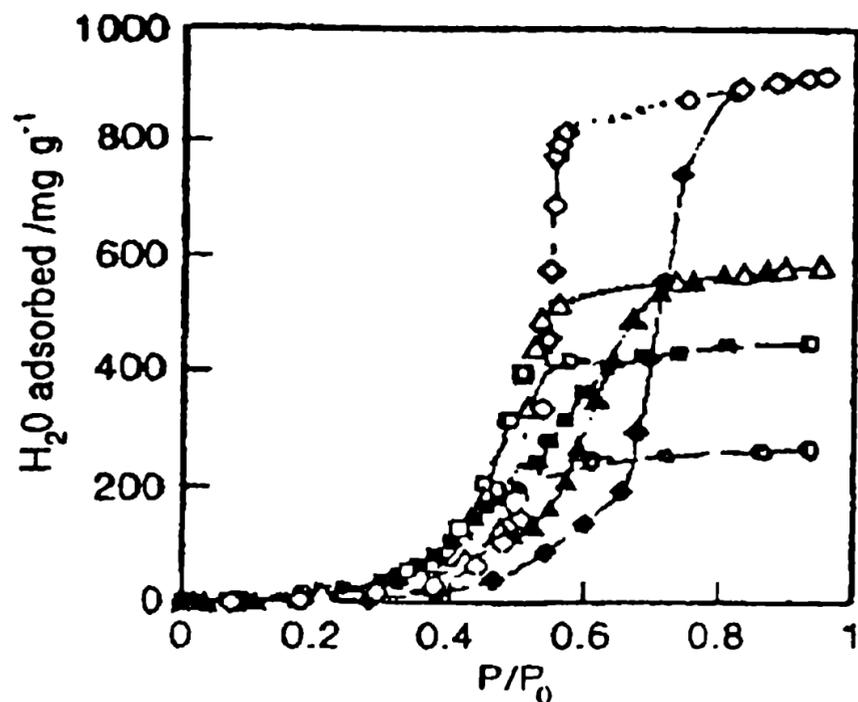


Figura 2.6 Isothermas de adsorción de H₂O sobre carbón activado de fibras con diferentes anchos de poro a 303 K, a) ●○, 0.7 nm, b) ■□, 0.9 nm, c) ▲△, 1.0 nm, d) ◆◇, 1.1 nm. Los símbolos oscuros representan adsorción y los símbolos claros, desorción.(Ref 9)

La *isoterma del tipo IV* tiene información útil sobre la estructura de mesoporos a través de su curva de histéresis, es decir, ramas de adsorción y desorción diferentes. En el rango de bajas presiones el vapor se adsorbe sobre la pared de los mesoporos en multicapas, y luego, a altas presiones, el vapor se condensa en el espacio de los mesoporos bajo la presión de vapor saturado P_0 . Esta es la llamada condensación capilar. La condensación capilar se puede explicar a través de la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma\bar{V}\cos\theta}{r_m RT} \quad (2-1)$$

El radio medio de la curvatura del menisco, r_m del condensado en un poro está asociado con la presión de vapor P de dicho condensado en el poro. γ y \bar{V} son la tensión superficial y el volumen molar del condensado; θ es el ángulo de contacto (se asume que θ toma un valor cercano a cero). Como P usualmente es menor que P_0 , la presión de vapor del gas puro, los vapores condensan en mesoporos debajo de P_0 . La ecuación de Kelvin determina la presión de condensación (P_c) y la presión de evaporación (P_e), las cuales están

gobernadas por r_m . Cuando P_c y P_e son diferentes una de la otra debido a los valores diferentes de r_m para los meniscos de condensación y evaporación, las ramas de adsorción y desorción no coinciden, y se produce la histéresis de adsorción. Esta teoría clásica de condensación capilar predice que una isoterma de adsorción de N_2 en mesoporos cilíndricos que están abiertos en ambos extremos tiene hysteresis de adsorción H1 según la clasificación de la IUPAC[6, 34]. Recientemente dos grupos usando diferentes métodos [35,36] sintetizaron sílica que contiene mesoporos cilíndricos regulares. Esta sílica mesoporosa tiene una estructura de panal de mesoporos cilíndricos rectos cuyo tamaño permite la difracción de rayos X en ángulos pequeños. Muchos estudios de adsorción física sobre estas sílicas mesoporosas regulares han sido reportados [37-40], mostrando la dependencia de la histéresis de los poros anchos y de las moléculas de adsorbato. Llewellyn et al. [38] reportaron que las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K para mesoporos de ancho mayor a 4 nm, tiene histéresis de adsorción. La dependencia de la hysteresis de adsorción sobre los poros anchos fue estudiada empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT)[39]. Como la ecuación de Kelvin solo toma en cuenta la interacción de la molécula con la superficie a través del concepto macroscópico del ángulo de contacto, un concepto más microscópico de interacción de una molécula con la pared de los mesoporos debería ser incluido el caso de nanoporos e inclusive para microporos y pequeños mesoporos [40, 41]. También, el estado molecular de la condensación en mesoporos no es el mismo que el de un líquido en estado puro, empleando el método de funciones de correlación temporales in situ usando espectroscopía IR [42-43]. Así, la evaluación de la distribución del tamaño de poros en el rango de nanoporos debería mejorarse en el futuro para carbones activados.

El carbón aerogel, hecho por aglomerado de esferas uniformes de carbón, tiene mesoporos relativamente uniformes, y determina una isoterma de adsorción del tipo IV. La histéresis de adsorción es del tipo H1. Las ramas de adsorción y desorción de la histéresis de adsorción son muy agudas. Si el carbón aerogel es activado, la isoterma de adsorción tiene una elevación abrupta cerca de $P/P_0=0$. La histéresis de adsorción del tipo H1 puede asociarse con la estructura aglomerada de las esferas uniformes, de acuerdo a la teoría clásica de Kelvin.

La isoterma de clase V es similar a la isoterma de clase IV, pero con interacción muy débil entre la molécula y la superficie del sólido. En consecuencia, casi no se observa un aumento inicial. La isoterma de adsorción de H₂O sobre carbón activado con pocos grupos funcionales superficiales pertenece a este tipo. La figura (2.6) muestra las isotermas de adsorción de H₂O sobre carbones activados de fibras (pitch-based ACFs) a 303 K como una función del promedio de ancho de poro. Todas las isotermas de adsorción son del tipo V, pero estas son diferentes una de otra. La adsorción en las regiones bajas de P/P₀ es muy poca o casi nada, indicando que los grupos funcionales de superficie son pocos, así que estos ACFs presentan una naturaleza hidrofóbica. Las isotermas de adsorción muestran un crecimiento rápido a valores medios de P/P₀, y una clara histéresis de adsorción excepto para A5, el cual tiene el ancho de poros más pequeño (0.7nm). La histéresis de adsorción depende del ancho de poro, cuanto más grande el ancho de poro, más amplía la curva de histéresis de adsorción, En el carbón A20 tratado a 1273 K en H₂ que casi no tiene grupos funcionales de acuerdo al XPS (espectro fotoelectrónico de rayos X), el crecimiento de la adsorción se ve desplazado a altas presiones [44] pero retiene una notable histéresis (esta isoterma de adsorción no se muestra en la figura (2.6)). Así, las superficies de estos ACFs pueden considerarse hidrofóbicas. El mecanismo de adsorción de agua sobre carbón activado no está completamente explicado. Quedan preguntas sin responder, como por ejemplo, ¿porqué las moléculas de H₂O pueden ser adsorbidas en microporos de carbón hidrofóbico?. Una molécula de H₂O no puede interactuar fuertemente con la superficie de grafito porque la imagen inducida de los dipolos en la superficie de grafito del dipolo permanente de una molécula de agua no es estable bajo la orientación aleatoria de moléculas fisisorbidas. Por lo tanto, la interacción electrostática es pequeña, y la interacción de dispersión de una molécula de H₂O con la superficie de grafito es pequeña, dando una energía de interacción muy baja. Por lo tanto, las moléculas de H₂O no son adsorbidas sobre la superficie de grafito, incluso en grafitos microporosos, en las regiones de bajas presiones relativas. Es bien sabido que las moléculas forman dímeros o racimos incluso en la fase gaseosa. En los microporos de carbones activados, los racimos están altamente concentrados, tales como el pentámero (H₂O)₅ o el hexámero (H₂O)₆, cuyos tamaños están entre 0.5 y 0.6 nm [45]. Como las moléculas de H₂O están unidas una con

otra en el racimo por enlaces de hidrógeno, las cargas electrostáticas de las mismas se compensan. Para una molécula simple de H₂O, la interacción con las paredes de los poros es muy débil, pero en un racimo de moléculas de H₂O puede tener un potencial muy importante. Consecuentemente, la adsorción de H₂O comienza por sobre el valor medio de P/P₀ donde aparecen los racimos. En el caso de una molécula pequeña de alcohol, se produce una situación similar a la adsorción en microporos grafiticos [46,47]. La histéresis de la isoterma de adsorción de H₂O no es ocasionada por condensación capilar, planteando la presencia de diferentes procesos físicos para las ramas de adsorción y desorción de la histéresis de adsorción estudiados con SAXS in situ [28]. Como la adsorción de H₂O sobre carbón tiene importantes aplicaciones prácticas, es necesario conocer más acerca de la adsorción real.

La *isoterma del tipo VI* es una isoterma de adsorción escalonada, cuyos escalones están vinculados a las transiciones de fase al completarse la adsorción de cada capa molecular, o en diferentes caras cristalinas del sólido [48]. Estas isotermas corresponden a la adsorción de vapores. Si se usa gas supercrítico, la presión P₀ de vapor saturado no está definida y las presiones relativas P/P₀ no se emplean para expresar la isoterma de adsorción. Muchas isotermas de adsorción de gases supercríticos sobre carbón activado son del tipo de Langmuir o de Henry. Por ejemplo, la isoterma de adsorción de N₂ sobre malla molecular de carbón a 303 K es del tipo de Henry, la cual puede usarse para determinar y caracterizar los poros abiertos [49]. Como la adsorción de gas supercrítico comienza en los microporos más estrechos del carbón activado, las isotermas de adsorción de gas supercrítico son utilizadas en la determinación de la distribución de tamaño de microporos [50,51].

2.5 Aspectos termodinámicos

Existen varias maneras en que se puede formular la termodinámica de adsorción. Dicha formulación no se puede realizar directamente a partir de la fase pura, por ejemplo, según Gibbs [52,53] el sistema adsorbato y adsorbente se divide en 3 regiones (adsorbato puro, adsorbente puro y región interfacial), Butler [54], Guggenheim [55], Hill [56,57],

Everett[58,59], Tykodi [60], Rusanov [61], han realizado varios estudios sobre la termodinámica de superficies.

El "*sistema*" se define como una cámara de adsorción que contiene una cantidad de adsorbente conocido, a la cual, se admite una cantidad de gas también conocida y se deja que éste alcance el equilibrio a una presión y una temperatura [62], donde el intercambio de trabajo y calor en el ambiente se pueden medir. Existen algunas aproximaciones, tal como la mecánica estadística que trata el sistema como monocomponente en el que el vapor está sujeto a campos de fuerzas externas debido al adsorbente [63]. Otra alternativa consiste en dividir el sistema en dos subsistemas: el adsorbente más las moléculas adsorbidas (adsorbato) y la fase pura (adsortivo) en equilibrio; y una tercera alternativa, que considera el adsorbato como un sistema simple bajo influencia de un campo externo que se genera en el adsorbente [64].

Se tratará un gas mono-componente y se considerará la termodinámica de un sistema que consiste de un adsorbato y un adsorbente [65]; es decir, el caso en el que el adsorbente es un material inerte que provee un campo potencial en la cual las moléculas del adsorbato se mueven. El sistema tiene una cantidad de adsorbente n^a y una cantidad de gas adsorbido n^s a una temperatura T en un volumen V . El sistema se encuentra en equilibrio con el adsortivo a una temperatura T y una presión P .

La variación elemental de la energía, U , de la fase condensada es:

$$dU = TdS - PdV + \mu^s dn^s + \mu^a dn^a \quad (2-2)$$

Donde: S es la entropía del sistema, μ^s el potencial químico del adsorbato y μ^a el potencial químico del adsorbente en presencia del adsorbato.

Si se plantea una ecuación para el adsorbente puro en ausencia de adsorbato, junto a las propiedades del sistema, también en ausencia de adsorbato y se resta a la ecuación (2-2), se obtiene:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \mu^s dn^s - \varphi dn^a \quad (2-3)$$

Esta formulación se denomina "*solución termodinámica*" que se aproxima a la termodinámica de adsorción [66].

Para realizar la transición a "adsorción termodinámica"[67] se supone que el adsorbente es completamente inerte. En este caso U^s , S^s y V^s y sus funciones relacionadas caracterizan solamente las propiedades de las n^s moléculas adsorbidas.

De la ecuación (2-3):
$$\phi = -\left(\frac{\partial U^s}{\partial n^a}\right)_{S^s, V^s, n^s} \quad (2-4)$$

Donde: ϕ representa el cambio de energía bajo condiciones específicas que acompaña al aumento del adsorbente en el mismo estado y por tanto, esto implica un aumento correspondiente en el área superficial. Es razonable suponer que para un adsorbente inerte el área de superficie A_s , o número de "sitios de adsorción" sobre la superficie M sea proporcional a n^a .

Definiendo: $C^a = \frac{n^a}{A_s}$; $C^M = \frac{n^a}{M}$ se tiene:

$$\phi dn^a = \phi C^a dA_s = \phi dA_s \quad (2-5)$$

o

$$\phi dn^a = \phi C^M dM = \pi dM \quad (2-6)$$

La ecuación (2-5) es la forma más adecuada para tratar una "adsorción móvil"; mientras que la ecuación (2-6) se aplica a "adsorción localizada". Tanto ϕ como π representan la presión de difusión y se pueden determinar directamente por medidas de la tensión superficial del sustrato líquido [68].

Una manera de tratar los datos experimentales es mediante la ecuación (2-7):

$$-S^s dT + v^s dP + \left(\frac{1}{\Gamma}\right) d\phi = -S^g dT + v^g dP \quad (2-7)$$

donde S^s, S^g , v^s, v^g son la entropía molar media y el volumen molar medio de las fases adsorbida (s) y gaseosa (g), $\Gamma = n_s/A_s$. Considerando que el gas es ideal, siendo $v^s \ll v^g$ y realizando las operaciones correspondientes se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(\ln P/P_0)}{\partial T}\right]_{\phi} = \frac{h^s - h^g}{RT^2} = \frac{\Delta h_a}{RT^2} \quad (2-8)$$

Donde: $h^s = H^s/n_s$ es la entalpía molar media de las moléculas adsorbidas, h^g es la entalpía molar media del gas y Δh_a es la diferencia de entalpías molares medias de las especies adsorbidas y las mismas especies en la fase gaseosa, P y P_0 son las presiones de equilibrio y de vapor, respectivamente, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Una procedimiento alternativo y más práctico [69] es expresar el potencial químico de las moléculas adsorbidas en función de T , P , n^s y A_s , de manera que la ecuación es:

$$\left[\frac{\partial(\ln P/P_0)}{\partial T} \right]_{P, n^s/A_s} = -\frac{\bar{h}^s - h^g}{RT^2} = -\frac{\overline{\Delta h_a}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (2-9)$$

Donde: \bar{h}^s es la entalpía molar diferencial de las moléculas adsorbidas y $\overline{\Delta h_a}$ la entalpía diferencial de adsorción que con el signo cambiado es denominada "entalpía isostérica de adsorción", q_{st} [69]. El término isostérico se deriva del hecho que la diferencial en la ecuación (2-9) se encuentra a cubrimiento de la superficie n_s/A_s constante.

La importancia de la entalpía isostérica de adsorción radica en el hecho que se puede relacionar a las entalpías de adsorción medidas caloriméticamente.

2.6 El estado molecular de las especies adsorbidas

La energía de interacción entre una molécula aislada y el adsorbente se puede describir mediante un potencial $U(x,y,z)$. Las superficies se pueden caracterizar por la forma de $U(x,y,z)$.

Para una superficie plana la forma general de $U(x,y,z)$ es:

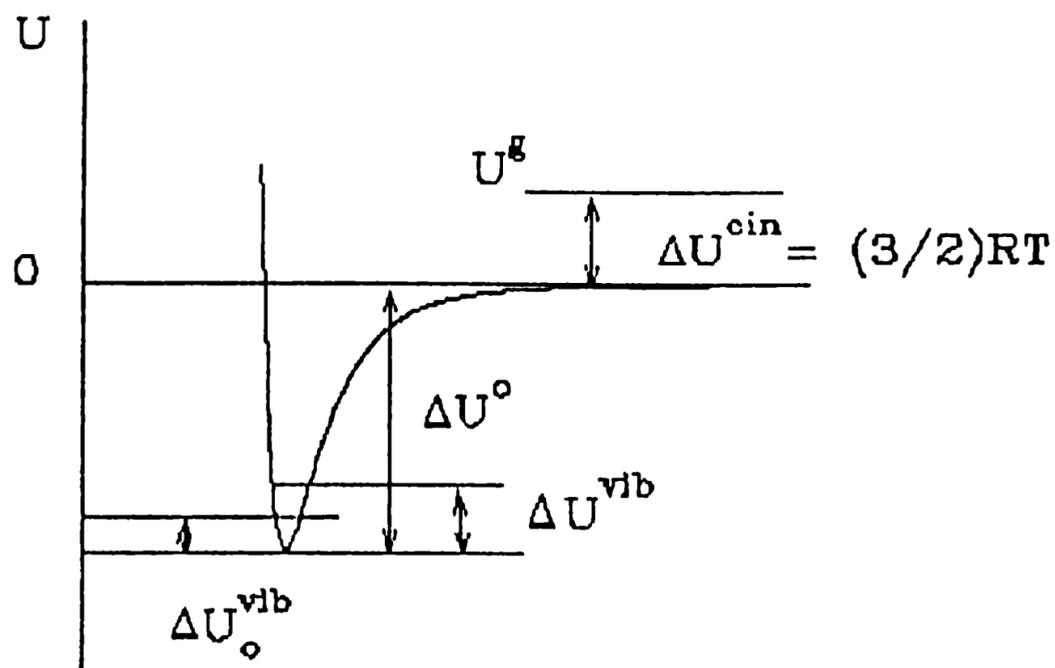
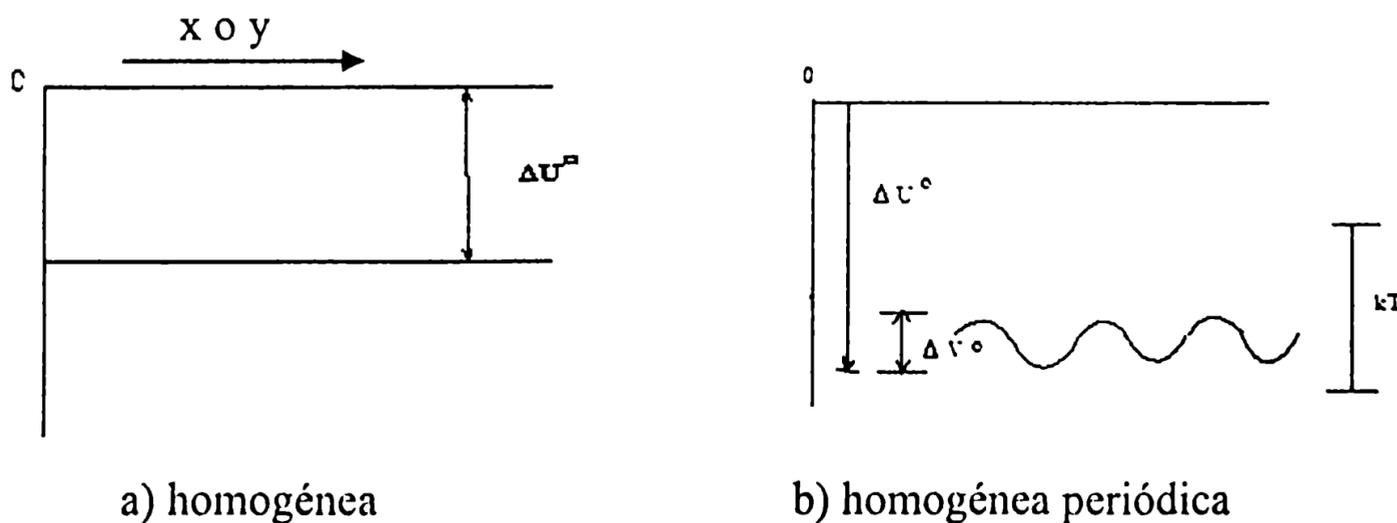


Figura 2.7 Potencial de adsorción en función de la distancia z de una molécula a la superficie, ΔU_0 es la profundidad del pozo de potencial, ΔU_0^{vib} es la energía vibracional de punto cero, ΔU^{vib} es la energía vibracional a T finita. La energía del gas incluye una contribución de la energía cinética $3/2RT$.

La dependencia de U con x e y depende del tipo de superficie. La figura (2-8a) muestra una superficie perfectamente homogénea, la figura (2-8b) y (2-8c) muestran funciones periódicas, la figura (2-8d y 2-8e) muestran funciones periódicas heterogéneas al igual que la figura (2-8f).



a) homogénea

b) homogénea periódica

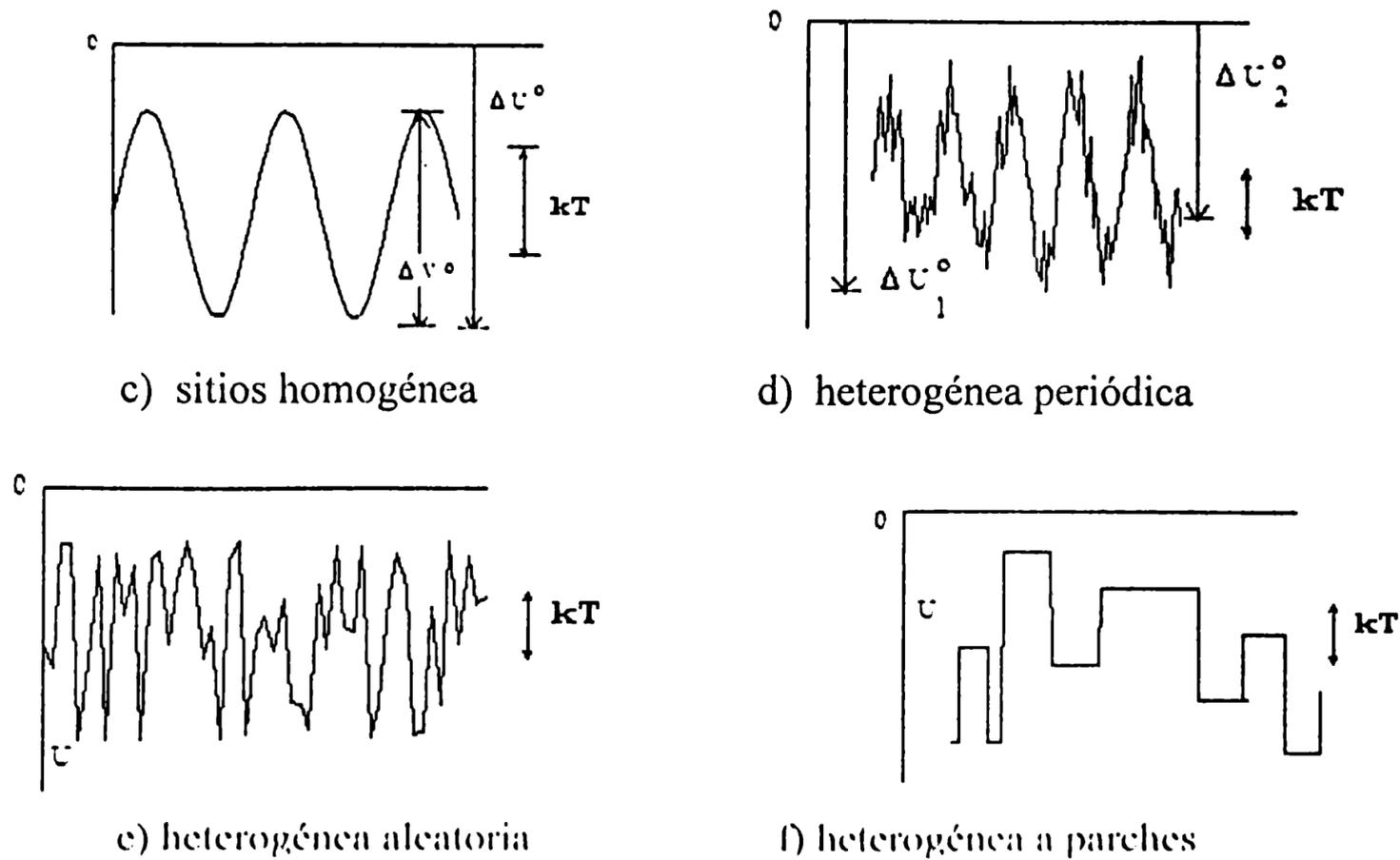


Figura 2.8. Variación de ΔU_0 a través de la superficie de un sólido que adsorbe. kT es la energía térmica.

Debido a la estructura molecular de las superficies reales, U será función de x e y . Si la superficie es uniforme en el sentido que posee una estructura molecular periódica, entonces $U(x,y,z^0)$ será una función periódica de (x,y) [70].

Si las oscilaciones son mucho menores que kT la superficie se describe como homogénea periódica. Por otro lado, si las oscilaciones son mucho mayores que kT los valores locales de U_m se llaman *sitios de adsorción*. Las moléculas adsorbidas están atrapadas en estos sitios. La barrera de energía entre sitios controla la difusión lateral y se denomina energía de activación para la difusión superficial (ΔV^0). La diferencia entre la energía mínima y la energía promedio de las moléculas en el equilibrio es la energía de los sitios de adsorción ΔU^0

Si los mínimos locales tienen el mismo valor, se dice que se tiene una *superficie de sitios homogénea*. Si los U_m son diferentes, la superficie es heterogénea periódica. Si los defectos aparecen al azar, la *superficie es heterogénea aleatoria*. El último caso se presenta cuando la superficie posee diferentes planos expuestos, cada uno de ellos homogéneo; en este caso la superficie es *homotáctica o heterogénea a parches* [71].

El movimiento de las especies adsorbidas sobre la superficie es controlado por la topografía de la misma. Por lo tanto, para una superficie homogénea periódica, para la cual $\Delta V^0 \ll kT$, las moléculas del adsorbato se moverán libremente en el plano x,y.

En general se puede decir que la fase adsorbida es *móvil* si $\Delta V^0 \ll kT$ lo que significa que las moléculas del adsorbato retienen dos grados de libertad traslacional. Si $\Delta V^0 \gg kT$ la adsorción es *localizada* y los grados de libertad traslacional pasan a ser vibracionales en las direcciones x e y.

Se debe notar que solamente en casos extremos las moléculas están localizadas dado que la difusión de un sitio a otro es siempre posible. Desde el punto de vista estadístico, en la adsorción localizada, las moléculas están en las proximidades de un sitio de adsorción vibrando en las tres direcciones. La magnitud relativa de ΔU^0 respecto de kT determina el tratamiento teórico que se deberá aplicar al sistema. Si $|\Delta U^0|/kT \gg 1$ entonces habrá un cambio abrupto en la densidad en las proximidades de la superficie y se puede tratar al adsorbato como una fase adsorbida. Por el contrario, para valores menores de $|\Delta U^0|/kT$, el cambio en la densidad es menos pronunciado (siempre disminuye a medida que nos alejamos de la superficie) y se debe aplicar un tratamiento que considere un fluido en presencia de un campo externo debido al sólido [69].

Dado que el comportamiento de la fase adsorbida depende, según vimos, de los valores de $\Delta V^0/kT$ y $\Delta U^0/kT$; un sistema localizado a bajas temperaturas, puede ser móvil a altas. De manera similar, un modelo aceptable a bajas temperaturas deberá necesariamente adoptar otra aproximación a altas temperaturas. Una complicación adicional surge del hecho que $|\Delta U^0|/kT$ puede tener distintos valores, superficie heterogénea, siendo necesario en estos casos aplicar modelos más complejos.

Se considerará a las moléculas del adsorbato como pertenecientes a una fase separada formada por moléculas que están vibrando en presencia de un campo externo y que al mismo tiempo están en equilibrio con una fase formada por moléculas que se trasladan con total libertad.

Las vibraciones de las moléculas adsorbidas se consideran armónicas a pesar que, en los sistemas reales, se observan apreciables efectos de anarmonicidad, excepto a bajas temperaturas [69].

La transición desde el seno de la fase pura a la fase adsorbida en equilibrio es usualmente acompañada por la transformación de algunos grados de libertad rotacionales en vibraciones.

Referencias bibliográficas

1. Yue Z., Mangun C. L., Economy J., Carbon 40 (2002) 1181–1191
2. Heimann RB, Evsyukov SE, Koga Y., Carbon 35 (1997) 1654-1658.
3. Song Y., Zhai G., Li G., Shi J., Guo Q., Liu L., Carbon 42 (2004) 1427–1433
4. Franklin RE., Proc. R.Soc. London, 209 (1951) 196-218.
5. Oberlin, A.; Villey, M.; Combaz, A., Carbon 42 (2004) 1427–1433
6. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing KSW, Adsorption by Powders and Porous Solids, San Diego, Academic Press, 1999, p.19.
7. Setoyama N., Suzuki T, Kaneko K., Carbon 36 (1998) 1459-1467.
8. Miyawaki J., Kanda T, Suzuki T, Okui T., Maeda Y., Kaneko K, J. Phys.Chem 102 (1998)2187-2192.
9. Radovic L.R., Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Marcel Dekker Inc., p.123,
10. Atkinson D., McLeod AI, Sing KSW, J. Chim Phys PCB, 81(1994) 791-794.
11. Ohba T., Suzuki T., Kaneko K., Chem Phys Lett (in press).
12. Kuwabara H., Suzuki T., Kaneko K., J. Chem. Soc. Faraday Trans 87(1996)1915-1916.
13. Setoyama N., Kaneko K., Rodriguez-Reynoso F., J. Phys Chem 100(1996)10331-10336.
14. Hansawa Y., Suzuki T, Kaneko K., Langmuir 10(1994)2857-2859.
15. Wang ZM, Kaneko K, J Phys Chem 102(1998)2863-2868.
16. Kaneko K, Hanzawa Y., Iiyama T., Kanda T., Adsorption 5(1999) 7-13.
17. Scaton NA, Walton JPBR, Quirke N., Carbon 27 (1997)853-861.
18. Nicholson D., J Chem Soc Faraday Trans, 92(1996)1-9.
19. Bojan MJ, Steele W.A., Carbon 36(1998)1417-1423.
20. Balbuena PB, Gubbins KE, Fluid Phase Equilibria 76(1992) 21-35.
21. Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N, J Phys Chem 97(1993)4785-4796.
22. Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N, Langmuir, 9(1993)2693-2702.

La función de partición del oscilador armónico unidimensional de frecuencia ν es:

$$q = \sum_0^{\infty} e^{\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right)} = \frac{e^{\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}}{1 - e^{\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}} \quad (2-10)$$

a altas temperaturas $T \gg h\nu/k$ lo que implica:

$$q \rightarrow \frac{kT}{h\nu} \quad (2-11)$$

mientras que a bajas temperaturas $T \ll h\nu/k$ lo que conduce a:

$$q \rightarrow e^{\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)} \quad (2-12)$$

Donde $h\nu/2$ es la energía del punto cero o nivel fundamental del oscilador armónico.

Por lo tanto, para un adsorbato monoatómico en una capa móvil, la función de partición, q^s , es:

$$q^s = \frac{a_f q_x q_y q_z q^{s(i)}}{\Lambda^2} e^{\left(-\frac{\Delta U^0}{kT}\right)} \quad (2-13)$$

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}$$

Siendo a_f la superficie libre o superficie accesible para la traslación, el término a_f/Λ^2 surge de las dos traslaciones de las moléculas paralelas a la superficie. q_z es la función de partición para la vibración perpendicular a la superficie y $q^{s(i)}$ es la función de partición para los grados de libertad electrónicos y nucleares.

Para el caso de la adsorción localizada

$$q^s = q_x q_y q_z q^{s(i)} \exp\left(-\frac{\Delta U^0}{kT}\right) \quad (2-14)$$

con q_x y q_y funciones de partición correspondientes a las vibraciones paralelas a la superficie. Si se trata de moléculas más complejas se debe agregar la función de partición correspondiente a los grados de libertad internos [69].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Consideraciones Generales del Proceso de adsorción gas/sólido

La “*adsorción de gases*” es uno de los métodos ampliamente utilizados para la determinación de superficie específica y distribución de tamaño de poros, de una variedad de materiales sólidos, como catalizadores, adsorbentes industriales, pigmentos, cerámicas y materiales de construcción. Las medidas de adsorción en la interfase gas/sólido forman una parte esencial de la investigación básica y aplicada, de la naturaleza y comportamiento de las superficies de los sólidos.

Es importante el manejo de la terminología utilizada en este tipo de procesos, por ejemplo, el término “*adsorción*” es universalmente entendida como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre dos fases (capa interfacial). En contrapartida, la “*desorción*” es un proceso inverso a la adsorción. En el presente contexto, una de estas fases es necesariamente un sólido (carbón activado) y el otro un fluido (gas). Cuando las moléculas del *adsortivo* (gas) penetran la superficie y la estructura del sólido, se usa el término “*absorción*”; en muchos casos es muy difícil distinguir entre adsorción y absorción, por ello, se utiliza el término “*sorción*” que es más general.

En el presente trabajo, se ha convenido utilizar el término adsorción. Las fuerzas que originan la adsorción son de naturaleza diversa pudiendo distinguirse entre la adsorción física (*fisorción*) y la adsorción química (*quimisorción*). La “*fisorción*” es aquella en la que las fuerzas intermoleculares involucradas son del tipo, por ejemplo, dipolo-dipolo, dipolo-ión dipolo inducido, ión-dipolo, dipolo-cuadrupolo, etc. las que se originan a partir de propiedades geométricas y electrónicas particulares de los *adsorbentes* (fase sólida) y *adsorbatos* (gas adsorbido). La “*quimisorción*” se origina por intercambio o donación de electrones de valencia y su naturaleza es muy similar a la de un enlace químico. En muchos casos la *fisorción* y la *quimisorción* se dan simultáneamente, siendo en ocasiones difícil poder diferenciarlas, o saber en qué extensión se da cada una.

De las varias técnicas existentes para estudiar superficies de sólidos [1-4], se describirá solamente la técnica volumétrica utilizada en el presente trabajo.

3.2 Técnica volumétrica

Es una técnica de medición indirecta que consiste en medir diferencias de presiones y por aplicación de leyes de los gases ideales determinar las cantidades de gas adsorbidas sobre la superficie de un sólido.

La parte operativa de esta técnica consiste en admitir sucesivas cargas de gas desde un espacio físico de volumen conocido a un recipiente que contiene el adsorbente. Cuando se ha establecido el equilibrio, la presión del gas en el recipiente es menor debido a que una parte de éste fue adsorbido, por lo tanto, la cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio, está dada por la diferencia entre la cantidad de gas admitida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor de la muestra. Las isothermas de adsorción se construyen punto por punto graficando el volumen adsorbido (V_{ads}) calculado mediante la aplicación de las leyes de los gases ideales en función de las presiones de equilibrio (P_{eq}) ó V_{ads} vs P/P_0 (cociente entre presión de equilibrio y presión de vapor).

Esta técnica, en comparación a otras como la gravimétrica o la de flujo continuo [1-4], es bastante accesible, ya sea porque no requiere de grandes equipamientos o porque la construcción de los componentes de vidrio, es relativamente sencilla y adaptable a distintas condiciones experimentales. Hoy en día los diseños de los equipos de medición han mejorado bastante y nos permiten obtener resultados con muy buena precisión.

La sensibilidad del método es aceptable, los errores acumulativos son variables y se puede estudiar la adsorción de mezclas de gases.

En la figura 3.1 se muestra un esquema del equipo volumétrico de adsorción de gases construido en el laboratorio de Adsorción Física de Gases del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la Universidad Nacional de La Plata.

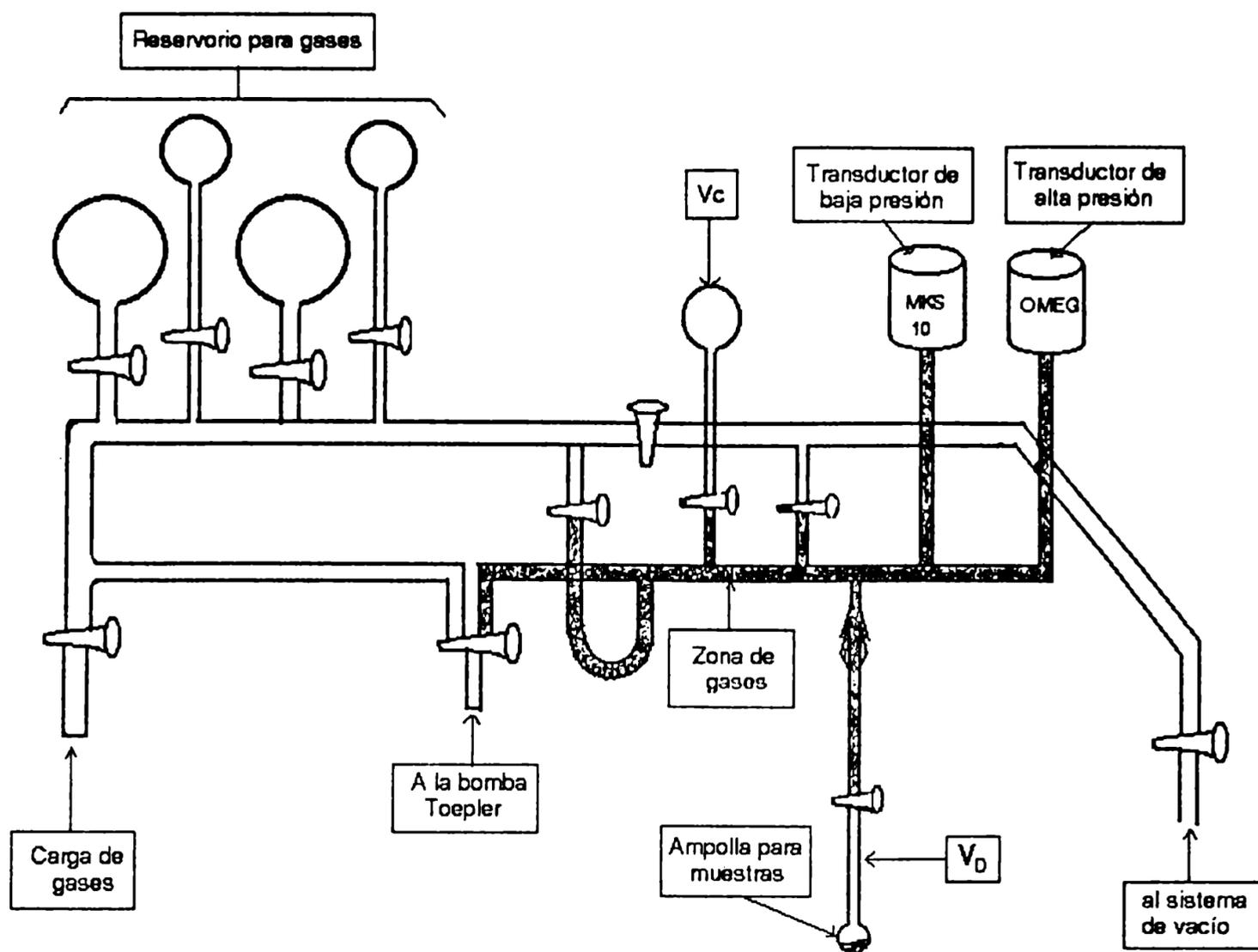


Figura 3.1 Representación esquemática del equipo volumétrico de adsorción de gases.

Este equipo está construido de vidrio pyrex, tiene llaves de interconexión de vidrio esmerilado, se lubrican con grasa Apiezon para alto vacío (tipo M) y está conectado a un sistema de vacío que consta de una bomba difusora de mercurio asistida por una bomba mecánica de aceite, Trivac Leybold Heraus tipo D4A.

3.3 Materiales empleados

A continuación se detallan los adsorbentes estudiados en el presente trabajo.

Carbón activado:

- NORIT: es carbón activado finamente pulverizado, tiene una buena capacidad de adsorción, es especialmente usado para la decoloración y purificación de productos farmacéuticos, químicos y

productos alimenticios que requieren aditivos de alta pureza. Entre otras características se menciona la densidad aparente de 300 kg/m^3 , con tamaño de partículas superior a $160 \mu\text{m}$.

- FLUKA: al igual que el anterior, es un material finamente dividido.
- CG900: Es carbón activado granulado, grafitizado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, cuyo contenido de cenizas es de 4% como máximo, su pH se encuentra entre 8.0 y 9.5. Su densidad aparente va desde 0.52 a 0.58 g/cm^3
- SHIRASAGI: Es carbón activado granulado obtenido de cubiertas de coco, bastante utilizado en la descontaminación de aguas, líquidos, aire y otros gases, presentan volumen de microporos grande y tienen alta durabilidad (fuente: Japan EnviroChemical Activated Carbon).
- CAT: Este es un carbón activado, utilizado como catalizador.

Gases:

Para llevar a cabo el estudio se han considerado los siguientes gases:

- Nitrógeno: provisto por “La Oxígena S.A.”, calidad 4 bandas.
- Oxígeno: provisto por “La Oxígena S.A.”, desecado por burbujeo en ácido sulfúrico y destilado en alto vacío.
- Dióxido de carbono: provisto por la “La Oxígena S.A.”, purificado por destilación trampa a trampa en alto vacío.
- Argón: también provisto por “La Oxígena S.A.”, calidad 4 bandas.

- Metano: marca “Matheson Gas Products”
- Etano: marca “Matheson Gas Products”
- Etileno: marca “Matheson Gas Products”
- Helio: marca Matheson Gas Products, de alta pureza (mínima aceptada 99,999%).

3.4 Acondicionamiento de la muestra

Antes de analizar una muestra se deben remover los contaminantes que pueden alterar el potencial superficial o bloquear y hasta llenar los poros. La “limpieza” de la muestra puede realizarse evacuándola, elevando la temperatura o por purgado de la misma con un gas inerte. En esta etapa del estudio se busca llevar la muestra a condiciones que reviertan la adsorción de cualquier especie adsorbida sobre la superficie del material. En algunos casos la temperatura de la muestra sometida a limpieza debe ser elevada. Sin embargo, se debe tener en cuenta que dicha elevación de temperatura no sea tal que pueda alterar las propiedades superficiales. Las causas que alteran las propiedades superficiales son entre otras:

- fusión
- deshidratación
- sinterizado
- descomposición

El proceso de limpieza se llevó a cabo por una combinación de evacuación y calentamiento, en un equipo construido para el efecto (figura 3.2); este equipo utiliza un sistema de vacío similar al mencionado en el punto 3.2 y alcanza una presión reducida de 10^{-5} mmHg. El equipo tiene incorporado una trampa para evitar la contaminación tanto con aceite de la bomba empleada para producir el vacío como con vapores de mercurio de la bomba de difusión de mercurio usada como bomba principal de vacío.

Las muestras estudiadas fueron colocadas en pequeñas ampollas de vidrio Pyrex con llave de vidrio esmerilado y unión estándar.

El tiempo de limpieza de las muestras fue optimizada en función de la reproducibilidad de las isotermas de adsorción de nitrógeno, habiéndose llegado al tiempo óptimo de 12 horas a temperatura ambiente y otras 12 horas con calentamiento en un horno de asbesto a la temperatura de 100 °C, a fin de garantizar que la muestra esté completamente limpia.

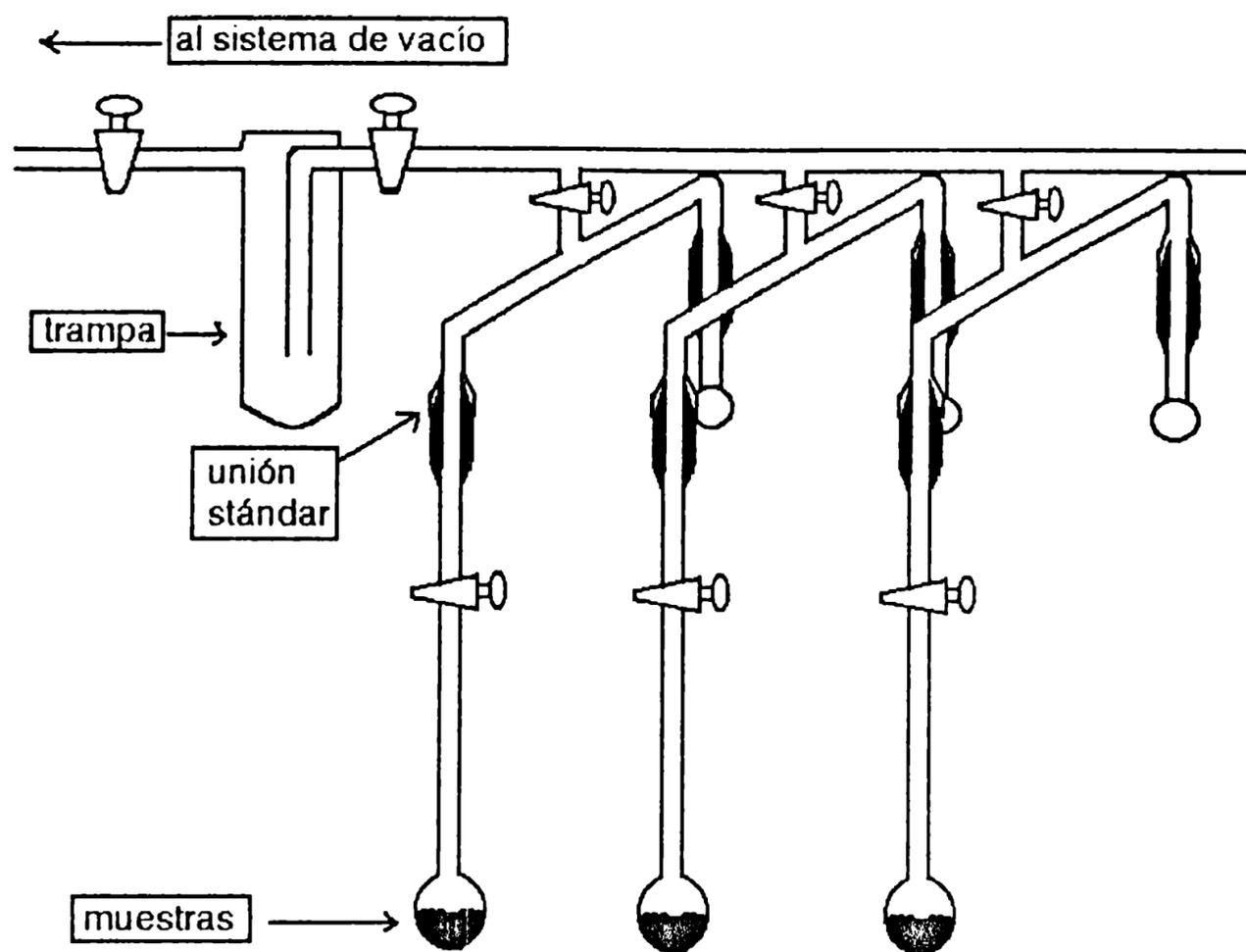


Figura 3.2 Representación esquemática del equipo acondicionador de muestras

3.5 Medida de presiones

La medida de las presiones es la esencia del método volumétrico y se constituye en un punto crítico de la parte experimental. La reproducibilidad y el nivel de confianza en las isotermas dependerá básicamente de la precisión con la que éstas se determinen. Las presiones se midieron utilizando dos transductores:

Transductor de baja presión: MKS, modelo 122AA-00010AB y su respectivo lector, MKS, modelo PDR-C-2C para rangos de presión de 0-10 mmHg y que mide hasta milésima de mmHg.

Transductor de alta presión: OMEGA, modelo PX621 y su respectivo lector, MKS Instruments INC. tipo PDR-5B, sensibilidad 0.25 mmHg El lector utilizado tiene una capacidad de medición de hasta 2300 mmHg, aproximadamente.

3.6 Medida de temperatura

La medición de la temperatura ambiente y la constancia de la temperatura del baño criostático son sumamente importantes.

La temperatura ambiente fue controlada con un termómetro de vidrio-mercurio con rango de -5 a 60 °C, sensibilidad 0.1 °C.

La temperatura de los baños criostáticos, fue medida con un termómetro digital Altronix modelo TM10-1 con sensor de platino, 100 DIN, sensibilidad 0.1 °C, con un rango de medida entre -200 °C a 560 °C, con un error menor al 2% a 77.5 K respecto de un termómetro de presión de vapor de oxígeno construido en el laboratorio de adsorción de gases.

3.7 Baños criostáticos

Para la realización de los experimentos, se prepararon tres tipos de baño:

Baño de aire líquido: Se colocó aire líquido en un recipiente adiabático de boca angosta (termo), cuya capacidad es de 500 cm^3 , habiéndose mantenido el nivel del líquido durante la realización del experimento. La temperatura promedio del aire líquido es de 80.2 K.

Baño de tricloroetileno: El sistema se consigue enfriando el tricloroetileno con aire líquido en un recipiente adiabático (termo) de boca ancha, hasta alcanzar el equilibrio sólido-líquido que se establece a la temperatura de 189.2 K, al igual que el anterior, se mantuvo el nivel del baño en el recipiente durante la realización del experimento.

Baño de agua (sólido)-agua(líquido): Se mezclan hielo picado con agua líquida a cero grados Celsius, se establece un equilibrio sólido-líquido a una temperatura promedio de 273.2 K, al igual que los anteriores, se mantuvo el nivel del baño durante la realización del experimento.

3.8 Obtención y tratamiento de datos

3.8.1 Calibración del equipo-determinación del volumen aforado (V_{af})

Previo a utilizar el equipo para determinar una isoterma de adsorción es necesario realizar la calibración del mismo. Esta operación consiste en la determinación del volumen físico del equipo representado por la zona grisada (zona de gases) en la figura 3.1. Para el efecto, se utiliza gas helio (gas inerte) y se introduce en la zona de gases mediante la apertura de la llave que conecta al reservorio que contiene el gas, como se podrá notar, el espacio físico a calibrar está conectado con el bulbo, V_c cuyo volumen fue previamente calibrado por pesadas con agua. Se mide la presión inicial del gas P_i , luego se abre la llave de la ampolla V_c (figura 3.1), se deja expandir libremente y se anota la presión final P_f . Dado que el volumen V_c es conocido, se puede calcular el volumen de la zona de gases o volumen aforado mediante la ecuación (3-1):

$$V_{af} = \frac{P_f \cdot V_c}{P_i - P_f} \quad (3-1)$$

3.8.2 Volumen muerto o espacio muerto (V_D)

Es el espacio no ocupado por el adsorbente ó el espacio ocupado por el gas no adsorbido dentro de la ampolla que contiene la muestra, se determina realizando expansiones con gas He desde el V_{af} a la ampolla con la muestra. Se mide la presión del gas antes y después de la expansión. Su cálculo se realiza mediante la aplicación de la técnica acumulativa, ecuación deducida para calcular volúmenes adsorbidos (sección 3.8.4), considerando que el gas He no se adsorbe a la temperatura de la experiencia, $V_n = 0$, la ecuación puede describirse como:

$$V_{D_n}^{**} = \frac{\left[\sum_1^n [(P_n - P'_n)] \right] V_{af}^{**}}{P'_n} \quad [\text{cm}^3 / \text{mmHg}] \quad (3-2)$$

donde: P_n y P_n son las presiones de entrada y de equilibrio del enésimo punto, respectivamente, $V_{af}^{**} = \frac{V_{af} 273.2}{T_a 760}$ y $V_D^{**} = \frac{V_D 273.2}{T_D 760}$ son el volumen aforado y volumen muerto en condiciones normales y por unidad de presión, respectivamente, V_{af} es el volumen aforado determinado a la temperatura ambiente (T_a) y T_D es la temperatura del baño criostático.

Con los valores obtenidos para las n expansiones, se determina el promedio de volumen muerto V_D^{**} , mediante la ecuación (3-3).

$$V_D^{**} = \frac{\sum_1^n V_{D_n}^{**}}{n} \quad [\text{cm}^3/\text{mmHg}] \quad (3-3)$$

3.8.3 Determinación de la isoterma de adsorción

Para desarrollar el método de cálculo se empleará el esquema de la figura (3.1). Al iniciar el proceso de adsorción, el volumen admitido a la zona de gases es V_i (volumen inicial) y la presión correspondiente es P_i (presión inicial); luego de haberse expandido el gas hacia la ampolla que contiene la muestra y haberse establecido el equilibrio se tiene un volumen final, V_f a la presión P_i' (presión de equilibrio)

El cálculo se inicia con un balance de masa, donde el número de moles adsorbido, n_{ads} es igual a la diferencia entre los moles de gas iniciales (n_i) y los moles de gas remanentes después de la adsorción (n_f).

$$n_{ads} = n_i - n_f \quad [\text{mol}] \quad (3-4)$$

El número de moles de gas adsorbido (n_{ads}) después de alcanzar el equilibrio es:

$$n_{\text{ads}} = \frac{P_1 V_{\text{af}}}{RT_a} - \left[\frac{P_1' V_{\text{af}}}{RT_a} + \frac{P_1' V_D}{RT_D} \right] \quad [\text{mol}] \quad (3-5)$$

donde: T_a y T_D son las temperaturas del ambiente y del baño criostático, respectivamente.

Por simplicidad, la cantidad de gas adsorbido se expresará en unidades de volumen y en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT).

Por lo tanto, para el primer punto de adsorción, el volumen inicial de gas admitido es:

$$V_i = \frac{P_1 V_{\text{af}} 273.2}{T_a 760} \quad [\text{cm}^3] \quad (3-6)$$

Luego de abierta la llave y alcanzado el equilibrio, el volumen remanente en la zona de medida más el volumen de gas que permanece en el espacio muerto es:

$$V_f = P_1' \left[\frac{V_{\text{af}} 273.2}{T_a 760} + \frac{V_D 273.2}{T_D 760} \right] [\text{cm}^3] \quad (3-7)$$

sustituyendo el numero de moles adsorbido (n_{ads}) por volumen adsorbido (V_{ads}) en la ecuación (1-5), realizando algunas simplificaciones y llevando a condiciones normales, se tiene:

$$V_{\text{ads}} = \frac{P_1 V_{\text{af}} 273.2}{T_a 760} - P_1' \left[\frac{V_{\text{af}} 273.2}{T_a 760} + \frac{V_D 273.2}{T_D 760} \right] \quad (3-8)$$

para simplificar definimos:

$$V_{\text{af}}^{**} = \frac{V_{\text{af}} 273.2}{T_a 760} \quad \text{y} \quad V_D^{**} = \frac{V_D 273.2}{T_D 760} \quad (3-9)$$

El volumen de gas adsorbido para el primer punto de adsorción es:

$$V_1 = P_1 V_{af}^{**} - P_1' (V_{af}^{**} + V_D^{**}) \quad (3-10)$$

para el segundo punto de adsorción, el volumen de gas adsorbido es:

$$V_2 = [(P_1 - P_1') + (P_2 - P_2')] V_{af}^{**} - P_2' V_D^{**} \quad (3-11)$$

para el tercer punto de adsorción, se tiene:

$$V_3 = [(P_1 - P_1') + (P_2 - P_2') + (P_3 - P_3')] V_{af}^{**} - P_3' V_D^{**} \quad (3-12)$$

Como la determinación de la isoterma de adsorción se ha realizado de manera acumulativa, el volumen adsorbido hasta el enésimo punto es:

$$V_n = [(P_1 - P_1') + (P_2 - P_2') + \dots + (P_n - P_n')] V_{af}^{**} - P_n' V_D^{**} \quad (3-13)$$

El volumen de gas adsorbido, V_{ads} , hasta el enésimo punto por unidad de masa de adsorbente es:

$$V_{ads} = \frac{V_n}{m} \quad (3-14)$$

donde: P_1 , P_2 y P_n son las presiones iniciales en el primer, segundo y enésimo punto, respectivamente; P_1' , P_2' y P_n' , son las presiones de equilibrio en el primer, segundo y enésimo punto, respectivamente, y m es la masa del adsorbente expresado en gramos.

3.9 Fuentes de errores

En esta parte se consideran los diferentes errores, sistemáticos y experimentales, involucrados en la realización de las experiencias para obtención de isotermas de adsorción.

Con el objeto de evaluar la necesidad de aplicar correcciones sobre las isotermas obtenidas se analizan las siguientes correcciones: i) por no idealidad del volumen muerto y

de las presiones de equilibrio, ii) de los datos de presión en caso de que se presente el fenómeno de transpiración térmica debido a la gran diferencia de temperaturas (manómetro y de la muestra) y iii) también se debe tener en cuenta ciertos cuidados a fin de minimizar el error experimental. Todos estos aspectos señalados se detallan a continuación.

3.9.1 Desviaciones de la idealidad

Una de las fuentes de error en la determinación de volúmenes calibrados ó utilizados es haber considerado el gas como ideal, por lo tanto, el análisis de error cometido por no-idealidad se puede hacer utilizando la ecuación (3-15) la que es lineal con la presión. Esta expresión fue propuesta por Brunauer y Emmett [6] a partir de la ecuación de Van der Waals.

$$V^{corr} = V_0 \left(1 + \frac{\alpha P}{760} \right) \quad (3-15)$$

En la tabla 3.1 se indican los valores de α para algunos gases utilizados en el presente estudio.

Tabla 3.1

gas	T °C	$\alpha \cdot 10^{-5}$
N ₂	-195.8	6.58
O ₂	-183.0	4.17
CO ₂	-78.0	2.75
CH ₄	-140.0	7.79
Ar	-195.8	11.40

Como ejemplo, en la figura (3.3) se muestran los resultados obtenidos para nitrógeno, argón y dióxido de carbono. Tal como puede apreciarse, para las presiones sub-atmosféricas ($P < 760$ mmHg) utilizadas en los estudios de adsorción, la corrección por no-idealidad en el espacio muerto no es necesaria. El error experimental por no idealidad es menor del 0.01% para los gases estudiados.

de las presiones de equilibrio, ii) de los datos de presión en caso de que se presente el fenómeno de transpiración térmica debido a la gran diferencia de temperaturas (manómetro y de la muestra) y iii) también se debe tener en cuenta ciertos cuidados a fin de minimizar el error experimental. Todos estos aspectos señalados se detallan a continuación.

3.9.1 Desviaciones de la idealidad

Una de las fuentes de error en la determinación de volúmenes calibrados ó utilizados es haber considerado el gas como ideal, por lo tanto, el análisis de error cometido por no-idealidad se puede hacer utilizando la ecuación (3-15) la que es lineal con la presión. Esta expresión fue propuesta por Brunauer y Emmett [6] a partir de la ecuación de Van der Waals.

$$V^{corr} = V_0 \left(1 + \frac{\alpha P}{760} \right) \quad (3-15)$$

En la tabla 3.1 se indican los valores de α para algunos gases utilizados en el presente estudio.

Tabla 3.1

gas	T °C	$\alpha \cdot 10^{-5}$
N ₂	-195.8	6.58
O ₂	-183.0	4.17
CO ₂	-78.0	2.75
CH ₄	-140.0	7.79
Ar	-195.8	11.40

Como ejemplo, en la figura (3.3) se muestran los resultados obtenidos para nitrógeno, argón y dióxido de carbono. Tal como puede apreciarse, para las presiones sub-atmosféricas ($P < 760$ mmHg) utilizadas en los estudios de adsorción, la corrección por no-idealidad en el espacio muerto no es necesaria. El error experimental por no idealidad es menor del 0.01% para los gases estudiados.

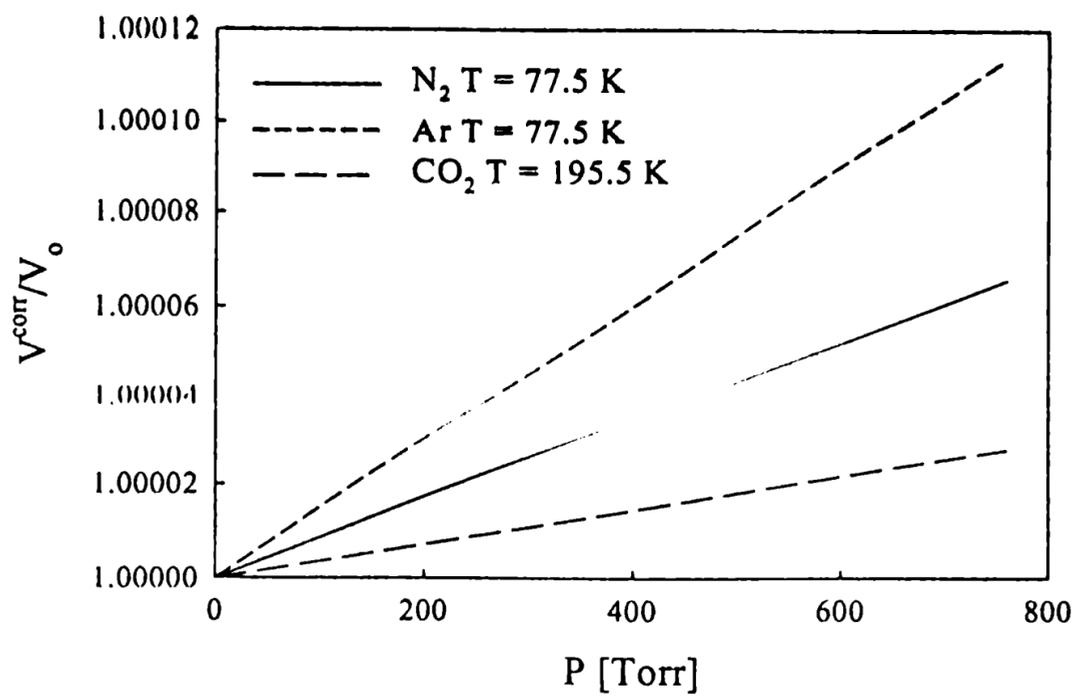


Figura 3.3 Representación de las desviaciones por no-idealidad para tres gases.

Otra fuente de error a analizar es la desviación por no idealidad de las presiones medidas para la obtención de las isothermas de adsorción de los gases. Este cálculo se puede realizar empleando la ecuación de estado del virial [7]:

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (3-16)$$

$$B'(T) = \frac{B(T)}{RT} \quad ; \quad C'(T) = \frac{C(T)}{RT} \quad (3-17)$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (3-18)$$

donde: B(T), C(T) son el segundo y tercer coeficientes del virial respectivamente.

En las condiciones de trabajo llevados a cabo en el laboratorio a temperatura ambiente, y a presiones sub-atmosféricas, se evidencia que la desviación de la idealidad es del orden del 0.05% [3] llegando a ser muy inferior al error experimental.

3.9.2 Celda de muestra

Las celdas se construyen con el menor espacio muerto posible. Algunas muestras de muy baja superficie pueden adsorber un volumen menor que el del espacio muerto (no en el presente caso), esto provoca grandes errores aún cuando el volumen muerto esté muy bien determinado. El diseño de la ampolla se hace, de modo que la muestra no se disperse en el equipo ante un eventual cambio abrupto de la presión.

3.9.3 Control de temperatura

Para un máximo de exactitud, los volúmenes calibrados deben mantenerse a temperatura constante. El nivel de N₂ líquido u otro refrigerante debe mantenerse constante para evitar variaciones en el espacio muerto. En efecto, si el volumen de la ampolla portamuestra sumergido en el líquido refrigerante no se mantiene constante durante la experiencia, al convertir este volumen en cantidad de gas se comete un error que, en muchos casos, es de magnitud considerable. Para evitar este error, se hizo una marca de nivel en la ampolla portamuestra.

3.9.4 Posibles fuentes de error – Isotermas

Existen muestras que son muy lentas para alcanzar el equilibrio, esto hace que sea muy difícil determinar cuándo se ha alcanzado la condición de equilibrio ($dP / dt = 0$). En la práctica es casi imposible evitar un error de este tipo, porque escapa a nuestro control. En la figura 1.4 se ve como varía la presión en función del tiempo dentro de la ampolla que contiene la muestra:

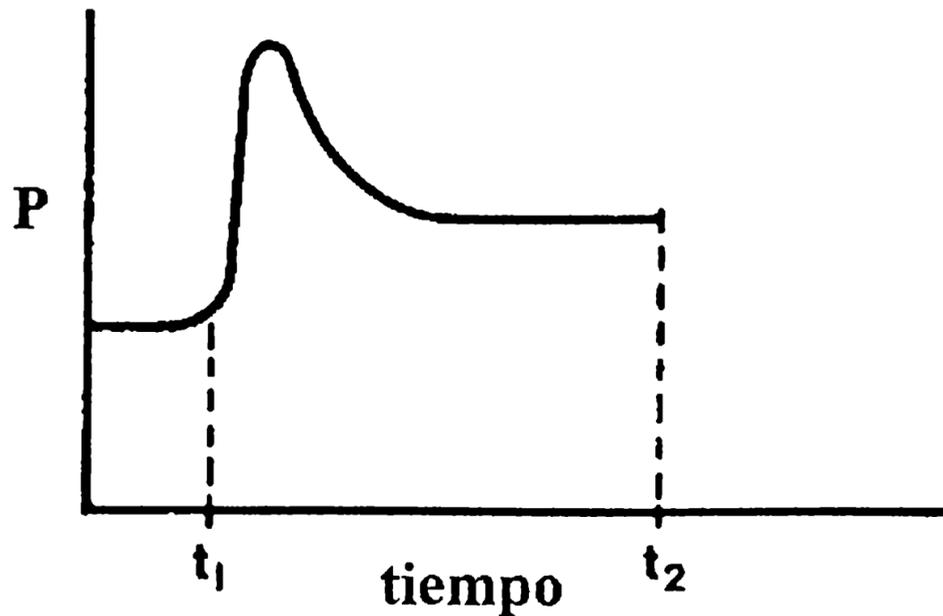


Figura 3.4 Presión del adsorbato antes y después del dosaje.

Cuando se admite el gas en la ampolla, la presión pasa rápidamente del valor anterior a otro mayor, para luego disminuir a su nuevo valor de equilibrio. Si esta caída de la presión es lenta, es posible que las regiones abiertas o más accesibles de la superficie, tales como el interior de los poros grandes, contengan mayor cantidad del adsorbato que las regiones menos accesibles de la superficie, antes de llegar al equilibrio. Las regiones menos accesibles de la superficie, como el interior de los poros estrechos, tenderán a equilibrar la presión más lentamente, es decir, adsorberán más lentamente y a medida que la presión disminuye por la adsorción en estos poros, la desorción tiene lugar en las regiones más accesibles de la superficie, las cuales tienden a equilibrarse más rápidamente.

Este efecto se observa también en muestras que tienen poros anchos pero con un estrangulamiento (figura 3.5).



Figura 3.5 Representación de poros con estrangulamiento.

Las moléculas del adsorbato deben superar una barrera de potencial para pasar el estrangulamiento, debido a las fuertes interacciones con las paredes del poro en el estrangulamiento. Asumiendo que la velocidad con que las moléculas del adsorbato pueden penetrar por el estrangulamiento esté dada por:

$$v = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3-19)$$

Donde E es el potencial de adsorción en el estrangulamiento. Si el potencial en un poro, es E = 2 kcal/mol mayor que en otro; la relación de las velocidades de penetración es:

$$v_1 = A e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{y} \quad v_2 = A e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (3-20)$$

combinando ambas ecuaciones resulta:

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{\frac{(E_2 - E_1)}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (3-21)$$

Tomando $\Delta E = 2 \text{ kcal/mol}$ y $T = 80 \text{ K}$ resulta:

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{\frac{2000}{1.98 \times 80}} = 3.0 \times 10^5 \quad (3.22)$$

Por lo tanto se necesitarán semanas y hasta meses para lograr el equilibrio. Se ven como ejemplo los valores que figuran en la tabla 3-2.

Tabla 3.2

Velocidades calculadas para llegar al equilibrio en poros con estrangulamientos.

V_2	v_1
1 seg^{-1}	3.5 días^{-1}
10 seg^{-1}	35 días^{-1}
60 seg^{-1}	$208 \text{ días}^{-1} \approx 7 \text{ meses}^{-1}$

A este fenómeno se lo llamaba y, aún hoy se lo confunde con el de "*adsorción activada*", en el presente trabajo no se notó este fenómeno; pues las muestras utilizadas alcanzaron el equilibrio según el tipo de gas adsorbido hasta un máximo de 4 horas por punto, en algunos casos.

Cuando una muestra porosa se somete a un proceso de adsorción, seguido de uno de desorción, se produce una curva denominada, "hysteresis" (figura 3.6).

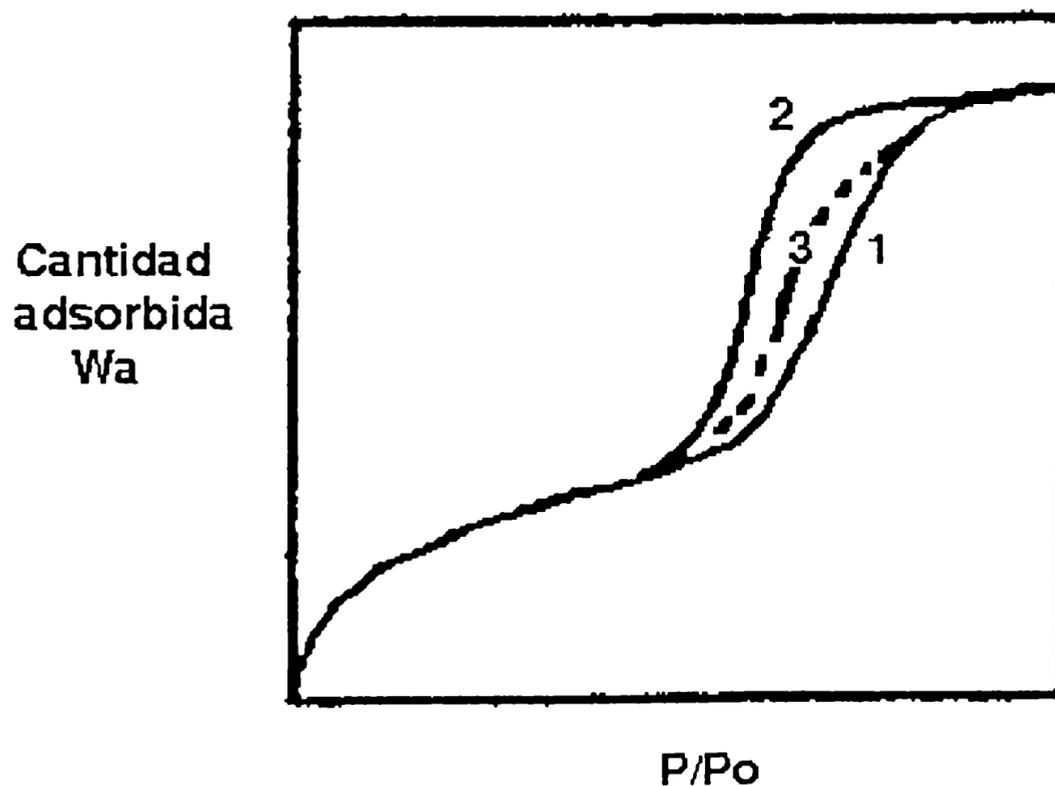


Figura 3.6 Isotermas de adsorción y desorción mostrando hysteresis.

En el proceso de adsorción, inicialmente, el gas se adsorbe sobre la superficie de las paredes de los poros formando una película. A medida que se incrementa la presión, las moléculas de gas se llenan en los poros e inician la condensación capilar, primero en los

poros más pequeños y luego en los grandes, de modo que a presiones más altas cercanas a la unidad de presiones relativas, prácticamente, toda la superficie del sólido se encuentra cubierta de adsorbato condensado (curva 1). Si inmediatamente después se realiza el proceso de desorción, la curva se desplaza por encima de la de adsorción (curva 2), debido a que el proceso de desorción ocurre en este caso desde el menisco del líquido condensado dentro de los poros y por lo tanto por un mecanismo diferente al que tuvo lugar durante el proceso de adsorción. Si al construir la curva de histéresis, la desorción parte de una presión inferior a la que corresponde al cierre superior del ciclo de histéresis (en unos casos) ó la presión de saturación (en otros) (figura 3.6), da una isoterma de desorción intermedia (curva 3) entre la de adsorción y la de desorción esperada, introduciendo *otra posible fuente de error*, especialmente cuando se realizan determinaciones de superficies o volúmenes de poros.

3.9.5 Corrección debido al fenómeno de transpiración térmica

Las medidas de presión que se obtienen en estas experiencias, especialmente a bajas presiones, podrían estar afectadas por el fenómeno de transpiración térmica o flujo termomolecular, efecto que ocurre cuando dos partes del equipo contienen el mismo gas a la misma presión pero a dos temperaturas diferentes, debido a que las moléculas del gas tienden a difundir desde la zona más fría (ampolla con la muestra) hacia la zona más caliente (volumen aforado) que es la zona donde está ubicado el manómetro, este proceso se detiene cuando entre la zona de la muestra y la del manómetro se establece una cierta diferencia de presión, resultando mayor la presión leída que la verdadera. El efecto puede explicarse si se considera el número n de choques por cm^2 por segundo de las moléculas del gas contra las paredes del recipiente que los contiene.

$$n = \frac{NP}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3-23)$$

donde: N es el número de Avogadro, P es la presión, M la masa molecular, R constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Un tubo que conecta las dos partes del equipo admitirá más moléculas en la zona fría que en la caliente. Consecuentemente, algo del gas fluirá de la parte fría a la caliente hasta que la presión en la parte caliente aumente lo suficiente para permitir que:

$$n_{fría} = n_{cal} \quad (3-24)$$

por lo tanto

$$\frac{P_{verdadera}}{P_{leida}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-25)$$

donde: T_1 es la temperatura a la que se encuentra la muestra y T_2 es la temperatura del manómetro.

Para que este fenómeno se aprecie, el camino libre medio de las moléculas debe ser mayor que el diámetro del tubo que une ambas zonas, en una relación mayor a 20 [2,3].

Cuando el diámetro es igual al camino libre medio, la expresión anterior no es válida y se debe emplear una expresión empírica, por ejemplo la de Rosenberg [8].

$$P_{verdadera} = P_{leida} \left[1 - \left\{ \frac{0.49}{37(P_{leida} d)^2} + 14.45.d.P_{leida} + 1 \right\} \right] \quad (3-26)$$

Donde $[P] = \text{mmHg}$; $T_{fría} = 77 \text{ K}$; $T_{cal} = T_{amb}$; y $d = \text{diámetro del tubo en mm}$.

Cuando el camino libre medio es mucho menor que el diámetro del tubo se puede emplear la siguiente ecuación formulada por Maxwell.

$$P_1^2 - P_v^2 = \left(\frac{C}{d^2} \right) (T_2^2 - T_1^2) \quad (3-27)$$

donde: C es la constante característica para cada gas y d es el diámetro del tubo.

Cuando el camino libre medio (λ) es comparable al diámetro del tubo (zona intermedia) se debe recurrir a ecuaciones empíricas como la de Weber o una solución aproximada de Miller [9].

$$1 - \frac{P_{\text{verdadera}}}{P_{\text{leída}}} = \frac{1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\alpha y^2 + \beta y + \mu} \quad (3-28)$$

$$\text{donde: } \alpha = \frac{\pi}{128}; \quad \beta = \frac{\pi}{12}; \quad \mu = (1 + 2.5y)(1 - 2.0y); \quad y = \frac{d}{\lambda}$$

λ puede ser calculado a partir de la teoría cinética de los gases en función de la presión y la temperatura cuando el diámetro molecular (ϕ) es conocido.

$$\lambda = \frac{P_{\text{leída}} \phi^2 10^3}{2.33T} \quad (3-29)$$

donde: $P_{\text{leída}}$ está en torr, ϕ en Å y $T = (T_1 + T_2)/2$

Habiéndose evaluado el recorrido libre medio de los distintos gases se ha evidenciado que en las condiciones de trabajo del laboratorio, presiones subatmosféricas, temperaturas de aire líquido para la muestra y ambiente para el manómetro, el diámetro de los tubos empleados en el diseño de las ampollas de muestras, nos indica que nos encontramos en la zona intermedia [3]. El error cometido en la medición de las presiones en general alcanza hasta un 0.5% en los casos más extremos, por lo que el efecto de transpiración térmica es prácticamente despreciable en las condiciones de trabajo realizadas.

3.9.6 Error sistemático en las determinaciones experimentales

El volumen adsorbido acumula varios errores sistemáticos durante la realización del experimento, desde la determinación del volumen aforado hasta la medición de la presión de equilibrio.

$$V_{\text{ads}} = f(V_{\text{af}}, V_D, T_a, T_D, P_1, P_{\text{eq}}) \quad (3-30)$$

El error en la determinación del volumen aforado es:

$$\epsilon_{v_{af}} = V_0 \left(\frac{P_2 - P_1}{P_2^2} \right) \Delta P \quad (3-31)$$

El error en la determinación del volumen muerto es:

$$\epsilon_{v_D} = \left\{ \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) \left(\Delta V_{af} - \frac{V_{af}}{T} \Delta T \right) + \left(\frac{P_2 - P_1}{P_2^2} \right) \Delta P \right\} \frac{273.2}{760T} \quad (3-32)$$

y el error en la determinación del volumen adsorbido es:

$$\epsilon_{v_{ads}} = -V_D \Delta P - (P_1 - P_2) \frac{273.2}{760} \frac{V_{af}}{T^2} \Delta T - 3 \epsilon_{v_D} P_2 + (P_1 - P_2) \frac{273.2}{760T} \Delta V_{af} \quad (3-33)$$

Donde: las variables utilizadas son las mismas que fueron señaladas en secciones anteriores y Δ es la precisión en la determinación de la variable indicada [2,3]. Utilizando los datos necesarios y tomando en cuenta la sensibilidad de los instrumentos de medida, se evidencia que el error relativo porcentual en el volumen adsorbido menor al 5% en el caso más extremo. Como se ha mostrado en anteriores secciones, los errores por corrección de idealidad y algunos otros aleatorios son del orden del 0.05%, que pueden ser despreciados, de modo que el volumen adsorbido tiene una precisión del 5%.

3.9.7 Otros factores

Otros factores a tenerse en cuenta cuando se comparan medidas son:

- La pureza de los gases empleados.
- La temperatura a la cual fueron obtenidos los datos.

En algunos casos, pequeñas cantidades de impurezas son adsorbidas preferentemente sobre la superficie. En el caso de superficies no porosas esto no afectará grandemente los resultados [2]; pero en el caso de sólidos porosos los resultados se verán severamente afectados, ya que las impurezas pueden condensar en los poros e inclusive obstruir el acceso a los mismos. Para evitar esta contaminación, los gases a ser adsorbidos fueron transferidos del tanque presurizado a los reservorios del equipo de adsorción, por medio de

un conducto de plástico, habiéndose evacuado el aire que contenía dicho conducto y el gas del reservorio a través de la aplicación de vacío de 10^{-5} mmHg.

La temperatura del adsorbente y del vapor con el cual se halla en equilibrio debe permanecer constante durante toda la experiencia. En este trabajo se han empleado baños criostáticos basados en sistemas sólido – líquido, o líquido – vapor, en equilibrio contenidos en recipientes abiertos a la atmósfera. Los cambios ocurridos en la presión atmosférica durante el desarrollo de las experiencias no produjeron variaciones significativas en la temperatura del sistema.

Para justificar lo anteriormente mencionado, se presenta como ejemplo, un sistema donde el adsorbato es el gas nitrógeno (N_2), el baño termostático es nitrógeno líquido colocado en un recipiente abierto a la atmósfera. Se emplea la ecuación de Clausius–Clapeyron para calcular la variación de la temperatura de ebullición del N_2 líquido con la presión atmosférica.

$$\ln P_0 = 15.3182 - \frac{671.867}{T} \quad (3-34)$$

Para el nitrógeno líquido: $T = 77.36$ K y $\Delta H_v = 1335$ cal/mol. Por lo tanto, un cambio en la presión externa de $\Delta P = 0.76$ mmHg, produce un cambio en la temperatura del baño en $\Delta T_e = 0.01$ K.

Referencias bibliográficas

1. Lowell S. "Introduction to Powder Surface Area", Ed. John Wiley & Sons, New York, (1979)
2. Bottani J.E., Tesis Doctoral, UNLP-Argentina, (1982)
3. Llanos J.L., Tesis Doctoral, UNLP-Argentina, (1997)
4. Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K., Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, London USA, Cap 3. 52 (1999)
5. Nelson F.M. y Eggertsen F. T., Anal. Chem., 30(1958) 1387
6. Emmett P.H. y Brunauer S., J. Am. Chem. Soc., 59(1937) 1553
7. Mayer M.G., Molecular Theory of Gases and Liquids, Cap 3. 131, 1963.
8. Rosenberg A.J., J. Amer. Chem. Soc., 78(1956)2929.
9. Miller G.A., J. Phys. Chem, 67(1963) 1359.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Introducción

En esta sección se presenta la descripción de las isotermas obtenidas experimentalmente, representadas en gráficos que corresponden a presiones de equilibrio sub-atmosféricas ($P_{eq} < 760$ mmHg) y bajas presiones ($P_{eq} < 10$ mmHg) de gases adsorbidos sobre cinco distintas muestras de carbón activado, también se muestran las superficies específicas calculadas mediante la aplicación del modelo de BET y una muy breve discusión de estos resultados.

4.2 Isotermas

Las isotermas de adsorción obtenidas sobre las cinco muestras estudiadas, utilizando como adsorbatos, N_2 , O_2 , Ar y CH_4 a 80.2 K; CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 a 189.2 K y CO_2 a 273.2 K, se muestran en las figuras (4.5-4.12). Asimismo, las isotermas a bajas presiones de equilibrio (0-12 mmHg) que corresponden a los adsorbatos ya mencionados se muestran en las figuras (4.13-4.20). En todos los casos se presenta el volumen adsorbido en cm^3/g (CNPT), como función de la presión relativa P/P_0 .

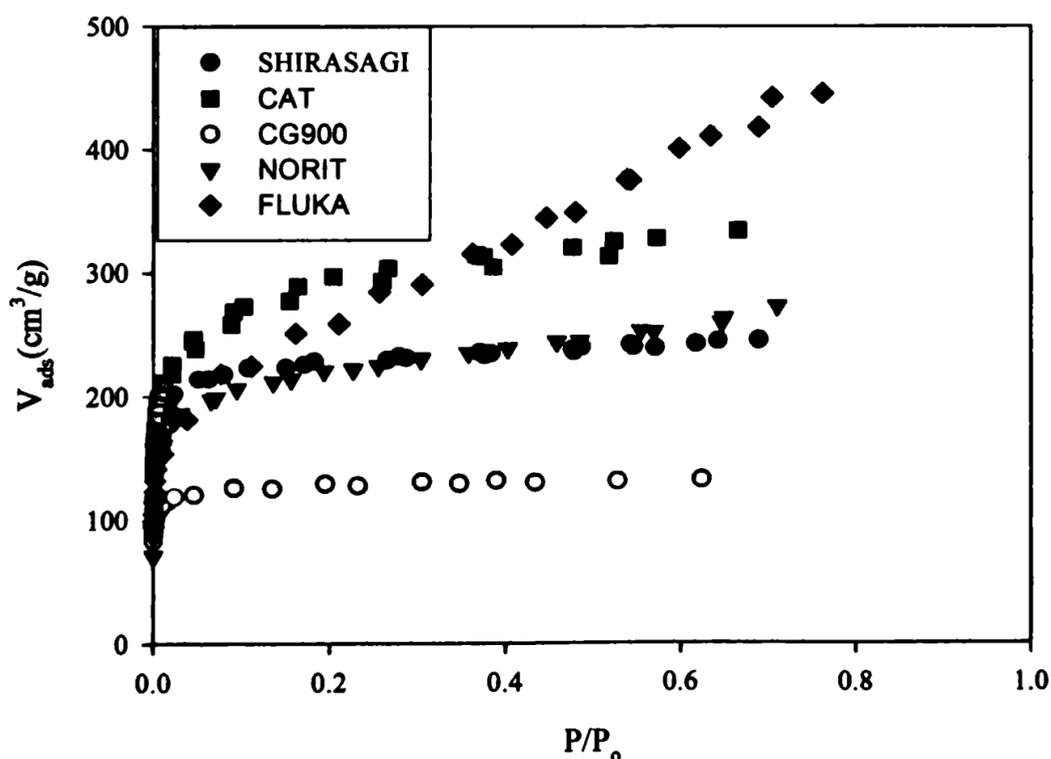


Figura 4.5 Isotermas de adsorción de N_2 a 80.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

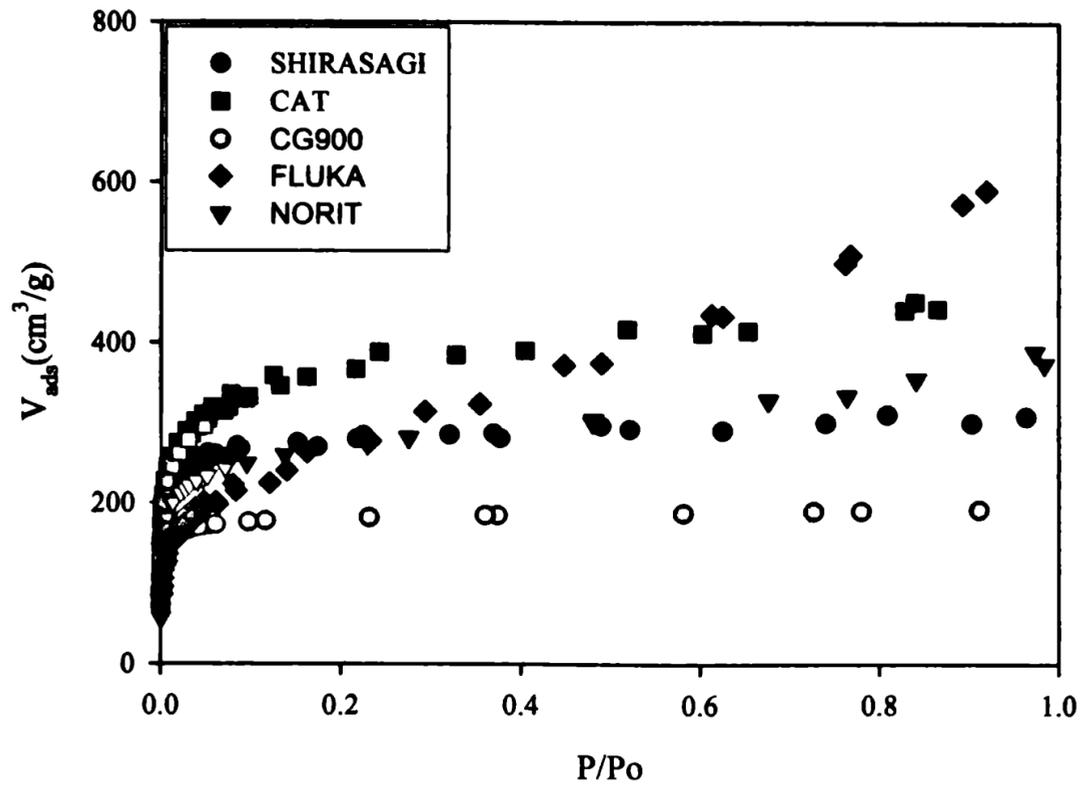


Figura 4.6 Isothermas de adsorción de O_2 a 80.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

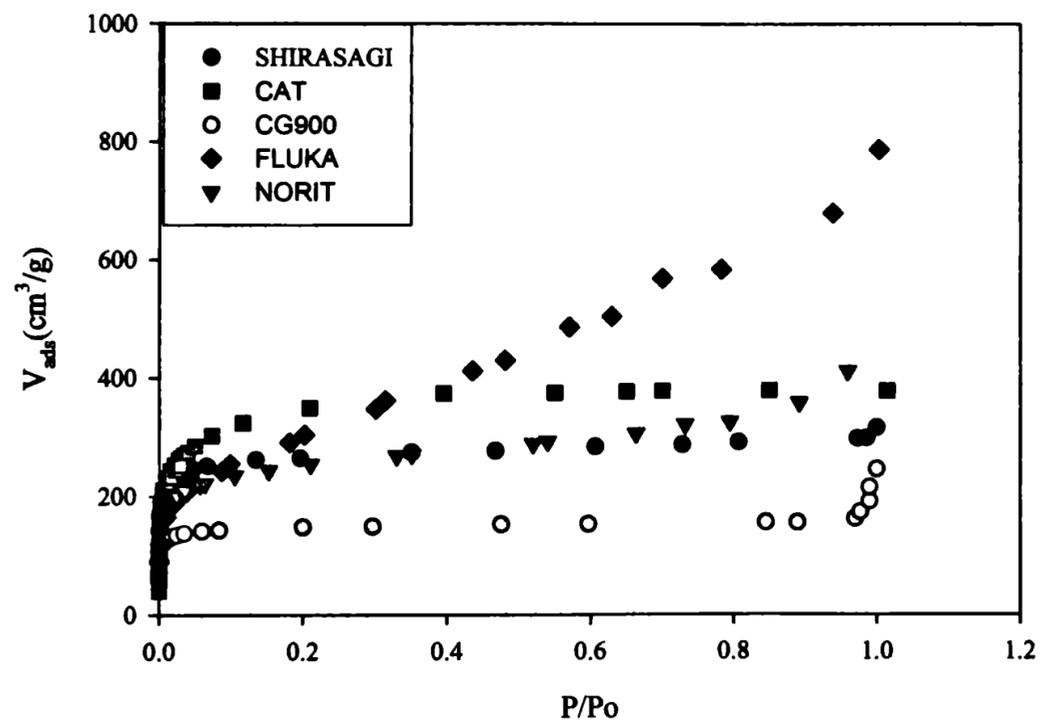


Figura 4.7 Isothermas de adsorción de Ar a 80.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

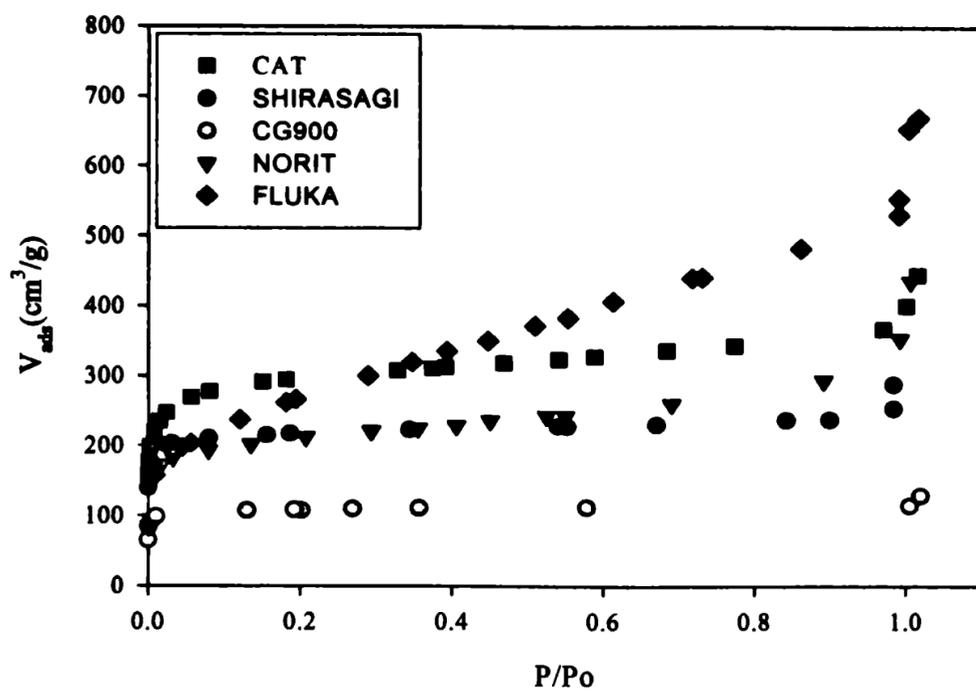


Figura 4.8 Isothermas de adsorción de CH_4 a 80.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

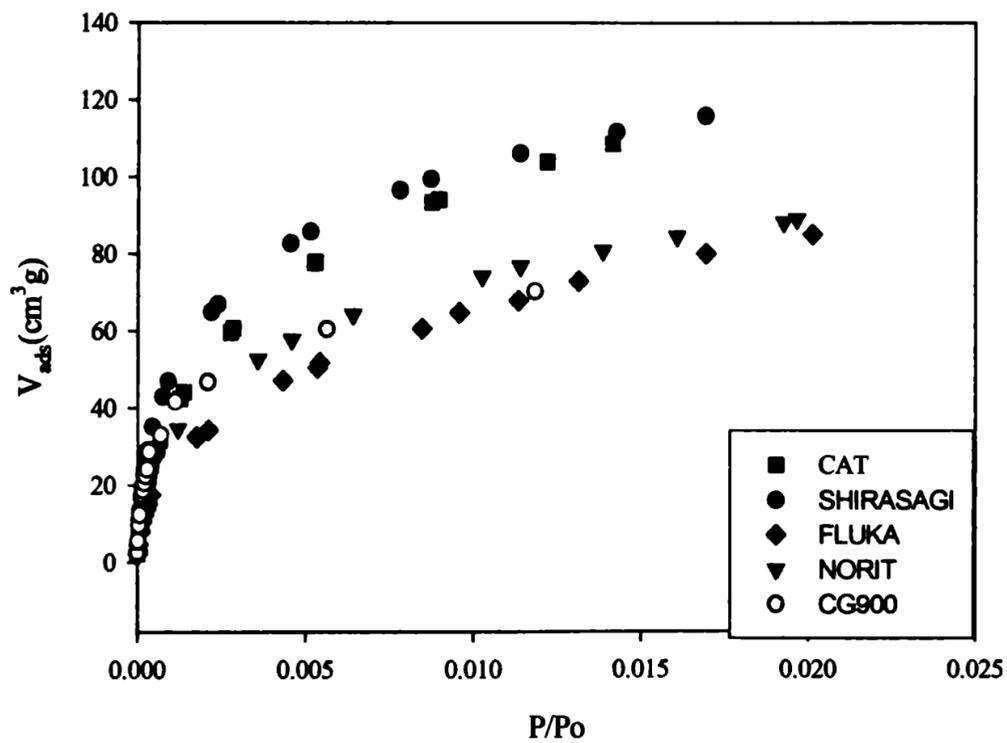


Figura 4.9 Isothermas de adsorción de CH_4 a 189.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

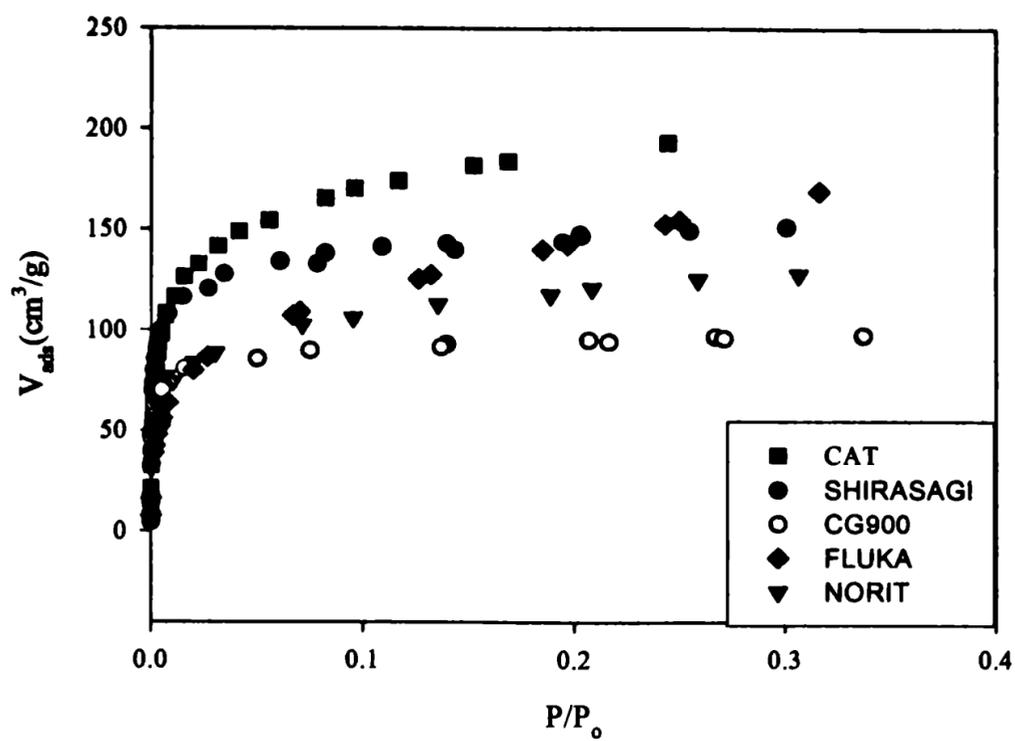


Figura 4.10 *Isotermas de adsorción de C_2H_4 a 189.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.*

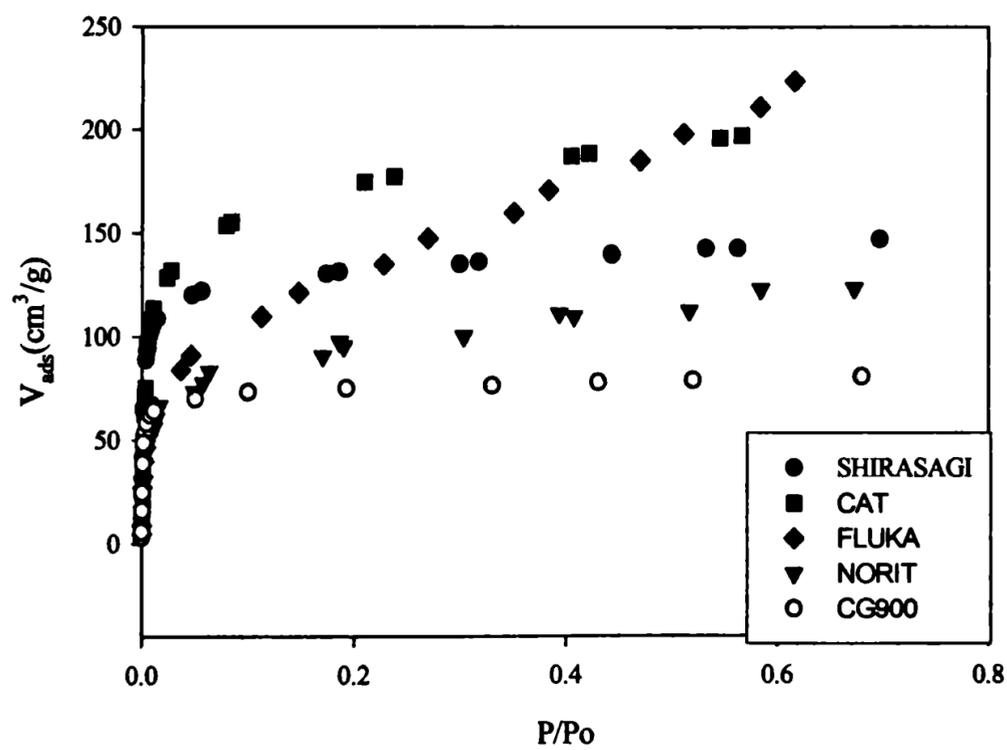


Figura 4.11 *Isotermas de adsorción de C_2H_6 a 189.2 K sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.*

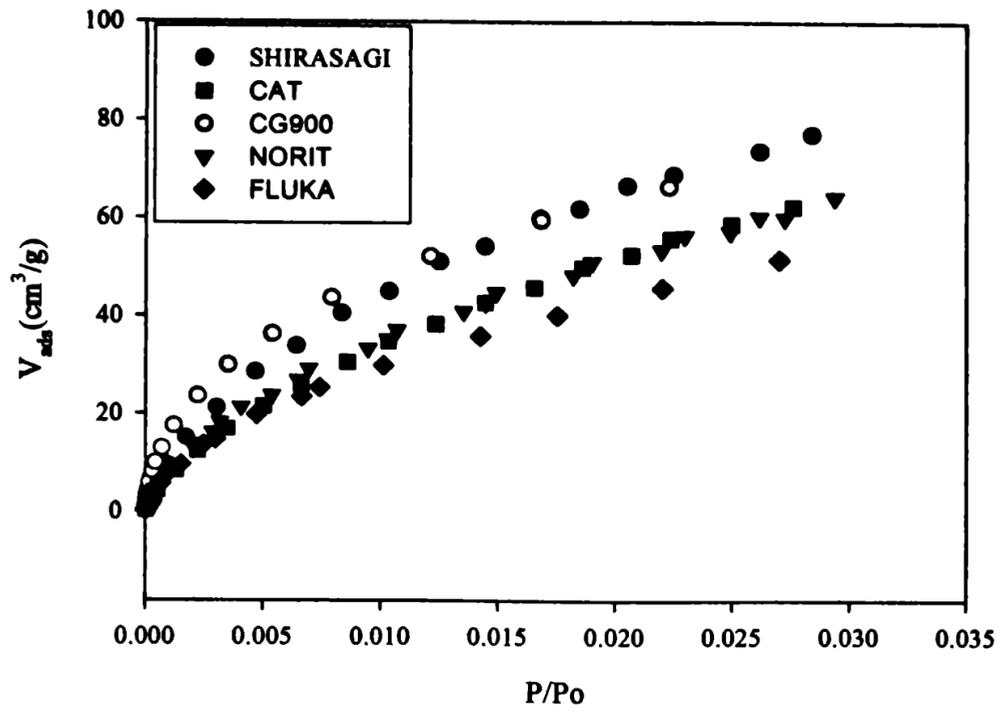


Figura 4.12 Isothermas de adsorción de CO_2 a 273.2 K sobre distintos materiales

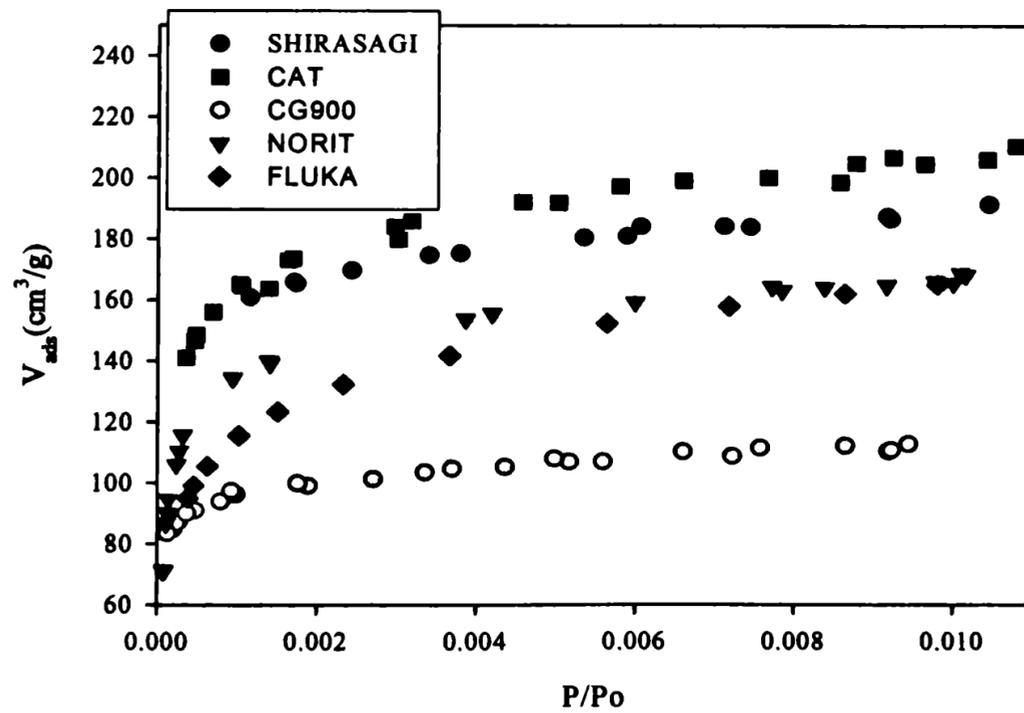


Figura 4.13 Isothermas de adsorción de N_2 a 80.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

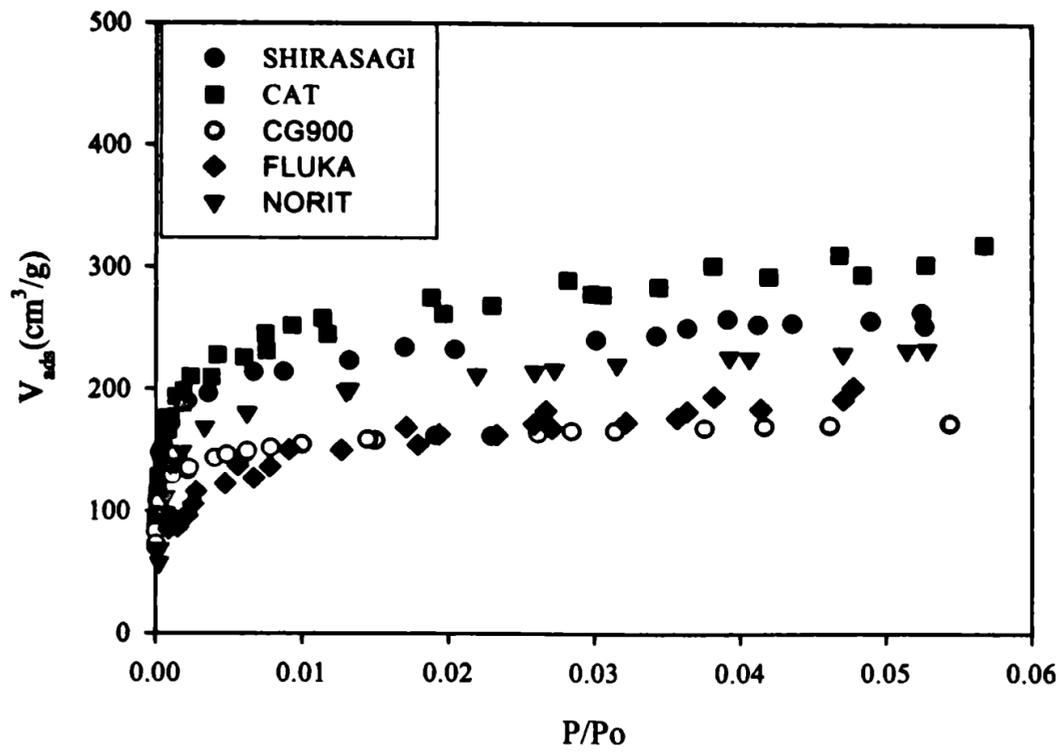


Figura 4.14 Isothermas de adsorción de O_2 a 80.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

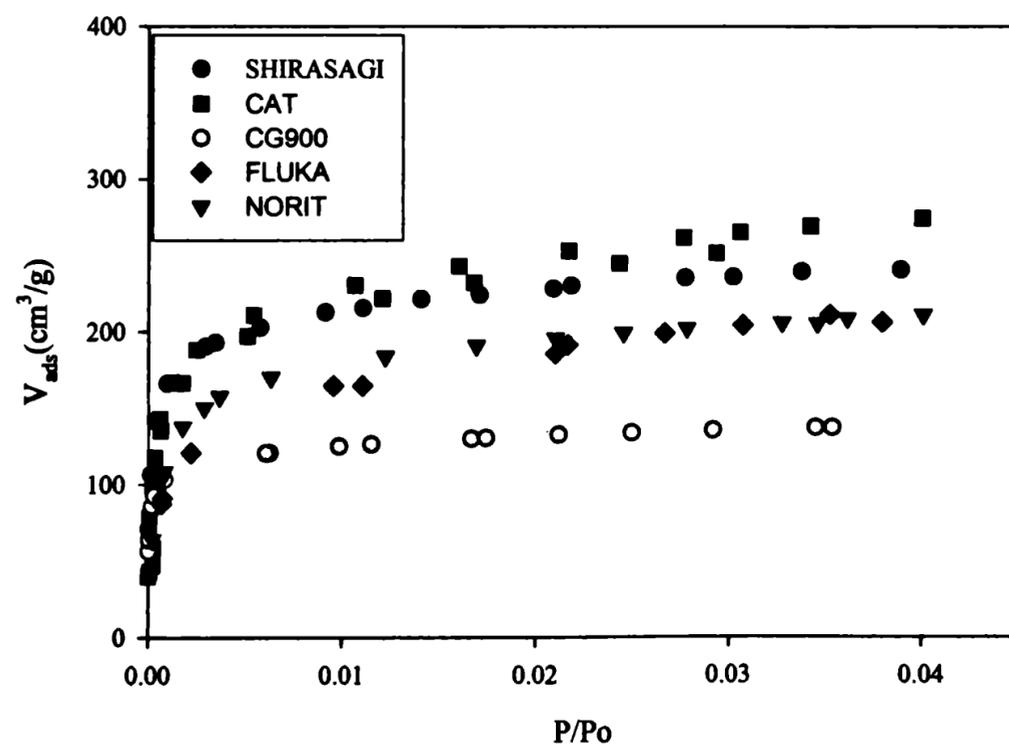


Figura 4.15 Isothermas de adsorción de Ar a 80.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

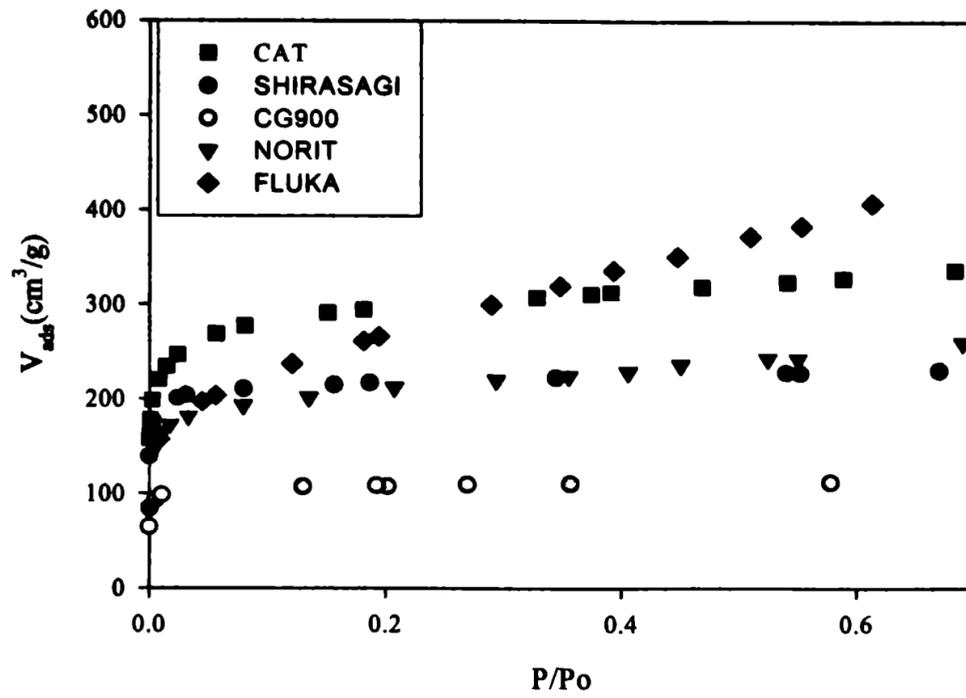


Figura 4.16 isothermas de adsorción de CH₄ a 80.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

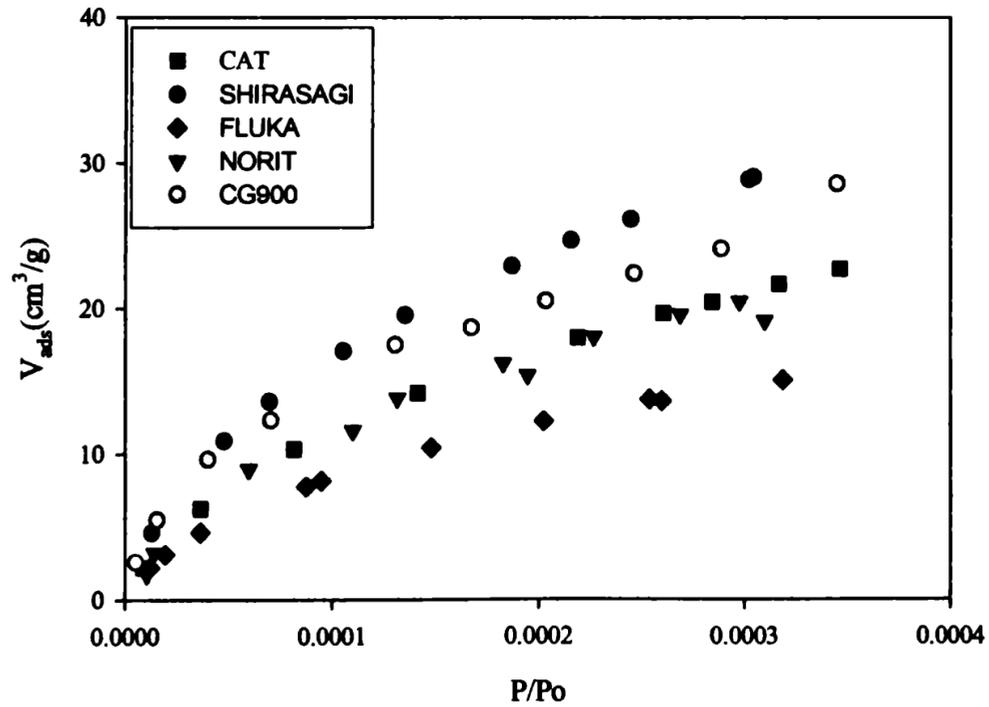


Figura 4.17 isothermas de adsorción de CH₄ a 189.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

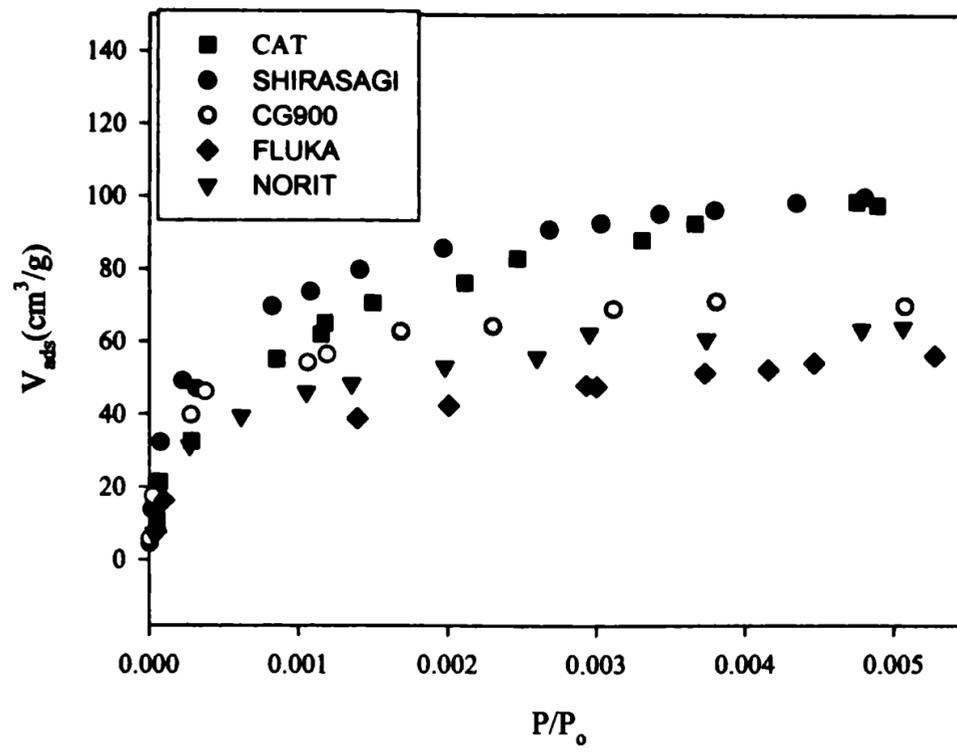


Figura 4.18 isothermas de adsorción de C_2H_4 a 189.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

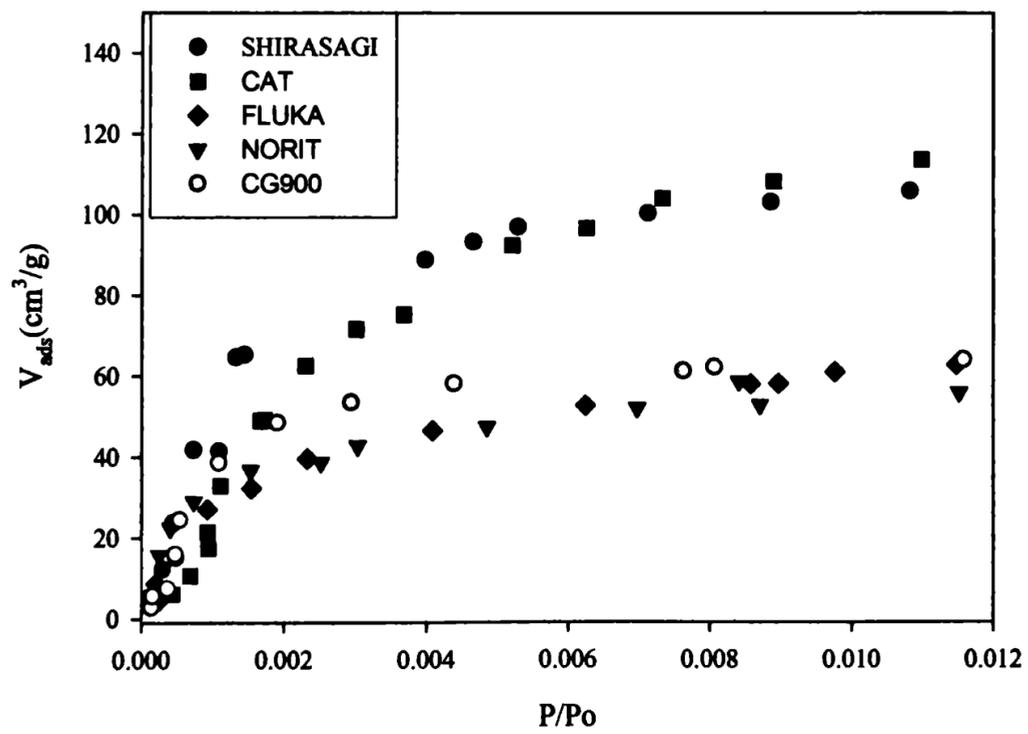


Figura 4.19 Isothermas de adsorción de C_2H_6 a 189.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas.

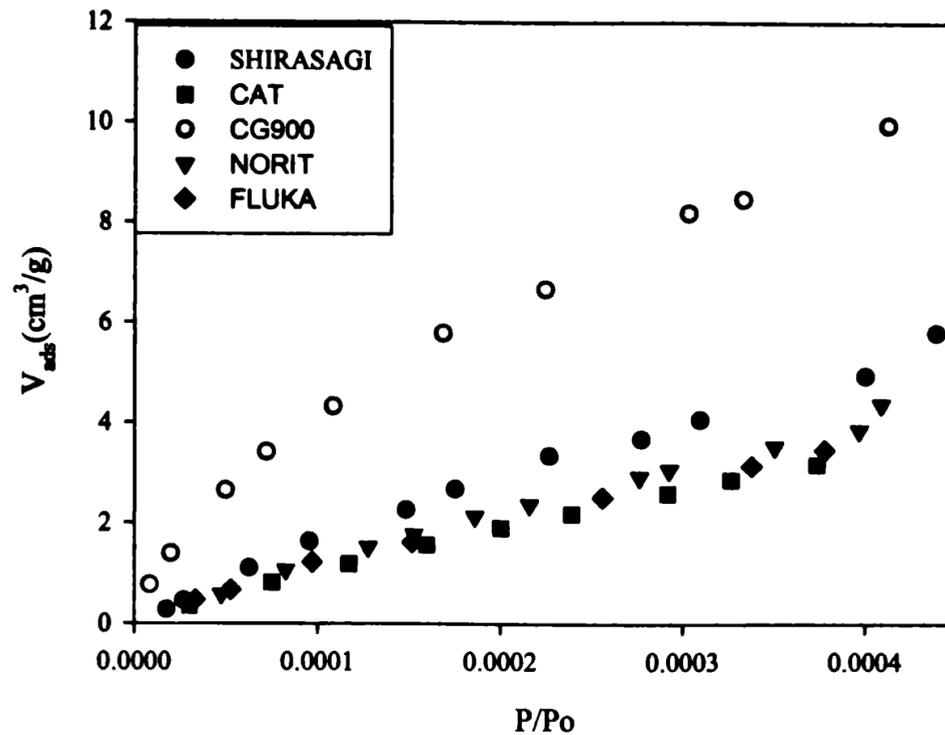


Figura 4.20 isothermas de adsorción de CO₂ a 273.2 K y bajas presiones sobre distintos materiales de carbón activado en función de presiones relativas

Las isothermas de adsorción de N₂ sobre las muestras SHIRASAGI, CAT, CG900 (figura 4.5) concuerdan con las isothermas del tipo I, según la clasificación de IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada) [1,2,3]. Por tratarse de un gas no polar, se asume que se ha producido adsorción física, y la forma de las isothermas permite inferir que se trata de materiales microporosos.

La isoterma de N₂ para la muestra FLUKA (figura 4.5) presenta una pendiente mucho más elevada que las otras, mostrando una apariencia del tipo II [2,4], por lo que se infiere, la presencia de mesoporos en dicha muestra. Una situación intermedia es que la isoterma de N₂ correspondiente a la muestra NORIT (figura 4.5) que tiene una pendiente menos pronunciada que la de FLUKA, se confunde con los materiales principalmente microporosos.

Las isothermas que corresponden a los adsorbatos O₂, Ar y CH₄ (figuras 4.6-4.8) tienen un comportamiento similar al del nitrógeno a 80.2 K, confirmando lo dicho anteriormente.

Las isothermas de adsorción de CH₄ obtenidas a 189.2 K (figura 4.9) muestran una ligera alteración en el orden de capacidad de adsorción, por ejemplo, la muestra SHIRASAGI adsorbe más metano que la muestra CAT, contrariamente a lo que ocurre a 80.2 K, dando una indicación de que las muestras tienen características fractales distintas. Las isothermas de las figuras (4.10 y 4.11) obtenidas a 189.2 K y que corresponden a la adsorción de etileno y etano se muestran claramente separadas y sus capacidades de adsorción, son distintas.

Las isothermas de adsorción de CO₂ a 273.2 K (figura 4.12), tienen una forma algo distinta respecto a las obtenidas a 80.2 K y 189.2 K, observándose, una mayor adsorción de este gas en las muestras CG900 y SHIRASAGI, posiblemente, debido a la presencia de microporos más pequeños con potenciales de adsorción altos [5,6], especialmente, en el carbón activado CG900.

A bajas presiones, el carbón activado Fluka (figuras 4.13- 4.16) en general, muestra una capacidad de adsorción menor que las otras, exceptuando la muestra CG900. En las figuras (4.17) al (4-19) se observan capacidades de adsorción mayores de las muestras Shirasagi y CG900 con respecto a las otras, sustentando, la hipótesis de que estas muestras presentan microporos más pequeños, así como se observa en los gráficos correspondientes a las isothermas de adsorción de CO₂ mostradas en todo el rango de presiones (figura 4.12) y en el rango de bajas presiones (4.20).

Si se observa el gráfico que corresponde a las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas a 80.2 K (figura 4.5) en el rango lineal aproximado de presiones relativas correspondiente al modelo de BET entre 0.05 y 0.30, se nota que la muestra CAT tiene una mayor capacidad adsorptiva que las otras, y por otro lado la muestra CG900 tiene la menor capacidad. Este hecho nos da una idea de que la superficie específica de la muestra CAT será mayor que las otras muestras.

En los siguientes gráficos se muestran las isothermas de adsorción, en función de la presión relativa, de siete gases adsorbidos sobre cada material carbonoso en todo el rango

de presiones de equilibrio (figuras 4.21-4.25) y en el rango de bajas presiones (figuras 4.26-4.30).

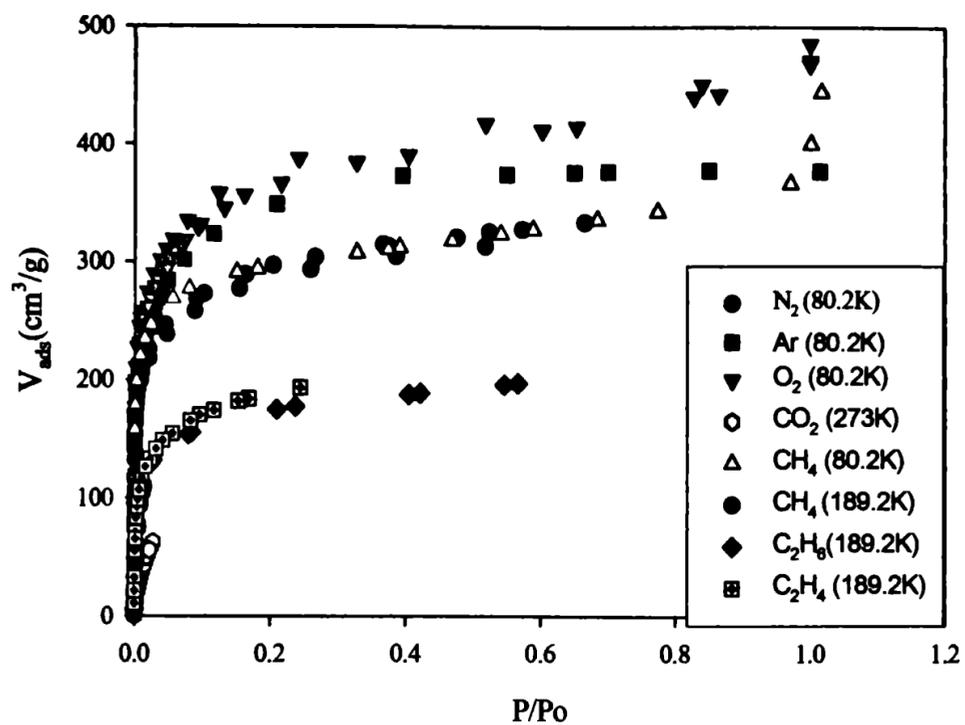


Figura 4.21 Isotermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado CAT, en función de presiones relativas.

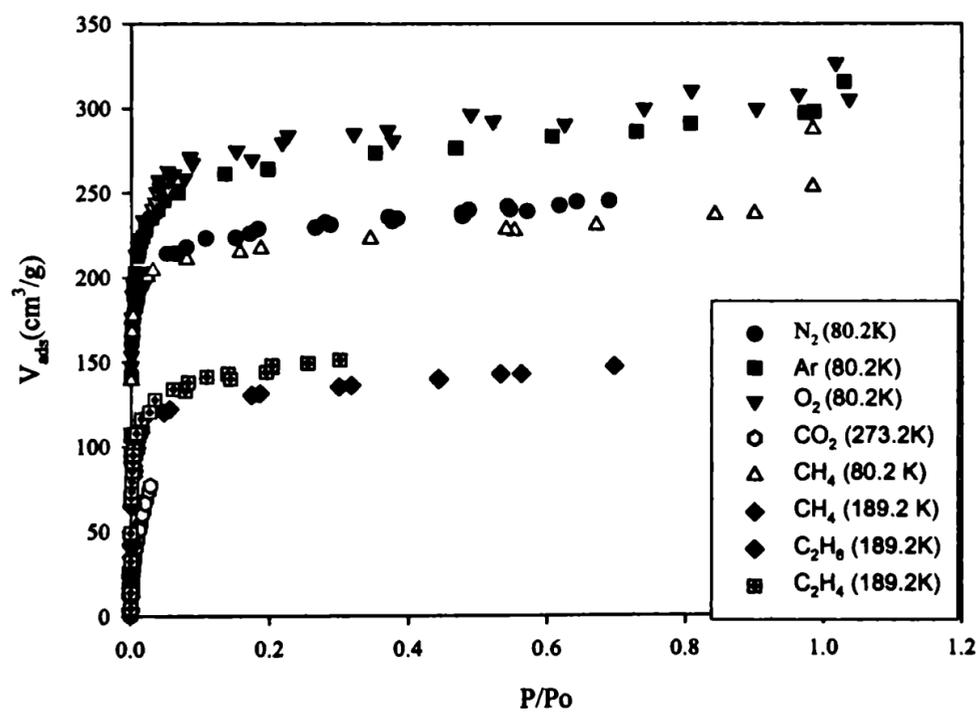


Figura 4.22 Isotermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado SHIRASAGI, en función de presiones relativas.

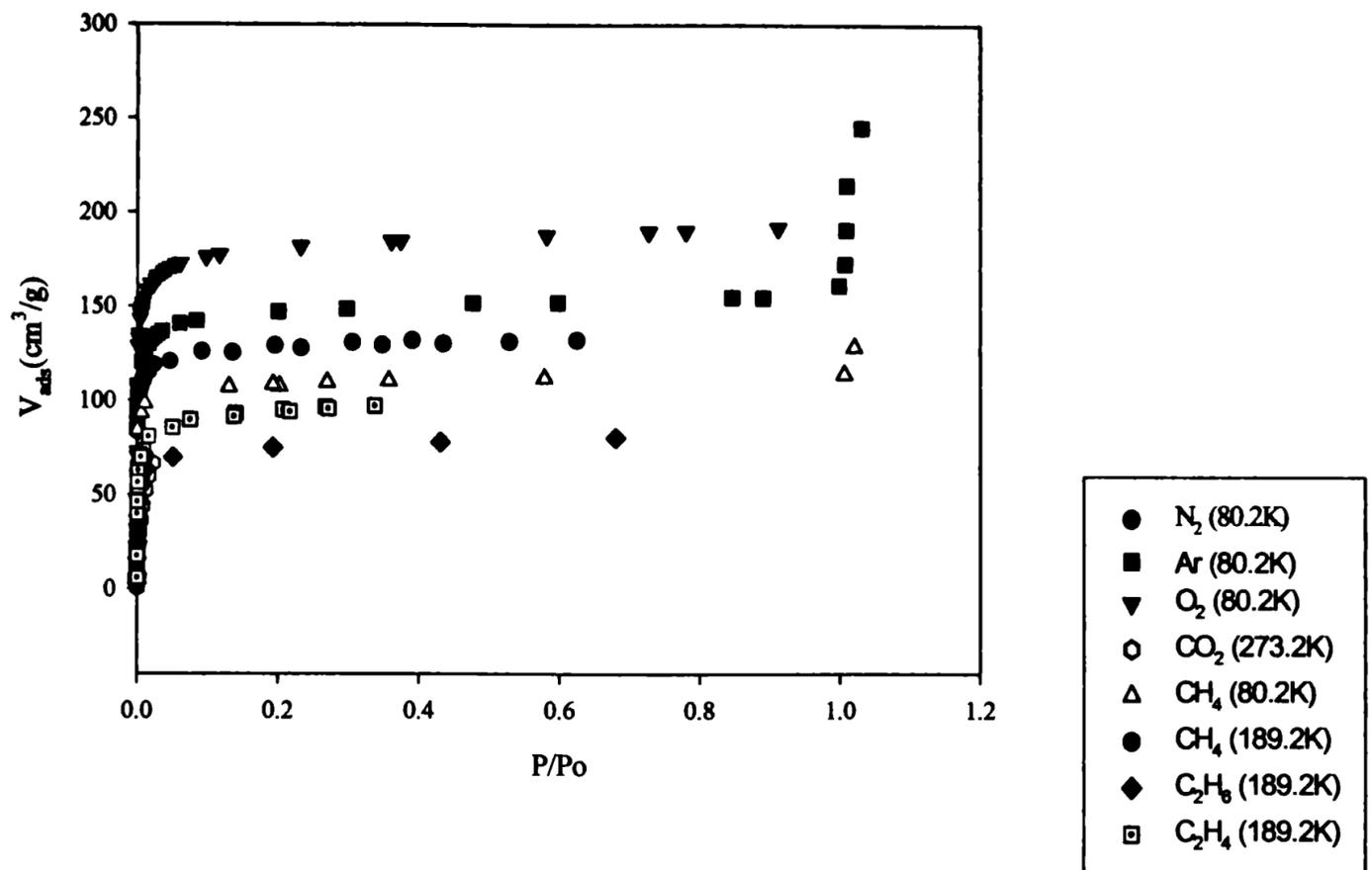


Figura 4.23 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado CG900, en función de presiones relativas.

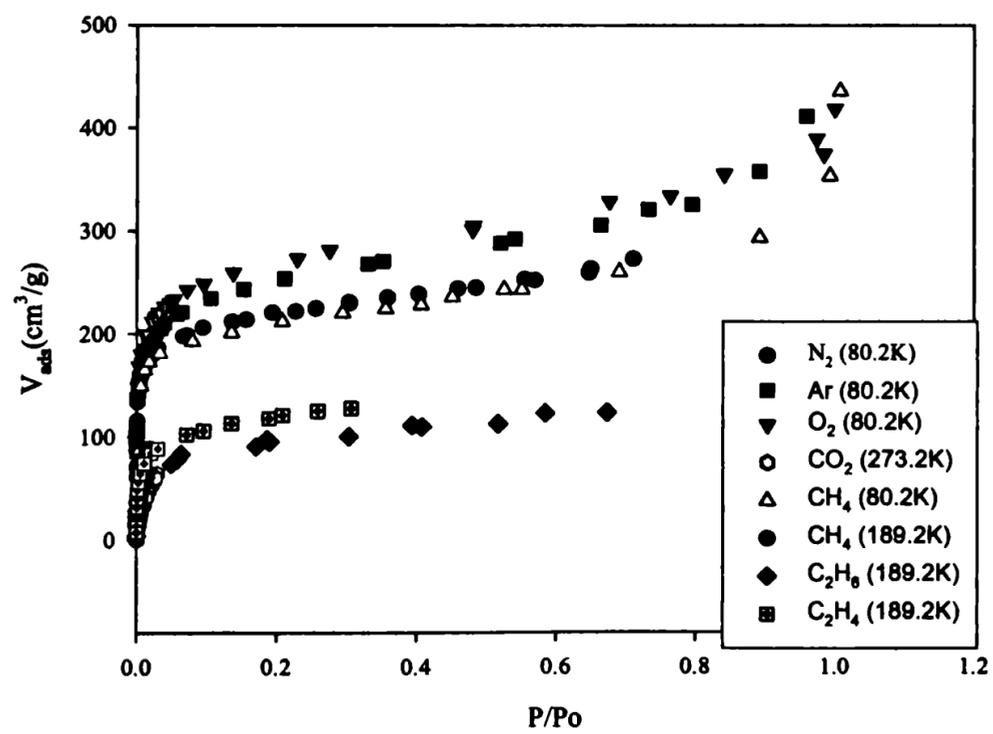


Figura 4.24 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado NORIT, en función de presiones relativas.

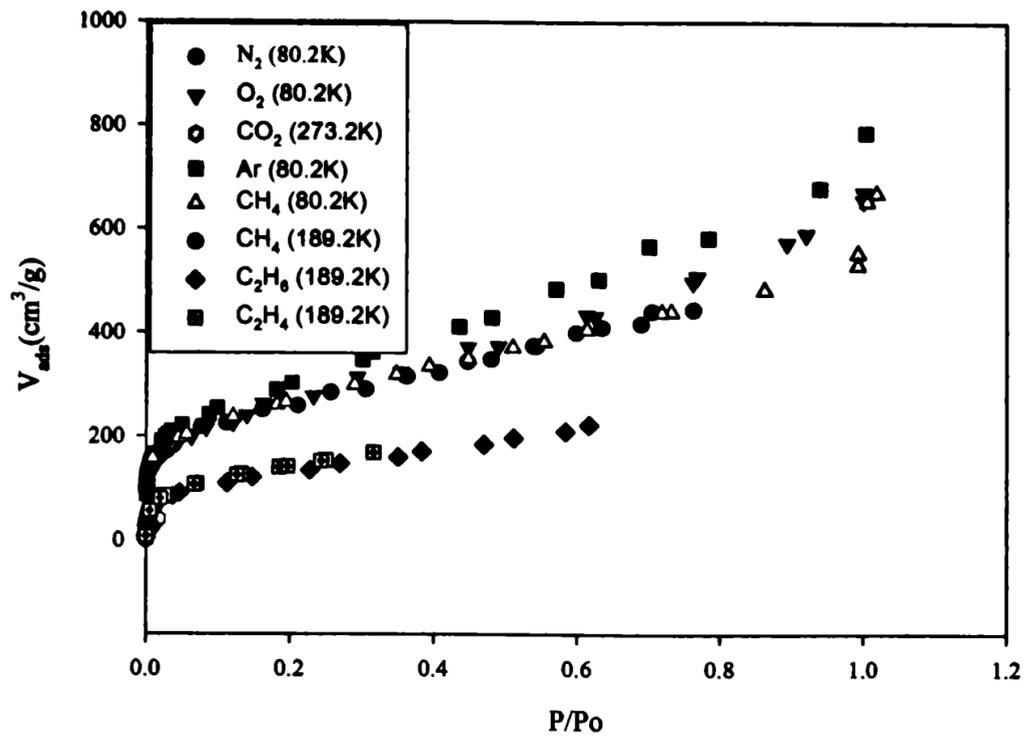
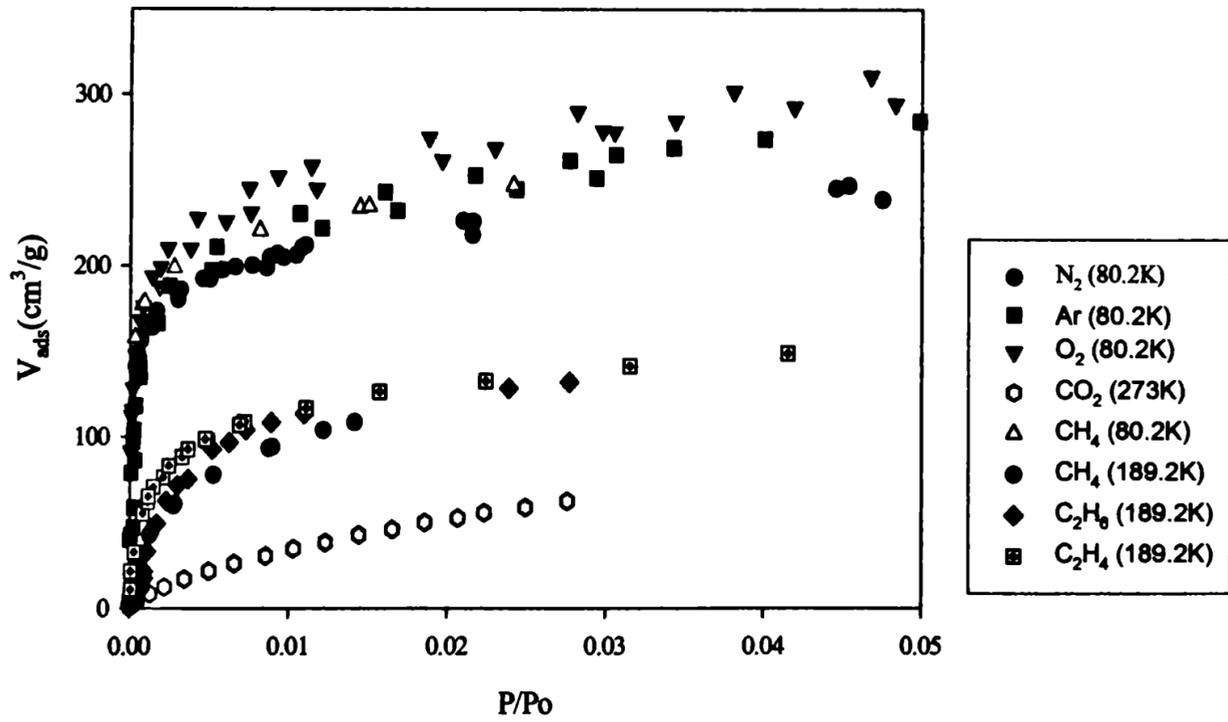
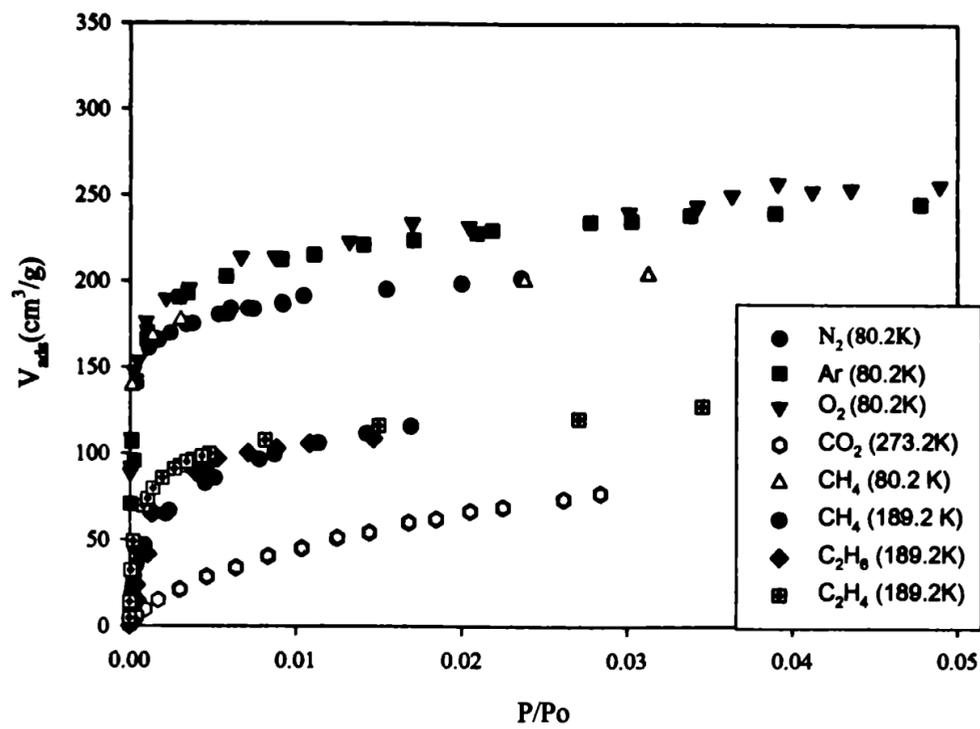


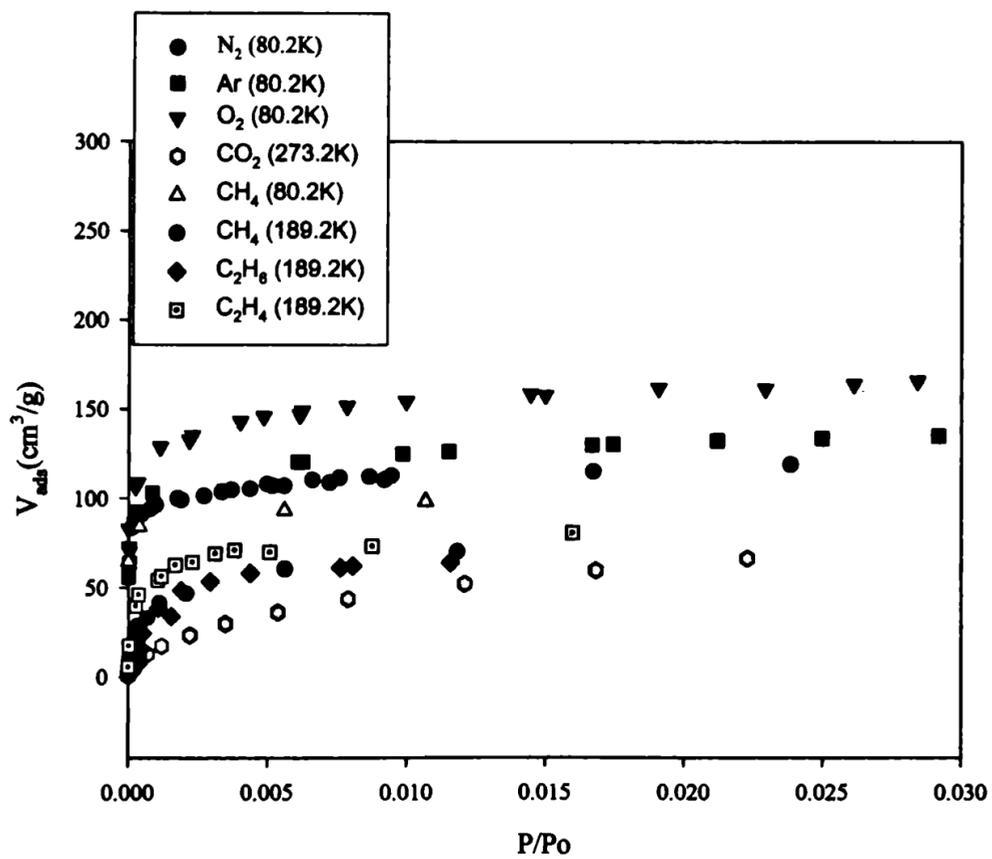
Figura 4.25 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado FLUKA, en función de presiones relativas.



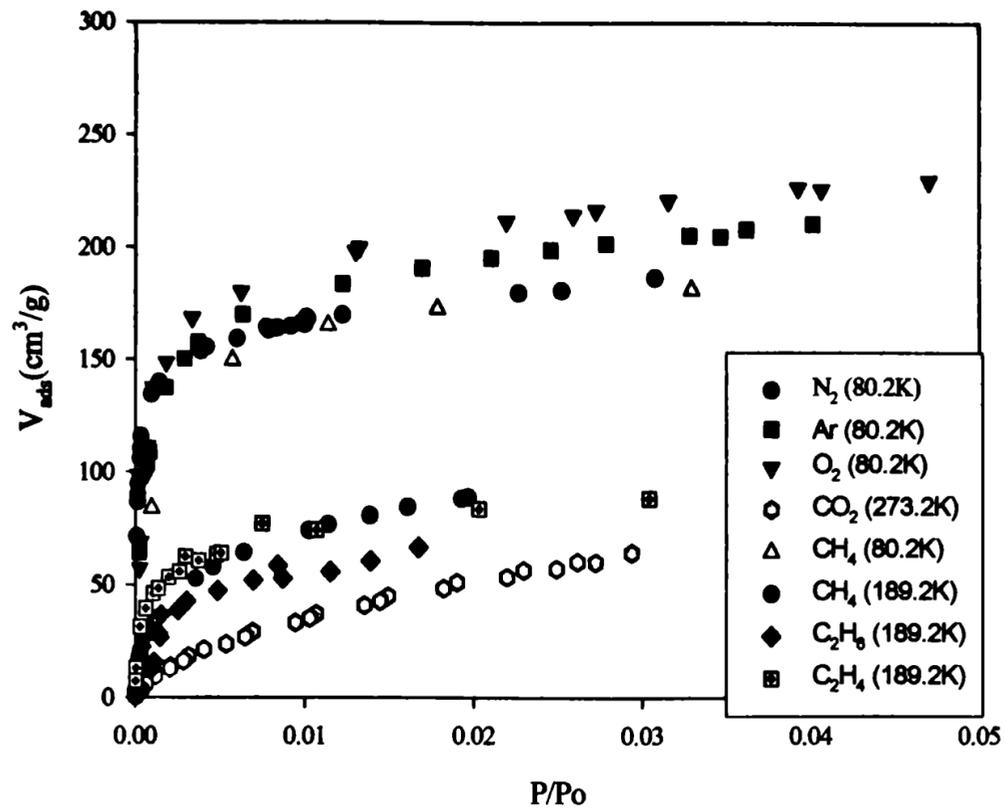
4.26 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado CAT, a distintas temperaturas y en el rango de presiones relativas de 0 – 0.05.



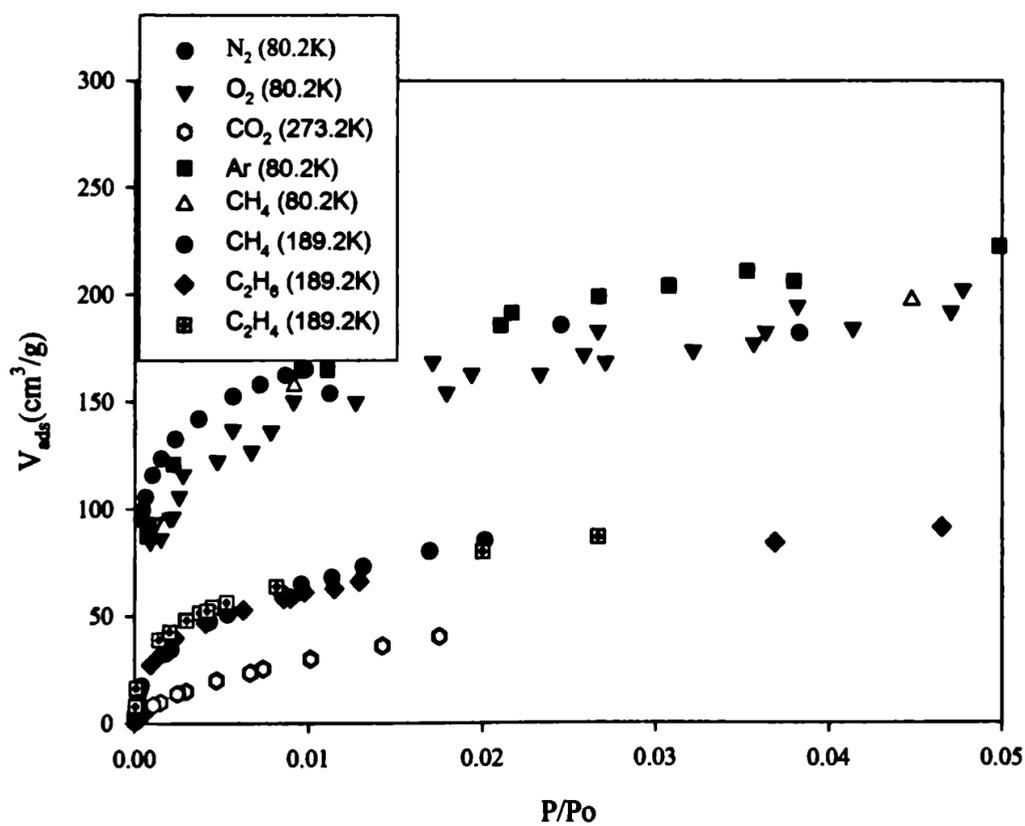
4.27 *Isotermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado SHIRASAGI, a distintas temperaturas y en el rango de presiones relativas de 0 – 0.05.*



4.28 *Isotermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado CG900, a distintas temperaturas y en el rango de presiones relativas de 0 – 0.05.*



4.29 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado NORIT, a distintas temperaturas y en el rango de presiones relativas de 0 – 0.05.



4.30 Isothermas de adsorción de distintos gases sobre carbón activado FLUKA, a distintas temperaturas y en el rango de presiones relativas de 0 – 0.05.

En cada uno de los gráficos (figuras 4.21 – 4.30) se observan tres conjuntos de isothermas, correspondiendo cada conjunto a la temperatura del baño criostático a la que se obtuvieron.

Un primer conjunto de isothermas de adsorción de N_2 , O_2 , Ar y CH_4 a 80.2 K, muestra que el O_2 es adsorbido en cantidades mayores que el gas Ar o N_2 y CH_4 , alterando el orden de las coáreas (ver datos apéndice A). Estos gases adsorbidos a esa temperatura tienden a separarse en pares, O_2 y Ar por un lado, N_2 y CH_4 por otro, dando aparentemente, la posibilidad de aplicar en separaciones de mezclas de estos gases con los materiales empleados en el presente trabajo. Lo mismo ocurre con el otro conjunto de isothermas obtenidas a 189.2K, donde las isothermas que corresponden a C_2H_4 y C_2H_6 se encuentran prácticamente juntas, no dando posibilidad alguna de aplicar una separación de mezclas de estos gases (ver datos de co-área apéndice A), en cambio la isoterma de CH_4 se encuentra más alejada, mostrando posibilidades de su separación, por ejemplo, de una mezcla de etileno y etano. Las isothermas que corresponden a la adsorción de gas CO_2 a 273.2K se encuentran mucho más separadas de los conjuntos de isothermas ya mencionados, notándose el efecto de la temperatura.

4.3 Superficie específica

La determinación de la superficie específica tiene importantes aplicaciones prácticas, pese a las dificultades en su determinación [7], el empleo de distintas técnicas y modelos de isothermas de adsorción y métodos de cálculo [8,9] conducen a resultados distintos. Sin embargo, la determinación de la superficie está universalmente aceptada, usando gas N_2 como adsorbato y el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [3,4,7,10].

Con los datos de adsorción obtenidos para el gas nitrógeno, se ha determinado la superficie específica de cada tipo de material carbonáceo, utilizando el modelo de BET en las porciones lineales de las isothermas (rango de P/P_0 , entre 0.05 y 0.35). La ecuación de BET escrita en forma lineal es:

$$\frac{\frac{P}{P_o}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_o}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{C V_m} \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (4-1)$$

donde: P es la presión de equilibrio, P_o es la presión de vapor, V_{ads} es el volumen adsorbido a la presión P, C la constante de BET y V_m es el volumen de la monocapa.

La superficie específica se ha calculado con la ecuación:

$$S = \frac{V_m}{22414} N \sigma 10^{-18} \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (4-2)$$

Donde: S es la superficie específica, N es el número de Avogadro, σ es la coárea, en nm, de la molécula de gas y 22414 es el volumen, en cm³, de un mol de gas en condiciones normales. En la tabla 4.1, se muestran los resultados de superficie específica y volumen de monocapa de los distintos materiales carbonáceos utilizados.

Tabla 4.1. Superficie específica a partir de las isotermas de adsorción de gas N₂ de los distintos materiales empleados.

Muestra	Ordenada	pendiente	V _m (cm ³ /g)	R	C	Sup.Esp(m ² /g)
CAT	-0.65x10 ⁻⁴	0.00472	212.0	0.99755	73.6	928
SHIRASAGI	-0.12x10 ⁻³	0.00632	158.2	0.99756	53.7	693
CG900	-0.50x10 ⁻³	0.01281	78.1	0.99543	26.6	342
NORIT	-0.11x10 ⁻³	0.00644	155.3	0.99808	59.5	680
FLUKA	0.38x10 ⁻⁵	0.00485	206.2	0.99855	1277.3	903

* El valor de la coárea del gas N₂ utilizado para la determinación de la superficie específica es igual a 0.162 nm². R es el coeficiente de correlación, ordenada = 1/V_mC, pendiente = C-1/CV_m

Como se había indicado en la sección anterior, se evidencia que la muestra CAT tiene la mayor superficie específica (982 m²/g) y que la muestra con menor superficie específica es CG900. Algo interesante para acotar es que la muestra Fluka que tiene una superficie específica mayor a Shirasagi, CG900 y Norit, tiene una capacidad de adsorción menor a las muestras Shirasagi y Norit a bajas presiones, tal como se puede apreciar en la

figura 4.13, dando a conocer que la capacidad de adsorción no siempre es proporcional a la superficie específica.

4.4 Conclusiones

Con los resultados obtenidos hasta el momento, se ha llegado a la conclusión de que la mayoría de los materiales estudiados (4) son carbones activado microporosos a excepción de la muestra FLUKA que se asimila más a una superficie micro-mesoporosa.

La muestra CG900 podría aplicarse en separación de mezclas de los gases empleados, dado que la misma presenta capacidad de adsorción con las isothermas muy bien separadas.

Las muestras estudiadas tiene superficies especificas de BET altas, característica común de los carbones activados microporosos.

Referencias Bibliográficas

1. Brunauer L.S., Deming W.S. and Teller E., J. Ame. Chem. Soc., 62, (1940), 1723
2. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing KSW, Adsorption by Powders and Porous Solids, San Diego: Academic Press, (1999), p.19.
3. Sing KSW, Reporting Physisorption data for gas/solid systems, In: Myers A.L., Belfort G., "Fundamental of Adsorption", United Engineering Trustees, Inc., New York, p.567-583 (1984).
4. Khalili N.R., Campbell M., Sandi G., Golás J., Carbon 38(2000)1905-1915.
5. Yang C.H.M. and Kaneko K., Carbon 39(2001)1075-1082.
6. Garrido J, Linares-Solano A., Martínez MJM, Molina S.K., Rodríguez R., Torrejos R., Langmuir, 3(1987)76-81.
7. Llanos J.L. , Tesis Doctoral UNLP-Argentina, 1983.
8. Mikhail R.Sh., Robens E., "Microestructure and Analysis of Solid surfaces", ed. John Wiley & Sons, New York, cap.3,4,7 (1983).

9. Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K., "Adsorption by Powder & Porous Solids", Academic Press, San Diego, USA, cap.3 (1999).
10. Reporting Physisorption data for gas/solid systems, Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4. (1985) p. 603-619.

5. APLICACIÓN DE LA ECUACION DE BET A LOS DATOS EXPERIMENTALES

5.1 Introducción

Durante el proceso de adsorción física, a muy bajas presiones relativas, los primeros sitios a ser cubiertos son los más energéticos. Estos sitios con energías más altas, sobre una superficie químicamente puras, residen en los poros estrechos, donde las paredes de los poros proveen solapamiento de potenciales. Otros sitios de alta energía se encuentran entre los bordes horizontales y verticales de superficies escalonadas donde el adsorbato puede interactuar con átomos de superficie en dos planos. En general, dondequiera que se encuentre el adsorbato, se produce la oportunidad de interactuar con el solapamiento de potenciales o un elevado número de átomos de superficie, que conforman los sitios de energía altos. Sobre superficies que consisten de heteroátomos, tales como sólidos orgánicos o impurezas materiales, habrá variaciones en el potencial de adsorción dependiendo de la naturaleza de los átomos o grupos funcionales expuestos en la superficie.

Que los sitios más energéticos se cubran primero conforme la presión se aumenta no significa que no haya ocurrido adsorción sobre sitios de menor potencial. Por el contrario, esto implica que el promedio de tiempo de residencia de una molécula físicamente adsorbida es más largo sobre sitios energéticamente altos. Efectivamente, conforme se deja incrementar la presión, la superficie llega a cubrirse progresivamente y la probabilidad de que una molécula de gas choque y sea adsorbido sobre una molécula previamente enlazada, aumenta. Claramente entonces, previa al cubrimiento completo de la superficie habrá comenzado la formación de la segunda y capas altas adsorbidas. En realidad, no existe una presión a la cual la superficie esté cubierta con exactamente una monocapa completa físicamente adsorbida. La efectividad de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [1] está en la capacidad de determinar experimentalmente el número de moléculas requeridas para formar una monocapa a pesar del hecho de que una capa monomolecular exacta nunca se forma.

Brunauer, Emmet y Teller (BET) en 1938 extendieron la teoría cinética de Langmuir para adsorción multicapa. La teoría de BET asume que las moléculas que se

encuentran más arriba de las capas adsorbidas se encuentran en equilibrio dinámico con el vapor. Esto significa que, donde la superficie sea cubierta con solo una capa de adsorbato, existe un equilibrio entre la capa y el vapor, y donde dos capas son adsorbidas, la capa de arriba está en equilibrio con el vapor, y así sucesivamente. Como el equilibrio es dinámico la localización actual de los sitios de superficie cubiertas por una, dos o más capas pueden variar, pero el número de moléculas en cada capa permanecerá constante.

Las ecuaciones 5-1 y 5-2 son representaciones lineales del modelo de BET.

$$V_{\text{ads}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5-1)$$

o

$$\frac{1}{V_{\text{ads}} \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5-2)$$

Los variables y parámetros ya fueron nombrados en el capítulo 4.

5.2 Relevancia del modelo de BET

Una de las teorías más controvertidas y a la vez una de las más relevantes es indudablemente, la teoría de adsorción multicapa propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [1]. Desde su inicio, esta teoría recibió muchas críticas [2-6], desde el punto de vista de cómo la ecuación fue deducida y las suposiciones contempladas en el modelo. La suposición de que la energía de adsorción en la primera capa permanece constante y que sea independiente de la cantidad de moléculas adsorbidas, es irreal. La heterogeneidad energética, como un resultado de diferentes interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato, es una característica general de todos los sistemas de adsorción.

A pesar de la falta de consistencia de la teoría, el modelo ha persistido y la ecuación de BET continúa siendo una de las más comúnmente usadas, es internacionalmente aceptada y rutinariamente usada en la determinación de la superficie de sólidos [7]. Todo ello debido a que el método es capaz de proveer resultados bastante aceptables

concernientes a la superficie de muchos sólidos, a pesar de los defectos inherentes a la teoría.

En el trabajo original de Brunauer, Emmet y Teller se ha obtenido la siguiente ecuación del tipo:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (5-3)$$

donde V_{ads} representa el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio P , V_m es el volumen del gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente se ha cubierto completamente con una capa monomolecular, x es la presión relativa (P/P_0), P_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido y C es una constante definida como:

$$C = \frac{a_1 v_1}{a_2 v_2} e^{\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right]} \quad (5-4)$$

Donde: a_1 y a_2 son coeficientes de condensación para la primera y segunda capas, v_1 y v_2 son las frecuencias de oscilación de la molécula en una dirección normal a la superficie; E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y E_L es el calor de licuefacción. Generalmente se supone que $a_1 v_1 / a_2 v_2 = 1$, tal que la constante C queda como: $C \cong e^{\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right]}$; $E_1 - E_L$ se denomina "*calor neto de adsorción*". Comúnmente, sin embargo, es más aceptable usar el término "*energía neta de adsorción molar*".

Por otro lado, si la ecuación de BET se deduce usando el tratamiento mecánico estadístico [8] el parámetro C toma otro significado:

$$C = \frac{j_1}{j_L} e^{\left[\frac{(e_1 - e_L)}{kT}\right]} \quad (5-5)$$

Donde: $j_1 e^{(\epsilon_1/kT)}$ es la función de partición de una molécula en la primera capa y $j_L e^{(\epsilon_L/kT)}$ es la función de partición en una capa más alta. Por lo tanto, ahora la constante C involucra términos energéticos y entrópicos [2].

Para ver la validez de su modelo, Brunauer, Emmet y Teller propusieron la transformación de la ecuación original en la forma lineal [9].

$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \quad (5-6)$$

De acuerdo a esta ecuación, un gráfico de $x/V_{ads}(1-x)$ vs. x da una línea recta, de cuya pendiente e intercepto es posible deducir los valores de las constantes V_m y C . En la práctica, los autores del modelo observaron que la linealidad de la representación de BET era reducido a un rango pequeño ($P/P_0 = 0.05-0.3$). Estudios posteriores han demostrado que para muchos sistemas este rango es mucho más reducido, aunque no hay un criterio para seleccionar el rango. Además, para los tipos de isothermas III y V, el gráfico de BET nunca es lineal. Una paradoja es que la linealidad en general ocurre a bajos valores de cubrimiento, donde la heterogeneidad energética no tomada en cuenta en el modelo, es mas alto.

El gráfico de BET aún es usado hoy como fue propuesto por los autores originalmente. Sin embargo, existen otras transformaciones lineales [10] de la ecuación original (5-3) que pueden ser usados para chequear el modelo de BET.

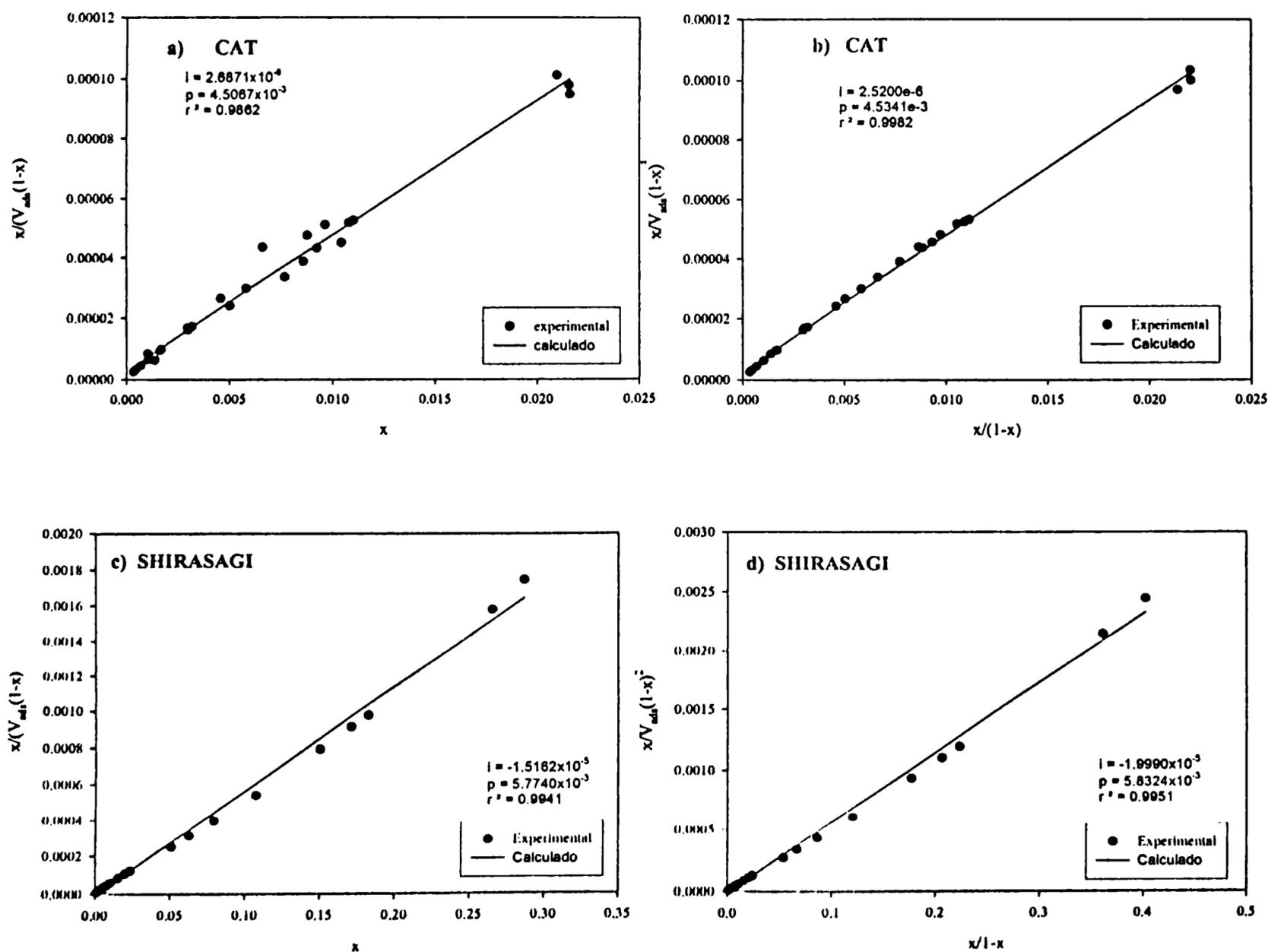
$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)^2} = \frac{1}{V_m C} + \frac{1}{V_m} \frac{x}{1-x} \quad (5-7)$$

$$\frac{V_{ads}(1-x)^2}{x} = V_m C - C V_{ads}(1-x) \quad (5-8)$$

$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C} \frac{1-x}{x} \quad (5-9)$$

Cada una de estas ecuaciones tiene sus ventajas y desventajas, así, la ecuación (5-7) nos permite determinar el valor de V_m directamente de la pendiente sin usar el intercepto, siendo la determinación más simple y precisa, pues no se ve afectada por el error del intercepto. Por la misma razón, la constante C podría ser determinada con una mejor precisión a partir de la pendiente de la ecuación (5-8) o la ecuación (5-9) que ha sido propuesto y usado por otros autores [11,12].

En el presente estudio se utilizan las isoterma de adsorción de N_2 sobre las 5 distintas muestras de carbón activado experimentales. Haciendo una comparación de las tres transformaciones lineales (5-7), (5-8) y (5-9), y la ecuación (5-6) propuesta por los autores del modelo, usando el rango de presiones relativas donde el gráfico estándar de BET (ecuación 4) es lineal.



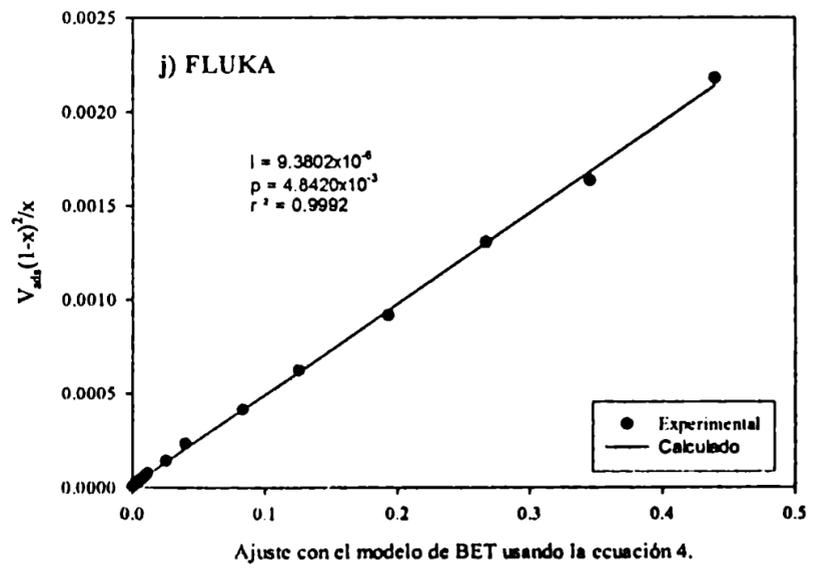
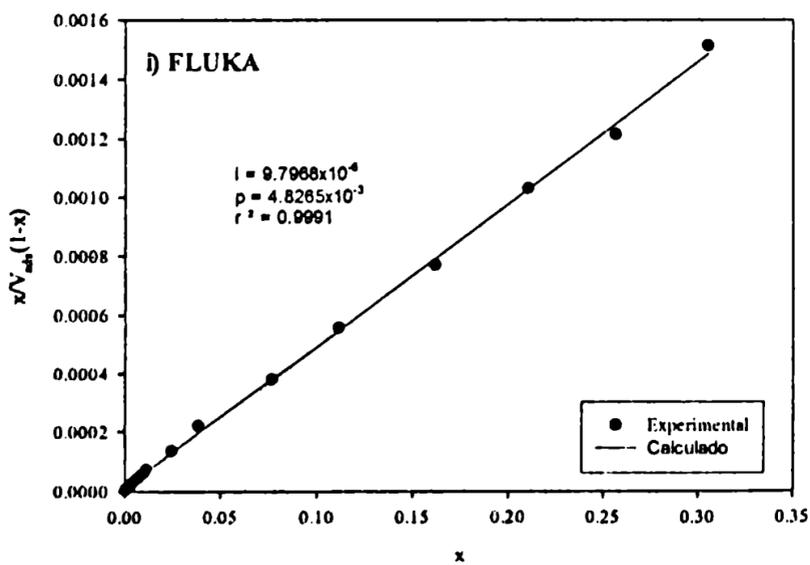
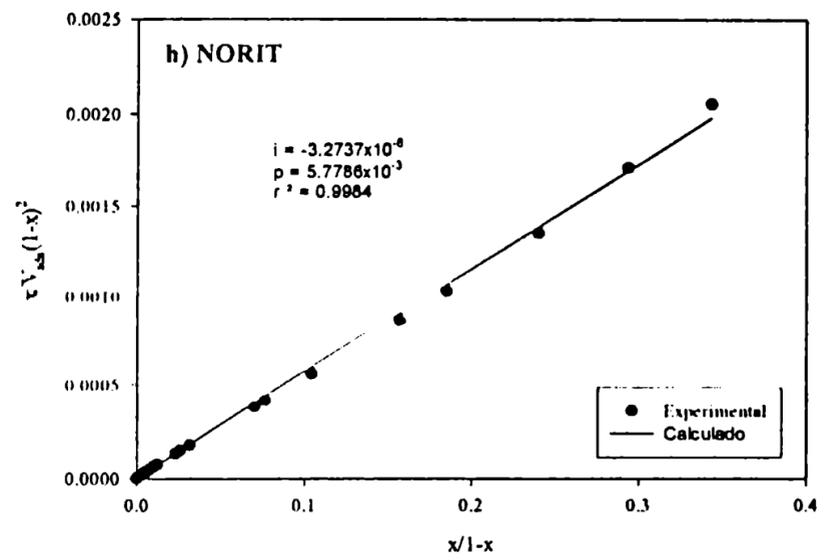
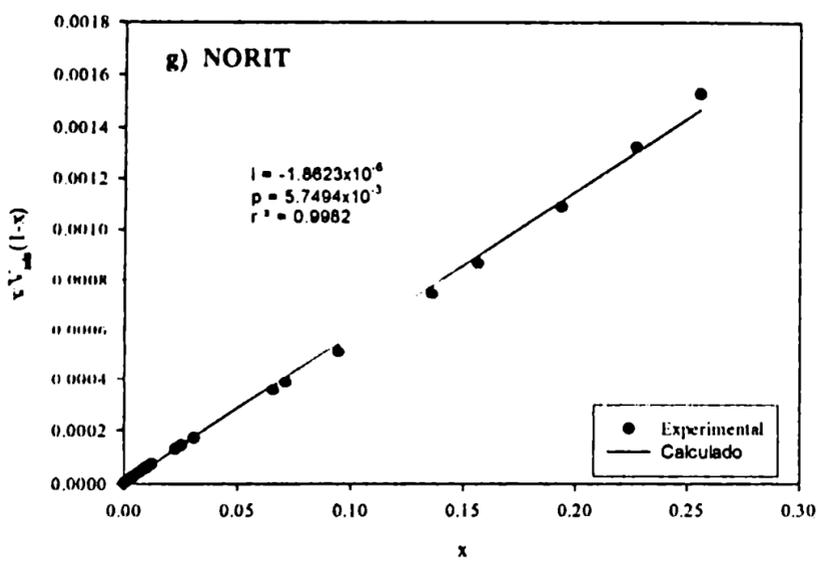
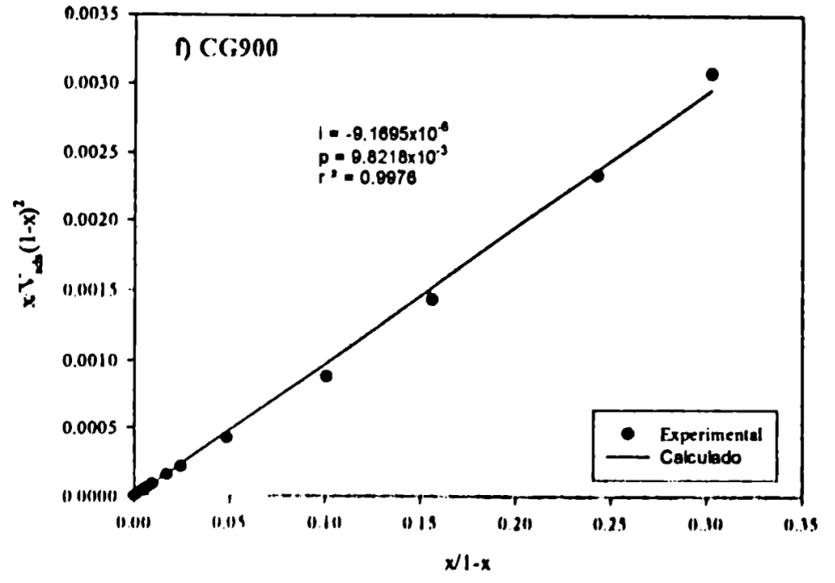
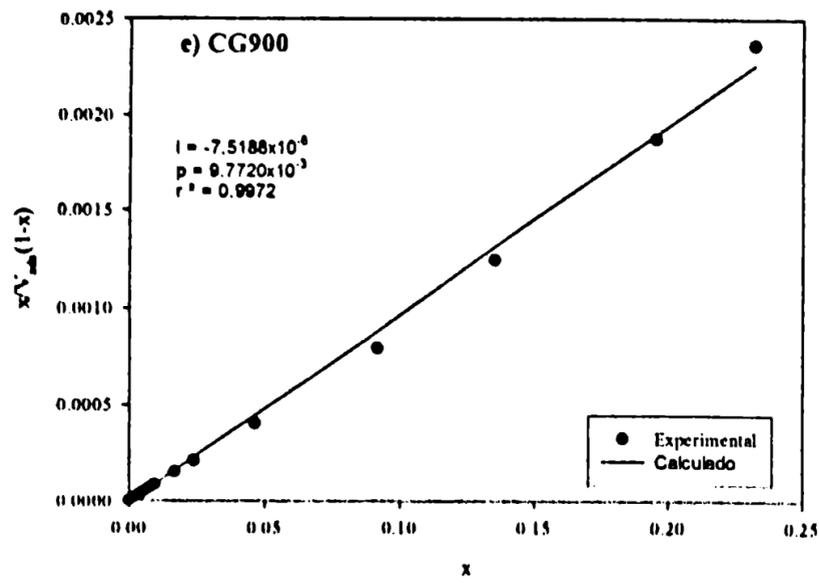
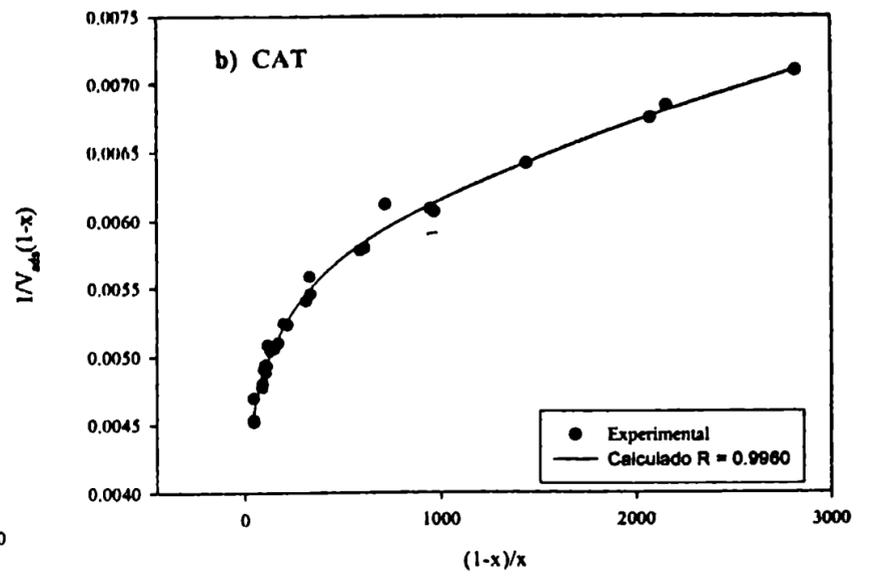
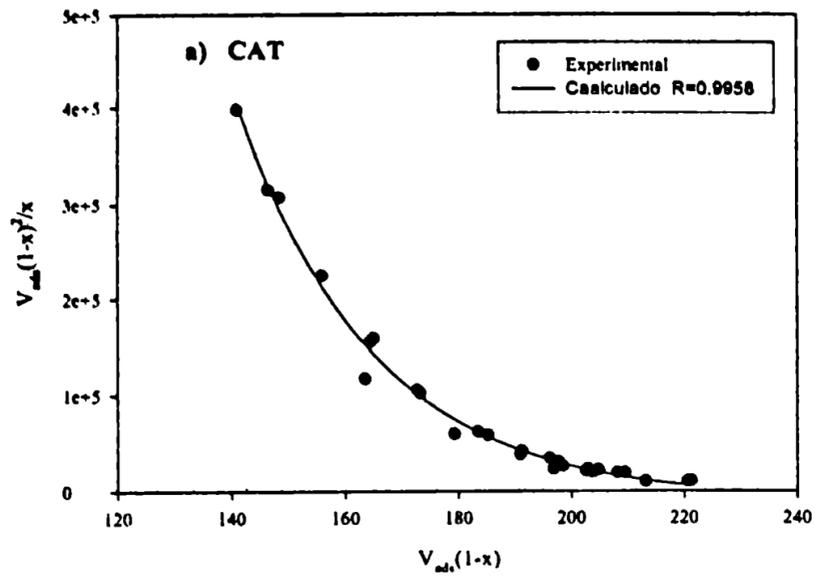
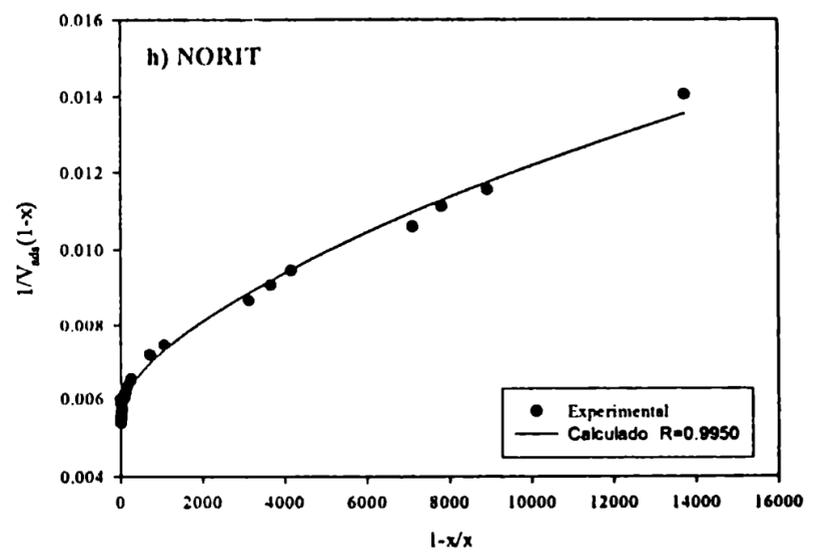
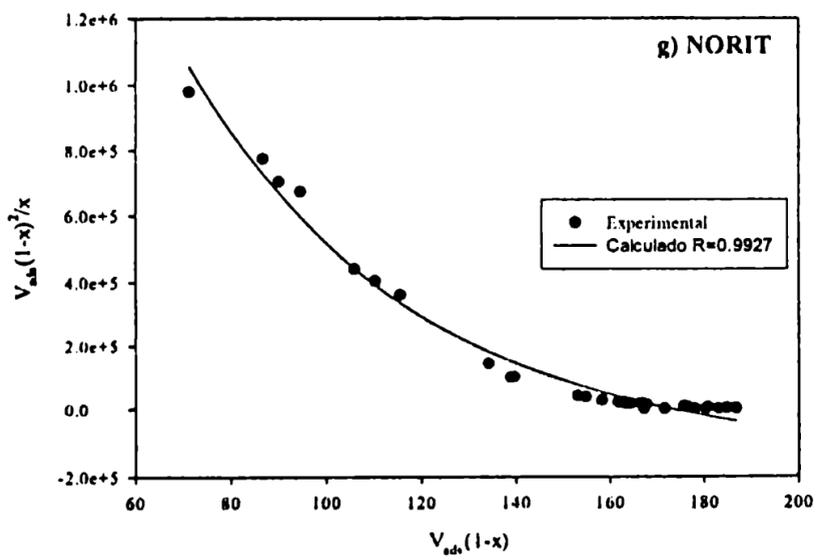
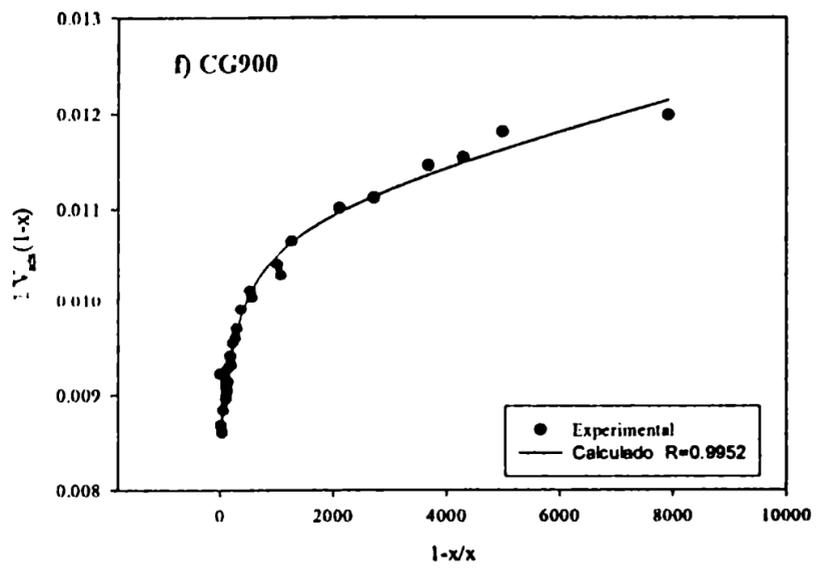
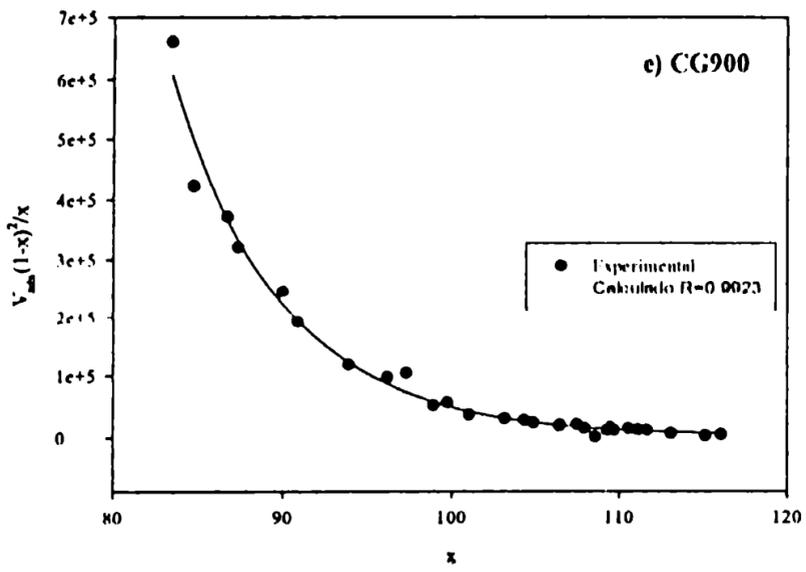
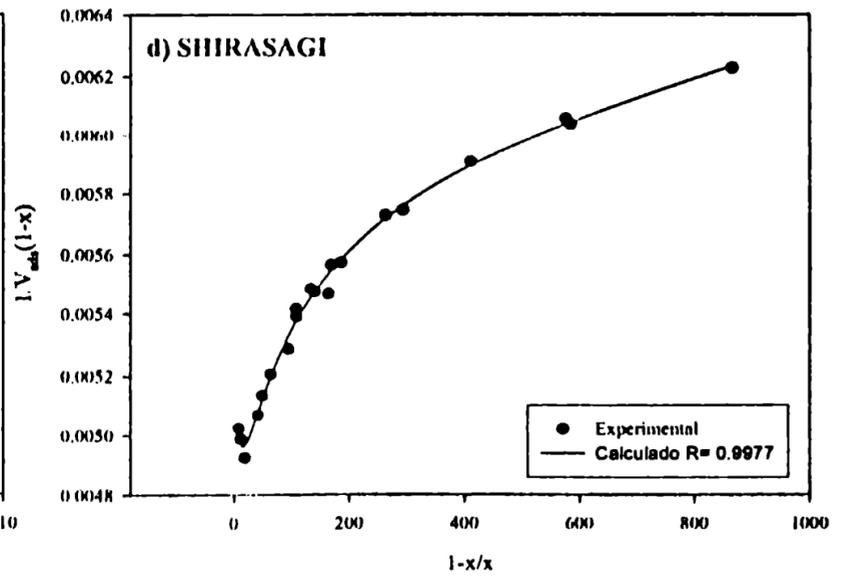
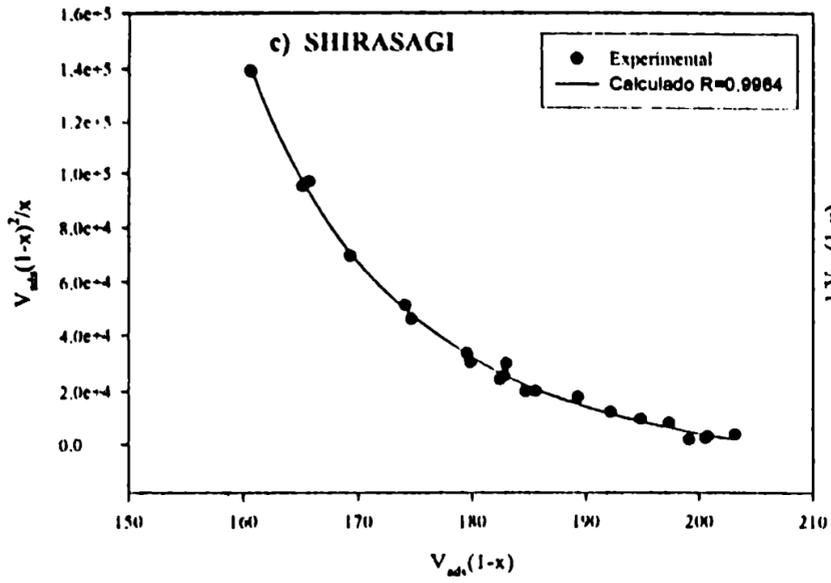


Figura 5.1. Ajuste con el modelo de BET usando las ecuaciones lineales, para las isotermas: a) c) e) g) i) ecuación (5-6) y b) d) f) h) j) ecuación (5-7).





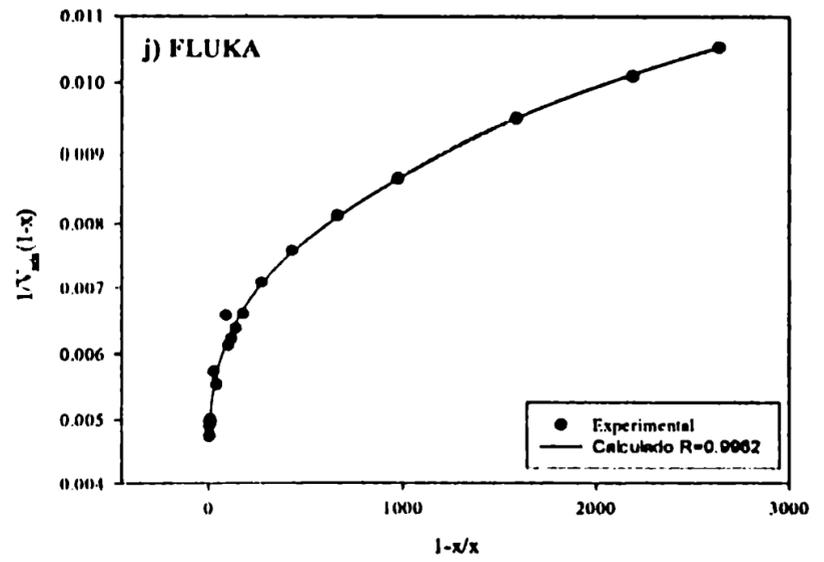
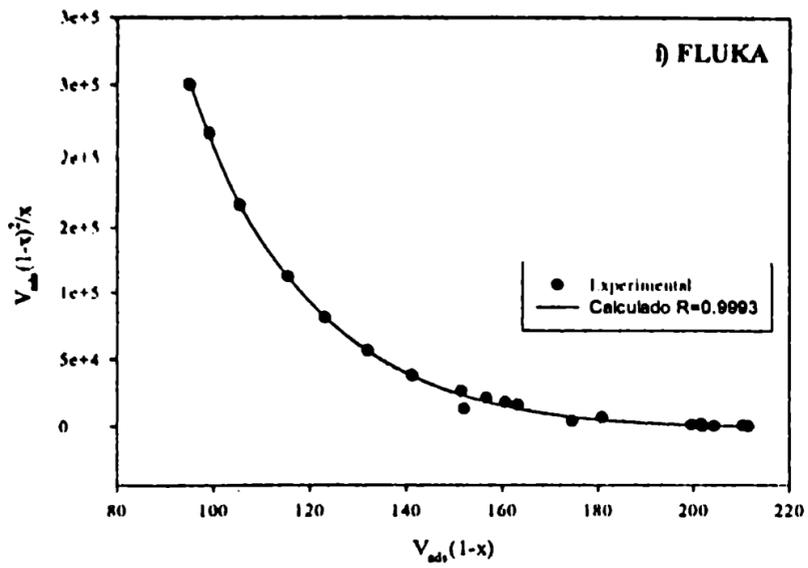
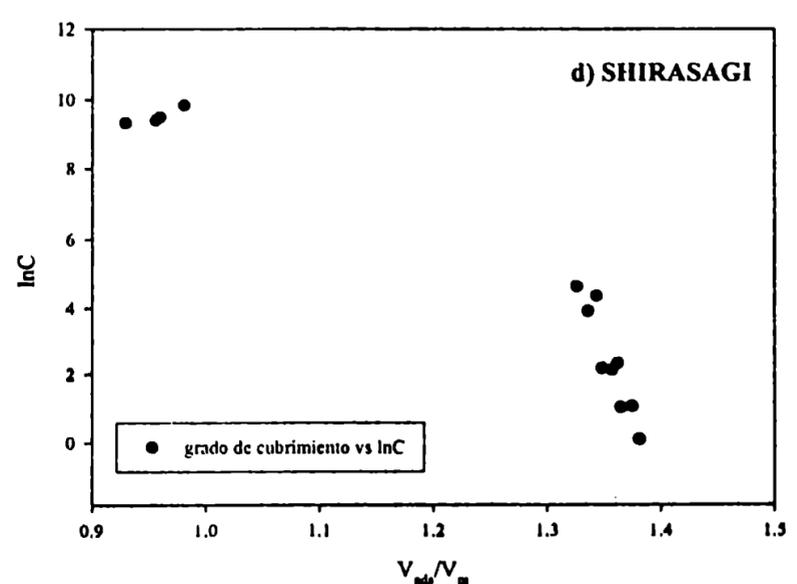
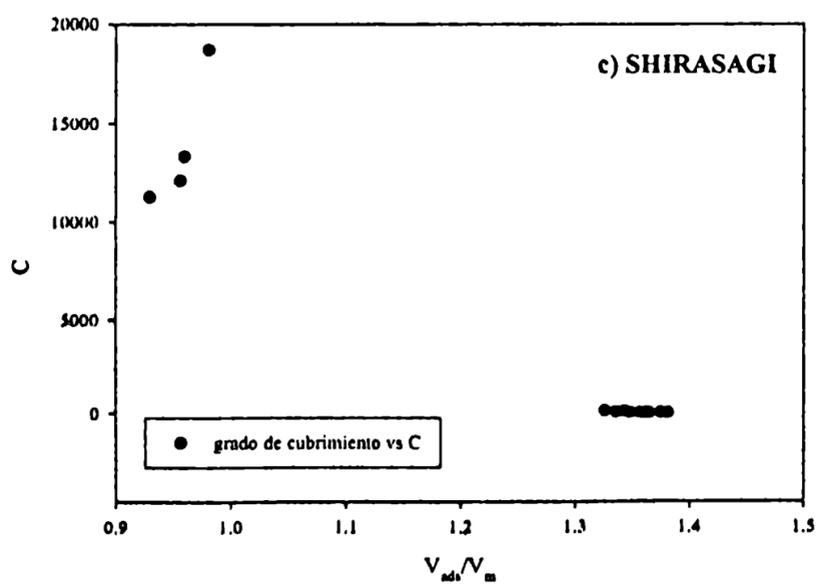
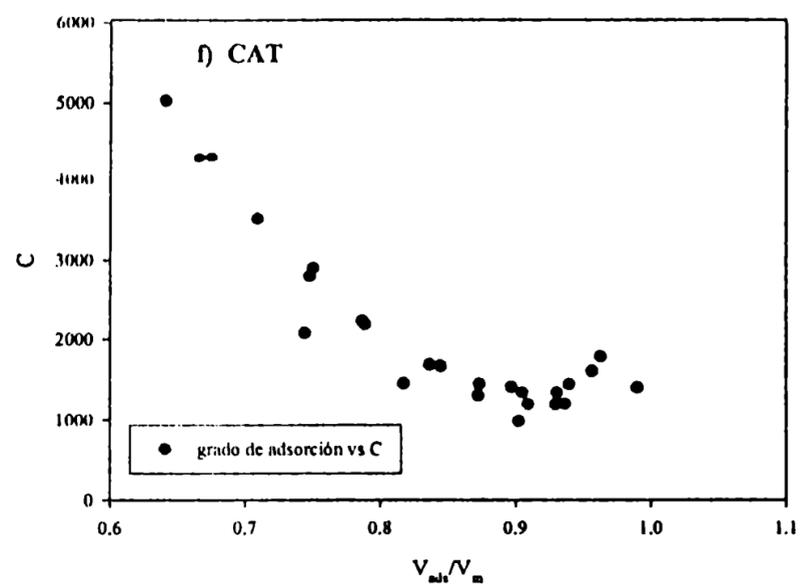
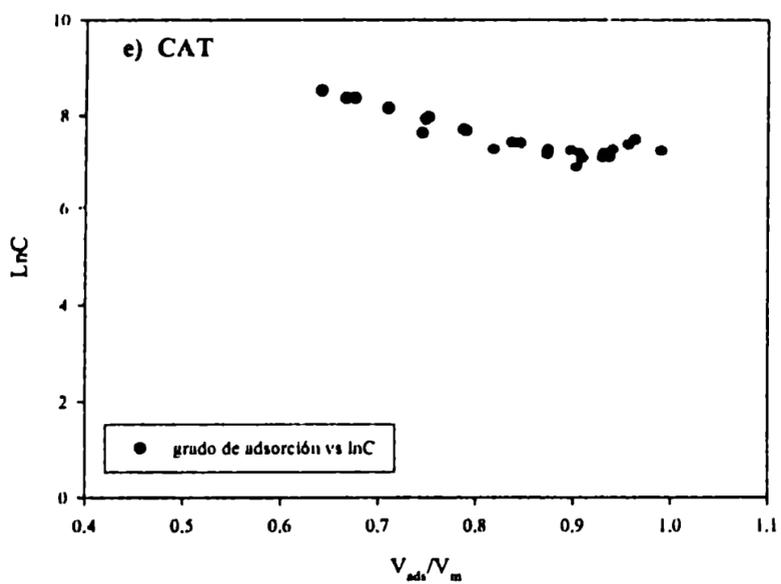


Figura 5.2. Ajuste con el modelo de BET usando las ecuaciones lineales: para a), c), e), g), i) la ecuación (5-8) y para b), d), f) h) j) la ecuación (5-9),



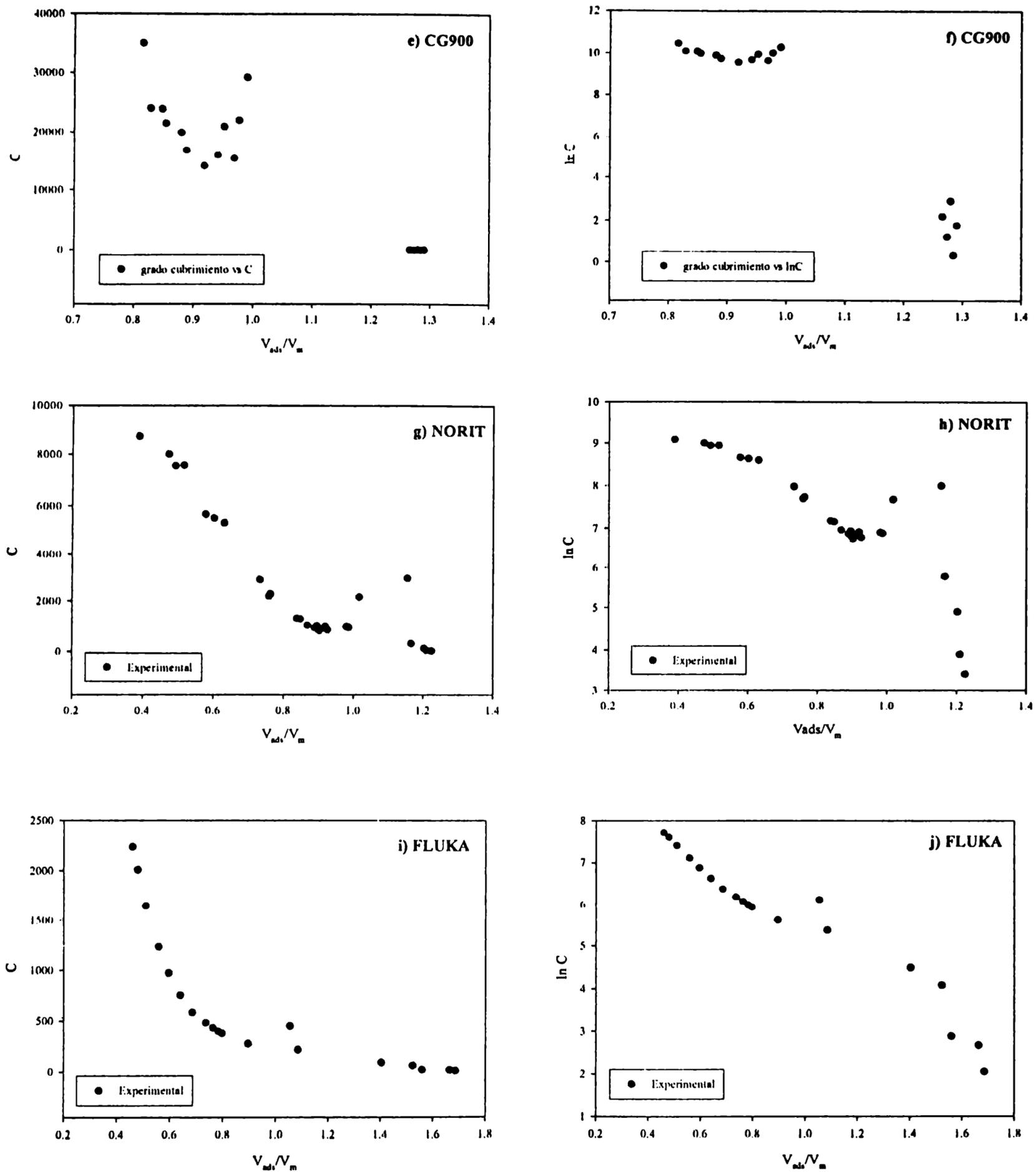


Figura 5.3. a), c), e) g) i) representan la variación del parámetro C de BET con el grado de cubrimiento; b), d), f), h), j) representan la variación del ln C vs. grado de cubrimiento.

Las figuras (5.1a) al (5.1j) muestran el tratamiento de isoterma con cada una de las transformaciones lineales. Queda claro que cuando se usan las ecuaciones (5-6) y (5-7) en las regresiones, estas siempre resultan ser lineales. Sin embargo, cuando las ecuaciones (5-

8) y (5-9) son empleadas, no lo son. Este tipo de comportamiento ocurre en todas las isothermas examinadas. Aparentemente, hay una contradicción matemática que puede deberse a:

- a) La no linealidad observada con las ecuaciones (5-8) y (5-9) claramente indican que la pendiente y/o el intercepto de estos gráficos no permanecen constantes. Es decir, C no es una constante, sino que varía a largo de la isoterma.
- b) Las ecuaciones (5-6) y (5-7) dan ajustes lineales de las isothermas, incluso cuando C no es constante, siempre que los valores tomados por este parámetro sean altos. Bajo estas condiciones $(C-1)/C = 1$ y $1/C = 0$, tal que la pendiente y el intercepto de las ecuaciones, (5-6) y (5-7) cambian apenas en todos. Solo cuando C toma valores pequeños el ajuste deja de ser lineal.

Las ecuaciones (5-6) y (5-7) son capaces de enmascarar o neutralizar el efecto de los cambios del parámetro C cuando este toma valores altos. Por lo tanto, ambas ecuaciones pueden ser usadas para obtener los valores verdaderos de la constante V_m .

5.3 El parámetro C

El parámetro C nos ayuda a explicar del porqué la parte de la isoterma que muestra un buen ajuste BET es aquella en la que C toma valores altos. Por tanto, estos valores del parámetro C gobiernan el rango en la cual la representación de BET es lineal. La necesidad de que C tome valores altos explica porqué las isothermas tipo III y V no se ajustan con el modelo de BET, estos tipos de isothermas se atribuyen valores de C muy bajos.

También, la variación en el parámetro de C a lo largo de la isoterma sirve para tomar en cuenta formas diferentes de las isothermas. Desde un punto de vista matemático, la constante C de la ecuación de BET está íntimamente relacionada a la forma de la isoterma. Un análisis detallado de ello, se puede encontrar en [2,13,14], de acuerdo al cual, cuando la constante C es menor que 2 la ecuación de BET produce una curva convexa, con la forma de isoterma del tipo III. Sin embargo, cuando la constante C está por encima de 2 la curva adquiere la forma del tipo V. Está absolutamente claro que la consecuencia más importante de los cambios de C con la superficie cubierta, es que evita uno de los más

importantes criticismos que han sido hechos acerca del modelo de BET. Ahora el calor de adsorción cambia en la primera capa con la cantidad adsorbida, como ocurre en sistemas reales.

Los valores del parámetro C para cada superficie cubierta se pueden calcular mediante la ecuación (5-10) deducida de la ecuación (5-3):

$$C = \frac{V_{\text{ads}}(1-x)^2}{x[V_m - V_{\text{ads}}(1-x)]} \quad (5-10)$$

Las figuras 2(a, c, e, g, i) muestran que los valores de C , obtenidos usando este procedimiento varían con el grado de cubrimiento. Se puede ver que para valores de bajos cubrimientos los valores de C son muy altos, por lo tanto, decrecen cuando la monocapa se completa.

En la práctica, los valores de C están muy relacionados a V_m , tal que si V_m no es suficientemente precisa, C podría tomar valores que no están permitidos para este parámetro. Así en el caso de la ecuación (5-10) C podría alcanzar un valor infinito en el caso donde $V_{\text{ads}}(1-x) = V_m$.

De acuerdo a la ecuación (5-4), el $\ln C$ está directamente relacionado al calor de adsorción en la primera capa y como se aprecia en las figuras 5.3 (b, d, f, h, j) antes mostradas, el $\ln C$ varía con la superficie cubierta, confirmando la naturaleza energética del parámetro C . Si bien las isotermas de adsorción no son correctamente ajustadas por la ecuación de BET, el análisis del modelo nos es útil para dar conclusiones importantes.

5.4 Conclusiones

Existen dos diferentes tipos de transformaciones lineales de la ecuación original que pueden ser utilizadas para chequear el modelo. Uno de ellos, conformado por las ecuaciones (5-8) y (5-9), donde la característica principal de estas transformaciones es revelar la heterogeneidad energética contenida en los datos de adsorción. Con estas

transformaciones, la regresión es no lineal, claramente se indica que el parámetro C no puede permanecer constante, cambia con el cubrimiento de la superficie.

Finalmente, como se ha podido evidenciar, los carbones activados estudiados en el presente trabajo, son materiales, en apariencia, tanto superficial como estructuralmente heterogéneos, por lo que su tratamiento, como se verá más adelante, será orientado a un estudio desde el punto de vista de heterogeneidad estructural y superficial .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Brunauer S, Emmet P.H. y Teller E., J. Am, Soc., 60, (1938), 309.
2. Gregg S.J. y Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, (1982).
3. Rouquerol F., Rouquerol J. y Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, (1999).
4. Bottani J.E., Tesis doctoral, UNLP-Argentina, 1982
5. Llanos J.L, Tesis doctoral, UNLP-Argentina, 1997
6. Mikhail R.Sh.,Robens E., Microestructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Ed. John Wiley and Sons, New York, Cap. II, 1983.
7. Radovic L.R., Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Marcel Dekker Inc.New York, Cap. II, 2003.
8. Hill T. L. J. Am. Chem. Soc., 68, (1946), 535.
9. Adamson A.W., Physical Chemistry of Surfaces, Ed. John Wiley and Sons, New York, Cap. XVI, 1982.
10. Salvador R., Merchán M.D., Sánchez C., Salvador A., Proceedings of XXIII Reuniao Ibérica de AsorÇao. Pag/ 49, 1998.
11. Keii T., Takagi T. y Kanataka S., Anal.chem., 33, (1961), 1965.
12. Parra J.B., de Sousa J.C., Bansal R.C., Pis J.J. y Pajares J.A. Adsorption Sci. Tech. 11, (1994), 51.
13. Lowell S., Introduction to Powder Surface Area, Ed. John, wiley and Sons, New York, cap. IV, 1979.

14. Salvador F., Sánchez-Jiménez C., Sánchez-Montero M.J., Salvador A., *Studies in Surface Science and Catalysis 144*; Rodríguez-Reinoso F., McEnaney B, Rouquerol J y Unger K (editors), Elsevier Science B.V., 2002.

6. ESTUDIO Y MODELADO DE LA MICROPOROSIDAD DE CARBONES ACTIVADO

6.1 Tamaño de poros

La estructura de poros de los carbones activados es un factor clave en el proceso de adsorción. El tamaño y forma de los poros puede variar bastante al pasar de un sustrato a otro e incluso dentro de un mismo adsorbente, aunque la caracterización se realiza comúnmente en términos de "ancho de poro", que puede significar el diámetro para el caso de un poro cilíndrico o la separación entre dos paredes opuestas en un poro de ranura abierta, también se suele tomar la distancia más corta dentro de la geometría tridimensional de los poros. La IUPAC [1] ha propuesto la clasificación de acuerdo al ancho de poro (L) dado que la determinación de la geometría tridimensional de los poros en carbones activados es excesivamente dificultosa mientras que la adsorción molecular puede dar una estimación confiable del ancho de poro. Dicha clasificación esta constituida por tres categorías:

Tabla 6.1 Clasificación de ancho de poros

Clasificación	Ancho de poro
Macroporo	$L < 50 \text{ nm}$
Mesoporo	$2\text{nm} < L < 50\text{nm}$
Microporo	$L < 2 \text{ nm}$

La adsorción molecular en los poros de los carbones activados resulta de un balance entre la interacción de una molécula con el poro y la interacción intermolecular adsorbato-adsorbato. La interacción en los microporos es mucho mayor que en los poros más grandes debido a la cercanía entre las paredes del poro, da origen a un aumento del potencial de adsorción por solapamiento. Las fuerzas sobre las moléculas de adsorbato dependen de la distancia entre átomos de adsorbato y adsorbente, y de la polaridad de los átomos del adsorbato y adsorbente [2]. El ancho crítico de 2 nm corresponde a una presión relativa $P/P_0 = 0.39$ de la ecuación de Kelvin [3] donde el comportamiento de las capas adsorbidas de N_2 es inestable [4]. Por lo que, la teoría de condensación capilar no se puede aplicar a los poros que tienen anchos de poro menores a 2nm. La condensación capilar se da en el rango de mesoporos y macroporos.

6.2 Modelos de adsorción

6.2.1 Ecuación de Freundlich:

La ecuación de Freundlich [5] es una expresión empírica usada para describir isotermas de adsorción donde hay una respuesta lineal para la capacidad de adsorción (V), como función de la presión de equilibrio (P) o presión relativa (P/P_0) cuando se las expresa en forma logarítmica. Su rango de aplicación varía según el sistema adsorbato-adsorbente [6], la ecuación se representa como:

$$V_{(P)} = AP^{1/n} \quad , \quad 0 < 1/n < 1 \quad (6-1)$$

donde: V es el volumen de gas adsorbido (usualmente en condiciones normales), mientras que A y n son las constantes obtenidas de la gráfica lineal antes mencionada, es decir, la gráfica de $\ln P$ vs. $\ln V(P)$. Esta ecuación se utiliza para describir sistemas donde se produce tanto fisisorción como quimisorción [7] y donde no se conoce la identidad del adsorbato [8]. Las desventajas de esta ecuación son que se limita a determinados rangos de presión, su carácter empírico sin descripción teórica y que no tiende a un límite de cubrimiento conforme la presión crece, por todo esto, en los últimos años se han planteado algunas modificaciones a la ecuación original [9], con mejoras en los resultados.

6.2.2 Ecuación de Langmuir

Uno de los modelos más sencillos, es el modelo de adsorción en "monocapa localizada" sin tomar en cuenta las interacciones laterales [10]. Este modelo considera la superficie de un adsorbente como una superficie energéticamente homogénea, constituida por sitios de adsorción energéticamente, equivalentes, sobre los cuales se adsorbe una monocapa de adsorbato y, transcurrido un tiempo, el sistema alcanza un equilibrio dinámico con la fase gaseosa de manera semejante al de un líquido en equilibrio con su vapor donde el número de moléculas que se adsorben sobre cada sitio es igual al número de moléculas que se desorben de dicho sitio hacia la fase gaseosa.

Las correspondientes isothermas son del tipo I, según la IUPAC [11], lo cual no implica necesariamente que el mecanismo propuesto sea el seguido por el sistema adsorbato-adsorbente durante el proceso de adsorción.

La ecuación (6-2) es la ecuación de Langmuir para isothermas del tipo I

$$\frac{W}{W_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (6-2)$$

reordenando da:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (6-3)$$

Un gráfico de P/V vs P es una recta de pendiente $1/V_m$ y ordenada al origen $1/KV_m$, a partir de los cuales, se pueden calcular la constante K y el volumen de la monocapa adsorbida, V_m . V es el volumen de gas adsorbido sobre la superficie a la presión de equilibrio P .

Cuando se aplica a adsorción física, la isoterma del tipo I se asocia a la condensación en microporos de monocapa cubierta en una región no claramente definida.

La teoría cinética orientada a las mediciones de superficies depende de su capacidad para predecir el número de moléculas requeridas para cubrir el sólido, exactamente con una sola capa molecular (monocapa), otro aspecto importante a tener en cuenta es la cóarea de cada molécula o área efectiva cubierta por cada molécula adsorbida sobre la superficie. Por lo que la superficie podría expresarse como el producto del número de moléculas en una monocapa completa por la cóarea efectiva de una molécula de adsorbato [12].

6.3 La teoría de potenciales de adsorción

La teoría del potencial considera que existe un potencial sobre la superficie del sólido en el que “caen” las moléculas del adsorbato. La capa adsorbida se asemeja a la atmósfera de un planeta –mas comprimida sobre la superficie del sólido, pero su densidad disminuye a medida que uno se aleja de la misma. Desde este punto de vista, formalizada por Polanyi [13], el área inmediata por encima de la superficie de un adsorbente se puede considerar

cubierto por planos equipotenciales, los cuales siguen el contorno de la superficie potencial. Cuando una molécula se adsorbe, se la considera como atrapada entre la superficie y el plano equipotencial límite a la cual el "potencial de adsorción" cae a cero. La figura (6.1) ilustra dichos planos equipotenciales. En el diagrama, Y representa un poro y X una impureza en la superficie.

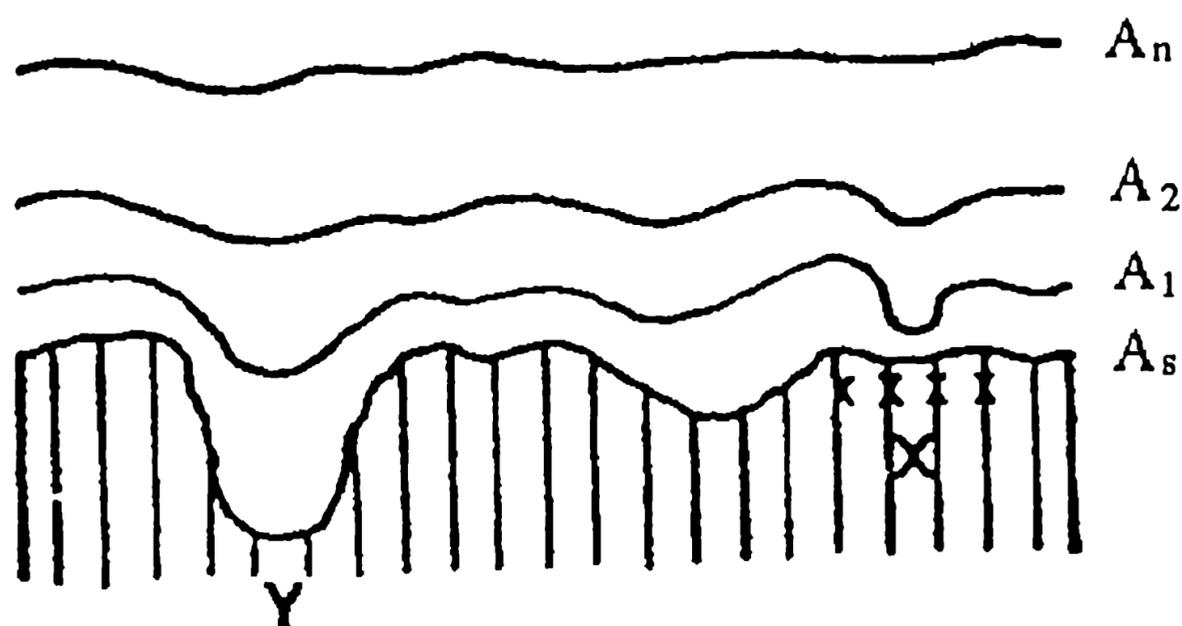


Figura 6.1 Planos de potencial de Polanyi (Ref. 14)

De acuerdo a esta teoría el volumen molar V definido por la superficie del adsorbente y el plano equipotencial A_n , puede contener adsorbato en tres condiciones diferentes dependiendo de la temperatura:

- a) Por encima de la temperatura crítica el adsorbato no se puede licuar y el gas en el volumen de adsorción V , sobre la superficie, se hace más denso.
- b) A temperaturas cercanas y menores que la temperatura crítica, en las proximidades de la superficie se considera al adsorbato como un líquido y la densidad del vapor, decrece a medida que se aleja de la superficie.
- c) Debajo de la temperatura crítica ($T \leq 0.8 T_c$), el volumen de adsorción se considera como un líquido.

Si se considera un gas en equilibrio con una superficie, no debe haber cambio en la energía libre para transportar una pequeña cantidad de una región a otra. Por lo tanto, si A_z representa el trabajo realizado por las fuerzas de adsorción cuando el adsorbato es llevado a una distancia z desde la superficie, debe existir una compresión que compense tal aumento en la energía libre del adsorbato. Así

$$A_z = \int_P^{P_0} V dP \quad (6-4a)$$

El potencial en z necesario para provocar la condensación resulta entonces:

$$A_z = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (6-4b)$$

Donde P es la presión de vapor en equilibrio con la película adsorbida.

La masa de adsorbato puesta en juego está dada por

$$W = \int_0^{\infty} (\rho_z - \rho) \Sigma dz \quad (6-5)$$

Donde Σ es el área de un mol del adsorbato considerado y ρ la densidad del gas.

Por lo tanto de acuerdo a la ecuación (6.4) A_z es el trabajo isotérmico necesario para comprimir el vapor que se encuentra a la presión P hasta la presión de saturación P_0 del líquido, en el volumen de adsorción.

Se pueden estudiar ahora las curvas $RT \ln(P_0/P)$ vs z (o vs el volumen $V = \Sigma z$).

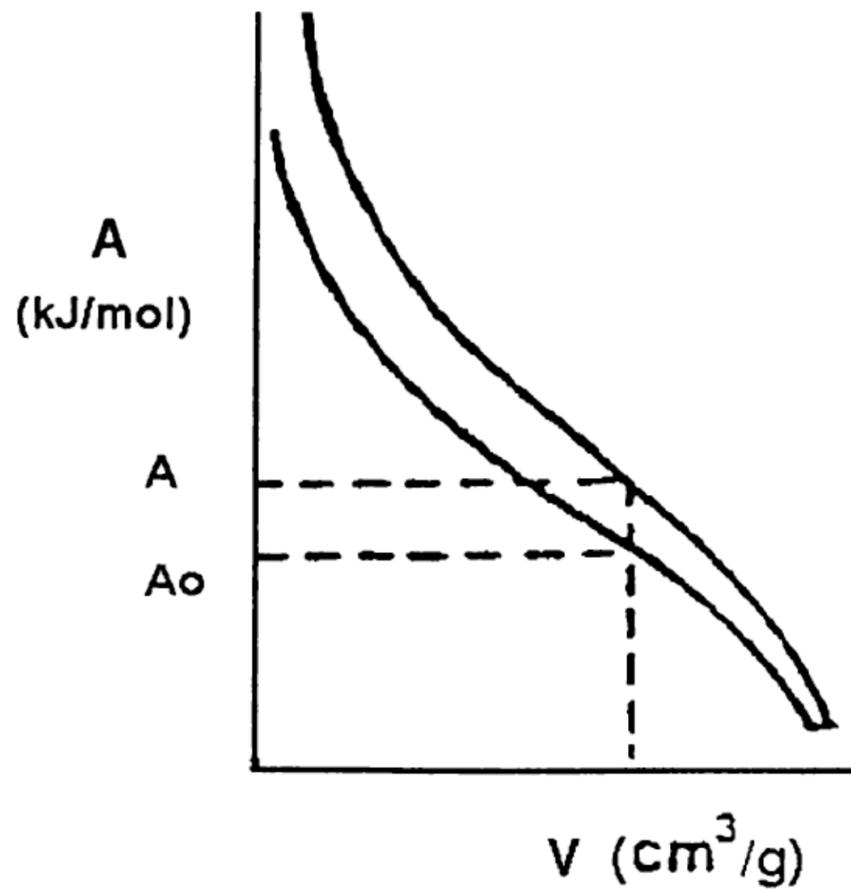


Figura 6.2 Curvas características para dos vapores(Ref. 14)

Mediante las ecuaciones 6.4 y 6.5 se pueden calcular V y A a partir de una isoterma experimental, es decir

$$V = f(A) \quad (6.6)$$

La figura (6.2) muestra las curvas de V vs A también llamadas curvas características.

La similitud en las formas de las curvas características, mostradas en la figura (6.2) y el lado positivo de una curva Gaussiana, Dubinin y Radushkevich [15] postularon que la fracción del volumen de adsorción V ocupado por el adsorbato líquido a varios valores de potenciales de adsorción E pueden ser expresados como una función de Gaussiana en la forma:

$$V = V_0 e^{-(A/E)^2} \quad (6-7)$$

Donde V es el volumen de adsorción total, V_0 el volumen de microporos y E una energía característica. Si dos adsorbatos llenan el mismo volumen de adsorción, sus energías características E y E_0 diferirán solo por tener propiedades diferentes. Consecuentemente Dubinin [14] supuso constante la relación de potenciales E/E_0 y la denominó "coeficiente

de afinidad”, siendo una medida de la afinidad relativa entre adsorbatos respecto a una misma superficie. Utilizando la adsorción de un vapor de referencia con un valor E_0 , la relación de potenciales se puede escribir como:

$$\beta = \frac{E}{E_0} \quad (6-8)$$

sustituyendo en la ecuación característica para el vapor de referencia da:

$$V = V_0 e^{-(A/\beta E_0)^2} \quad (6-9)$$

Usando benceno como vapor estándar o de referencia para el cual se toma $\beta=1$. Dubinin y Timofeev [16] calcularon los valores de β para otros adsorbentes.

6.4 La teoría de llenado de microporos

Una de las descripciones más ampliamente aplicadas al estudiar la adsorción física de gases y vapores sobre adsorbentes microporosos, que presentan isothermas del tipo I [17] fue desarrollado por Dubinin y colaboradores, que en general, se refiere a la teoría de llenado de volumen de microporos (TVFM). Varias ecuaciones han sido propuestas, como tales, las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov.

Existe una diferencia fundamental entre la teoría de Dubinin y la teoría de Langmuir de adsorción que radica en el mecanismo de llenado de poros. En la teoría de Langmuir se asume que la fase adsorbida ocupa una monocapa sobre la superficie del adsorbente, supuesta homogénea. Posteriores al desarrollo de Langmuir, existen otros trabajos previos al de Dubinin, que consideran la adsorción de mono y multicapas sobre superficies porosas y no porosas. En contraposición a estos, Dubinin [17-19] concibió a los microporos como espacios con volumen dentro de los materiales porosos en los cuales las sucesivas moléculas que se adsorben no forman capas discretas; es decir, el adsorbato llena el espacio de adsorción vía el mecanismo de llenado de volumen de microporos.

6.4.1 La ecuación de Dubinin-Astakhov

La base fundamental para las ecuaciones de Dubinin y colaboradores es la teoría de potencial desarrollada por Polanyi (ver sección 6.3). A una temperatura T y presión de equilibrio, P , del gas, A es el trabajo molar diferencial máximo necesario para llevar un mol de gas desde la fase gaseosa a la superficie con el adsorbato. Re escribiendo la ecuación (6-5, con $A \equiv E$) se tiene:

$$A = -\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (6-10)$$

donde: ΔG es la energía libre de Gibbs, R es la constante universal de los gases ideales y P_0 es la presión de vapor del adsorbato.

Por lo tanto, la teoría de llenado de volumen de microporos se puede expresar en una forma muy general, comúnmente denominada como ecuación de Dubinin-Astakhov (D-A) [18], que corresponde a la distribución de estadística de Weibull[20] para el llenado de poros.

$$V = V_0 e^{-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n} \quad (6-11)$$

V es el volumen del adsorbato condensando (volumen equivalente de líquido) dentro de los microporos a temperatura y presión relativa P/P_0 , V_0 es el volumen total de microporos accesible al adsorbato en unidades de (ml/g) consistente con V . E_0 es la energía de adsorción característica dependiente del sólido adsorbente, β es el coeficiente de afinidad (definido en la ec. 6-7) como la relación de potenciales de adsorción del adsorbato en estudio con respecto al adsorbato de referencia, si el compuesto de referencia es benceno, convencionalmente, se toma el valor de $\beta=1$. El parámetro n se determina al ajustar los datos de la isoterma con la ecuación de D-A.

A pesar de las limitaciones de la ecuación de D-A [21,22], éste es hasta hoy la mas empleada en adsorción [6,23]. Según experimentos mostrado para carbones adsorbentes, los valores del exponente n varía de 1 a 3, dicho valor aumenta conforme la estructura de microporos de los carbones activados va alcanzando una mayor homogeneidad. En general el valor de n depende fuertemente del tipo de adsorbente [6,24], valores incluso mayores a

3 son frecuentemente encontrados en la literatura [22] para adsorbentes con microporos de ancho medio pequeños; mientras que los valores de n se aproximan a 1 si los adsorbentes tienen un rango de tamaño de poros más grandes.

6.4.2 La ecuación de Dubinin-Radushkevich

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) fue desarrollado para describir la adsorción física de gases sobre materiales microporosos [25-27] cuando la estructura de poros es uniforme [25-28], cuyo llenado de poros sigue la distribución de Gauss [20,29]. Sin embargo, esta ecuación no describe el comportamiento de los adsorbentes, en todo el rango de presiones relativas. Para sólidos con estructura heterogénea, la isoterma se puede considerar como suma de diferentes contribuciones homogéneas, la cual representa los diferentes rangos de porosidad.

Cuando el valor de n de la ecuación de D-A, toma el valor de $n=2$, al examinar los datos experimentales de adsorción de gases sobre carbones activados, la ecuación que resulta es:

$$V = V_0 e^{\left[-\left(\frac{\Lambda}{\beta E_0}\right)^2\right]} \quad (6-12)$$

tal, como fue desarrollado por D-R [18].

Graficando el $\ln V$ sobre la ordenada y $[\ln(P/P_0)]^2$ sobre la abscisa da una línea recta denominada, ecuación característica de adsorción y tiene la forma:

$$\ln V_{ads} = \ln V_0 - \left(\frac{1}{\beta E_0}\right)^2 \left[RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right]^2 \quad (6-13)$$

Los parámetros de D-R significan lo mismo que para la ecuación de D-A.

6.5 Coeficientes de afinidad

El coeficiente de afinidad β es la relación (ec. 6-7) entre los potenciales de adsorción de un gas o vapor con respecto a una sustancia pura de referencia (normalmente benceno).

Las fuerzas atractivas de las moléculas de gases y vapores sobre la superficie de cada adsorbente son distintas, por lo tanto, los valores distintos de β que se obtienen son diferentes. En la tabla 6.2 se encuentran los datos experimentales de coeficientes de afinidad β , publicados por distintos autores [27,30-32] para carbones activados.

Tabla 6.2

Molécula	β exp.	Referencias
N ₂	0.33	27,30
CO ₂	0.35	27,30
CH ₄	0.35	27,31
C ₂ H ₄	0.79	32
C ₂ H ₆	0.80	32
O ₂	0.32	32
Ar	0.26	32

Existen opiniones distintas de qué valores de β usar para las moléculas [33,34]. En el caso de nitrógeno y metano, los valores mostrados son muy utilizados en la caracterización estructural de materiales porosos y en el caso de CO₂, según Linares y Solano [34] el valor de β es consistente con el valor experimental a pesar de las observaciones realizadas por Bickford et al [33].

Se ha planteado la posibilidad de evaluar empíricamente los valores de β a partir de las propiedades de las moléculas, tales como, paracoros [32,35], polarizabilidades [35,36] y volúmenes molares [32,36]. Sin embargo no existe aún un soporte teórico para relacionar dichas propiedades con el coeficiente de afinidad, por lo tanto, si se desean usar estos valores aproximados se deben especificar cuidadosamente su contexto.

6.6 Distribución de Tamaño de Poros

La determinación de propiedades estructurales de los materiales porosos es de fundamental importancia en el campo de la tecnología de adsorción de gases y líquidos, pues, la búsqueda de las distintas aplicaciones dependerá de las características básicas del

adsorbente como son, la forma de los poros, las dimensiones de los mismos y la estructura química de sus paredes.

Un problema básico en la caracterización de sólidos microporosos lo constituye la determinación de los parámetros de la estructura de sus microporos. Como se mencionó, Dubinin y Radushkevich propusieron una ecuación que describe la adsorción física de gases sobre sólidos microporosos, esta propuesta constituye uno de los modelos más utilizados en la teoría de adsorción de gases y vapores sobre carbones microporosos [25,26,37]. Por otra parte varios autores [38-40] postulan que la ecuación de D-R es aplicable solamente a sólidos que tienen una estructura uniforme de poros. También se han propuesto diversas ecuaciones para microporos no-homogéneos [28,39,41-44]. Una de ellas es la conocida ecuación de Dubinin-Astakhov (sección 6.4.1), una generalización de la ecuación de D-R.

La evaluación de la textura porosa en carbones activados con distribuciones de tamaño de poros anchos, es un tópico que ha sido ampliamente discutido en la literatura. Al respecto, varios autores [45-47] propusieron métodos para la determinación de la distribución de tamaño de poros de sólidos microporosos, tales como, el método α_s [48], preadsorción de n-nonano [49], mallas moleculares [50,51] y varias modificaciones de la ecuación de D-R [52-55], tomando en cuenta la descripción de la heterogeneidad energética de superficies sólidas por una aproximación termodinámica [56-58] y heterogeneidad geométrica [59-62].

El método más simple para la caracterización de microporosidad es la aplicación de la relación entre el ancho medio de microporos de ranura abierta entre dos placas paralelas, L y la energía de adsorción característica, E_0 . Como esta, muchas relaciones fueron propuestas sobre la base de investigaciones teóricas y experimentales [51,65-69]. De acuerdo al conjunto de datos independientes obtenidos a partir de una técnica de inmersión y de ángulos de barrido pequeños de rayos X (SAXS), Dubinin planteo una simple relación proporcional entre E_0 y L [65]; luego, esta relación fue modificada por Dubinin y Stoekli [70]. El ancho medio de poros fue estimado usando la ecuación de Stoekli et al [50,63], cuando la energía característica se encuentra entre 20 y 42 [kJ/mol], ecuación (6-14).

$$L = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad (6-14)$$

donde: L es el ancho medio de poros y E_0 es la energía característica de adsorción en [kJ/mol]. Este rango de energías corresponde a tamaños de poros entre 0.35 a 1.3 nm para los cuales la validez de esta ecuación fue comprobada [71]. La ecuación (6-15) de Dubinin [72] fue usada para valores bajos de E_0 , es decir para tamaños de poros más grandes.

$$L = \frac{24}{E_0} \quad [\text{nm}] \quad (6-15)$$

Existen otras ecuaciones que pueden alternar con la ecuación (6-15), para cuando las energías de los poros son muy bajas. Una de ellas fue desarrollada por Choma and Jaroniec según Gauden et al [51] (ecuación 6-16).

$$L = \left(\frac{10.416}{E_0} \right) + \left(\frac{13.404}{E_0^3} \right) + 0.008212E_0 + 0.5114 \quad (6-16)$$

y la otra por Stoeckli y colaboradores [50,63] (ecuación 6-18).

$$L = \frac{16.5}{E_0} \quad (6-17)$$

Las curvas de E vs. L correspondiente a las ecuaciones planteadas se encuentran en la figura (6.3). Las ecuaciones descritas anteriormente fueron seleccionadas de acuerdo al gráfico mencionado.

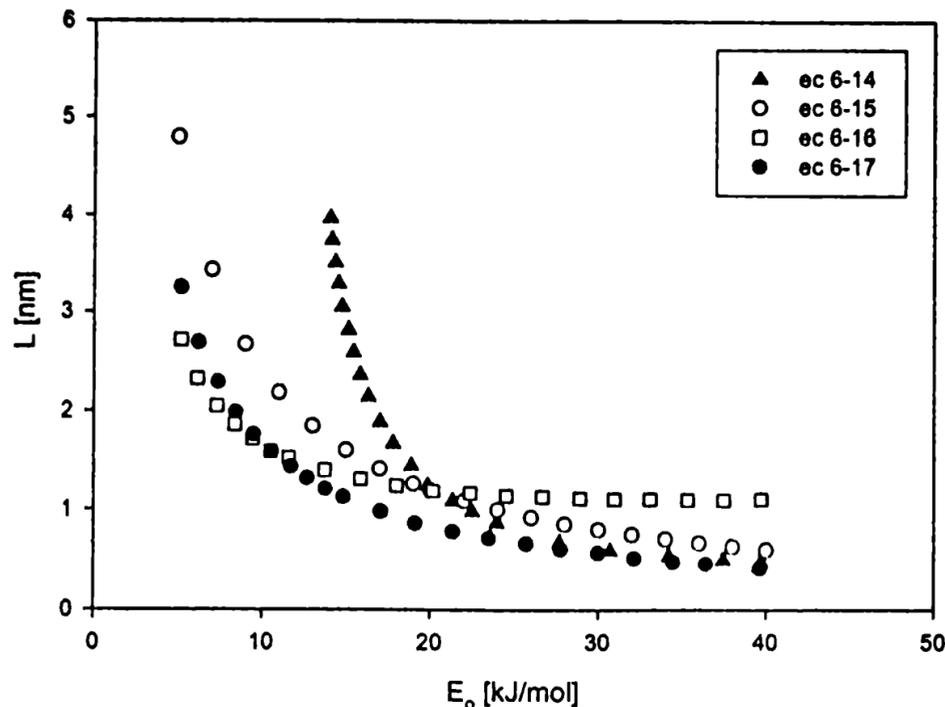


Figura 6.3 Curvas E_0 vs L de las ecuaciones, 6-14 al 6-17.

Referencias bibliográficas

1. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L., Pierotti RA, Rouquerol J., Simieniewska, Pure Appl Chem 57(1985)603-605.
2. Marsh H., Carbon 25(1)(1987) 49-58.
3. Radovic Ljubisa R., Chemistry and Physics of Carbon, vol. 28, ed. Marcel Dekker, Inc., New York, cap. 2, 2003.
4. Greg SJ, Sing KSW, Adsorption, Surface Area and Porosity, London: Academic Press, 1982, p.154.
5. Freundlich H., Colloid and Capillary Chemistry, English translation of 3rd German Edn. (trans H.S. Hatfield), Methuen, London, 1926.
6. Rudzinsky W and Everett D.H., Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Ed. Academic Press INC, San Diego, cap 2, 1992.
7. Trapnell B. M., Proc. R. Soc. London, A, 206(1951) 39.
8. Treybal R.S., Mass-Transfer Operation, 3rd Ed. MacGraw Hill, New York, 581-582, 1980.
9. Sips, R., J. Chem.Phys., 16(1948)490; ibid, 18(1950)1024.
10. Botanni J. E., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 1982.
11. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing KSW, Adsorption by Powders and Porous Solids, San Diego, Academic Press, p.19, 1999.

12. Lowell S. Introduction to Powder Surface Area, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1979.
13. Polanyi M, Verh Dtsch. Phys. Ges., 16(1914) 1012
14. Dubinin M.M., Chem. Rev, 60(1960)235
15. Dubinin M.M., and Timofeev D.P., Zh. Fiz. Khim., 22(1948)133
16. Dubinin M. M., and Radushkevich L.V., Isv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekn, Nauk, 1165, 1958.
17. Dubinin M.M., in Chemistry and Physics of Carbon, Vol 2, Ed. P.L. Walker, Jr. Edward Arnold, Ltd., New York, 1966.
18. Dubinin M. M., Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 9 Ch. I. Ed. D.A. Cadenhead et al, Academic Press, New York, 1975.
19. Clarkson C.R., Bustin R.M. and Levy J.H., Carbon Vol 35, No.12(1997) 1689-1705
20. Chen S.G. and Yang R.T., Langmuir, 10 (1994), 4244-4249.
21. Toth J., J. Colloid Interface Sci. 163 (1994) 299.
22. Gauden P.A., Terzyk A.P., Rychlicki G., Kowalczyk P., Cwiertnia M.S., and Garbacz J.K., J. Colloid and Interface Sci, 273(2004)39-63.
23. Jaroniec M., Madey R., Physical Adsorption on Heterogeneous Solids, Elsevier, Amsterdam, 1988.
24. Osawa A., Kusumi S., Ogino Y., J. Colloid Interface Sci. 56 (1976) 83.
25. Dubinin M.M. In progress on surface and Membrane Science (Editado por Matijevich E.) col 9, p.231, Academic Press, New York (1975).
26. Rodríguez Reinoso F. and Linares Solano A., In Chemistry and Physics of Carbon (Editado or Thrower), vol 21, p.1 Marcel Dekker, New York (1991).
27. Marcilla-Gomis A., Garcia-Cortes A.N. and Mrtin-Martinez M., Carbon, 34 No. 12 (1996) 1531-1538.
28. Gil A. Grange P., Colloids and Surfaces A: Physicochem En. Aspects 113(1996)39-50.
29. Mikhail R.Sh and Robens E., Microestructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Ed. John Wiley & Sons, New York, p.94 (1983).
30. Cazorla-Amorós D., Aalcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A. and Linares-Solano A., Langmuir 14 (1998) 4589-4596.

31. Stoecli F., Guillot A., Hugi-Cleary D., Slassi A.M., Carbon 38 (2000) 938-941.
32. Wood G.O., Carbon 39 (2001) 343-356.
33. Bickford E.S., Clemons J., Escallón M.M., Goins K., Lu Z., Miyanaki J., Pan W., Rangel-Méndez R., Senger B., Zhang Y., Rodovic L, Carbon 42(2004) 1867-1871.
34. Linares-Solano A., Stockli F., Carbon 43(2005) 651-673.
35. Reucroft P.J., Simpson W.H., Jonas L.A., J. Phys. Chem., 75(1971) 3526-3531.
36. Dubinin MM, Tomofeyev P., Adsorption of vapors on active carbons in relation to the properties of the adsorbate. Dokl Akad Nauk SSSR 1946, 54:701-704.
37. Carrot P.J.M., Roberts R.A. and Sing K.S.W., Carbon, 25(1987)59.
38. Stoekli H.F., J. Colloid Interface Sci., 59(1977)184.
39. Dubinin M.M, Stockli H.F, J. Colloid Interface Sci., 75(1980)34
40. Jaroniec M. And Piotrowska, Monah. Chem, 117 (1986) 107.
41. Gil A. and Montes M. , Langmuir 10 (1994) 291.
42. Carrasco-Marin F., López-Ramón M.V. and Moreno-Castilla C., Langmuir 9(1993) 2758.
43. Dubinin M.M. and Radushkevich L.V., Carbon, 27 (1988)457.
44. Jaroniec M., Madey R., Lo X. and Choma J., Langmuir, 4(1988)911.
45. Mikhail R.Sh., Brunauer S. and Bodor E.E., J. Colloid Interface Sci., 26(1968)45.
46. Horvath G. and Kawazoe K. J. Cem Eng. Jpan, 16 (1983)470.
47. Patrykiewicz A., Sokolowski S., Stawinski J. and Sokolowska Z., J. Colloid Interface Sci., 124 (1988) 371.
48. Sing KSW, Chem Ind. 1520 (1968).
49. Greg S.J. and Langford J.F., J.Chem Soc., Farady Trans. I, 65(1969)1394
50. Cazorla-Amorós D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., and Linares-Solano A., Langmuir 14(1998)4589-4596.
51. Gauden P.A., Terzyk A.P., Rychlicki G., Kowalczyk P., Cwiertnia M.S., and Garbacz J.K., J. Colloid and Interface Sci, 273(2004)39-63.
52. Dubinin M.M. and Asthakov V.A., Izv, Akad, Nauk, SSSR Ser Khim. 71 (1971)5
53. John P.T., and Datta K.K., Ind. J. Technol, 13(1975)34
54. John P.T., and Agarwal R.K., Ind. J. Technol. 13(1975) 556

55. Jaroniec M., Choma J., Rodríguez-Reinoso F., Martín-Martínez, *Carbón* 30(1992)95
56. Jaroniec M. Madey R., Choma J., McEnaney and Mays T.J., *Carbon*, 27(1989)77.
57. Jagiello J. and Schawarz J.A., *langmuir*, 9 (1993)2513.
58. Stoekli H.F., Lavanchy A and krachenbuchi F. In J. Rouquerol and Sing KSW (Eds), *Adsorption at the Gas-Solid and liquid-solid Interface, Proc Int. Symp. Aix-en-Provence, 21-23 September 1981, Studies in Surface Science and Catalysis. Vol.10, Elsevier, Amsterdam, 1982, p.201.*
59. Seaton N.A., Walton JPRB and Quirke, *Carbon*, 27(1989)853.
60. Lastoskie C.M., Gibbins K.E. and Quirke N., *J. Phys.Chem*, 97 (1993)4786.
61. Nicholson D. *J.Chem Soc. Faraday Trans.* 90(1994)181.
62. Ehrburger-Dolle F., *Langmuir*, 10(1994)2052.
63. Jaroniec M., Choma J., *Mater. Chem. Phys.*, 19(1988)267.
64. Jaroniec M. And Brauer P., *Surf. Sci. Rep*, 6(1986)65.
65. Dubinin M.M., *Carbon* 23 (1985)373.
66. Bhatia S.K., Shethna H.K., *Langmuir* 10(1994)3230.
67. Stoekli H.F., Huguenin D., Laederach A., *Carbon* 32(1994)1359.
68. Chen S.G., Yang R.T. *J. Colloid Interface Sci*, 177(1996)298.
69. Ohkubo T., Iiyama T., Nishikawa K, Suzuki T., Kaneko K., *j. Phys. Chem.* 103 (1999)1859.
70. Dubinin M.M., Stoekli H.F., *J. Colloid Interface Sci.* 75(1980) 34.
71. Stockli F., Ballerini L., *Fuel* 70(1991) 557.
72. Dubinin M.M., *Carbon*, 23(1985)373.

7. Modelado

La mayoría de las muestras de carbón activado (CAT, SHIRASAGI, CG900, NORIT) estudiadas en el presente trabajo son microporosas, con excepción de la muestra FLUKA mesoporosa, pero que también presenta microporos, por tal razón, se ha concentrado el esfuerzo en estudiar la región de microporos, para determinar su ancho medio, a partir de las distribuciones de tamaños de poros (PSDs). Con este propósito y a fin de investigar los procesos de adsorción en detalle, en primer lugar se adoptaron los siguientes modelos: Freundlich, BET, Langmuir y Dubini-Raduskevich (D-R). Posteriormente, para el estudio de la distribución de tamaño de poros, se empleó la ecuación de Dubinin-Astakhov (D-A), generalización de la ecuación de D-R.

Para la aplicación de los modelos de D-A y DR (ecuaciones 6.11 – 6.13) y tomando en cuenta las discusiones en la literatura [1, 2] se adoptaron los valores de la Tabla 6.2.

7.1 Ajuste de datos experimentales con las aproximaciones de Freundlich, Langmuir, BET y Dubinin-Radushkevich (D-R).

Los resultados de la aplicación de los modelos mencionados a las isothermas experimentales de adsorción de gases sobre las muestras de carbón activado, en todo el rango de presiones (tabla C1, apéndice C), indican que ninguno de los modelos empleados describe el comportamiento de todo el rango de presiones, puesto que los valores de desviación estándar (S) usados como criterio para determinar la bondad de los ajustes, dan valores altos para las isothermas de N₂, O₂, Ar, CH₄ a 80.2K y C₂H₆ a 189.2K; en cambio, los ajustes realizados sobre las isothermas de adsorción de CH₄ a 189.2K y CO₂ a 273.2 K mediante el modelo de D-R dan valores razonables, incluso el C₂H₄ a 189.2 K se convierte en una alternativa interesante para estudiar la microporosidad de estos materiales.

Cuando se aplican dichos modelos solo en la zona de bajas presiones la desviación estándar del N₂ (80.2) disminuye considerablemente, especialmente con el modelo de D-R y por tanto, se incorpora al grupo de CH₄ (189.2K) y CO₂ (273.2K). Estos tres gases permiten explorar muy bien la estructura microporosa de los materiales mediante el modelo de D-R.

Como se aprecia en los resultados, ninguno de estos modelos ajustan de manera global las isothermas experimentales, tan solo lo hacen para ciertos rangos de presión.

7.2 Modelo I: Ajuste de los datos experimentales empleando el modelo de D-R

En las figuras 7.3 a 7.12 se muestran las curvas características del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Ar, N₂, O₂ y CH₄ a 80.2 K, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ a 189.2 K y CO₂ a 273.2K, sobre los cinco carbones activados (CAT, SHIRASAGI, CG900, NORIT, FLUKA).

Las gráficas (7.1) y (7.2) corresponden al carbón activado CAT, la figura (7.1) presenta las curvas características de adsorción de los gases a 80.2 K, mostrando dos regiones lineales, una en el rango de bajas presiones (valores altos de $(\ln(P_0/P))^2$) y la otra en rango de altas presiones, dando indicios de la presencia de dos tamaños de microporos. Al final de las rectas mencionadas, la curva se desvía hacia arriba correspondiente a la condensación capilar en meso y macroporos [3]. El Ar que tiene una coárea más pequeña que las demás, muestra una tercer recta si bien no muy definida, pudiendo ser indicativa de la presencia de ultramicroporos ($L < 0.7\text{nm}$) [4,5]. La figura (7.2) muestra un comportamiento lineal que tiende a intersectar en un solo punto el eje de las ordenadas, correspondiente al valor del volumen de microporos de la muestra. Las curvas características de CH₄ y CO₂ se encuentran distantes del punto de intersección debido a los valores altos de presiones de vapor a la temperatura de trabajo. La curva que corresponde a CO₂, muestra una desviación muy suave con respecto a la línea recta inicial, mostrando otro tamaño de poros. Lo propio ocurre con la curva del CH₄. El C₂H₆ no se adsorbe a muy bajas presiones debido a las limitaciones difusionales y estéricas de dicha molécula y al efecto de malla molecular [5,6] recién en el rango de presiones relativas altas se observa una región lineal. En síntesis, esta muestra presenta heterogeneidad estructural.

Las figuras 7.3 muestran las curvas características para N₂, Ar, O₂ y CH₄ a 80.2 K correspondientes al carbón activado SHIRASAGI. Estas curvas son parecidas a CAT con dos porciones lineales no muy bien definidas, reiterando la heterogeneidad estructural. La figura 7.4 muestra dos porciones lineales para cada gas, en el caso de CO₂ a 273.2K y CH₄ a 189.2K que presentan una ligera desviación hacia arriba, en cambio, para C₂H₄ y C₂H₆ tienen dos rectas, cada una claramente establecida, confirmando la heterogeneidad estructural y dos tamaños de poros.

La muestra de carbón activado CG900 (figura 7.5) presenta curvas características con mayor tendencia lineal, evidenciando la presencia de un solo tamaño

de microporo, es decir, esta muestra tiene una estructura homogénea de microporos. Al final de la curva, ésta se eleva abruptamente por la adsorción y condensación capilar sobre la superficie. En la figura (7.6) se ven dos regiones lineales sobre cada una de las curvas características, indicando que, a pesar de la homogeneidad estructural mostrada en las curvas de la figura 7.5, aquí aparecería una pequeña diferencia en los tamaños de microporos estrechos.

La muestra de carbón activo NORIT (figura 7.7) presenta claramente tres regiones lineales por la presencia de tres tamaños de poros, la última región lineal, a altas presiones, puede deberse al proceso cooperativo de llenado de microporos [4,5] y finalmente la condensación capilar en meso y macroporos. La figura (7.8) muestra curvas que tienen un parecido a las curvas presentadas en las muestras anteriores, donde el C_2H_6 se ve impedido de penetrar los poros muy estrechos (efecto malla).

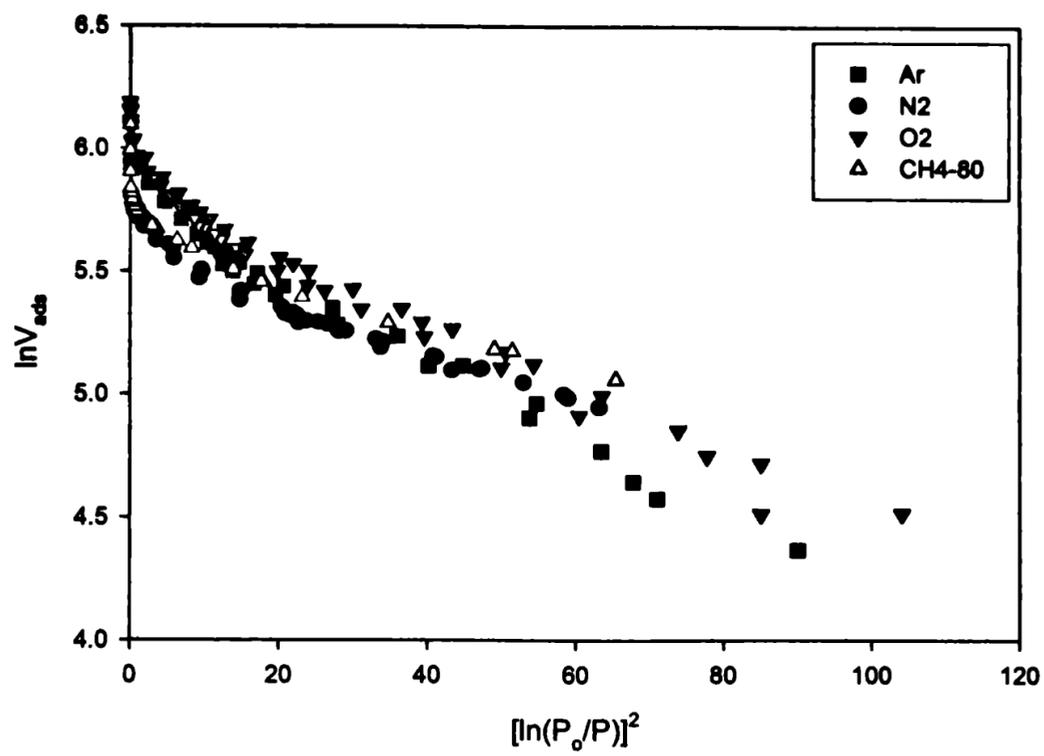


Figura 7.1 Representación gráfica del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Ar, N₂, O₂ y CH₄ a 80.2 K sobre CA CAT.

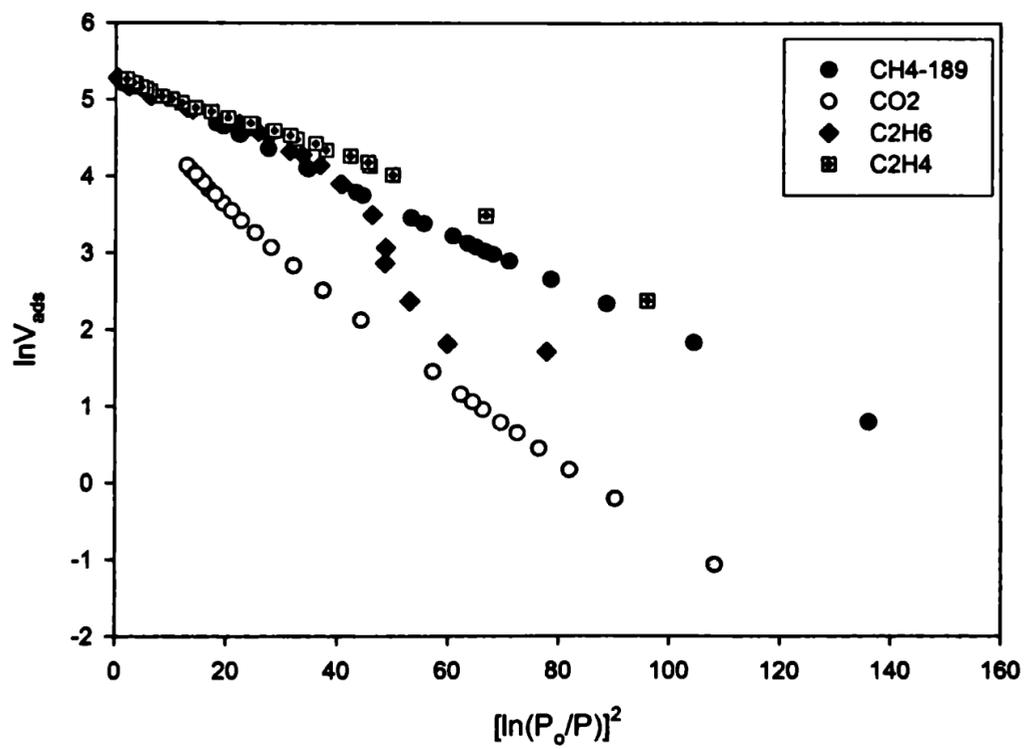


Figura 7.2 Curvas características del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ a 189.2 K y CO₂ a 273.2 K sobre el carbón activado CAT.

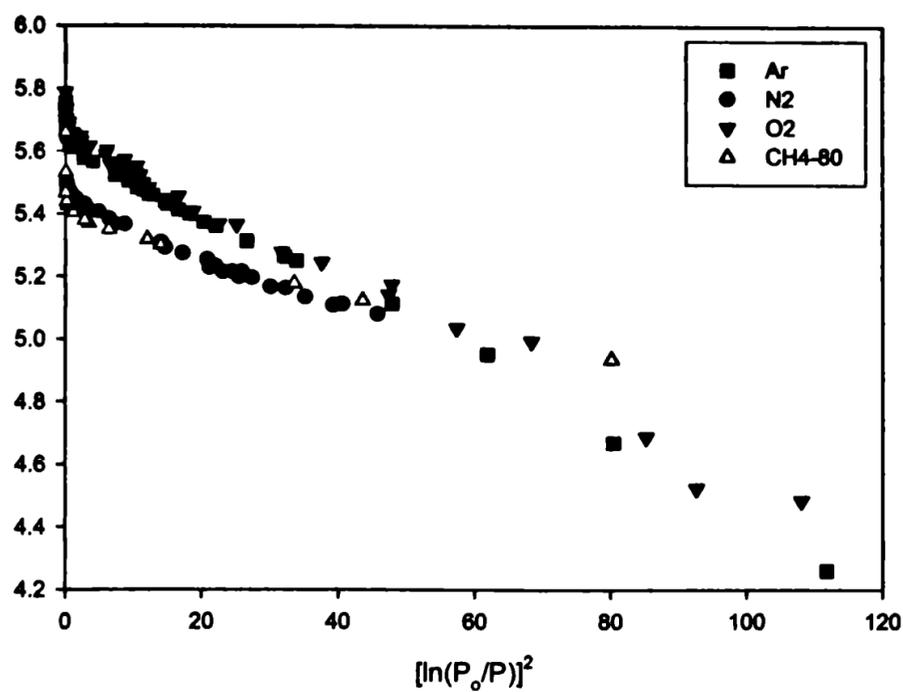


Figura 7.3 Representación gráfica del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de Ar, N₂, O₂ y CH₄ sobre carbón activado SHIRASAGI.

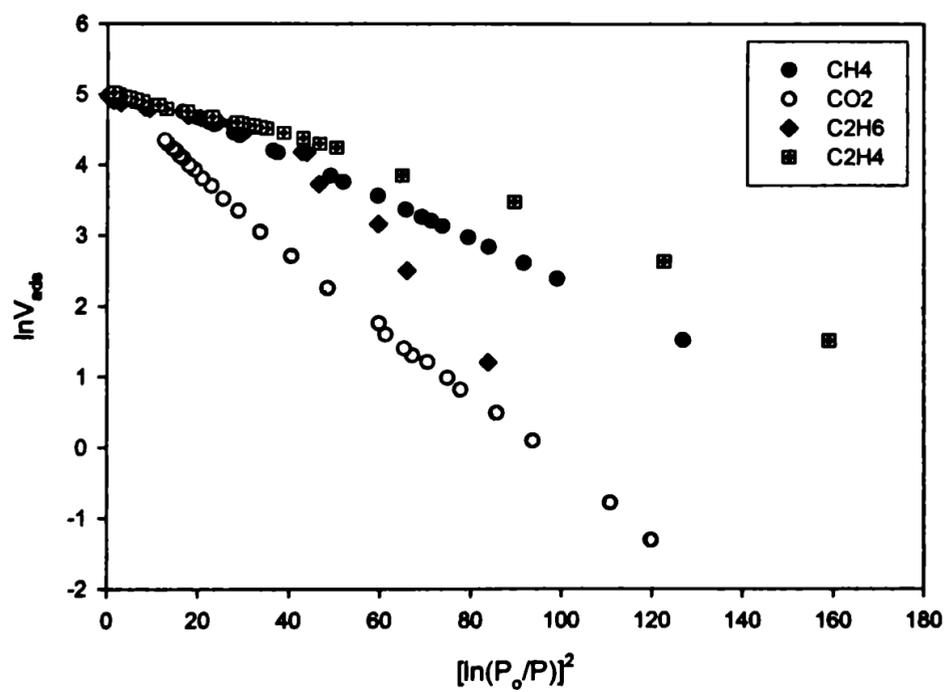


Figura 7.4 Curvas características del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ a 189.2 K y CO₂ a 273.2 K sobre el carbón activado SHIRASAGI.

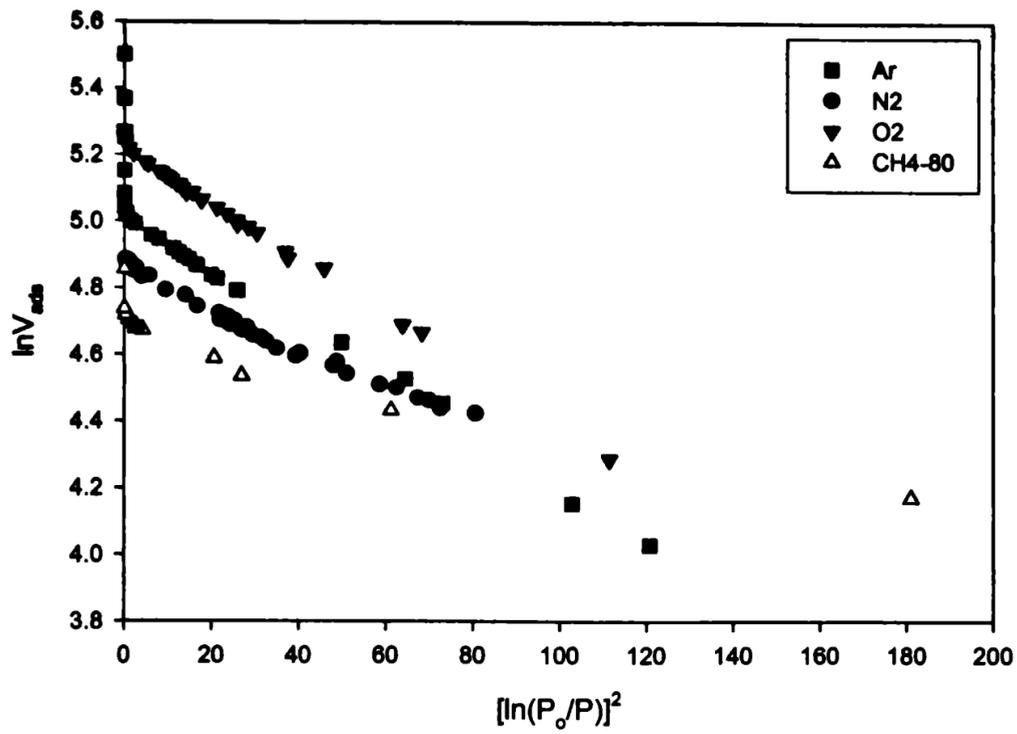


Figura 7.5 Representación gráfica del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Ar, N₂, O₂ y CH₄ sobre carbón activado CG900.

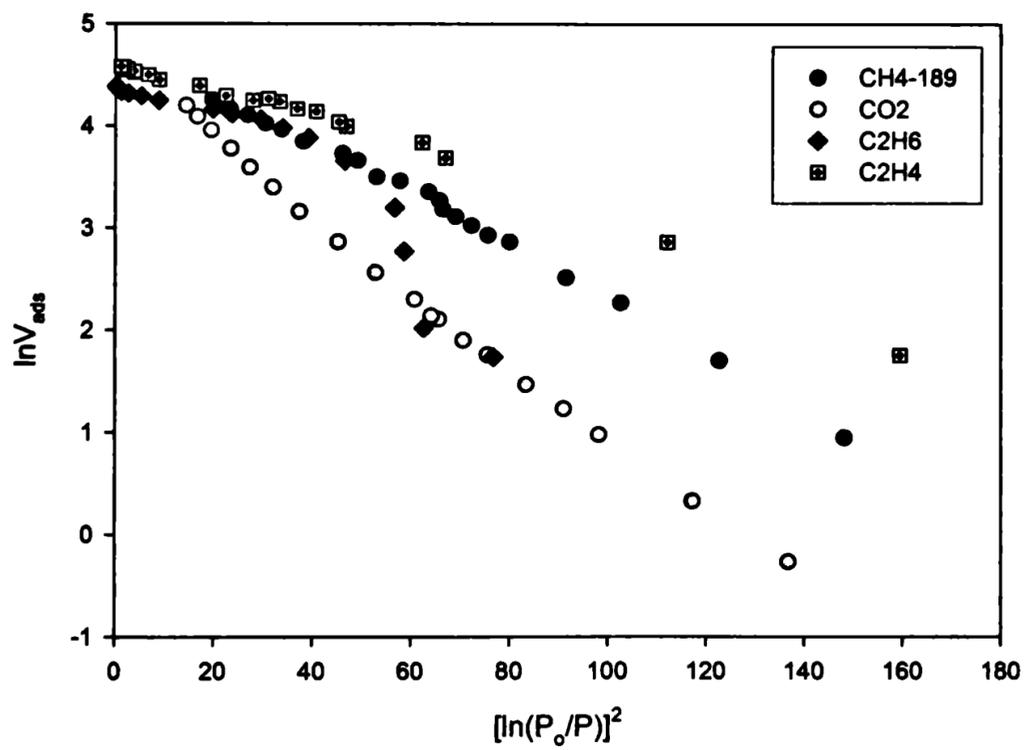


Figura 7.6 Curvas características del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de . CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ a 189.2 K y CO₂ a 273.2 K sobre el carbón activado CG900.

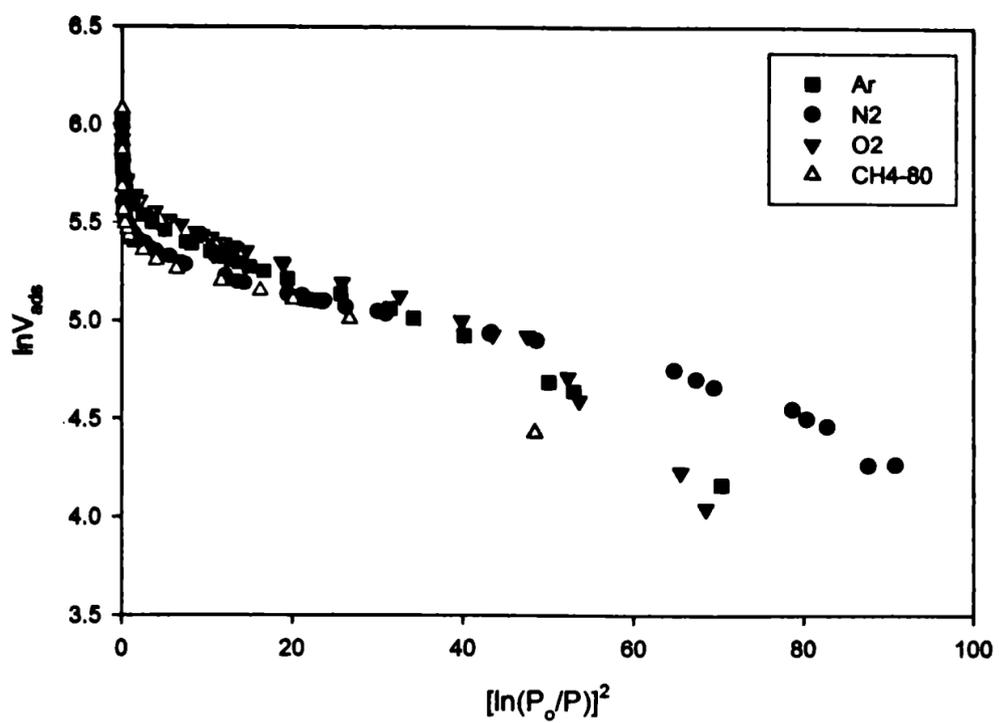


Figura 7.7 Representación gráfica del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de Ar, N₂, O₂ y CH₄ a 80.2 K sobre carbón activado NORIT.

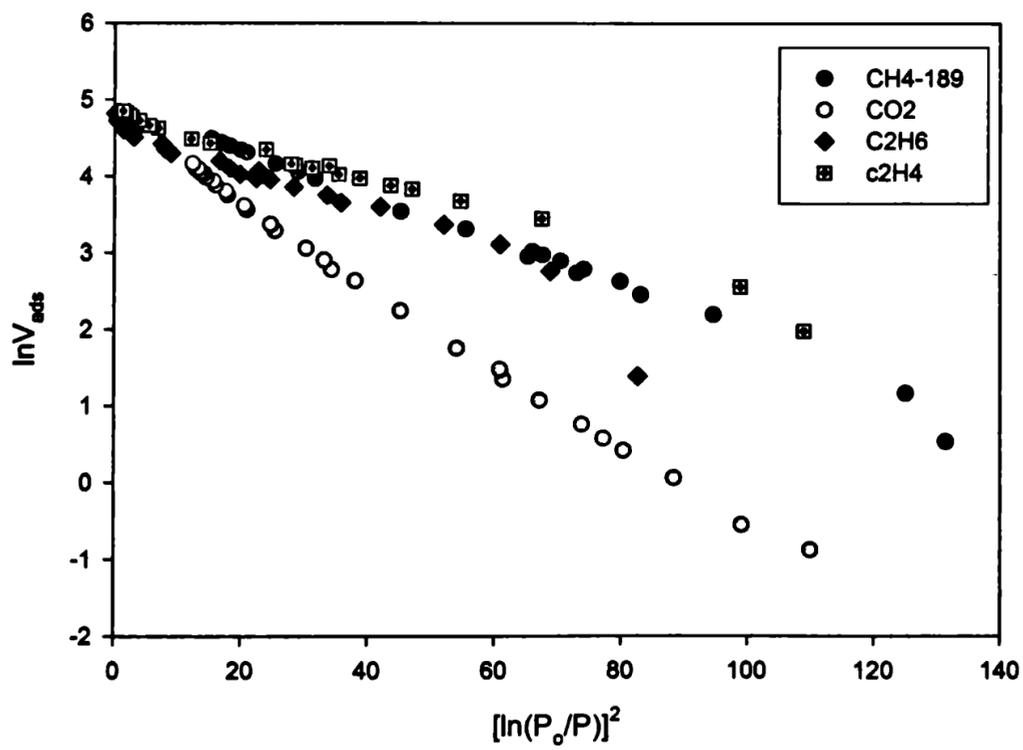


Figura 7.8 Curvas características del modelo de D-R para las isotermas de adsorción de CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ a 189.2 K y CO₂ a 273.2 K sobre el carbón activado NORIT.

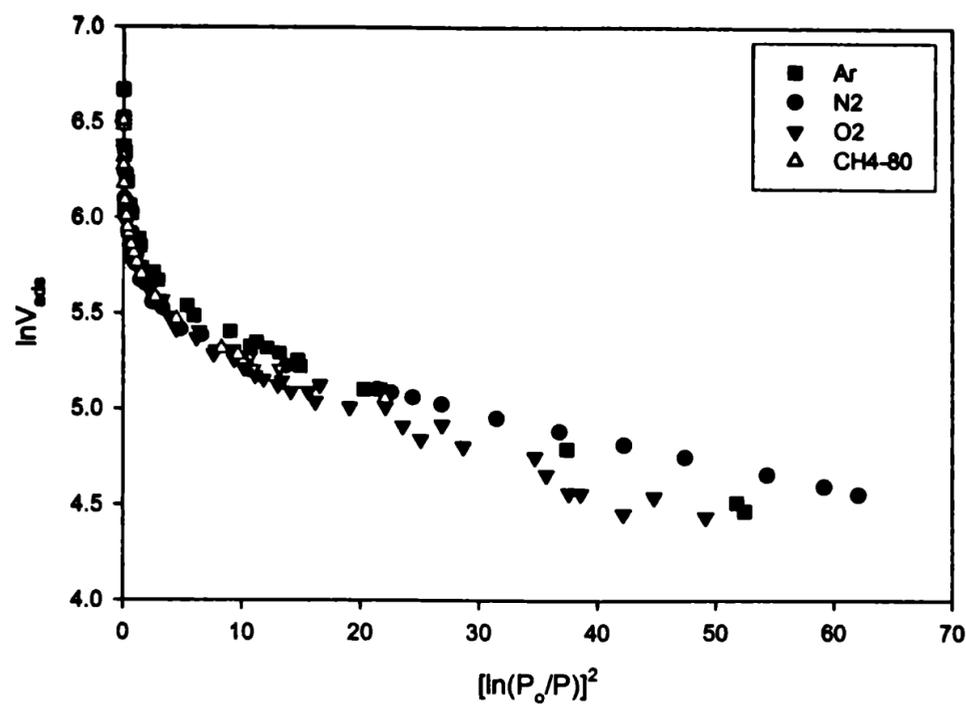


Figura 7.9 Representación gráfica del modelo de D-R para las isothermas de adsorción Ar, N₂, O₂ y CH₄ sobre carbón activado FLUKA

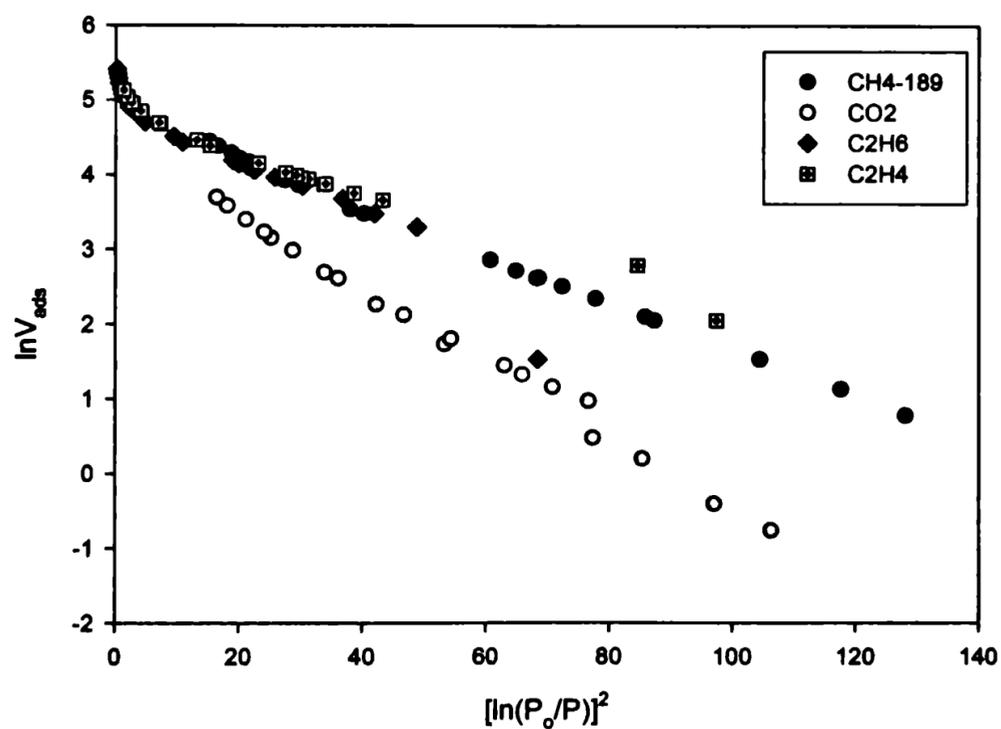


Figura 7.10 Curvas características del modelo de D-R para las isothermas de adsorción de CH₄, C₂H₆ y C₂H₄ a 189.2 K y CO₂ a 273.2 K sobre el carbón activado FLUKA.

En las figuras (7.9) a (7.10) se presentan las gráficas para la muestra de carbón activado FLUKA, en la primera se observan líneas rectas muy bien definidas en el rango de bajas presiones por la presencia de un solo tamaño de microporos y luego, la

desviación hacia arriba muestra el rango donde se produce la condensación capilar en mesoporos, que contiene dicha muestra.

7.3 Distribución de ancho medio de poros empleando el modelo de D-R

Con la ecuación de D-R (6.13) se determinaron las energías de adsorción promedio para las distintas muestras estudiadas, usando valores de β dados en la Tabla 6.2. Con dichos valores de energías se estimó el ancho medio de poros de tales muestras, empleando las ecuaciones (6-14 a 6-17). Los gráficos de la distribución de poros de las muestras se presentan en las figuras (7.11 al 7.15).

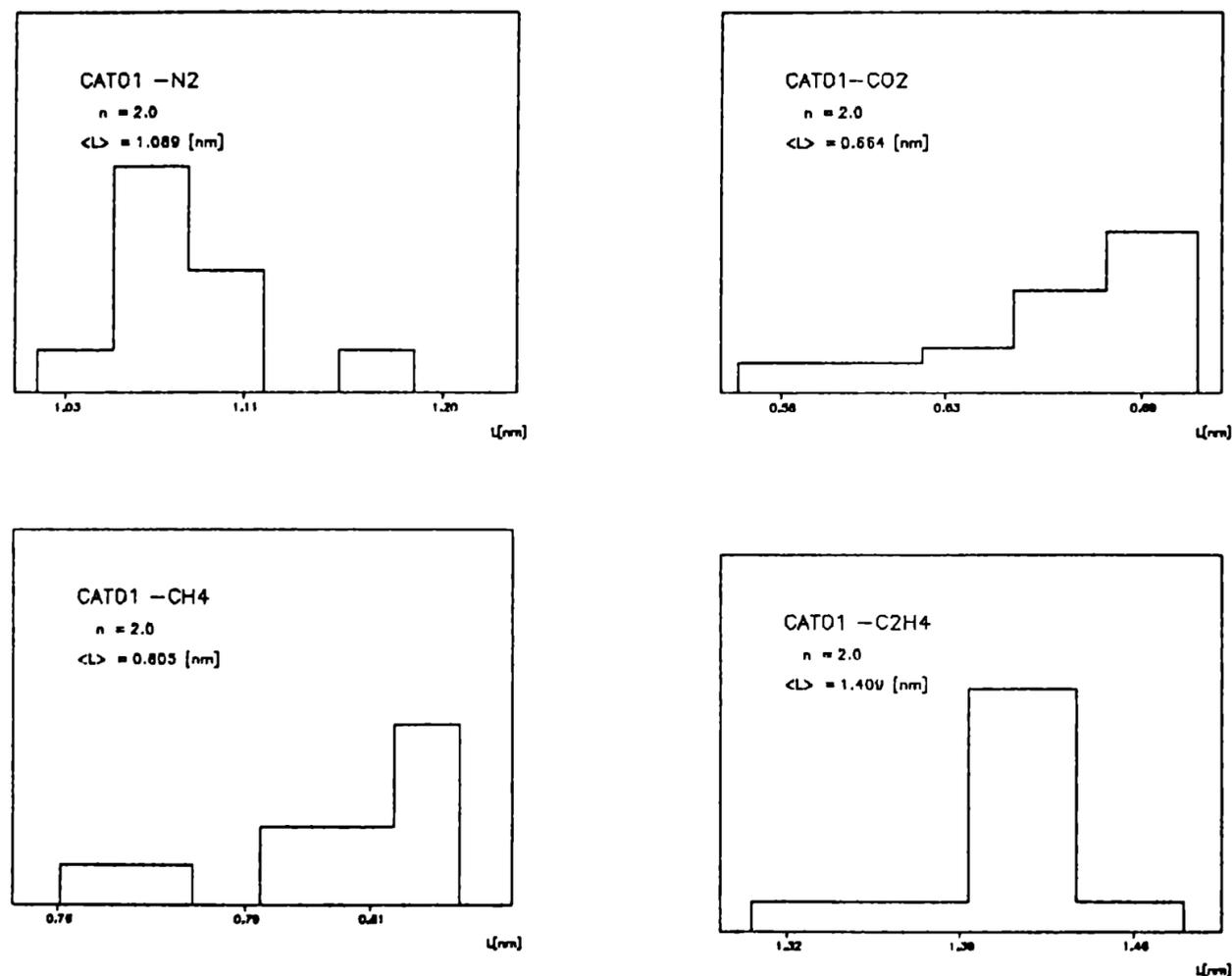


Figura 7.11 distribución de ancho medio de poros L del carbón activado CAT, determinada mediante el modelo de D-R.

El análisis del tamaño de poros se comenzó con N_2 , CO_2 y CH_4 , considerando posteriormente al C_2H_4 como una alternativa, que conformó un grupo de cuatro gases con los cuales se buscó determinar el ancho medio de poros.

Como se puede apreciar en la figura (7.11), la distribución de tamaño de poros de la muestra CAT dado por el N_2 señala un ancho medio de poro de 1.1 nm, el CO_2 no da un tamaño de poro definido, sin embargo señala que el tamaño de poros se encontraría a valores de L más altos, de igual manera, el CH_4 , en cambio el C_2H_4 , detecta un tamaño de poro aparentemente más grande que el determinado por el N_2 .

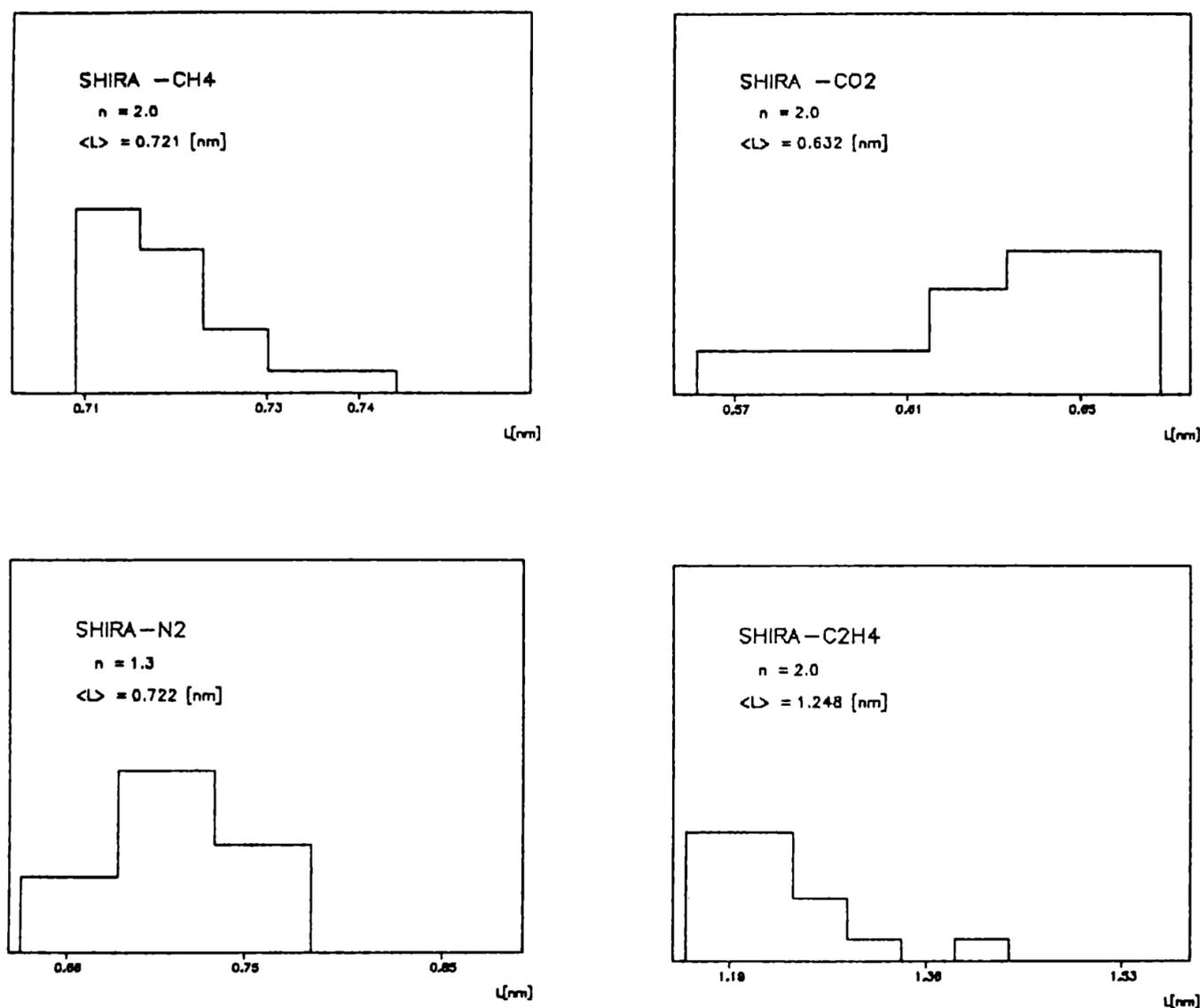


Figura 7.12 distribución de ancho medio de poros L del carbón activado SHIRASAGI, determinada mediante el modelo de D-R.

La distribución de tamaño de poros que corresponde al N_2 (figura 7.12), muestra que el carbón SHIRASAGI tiene un ancho medio de poros de 0.72 nm, el CO_2 señala que la mayor población de poros se encuentra a valores más altos que 0.6 nm, el CH_4 evidencia valores por debajo de 0.7 nm, lo que implicaría la presencia de otro tamaño de

poros distinto al detectado por el N_2 . Aunque ningún otro gas da señales de poros tan pequeños. El C_2H_4 indica que el tamaño de poros se encuentra a por debajo de 1.2 nm, situación que permite asegurar el tamaño de poros es el detectado por el N_2 .

En la figura (7.13) el N_2 da la información de un ancho medio de poros de 0.63 nm para la muestra CG900, el CO_2 indica que el tamaño del poro esta a valores por encima de 0.40 nm,

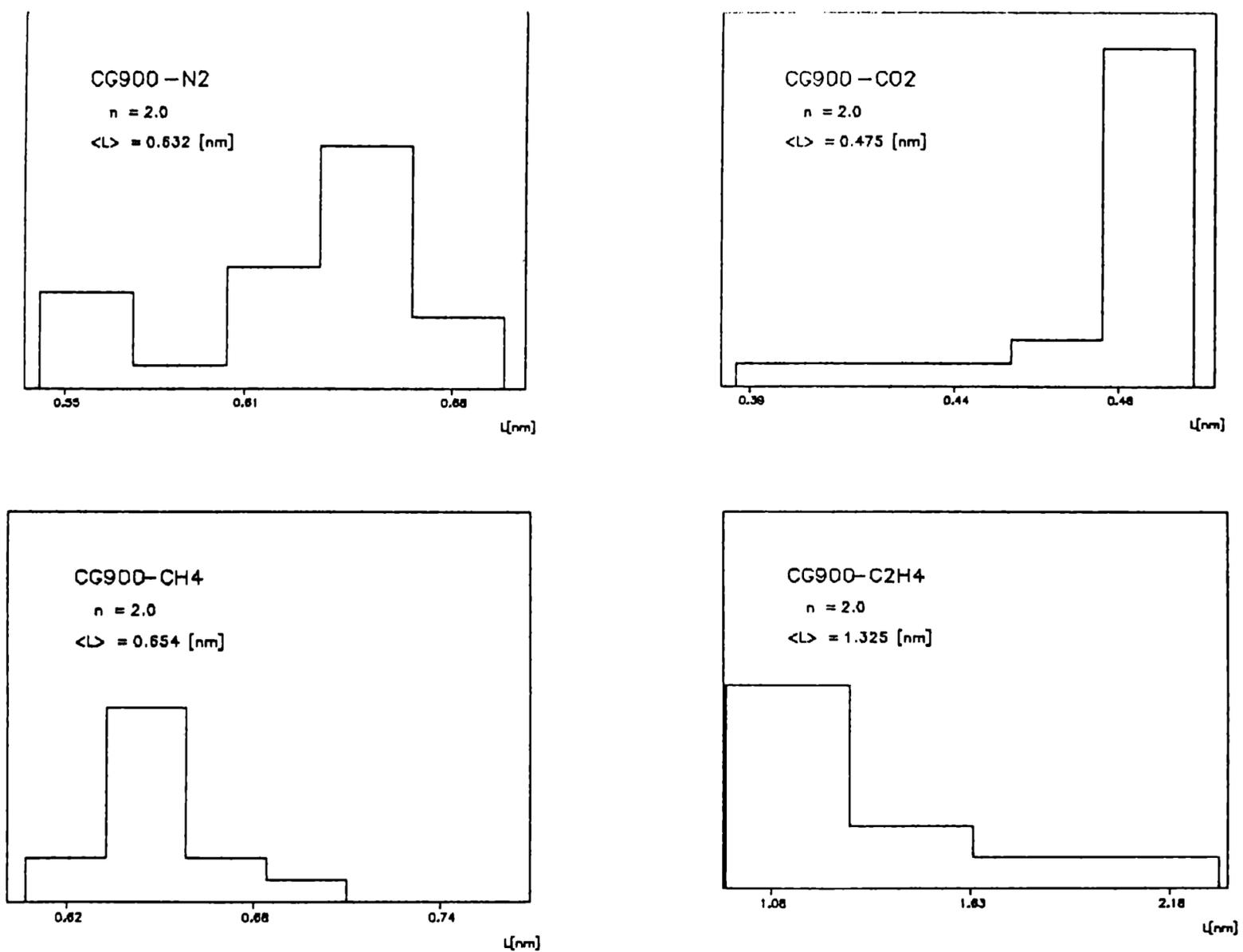


Figura 7.13 distribución de ancho medio de poros L del carbón activado CG900, determinada mediante el modelo de D-R.

aspecto que corrobora la señal que da el N_2 ; el CH_4 indica que el ancho medio de poros es de 0.65 nm que coincide con el detectado por el N_2 y C_2H_4 que además encuentra poros más grandes, también da cuenta que el tamaño de poros aparece hacia valores más pequeños de L . Esta muestra presenta un solo tamaño de poros.

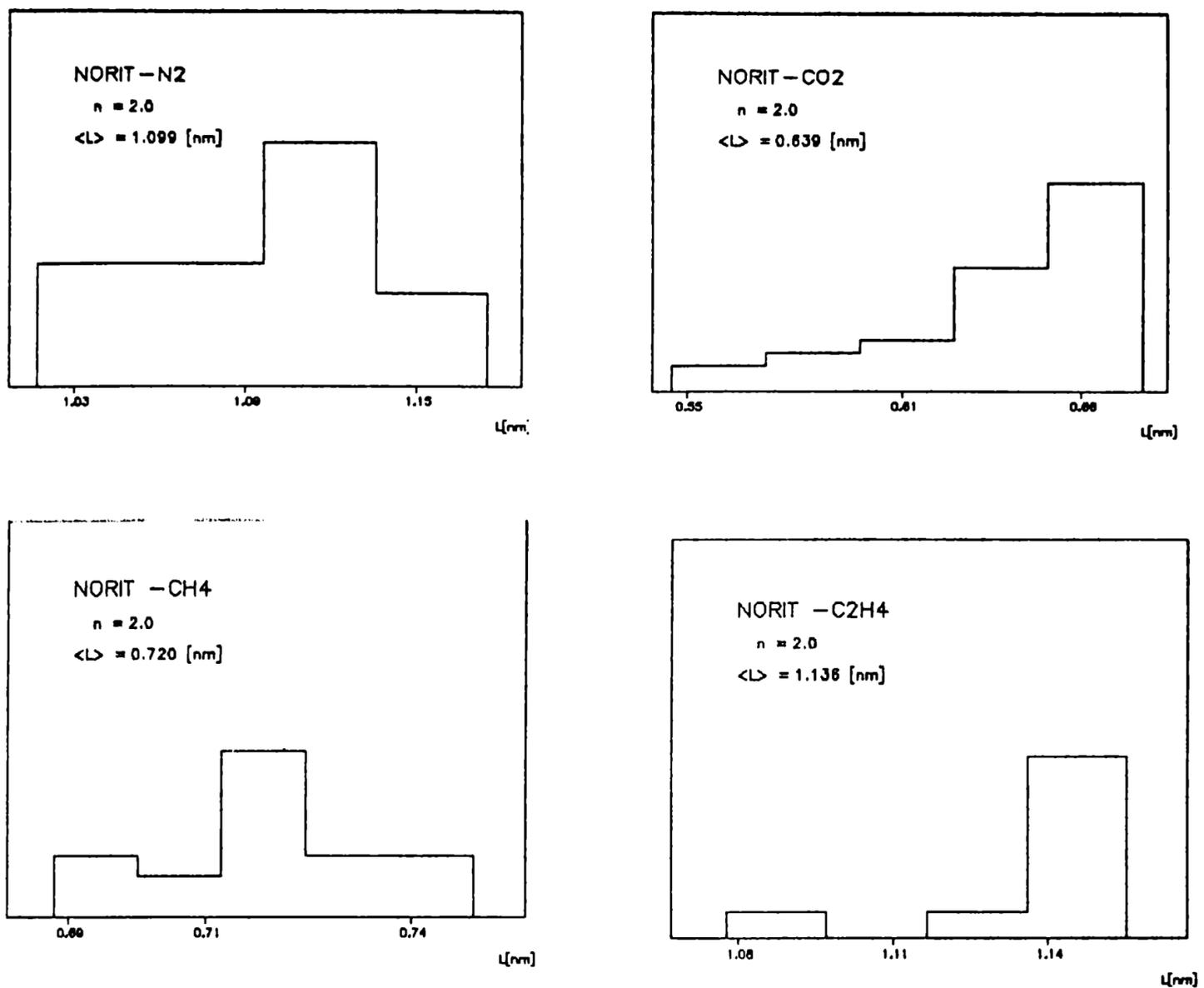


Figura 7.14 distribución de ancho medio de poros L del carbón activado NORIT, determinada mediante el modelo de D-R.

La figura (7.14) muestra las distribuciones de la muestra NORIT. El N_2 indica que hay poros del tamaño de 1.1 nm, el CO_2 señala valores más altos para L , el CH_4 encuentra un tamaño de poros de 0.72 nm y el C_2H_4 da la información de poros más grandes que 1.14 nm, con lo que se puede concluir que la muestra NORIT tiene una distribución muy heterogénea de tamaños de poros.

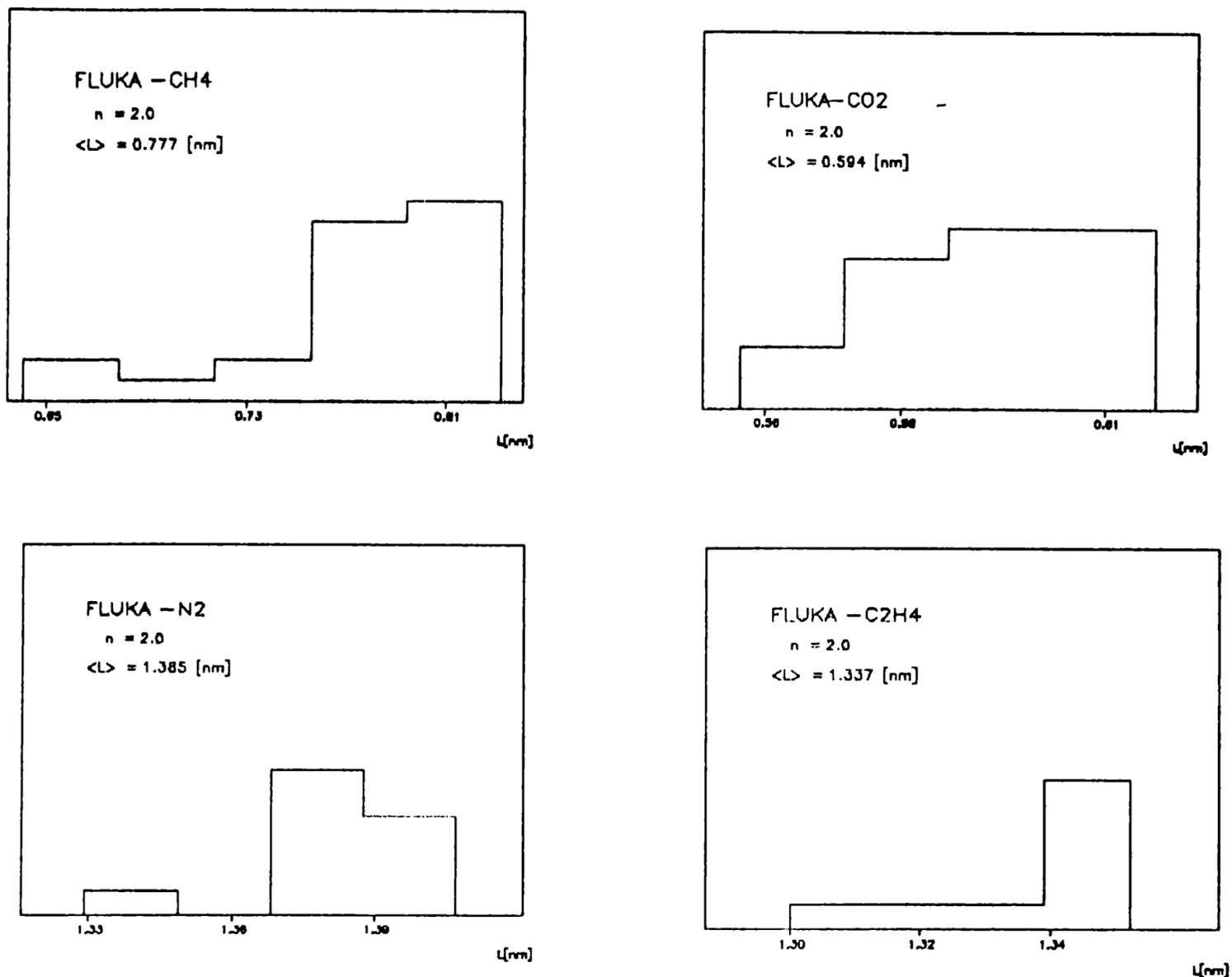


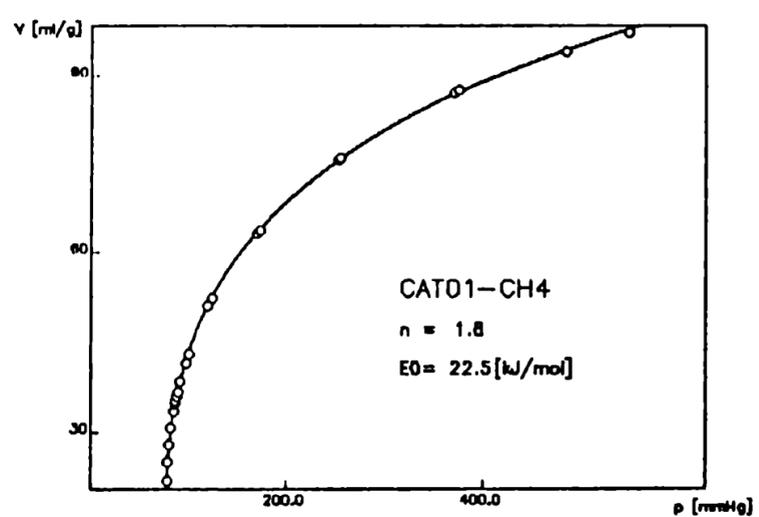
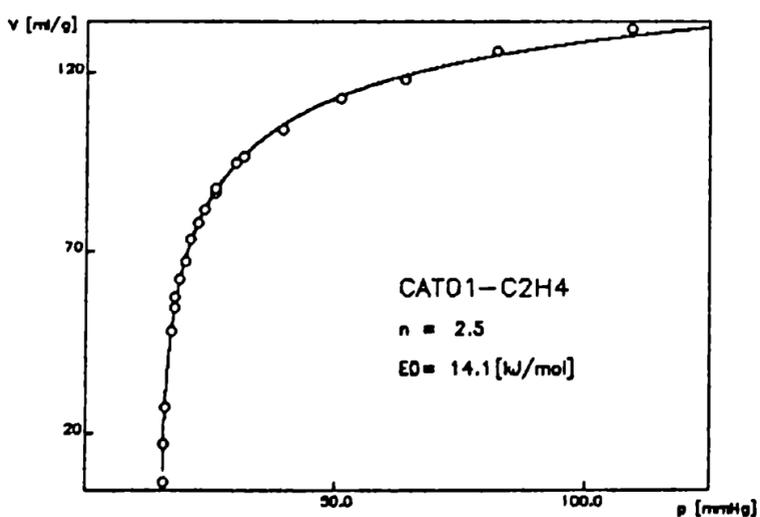
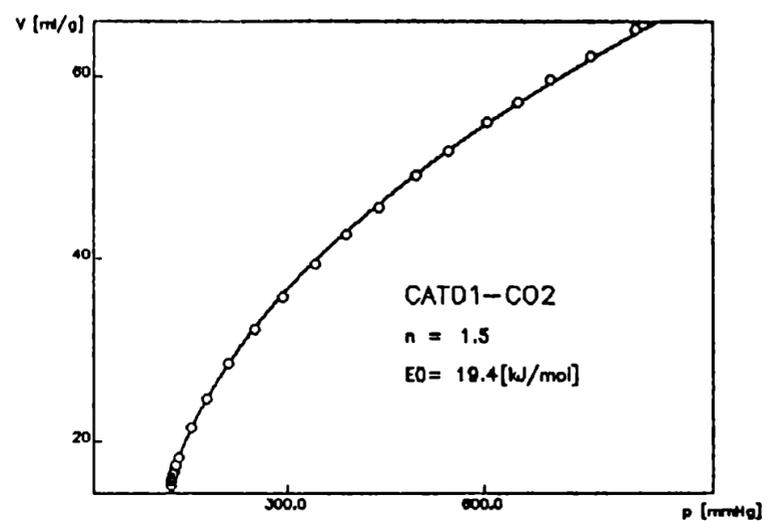
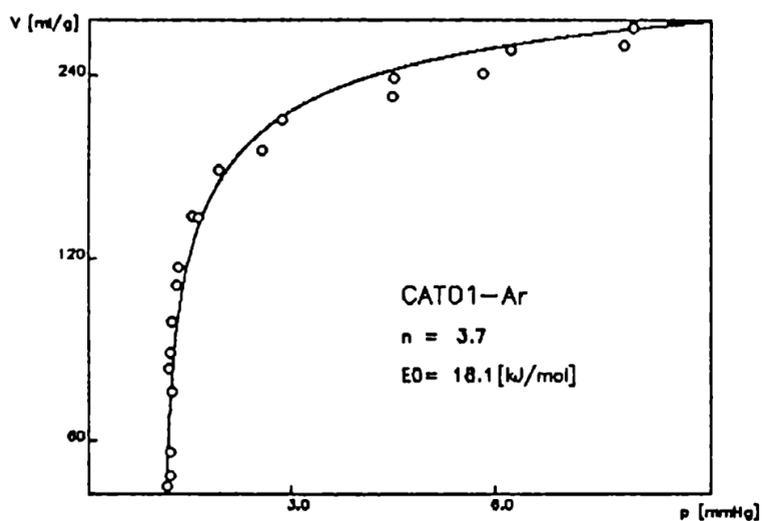
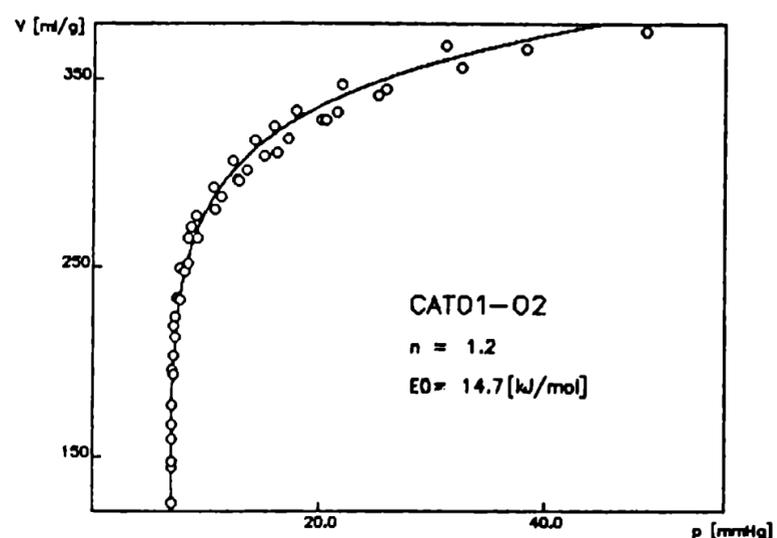
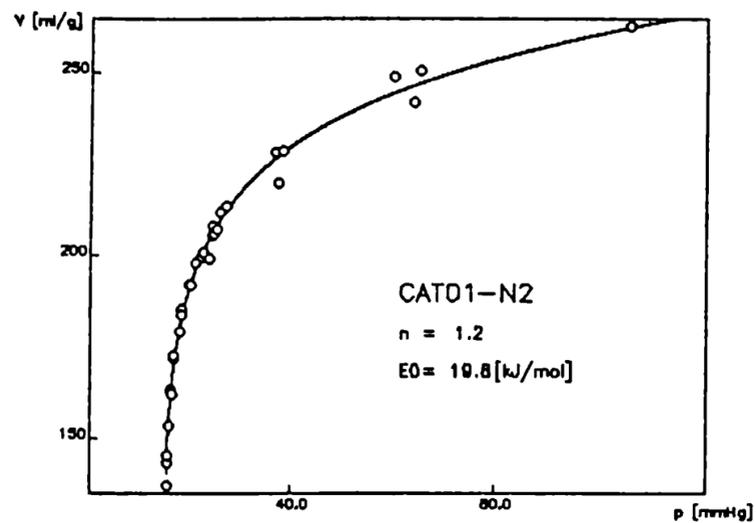
Figura 7.15 distribución de ancho medio de poros L del carbón activado FLUKA, determinada mediante el modelo de D-R.

Finalmente, para FLUKA (figura 7.15) las distribuciones no son muy claras, el CO₂ muestra que el tamaño de poros se encuentra a valores mayores 0.60 nm. El CH₄ y el C₂H₄ indican que el tamaño de poros se encuentra a valores más altos, cercanos al de 1.38 nm detectado por el N₂.

Como se ha podido evidenciar, la aplicación del modelo de D-R a las isotermas de N₂ y C₂H₄ a bajas presiones, CO₂, CH₄ en todo el rango de presiones de trabajo, para determinar tamaño de poros de muestras de carbones activados microporosos de características estructurales y superficialmente heterogéneas, no dan una definición muy buena del tamaño de poros de las muestras, por lo tanto, se empleará el modelo mas general de D-A.

7.4 Modelo II: Ajuste de los datos experimentales empleando el modelo de D-A.

La aplicación de la ecuación de Dubinin-Astakhov (D-A) a los datos experimentales de adsorción de gases sobre carbones activados cubre rangos mayores que los de bajas presiones ($P_{eq} < 10$ mmHg) y, si bien no alcanzan a todos los puntos de las isothermas, tienen un rango suficientemente amplio como para poder determinar mas detalles la distribución del ancho medio de poros, energía media de dichos poros y la distribución de energías de adsorción de las muestras.



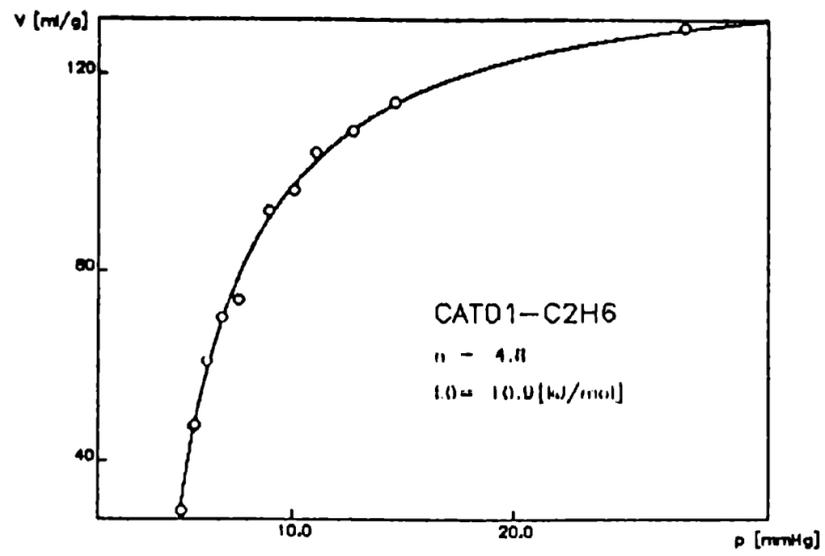
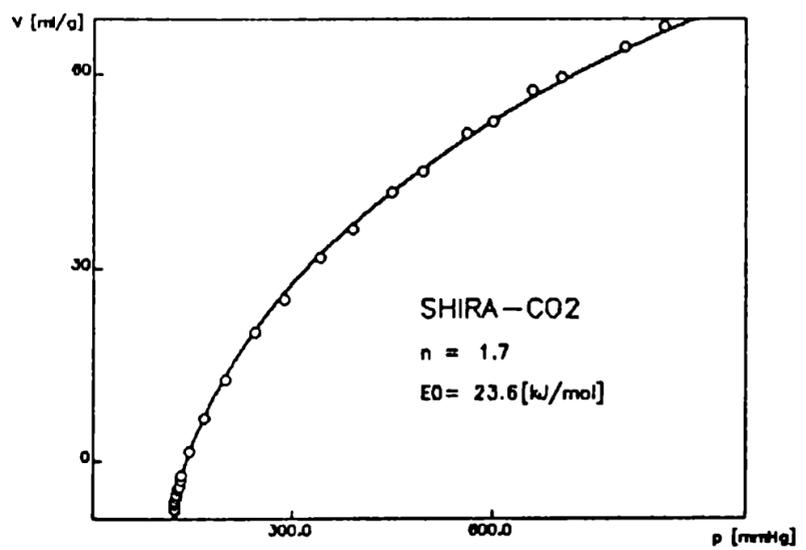
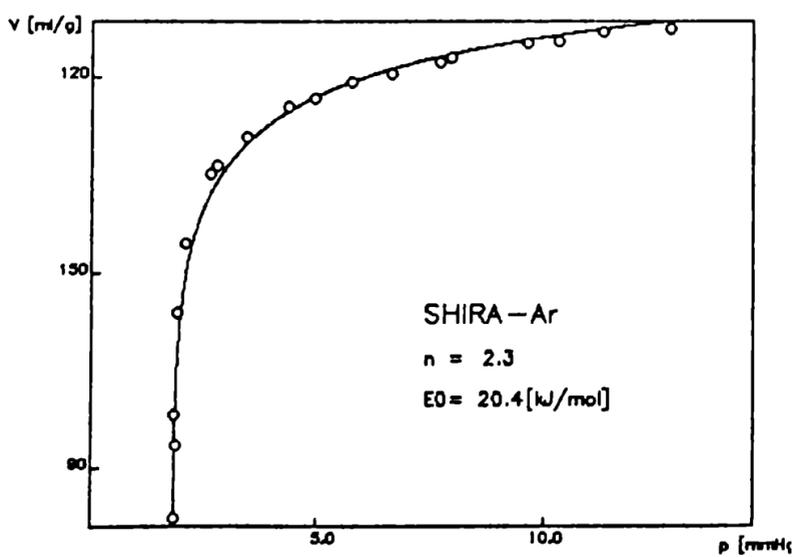
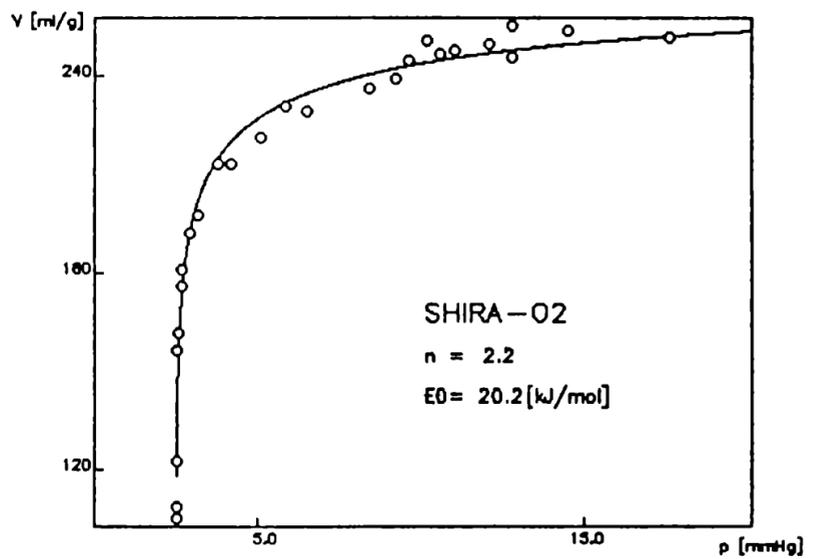
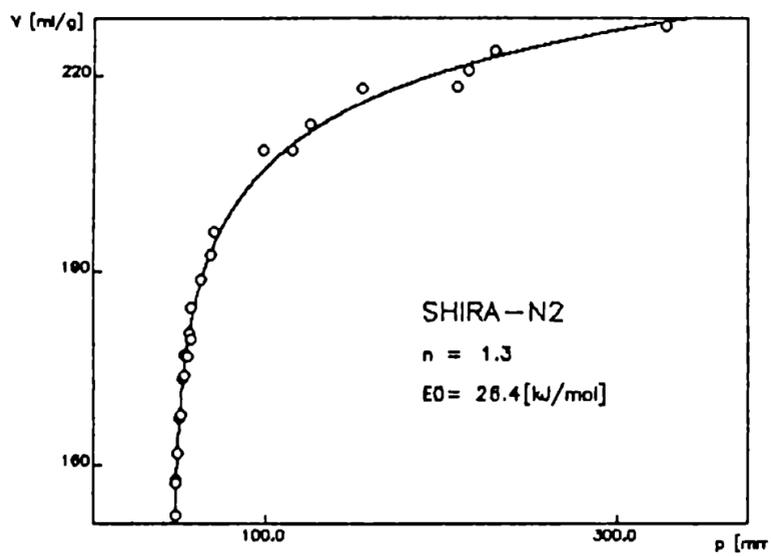


Figura 7.16 Isotermas de adsorción de 7 gases adsorbidos sobre carbón activado CAT.



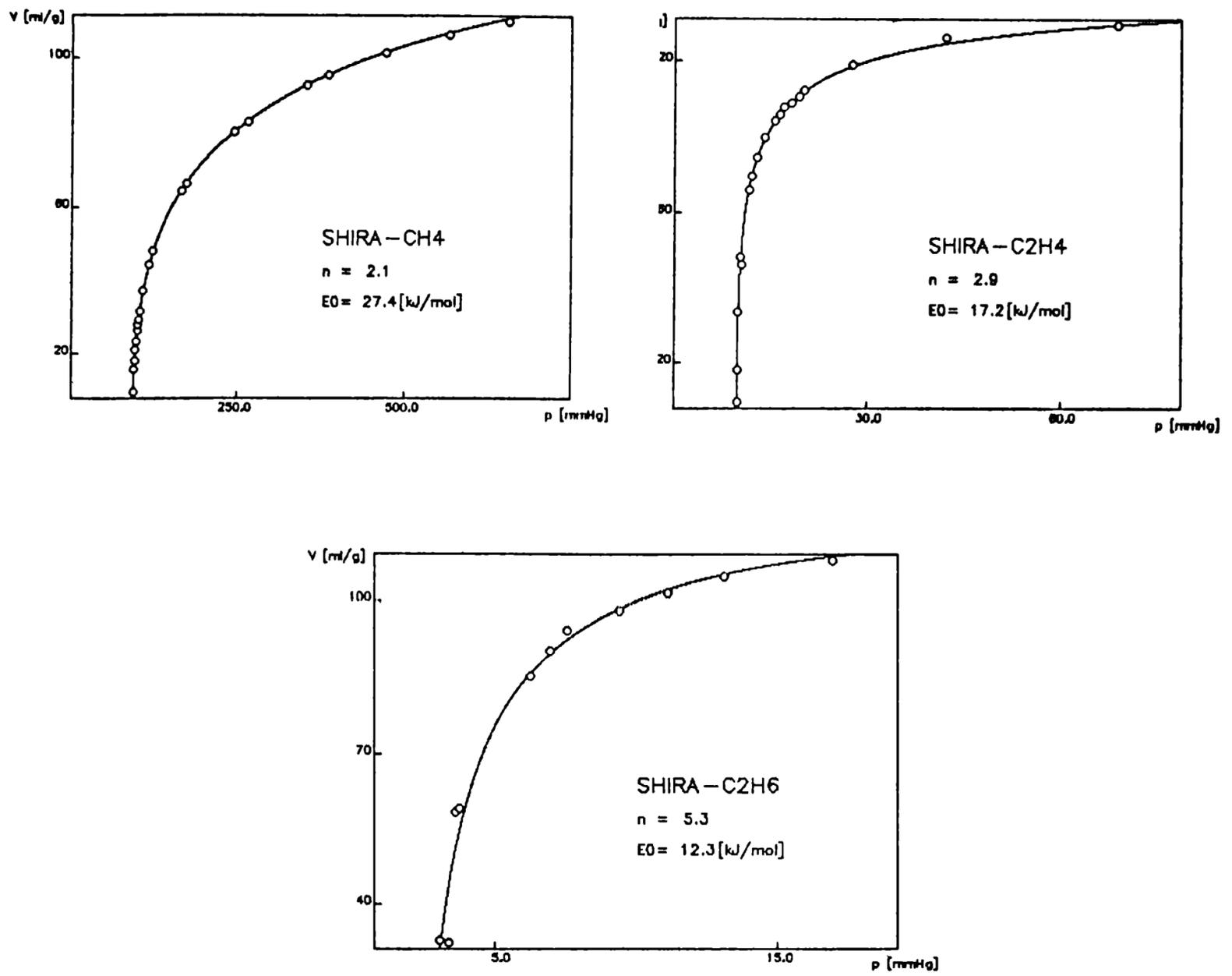


Figura 7.17 Isothermas de adsorción de 7 gases adsorbidos sobre carbón activado SHIRASAGI.

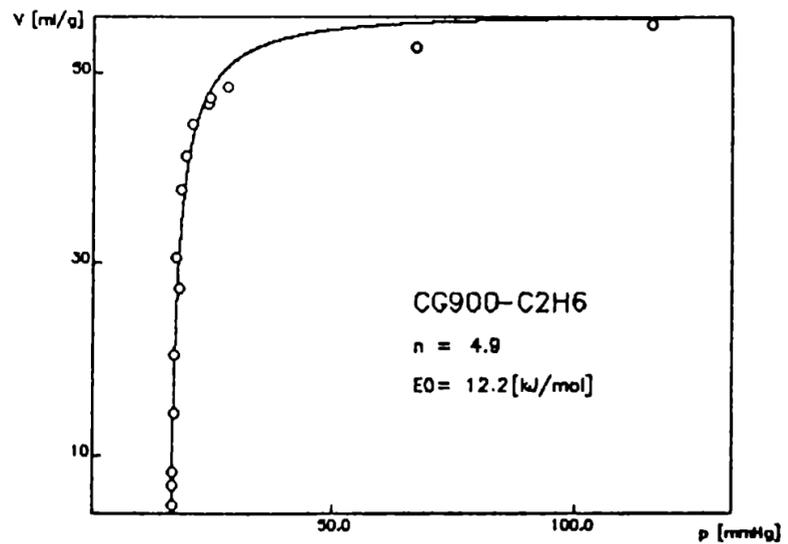
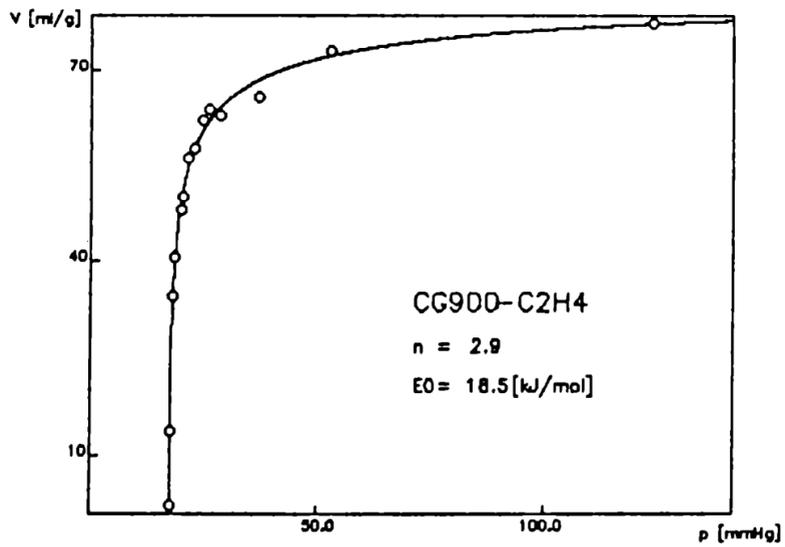
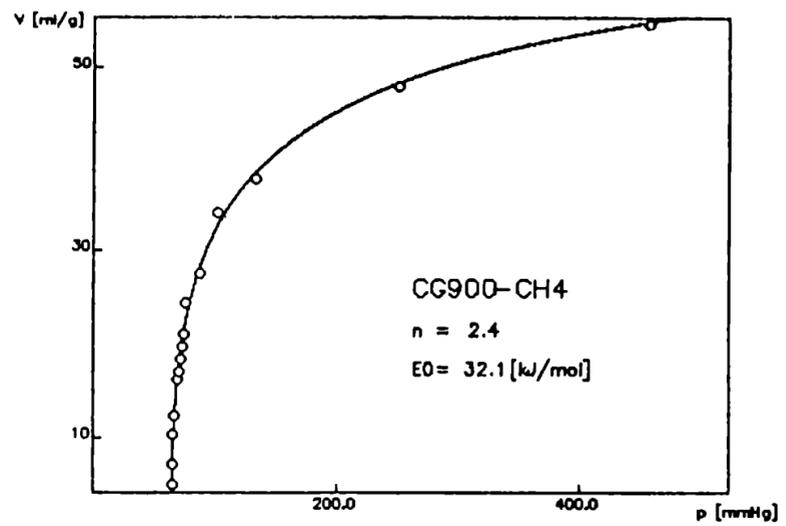
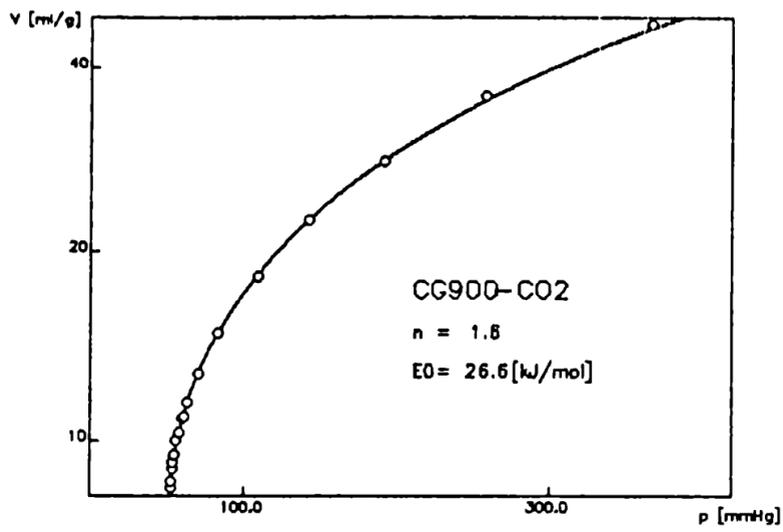
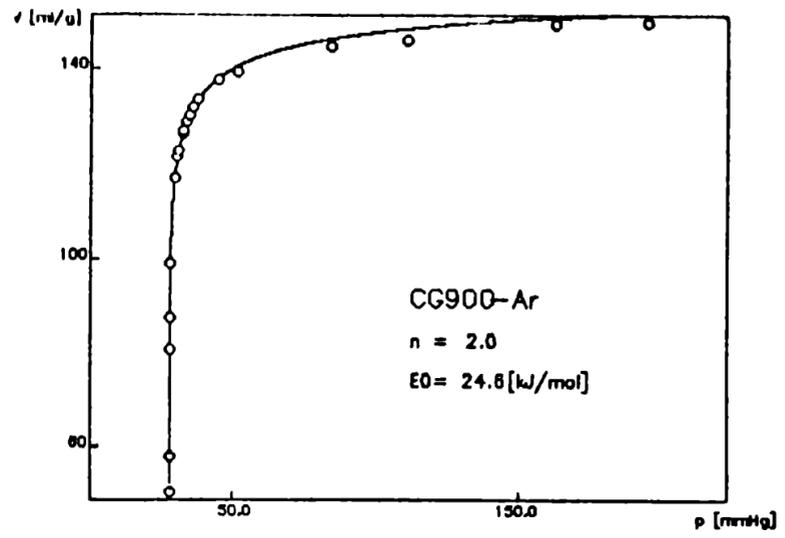
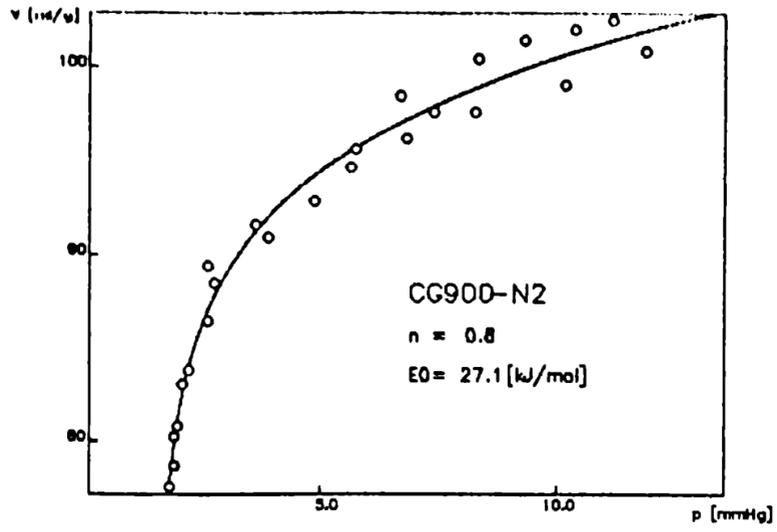
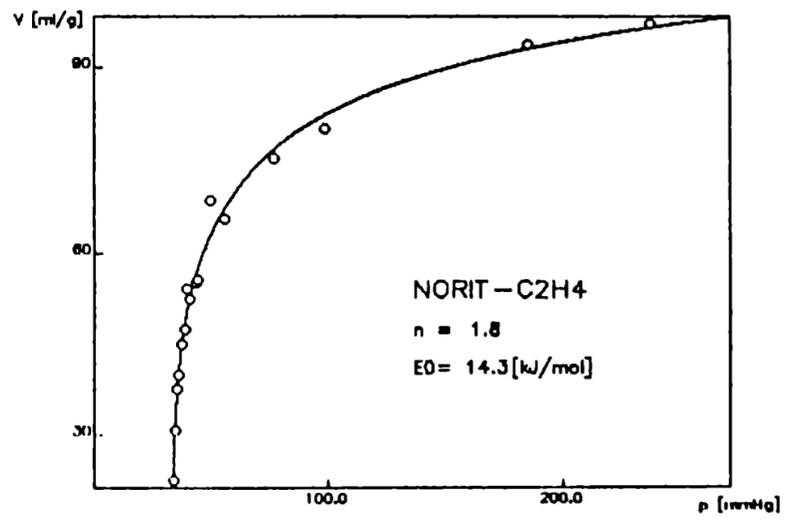
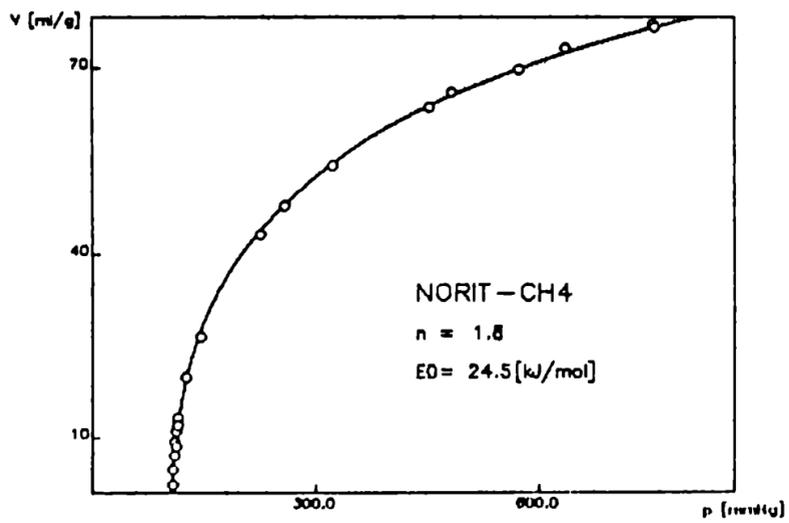
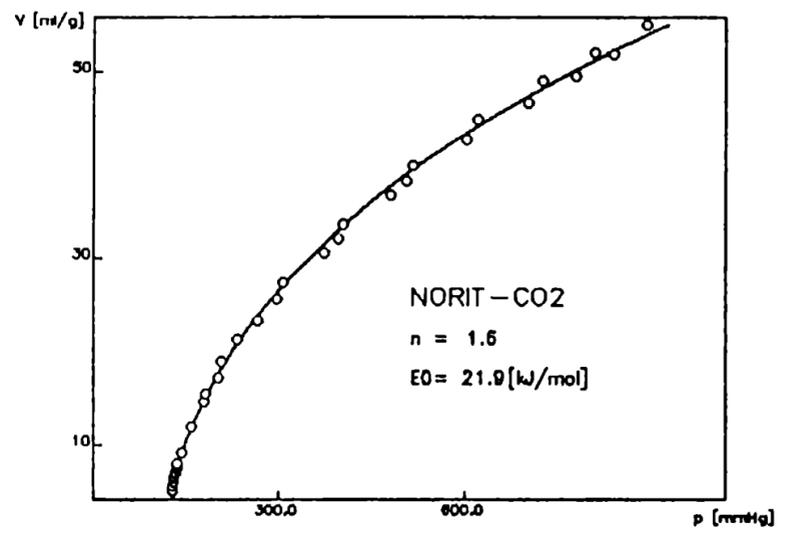
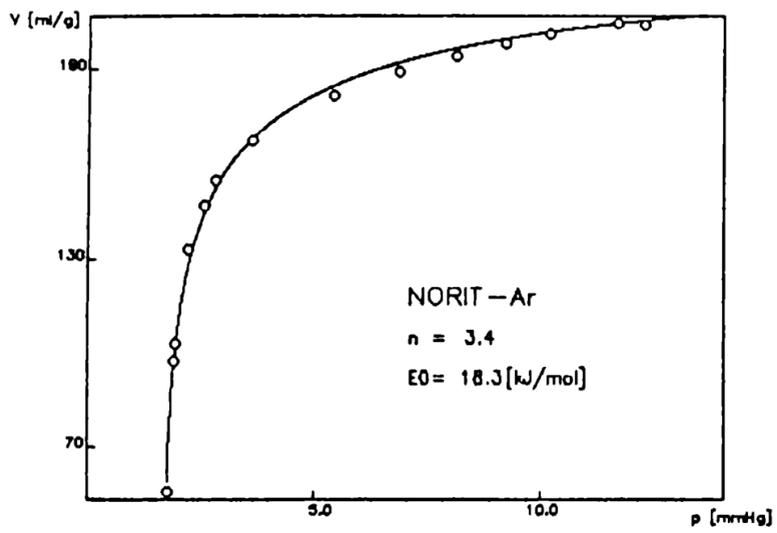
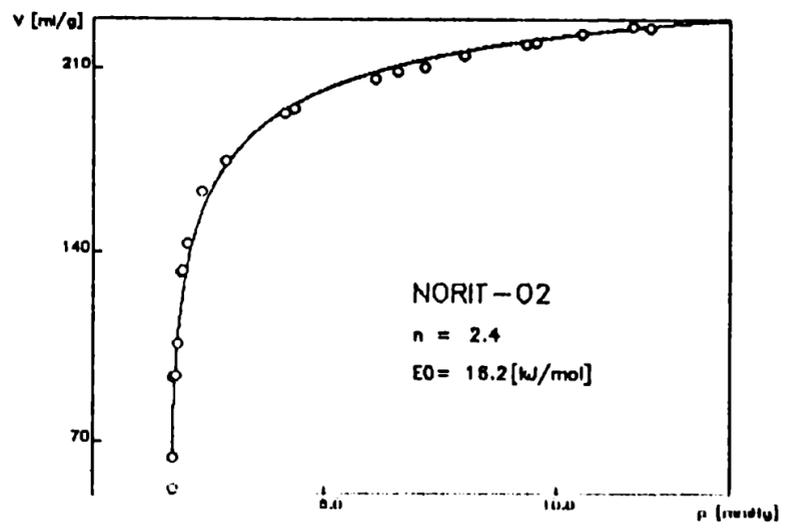
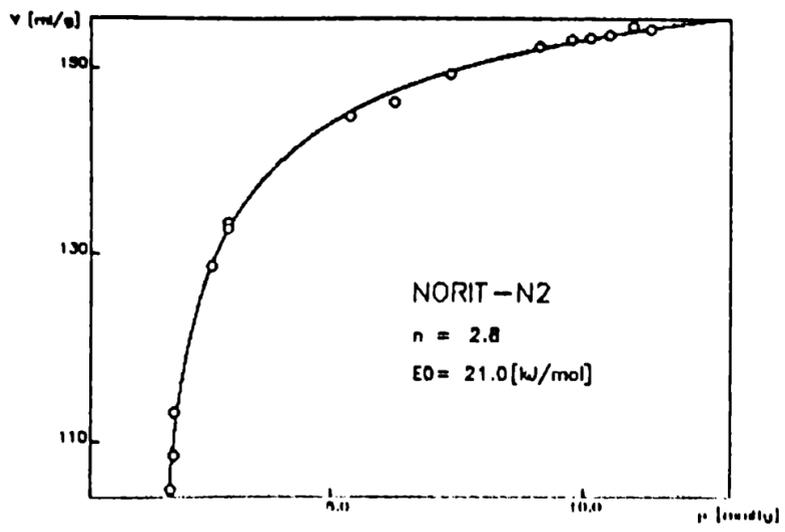


Figura 7.18 Isothermas de adsorción de 6 gases sobre carbón activado CG900.



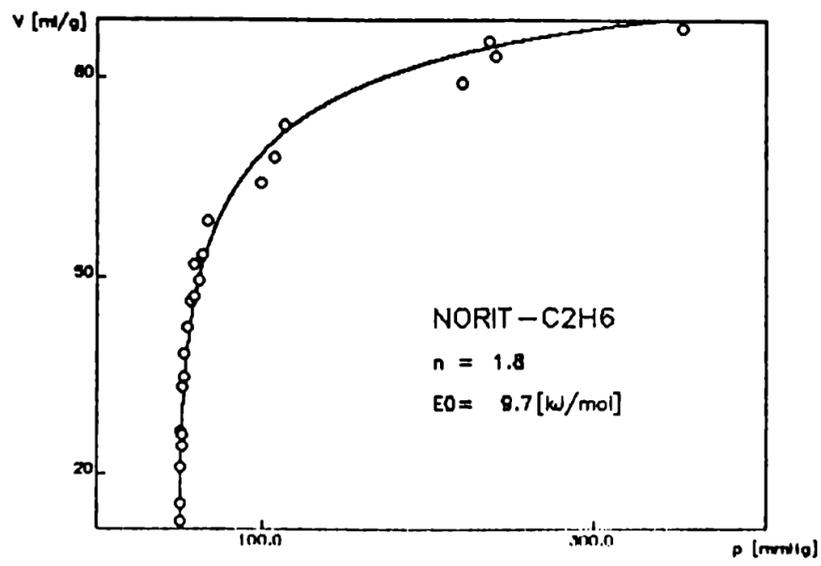
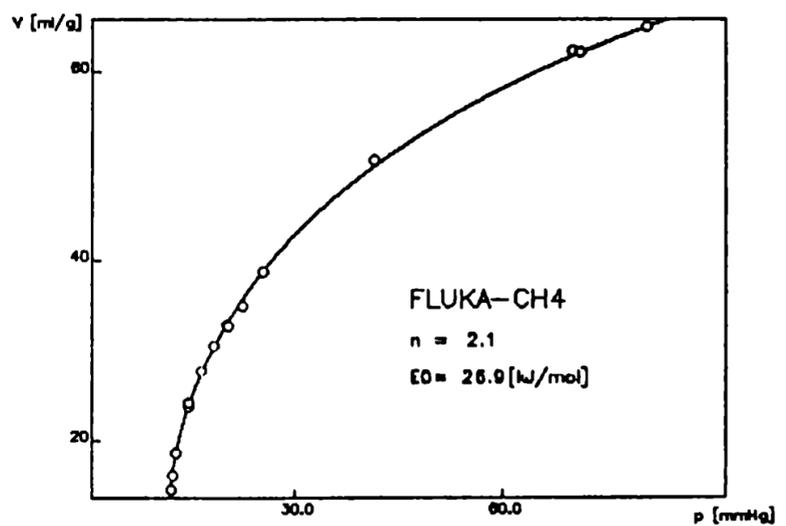
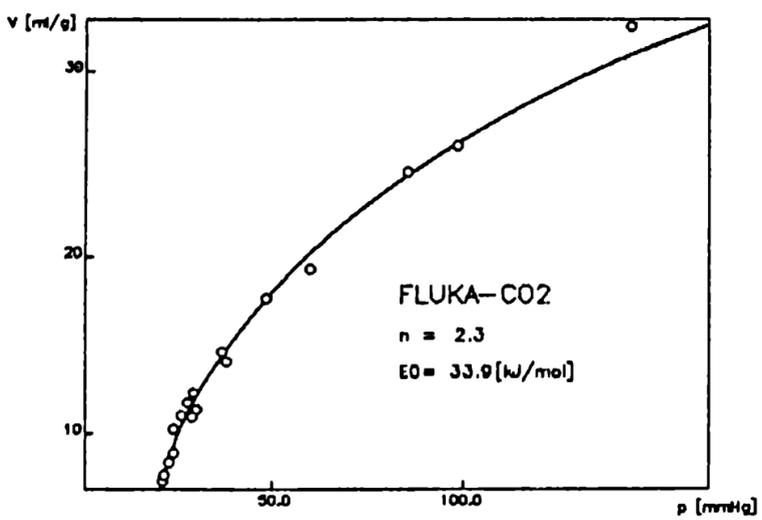
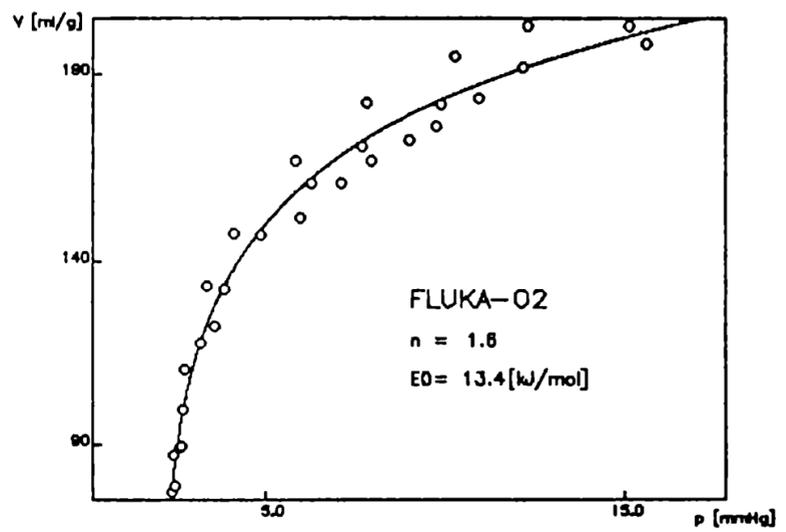
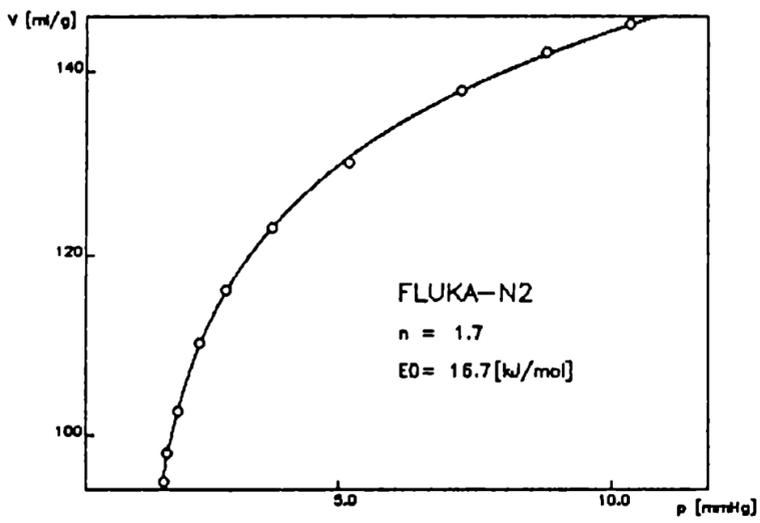


Figura 7.19 Isothermas de adsorción de 7 gases sobre carbón activado NORIT.



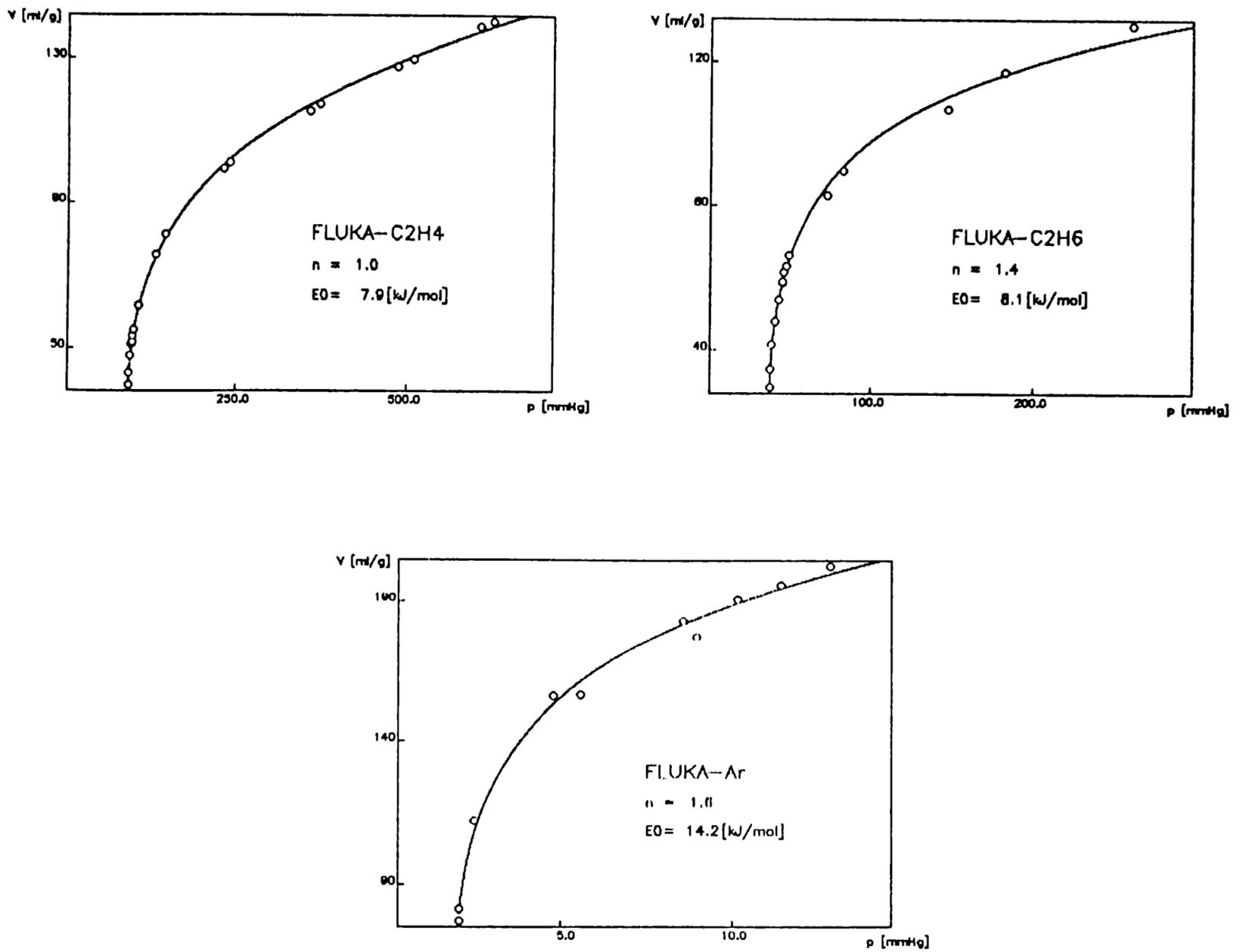


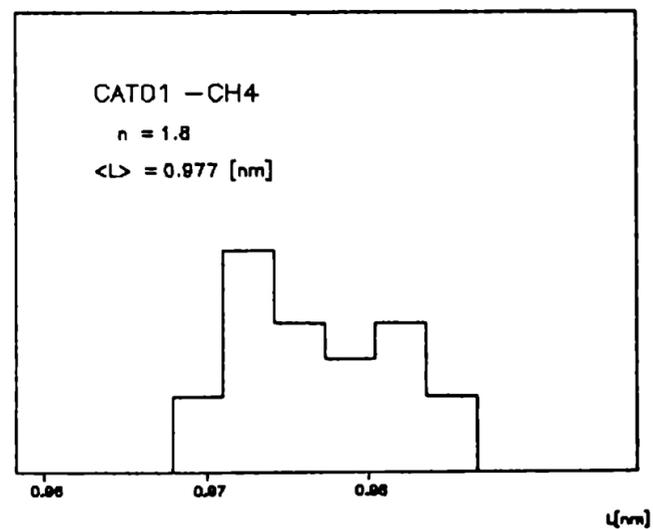
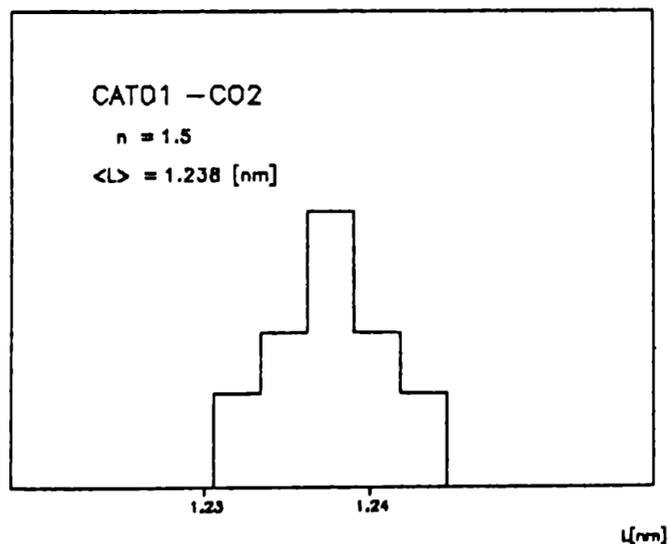
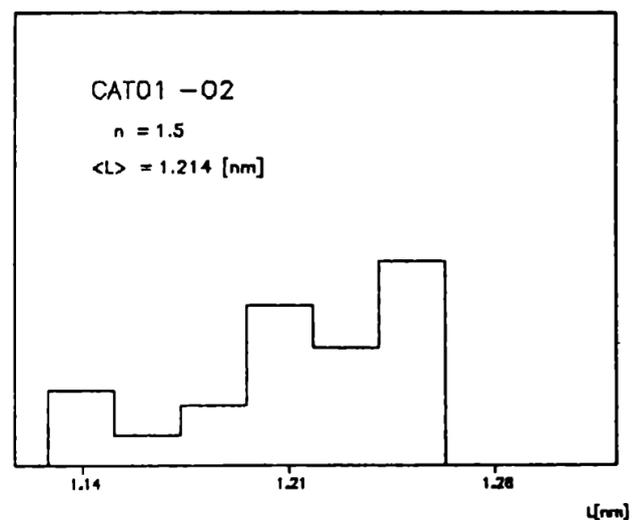
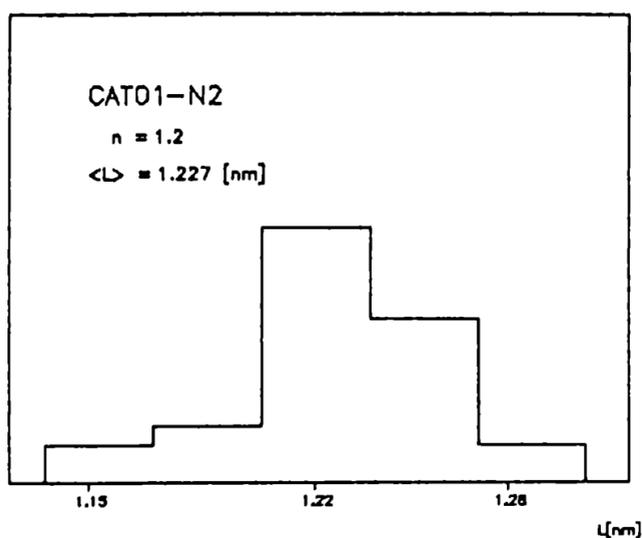
Figura 7.20 Isothermas de adsorción de 7 gases sobre carbón activado FLUKA.

Todas las isothermas mostradas fueron ajustadas con el modelo de Dubinin-Astakhov, utilizando el método de cuadrados mínimos, el valor de n fue optimizado realizando cálculos de regresión lineal hasta encontrar el error de la ordenada al origen ΔV mínimo. El valor de n obtenido con N_2 y CO_2 es función de la heterogeneidad estructural de los carbones activados.

7.5 Distribución de ancho medio de poros empleando el modelo de D-A

La distribución de ancho medio de poros obtenida mediante el modelo de Dubinin-Astakhov (D-A) permite estimar el tamaño de poros con mayor detalle que el estudio realizado mediante el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), pues incorpora mayor información de la isoterma. Las gráficas de las distribuciones de poro de las 5 muestras (CAT, SHIRASAGI, CG900, NORIT, FLUKA) estudiadas con siete gases simples (N_2 , CH_4 , CO_2 , Ar, C_2H_4 , C_2H_6) se encuentran a continuación.

7.5.1 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra CAT



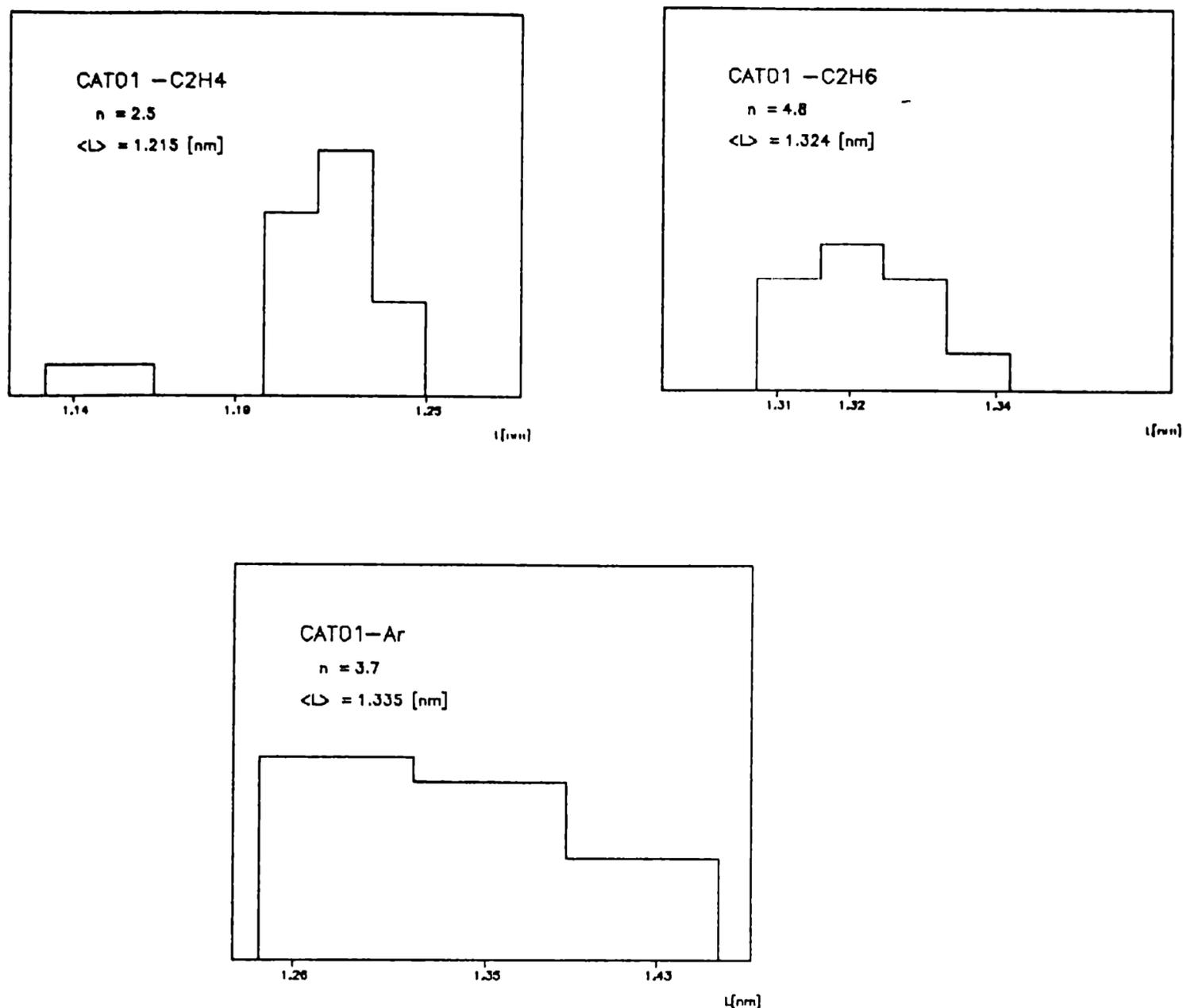
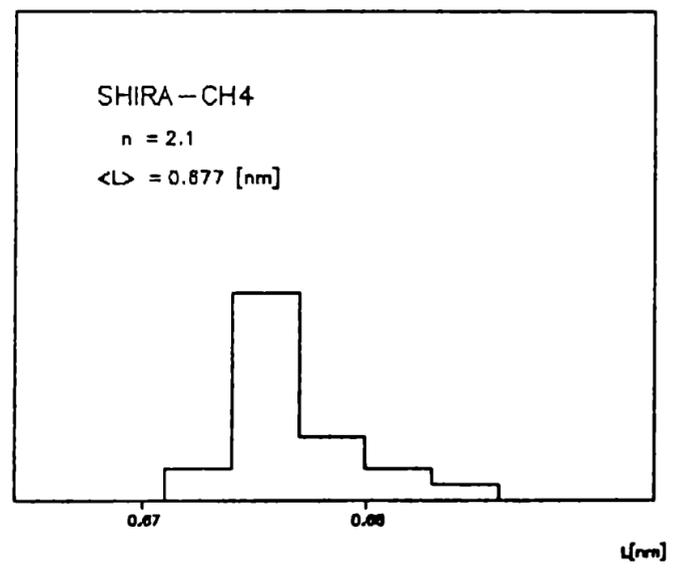
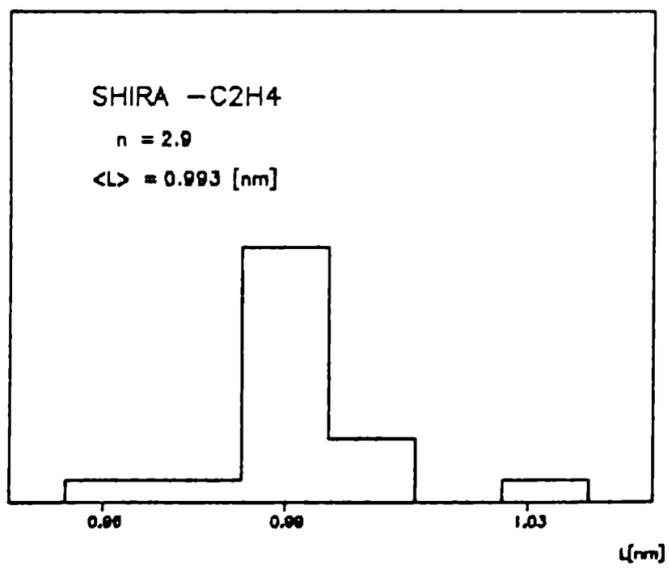
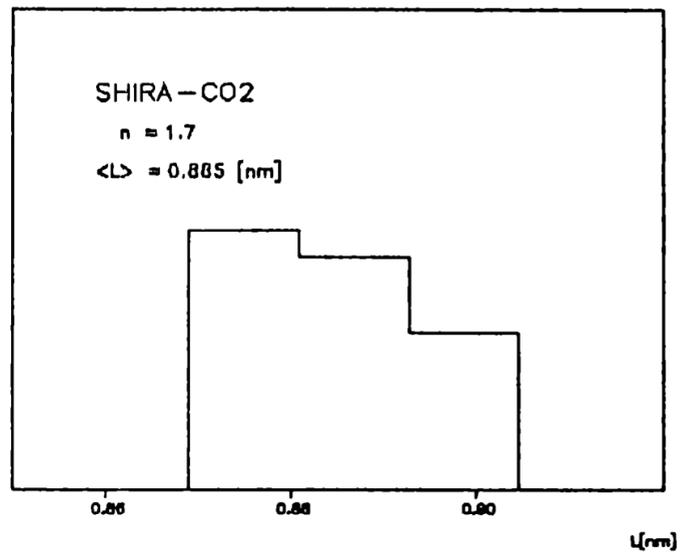
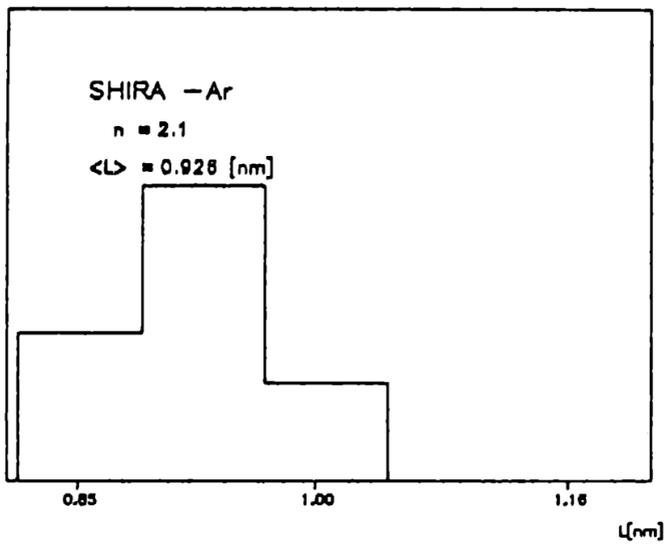
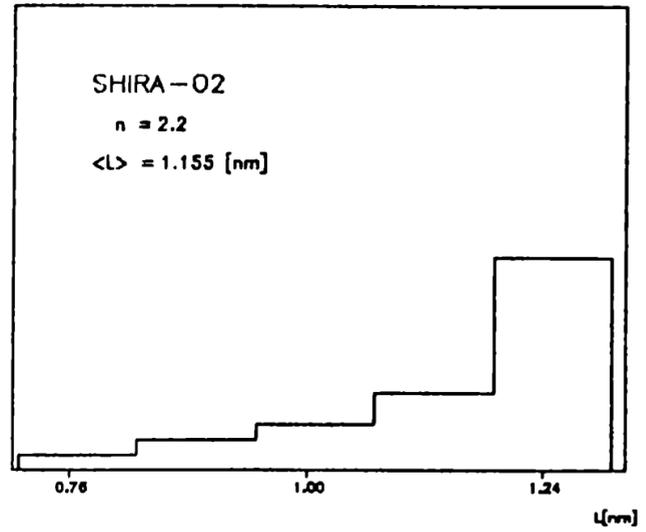
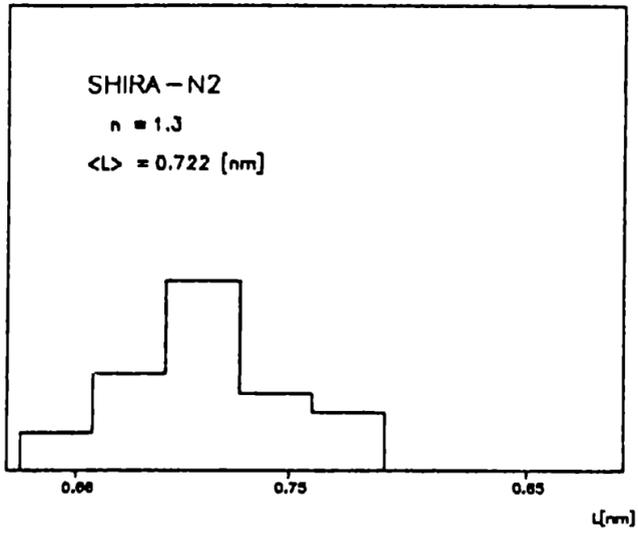


Figura 7.21 Distribución de ancho medio de poros L del carbón activado CAT.

Las distribuciones de ancho medio de poros (L) de la muestra CAT se presenta en la figura 7.21. Estas distribuciones dicen que este carbón activado tiene un solo tamaño de microporos ($\cong 1.23$ nm) identificado con N₂, CO₂ y O₂, dicha información es sustentada por el C₂H₄ y el Ar. Este último indica que el tamaño de poros se encuentra a valores más bajos. A pesar de su coárea (o diámetro molecular) el Ar no alcanza a detectar este poro, probablemente debido al hecho que no posee momento cuadrupolar. El CH₄ parece mostrar otro poro, aunque aparentemente identifica dos tamaños de poros distintos.

En síntesis, el carbón activado CAT, muestra principalmente un tamaño de microporo, sin descartar que la muestra posea otros, que la hagan más heterogénea, aspecto que concordaría con lo mostrado en las curvas características de D-R.

7.5.2 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra SHIRASAGI



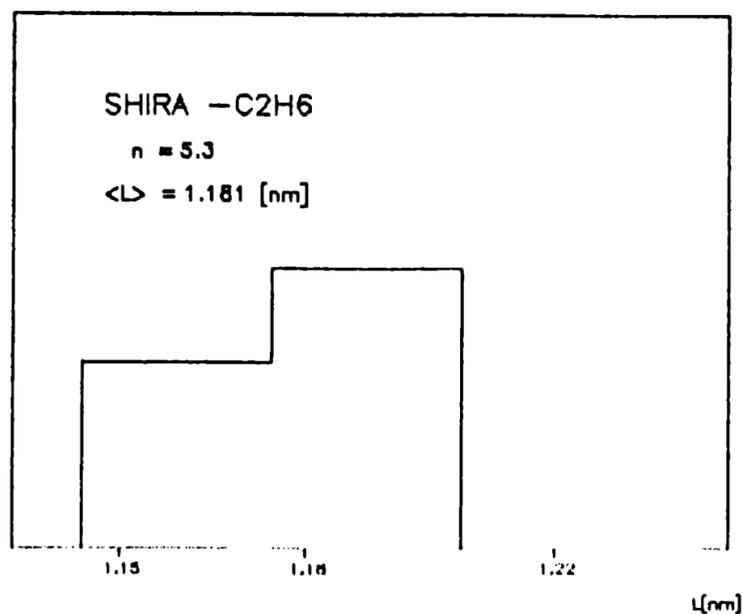


Figura 7.22. Distribución de ancho medio de poros L del carbón activado SHIRASAGI.

La figura 7.22 muestra las distribuciones de ancho medio de poros para la muestra SHIRASAGI. Se tienen identificados claramente dos valores (0.70 nm y 0.93 nm), valores encontrados con N_2 y Ar, respectivamente. El CH_4 confirma prácticamente el mismo tamaño de microporo encontrado por el N_2 de aproximadamente 0.70 nm. Las pequeñas diferencias entre estos valores se debe a que están tomadas en distintos rangos de presiones relativas y es de esperar que den resultados diferentes. El CO_2 , si bien no detecta tamaño de poro, da la información de que el tamaño de poro buscado se encuentra a valores más bajos. El C_2H_6 al igual que el O_2 sale del esquema de microporos y da la información sobre poros más grandes, tal como indica la distribución. El C_2H_4 da información de un poro más grande que el determinado por el Ar, sin embargo, parece detectar también el mismo tamaño de poros aunque en una proporción menor. En consecuencia, esta muestra de carbón activado contiene dos tamaños de poros.

7.6.3 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra CG900

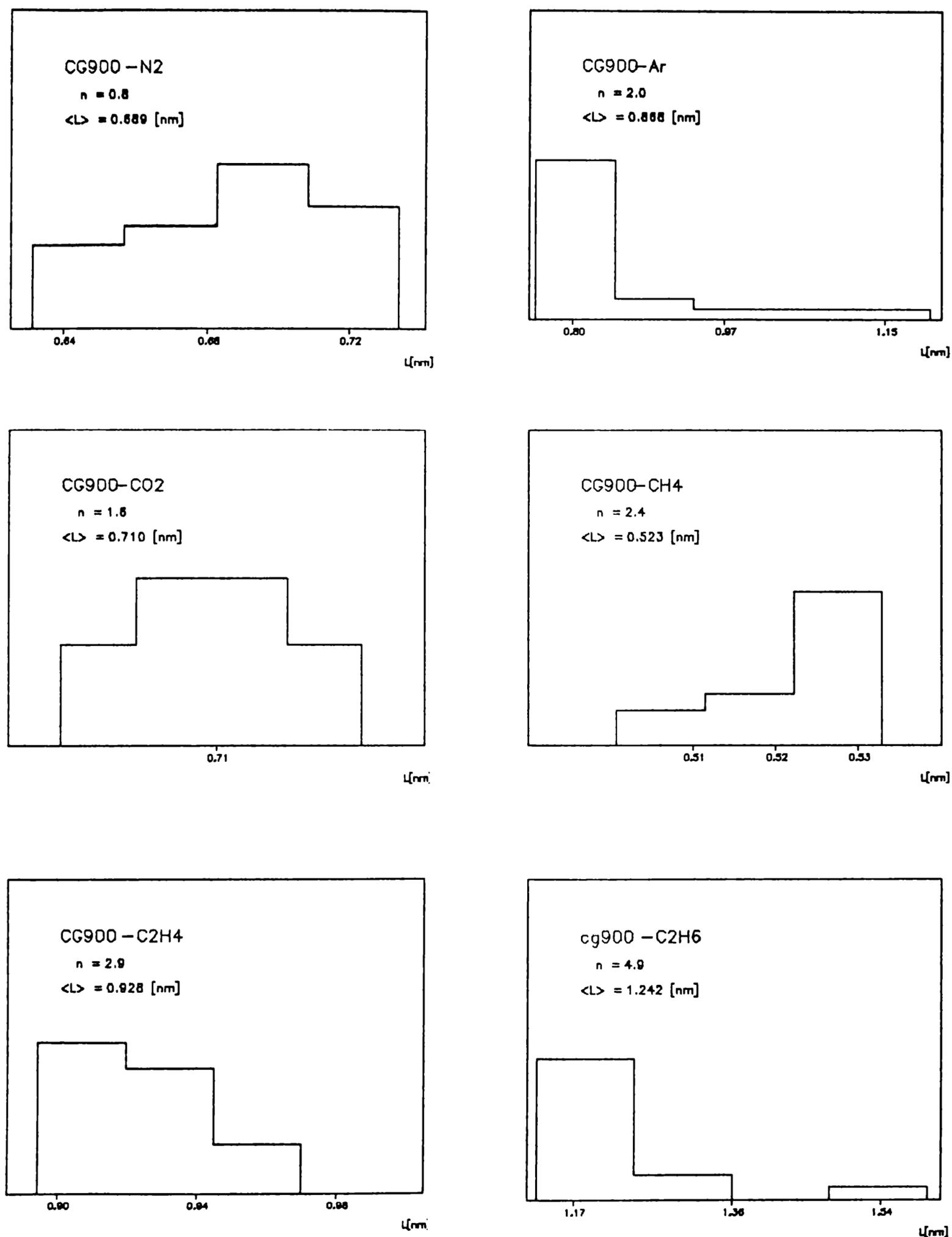
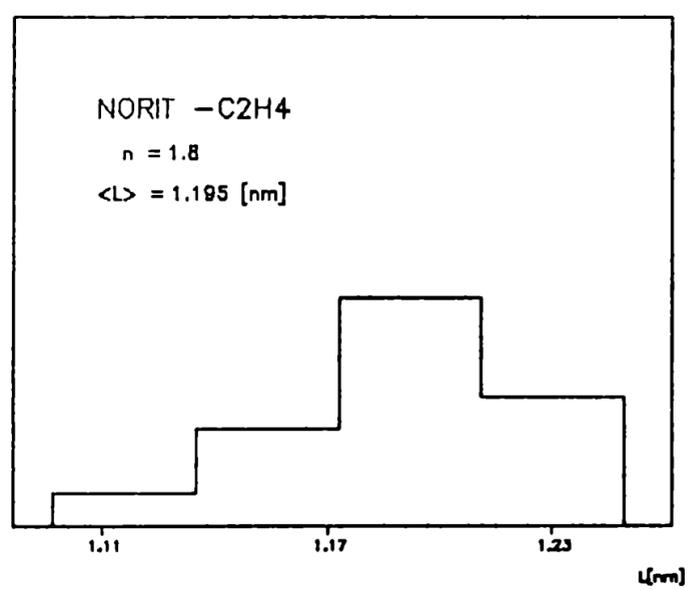
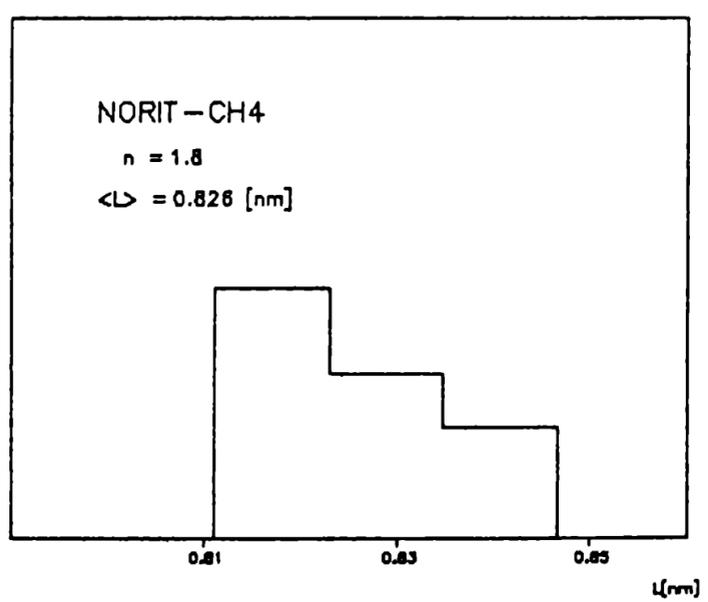
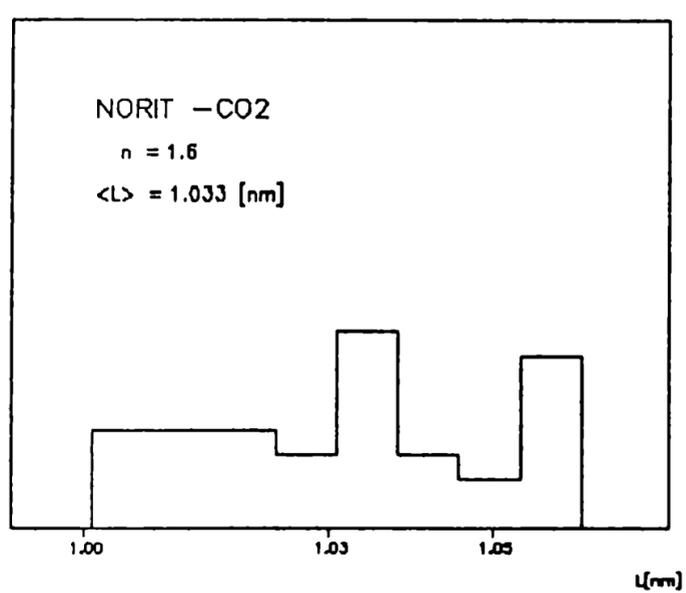
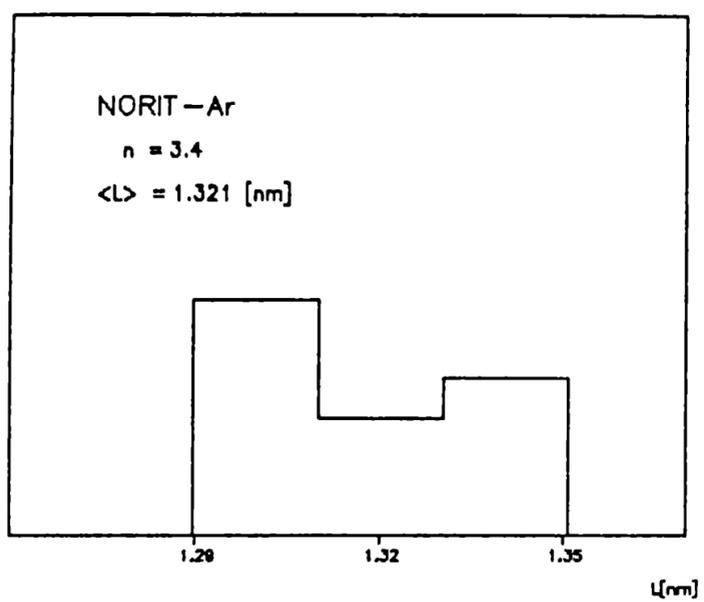
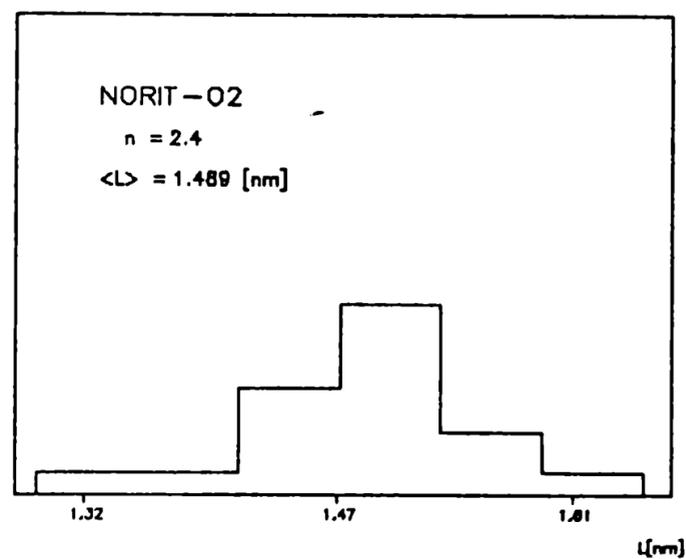
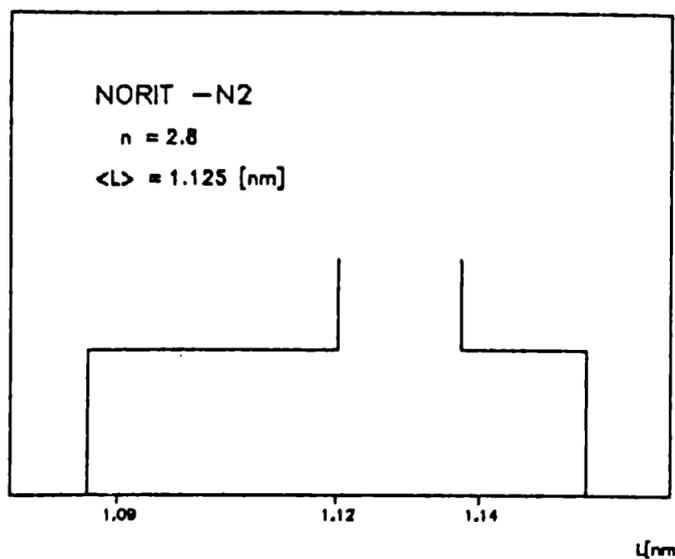


Figura 7.23 Distribución de ancho medio de poros L del carbón activado CG900.

La muestra CG900 tiene un único tamaño de poro ($L \cong 0.70\text{nm}$) identificado por los gases, N_2 y CO_2 , tal como se aprecia en las distribuciones. El O_2 no aparece en la figura debido a que el modelo de D-A no ajusta su isoterma, en casi ningún rango de presiones relativas. El CH_4 informa que el tamaño de poros se encuentra a valores más altos que 0.52 nm , el Ar, C_2H_4 y C_2H_6 indican que se encuentra a valores más bajos que los que ellos detectan. Por lo tanto, este carbón activado tiene un solo tamaño de poro, al menos mayoritariamente y es consistente con la información proporcionada por las curvas características de D-R.

7.6.4 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra NORIT



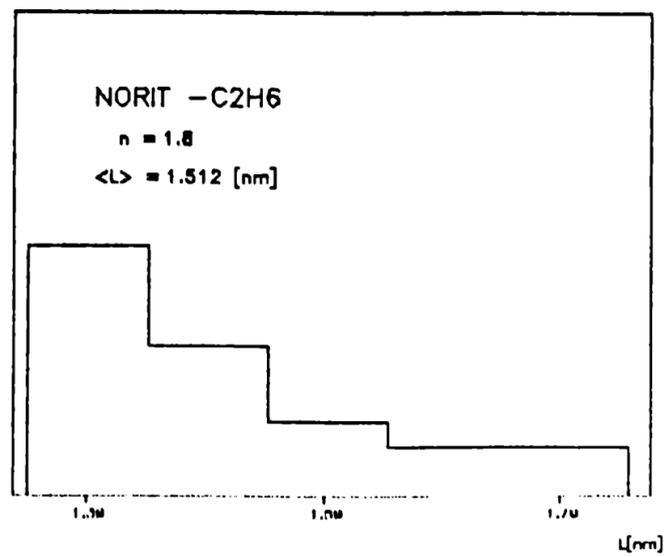
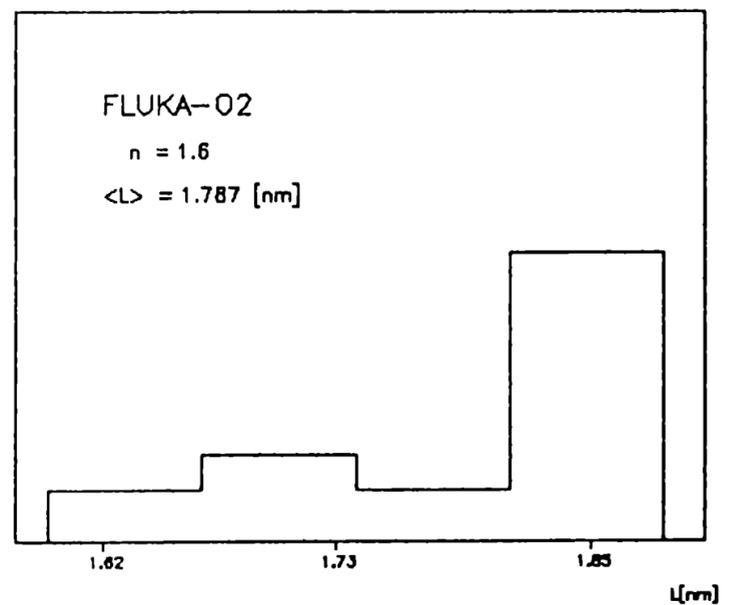
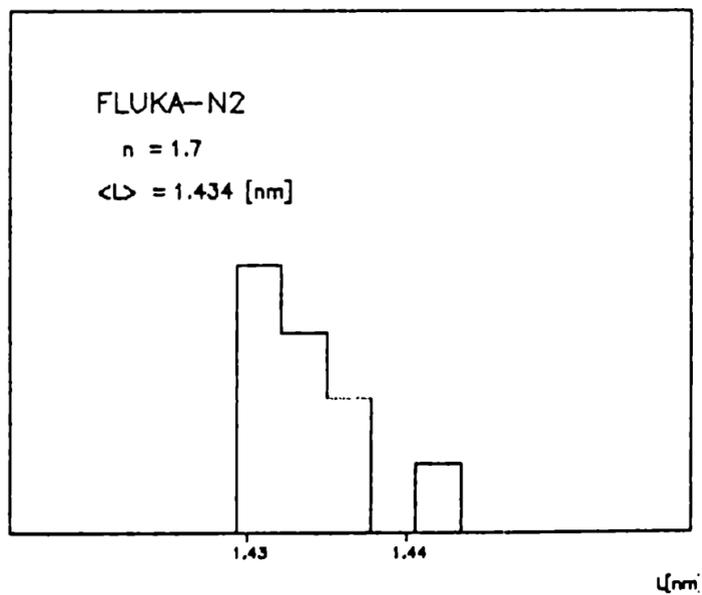


Figura 7.24 Distribución de ancho medio de poros L del carbón activado NORIT.

La muestra NORIT también presenta aparentemente dos tamaños de microporos, aunque en este caso del análisis realizado, se ve que el CH₄ no es muy representativo, en el sentido de la presencia de otra población de poros más estrechos que 0.83 nm. El O₂ detecta un poro del orden de 1.49 nm. Todos los otros gases confirman el tamaño de microporos de aproximadamente 1.10 nm detectado por el N₂.

7.6.5 Análisis de la distribución de ancho de poros de la muestra FLUKA



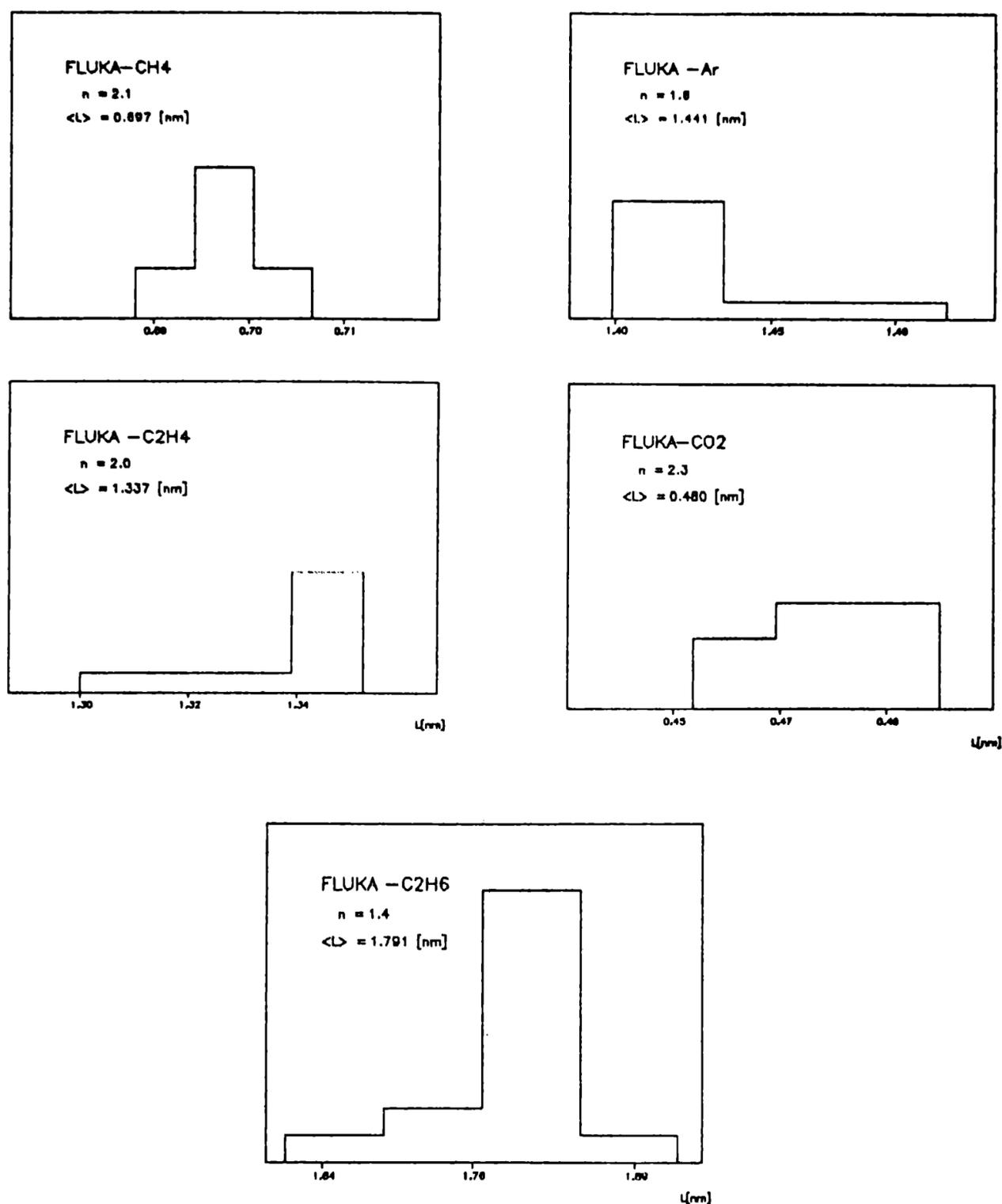


Figura 7.25 Distribución de ancho medio de poros L del carbón activado FLUKA

Las distribuciones del ancho medio de poros para la muestra FLUKA se muestran en la figura 7.25. Esta muestra contiene en principio, un solo tamaño de microporos ($L \cong 1.74$ nm) detectado por el C_2H_6 y sustentada por el O_2 y el C_2H_4 . El CH_4 indica la presencia de un poro más pequeño ($L=0.70$ nm) la misma que es señalada por el N_2 , el Ar y CO_2 . El N_2 , Ar y CO_2 no detectan el poro más grande dado que no alcanzan a llenar dichos poros en el rango de presiones considerado en la ecuación de D-A. De todas maneras, si bien existen dos tamaños de poros, uno se encuentra en mayor proporción que el otro, tal como se ha notado en las curvas características de D-R.

En conclusión, la muestra CAT tiene un rango de microporos de 1.21 nm, la muestra SHIRASAGI entre 0.70-0.93 nm, la muestra NORIT de 1.03-1.50 nm y la muestra FLUKA con un rango de 0.70-1.73 nm. Se espera que la mayoría de las muestras presenten al menos una distribución de energías bimodal. Por otra parte la muestra CG900 tiene un solo tamaño de poro por lo que se esperaría que su distribución de energías tenga un solo pico bien definido.

De las distribuciones observadas, se concluye que las muestras estudiadas muestran heterogeneidad estructural (diferentes tamaños de poros).

En cuanto a los gases, el N₂ a 80.2 K y el CO₂ a 273.2 K se complementan muy bien, dado que ambos dan información similar. El CO₂ es adsorbido en diferentes rangos de porosidad por un mecanismo similar a la adsorción de N₂ (llenado de microporos) y tienen la capacidad de identificar poros de cualquier tamaño. El CH₄ a 189.2 K también actúa de manera similar a dichos gases, limitando su identificación a poros pequeños (L<1 nm). El O₂ y Ar identifican tamaños de poro mayores a 0.70 nm.. El C₂H₄ y el C₂H₆ identifican poros mas grandes que 0.90 nm (tabla 7.2).

7.5.6 Resumen de ancho medio de poros y sus energías halladas para las cinco muestras de carbones activados con los distintos gases empleados

Tabla 7.1 Ancho medio de poros para las cinco muestras de carbón activado

Muestra	Gas						
	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
CAT	L=1.23	L=1.21	L<1.34	L=1.24	L=0.98	L=1.22	L=1.32
SHIRASAGI	L=0.72	L>1.16	L=0.93	L<0.89	L=0.68	L=0.99	L > 1.18
CG900	L=0.69	-	L < 0.87	L=0.71	L > 0.52	L < 0.93	L< 1.24
NORIT	L=1.13	L=1.49	L< 1.32	L=1.03	L < 0.83	L=1.20	L < 1.51
FLUKA	L<1.43	L>1.79	L<1.44	L>0.48	L=0.70	L >1.34	L=1.74

Nota.- El ancho medio de poros L se encuentra en unidades de nanometro (nm).

Tabla 7.2 Energías medias (E_0) de los poros para las cinco muestras de carbón activado

Muestra	Gas						
	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
CAT	19.8	16.1	18.1	19.4	22.5	14.4	10.9
SHIRASAGI	26.4	E<20.2	23.1	E>23.6	27.4	17.2	E<12.3
CG900	27.1	-	E>24.6	26.6	E<32.1	E>18.4	E>12.2
NORIT	21.0	16.2	E>18.3	21.9	E>24.5	14.4	E>9.7
FLUKA	E>16.7	E<13.4	E>14.9	E<33.9	26.9	L<7.9	8.1

Nota.- La energía E_0 se encuentra en unidades de (kJ/mol).

La tabla 7.2 contiene las energías de adsorción promedio de cada uno de los poros identificados y en listados en la tabla 7.1.

7.6 Volúmenes de microporos V_0

Se determinó el volumen de microporo de las muestras estudiadas, mediante los modelos de D-R y D-A. A los efectos de comparar resultados las tablas 7.3 y 7.4, solo muestran cuatro de los gases empleados en la determinación de los volúmenes de microporos, dado que solo esos cuatro gases ajustan las isothermas con el modelo D-R. En el caso del CO₂, los volúmenes calculados con el modelo de D-A son superiores a los de D-R, esto se debe a que D-A ajusta mejor los datos de adsorción de las muestras de carbón activado. En el caso del N₂, los volúmenes de D-A, son ligeramente superiores al encontrado con D-R, porque, a los efectos de encontrar una mejor distribución de tamaño de poros (ver sección 7.5), los datos fueron ajustados un poco más allá de la región de bajas presiones consideradas para los ajustes con D-R.

Tabla 7.3 Volúmenes de microporos de las 5 muestras de carbón activado, según D-R, en volumen equivalente de líquido del adsorbato en [cm³/g].

Muestra	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	V ₀ Promedio
CAT	0.39	0.20	0.33	0.51	0.36
SHIRASAGI	0.33	0.26	0.33	0.45	0.34
CG900	0.19	0.19	0.22	0.29	0.22
NORIT	0.32	0.21	0.23	0.24	0.25
FLUKA	0.34	0.15	0.22	0.26	0.24

Tabla 7.4 Volúmenes de microporos de las 5 muestras de carbón activado, según D-A, en volumen equivalente de líquido del adsorbato en [cm³/g].

Muestra	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	Vo Promedio
CAT	0.39	0.44	0.40	0.37	0.40
SHIRASAGI	0.38	0.38	0.31	0.29	0.34
CG900	0.27	0.31	0.17	0.20	0.23
NORIT	0.28	0.35	0.27	0.28	0.30
FLUKA	0.37	0.10	0.17	0.48	0.28

Otro aspecto a tomar en cuenta es la diferencia de volúmenes calculados mediante las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ (tabla 7.3), tales diferencias señalan cuán homogénea es la distribución del tamaño de poros; por ejemplo, la muestra CG900, tiene un solo tamaño de poro y el hecho de que sus volúmenes presenten el mismo valor, es una señal de homogeneidad de la microporosidad. En cambio las otras muestras tienen los volúmenes distintos. El volumen detectado por el CO₂ es menor al detectado por el N₂, esto se debe a que las moléculas de CO₂ a la temperatura de 273.2 K tienen la capacidad de adsorberse en las paredes de los poros de potenciales de adsorción muy altos y probablemente solo lo hacen en poros más estrechos, en cambio el N₂ además de adsorberse en poros estrechos, también lo hace en los más anchos [8,9].

Así como se realizó la comparación entre N₂ y CO₂, también se pueden hacer comparaciones entre el CH₄ y C₂H₄ a 189.2 K, ambos gases permiten encontrar volúmenes no muy distintos, dado que el CH₄ y el C₂H₄, el primero de estructura tetrahédrica y el otro bi-triangular planar, de acuerdo a su orientación espacial, pueden ocupar el mismo volumen de poros.

Los volúmenes de microporos calculados mediante D-A (tabla 7.4) son algo distintos, con tales resultados no se podría inferir la homogeneidad estructural, simplemente, porque el rango de presiones en las cuales se ajustó con el modelo de D-A fue distinto para cada caso y desde luego, como se dijo antes, fue con el objetivo de determinar el tamaño de poros de las muestras estudiadas, cubriendo un rango más amplio de presiones. Razón por la cual no se hace una comparación estricta de los volúmenes de microporos calculados por ambos modelos.

De todas maneras, los promedios de volúmenes de microporos calculado con ambos modelos, a pesar del rango de ajuste de D-A, no son muy diferentes

Tabla 7.5 Densidades de algunos adsorbatos en su estado líquido

Gas	Densidad (g/cm ³)	Referencias
N ₂	0.808	9
CO ₂	1.023	9
CH ₄	0.415	10
C ₂ H ₄	0.568	11

7.7 Conclusiones

La aplicación de los modelos de D-R y D-A a las isothermas experimentales, se complementan muy bien en el estudio de los carbones activados microporosos, el primero da información de cuan heterogénea es la estructura de los microporos a través de las curvas características y el segundo, permite estimar con mayor precisión el ancho medio de poros a partir de su distribución.

El empleo de varios gases es extremadamente útil para confirmar que el tamaño de poros estimado es el correcto.

Referencias

1. Bickford E.S., Clemons J., Escallón M.M., Goins K., Lu Z., Miyanaki J., Pan W., Rangel-Méndez R., Senger B., Zhang Y., Rodovic L, Carbon 42(2004) 1867-1871
2. Linares-Solano A., Stoekli F., Carbon 43(2005) 651-673
3. Kakei K., Oseki D., Suzuki T., Kaneko K., In: Rouquerol J., Rodregaez-Keso F., Sing KSW, Unger KK editors. Characterization of porous solid II, Amsterdam: elsevier, 1991:1991-429
4. Ryu Z., Zheng J., Wang M., Carbon 36(1998)427
5. Ryu Z., Zheng J., Wang M. Zhang B., Carbon 37(1999)1257-1264
6. Marsh H. Carbon 25(1987)49
7. Garrido J, Linares-Solano A., Martín-Martínez, Molina-Sabio M., Rogriguez Reinoso F., y Torregrosa R., J, Chem, Soc. Faraday Trans. I , 83, (1987)1081.
8. Marcilla-Gomis A., García-Cortés A.N., Martin-Martínez M., Carbon, 34(12), (1996), 1531-1538

9. Cazorla-Amorós D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Linares-Solano A., *Langmuir*, 14 (1998), 4589-4596.
10. Mikhail R.Sh, Robens E., *Microstructure and Thermal Analysis of Solid, Surfaces*, Ed. John Wiley & Sons, p.453, New York, 1983.
11. *Encyclopedie Des Gaz-L'Air Liquide*, Ed. Elsevier Science Publishing, Company Inc. New York, USA, 1976.

8. SUPERFICIES SÓLIDAS HETEROGENEAS

8.1 Introducción

La naturaleza heterogénea de las superficies sólidas es en parte consecuencia del modo en que fueron obtenidas o de su historia previa. Varios mecanismos básicos permiten distinguir la heterogeneidad.

Cuando una superficie inicialmente uniforme (suave) es calentada por encima de cierta temperatura se vuelve rugosa debido al desplazamiento de sus átomos (o moléculas) desde las posiciones de equilibrio en la red del sólido y su migración a sitios de más alta energía sobre la superficie [1]. Si después que se establece el equilibrio, el sólido se enfría rápidamente, su estructura queda "congelada" en un estado metaestable característico a la temperatura T_f , a la que se formó. Tales superficies, si bien retienen su estructura aún en la presencia de moléculas físicamente adsorbidas, pueden, sin embargo, modificarse por especies quimisorbidas. Si un sólido se forma a partir de la sinterización de un polvo, su estructura estará determinada por la temperatura de tratamiento térmico [2]. Alternativamente, dicho tratamiento térmico puede permitir la recristalización parcial o total del sólido, como ocurre en la grafitización del carbón negro de humo [3]. A menudo se forman películas delgadas por borboteo (sputtering) o condensación a partir de la fase vapor: las estructuras así obtenidas por lo general, son metaestables y heterogéneas, pero al elevarse la temperatura pueden recocer a un estado más cercano al equilibrio [4]. Las superficies heterogéneas también pueden formarse por reacciones químicas superficiales (por ej. etching o grabado) o por reacción con un componente gaseoso (por ej. oxidación).

Otro importante número de sólidos se obtienen por precipitación a partir de la fase líquida, o por la floculación de suspensiones coloidales [5].

Muchas de las estructuras generadas a través de estos mecanismos tienen, por lo general, un carácter fractal, determinado por sus condiciones de preparación [8]. La relación entre naturaleza fractal y heterogeneidad es tema de diversos campos de investigación. A pesar de la complejidad y variedad de formas para obtener superficies heterogéneas, dichas superficies exhiben similitudes en sus propiedades de adsorción y tienden a responder, en distintos rangos de presión, a alguna de las isothermas de adsorción

empíricas. Esto sugiere que los diferentes mecanismos por el cual se forman las superficies reales se relacionan a algún patrón estadístico general, el cual se verá reflejado en sus propiedades de adsorción. Se enumerarán y discutirán algunos de los intentos hechos para explicar estos mecanismos para luego relacionarlos con las propiedades adsorptivas de los sólidos resultantes.

8.2 La formación de superficies heterogéneas

La formación de una superficie rugosa se puede producir a partir de una superficie inicialmente uniforme por desplazamiento de átomos de la superficie hacia estados de más alta energía, a temperaturas T_f que se aproximan al punto de fusión T_m del sólido: típicamente $T_f > 2/3 T_m$. La naturaleza de este proceso fue descrita por Burton et al [7], y simulada por Weeks y Gilmer [8]. Van Beijeren y Nolden [9], y Dash [10] han realizado extensos estudios sobre la rugosidad superficial. La figura 6.1, ilustra el aumento de la rugosidad con el aumento de la temperatura. La energía de los átomos en cada *sitio* depende de la coordinación y simetría de dichos sitios. La energía más baja u_0 corresponde a un sitio completamente coordinado sobre la cara del cristal con empaquetamiento más denso. Se supone que, dada la amplia variedad de sitios posibles (caras, bordes, esquinas, etc), el espectro de energía puede considerarse continuo. La energía $u_i^{(ex)}$ de un átomo que ocupa un sitio, respecto a u_0 , es el "exceso de energía" del sitio.

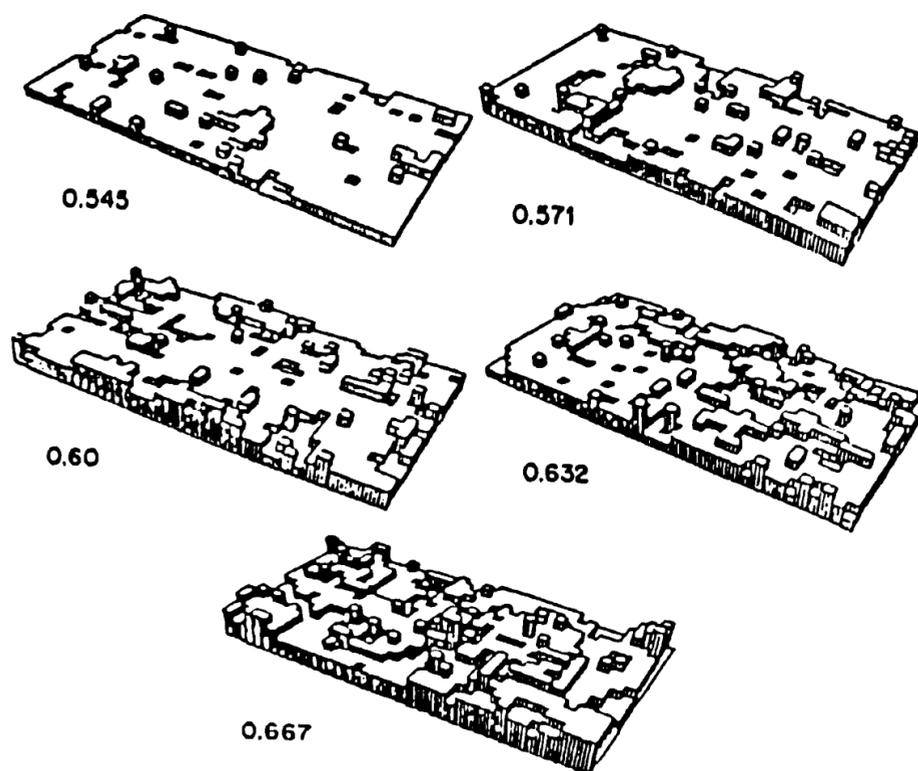


Figura 8.1 Rugosidad de la superficie generada por método Monte Carlo en función del aumento de la temperatura (el parámetro considerado es la relación kT/ϕ , ϕ medida de la energía intermolecular)

La relación entre la rugosidad de una superficie y sus propiedades adsorptivas fueron consideradas, por Cerofolini [11], quién inicialmente postuló que el número N_i de átomos con una energía $u_i^{(cx)}$ está relacionada al número N_0 en el nivel u_0 por la ecuación de Boltzman:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{\left[\frac{-u_i^{(cx)}}{kT_r} \right]} \quad (8-1)$$

y que el área de la superficie con energía $u_i^{(cx)}$ es proporcional a N_i .

Posteriormente, Cerofolini [12] usó argumentos cinéticos para justificar la ecuación (8-1). Planteó expresiones para la velocidad con que los átomos pasan de un sitio completamente coordinado hacia el borde de la superficie, donde son "móviles"; que se compensa con la velocidad con la que tales átomos "móviles" retornan a la superficie. En

estado estacionario, se obtiene una ecuación como (8-1). Sin embargo, ahora T_f , no es la temperatura a la cual se forma la superficie, sino una temperatura, en general más alta.

Si se acepta la ecuación (8-1) entonces la función de distribución $\phi(u_i^{(ex)})$, es decir, la fracción de la superficie con un exceso de energía en el intervalo $u_i^{(ex)}$ a $u_i^{(ex)}+du_i^{(ex)}$, está dada por:

$$\phi(u^{(ex)}) = \frac{1}{kT_f} \frac{e^{-\frac{u^{(ex)}}{kT_f}}}{1 - e^{-\frac{u_u^{(ex)}}{kT_f}}} \quad \text{para } 0 \leq u^{(ex)} < u_u^{(ex)}$$

$$\phi(u^{(ex)}) = 0 \quad \text{para } u^{(ex)} > u_u^{(ex)} \quad (8-2)$$

Donde $u_u^{(ex)}$ es el máximo valor de $u^{(ex)}$. $\phi(u^{(ex)})$ está normalizada en el intervalo $[0, u_u^{(ex)}]$. Si $u_u^{(ex)}$ es suficientemente grande comparado con kT_f , la ecuación (8-2) se reduce a:

$$\phi(u^{(ex)}) = \frac{1}{kT_f} e^{-\frac{u^{(ex)}}{kT_f}} \quad (8-3)$$

8.3 Aproximación por condensación

Existen varios modelos de adsorción que pueden reproducir los datos experimentales obtenidos con superficies homogéneas, tales como el grafito, nitruro de boro, etc.[13], razón por la cual los modelos empleados para describir superficies homogéneas no pueden ser empleados para describir datos experimentales de superficies heterogéneas, excepto para un rango limitado de cubrimiento. Es necesario tomar en cuenta el grado de heterogeneidad a fin de describir correctamente las isothermas experimentales. Inmediatamente surge el problema concerniente a la solución matemática de la ecuación general de adsorción. Existen muchos trabajos en esta área, en el cual se emplean diferentes aproximaciones (Cascarini[14], Gauden[15], Puziy[16]).

Las isothermas de adsorción $V(P,T)$ representan un promedio sobre todos los valores de las energías de adsorción (ϵ) que existen sobre la interface gas-sólido.

$$V(P,T) = V_0 \int_{\Omega} \theta(P,T,\epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (8-4)$$

donde: $\theta(P,T,\epsilon)$ es la fracción de cubrimiento a una temperatura T y presión P sobre una superficie que exhibe una energía de adsorción ϵ , Ω es el dominio físico de las energías de adsorción presentes en la interface gas-sólido, V_0 denota la capacidad de la monocapa, es decir, la cantidad de adsorbato máxima que puede estar adsorbida en una monocapa característica.

$\chi(\epsilon)$ denota la distribución de áreas superficiales (*sitios de adsorción*) con distintos valores de ϵ . Desde el punto de vista físico, representa una distribución de energías de adsorción discreta. Sin embargo, como el espectro de energías es denso, $\chi(\epsilon)$ se puede aproximar por una función continua. Los sitios de adsorción distribuidos sobre la superficie que exhiben distintos valores de ϵ describen la topografía de dicha superficie. Se sabe que las áreas superficiales que tienen el mismo valor de energía de adsorción son agrupadas en zonas (*parques*), formando las llamadas superficies *homotácticas*, las cuales históricamente fueron consideradas como sub-sistemas de adsorción independientes. Por tal razón, $\theta(\epsilon,P,T)$ se denomina tradicionalmente como "*isoterma de adsorción local*".

Por conveniencia se supone que la energía de adsorción ϵ varía de cero a mas infinito, es decir, $0 \leq \epsilon \leq +\infty$. La integral para $V(P,T)$ tiene la forma:

$$\theta(P,T) = \int_0^{\infty} \theta(P,T,\epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (8-5)$$

donde: $\theta(P,T) = (V/V_0)$.

Encontrar la clase de función de distribución de energía $\chi(\epsilon)$ es un problema tan antiguo como interesante y es el responsable del comportamiento total descrito por las ecuaciones empíricas, cuando la isoterma de adsorción local $\theta(P,T,\epsilon)$ es conocida. En términos matemáticos, el problema es resolver la ecuación integral de Fredholm de primer tipo [17, 18] dada por la ecuación (8-5), con respecto a la función $\chi(\epsilon)$, conocidos $\theta(P,T)$ y el núcleo $\theta(P,T,\epsilon)$.

El método de solución más simple y probablemente el más antiguo, es llamado "*aproximación por condensación (CA)*". En este, el verdadero núcleo, es decir, la isoterma local $\theta(P,T,\epsilon)$, es sustituido por la "*isoterma de condensación*", $\theta_c(P,T,\epsilon)$, que es una función peso y está definida como:

$$\theta_c(P,T,\epsilon) \begin{cases} 0, & P < P_c(\epsilon,T); \\ 1, & P > P_c(\epsilon,T) \end{cases} \quad (8-6)$$

$P_c(\epsilon,T)$ es la "presión de condensación", a la cual el cubrimiento superficial sobre una región de superficie que tiene energía de adsorción (ϵ), se eleva abruptamente desde cero a uno. A pesar que $P_c(\epsilon,T)$ es una función de decrecimiento monótono para el incremento de ϵ , la ecuación (8-6) se puede escribir también de la siguiente forma:

$$\theta_c(P,T,\epsilon) \begin{cases} 0, & \epsilon < \epsilon_c(T,P); \\ 1, & \epsilon > \epsilon_c(T,P) \end{cases} \quad (8-7)$$

Reemplazando $\theta(P,\epsilon)$ por $\theta_c(P,\epsilon)$ la ecuación para toda la isoterma queda:

$$\theta(P,T) = \int_0^{\infty} \theta_c(P,T,\epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (8-8)$$

o, en vista de la ecuación (8-7)

$$\theta(P,T) = \int_{\epsilon_c(T,P)}^{\infty} \chi(\epsilon) d\epsilon \quad (8-9)$$

Diferenciando la ecuación (8-9) con respecto a P, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T = -\chi\{\epsilon_c(P,T)\} \left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial P} \right)_T \quad (8-10)$$

Tomando ε_0 como variable independiente, igualando a ε y usando la relación inversa entre $\varepsilon_c(P,T)$ y $P_c(\varepsilon,T)$ se obtiene:

$$\chi(\varepsilon) = - \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \right) \right]_{P=P_c} \quad (8-11)$$

Esta aproximación de condensación si bien parece una aproximación grosera para un microporo simple, permite resultados exactos para conjuntos de poros con distribución de energías de adsorción continuas.

8.4 Energías de superficie y de adsorción

Es necesario establecer una relación entre el exceso de energía de un sitio ($u^{(ex)}$) y la energía de adsorción (ε) sobre dicho sitio. Como energía de referencia se toma la de adsorción sobre una superficie perfectamente plana y homogénea ($u^{(ex)} = 0$; $\varepsilon = \varepsilon_0$). Dado que los sitios con energía u_0 son aquellos para los cuales, los átomos de superficie están completamente coordinados (tienen un número máximo de valencias saturadas), se espera que tengan un mínimo de energía de interacción con una molécula adsorbida. Los sitios con altas energías de exceso son aquellos en los cuales el átomo de superficie está menos enlazado al sustrato, y consecuentemente tienen una gran afinidad por las moléculas adsorbidas. Así para la adsorción de moléculas simples, donde no hay factores electrónicos específicos y donde los factores estéricos pueden ser ignorados, se espera que ε_i aumentará con $u^{(ex)}$ (dando signo positivo a la energía de adsorción sobre el sitio i). A partir de esto se encuentra que la distribución correspondiente a las energías de superficie ajustará una distribución de energías de adsorción que aumenta con $u_i^{(ex)}$. Estos argumentos son válidos para el caso de heterogeneidad por regiones, que se pueden asociar a la adsorción sobre las diferentes caras del cristal.

Como no es posible (ni siquiera en el caso más simple) derivar una ecuación matemática exacta entre $u^{(ex)}$ y ε , se propuso [12] la relación siguiente entre $u^{(ex)}$ y ε :

$$u^{(ex)} = \alpha (\varepsilon - \varepsilon_0) + \beta (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 \quad (8-12)$$

donde: α' y β' son coeficientes positivos.

Tomando esta ecuación con la ecuación (8-3) se obtiene:

$$\chi(\varepsilon) = \left[\phi(u^{(ex)}) \right] \left[\frac{\partial u^{(ex)}}{\partial \varepsilon} \right] = [\alpha + 2\beta(\varepsilon - \varepsilon_0)] e^{-\{\alpha(\varepsilon - \varepsilon_0) + \beta(\varepsilon - \varepsilon_0)^2\}} \quad (8-13)$$

donde $\alpha = \frac{\alpha'}{kT_f}$ y $\beta = \frac{\beta'}{kT_f}$

Como se supone que $u^{(ex)}$ es positivo, la ecuación (8-12) admite solamente valores positivos de $(\varepsilon - \varepsilon_0)$.

8.5 Características generales de isothermas de adsorción correspondientes a superficies de sólidos heterogéneos

Se aplicará la aproximación por condensación (CA) junto con la ecuación (8-13).

Como antes, la isoterma de adsorción total está dada por:

$$\theta(P, T) = \int_{\varepsilon_c(P, T)}^{\infty} \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8-14)$$

por ejemplo, para el caso en que la isoterma local es la de Langmuir, $\varepsilon_c(p, T)$ está dado por:

$$\varepsilon_c(P, T) = kT \ln\left(\frac{K}{P}\right) \quad (8-15)$$

con

$$K = \frac{(2\pi m)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} q^b(T)}{h^3 q^a(T)} \quad (8-16)$$

donde: m es la masa de la molécula de adsorbato, h la constante de Planck, q^g y q^a las funciones de partición molecular relacionadas a los grados de libertad internos de la molécula de adsorbato en los estados gaseoso y adsorbido, respectivamente.

Ahora la isoterma de adsorción total queda:

$$\theta(P, T) = e^{-\alpha(\epsilon_c - \epsilon_0) - \beta(\epsilon_c - \epsilon_0)^2} \quad (8-17)$$

ó en términos de presión:

$$\ln \theta(P, T) = A_0 - A_1 kT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) - A_2 (kT)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (8-18)$$

donde: P_0 es la presión de vapor saturado del adsorbato líquido y:

$$A_0 = (\epsilon_0 - \epsilon_k) [\alpha - \beta(\epsilon_0 - \epsilon_k)] \quad (8-19)$$

$$A_1 = [\alpha - 2\beta(\epsilon_0 - \epsilon_k)] \quad (8-20)$$

$$A_2 = \beta \quad (8-21)$$

$$\epsilon_k = kT \ln \left(\frac{K}{P_0} \right) \quad (8-22)$$

Cuando los parámetros de adsorción, α , β , ϵ_0 , ϵ_k son tales que $A_2 \ll A_1$, esto es, $\beta \rightarrow 0$, la ecuación (8-18) tiende hacia la ecuación de Freundlich. Por otro lado, si $A_2 \gg A_1$ tenderá a la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR). Así la ecuación (8-13) para la distribución de energías permite explicar estas dos ecuaciones de adsorción empíricas. Sin embargo, en general, la isoterma total será un híbrido entre las ecuaciones de Freundlich y DR. En otras palabras la dependencia de $\ln V(P, T)$ con el $\ln(P_0/P)$ estará situada entre la primera y segunda potencia de $\ln(P_0/P)$. A presiones muy bajas cuando $|\ln(P_0/P)|$ es grande, DR prevalecerá incluso cuando A_2 sea pequeño comparado con A_1 . A presiones más altas, según Dubinin [19] se observa el comportamiento de Freundlich y existe una clara

semejanza entre las gráficas teórica y experimental. Sin embargo, dado que los valores de A_1 son siempre positivos (ecuación de Freundlich a pequeños valores de $\ln^2(P_0/P)$), y también lo son los valores de A_2 (tangente negativa en gráficos de DR), se debe encontrar otra causa para las desviaciones negativas en los gráficos de DR a presiones más altas. La misma puede deberse a las interacciones entre moléculas adsorbidas. Por eso, en la práctica se encuentran valores de n mayores a 2.

Cabe pues esperar que a presiones intermedias se tenga la función:

$$V(P,T) = e^{-\left\{\left(\frac{kT}{E}\right)\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right\}^n}; \quad 1 < n < 5 \quad (8-23)$$

donde: E es una constante, que simulará el comportamiento predicho por la ecuación (8-18). La ecuación (8-23) es la ecuación empírica de Dubinin-Astakhov (DA)[20]

La ecuación (8-23) también se puede escribir como:

$$\theta_{(\varepsilon, E_0, n)} = e^{\left[-\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_k}{\beta E_0}\right)^n\right]} \quad (8-24)$$

Considerando la variable $x = \varepsilon - \varepsilon_k = kT \ln(P_0/P)$ y tomando $a = \beta E_0$, la fracción de superficie libre está dada por:

$$F_{(x, E_0, n)} = 1 - e^{\left[-\left(\frac{x}{a}\right)^n\right]} \quad (8-25)$$

que corresponde a la distribución de Weibull con parámetros a y n . Por la discusión realizada anteriormente parecería que las diferentes regiones de distribución de energías determinan el comportamiento en diferentes regiones de presiones. Usando la aproximación por condensación, la ecuación de Dubinin-Astakhov corresponde a la siguiente distribución de energías:

$$f(x; a, n) = \frac{nx^{n-1}}{a^n e^{\left[-\left(\frac{x}{a}\right)^n\right]}} \quad (8-26)$$

cuya media μ y desviación estándar σ^2 están dadas por:

$$\mu = a\Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right) \quad (8-27)$$

$$\sigma^2 = a^2 \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{n}\right) - \Gamma\left(1 + \frac{1}{n}\right)^2 \right] \quad (8-28)$$

donde: Γ es la función gamma. Se puede ver que σ^2/μ^2 es independiente del parámetro a . Si $n < 3.602$ la distribución tiene una cola larga hacia la derecha. Si $n = 3.602$ la distribución se aproxima a una normal. Si $n > 3.602$ la distribución tiene una cola larga hacia la izquierda.

Si X_1, \dots, X_N es el dato de $kT \ln(P_0/P)$ medido, con un tamaño de muestra N . La función de probabilidad L está definida como:

$$L(a, n; X_1, \dots, X_N) = \prod_{i=1}^N f(X_i; a, n) \quad (8-29)$$

f está definido como en (8-26), pero con valores de X_i substituidos por x . Los estimadores de la probabilidad máxima (ML), $\langle a \rangle$ y $\langle n \rangle$, para a y n son los valores para los cuales la función de probabilidad (o su valor logarítmico) tiene su máximo. El máximo se obtiene requiriendo que las derivadas de L con respecto a a , a y n sean iguales a cero, dando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{N}{\langle n \rangle} - N \frac{\sum X_i^{(n)} \ln X_i}{X_i^{(n)}} + \sum \ln X_i = 0 \quad (8-30)$$

$$\langle a \rangle = \left[\frac{\sum X_i^{(n)}}{N} \right]^{\frac{1}{\langle n \rangle}} \quad (8-31)$$

a y n son reemplazados por $\langle a \rangle$ y $\langle n \rangle$ para indicar que (8-30) y (8-31) sean utilizadas para las estimaciones. En el caso de la distribución Gauss, para encontrar el ML se tienen expresiones analíticas de parámetros de estimación, es decir, la media y la varianza. Esto no sucede con los estimadores de ML de los parámetros de Weibull. La ecuación (8-30) no se puede resolver analíticamente. Para calcular el parámetro de estimación $\langle n \rangle$, comúnmente se aplica el método de Newton Raphson. Subsecuentemente la escala del parámetro estimador $\langle a \rangle$ se obtiene a partir de la ecuación (8-31).

8.6 Cálculos y resultados experimentales

Para la distribución de energías de adsorción, se resolvió la ecuación integral de Fredholm, empleando la aproximación por condensación, como se mencionó en las secciones anteriores de este capítulo, para ello, se hace uso de la ecuación (8-32).

$$E = (\varepsilon - \varepsilon_k) = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (8-32)$$

Reordenando esta ecuación se tiene:

$$P = P_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8-33)$$

como:

$$\theta = e^{-\left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^n} = \int_0^{\infty} \theta(E, T, P) \chi(E) dE \quad (8-34)$$

Derivando respecto a E se obtiene:

$$\chi_E \theta_{(E, T, P)} = -\frac{nE^{n-1}}{(\beta E_0)^n} e^{-\left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^n} \quad (8-35)$$

Para encontrar la función de distribución $\chi(\varepsilon)$ requerida, se asocia la isoterma macroscópica o global de Dubinin-Astakhov con, la isoterma local de Langmuir.

$$\theta = \frac{C_{(T)} P}{1 + C_{(T)} P} = \frac{C_{(T)} P_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{1 + C_{(T)} P_0 e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (8-36)$$

$$\chi_E = \frac{n}{E} \left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^{n-1} e^{-\left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^n} \frac{1 + C_{(T)} P_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{C_{(T)} P_0 e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (8-37)$$

La ecuación (8-37) es la función de distribución de energías de adsorción, con un solo parámetro C(T).

La distribución de energías de adsorción de las muestras de carbón activado estudiadas, se muestran en las figuras (8.2 – 8.5).

La función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CAT (fig. 8.2), indica la detección de dos sitios de adsorción, un pico muy importante que identifica la interacción adsorbato-adsorbente en microporos y el otro pico corresponde a otro tamaño de poros confirmado mediante la distribución de tamaño de poro de la Tablas 7.1 y 7.2.

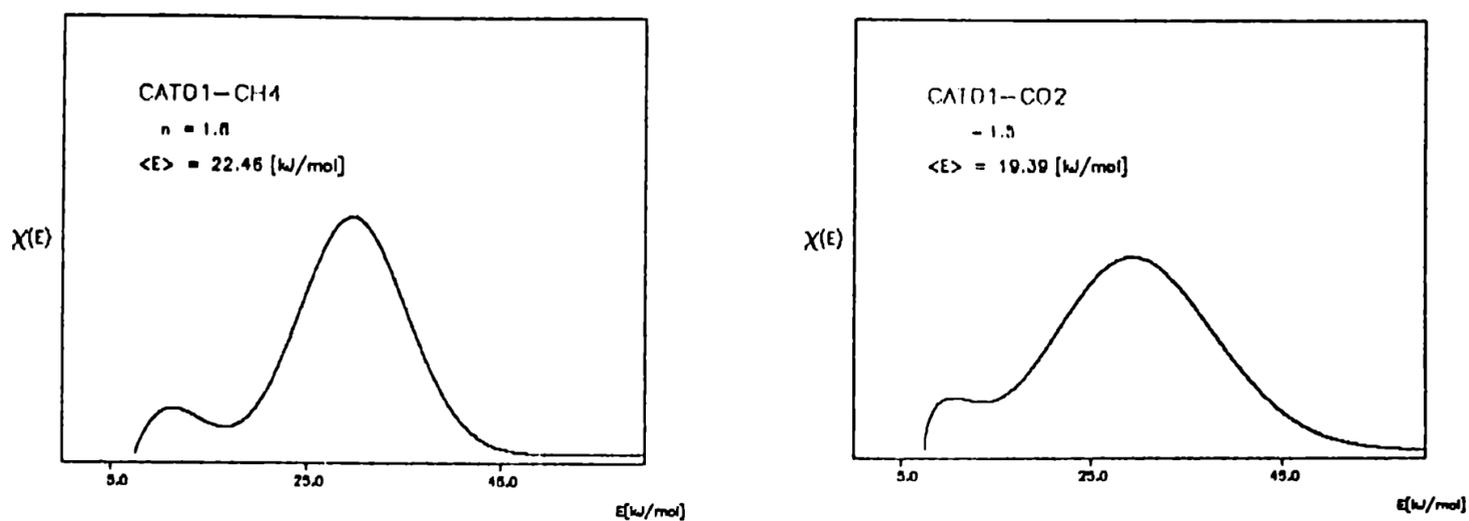


Figura 8.2 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CAT.

El CH₄ tiene desplazado el máximo de energía del pico más grande, al igual que el mostrado por el CO₂. Por la forma y ancho del pico mayor y por la distribución bimodal que presentan, se puede inferir que la muestra tiene una estructura de poros y superficie heterogéneas

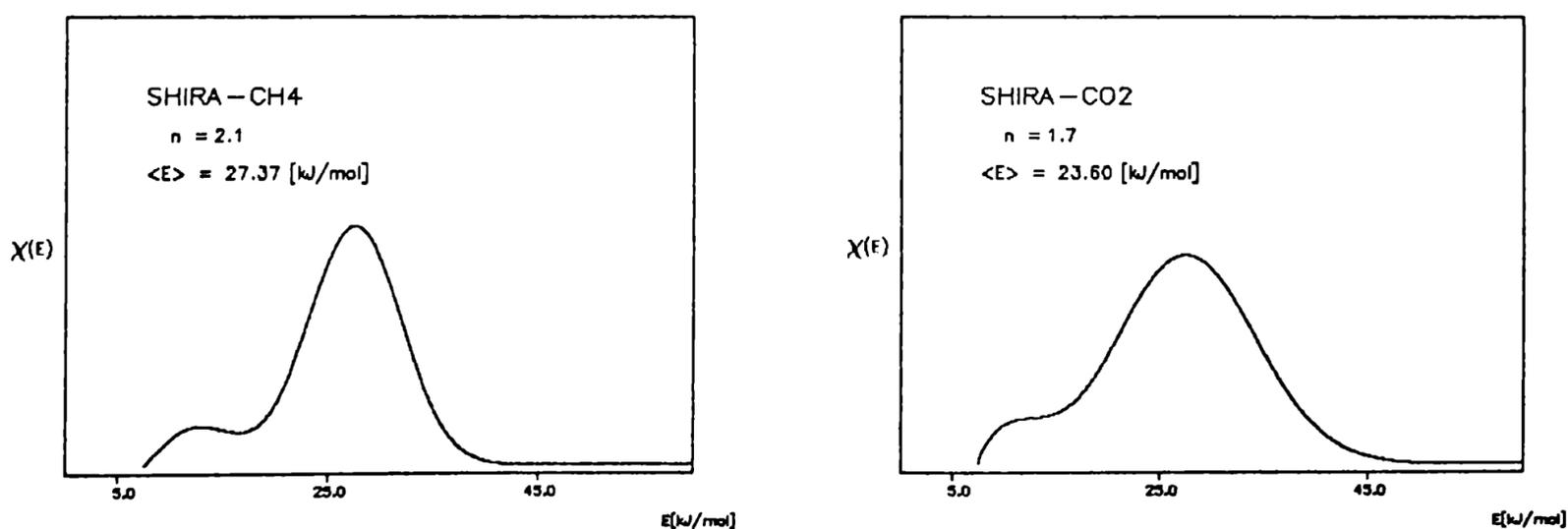


Figura 8.3 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado SHIRASAGI.

La distribución de energías de adsorción mostrada por el gas CH_4 para la muestra SHIRASAGI (figura 8.3) está en concordancia con la energía calculada con el modelo de D-A. La distribución determinada mediante CO_2 es similar a la encontrada con CH_4 . Cabe destacar la correlación existente entre las señales mostradas por ambas distribuciones con la energía de los poros detectados, es decir, las energías de los picos encontrados concuerdan con las energías de poros de tamaño 0.99 y 0.70 nm (ver tablas (7.1 y 7.2)). De acuerdo a la forma y el ancho de picos, se concluye que esta muestra es también heterogénea, estructural y superficialmente.

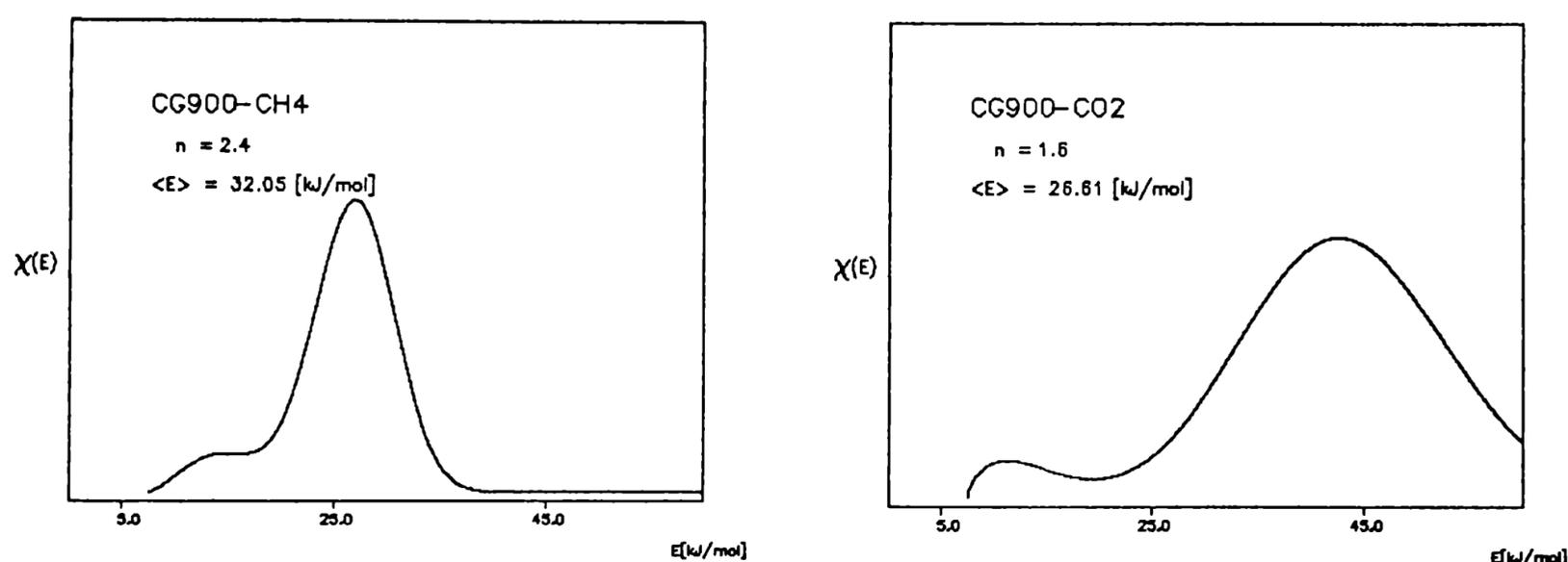


Figura 8.4 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CG900.

Las distribuciones de energías de adsorción de la muestra CG900 (figura 8.4), presentan una ligera distribución bimodal, con la presencia de un pico importante y bien definido, mostrando una homogeneidad mayor. Una segunda señal que no se ve tan pronunciada como en las otras, aparece en su distribución indicando que el carbón activado presenta una cierta heterogeneidad. El valor máximo de energía de la distribución dada por el CO_2 se ve muy desplazada hacia valores mas altos de energía, este desfase da cuenta de una fuerte interacción adsorbato-adsorbente, es decir, se produce reacción química del CO_2 con los átomos de carbono de la superficie [21], aspecto que permite explicar la isoterma de adsorción de CO_2 sobre esta muestra mostrada en las figuras (4.12 y 4.20).

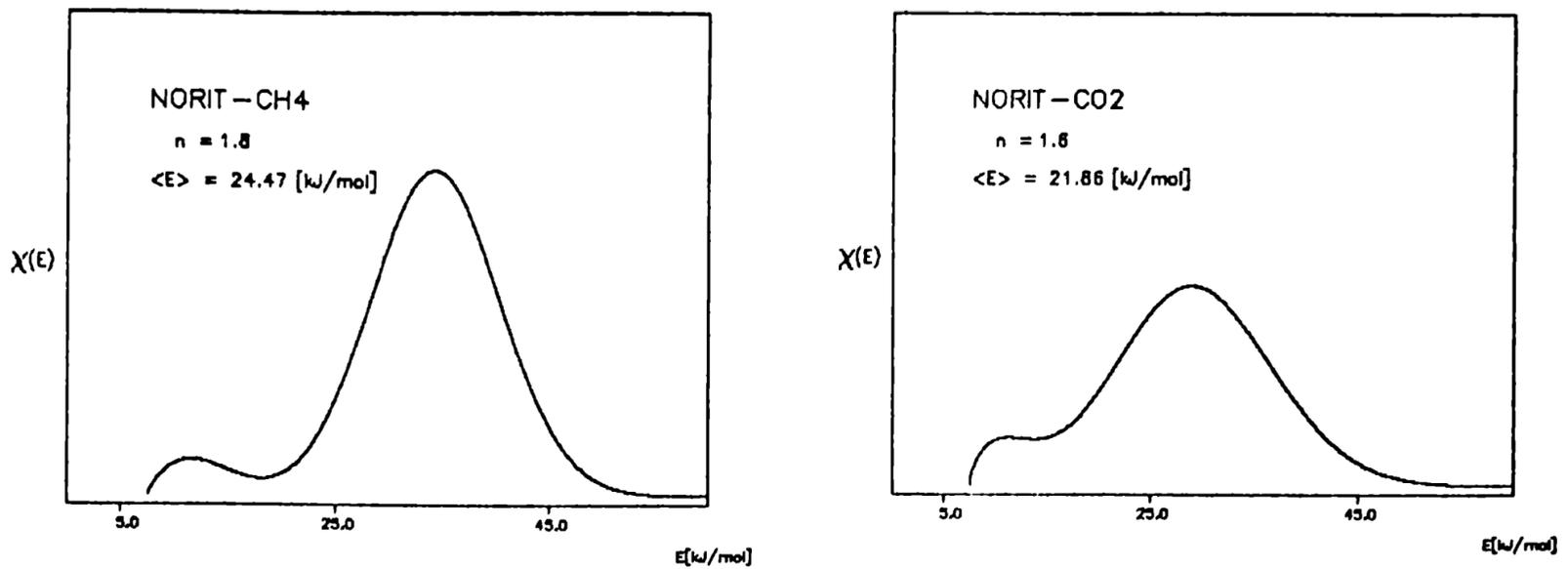


Figura 8.5 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado NORIT.

La muestra de carbón activado NORIT (figura 8.5), presenta distribuciones de energías de adsorción bimodales con ambos gases. Los máximos se encuentran desplazados hacia valores más altos de energía, por la forma de sus señales, se puede inferir, que se trata de carbones activados muy heterogéneos, dado que tan solo el pico menor de ambas distribuciones coincide con la energía de uno de los poros detectados para esta muestra ($L=1.20$ nm).

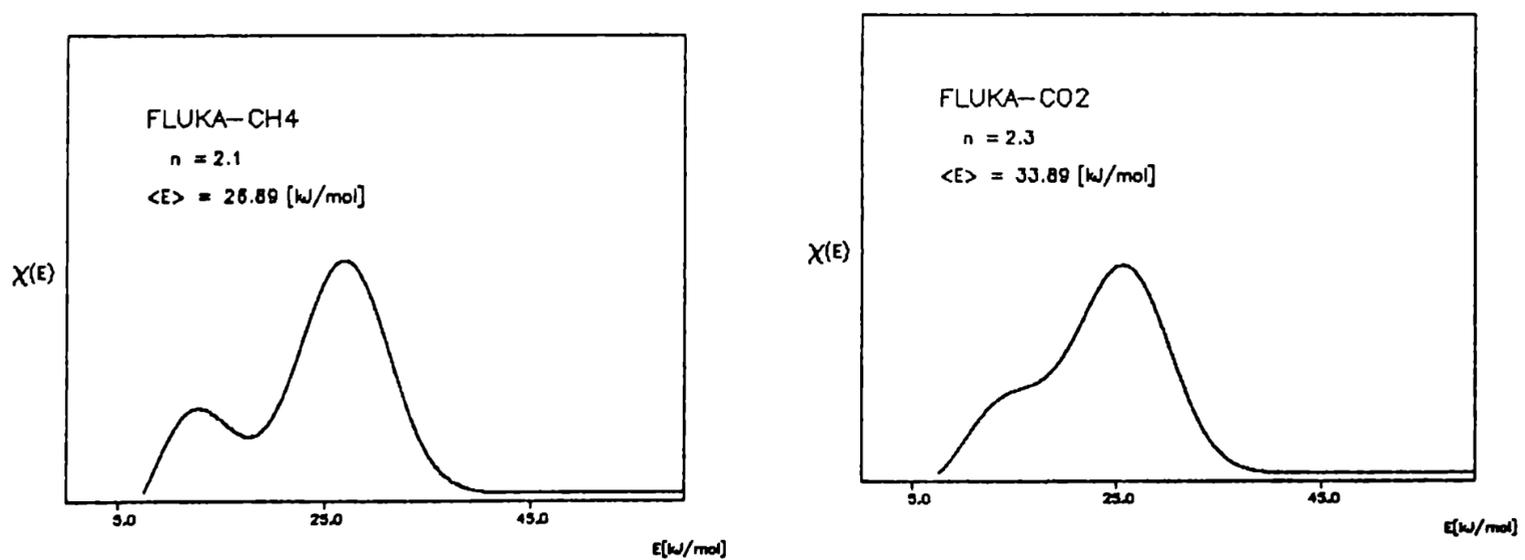


Figura 8.6 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado FLUKA.

La figura (8.6) muestra las distribuciones de energías de adsorción de la muestra FLUKA. Al igual que las distribuciones anteriores, presenta una distribución bimodal, que en el caso del CH₄, tiene un segundo pico que adquiere relevancia y que puede deberse a una presencia importante de un segundo tamaño de poros. Es interesante notar que la energía de dichos picos concuerdan con las energías de los poros encontrados en dicha muestra, es decir para L=1.74 y L=0.70 nm ver Tabla (7.1 y 7.2). Las distribuciones también indican que esta muestra es heterogénea.

Los desplazamientos de las curvas hacia valores más bajos o más altos de energías, quizá se debe al empleo de dos adsorbtivos distintos, en este caso CO₂ y CH₄, a diferentes temperaturas experimentales (189.2 y 273.2 K, respectivamente).

En síntesis, existe una razonable consistencia entre ambas distribuciones para las muestras estudiadas (tablas 8.1 y 8.2).

Tabla 8.1 Energías aproximadas de señales y valor del parámetro C(T) encontradas mediante la adsorción de gas CH₄.

	E (pico1)	E (pico2)	C(T)
CAT	10	32	0.10
SHIRASAGI	10	28	0.15
CG900	15	28	0.25
NORIT	12	35	0.35
FLUKA	13	28	0.25

Tabla 8.2 Energías aproximadas de señales y valor del parámetro C(T) encontradas mediante la adsorción de gas CO₂.

	E (pico1)	E (pico2)	C(T)
CAT	10	32	0.002
SHIRASAGI	10	27	0.003
CG900	10	43	0.001
NORIT	10	28	0.003
FLUKA	15	25	0.020

8.7 Conclusiones

Las distribuciones de energías de adsorción de las cinco muestras de carbón activado estudiadas en el presente trabajo, presentan distribuciones con dos máximos, mostrando la

presencia de al menos dos sitios de adsorción. Dichas distribuciones dan un pico muy importante y otro que, dependiendo del tipo de la muestra, puede ser más o menos pronunciado.

Finalmente, se puede concluir que las muestras estudiadas son carbones activados de estructura microporosa y superficies heterogéneas, exceptuando la muestra CG900 que evidencia mayor homogeneidad.

Referencias bibliográficas

1. Stranski I.N. *Naturwissenschaften*, 28, 425 (1942); Weeks J.D. and Gilmer G.H., *adv.Chem.Phys.*, 40(1949)157; Rys F.S., *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 90(1986) 208
2. Ries H.E., Jr, in *Advances in Catalysis* (Frankenburg W.G., Komarewsky V.I. and Rideal E.K., eds), Academic Press, New York, Vol. IV, 1952, p.87; Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience, New York, London, 3ra Edición, Cap.V., 1976.
3. Biscoe J. and Warren B.E., *J. Appl. Phys.*, 13(1942)364 Polley M.H., Schaeffler W.D. and Smith W.R., *J.Phys. Chem.*, 57(1953)469; Donnet J.B. and Voet A., *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York, 1976.
4. Beeck O., in *advances in Catalysis* (Frankenburg W.G., Komarewsky V.I. and Rideal E.K., eds), Academic Press, New York, Vol. II, p. 151, 1950.
5. Broekhoff J.C.P. and Linsen B.G. (cap.1), Lippens B.C. and Steggerda (cap.4), Okkerse C. (cap.5) in *Physical and Chemical Aspects of Catalysis and Adsorption* (Linsen B.G., ed.), Academic Press, London and New York, 1970.
6. Avnir D. (ed), *"The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry"*, Wiley, Chichester, New York, 1989.
7. Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C., *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, 243A(1951)299
8. Weeks J. D. and Gilmer G. H., *adv. Chem. Phys.*, 40(1979)157

9. van Beijeren H. and Nolden I., in Structural Dynamics of Surfaces II (Schommers W. and von Blankenhagen P., eds), Topics in Current Physics Vol. 43, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, cap. 7., 1987.
10. Dash J.G., "in Solvay Conference on Surface Science", University of Texas, 1987.
11. Cerofolini G. F., Surface Sci., 51(1975) 333.
12. Cerofolini G. F., Surface Sci., 61(1976)678
13. Ross S. And olivier J.P., On Physical adsorption Interscience, New york, 1964.
14. Cascarini de Torre L.E., Bottani E.J., Colloids and Surfaces, A: Phisyochemical and Engineering Aspects 116(1996) 285-291.
15. Gauden P.A., Langmuir, 19(2003) 4253-4268.
16. Puziy, A.M., Matynia T., Gawdzik B. And Poddubnaya O.I., Langmuir,15 (1999) 6016-6025.
17. Margenau H and Murphy G.M., "The Mathematics of Physics and Chemistry", van Nostrand, new York, p. 503, 1943.
18. Botanni E.J. and Cascarini L.E. de Torre, Afinidad, 41 (1984) 64
19. Dubinin M.M., Prog. Surface and Membrane Sci., 9(1975)1
20. Dubinin M.M. and Asthakov V.A., Adv. Chem. Series, 102(1970)69
21. Montoya A., Mondragón F., Truong R.N., Carbon 41(2003)29-39

9. Simulaciones Monte Carlo

9.1 Introducción

La simulación por computadora se emplea para alcanzar resultados precisos en problemas que debido a su complejidad la mecánica estadística no los puede tratar aún recurriendo a groseras aproximaciones. En este sentido, las simulaciones numéricas se convierten en un elemento básico para corroborar un modelo e indicar cuán exacto es dicho modelo. Los resultados de las simulaciones numéricas pueden asimismo ser comparados con los obtenidos de experimentos en sistemas reales. Si el modelo empleado en las simulaciones es adecuado, será posible extraer conclusiones sobre el comportamiento a nivel microscópico ampliando de esta manera el conocimiento del sistema real considerado.

Dado este papel de enlace y a la forma en que se obtienen y analizan sus resultados a las simulaciones se las denomina “*experimentos numéricos*”

La simulación numérica da una camino directo desde las propiedades microscópicas del sistema (masas atómicas, interacciones entre átomos, geometría molecular, etc.) a las propiedades macroscópicas experimentales (ecuación de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden estructural, etc.). El interés en este tipo de cálculos va mas allá del meramente académico, dado su utilidad en desarrollos tecnológicos, pues permiten predecir cómo se comportará un sistema en condiciones extremas, cuyos experimentos son o bien difíciles de obtener, o bien costosos en tiempo y dinero, o ambos. Por ejemplo los detalles del comportamiento de algunas especies en interfases son difíciles y/o imposibles de determinar experimentalmente pero no presentan mayores dificultades en una simulación numérica.

En el presente trabajo interesará analizar el comportamiento de las moléculas vecinas a superficies sólidas. En particular, estudiaremos el fenómeno de adsorción y el comportamiento de las moléculas adsorbidas.

9.2 Sistemas modelo y potenciales de interacción

El estado microscópico del sistema puede especificarse en términos de las posiciones y momentos del conjunto de partículas que lo constituyen: átomos y/o moléculas. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible expresar el Hamiltoniano H del sistema como una función de variables de los núcleos dado que el movimiento electrónico ha sido promediado

adecuadamente [1] . Asumiendo la aproximación clásica el Hamiltoniano de este sistema de N moléculas se puede escribir como la suma de las funciones de energía cinética y potencial. Estas funciones dependen de las coordenadas (q_i) y los momentos (p_i) generalizados de cada molécula. En notación condensada resulta:

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (9.1)$$

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (9.2)$$

así se tiene

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (9.3)$$

La energía potencial, V , contiene la información concerniente a las interacciones intermoleculares y cualquier otro tipo de interacción presente en el sistema (en este trabajo la interacción de las moléculas del sistema con el sólido).

Algunos detalles referidos a la energía potencial son:

9.2.1 Sistemas atómicos

Considerando el caso simple de un sistema que contiene N átomos. La energía potencial puede dividirse en términos que dependen de las coordenadas individuales de cada átomo, de pares, tripletes, etc.

$$V = \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(r_i, r_j, r_k) \quad (9.4)$$

Donde: las sumas de pares y tripletes indicadas deben hacerse de manera de no contar más de una vez cada interacción (es decir, ij y ji) El primer término representa, en este caso, la interacción de cada molécula con el sólido. Los dos primeros términos son los de mayor importancia en el presente caso, dado que la interacción de tripletes tiene importancia solamente cuando la densidad del sistema es grande (por ejemplo en el estudio de líquidos y sólidos) . El segundo término depende exclusivamente de la distancia de separación entre moléculas, $r_{ij}=|r_i-r_j|$ [2,3,4]. En la Figura (9.1) se muestra un ejemplo de esta energía de interacción en función de la distancia de separación.

Este tipo de potencial llamado BBMS se obtiene a partir de de resultados experimentales como así también de cálculos teóricos para las contribuciones de largo alcance.

El potencial BBMS [5] muestra las características típicas de las interacciones intermoleculares. Con una cola atractiva a grandes separaciones, debida a la correlación entre las nubes

electrónicas que rodean a los átomos (fuerzas de Van der Waals o dispersión de London). Como se observa en la figura (8.1) hay un pozo negativo que es responsable de la cohesión en las fases condensadas. Finalmente hay un aumento muy rápido de la energía que da origen a una "pared" repulsiva a distancias cortas y que se debe a la superposición de las nubes electrónicas no enlazadas.

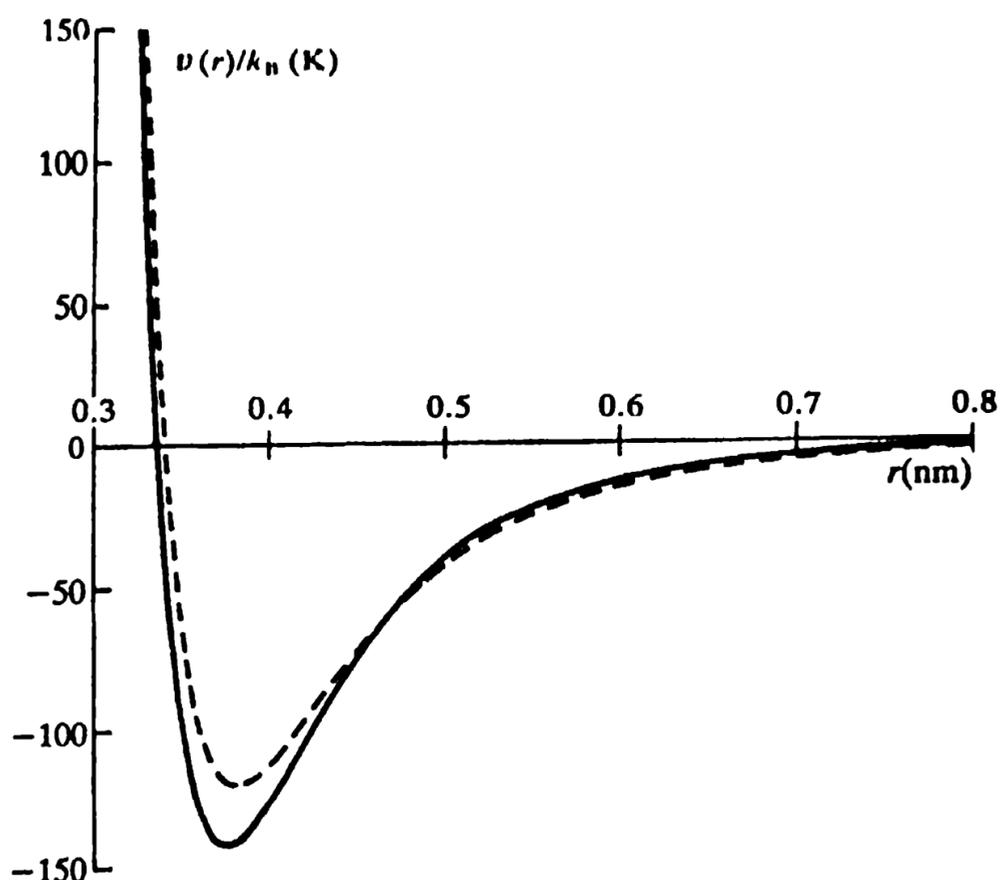


Figura 9.1. Potencial BBMS (línea llena) para Ar-Ar. Potencial de Lennard-Jones 12-6 (línea punteada)

Otros potenciales que si bien son más idealizados reflejan las características salientes de las interacciones reales [5], entre ellos se encuentra el potencial de Lennard - Jones 12-6:

$$V^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9.5)$$

es el más utilizado. Si los parámetros σ y ϵ se eligen apropiadamente. Es costumbre expresar el valor de ϵ/k (k constante de Boltzman) y a σ en \AA , en el caso del argón los valores correspondientes son 120 K y 3.4 \AA . Estos parámetros, colocados en el potencial y empleado en las simulaciones producen resultados que están de acuerdo con los experimentales.

9.2.2 Sistema molecular

La interacción entre los núcleos y las nubes electrónicas de cada par de moléculas es función de las posiciones, r_i y r_j , y orientaciones relativas de ambas moléculas, Ω_i, Ω_j (sistema molecular) [6]. Para modelar estas interacciones se emplea la aproximación "átomo - átomo" o "sitio - sitio". La interacción total es suma de las interacciones de pares de sitios tal como se ilustra en la Figura (8.2) y su expresión matemática es:

$$v(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) = \sum_a \sum_b v_{ab}(r_{ab}) \quad (9.6)$$

Donde: a, b toman los valores de 1,2; v_{ab} es el potencial del par que actúa entre los sitios a y b , y r_{ab} es la separación entre sitios. Cada sitio de interacción está centrado en el centro de masa del átomo en cuestión, de manera de representar los efectos básicos de la geometría molecular.

Uno de los defectos de esta aproximación es el número de sitios necesarios para describir adecuadamente una molécula.

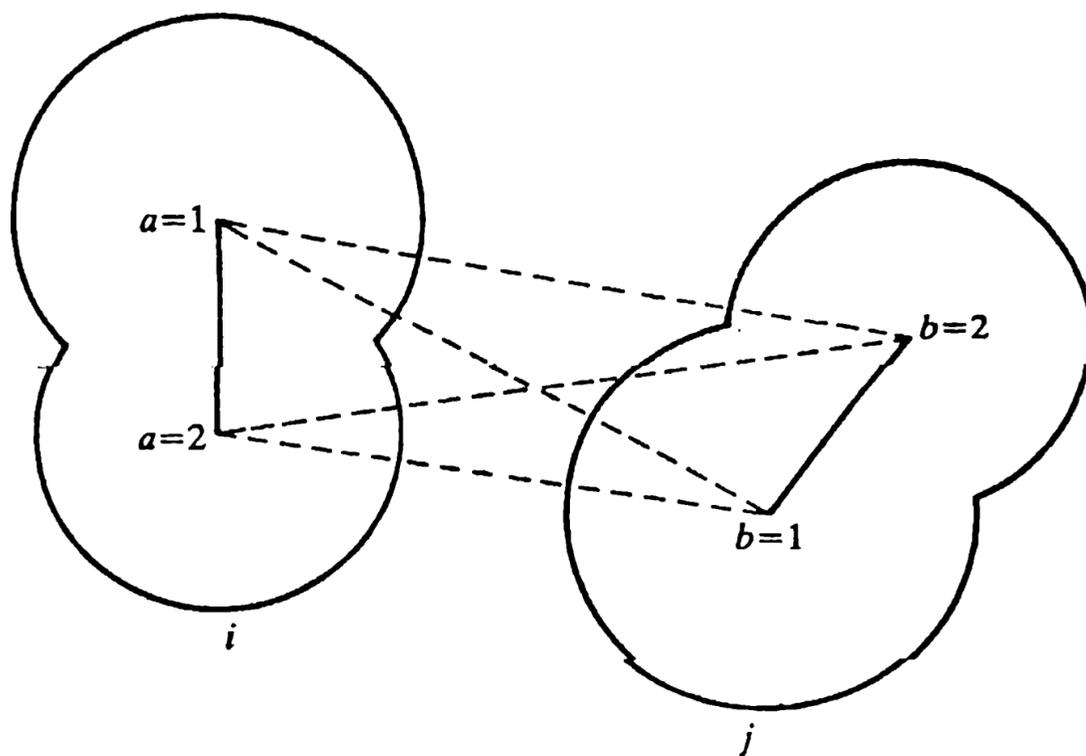


Figura 9.2. Modelo "sitio - sitio" para describir la interacción en moléculas diatómicas

9.2.3 Cálculo del potencial

Un punto importante en el cálculo del potencial de interacción es la forma en que dicho potencial se calcula durante la simulación. Esta es la parte que más tiempo de cálculo requiere

por lo tanto es crucial escribir un programa que sea lo más eficiente posible. Si bien este es un aspecto técnico y depende del tipo de computadora con que se trabaje [5].

9.3 Construcción del potencial intermolecular

9.3.1 Construcción del potencial modelo

El proceso de construcción del potencial de interacción intermolecular se realiza en dos etapas. En la primera se elige un potencial razonable a fin de efectuar algunas simulaciones. En la segunda, los resultados obtenidos se utilizan para mejorar el potencial de manera sistemática.

Cada interacción entre pares de sitios puede modelarse con un potencial de Lennard - Jones. En caso de no tomarse en cuenta las interacciones electrostáticas, lo único que se requiere son los valores de los parámetros que aparecen en dicho potencial. Es posible encontrar en la literatura los valores buscados, por ejemplo (Tabla 9.1):

Tabla 9.1. parámetros de interacción átomo-átomo

Átomo	ϵ/k [K]	σ [Å]
C	51.2	3.35
O	61.6	2.95
Ar	119.8	3.41
N	37.3	3.31

El parámetro de energía, ϵ , crece con el número atómico a medida que aumenta la polarizabilidad. El parámetro de distancia, σ , está estrechamente vinculado con el tamaño del sitio de interacción que aumenta hacia abajo en un grupo de la Tabla Periódica y disminuye de izquierda a derecha en un período a medida que se incrementa la carga nuclear.

Los parámetros entre pares de sitios diferentes pueden calcularse a partir de los parámetros para sitios iguales. Esto se logra utilizando las denominadas reglas de combinación de Lorentz - Berthelot. Por ejemplo a partir de los parámetros (ϵ_{aa} , σ_{aa}) y (ϵ_{bb} , σ_{bb}) que describen las interacciones entre A-A y B-B, se calculan los del potencial de interacción A-B como:

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_{aa} \epsilon_{bb})^{1/2} \quad (9-7)$$

y

$$\sigma_{ab} = 1/2 (\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (9-8)$$

Con estos valores es posible realizar una simulación y determinar su bondad. Es importante señalar primero, que éstas no son las únicas reglas de combinación [7]; segundo, que el parámetro de distancia está, en general, bien estimado por estas reglas y tercero, que el parámetro de energía puede diferir del valor correcto hasta en un 70% [8].

Una vez que se dispone de los parámetros de interacción y se realiza una simulación se pueden encontrar dos situaciones, por un lado que los parámetros sean buenos y se los pueda utilizar con seguridad; o que los resultados obtenidos no reproduzcan los valores experimentales y por lo tanto sea necesario corregirlos.

9.3.2 Ajuste del potencial

Existen varios métodos para corregir los parámetros. El más obvio es el de prueba y error que consiste en variar sistemáticamente los valores utilizados hasta que las simulaciones produzcan resultados en acuerdo con los valores experimentales. En el caso de adsorción física es posible vincular los potenciales de interacción con el 2º coeficiente del virial gas - sólido. Esto permite encontrar los valores que mejor reproducen los resultados experimentales. Este método presenta el inconveniente que se necesitan obtener las isothermas de adsorción en un rango muy amplio de temperaturas y en la región de cubrimientos superficiales bajos [8].

9.4 Unidades reducidas

Las propiedades de los sistemas suelen expresarse en unidades reducidas. Para sistemas compuestos por un solo tipo de átomos o moléculas se utiliza la masa de dicha molécula como una unidad fundamental ($m = 1$). Como consecuencia el momento y la velocidad de estas partículas son numéricamente iguales, lo mismo ocurre con fuerza y aceleración. Esta metodología se puede extender a otras magnitudes. Si las moléculas interactúan a través de un potencial simple como el de Lennard - Jones, éste es descrito por un par de parámetros y se re definen tanto energía como longitud. A partir de estas se obtienen otras cantidades automáticamente. Por ejemplo: temperatura ($T^* = kT/\epsilon$); energía ($E^* = E/\epsilon$); longitud ($L^* = L/\sigma$) y volumen ($V^* = V/\sigma^3$).

Las variables termodinámicas reducidas determinan el estado o, mas precisamente, el conjunto de estados correspondientes. Generalizando, se puede decir que, si el potencial tiene la forma:

$$v(\mathbf{r}) = \varepsilon f(\mathbf{r}/\sigma) \quad (9.9)$$

hay un principio de estados correspondientes que se aplica a las propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas. Por lo tanto, el potencial de Lennard - Jones puede emplearse para ajustar la ecuación de estado de un número grande de sistemas [9,10].

El uso de unidades reducidas evita la duplicación de simulaciones y tiene ventajas desde el punto de vista técnico computacional. Por ejemplo, si los parámetros σ y ε se toman como unidad, no aparecen en el programa de simulación y en consecuencia se ahorra tiempo en los cálculos. Por supuesto que en estas condiciones el programa depende del potencial elegido.

9.5 Números aleatorios y su generación

9.5.1 Generadores de números aleatorios

El problema de los números aleatorios y su generación es vital para las simulaciones. El mejor modelo puede dar resultados inválidos si se lo monitorea mediante una simulación numérica cuyos números aleatorios no son “buenos”.

Una definición práctica de aleatoriedad en el contexto de secuencias generadas por una computadora, es que el programa determinista que genera los números pseudo - aleatorios debe ser distinto e independiente del programa que utiliza dichos números. En otras palabras, un programa de simulación debe producir los mismos resultados, independientemente del generador de números aleatorios que se use. Si esto no ocurre entonces al menos uno de los generadores no es bueno.

9.5.2 Distribución uniforme de números aleatorios en el intervalo (0,1)

Casi todas las aplicaciones utilizan números aleatorios ξ_i distribuidos uniformemente en el intervalo (0,1). Un generador multiplicativo típico es de la forma:

$$X_{i+1} = a X_i \bmod (M) \quad (9-10)$$

Donde: a y M son números enteros positivos grandes. La operación **mod** (módulo) simplemente significa:

$$X \bmod (M) = X - M \text{ int } (X/M) \quad (9-11)$$

donde int es la función parte entera. Cada número generado cae, por lo tanto, en el rango $(0, M-1)$ y el número aleatorio deseado, ξ , está dado por:

$$\xi_i = X_i / M \quad (9-12)$$

Dado que el número aleatorio no puede exceder $M-1$ los números pueden repetirse luego que $M-1$ hayan sido generados.

La característica más importante de un generador de números aleatorios es su período y no su velocidad de cálculo. Además, debe permitir inicializar la secuencia tantas veces como se desee tanto en forma reproducible como aleatoria (por ejemplo utilizando la hora, minuto y segundo). Los test más importantes han sido descritos por Rubinstein [11]. Si los números aleatorios generados se agrupan de a pares (ξ, η) y se representan en un gráfico debemos obtener una distribución uniforme en un cuadrado de lado unitario. Si se agrupan en tripletes (ξ, η, ζ) debe obtenerse una distribución uniforme en un cubo de lado unitario.

9.6 Estudio de sistemas pequeños

Las simulaciones numéricas se realizan generalmente sobre sistemas que contienen entre 10 y 10000 moléculas. El tamaño del sistema está limitado por las características técnicas de la computadora y fundamentalmente por el tiempo de cálculo necesario para completar una simulación. El tiempo requerido para calcular las interacciones intermoleculares es proporcional a N^2 . El mayor obstáculo radica en la gran fracción de moléculas que quedan en la superficie de cualquier muestra pequeña; para 1000 moléculas en un arreglo cúbico de $10 \times 10 \times 10$ no menos de 488 moléculas están en las caras del cubo [5]. Si el cubo está o no rodeado por un envase las moléculas de las superficies experimentarán fuerzas muy distintas a que si estuvieran en el seno del líquido que se pretende simular.

9.6.1 Condiciones de contorno periódicas

El problema de los efectos de superficie y/o borde pueden ser evitados implementando condiciones periódicas de contorno [12]. La caja cúbica se replica a través del espacio para formar una red infinita. Durante la simulación, a medida que una molécula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada caja vecina se mueve exactamente en la misma forma. Luego, cuando una molécula abandona la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara

opuesta. En la caja central no hay paredes y no existen moléculas en la superficie dado que no hay ninguna superficie. Esta caja simplemente constituye un sistema de coordenadas para determinar la posición de cada molécula. En la Figura 9.3 se muestra un ejemplo en 2 dimensiones.

En este ejemplo las cajas duplicadas se denominan, arbitrariamente, A - H. Cuando la partícula 1 se mueve fuera de la caja tal como se dijo antes, otra ingresa por el lado opuesto. Con este mecanismo la densidad de la caja central, y por lo tanto la del resto, se conserva. No es necesario guardar en memoria las coordenadas de las imágenes dado que se vinculan muy fácilmente con las de las moléculas en la caja central.

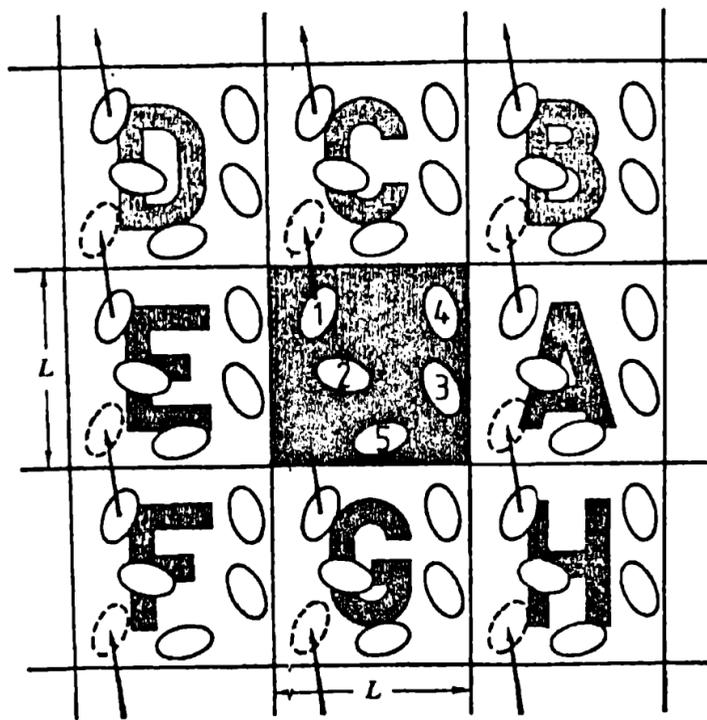


Figura 9.3. Condiciones periódicas de contorno en un caso bidimensional (Ref.5)

Es importante preguntarse si las propiedades de un sistema pequeño, infinitamente periódico, son iguales a las del sistema macroscópico que pretendemos simular. Esto dependerá del alcance de las fuerzas de interacción intermoleculares y del fenómeno que deseamos estudiar [5]. Para un fluido compuesto por átomos que interactúan a través de un potencial de Lennard - Jones es posible realizar una simulación en una caja cúbica cuyo lado sea aproximadamente 6σ . En este caso ninguna partícula será capaz de notar la simetría de la red periódica. Si la interacción intermolecular es de más largo alcance, entonces habrá una interacción importante entre una partícula y sus imágenes siendo entonces, bastante sensible a la simetría del sistema cuando en realidad el fluido debiera ser isotrópico.

El uso de condiciones periódicas de contorno elimina la aparición de fluctuaciones de gran longitud de onda. Para un cubo de lado L , la periodicidad suprimirá cualquier onda con una longitud de onda mayor que L . Luego, no es posible simular, por ejemplo, un líquido cerca de su punto crítico (gas - líquido) donde las fluctuaciones críticas son macroscópicas [5].

A pesar de todo lo dicho se ha demostrado que las condiciones periódicas de contorno tienen poco efecto sobre las propiedades termodinámicas y estructuras de fluidos a condición de que no se esté próximo a una transición de fase. Es importante notar que las cajas de simulación no necesariamente deben ser cúbicas, sino que pueden tener cualquier geometría. La única condición obvia que se debe cumplir es que las condiciones periódicas que se implementen tengan la misma periodicidad.

En este caso particular, estudio de la interfase gas - sólido, las condiciones periódicas son más simples. El sistema está limitado en la dirección z por el sólido, que constituye el fondo de la caja de simulación; en las direcciones x e y el sistema es infinito, por lo que se aplica lo que se ha dicho. Existe otra limitación en la dirección z ; en efecto, para simular un gas adsorbido en equilibrio con la fase gaseosa es necesario que dicha fase gaseosa exista, es decir, que una molécula que se desorbe y pasa a la fase gaseosa no se vaya del sistema. En otras palabras, debemos crear un sistema con un volumen finito y constante; para ello se coloca un plano reflectante a cierta altura sobre el sólido. Si una molécula intenta salir de la caja de simulación es devuelta hacia adentro.

9.6.2 Truncado del potencial

Se debe ahora encarar el problema de calcular las propiedades de un sistema sujeto a condiciones periódicas de contorno. La parte principal de las simulaciones implica el cálculo de las energías de interacción para una configuración dada. Consideremos que ya se ha calculado la energía de interacción de la molécula 1 suponiendo que vale la aproximación de aditividad de pares. Debemos incluir todas las interacciones posibles entre la molécula 1 y cualquier otra que esté dentro de la caja de simulación. Esta sumatoria tiene $N-1$ términos. Además, en principio se deben incluir también las interacciones de la molécula 1 con todas las moléculas imagen situadas en las réplicas de nuestra celda de simulación. Obviamente, esta suma tiene infinitos términos y no es posible realizarla. Pero si el potencial de interacción es de corto alcance se puede restringir

la sumatoria. Consideremos que la molécula 1 está en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y forma que la caja de simulación básica (ver Figura 9.4).

La molécula 1 interactúa con todas las moléculas cuyos centros están dentro de esta región, esto incluye las imágenes más próximas del resto de las $N-1$ moléculas del sistema. Esta aproximación es conocida como **convención de mínima imagen**. En estas condiciones, el cálculo de la energía de interacción es una sumatoria con $1/2 N(N-1)$ términos. Este número, si bien es realizable pues es finito, puede resultar poco práctico. Una aproximación adicional mejora significativamente la situación. La mayor contribución a la energía de interacción proviene de las moléculas que están más próximas a una dada y por lo tanto es posible definir una zona de corte para las interacciones que se deben calcular.

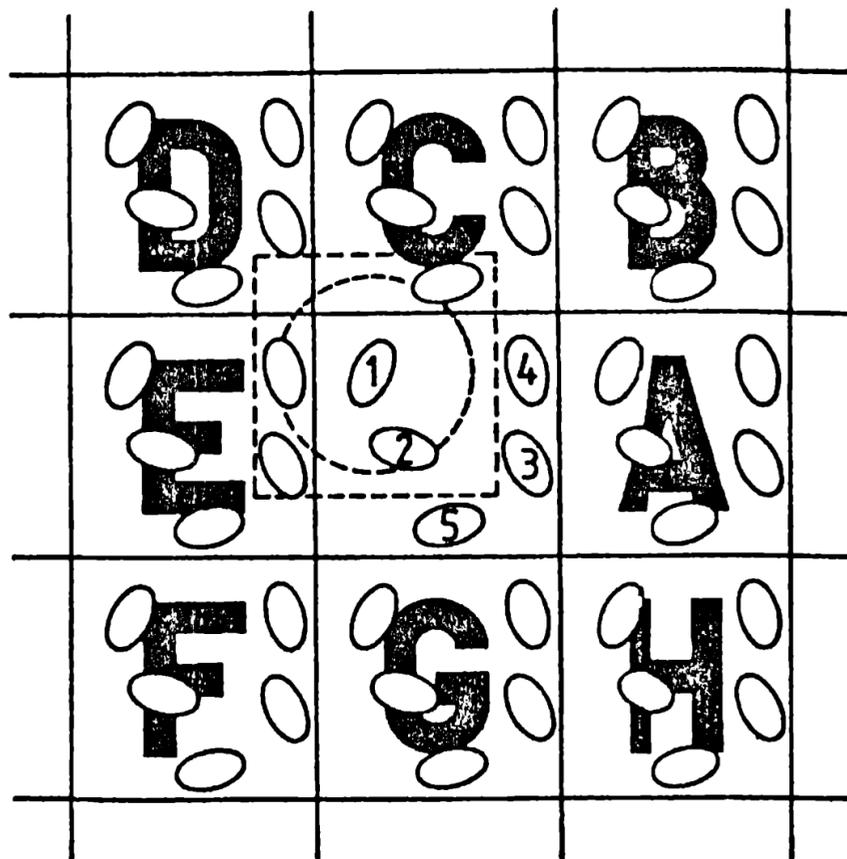


Figura 9.4. Truncado del potencial (círculo con líneas punteadas)(ref.5)

En general esta zona tiene geometría esférica, es decir, se calculan las interacciones de una molécula dada con todas aquellas otras que se encuentren dentro de una esfera de cierto radio, r_c (círculo punteado en la Figura 9.4). La introducción de un corte introduce una ligera perturbación en el resultado y para ello, el radio de la esfera (o círculo en el caso 2D) debe ser lo suficientemente grande como para garantizar que esto se cumpla. Por ejemplo, en el caso de partículas que interactúan a través de un potencial de Lennard - Jones, la energía de interacción es 1.6% del mínimo a una distancia $r_c = 2.5\sigma$ [5]. Existen diversas condiciones para corregir el

error introducido por truncar el potencial de interacción de manera de recuperar el resultado correcto. Una es que la distancia de corte no sea mayor que la mitad de la longitud de la caja por un problema de consistencia con la convención de mínima imagen.

9.7. Mecánica estadística

9.7.1 Muestreo en los distintos conjuntos

La simulación numérica genera información a nivel microscópico y la conversión de esta información detallada en términos macroscópicos es el terreno de la mecánica estadística.

El estado termodinámico de un sistema macroscópico de un solo componente (la extensión a uno multicomponente es simple), está definido por un conjunto pequeño de variables como: número de partículas, temperatura y presión. El resto de las funciones termodinámicas pueden obtenerse de la ecuación de estado y de las ecuaciones termodinámicas fundamentales.

Cada estado del sistema está definido por un conjunto de N variables. Si consideramos a cada estado como un punto en un espacio N -dimensional (**espacio de las fases**) se tiene que todos los estados del sistema forman un **conjunto**. Las propiedades del sistema se obtienen como promedios sobre dicho conjunto. El conjunto es entonces, una colección de puntos Γ en el espacio de las fases, distribuidos según una función de densidad de probabilidad $\rho(\Gamma)$. Esta función está determinada por los parámetros macroscópicos que se mantengan constantes (NPT, NVT, etc.). Considerando el Teorema de Liouville, como una ley de conservación de la densidad de probabilidad, se encuentra que $\rho(\Gamma)$ es independiente del tiempo ($d\rho/dt = 0$).

Ahora se deben obtener los promedios del conjunto, pues hay infinitos puntos en el espacio de las fases y la sumatoria tiene infinitos términos. En principio se busca seguir una trayectoria, en el espacio de las fases, que pase por todos los puntos. Dicho de otra forma, debe ser posible generar todos los estados accesibles al sistema para tenerlos en cuenta en el promedio. Si no se cumple esta condición y solamente se tienen en cuenta unos pocos estados, los resultados serán, obviamente incorrectos. Un sistema que cumpla con esta condición se dice que es **ergódico** [5].

Para mejorar la eficiencia y precisión del muestreo es conveniente usar, en lugar de $\rho_{en}(\Gamma)$ (que representa un arreglo en equilibrio), una función de peso $w_{en}(\Gamma)$ que satisfaga:

$$\rho_{en}(\Gamma) = \frac{w_{en}(\Gamma)}{Q_{en}} \quad (9.13)$$

$$Q_{en} = \sum_r w_{en}(\Gamma) \quad (9-14)$$

$$\langle A \rangle_{en} = \frac{\sum_r w_{en}(\Gamma) A(\Gamma)}{\sum_r w_{en}(\Gamma)} \quad (9-15)$$

Donde A es una propiedad que depende de Γ . La función de peso es una forma no-normalizada de $\rho_{en}(\Gamma)$ con la función de partición Q_{en} (también llamada suma sobre estados) actuando como el factor de normalización. Ambas funciones Q_{en} y w_{en} pueden contener factores multiplicativos arbitrarios que dependen de la definición del cero de entropía [5]. Q_{en} es función de las propiedades macroscópicas que definen al conjunto. La conexión con la termodinámica clásica se hace mediante la definición del potencial termodinámico Ψ_{en} [13]:

$$\Psi_{en} = - \ln Q_{en} \quad (9-16)$$

Función que presenta un mínimo cuando el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

Hasta aquí se ha utilizado ocasionalmente el lenguaje de la mecánica clásica y se ha asumido que los estados accesibles del sistema son discretos y que por lo tanto se puede sumar sobre ellos. Si el sistema está encerrado en un recipiente, habrá un número infinito de estados cuánticos. En la aproximación clásica Γ representa un conjunto de variables discretas por lo que es posible reemplazar la suma por una integral clásica. Sin embargo, en los cálculos no se puede realizar la integración sin recurrir a un método numérico, es decir convertir las integrales en sumas, por lo que, distinguir entre una u otra aproximación no tiene relevancia práctica [8].

Una forma de resolver el problema del cálculo de las cantidades termodinámicas puede ser la evaluación directa de Q_{en} definida como corresponda para el conjunto que se esté utilizando. Esta suma no es posible de realizarla sobre todos los estados pues hay una gran cantidad de estados que tienen poco peso debido a solapamientos irreales entre los núcleos repulsivos de las moléculas. Como estos estados carecen de importancia, se busca realizar la suma de manera tal que los excluya y solo incluya aquellos que posean una gran probabilidad. Desafortunadamente no es posible realizar este cálculo. Sin embargo, **generar un número grande de estados del espacio de las fases que luego serán empleados para calcular los promedios, es la idea central subyacente de la técnica de Monte Carlo.**

Haciendo una analogía con la dinámica molecular en el sentido que el promedio (ec. 9.15) del conjunto sea reemplazado por una trayectoria en el espacio de las fases. Se puede hacer una descripción general independiente del conjunto que se escoja, de manera que lo único que cambian son las formas de las ecuaciones y algunas de las variables. Supongamos que se pueda encontrar una ecuación de movimiento que permita pasar de un estado $\Gamma(\tau)$ al estado siguiente $\Gamma(\tau+1)$. Esto no necesita de ninguna interpretación física y puede ser completamente determinista o ser estocástica o aleatoria. Para que este método sea útil debe satisfacer algunas condiciones:

- a) la densidad de probabilidad del conjunto no debe cambiar a medida que el sistema evolucione;
- b) cualquier distribución de partida razonable debe evolucionar a la solución estacionaria;
- c) se admite la ergodicidad del sistema simulado; aunque no se pueda probar en el sistema real.

Si estas condiciones son satisfechas habrá se pueden generar, a partir de un estado inicial, una sucesión de estados que a largo plazo serán muestreados con la densidad de probabilidad correcta. En este caso el promedio del conjunto se asemeja a un promedio temporal:

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{cn}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\Gamma(\tau)) \quad (9-17)$$

en la práctica τ_{obs} es un número grande. Esto es lo que hacen las simulaciones Monte Carlo. El truco radica en generar la trayectoria en el espacio de las fases. Debido al número finito de estados generados en cualquier simulación, debe verificarse que los resultados no dependan del estado inicial (esto mismo ocurre en las simulaciones por dinámica molecular) [5].

9.7.2 Conjuntos más comunes

Los conjuntos más utilizados son: el microcanónico (NVE constantes), el canónico (NVT constantes), el isotérmico-isobárico (NPT constantes) y el gran canónico (μVT constantes). Para cada conjunto se indican entre paréntesis las variables que definen un estado del sistema. Las otras magnitudes termodinámicas deben determinarse promediando sobre todo el conjunto de estados generados.

De estos cuatro conjuntos, dos, el canónico y el gran canónico, son los de mayor interés para el estudio de la interfase gas - sólido.

La densidad de probabilidad en el conjunto "canónico" es proporcional a $e^{\left[\frac{-H(\Gamma)}{kT}\right]}$

Donde Γ representa el conjunto de posiciones y momentos de la partícula, H el hamiltoniano y la función de partición es:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} e^{\left(\frac{-H(\Gamma)}{kT}\right)} \quad (9-18)$$

en la aproximación cuasi-clásica, para un sistema atómico:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\left(\frac{-H(r,p)}{kT}\right)} dr dp \quad (9-19)$$

La función termodinámica apropiada en este caso es la energía libre, A , de Helmholtz:

$$\frac{A}{kT} = -\ln Q_{NVT} \quad (9-20)$$

Como en el conjunto canónico todos los valores de energía son permitidos, existen fluctuaciones y como la energía es separable en cinética y potencial, la función de partición puede factorizarse en el producto de un término cinético (gas ideal) y potencial (exceso):

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int e^{\left(\frac{-H}{kT}\right)} dp \int e^{\left(\frac{-V}{kT}\right)} dr \\ &= Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \end{aligned} \quad (9-21)$$

Nuevamente, para un sistema atómico se encuentra:

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (9-22)$$

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9-23)$$

Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie, m la masa de la partícula, h la constante de Planck. El término de exceso es:

$$Q_{NVT}^{ex} = V^{-N} \int e^{\left(\frac{-V}{kT}\right)} dr \quad (9-24)$$

$$Z_{NVT} = \int e^{\left(-\frac{V}{kT}\right)} dr \quad (9-25)$$

Z_{NVT} es la llamada integral configuracional.

Como consecuencia de la factorización de la función de partición, todas las propiedades termodinámicas derivadas de la energía libre pueden expresarse como una suma de dos términos, uno correspondiente al gas ideal y otro denominado configuracional (depende solo de las coordenadas de las partículas). Obtener las propiedades del gas ideal es simple, por lo que el problema se limita a evaluar la integral configuracional durante la simulación y luego sumarle las correspondientes contribuciones del gas ideal.

La densidad de probabilidad del conjunto "*gran canónico*" es proporcional a $e^{\left[\frac{-(H-\mu N)}{kT}\right]}$

Donde μ es el potencial químico. Ahora, el número de partículas N es una variable junto con sus coordenadas e impulsos. La función de partición gran canónica es:

$$Q_{\mu VT} = \sum_{\Gamma} \sum_N e^{\left(-\frac{H-\mu N}{kT}\right)} = \sum_N e^{\left(\frac{\mu N}{kT}\right)} Q_{NVT} \quad (9-26)$$

y en la aproximación cuasi-clásica siempre para un sistema atómico, se tiene:

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\left(\frac{\mu N}{kT}\right)} \int e^{\left(-\frac{H}{kT}\right)} dr dp \quad (9-27)$$

y la función termodinámica apropiada en este caso es simplemente: $-PV/kT$:

$$-\frac{PV}{kT} = -\ln Q_{\mu VT} \quad (9-28)$$

Cualquier método que se use para generar los distintos estados, debe permitir la creación y destrucción de partículas.

9.7.3 Promedios termodinámicos sencillos

Una consecuencia de la equivalencia de arreglos es que, se provee una función de fase compatible que puede ser identificado en cada caso, las propiedades termodinámicas básicas de un sistema modelo pueden ser calculados como promedio en cualquier conjunto conveniente, por ejemplo: propiedades termodinámicas a partir de fórmulas termodinámicas estándar usando el arreglo canónico.

$$\bar{P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (9-29)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (9-30)$$

$$\bar{E} = A - TS \quad (9-31)$$

Donde: \bar{P} es la presión promedio, \bar{E} es la energía promedio y S es la entropía.

9.8 Métodos Monte Carlo

Von Neumann y Ulam fueron los primeros en observar que determinados problemas matemáticos pueden tratarse a través de un análogo probabilístico que luego se resuelve por medio de un experimento de muestreo estocástico, en eso consiste el método Monte Carlo.

Estos experimentos de muestreo requieren la generación de números aleatorios seguida de algunas operaciones aritméticas y lógicas. Estas tareas se adaptan muy bien a las computadoras que junto con el alto desarrollo alcanzado por ellas explican el crecimiento que ha tenido el uso y mejora del método de Monte Carlo. El progreso ha sido tal que se lo considera "la técnica más poderosa y más comúnmente utilizada para analizar problemas complejos" [7]. Como ya se señaló, el método de Monte Carlo apunta a generar una trayectoria en el espacio de las fases la que realiza un muestreo en el conjunto seleccionado.

9.8.1 Integración Monte Carlo

9.8.1.1 Integración promedio de la muestra

La integración por el método de "yerro y acierto" puede ejemplificarse en la integral:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \quad (9-32)$$

que se puede re escribir:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{f(x)}{\rho(x)}\right) \rho(x) dx \quad (9.33)$$

Donde $\rho(x)$ es una función de distribución de densidad de probabilidad arbitraria. Si considera un número τ de intentos, donde cada uno consiste en elegir un número aleatorio ξ_τ , de una distribución $\rho(x)$ en el rango (x_1, x_2) . Luego:

$$F = \left\langle \frac{f(\xi_\tau)}{\rho(\xi_\tau)} \right\rangle_{\text{int}} \quad (9-34)$$

Donde, los paréntesis quebrados indican el promedio sobre todos los intentos. Por ejemplo si se supone que $\rho(x)$ es uniforme:

$$\rho(x) = \frac{1}{(x_2 - x_1)} ; \quad x_1 \leq x \leq x_2 \quad (9-35)$$

La integral de F puede estimarse como:

$$F \approx \frac{(x_2 - x_1)}{\tau_{\text{max}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{max}}} f(\xi_\tau) \quad (9-36)$$

Si bien en el caso de una integral unidimensional simple, el método de Monte Carlo no puede competir con los de integración numérica, para las integrales multidimensionales, que se encuentran en la mecánica estadística, este método, en conjunción con una correcta elección de $\rho(x)$, constituye la única solución práctica. Por ejemplo si se considera evaluar la integral configuracional $Z_{NVT} = \int^{(-\beta V)} dr$, para un sistema que contiene 100 moléculas en un cubo de lado L . Aún la cruda aproximación de Simpson requiere 10 evaluaciones de la función para cada una de las 300 coordenadas de manera de cubrir el rango $(-0.5L, 0.5L)$. Esto hace un total irrealizable de 10^{300} evaluaciones de la función. El método de integración promedio de la muestra para resolver esta integral, usando una distribución uniforme, puede esquematizarse de la siguiente manera. Una prueba τ consiste en:

a) tomar un punto al azar en el espacio configuracional 300-dimensional mediante la generación de 300 número aleatorios en el rango $(-0.5L, 0.5L)$, los que tomados de a tripletes constituyen las coordenadas de cada molécula;

b) calcular la energía potencial $V(\tau)$ y multiplicar luego por el factor de Boltzman para esta configuración.

Este procedimiento es repetido muchas veces y la integral configuracional se estima usando:

$$Z_{NVT} \approx \frac{V^N}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} e^{-\beta V(\tau)} \quad (9-37)$$

En principio, el número de configuraciones a generar puede incrementarse hasta que la integral sea estimada con la precisión deseada. Obviamente no se espera tener que realizar 10^{100} configuraciones como con la regla de Simpson pero nuevamente, un número grande de configuraciones pueden contribuir muy poco al promedio. Las dificultades aquí enumeradas se encuentran también cuando se pretende evaluar cualquier propiedad promedio del conjunto tal como:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A e^{-\beta V} dr}{\int e^{-\beta V} dr} \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} A(\tau) e^{-\beta V(\tau)}}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} e^{-\beta V(\tau)}} \quad (9-38)$$

Una alternativa para reducir el número de configuraciones a generar y obtener buenos resultados consiste en utilizar una distribución no uniforme.

Esta solución se conoce como muestreo por importancia y consiste en elegir números aleatorios de una distribución $\rho(x)$ tal que permite concentrarse en regiones del espacio de las fases donde las contribuciones a la integral sean mayores. Para el conjunto canónico la integral que se desea resolver es:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int \rho_{NVT}(\Gamma) A(\Gamma) d\Gamma \quad (9-39)$$

El integrando es $f = \rho_{NVT} A$. Muestreando configuraciones al azar y usando una distribución ρ se puede estimar la integral como:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \left\langle \frac{A \rho_{NVT}}{\rho} \right\rangle_{\text{ini}} \quad (9-40)$$

para muchas funciones A el integrando será significativo donde ρ_{NVT} también lo sea. En estos casos tomando $\rho = \rho_{NVT}$ dará un buen estimado de la integral. En estas condiciones vale que:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \langle A \rangle_{\text{int}} \quad (9-41)$$

Este método fue desarrollado por Metropolis et al. [14]. Si bien el problema ha sido reformulado no está resuelto. La dificultad estriba en hallar un método para generar la secuencia aleatoria de configuraciones de manera tal que al final de la simulación cada estado haya ocurrido con la probabilidad adecuada. Además es posible realizar esto sin tener que calcular el factor de normalización para ρ_{NVT} es decir, la función de partición.

La solución está en establecer una **cadena de Markov** de estados construida de manera que tenga una distribución límite de ρ_{NVT} . Una cadena de Markov es una secuencia de configuraciones o estados que satisfacen dos condiciones:

- 1) pertenecen a un conjunto finito de estados o configuraciones llamado espacio de los estados.
- 2) dependen del estado inmediato previo.

A continuación se describe el método desarrollado por Metropolis para resolver el problema.

9.8.2 Método de Metropolis

Suponiendo que se tiene un estado como el que se muestra en la Figura (9-5), no importa por el momento cómo se ha llegado a él.

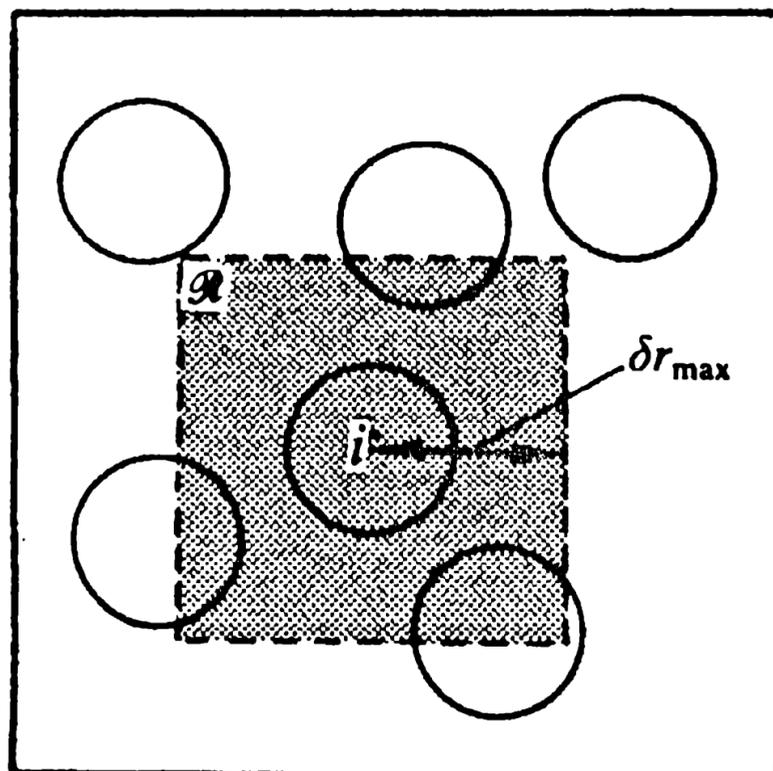


Figura 9.5. Esquema para generar un nuevo estado con probabilidad uniforme en el área gris

Para construir otra configuración o estado se elige al azar una molécula, la i -ésima, y se la desplaza de su posición r_i^m con igual probabilidad a cualquier punto r_i^n dentro del cuadrado R . En un problema tridimensional en lugar de un cuadrado se tendría un cubo pequeño centrado en la partícula en cuestión. En este caso, el cuadrado tiene lado $l = 2\delta r_{\max}$ y está centrado en la i -ésima molécula. El máximo desplazamiento permitido, δr_{\max} es un parámetro ajustable que gobierna el tamaño del cuadrado R y controla la convergencia de la cadena de Markov.

Una vez que la partícula está en su nueva posición, se calcula la energía potencial de esta nueva configuración. Luego se compara este valor con el de la configuración anterior. Aquí pueden presentarse dos casos, o bien la energía es menor o igual que la de la configuración anterior o la energía aumenta. Si se da la primera situación (menor energía) el movimiento es aceptado y se acepta la nueva configuración. Si la energía aumenta entonces se acepta el desplazamiento pero con una cierta probabilidad. Es posible demostrar que esta probabilidad deber ser:

$$P = e^{(-\beta\delta V)} \quad (9-42)$$

Donde: δV es la diferencia de energía entre ambas configuraciones. Para aceptar el movimiento y pasar a una nueva configuración se compara el valor de P con un número aleatorio generado en el rango $(0,1)$ y si éste es menor que P el movimiento es aceptado. En caso de que el movimiento deba ser rechazado la molécula es devuelta a su posición original y se considera que se está en la configuración siguiente de la cadena de Markov.

Si el máximo desplazamiento permitido, δr_{\max} , es muy pequeño, se aceptarán un gran número de movimientos, pero el espacio de las fases será recorrido muy lentamente (esto también se suele expresar diciendo que los estados están altamente correlacionados). Si por el contrario δr_{\max} es demasiado grande, la mayoría de los movimientos serán rechazados y de nuevo el espacio de las fases no será correctamente muestreado. En general se da a δr_{\max} un valor tal que el 50% de los movimientos sean aceptados.

9.8.3 Monte Carlo en el conjunto gran canónico

En el conjunto gran canónico el potencial químico del sistema se mantiene constante mientras que el número de partículas fluctúa. Estas simulaciones se realizan a μ , V y T constantes y el promedio de cualquier propiedad A , está dado por:

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (N!)^{-1} V^N z^N \int A(s) e^{(-\beta V(s))} ds}{Q_{\mu VT}} \quad (9-43)$$

Donde s son las coordenadas generalizadas, $z = e^{(\beta\mu)}/\Lambda^3$ la actividad, Λ la longitud de onda térmica de de Broglie y $Q_{\mu VT}$ la función de partición. Existen varias aproximaciones para construir la cadena de Markov que permita muestrear el espacio de las fases, sin embargo el más usado de estos métodos es el desarrollado por Norman y Filinov [15]. Este método consta básicamente de tres tipos de movimientos:

1. una molécula es movida a una nueva posición
2. una molécula es destruida (no se guarda registro de su posición)
3. una molécula es creada en una posición al azar

El desplazamiento se trata igual que en el algoritmo de Metropolis. La creación o destrucción de una molécula es aceptada con probabilidades iguales. Si ambas probabilidades son iguales se garantiza que el **principio de reversibilidad microscópica** se satisface. Tal como se describió el método solamente puede crear o destruir una molécula a la vez. Tratar de hacer lo mismo con varias moléculas al mismo tiempo no mejora la convergencia del método y complica la programación del algoritmo por lo que en general se trata una molécula por vez. Si bien las probabilidades de creación y destrucción son iguales existe libertad en fijar el valor de la probabilidad para aceptar movimientos. Norman y Filinov [15] demostraron que es conveniente hacer $P_c = P_d = P_m = 1/3$ dado que esta condición acelera la convergencia de la cadena de Markov.

9.9 Simulación de isothermas de adsorción de gas N_2

Para simular la estructura del carbono amorfo, se tomo un empaquetamiento denso de esferas rígidas, cada una contiene cinco átomos de carbono formando un tetraedro regular con un átomo de carbono en su centro y cuyo diámetro es dos veces la longitud del enlace C-C del diamante (0.308 nm). Las cajas de simulación con un área de 11.68 nm² contienen 1000 esferas. Para simular los poros en forma de ranuras de ancho L , se quitan los átomos del sólido interiores a una región de esa forma. Las interacciones son modeladas con funciones 12-6 de Lennard-Jones. La interacción gas-sólido se calcula como suma de las energías sitio-sitio, donde cada átomo de nitrógeno interactúa con cada átomo de carbono del sólido.

Para cada punto de la simulación se realizan 2×10^6 intentos (incluyendo desplazamientos, creaciones y destrucciones) [16], a excepción del primer punto de cada corrida en que se efectúan 6×10^6 intentos para evitar dependencia de los resultados con la configuración inicial. En todos los casos se toman relaciones de tolerancia de 40-50% para los movimientos de traslación y rotación y entre 1-5% para creación y destrucción de moléculas. Se aplican condiciones de contorno periódicas en las direcciones X e Y, colocándose una pared reflectora rígida a ~ 10 diámetros moleculares del adsorbato por encima de la superficie. Se considera siempre la fase gaseosa en equilibrio con el sólido y no se aplican correcciones a la presión de equilibrio con el potencial químico.

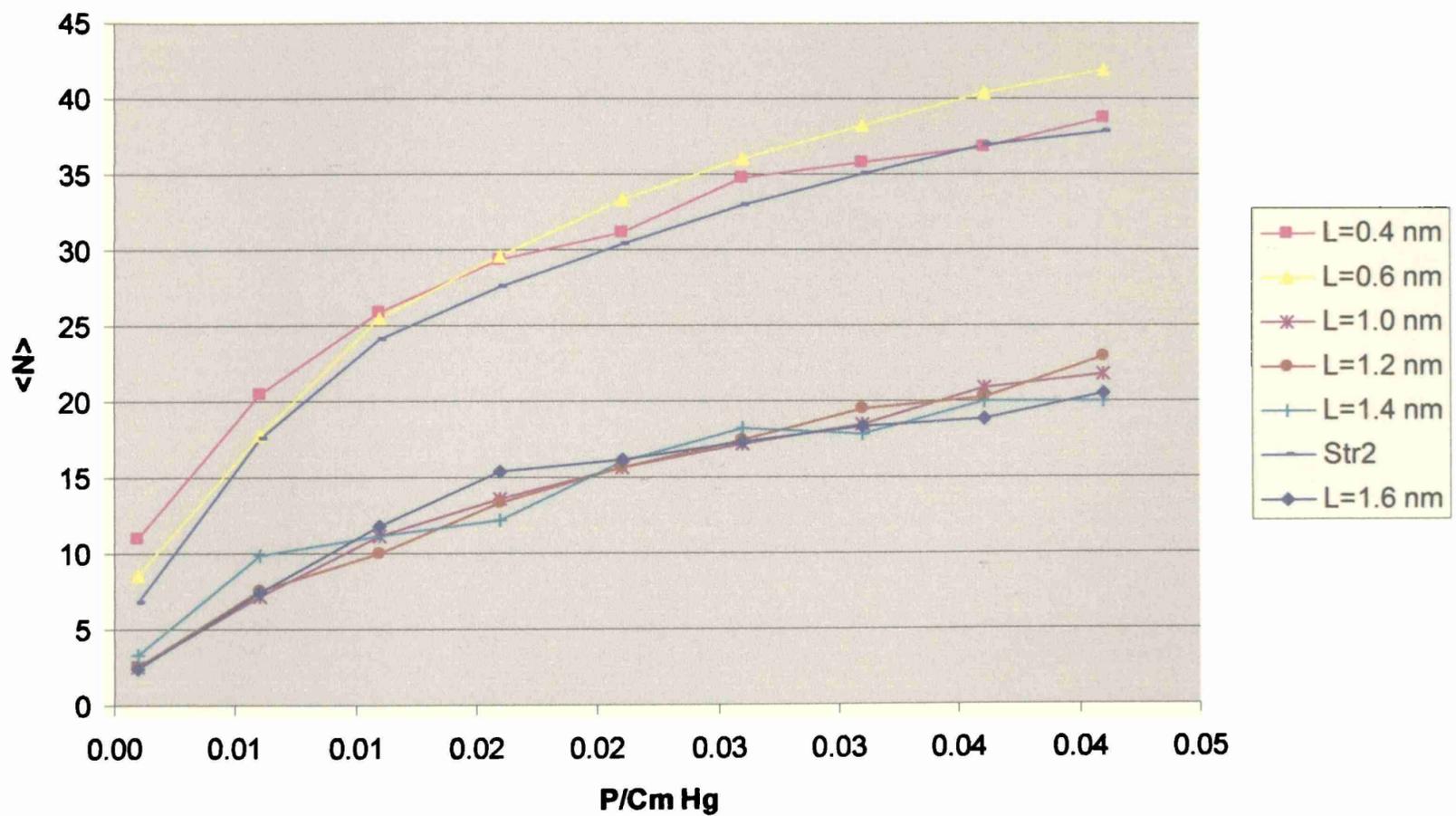


Figura 9.6: Isotermas de adsorción de N_2 a 80.2 K, con simulación Monte Carlo para distintos valores de L .

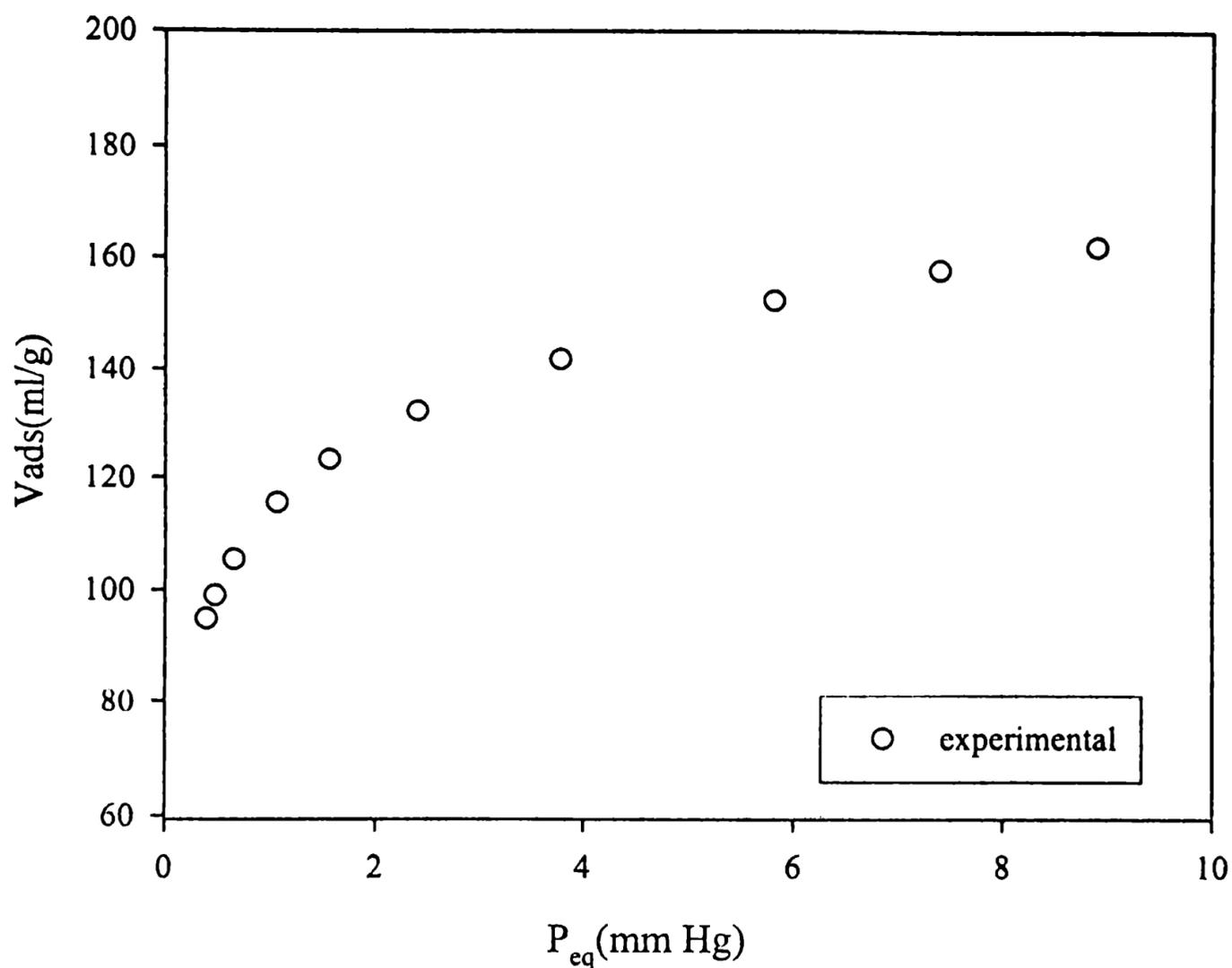


Figura 9.7: Isotherma de adsorción de N_2 sobre muestra FLUKA a 80.2 K, para bajas presiones (0-10 mmHg).

Las isothermas de la figura 9.6 muestran una clara diferencia en las isothermas de adsorción para poros de pequeño espesor L (similares a las del sustrato CA sin poros) –curvas superiores– respecto a aquellas con poros más anchos. Esa diferencia se produce cuando L supera el valor de $2s$ (donde s es el radio de Lennard – Jones). Teniendo en cuenta que la adsorción de N_2 se produce solo sobre la mitad superior de las paredes del poro, como se observa en la Figura 9.8, cuando $L > 2s$ se genera una región libre de N_2 sobre la superficie que ocupa el fondo del poro, ver 9.9.

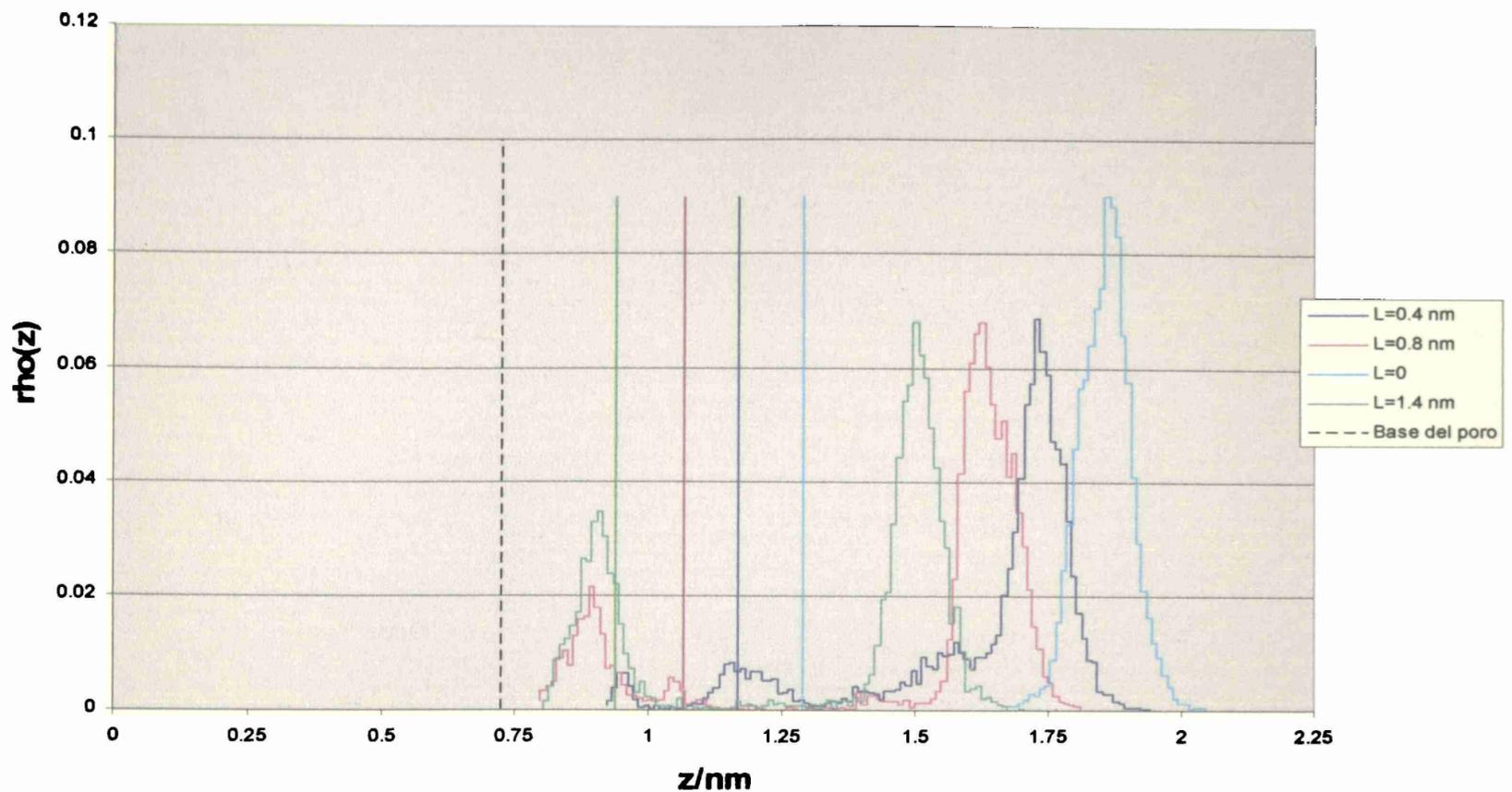


Figura 9.8: Densidad de moléculas de N_2 en función de la distancia a la base de la caja de simulación Monte Carlo. Para la superficie sin poros y para distintos valores del diámetro L del poro.

El análisis mediante la expresión de D-A permite obtener la distribución de E_0 y a partir de la misma la correspondiente a $\langle L \rangle$ a través de las relaciones ES y EL. Las mismas se efectuaron para los diferentes poros simulados y para una superficie cuya isoterma fue obtenida experimentalmente (Figura 9.7). El resultado de dicho análisis muestra una gran similitud entre ambas distribuciones, para un dado tamaño de poro, como se muestra en las figuras 9.10 a 9.11.

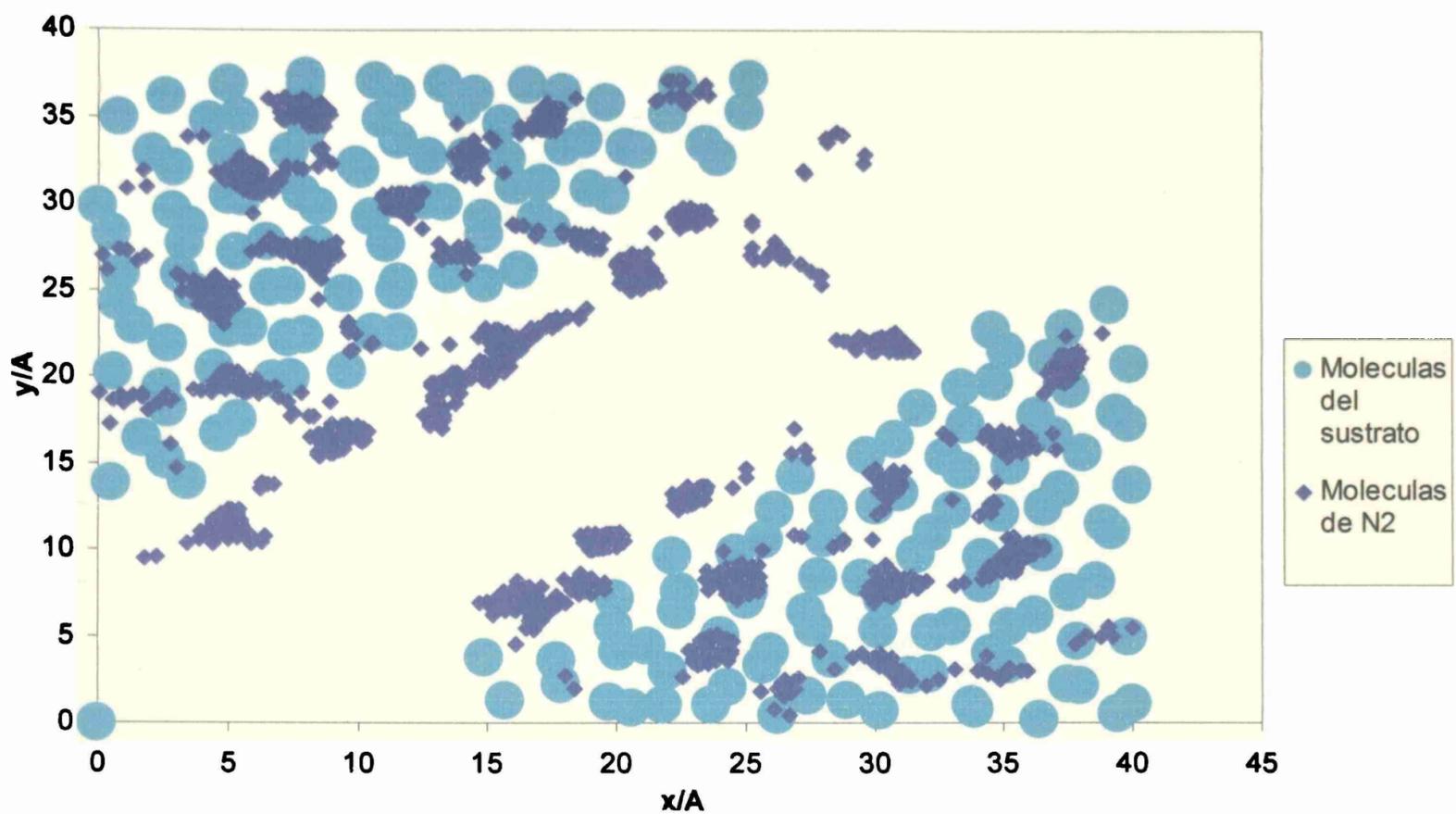


Figura 9.9: Distribución de las moléculas sobre el sustrato cuando $L=1.6$ nm.

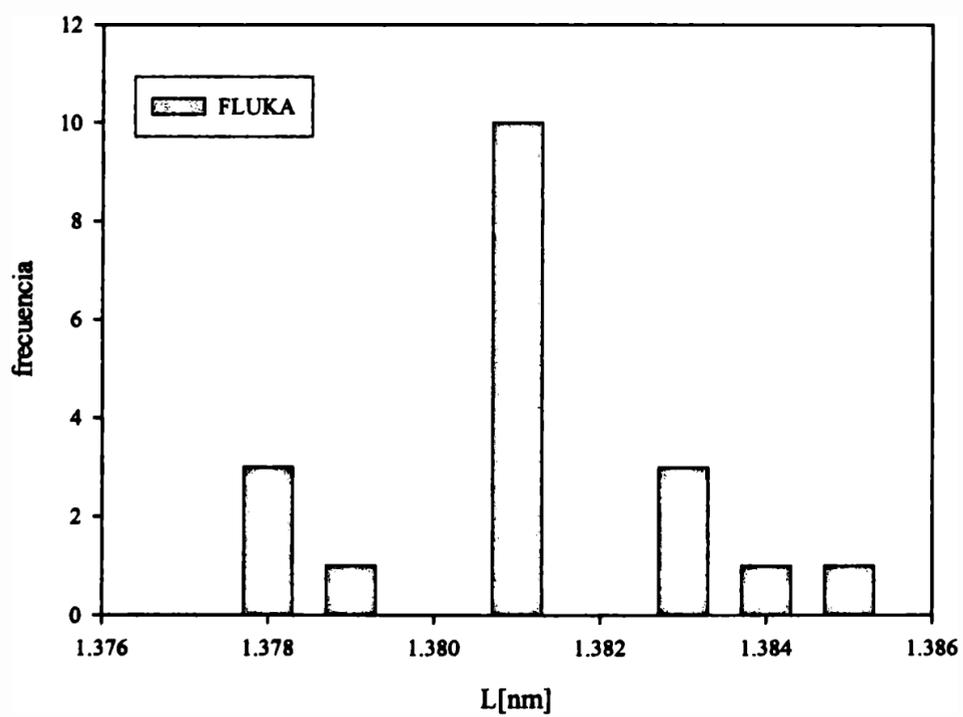


Figura 9.10 Distribución de ancho de poros obtenido a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 80.2 K en el rango de bajas presiones. Ajuste realizado mediante el modelo de Dubinin-Astakov, $n = 1.9$.

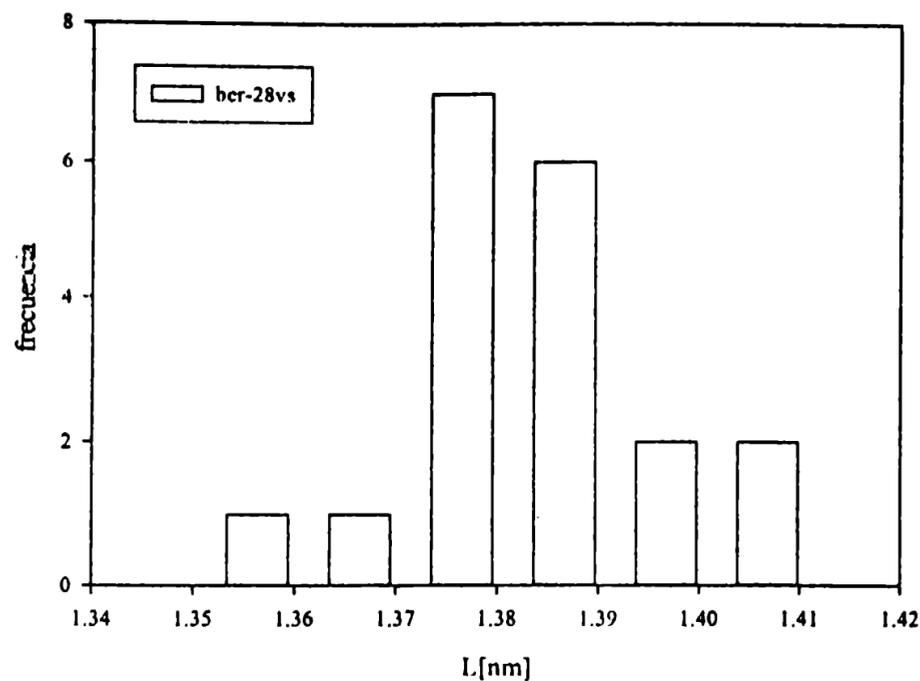


Figura 11. Distribución de ancho de poro de carbón amorfo a partir de la isoterma de N_2 obtenida mediante simulación GCMC a 80.2K en el rango de bajas presiones. Ajuste realizado con el modelo de Dubinin-Astakov, $n=3.7$

9.10 Conclusiones

La distribución de ancho medio de poros experimental de la muestra fluka coincide con la distribución de ancho medio de poros de carbón amorfo ($L \cong 1.38$ nm), de modo que este carbón activado tiene una estructura de poros tipo rendija abierta. El tamaño de poro de 1.6 nm generado en el carbón simulado no coincide con el mostrado mediante la modelación con la ecuación de D-A, debido a la existencia de átomos de carbono apicales (efecto de borde) aspecto que nos indica que la estructura del carbón activado no es la que se propuso en esta parte, más bien, como mostramos en el capítulo II, podría tratarse de un conjunto de capas de grafeno desorganizados y que presentan poros del tipo rendija abierta. Por lo tanto, existe un desafío inmediato para encarar otro trabajo referido a este tema.

Referencias bibliograficas:

1. Pantatosaki E., Psomadopoulos D., Steriotis Th., Stubos A.K., Papaioannou A., Papadopoulos G.K., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241 (2004)127-135.
2. Maitland, G.C. and Smith, E.B.; Mol. Phys.; 22(1971)861
3. Barker, J.A.; Fisher, R.A. and Watts, R.O.; Mol. Phys.; 21(1971) 657
4. Bobetic, M.V. and Barker, J.A.; Phys. Rev. B2, 41(1970)69
5. Allen, M.P. and Tildesly, D.J.; Computer Simulation of Liquids; Oxford Science Publications. Appendix A (1991)
6. Gray C.G. and Gubbins K.E., The theory of molecular fluids I.Fundamentals Clarendon Press, Oxford, 1984.
7. Nicholson, D. and Parsonage, N.G.; Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption; Academic Press. Capítulo 3. (1982)
8. Cascarini de Torre, L.E.; Flores, E.S.; Llanos, J.L. and Bottani, E.J.; Langmuir, 11(1995)4742
9. Rahman A., Phys. Rev., 136A(1964)405-411.
10. McDonald I.R., Singer K., Mol.Phys. 23(1972) 29-40.
11. Rubinstein, R.Y.; Simulation and Monte Carlo Methods. Wiley, New York (1981)
12. Born, M. and Von Karman, Th; Physik. Z.; 13(1912)297
13. McQuarrie D.A., Statistical Mechanics, Ed. Harper and Row, New York, cap.2, 1976.
14. Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H. and Teller, E. J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953)
15. Norman, G.E. and Filinov, V.S.; High Temp. (USSR); 7(1969) 216
16. Llanos J.L., Fertitta A.E., Flores E.D. Bottani E.J., J. Phys. Chem., B 107(2003)8448

10. PREDICCIÓN DE CAPACIDADES DE ADSORCIÓN MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LAS RELACIONES CUANTITATIVAS ESTRUCTURA-ACTIVIDAD (QSAR) Y ESTRUCTURA PROPIEDAD (QSPR).

10.1 Introducción

10.1.1 Capacidades de adsorción

En los últimos años, se han desarrollado un gran número de modelos matemáticos basados en los métodos de relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSAR) y relaciones cuantitativas estructura-propiedad (QSPR) a fin de predecir propiedades fisicoquímicas y actividades biológicas de sustancias, como también, para predecir capacidades y energías de adsorción de distintos tipos de sólidos, y otras propiedades inherentes a las sustancias y materiales a partir de parámetros estructurales, electrónicos y/o topológicos [1-17].

La necesidad de contar con resultados de adsorción en el tiempo más corto posible, sin que ello implique realizar gastos dispendiosos y que abarque un gran número de sustancias, en particular, de aquellas que son empleadas en los procesos químicos y que representan un alto riesgo en su manejo, haciendo difícil las determinaciones experimentales, hace que los métodos mencionados se constituyan en una herramienta sumamente útil.

En la literatura, existen muy pocos trabajos relacionados a la aplicación del método QSAR en fenómenos de adsorción de gases y vapores sobre carbones activados. Se puede mencionar a Urano et al [18] quienes evaluaron las capacidades de adsorción de vapores orgánicos sobre siete distintos tipos de carbones activados, mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Polanyi escrita en su forma lineal (ecuación 10-1).

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{k_s}{\beta^2} \right) \left[RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^2 \quad (10-1)$$

donde: W_0 es una cantidad límite de adsorción para cada adsorbente, que equivale al volumen de microporos de Dubinin-Radushkevich (ecuación 6-13), β es el coeficiente de afinidad, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta de adsorción, y $k_s = k\beta^2$, k es un parámetro específico para cada sistema adsorbente-adsorbato. El modelo obtenido usa como descriptores a propiedades tales como la densidad del adsorbato y parámetros obtenidos de la literatura.

Doong S.J. y Yang R.T. [19], obtuvieron un modelo sencillo para predecir adsorciones en equilibrio de mezclas binarias de gases sobre tres tipos distintos de carbones, basada en la ecuación de Dubinin-Astakhov (ecuación 6-11) a partir de datos individuales para gases simples. Este modelo no requiere realizar iteraciones, tampoco utiliza descriptores, por lo cual los cálculos son sencillos.

Se han desarrollado otros modelos para estimar y predecir capacidades de adsorción de vapores orgánicos usando el método QSAR. Nirmalakhandan y Speece [20], utilizaron datos de 22 contaminantes orgánicos sobre seis distintos materiales de carbón activado. Dos diferentes aproximaciones de QSAR fueron evaluadas para encontrar la constante k de la ecuación (10-1). Los autores [20] desarrollaron un análisis de regresión múltiple para determinar el modelo QSAR óptimo, obteniendo una relación basada en el índice de conectividad molecular de valencia de primer orden, ${}^1\chi^v$ [1-5]. El modelo anterior encontrado por los autores antes mencionados fue utilizado por Prakash et al [21] para predecir isothermas de adsorción de fase gaseosa (vapores orgánicos) sobre 4 tipos distintos de carbón activado. La aproximación se basa en la correlación de Polanyi-Radushkevich (ecuación 10-1).

Shaoying Qi, et al [22], estimaron capacidades de adsorción de sustancias sobre carbón activado de fibras (ACFs) empleando el modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevich (ecuación 6). Un modelo QSAR indirecto fue generado por los autores para estimar los coeficientes de afinidad β que luego fueron utilizados para calcular el parámetro k . Por otra parte, emplearon el modelo QSAR directo propuesto por Nirmalkandam y Speece [C] para estimar el parámetro k . Ambos modelos se describen con un solo descriptor, ${}^1\chi^v$

Dobruskin V. Kh [23], desarrolló un modelo distinto al de QSAR. Inicialmente éste consiste en determinar la textura del carbón, la cual es independiente del adsorbato empleado y de la temperatura de adsorción. Los parámetros de la estructura de poros son invariantes y las constantes moleculares del adsorbato, permiten predecir las adsorciones en equilibrio, mediante la función normal de distribución de poros. Otro trabajo, distinto del antes mencionado y también algo distinto de QSAR fue el propuesto por Basu et al [24], que propone una nueva metodología para la predicción de isothermas de adsorción

desde la fase gas a diferentes temperaturas usando el método de redes neurales artificiales ("artificial neural networks" [ANNs]).

Otro trabajo emprendido por Wu et al [25], es la aproximación del coeficiente de afinidad β , por modelación que utiliza precisamente la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Los coeficientes de afinidad fueron evaluados a partir de las isothermas de carbón activado Norit R1. Posteriormente, Wu et al [26] estudiaron la modelación para la influencia directa de propiedades fisicoquímicas de compuestos volátiles sobre la capacidad de adsorción de carbón activado. Un aspecto que parece ser importante es que revelaron qué propiedades del adsorbato tienen influencia sobre la capacidad de adsorción molar, en estados anteriores a la adsorción que corresponden a presiones relativas menores o iguales a 0,15. Estos autores [26] desarrollaron un modelo de relaciones cuantitativas estructura-afinidad (QSAfR), que relaciona directamente la capacidad de adsorción de un carbón específico en base a los compuestos considerados por [25] y a cinco valores de presión relativa. La modelización en QSAfR se basa en la proyección de *mínimos cuadrados parciales* (PLS). El uso de este método permite realizar alguna clase de interpretación física puesto que usando estos datos se tiende a considerar una mayor información de estructura-actividad [27]. Entre los descriptores empleados se pueden destacar algunos tales como los puntos de ebullición, el volumen molar, la constante dieléctrica, la presión de vapor, la energía HOMO, la polarizabilidad y la energía de interacción de Van der Waals (E_{int}).

Fangmark I.E.[28] et al utilizaron las QSAR para predecir la capacidad de adsorción del carbón activado, denominándolas relaciones cuantitativas estructura-afinidad (QSAfR) [25,26]. Los autores estimaron la eficiencia de adsorción de carbón activado de vapores orgánicos (31 hidrocarburos clorados). Las técnicas analíticas multivariadas son utilizadas en conjunción con el diseño experimental estadístico para seleccionar un conjunto balanceado de compuestos y con ello, evaluar el progreso de la ejecución. Esto hace posible desarrollar modelos QSAfR con alta capacidad de predicción. Una de las herramientas seleccionada para modelar es el análisis de cuadrados mínimos parciales (PLS) utilizado por varios autores, el cual es ideal para el manejo de grandes conjuntos de propiedades de compuestos. Otro objetivo del trabajo

emprendido por los autores es la aplicación de esta técnica para modelar sistemas más complejos, involucrando también propiedades del carbón y condiciones medioambientales, tal como la humedad ambiente.

Otro trabajo de predicción de capacidades de adsorción es la propuesta por Ye et al [29] al utilizar una ecuación modificada de Dubinin-Radushkevich, en lugar de QSAR.

En general, los modelos generados por los distintos autores mencionados, presentan algunas deficiencias en su aplicación, como se verá más adelante.

10.1.2 el parámetro k de Dubinin-Radushkevich (D-R)

El uso de la ecuación de Dubinin-Radushkevich es simple y bastante práctico en la estimación de capacidades de adsorción de gases y vapores orgánicos. La cantidad adsorbida en volumen de gas por unidad de masa del adsorbente microporoso es V y la ecuación correspondiente es:

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{1}{\beta E_0} \right)^2 \left(RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^2 \quad (10-2)$$

se define a k como:

$$k = \left(\frac{1}{\beta E_0} \right)^2 \quad (10-3)$$

y la ecuación (10-2) toma la forma alternativa:

$$\ln V = \ln V_0 - k \left(RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^2 \quad (10-4)$$

donde V_0 es el volumen de microporos del adsorbente y las otras variables tienen el mismo significado que en las ecuaciones (6-11 y 6-12).

En la práctica, la ecuación (6-13) es igual a la ecuación (10-2) y su diferencia radica nada más que en la forma en que se encuentran planteadas ambas.

Según la ecuación (10-3) el parámetro k se relaciona con la energía de adsorción característica E_0 del adsorbente y el coeficiente de afinidad β .

Según Dubinin [30], los valores de k_s para el benceno fluctúan entre 1.1 a 2.7×10^{-9} mol^2/J^2 , aspecto que es corroborado por Urano et al [18]. Esta fluctuación, según los autores, podría deberse a la distribución de tamaño de poros de las muestras de carbón e incluso los valores de β son ligeramente distintos para varias clases de carbones. Sin embargo, ellos despreciaron estas diferencias, haciendo que este parámetro sea independiente del adsorbente y desde luego k , que varía según el tipo de sistema adsorbato-adsorbente, más aún cuando se utilizan datos de diferentes tipos de carbón activado y una cantidad menor de moléculas, haciendo que el modelo no sea aplicable a más sustancias. Otros autores como Nirmalakandam et al [20] y Prakash et al [21], construyeron modelos QSAR para predecir valores de parámetros β y k , con un número de 22 moléculas y de distintos tipos de carbón activado, demostrando que el parámetro k es independiente del tipo de carbón y que sólo depende del adsorbato, lo cual constituye una aproximación algo grosera. De igual manera, Wu et al [25,26], modelaron la predicción del parámetro β y de capacidades de adsorción, sin tomar en cuenta la diferencia de valores de este parámetro para cada tipo de carbón. Según los autores hasta ahora mencionados, lo único que diferencia a los distintos tipos de carbones activados es el volumen de microporos W_0 , que es prácticamente constante para cada adsorbato y dependen solamente de estos. Por su parte Qi et al [22] al realizar QSAR directo, la que consiste en predecir k que es una constante que depende sólo del adsorbato, para luego calcular cantidades adsorbidas, reportaron resultados bastante distintos a los esperados. Sin embargo, cuando trabajaron con QSAR indirecto donde tomaron en cuenta la interacción adsorbato-adsorbente, lograron mejores resultados. Por ello es importante considerar el parámetro β que se encuentra inmerso en el parámetro k , mucho más cuando se trabaja a bajas presiones relativas [25].

Uno de los mejores referentes en cuanto a los valores distintos de β para una sola molécula adsorbidos sobre distintos tipos de carbones activados, así como de los valores de k , se encuentra en el trabajo realizado por Wood G.O. [31]. Cuando β se considera como una constante que depende sólo del adsorbato, hace posible la obtención de este parámetro mediante, la relación de paracoros [31,32], la relación de polarizabilidades [31] y los volúmenes molares [31,33].

El intento de mejorar los modelos de predicción de capacidades de adsorción, dada la distribución de tamaño de poros muy variable entre los distintos tipos de carbón activado, así como las interacciones adsorbato-adsorbente, hace que el planteamiento del tema sea por demás interesante.

El objetivo del presente estudio es revelar que o cuales descriptores del adsorbato tienen una influencia sobre la capacidad de adsorción correspondiente a las presiones relativas iguales o menores a 0.1 mediante un modelo QSAR. Se intenta obtener un modelo que proporcione datos más confiables que los mencionados anteriormente.

A partir de estas discusiones en el presente trabajo, se propone una nueva clasificación:

- QSAR directo, cuando se obtiene un modelo directamente para calcular W , sin tener que modelar antes k o β .
- QSAR semi-directo, cuando se obtiene un modelo para el parámetro k y luego se calculan las capacidades de adsorción.
- QSAR indirecto, cuando se realiza un modelo para calcular β y a partir de este modelo determinar capacidades de adsorción.

Para la obtención del modelo de predicción de capacidades de adsorción, se aplicó QSAR semi-directo, el cual consiste en obtener un modelo de predicción de valores del parámetro k de vapores y sustancias volátiles, para luego calcular la capacidad de adsorción W de los adsorbentes, mediante la aplicación de la ecuación (4). En el presente trabajo, el parámetro k no se considera independiente del adsorbato y por ello se eligieron sustancias que se adsorben sobre un solo tipo de carbón, las que llegan a conformar el conjunto de entrenamiento, como se verá más adelante.

La ventaja de la presente propuesta para estimar capacidades de adsorción, radica en que se requiere, según la ecuación (4), obtener los parámetros k y W_0 . El volumen de poros límite o volumen de microporos W_0 del adsorbente es constante y se puede medir con un solo adsorbato. El parámetro k que depende tanto del adsorbente como del adsorbato es difícil medirlo y por lo tanto su valor debe ser suministrado por el modelo

desarrollado. Además, para estimar k no se requiere de sustancias de referencia apropiadas.

10.2 Obtención del modelo QSAR/QSPR

10.2.1 Estrategias

Para la modelación de capacidades de adsorción de carbones activados, se han establecido las siguientes estrategias:

a) La carencia de datos de isotermas de adsorción de gases y vapores sobre la gran cantidad de carbones activados, limita el tratamiento estadístico para la obtención de modelos de predicción de capacidades de adsorción para cada uno de los carbones activados considerados en el presente trabajo. Por tal razón, para obtener un modelo que reúna las condiciones necesarias en su aplicación y que minimice la dispersión de datos, se ha procedido a la búsqueda bibliográfica de capacidades de adsorción y parámetros β y k de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov de una gran cantidad de sistemas adsorbato-adsorbente que se encuentran al alcance de nuestra biblioteca virtual.

b) Una vez obtenido los datos, se procedió a una selección rigurosa de los mismos, tomando en cuenta los aspectos discutidos en la parte 10.1.2 , es decir, se han seleccionado:

- Los carbones activados que fueron estudiados por la adsorción de una gran cantidad de moléculas.
- Entre los carbones seleccionados, se eligió el carbón activado con más moléculas. En el presente caso, se trata del carbón activado tipo BPL, granulado, microporoso y de superficie específica alta ($\cong 1000 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Se seleccionaron las moléculas que cumplen con el modelo de adsorción de D-R y también se tomaron en cuenta los datos obtenidos con el modelo de D-A, en las cercanías de $n = 2$ o exactamente 2.
- Se hizo una comparación del parámetro k entre las moléculas adsorbidas sobre este carbón (BPL), obtenidos por uno o varios autores por un lado, y por otro, por una o varias técnicas. En cada caso se tomó un promedio de dichos datos.

Las moléculas seleccionadas conforman el “conjunto de entrenamiento” (tabla 10.1) para la obtención del modelo correspondiente.

Tabla 10.1 Grupo de moléculas que representan el conjunto de entrenamiento.

No.	Molécula	Tipo C.A.	k[mol/J] ²	Referencias
1	1,1,1-triclorotrifluoroetano	BPL	3.01E-09	31
2	Acetona	BPL	3.78E-09	31,34
3	Amonio	BPL	1.64E-08	31
4	Cianuro de hidrógeno	BPL	8.57E-09	31
5	Cloro-difluorometano	BPL	5.11E-09	31
6	Cloruro de cianógeno	BPL	4.02E-09	31
7	Diclorometano	BPL	4.81E-09	31,34
8	Dimetil éter	BPL	4.42E-09	34
9	Dimetil-metilfosfonato	BPL	3.12E-09	31
10	Dioxido de carbono	BPL	1.43E-08	35
11	Etano	BPL	6.55E-09	31,34
12	1,1,2,2-tetrafluoroetano	BPL	5.31E-09	31
13	Etanol	BPL	6.59E-09	31,34
14	Fosgeno	BPL	1.72E-09	31
15	Heptano	BPL	1.29E-09	31
16	n-hexano	BPL	1.80E-09	31
17	Metano	BPL	8.29E-09	34
18	Metanol	BPL	9.71E-09	31
19	Metil t-butil éter	BPL	2.26E-09	34
20	n-butano	BPL	2.94E-09	34
21	n-octano	BPL	1.14E-09	34
22	Nonano	BPL	9.30E-10	31
23	1-butanol	BPL	2.99E-09	31
24	Perfluorociclobutano	BPL	3.77E-09	31
25	Perfluorociclohexano	BPL	2.69E-09	31
26	Propano	BPL	4.36E-09	31,34
27	Sulfuro de hidrógeno	BPL	7.70E-09	31
28	Tetracloruro de carbono	BPL	2.07E-09	31,34
29	Tolueno	BPL	1.75E-09	34
30	Triclorofluorometano	BPL	3.96E-09	31
31	1-hexanol	BPL	1.66E-09	31
32	1-propanol	BPL	4.14E-09	31
33	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano	BPL	2.89E-09	31
34	2-butanona	BPL	3.04E-09	34
35	2-hexanol	BPL	2.03E-09	31
36	4-metil 2-pentanona	BPL	1.62E-09	34

c) Las moléculas seleccionadas fueron sometidas a la optimización de sus estructuras, mediante los siguientes procedimientos:

- Mecánica molecular de campos de fuerza (MM+), como primera aproximación.
- Método semiempírico PM3 (método-3 paramétrico) para garantizar la estructura óptima de la molécula.

Ambos métodos están incluidos en el programa Hyperchem, versión 6.03, habiéndose elegido un gradiente de 0.01 kcal/Å para la optimización de la geometría.

d) Se calcularon las energías HOMO, LUMO de cada una de las moléculas seleccionadas para su incorporación en el conjunto de descriptores. Los cálculos fueron realizados mediante el método semiempírico PM3, tal como se menciona en el inciso c).

e) Se calcularon descriptores para cada una de las moléculas seleccionadas, mediante el programa DRAGON, versión 5 disponible en la página web [36] a los que fueron añadidos los descriptores HOMO, LUMO calculados y la diferencia entre los dos niveles de energía. Con todos los descriptores calculados se forma una matriz total de 815 descriptores por 36 moléculas, incluida la constante igual a 1.

f) En vista de la falta de más datos experimentales de adsorción de otras moléculas sobre el carbón activado BPL, se procedió a la búsqueda de un método de validación del modelo sin tener que acudir a otro conjunto de moléculas (conjunto de validación), encontrándose que el método propuesto por Duchowics et al [37] es apropiado, ya que tiene la virtud de realizar la validación con el mismo conjunto de entrenamiento, tal como se verá más adelante. Finalmente, la matriz total fue incorporada en un programa del "Derive" proporcionado muy gentilmente por dicho autor.

10.2.2 Tratamiento estadístico-obtención del modelo matemático

Básicamente, los métodos QSAR y QSPR, son relaciones matemáticas arbitrarias y se puede representar mediante la ecuación (10-5):

$$P = f(D_1, D_2, D_3, \dots, D_n) \quad (10-5)$$

donde P es la propiedad o la actividad a ser aproximada (parámetro k), f es una función matemática arbitrariamente escogida (p.ej. una función lineal del tipo $P = af + b$) y $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$, son los descriptores, ya sean topológicos, electrónicos, mixtos ó simplemente propiedades, para los cuales se requiere que sean independientes entre ellos con el objeto de evitar descripciones sobreabundantes.

Dar detalles de cada uno de los descriptores calculados en la parte 10.2 es muy engorroso. Sin embargo, se puede hacer hincapié en que la construcción de modelos o aproximaciones QSAR o QSPR que la propiedad fisicoquímica o la actividad biológica de las sustancias químicas están relacionadas con su estructura molecular, por ejemplo, usando la teoría de grafos que es una herramienta matemática útil para la teoría QSAR/QSPR y se basa en la asociación de los grafos matemáticos a las fórmulas químicas, a partir de la cual se pueden definir diversos índices topológicos, a fin de codificar la información estructural. El término "*índice topológico*" indica una caracterización de una molécula o un grafo molecular correspondiente a dicha molécula [1]. El concepto de grafo en química, denominado "*grafo químico*", denota la presencia de *sitios* y *conexiones* entre especies químicas, es decir, conexiones entre átomos, electrones, moléculas, fragmentos moleculares, intermediarios, etc. Aquellas conexiones entre sitios, pueden representar enlaces, pasos de una reacción, fuerzas de Van der Waals, etc. [1,38]. En síntesis, los sitios son reemplazados por los "*vértices*" y las conexiones por "*aristas*". En la figura 10-1 se muestra un grafo molecular.

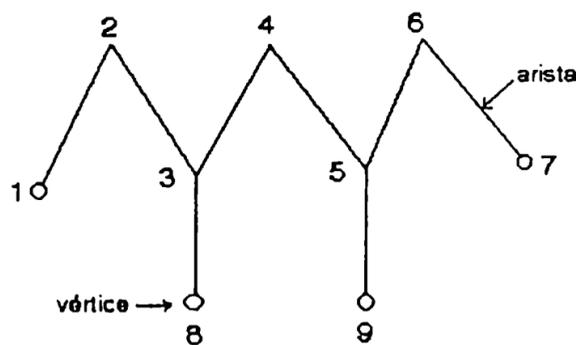


Figura 10.1. Grafo molecular correspondiente a la molécula 3,5 dimetilheptano

En la literatura se han registrado muchos índices topológicos (más de 1.000), entre los cuales algunos de los más clásicos son los índices de Wiener (W), Hosoya (Z), Randić (χ), Balaban (J), Schultz (MTI) y Harary (H). Existen muchos otros descriptores más, incluyendo propiedades físico-químicas (ver programa DRAGON) y descriptores mecano-cuánticos como los calculados en el presente trabajo.

Para encarar cálculos del tipo QSAR/QSPR, se ha seguido una metodología indicada en el diagrama de la figura 10.2:

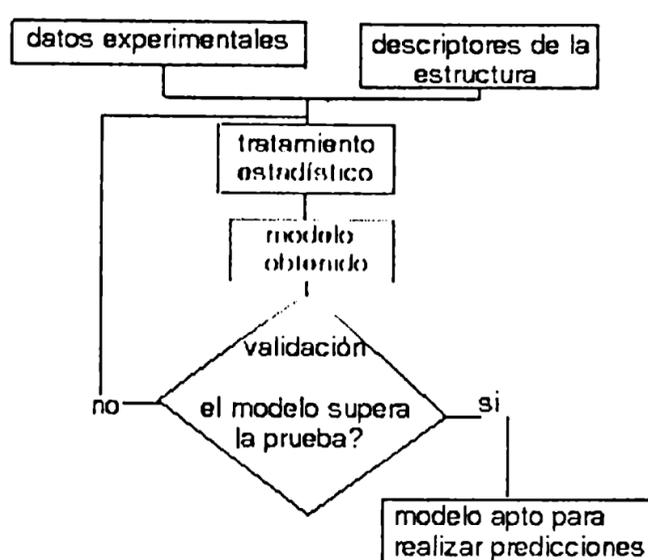


Figura 10.2. Un esquema básico para obtener modelo QSAR/QSPR.

El tratamiento estadístico consiste en realizar los cálculos de regresión lineal de cada uno de los conjuntos de descriptores (d), escogido de un número mayor de descriptores (D), con el criterio de elegir aquel conjunto de descriptores d con la desviación estándar (S_{tot}) más pequeña [39,40]. Para llevar a cabo esta selección existen varios métodos. Uno de ellos es el método de búsqueda completa (FS) que requiere $D! / [(D-d)!d!]$ regresiones lineales, que evidentemente es un número demasiado grande a medida que D aumenta, haciendo que el método de búsqueda sea computacionalmente muy costoso. Sin embargo, si D es más pequeño que el número de moléculas M , entonces, se puede esperar un conjunto óptimo global de descriptores y la comparación de los mejores descriptores de $d = 1, 2, 3, \dots, D$ requiere un total de $2^D - 1$ regresiones lineales [37].

El método de “*reemplazo*” propuesto por Duchowicks et al [37] permite obtener un conjunto de descriptores d cercanos al óptimo con un número de regresiones lineales que es mucho más pequeña que la requerida por el método de búsqueda total. En lugar de remover variables, este procedimiento consiste en reemplazar una variable seleccionada de un conjunto por otro que minimice la S_{tot} . El método elige d descriptores $\{X_1, X_2, \dots, X_d\}$ aleatoriamente y realiza regresiones lineales. Se elige uno de los descriptores de este conjunto, por ejemplo, X_1 y se reemplaza éste por cada uno de los descriptores de la gran cantidad que componen el conjunto D (excepto él mismo) guardando el mejor conjunto resultante. Uno puede empezar reemplazando cualquiera de los d descriptores en el modelo inicial, por lo cual una ecuación de regresión con d variables tiene d caminos posibles para alcanzar el resultado final. Luego, se elige la variable con el error relativo más grande en su coeficiente (excepto del que fue reemplazado en el paso previo) y reemplaza éste con todos los demás descriptores (excepto él mismo) guardando otra vez el mejor conjunto. Reemplaza todas las variables que quedan de la misma manera como fue hecha en los anteriores pasos y cuando termina, empieza otra vez con la variable que tiene el error relativo más grande en los coeficientes y repite todo el proceso. El proceso se lleva a cabo cuantas veces sea necesario hasta que el conjunto de descriptores permanezca inalterable. Al final, se tiene el mejor modelo para el camino i . Se procede de la misma manera para todos los caminos posibles, $i = 1, 2, \dots, d$, se comparan los modelos resultantes y se guarda el mejor. El método tiene un aditamento especial, el cual consiste en realizar la intercorrelación entre los descriptores del modelo determinado

10.2.3 Validación del modelo

A falta de más datos experimentales, la validación del modelo se realizó mediante el método de validación cruzada “*leave one out*”, la que consiste en eliminar una molécula de las N moléculas del conjunto de entrenamiento y obtener el modelo con las $N-1$ moléculas, para luego aplicarla y predecir la propiedad de la molécula que se omitió. Este procedimiento se repite con la segunda, la tercera, cuarta, etc. molécula hasta completar con las N moléculas, de modo que se obtendrán las propiedades predichas para todas ellas. Cada evento se realiza con la **reposición** de la molécula previamente extraída.

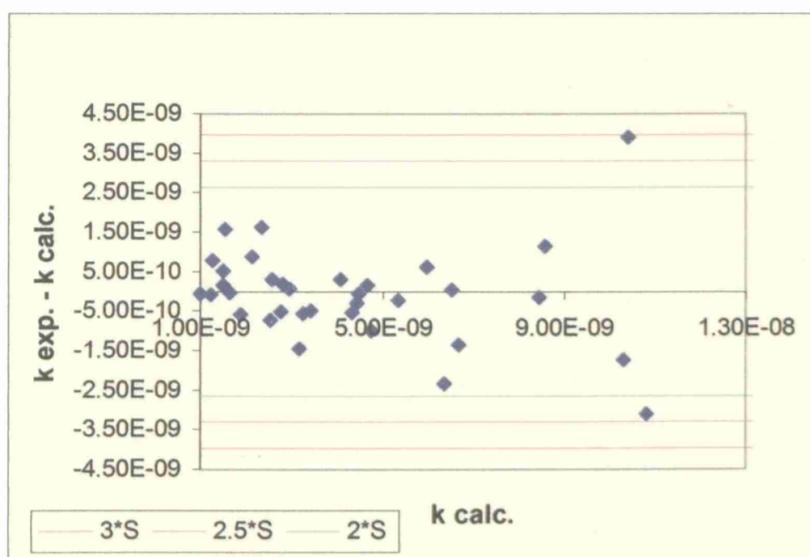
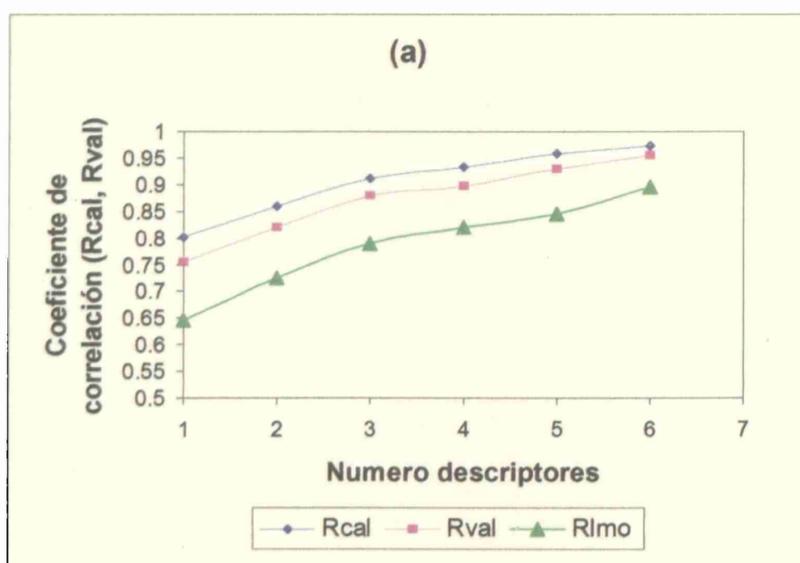
Para que el modelo tenga mayor poder de predicción, se realizó la **validación "leave more out"**, una técnica muy parecida a la validación leave one out, que consiste en eliminar una cantidad n de moléculas y con las restantes $N-n$ moléculas se construye el modelo y luego éste se aplica para predecir las propiedades de las moléculas extraídas. Esto se hace con todas las moléculas del conjunto de entrenamiento y con **reposición** de las moléculas previamente extraídas. Para el presente caso, se eliminaron de a 4 moléculas, que corresponde a aproximadamente el 10% de leave more out de las moléculas del conjunto de entrenamiento.

Otro aspecto que se tomó en cuenta en la obtención del modelo, fue el análisis de correlación de descriptores a fin de evitar que haya dependencia lineal. A tales efectos se procedió a fijar el número de descriptores con valores distintos desde un número de 4 hasta 10.

Todos los procesos realizados sirven para tener una mensura de la bondad del modelo estudiado.

10.2.4 El mejor modelo

Es importante elegir el mejor modelo para su aplicación en la predicción del



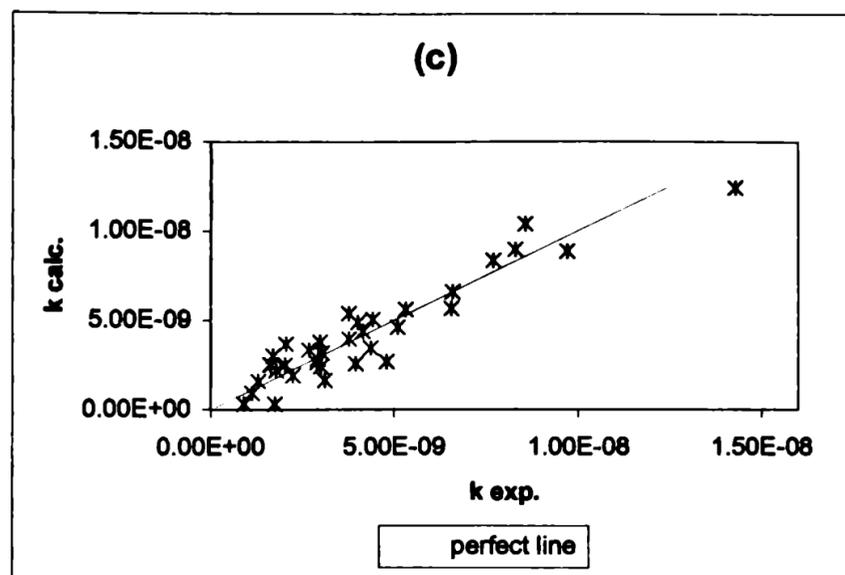


Fig 10.3 Resultados obtenidos durante el desarrollo del modelo QSPR.

parámetro k . Para ello se han obtenido 6 modelos matemáticos de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 descriptores, cuyo gráfico de coeficientes de correlación encontrados en función al número de descriptores d , se encuentra en la figura (10.3a). Como se podrá apreciar el coeficiente R varía en forma proporcional a d , es decir, a mayor número de descriptores en el modelo, mayor es el valor de R . Cuando el número de descriptores es muy grande la curva alcanza una asíntota que se acerca mucho más al valor de 1. Sin embargo, por cuestiones prácticas es necesario tomar en cuenta algunos aspectos a fin de decidir el modelo óptimo. Así, por ejemplo, la relación número de moléculas/número de descriptores (N/d) no debe ser menor a 5 (el límite generalmente aceptado [41]).

Considerando lo dicho anteriormente, se realizaron las pruebas con los modelos de 4, 5 y 6 descriptores. El modelo de 6 d es excelente por las bondades que tiene. Sin embargo, su universo de aplicación se limita a un número menor de moléculas, por ser muy rígido a la hora de su aplicación. El modelo de 5 es similar a 6 por el mismo hecho de ser muy drástico en su proyección. El modelo de 4 (ecuación 10-6) resulta ser el

óptimo debido a que su universo de aplicación es válido para un número mayor de moléculas, y además la relación de N/d igual a 9.

$$k = 6.23 \times 10^{-9} (\pm 15.0) - 4.23 \times 10^{-10} (\pm 13.0)X_1 - 2.74 \times 10^{-10} (\pm 12.8)X_2 + 1.52 \times 10^{-9} (\pm 13.7)X_3 + 6.16 \times 10^{-10} (\pm 32.2)$$

(10-6)

donde: X1 es el descriptor TIC0, X2 es el descriptor AMW, X3 es el descriptor (Ms) y X4 es el descriptor S3K, los números entre paréntesis son los errores relativos de cada coeficiente y k es el parámetro de D-R ya conocido.

El modelo de 4 d elegido no presenta moléculas "*outliers*" (molécula eliminada por tener un comportamiento estadístico anómalo), tal como se aprecia en la figura (10.3b). Es decir, moléculas que tengan una desviación estándar superior a 3S. Existe una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados (R=0.90), tal como se ve en la figura (10.3c). La tabla 10.2 muestra los valores de k experimentales y calculados con el modelo de 4 obtenido.

Tabla 10.2 Valores de k experimental y de calibrado del conjunto de entrenamiento.

No	Moléculas	Experimental	Calculado	Diferencia
1	1,1,1-triclorotrifluoroetano	3.01E-09	2.14E-09	8.70E-10
2	acetona	3.78E-09	4.33E-09	-5.50E-10
3	Amonio	1.64E-08	1.42E-08	2.20E-09
4	cianuro de hidrógeno	8.57E-09	1.03E-08	-1.73E-09
5	cloro-difluorometano	5.11E-09	5.34E-09	-2.30E-10
6	cloruro de cianógeno	4.02E-09	6.35E-09	-2.33E-09
7	Diclorometano	4.81E-09	4.66E-09	1.50E-10
8	dimetil éter	4.42E-09	4.47E-09	-5.00E-11
9	dimetil-metilfosfonato	3.12E-09	1.54E-09	1.58E-09
10	dioxido de carbono	1.43E-08	1.04E-08	3.90E-09
11	Etano	6.55E-09	6.52E-09	3.00E-11
12	1,1,2,2-tetrafluoroetano	5.31E-09	6.67E-09	-1.36E-09
13	Etanol	6.59E-09	5.98E-09	6.10E-10
14	Fosgeno	1.72E-09	3.17E-09	-1.45E-09
15	Heptano	1.29E-09	1.88E-09	-5.90E-10
16	n-hexano	1.80E-09	2.54E-09	-7.40E-10
17	metano	8.29E-09	8.44E-09	-1.50E-10
18	Metanol	9.71E-09	8.58E-09	1.13E-09
19	metil t-butil éter	2.26E-09	2.78E-09	-5.20E-10
20	n-butano	2.94E-09	3.42E-09	-4.80E-10
21	n-octano	1.14E-09	1.23E-09	-9.00E-11
22	Nonano	9.30E-10	9.97E-10	-6.70E-11
23	1-butanol	2.99E-09	2.82E-09	1.70E-10
24	Perfluorociclobutano	3.77E-09	4.76E-09	-9.90E-10
25	Perfluorociclohexano	2.69E-09	3.26E-09	-5.70E-10
26	propano	4.36E-09	4.07E-09	2.90E-10
27	sulfuro de hidrógeno	7.70E-09	1.08E-08	-3.10E-09
28	Tetracloruro de carbono	2.07E-09	1.28E-09	7.90E-10
29	Tolueno	1.75E-09	7.92E-10	9.58E-10
30	Triclorofluorometano	3.96E-09	2.35E-09	1.61E-09
31	1-hexanol	1.66E-09	1.51E-09	1.50E-10
32	1-propanol	4.14E-09	4.43E-09	-2.90E-10
33	2,2-dicloro-1,1,1-trifluoroetano	2.89E-09	2.58E-09	3.10E-10
34	2-butanona	3.04E-09	2.97E-09	7.00E-11
35	2-hexanol	2.03E-09	1.51E-09	5.20E-10
36	4-metil 2-pentanona	1.62E-09	1.66E-09	-4.00E-11

10.3 Predicción

10.3.1 Valores de la constante k

Con el modelo óptimo encontrado (ecuación 10-6) se hizo la predicción de valores del parámetro k para todas las moléculas de la tabla 10.3.

Tabla 10.3 Valores de k predichos para 42 moléculas.

No	Molécula	k[mol/J] ²	No	Molécula	K[mol/J] ²
1	1,4-dioxano	4.14E-10	22	Piridina	1.77E-09
2	2,2dimetil propano	1.58E-09	23	Etanal	7.22E-09
3	Nitrobenceno	-9.39E-10	24	Etileno	8.06E-09
4	Nitrometano	5.20E-09	25	Propileno	6.21E-09
5	1,2 dimetilbenceno	6.50E-10	26	2-butanol	3.85E-09
6	1,3 dimetilbenceno	8.06E-10	27	Acetonitrilo	7.19E-09
7	Perclorociclopentadieno	2.05E-10	28	dioxido de azufre	8.44E-09
8	Propanal	6.46E-09	29	Tetrahidrofurano	1.15E-09
9	2-propanol	3.11E-09	30	ácido etanoico	5.41E-09
10	Cloruro de metilo	6.09E-09	31	1,4 dimetilbenceno	8.06E-10
11	Cloruro de etilo	4.70E-09	32	Benceno	2.92E-09
12	Alfa-pineno	-2.86E-09	33	1,2,-dicloroetano	4.61E-09
13	Cloroformo	1.97E-09	34	Disulfuro de carbono	4.31E-09
14	metil-cloroformo	1.10E-09	35	Clorobenceno	1.08E-09
15	Tricloroetileno	4.20E-09	36	Fluorobenceno	2.18E-09
16	Tetracloroetileno	3.71E-09	37	2,2,4-trimetilpentano	2.33E-09
17	1,1,2,2 tetracloroetano	2.78E-09	38	Etanoato de etilo	3.88E-09
18	Acetato de metilo	4.83E-09	39	Cloropicrina	2.62E-09
19	n-pentano	3.82E-09	40	dietil éter	3.14E-09
20	n-hexano	3.41E-09	41	ácido metanoico	9.29E-09
21	Ciclohexano	1.05E-09	42	Bromuro de metilo	2.62E-09

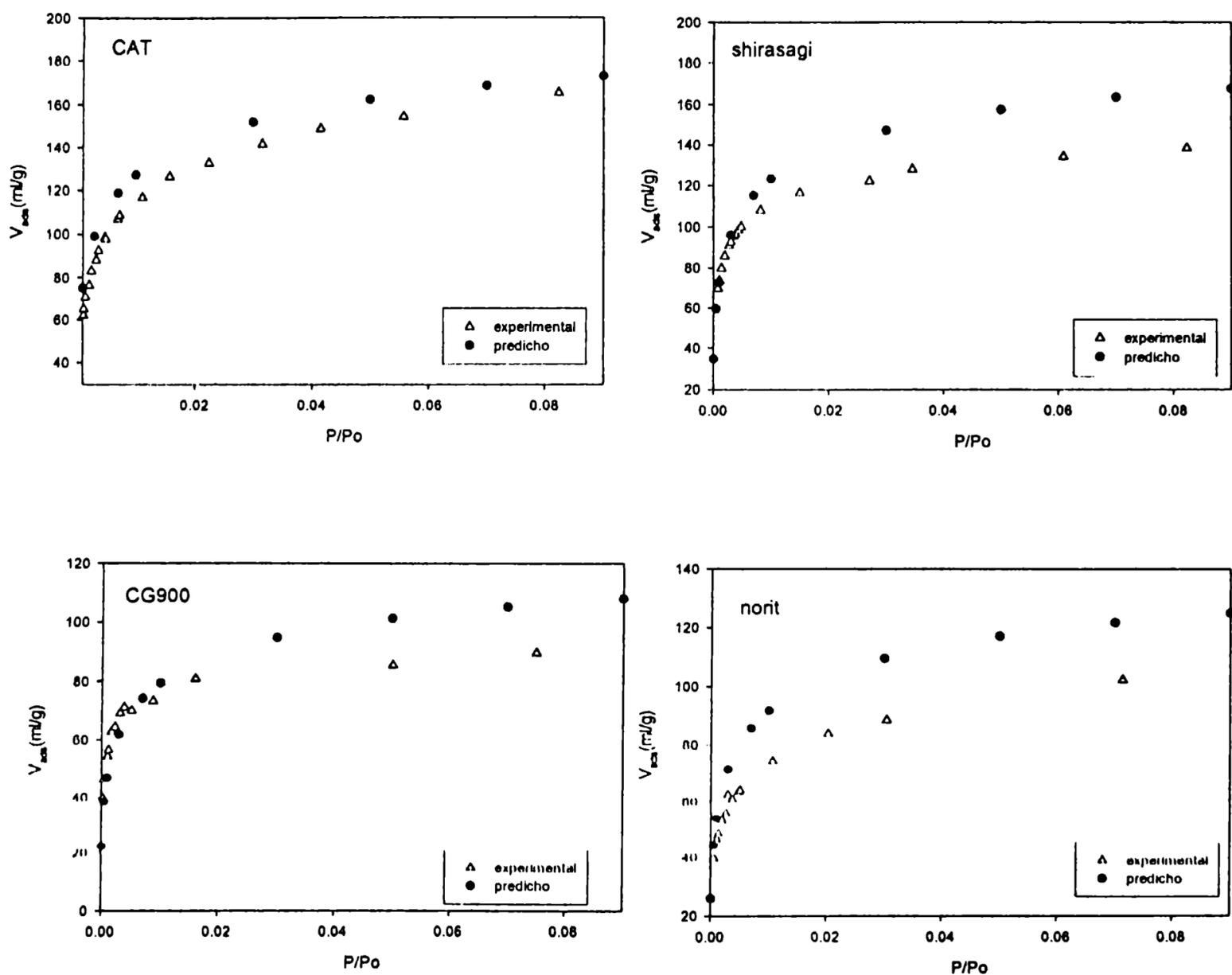
Del conjunto de las 42 moléculas con valores de k predichos, existen dos que tienen valores negativos del parámetro. Esto ocurre debido a que alfa-pineno es una molécula muy grande y la molécula de nitrobenceno es aromática y como en el conjunto de entrenamiento no se tomaron en cuenta este tipo de moléculas, al predecirlos, estos dan valores negativos que no tienen significado físico alguno. Por lo tanto, a estas moléculas no se las toma en cuenta.

10.3.2 Predicción de Capacidades de Adsorción

Se ha realizado la predicción de capacidades de adsorción de C₂H₄ sobre las cinco muestras de carbón activado consideradas en el presente trabajo, principalmente, en el

rango representativo (rango donde se producen cambios importantes de cantidades adsorbidas) de presiones relativas de 10^{-3} a 0.05. Para el cálculo de las capacidades de adsorción se emplearon los valores de volúmenes de microporos de la tabla 7.3.

Tal como se puede apreciar en los gráficos, las isothermas de adsorción experimental y predicho, a muy bajas presiones, se comportan de una manera muy similar hasta un punto cercano al máximo de adsorción a partir de la cual las ramas de las isothermas se separan. La isoterma de adsorción de etileno sobre carbón activado CAT parece reproducirse mucho mejor que los otros, debido quizá a que éste, posee características similares al carbón activado BPL. Norit y fluka tienen las isothermas más separadas por ser materiales que tienen partículas muy finas y que presentan características de carbones activados con presencia de mesoporos.



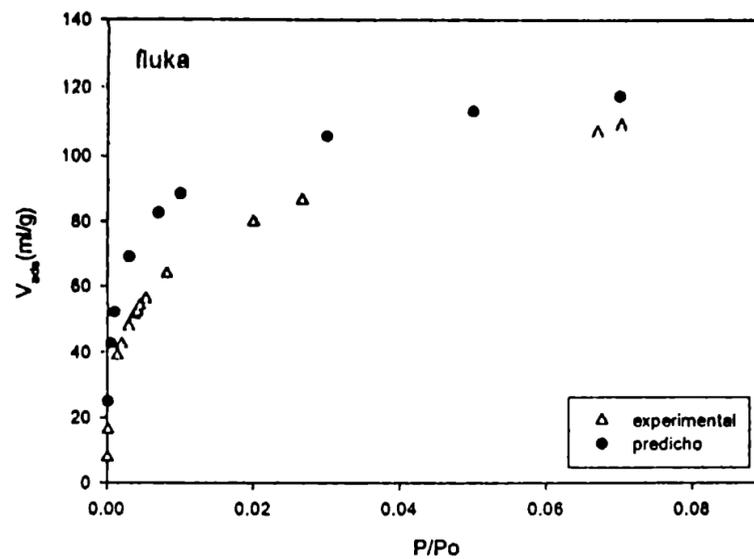


Figura 10.4 Isothermas de adsorción experimental y predicho de la adsorción de C_2H_4 a 189.2 K sobre 5 carbones activados.

Otra de las causas para que no haya una buena reproducción de las isothermas de adsorción experimentales, se debe a que el modelo de 4 descriptores es de carácter muy general, es decir, trata de abarcar la mayor cantidad de moléculas en desmedro de la exactitud en la predicción.

También se pueden determinar capacidades de adsorción en función de la temperatura y en el presente trabajo se ha elegido la muestra CAT como la más representativa para mostrar cómo varían las isothermas de adsorción de etileno en función de la temperatura (figura 10.5). De la misma manera se pueden representar isothermas de las otras moléculas para las cuales se ha predicho el parámetro k .

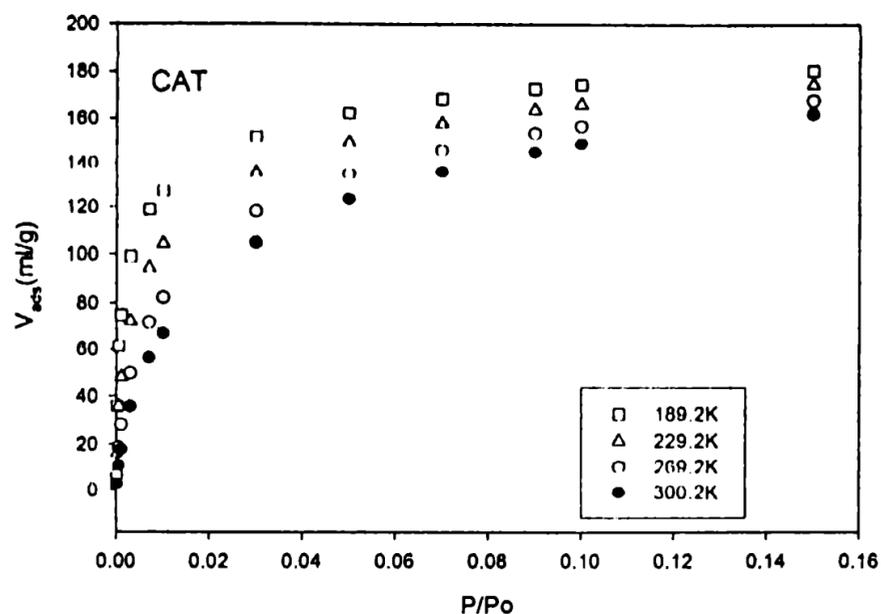


Figura 9.5 Isothermas de adsorción de etileno sobre carbón activado CAT, a distintas temperaturas.

Como una manera válida para ejemplificar el alcance del modelo predictivo, se ha calculado las isothermas de varios vapores sobre la muestra de carbón activado CAT (figura 10.6). De la misma manera se puede calcular las isothermas de los otros gases y tomar decisiones que el caso aconseje, como por ejemplo, su aplicación en la descontaminación del aire.

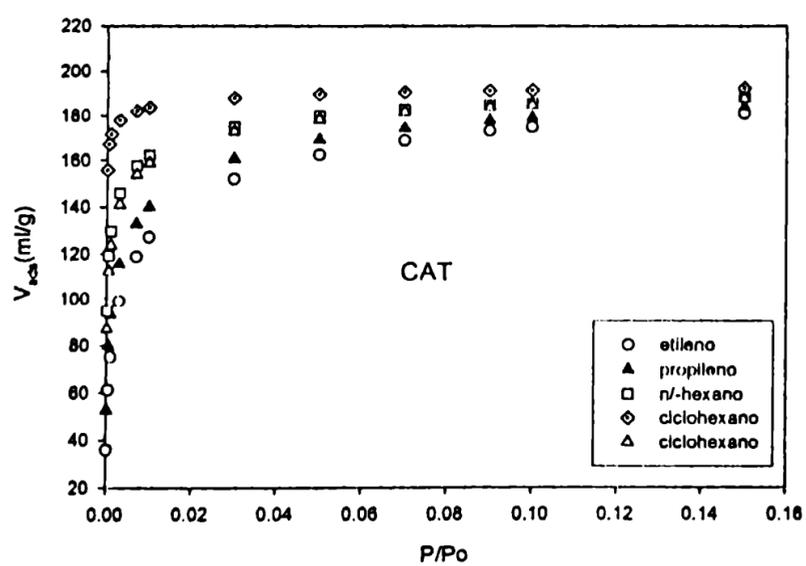


Figura 10.6 Isothermas de adsorción de vapores predichas sobre carbón activado CAT a la temperatura de 189.2 K.

10.4 Conclusiones

A partir de la estimación del parámetro k , mediante el modelo matemático obtenido, se puede predecir las capacidades de adsorción de cualquier vapor de sustancias puras de la tabla 10.3, considerando el tipo de moléculas tomadas en cuenta en el conjunto de entrenamiento (tabla 10.1), sobre carbones activados microporosos, cuya distribución de tamaño de poros o volumen de microporos es conocida, bajo cualquier condición de temperatura (debajo de la temperatura crítica) y a cualquier presión en el rango de bajas presiones relativas, mediante la aplicación de la ecuación de D-R (ecuación 10-4).

Se ha encontrado una metodología para la obtención de modelos de predicción de capacidades de adsorción de carbones activados con pocos datos, sin la necesidad de contar con un conjunto de validación.

Finalmente, Las diferencias en las isothermas de adsorción de etileno predicha y experimental sobre las 5 distintas muestras empleadas, abren la posibilidad de continuar desarrollando modelos más específicos, es decir, un modelo para cada grupo de carbones activos de características muy similares entre ellos o quizá un modelo para cada uno de los materiales, aunque este último caso representaría un costo económico muy alto. La idea es siempre mejorar y ampliar el rango de presiones donde las isothermas experimental y predicha coincidan, quizá un QSPR directo?.

Referencias bibliográficas

1. Mihalić Z., Trinajstić, *Journal of Chemical Education*, 69(9) (1992) 701-712.
2. Duchowiks P, Castro E., Fernandez M.,
3. Castañeta H., Castro E., *Revista Boliviana de Química*, No.1 (2004)
4. Brasquet, C. Bourges, B., Cloirec, P.L.E., *Environ. Sci. Technol.*, 33(1999) 4228-4231.
5. Berger, B.M., Müller M., Eing, A., *Pest. Mang. Sci.*, 57(2001) 1043-1054.
6. Gerstl, Z., *Israel J. Chem.*, 42(2002) 55-65.
7. Müller, M., Kördel, W, *Chemosphere*, 32 (12)(1996) 2493-2501.
8. Dearden, J.C., *J. Brazilian Chem. Soc.*, 13(6)(2002) 754-762.
9. Sabljčić, A, Güsten, H., Verhaar, H., Hermens J., *Chemosphere*, 31(11,12) (1995) 4489-4514.
10. Wei, D.B., Wu, C.D., Wang, L.S., Hu, H.Y., *SAR/QSAR Environ. Res.*, 14(3)(2003) 191-198.
11. Gramatica, P., Corradi, M., Consonni, V., *Chemosphere*, 41(2000) 763-777.
12. Sverdrup, L.E., Nielsen, T., Krogh, P.H., *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2429-2435.
13. Saçan, M.T., Bacioğlu, I.A., *Chemosphere*, 32 (10) (1996) 1993-2002.
14. Sun, H. Huang, G., Dai, S., *Chemosphere*, 33(5) (1996) 831-838.
15. Timofei, S., Kurunczi, L., Suzuki, T., Fabian, W.M.F., Mureşan, S., *Dye and Pigments*, 34 (3) (1997) 181-193.
16. Timofei, S., Schmidt, W., Kurunczi, L., Simon, Z, *Dye and Pigments*, 47 (2000) 5-16.
17. Timofei, S., Schüürman, C., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 43 (2002) 788-795.
18. Urano K., Omori s., Yamamoto E., *Environ Science Technology*, 16(1982) 10-14.
19. Doong S.J., Yang R.T., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27(1998) 630-635.
20. Nirmalakhandan N.N. and Speece R.E.; *Environ Science Technology*, 27 (1993) 1512-1516.
21. Prakash J., Nirmalakhandan N. and Speece R.E., *Env. Sci. Technol.* 28(1994) 1403-1409.

22. Qi S., Hay K.J., Rood M.J., and Cal M.P., *Journal of Environmental Engineering*, 126(2000) 865-868.
23. Dobruskin V.Kh., *Carbon* 40(2002) 1003-1010.
24. Basu S., Henshaw P.F., Biswas N. and Kwan H.K., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(2002) 1-7.
25. Wu, J., Strömqvist, M.E., Claesson, O., Fangmark, I.E., Hammarström, L.G., *Carbon*, 40(14)(2002) 2587-2596.
26. Wu, J., Hammarström, L-G, Claesson, O., Fangmark, I., *Carbón*, 41(6)(2003) 1322-1325.
27. Stanton, D.T. *J. Chem. Inform. Comput. Sci.*, pre-print, (2003).
28. Fängmark, I.E., Hammarström, L-G, Strömqvist, M.E., Ness, A. L., Norman, P.R., Osmond, N.M., *Carbon* 40(2002) 2861-2869.
29. Ye X., Qi N., Ding Y., LeVan M.D., *Carbon*, 41 (2002) 681-686.
30. Dubinin M.M., "Chemistry and Physics of Carbon"; Walker, P.L., Jr., Ed.; Marcel Dekker: vol. 2, p.51. New York, 1966.
31. Wood G.O., *Carbon* 39 (2001) 343-356.
32. Reucroft P.J., Simpson W.H., Jonas L.A., *J. Phys. Chem.* , 75(1971) 3526-3531.
33. Dubinin MM, Tomofeyev P., Adsorption of vapors on active carbons in relation to the properties of the adsorbate. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1946, 54:701-704.
34. Ye X., Qi N., Ding Y., Levan M.D., *Carbon* (2003) 681-686
35. Bickford E.S., Clemons J., Escallon M.M., Goins K., Lu A., Miyawaki J., Pan W., Rangel-Mendez R., Senger B., Zhang Y., Rodovic L.R., *Carbon* 42(2004)1867-1871.
36. <http://www.taletе.mi.it/dragon.htm>.
37. Duchowicz P.R, Castro E.A., Fernández F.M., Alternative Algorithm for the Search of an Optimal Set of Descriptors in QSAR-QSPR theories, IN PRESS, 2005.
38. Balaban A.t., *QAPR/QSAR Studies by Molecular Descriptors*, p. 3, Huntington, New York, 2000.
39. Lucic B., Nikolic S., Trinajstic N., Juretic D., *J. Chem, Inf. Comput. Sci.*, 35(1995)532-538.

40. Lucic B., Trinajstic N., J. Chem, Inf. Comput. Sci., 39(1999) 121-132.
41. Tropsha A., Gramatica P., Gombar V.K., QSAR Comb. Sci. 22,(2003), 69-77.

CONCLUSIONES

Se estudiaron algunas propiedades de las superficies de cinco carbones activados (CAT, SHIRASAGI, CG900, NORIT, FLUKA) mediante la adsorción física de siete gases simples (N_2 , CH_4 , CO_2 , O_2 , Ar, C_2H_4 , C_2H_6).

a) Superficie específica

Como primer aproximación al estudio de la adsorción en estos carbones activados se determinaron las superficies específicas que se muestran en la Tabla 1, con el objeto de compararlas con las capacidades de adsorción dadas por las respectivas isothermas.

Si bien las isothermas de adsorción no se ajustan correctamente a la ecuación de BET, el análisis de este modelo es útil para dar características preliminares.

Tabla 1. Superficie específica a partir de las isothermas de adsorción de gas N_2 de los distintos materiales empleados.

muestra	$V_m(\text{cm}^3/\text{g})$	sup.esp(m^2/g)
CAT	212.0	928
SHIRASAGI	158.2	693
CG900	78.1	342
NORIT	155.3	680
FLUKA	206.2	903

* En la determinación de las superficies específicas el valor empleado para el N_2 fue de 0.162 nm^2

Las muestras estudiadas tiene superficies específicas de BET elevadas, característica de los carbones activados microporosos.

La muestra CAT tiene la mayor superficie específica ($982 \text{ m}^2/\text{g}$) y la muestra con menor superficie específica ($342 \text{ m}^2/\text{g}$) es CG900. La muestra FLUKA que tiene una superficie específica mayor a SHIRASAGI, CG900 y NORIT, posee una capacidad de adsorción menor a las muestras SHIRASAGI y NORIT a bajas presiones, indicando que la capacidad de adsorción no siempre es proporcional a la superficie específica. Es decir no existe una relación directa entre las superficies específicas y la capacidad de adsorción.

De los cinco carbones activados estudiados, cuatro son microporosos mientras que la superficie del quinto, la muestra FLUKA, tiene características micro-mesoporosa.

La muestra CG900 puede emplearse en la separación de mezclas de los gases utilizados, dado que presenta capacidad de adsorción con isothermas bien separadas.

Existen dos tipos diferentes de expresiones lineales de la ecuación original de BET que pueden utilizarse para chequear el modelo

$$\frac{V_{ads}(1-x)^2}{x} = V_m C - CV_{ads}(1-x) \quad (C1)$$

o como

$$\frac{x}{V_{ads}(1-x)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C} \frac{1-x}{x} \quad (C2)$$

donde V_{ads} es el volumen adsorbido a la presión P , V_m el volumen del gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente esta cubierta con una sola capa molecular, x es la presión relativa (P/P_0), P_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido y C es la constante de BET definida como:

$$C = \frac{a_1 v_1}{a_2 v_2} e^{\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT} \right]} \quad (C3)$$

donde a_j es el coeficiente de condensación de la capas j , v_j son las frecuencias de oscilación de la molécula normal a la superficie; E_1 y E_L son los calores de adsorción de la primera capa y de licuefacción respectivamente.

De acuerdo a la ecuación (C3), el $\ln C$ está directamente relacionado al calor de adsorción en la primera capa y varía con la superficie cubierta, confirmando la naturaleza energética del parámetro C .

La característica principal de las expresiones (C1) y (C2) es revelar la heterogeneidad energética contenida en los datos de adsorción. Como en estas ecuaciones la regresión es no lineal, se tiene que el parámetro C no permanece constante, sino que cambia con el cubrimiento.

b) Curvas de adsorción características

Respecto a las curvas de adsorción características se encontró que:

en el carbón activado CAT, con los gases a 80.2 K, se observan dos regiones rectas (a bajas y altas presiones) delatando la presencia de al menos dos microporos de ancho diferente. Es decir esta muestra presenta heterogeneidad estructural.

en el carbón activado SHIRASAGI con N_2 , Ar, O_2 y CH_4 a 80.2 K son similares a las de CAT con dos rectas aunque no muy bien definidas, reiterando la heterogeneidad estructural y al menos dos tamaños de poros.

en el carbón activado CG900 tienen un único comportamiento lineal, evidenciando la presencia de un solo tipo de microporo, es decir, esta muestra tiene una estructura homogénea de microporos.

en el carbón activado NORIT hay tres regiones rectas por la presencia de poros de al menos tres anchos diferentes, la última región, a altas presiones, puede deberse al proceso cooperativo de llenado de microporos.

en el carbón activado FLUKA se observan rectas muy bien definidas en el rango de bajas presiones por la presencia de un solo tipo de microporos.

c) Distribución de ancho de poros según Dubinin – Radushkevich (D-R)

De acuerdo a la distribución del ancho medio de poros determinado por el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) se tiene que

la muestra CAT mediante el N₂ muestra un ancho medio de poro de 1.1 nm.

la muestra SHIRASAGI mediante el N₂ muestra un ancho medio de poros de 0.72 nm, y mediante el CH₄ evidenciaría la presencia de un tamaño de poro mas pequeño por debajo de 0.7 nm.

la muestra CG900 mediante el N₂ muestra un ancho medio de poros de 0.63 nm ; que es confirmado con el valor de 0.65 nm determinado por el CH₄ indica que el ancho medio de poros es de 0.65 nm que coincide con el detectado por el N₂.

la muestra NORIT mediante el N₂ muestra un ancho medio de poros de 1.1 nm; el CH₄ encuentra un tamaño de poros de 0.72 nm y el C₂H₄ da la información de poros más grandes que 1.14 nm, con lo que se concluye que esta muestra tiene una distribución muy heterogénea de tamaños de poros.

la muestra FLUKA no evidencia anchos medios de poros claros aunque el N₂ detecta un valor de 1.38 nm.

d) Distribución de ancho de poros según Dubinin – Astakov (D-A)

De acuerdo a la distribución del ancho medio de poros determinado por el modelo de Dubinin-Astakov (D-R) se tiene que

la muestra CAT tiene un solo tamaño de microporo ($\cong 1.23$ nm) identificado con N₂, CO₂ y O₂. Al igual que con D-R se concluye que este carbón activado muestra un solo tamaño de microporo.

la muestra SHIRASAGI tiene identificada dos tamaños de poro (0.70 nm y 0.93 nm), encontrados con N₂ y Ar, respectivamente. El CH₄ confirma el mismo tamaño que

el de N₂. El C₂H₆ y el O₂ dan información sobre poros más grandes. El C₂H₄ da información de un poro más grande que el determinado por el Ar. Este carbón activado contiene dos tamaños de poros.

la muestra CG900 tiene un único tamaño de poro ($L \cong 0.7$ nm) identificado por los gases, N₂ y CO₂. Por lo tanto, este carbón activado tiene un solo tamaño de poro consistente con la información proporcionada por las curvas características de D-R.

la muestra NORIT también presenta dos tamaños de microporos, el O₂ detecta un poro de 1.5 nm y los otros gases confirman el tamaño de microporo de 1.1 nm detectado por el N₂.

la muestra FLUKA contiene un microporo ($L \cong 1.74$ nm) detectado por el C₂H₆ y sustentada por el O₂, el C₂H₄ y el CH₄ determina un poro más pequeño ($L=0.7$ nm) corroborado por N₂, el Ar y CO₂.

Tabla 2 Ancho medio de poros para las cinco muestras de carbón activado

<L> [nm]	Gas						
	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
CAT	1.23	1.21	<1.34	1.24	0.98	1.22	1.32
SHIRASAGI	0.72	>1.16	0.93	<0.89	0.68	0.99	> 1.18
CG900	0.69	-	< 0.87	0.71	> 0.52	< 0.93	< 1.24
NORIT	1.13	1.49	< 1.32	1.03	< 0.83	1.20	< 1.51
FLUKA	<1.43	>1.79	<1.44	>0.48	0.70	>1.34	1.74

La Tabla 2 permite resumir que la muestra CAT tiene microporos de 1.2 nm, la muestra SHIRASAGI de 0.7 y 0.9 nm, la muestra CG900 de 0.7 nm, la muestra NORIT de 1.1 y 1.5 nm y la muestra FLUKA de 0.7 y 1.7 nm. Se espera que algunas muestras (SHIRASAGI, NORIT y FLUKA) presenten distribución de energía con al menos dos máximos mostrando heterogeneidad estructural (diferentes tamaños de poros) mientras que otras (CG900 y CAT) presentarán un solo máximo.

La aplicación de los modelos de Dubinin-Raduskevich (D-R) y Dubinin-Ashtakov (D-A) a las isothermas experimentales, en el estudio de los carbones activados microporosos, se complementan dando el primero información de cuan heterogénea es

la estructura de los microporos, a través de las curvas características, y el segundo, estimando el ancho medio de poros a partir de su distribución.

e) Característica de los gases empleados

Respecto a los siete gases empleados se puede concluir que el N₂ a 80.2 K y el CO₂ a 273.2 K se complementan dando información similar. el CO₂ se adsorbe como el N₂ en poros de diferentes tamaños por llenado de los mismos, lo que les permite identificar poros de distintos tamaños.

el CH₄ a 189.2 K actúa de manera similar, aunque limitando su rango a poros pequeños ($\langle L \rangle < 1$ nm).

el O₂ y Ar identifican poros de tamaños mayores a 0.70 nm..

el C₂H₄ y el C₂H₆ identifican poros de tamaños mayores a 0.90 nm.

Por otra parte las coareas de dichos gases se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Coareas de los gases utilizados como sondas

Gas	Co-área [nm ²]	Rango Temperaturas [K]
N ₂	0.162	77-78
O ₂	0.141	88-90
Ar	0.114	89
CO ₂	0.170	195
CH ₄	0.158	70-82 ; 128
C ₂ H ₄	0.206	195
C ₂ H ₆	0.217	183

1. Ref: Mikhail R.Sh.,Robens E., Microestructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Ed. John Wiley and Sons, New York, Cap. II, 1983.

Comparando la información obtenida con las coareas dadas en la Tabla 3, se puede concluir que la capacidad de adsorción de estos gases no tiene una relación simple y directa con el valor de sus coareas.

f) Volumen de los microporos

Las Tablas 4 y 5 muestran los volúmenes de microporo determinados con el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) y Dubinin-Astakov (D-A) respectivamente, se ve que los volúmenes calculados con ambos modelos no son muy diferentes aunque se puede señalar que:

a) debido al mejor ajuste, por cubrir hasta un rango de presiones mas altas de las empleadas en el modelo de D-R, algunos valores determinados por el modelo de D-A son mayores a los de D-R.

b) la presencia, en algunas muestras, de microporos de distintos tamaños hace que los volúmenes detectados por el CO₂ son ligeramente inferiores a los del N₂, a pesar que ocupan espacios similares (ver Tabla 6). Esto se debe a que las moléculas de CO₂ a 273.2 K se adsorben solo en los poros más estrechos mientras que el N₂ se puede adsorber tanto en los poros estrechos como en los mas anchos. Esto se corrobora en carbones que tienen un solo tipo de microporo, como es el CG900, el volumen detectado por ambos gases coincide, como era de esperar.

c) lo que se planteó en el punto b) respecto al N₂ y CO₂, también se pueden extender al caso del CH₄ y C₂H₄ a 189.2 K, dado que ambos gases determinan volúmenes similares, pues los volúmenes que ocupan en los poros la estructura tetrahédrica del CH₄ y la estructura plana del C₂H₄ son equivalentes (ver Tabla 6).

Tabla 4 Volúmenes de microporos de las muestras de carbón activado, según D-R, en volumen equivalente de líquido del adsorbato en [cm³/g].

Muestra	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	V _o Promedio
CAT	0.39	0.20	0.33	0.51	0.36
SHIRASAGI	0.33	0.26	0.33	0.45	0.34
CG900	0.19	0.19	0.22	0.29	0.22
NORIT	0.32	0.21	0.23	0.24	0.25
FLUKA	0.34	0.15	0.22	0.26	0.24

Tabla 5 Volúmenes de microporos de las muestras de carbón activado, según D-A, en volumen equivalente de líquido del adsorbato en [cm³/g].

Muestra	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	V _o Promedio
CAT	0.48	0.44	0.40	0.37	0.42
SHIRASAGI	0.38	0.38	0.31	0.29	0.34
CG900	0.27	0.31	0.17	0.20	0.23
NORIT	0.37	0.35	0.27	0.28	0.32
FLUKA	0.42	0.10	0.17	0.48	0.29

Tabla 6 Densidades de algunos adsorbatos en su estado líquido

Gas	Densidad (g/cm ³)
N ₂	0.808
CO ₂	1.023
CH ₄	0.415
C ₂ H ₄	0.568

De todo lo señalado se puede concluir que el empleo de varios gases es extremadamente útil para confirmar o descartar los tamaño de poros estimado por otros métodos.

g) Distribución de energía de adsorción

Asociando a la isoterma macroscópica o global de Dubinin-Astakhov la isoterma local de Langmuir se obtuvo la distribución de energías de adsorción $\chi(E)$.

$$\chi(E) = \frac{n}{E} \left(\frac{E}{\beta E_0} \right) e^{-\left(\frac{E}{\beta E_0}\right)^n} \frac{1 + C(T)P_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{C(T)P_0 e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (C4)$$

Para las muestras de carbón activado estudiadas resultó que:

la función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CAT (Fig. 1), indica la detección de dos sitios de adsorción, un pico importante que identifica la interacción adsorbato-adsorbente en microporos y el otro pico corresponde a otro tamaño de poros

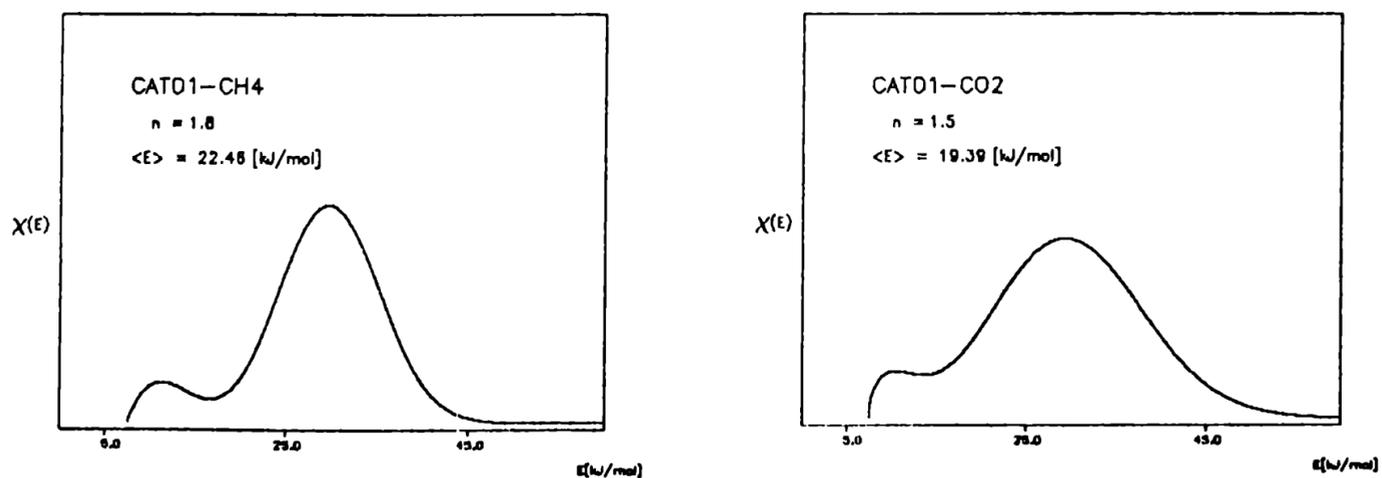


Figura 1. Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CAT

El CH₄ tiene desplazado el máximo de energía del pico más grande, al igual que el mostrado por el CO₂. Por la forma y ancho del pico mayor y por la distribución con dos máximos, se puede inferir que la muestra tiene una estructura de poros y superficie heterogéneas

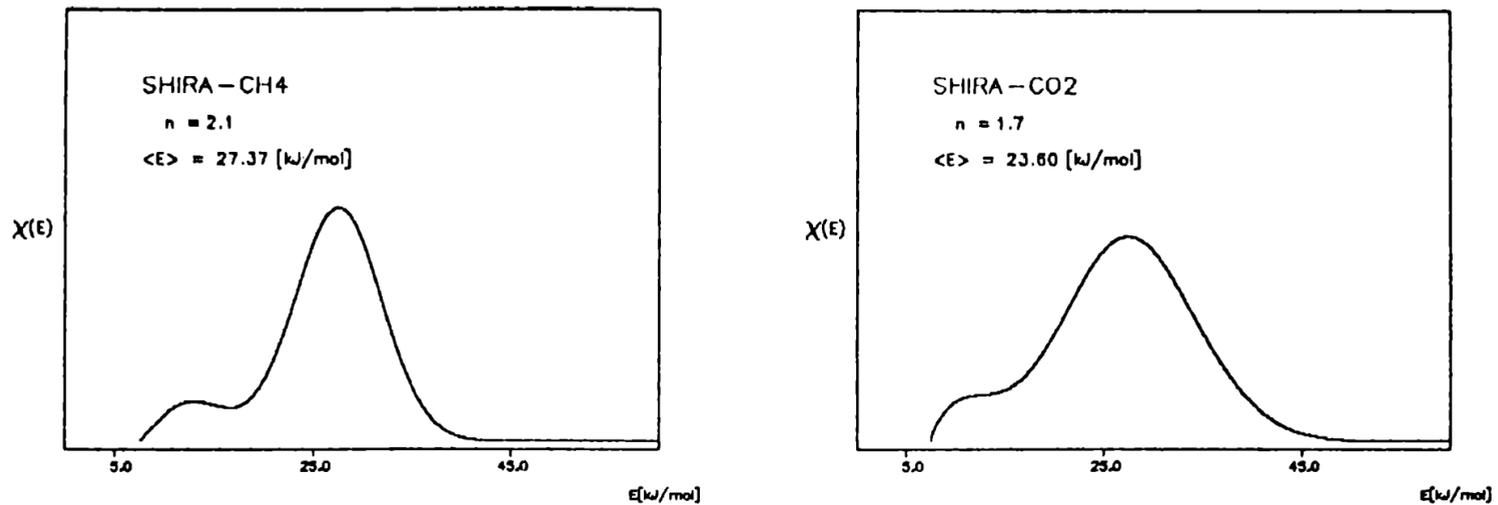


Figura 2. Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado SHIRASAGI

la distribución de energías de adsorción mostrada por el gas CH₄ para la muestra SHIRASAGI (Figura 2) está en concordancia con la energía calculada mediante el modelo de D-A. La distribución determinada mediante CO₂ es similar a la encontrada con CH₄. Cabe destacar la correlación existente entre las señales mostradas por ambas distribuciones con la energía de los poros detectados, es decir, las energías de los picos encontrados concuerdan con las energías de poros de tamaño 0.90 y 0.70 nm. De acuerdo a la forma y el ancho de picos, se concluye que esta muestra es también heterogénea, estructural y superficialmente.

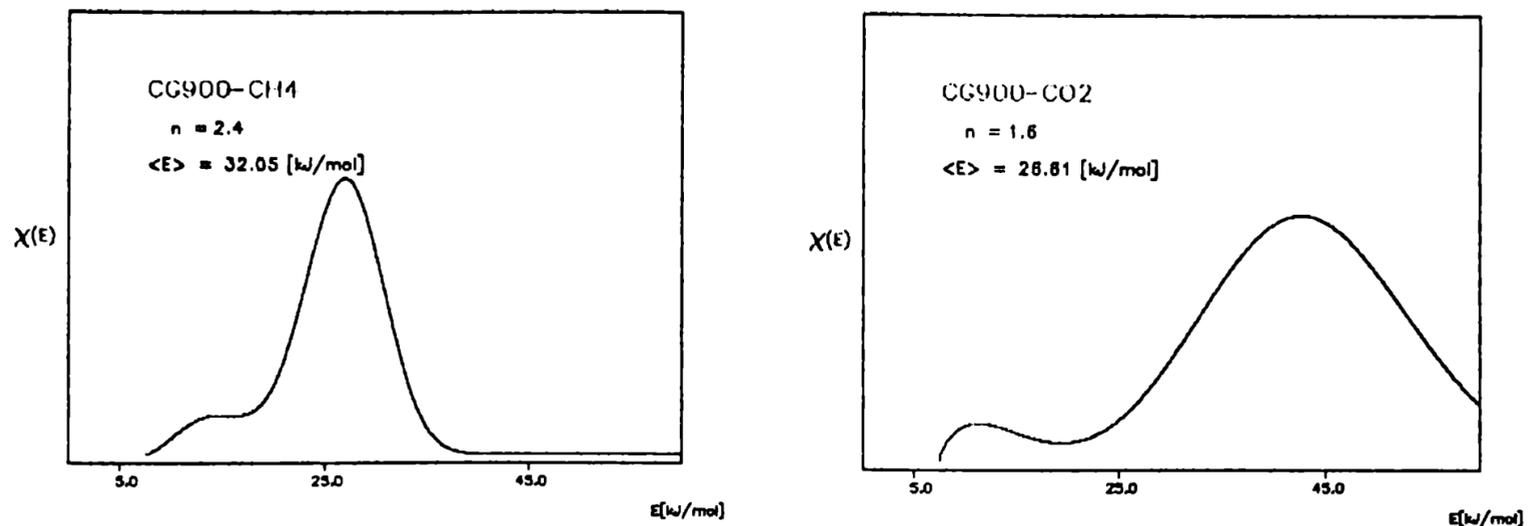


Figura 3 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado CG900.

las distribuciones de energías de adsorción de la muestra CG900 (figura 3), presentan una ligera distribución bimodal, con la presencia de un pico importante y bien definido, mostrando una homogeneidad mayor. Una segunda señal que no se ve tan pronunciada como en las otras, aparece en su distribución indicando que el carbón activado presenta una cierta heterogeneidad. El valor máximo de energía de la distribución dada por el CO₂ se ve muy desplazada hacia valores mas altos de energía, este desfase da cuenta de una fuerte interacción adsorbato-adsorbente, es decir, se produce reacción química del CO₂ con los átomos de carbono de la superficie [21], aspecto que permite explicar la isoterma de adsorción de CO₂ sobre esta muestra.

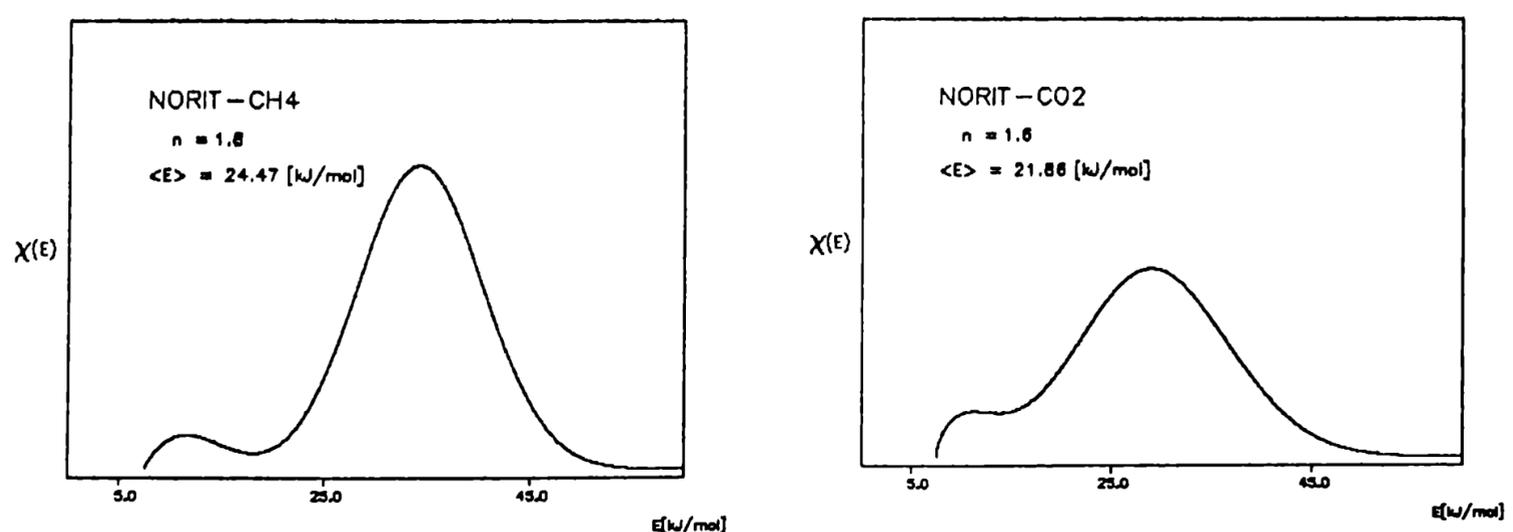


Figura 4 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado NORIT.

la muestra de carbón activado NORIT (figura 4), presenta distribuciones de energías de adsorción bimodales con ambos gases. Los máximos se encuentran desplazados hacia valores más altos de energía, por la forma de sus señales, se puede inferir, que se trata de carbones activados muy heterogéneos, dado que tan solo el pico menor de ambas distribuciones coincide con la energía de uno de los poros detectados para esta muestra ($L=1.20$ nm).

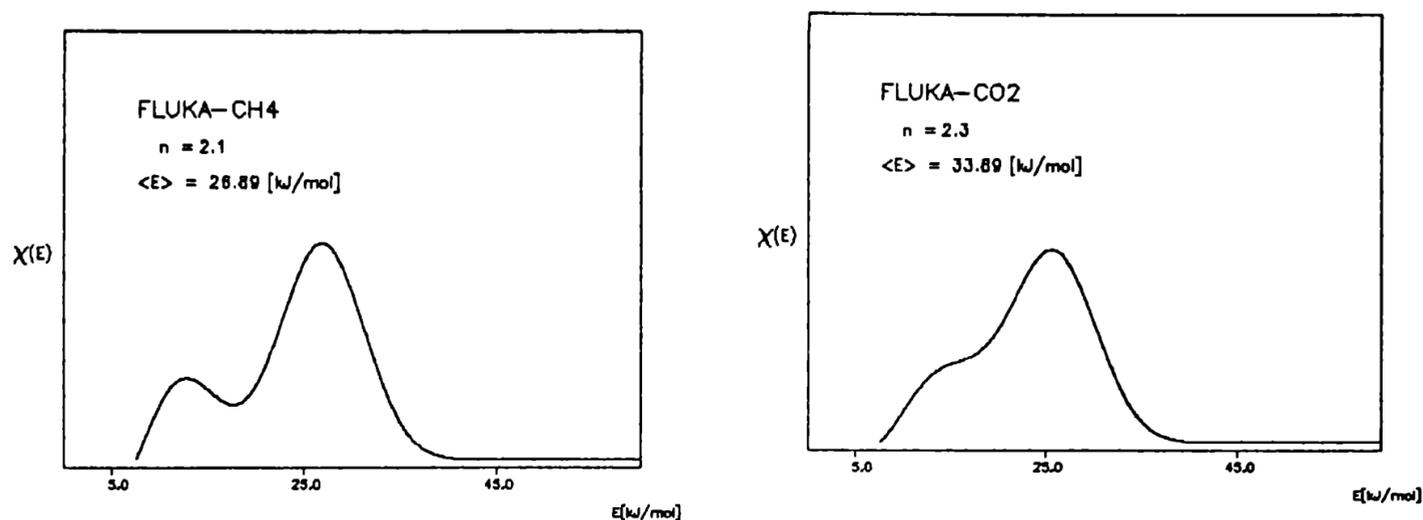


Figura 5 Función de distribución de energías de adsorción del carbón activado FLUKA.

la Figura 5 muestra las distribuciones de energías de adsorción del carbón FLUKA. Al igual que las distribuciones anteriores, presenta una distribución bimodal, que en el caso del CH_4 , tiene un segundo pico que adquiere relevancia y que puede deberse a una presencia importante de un segundo tamaño de poros. Es interesante notar que la energía de dichos picos concuerdan con las energías de los poros encontrados en dicha muestra, es decir para $L=1.74$ y $L=0.70$ nm ver Tabla (7.1 y 7.2). Las distribuciones también indican que esta muestra es heterogénea.

Los desplazamientos de las curvas hacia valores más bajos o más altos de energías, quizá se debe al empleo de dos adsorbtivos distintos, en este caso CO_2 y CH_4 , a diferentes temperaturas experimentales (189.2 y 273.2 K, respectivamente).

En síntesis, existe una razonable consistencia entre ambas distribuciones para las muestras estudiadas y se puede concluir que las muestras estudiadas son carbones activados de estructura microporosa y de superficie, heterogéneas, exceptuando la muestra CG900 que evidencia mayor homogeneidad.

g) Predicción de la capacidad de adsorción

A partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que expresa la relación entre la cantidad adsorbida en volumen de gas por unidad de masa del adsorbente V y la presión de equilibrio P del gas (respecto a la presión de vapor P_0) como:

$$\ln V = \ln V_0 - k \left(RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^2 \quad (C5)$$

donde V_0 es el volumen de los microporos del adsorbente, T la temperatura y R la constante de los gases, se buscó estimar el parámetro k como una medida de la capacidad de adsorción de cada gas.

Se pudo predecir las capacidades de adsorción de los vapores de sustancias puras de la Tabla 7 sobre carbones activados microporosos, estimando el parámetro k , mediante un modelo matemático basado en un conjunto de entrenamiento conocido. En tal conjunto se conoce la distribución de ancho y de volúmenes de los microporos en el rango de bajas presiones, donde es válida la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 7 Valores de k predichos para 42 moléculas.

No	Molécula	k [mol/J] ²	No	Molécula	K [mol/J] ²
1	1,4-dioxano	4.14E-10	22	Piridina	1.77E-09
2	2,2dimetil propano	1.58E-09	23	Formal	7.22E-09
3	Nitrobenceno	-9.39E-10	24	Etileno	8.06E-09
4	Nitrometano	5.20E-09	25	Propileno	6.21E-09
5	1,2 dimetilbenceno	6.50E-10	26	2-butanol	3.85E-09
6	1,3 dimetilbenceno	8.06E-10	27	Acetonitrilo	7.19E-09
7	Perclorociclopentadieno	2.05E-10	28	dioxido de azufre	8.44E-09
8	Propanal	6.46E-09	29	Tetrahidrofurano	1.15E-09
9	2-propanol	3.11E-09	30	ácido etanoico	5.41E-09
10	Cloruro de metilo	6.09E-09	31	1,4 dimetilbenceno	8.06E-10
11	Cloruro de etilo	4.70E-09	32	Benceno	2.92E-09
12	Alfa-pineno	-2.86E-09	33	1,2,-dicloroetano	4.61E-09
13	Cloroformo	1.97E-09	34	Disulfuro de carbono	4.31E-09
14	metil-cloroformo	1.10E-09	35	Clorobenceno	1.08E-09
15	Tricloroetileno	4.20E-09	36	Fluorobenceno	2.18E-09
16	Tetracloroetileno	3.71E-09	37	2,2,4-trimetilpentano	2.33E-09
17	1,1,2,2 tetracloroetano	2.78E-09	38	Etanoato de etilo	3.88E-09
18	Acetato de metilo	4.83E-09	39	Cloropicrina	2.62E-09
19	n-pentano	3.82E-09	40	dietil éter	3.14E-09
20	n-hexano	3.41E-09	41	ácido metanoico	9.29E-09
21	Ciclohexano	1.05E-09	42	Bromuro de metilo	2.62E-09

Así se ha encontrado una metodología para la obtención de modelos de predicción de capacidades de adsorción de carbones activados con pocos datos, sin la necesidad de contar con un conjunto de validación.

Las diferencias en las isothermas de adsorción de C_2H_4 predicha y experimental sobre las cinco muestras empleadas, abren la posibilidad de continuar desarrollando modelos más específicos, es decir, un modelo para cada grupo de carbones activos de características muy similares entre ellos o quizá un modelo para cada uno de los materiales, aunque este último caso representaría un costo económico muy alto. La idea es siempre mejorar y ampliar el rango de presiones donde las isothermas experimental y predicha coincidan, ¿quizá un QSPR directo?

Finalmente, se intentó realizar simulaciones Monte Carlo a fin de reproducir los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo. Con los primeros cálculos realizados se la logrado reproducir la distribución del tamaño de poros de la muestra FLUKA, para la cual se ha simulado la adsorción de gas N_2 sobre una superficie amorfa de carbón. No se realizaron más cálculos para reproducir los resultados de las otras muestras, debido a la complejidad estructural que presentan éstas, de modo que la investigación en este campo debe continuar.

APENDICE A

TABLAS DE DATOS UTILIZADOS EN LOS DIFERENTES CALCULOS

A.1 TABLA DE COAREAS DE LOS GASES UTILIZADO COMO SONDAS

Gas	Co-área [nm ²]	Rango de Temperatura [K]
N ₂	0.162	77-78
O ₂	0.141	88-90
Ar	0.114	89
CO ₂	0.170	195
CH ₄	0.158	70-82 ; 128
C ₂ H ₄	0.206	195
C ₂ H ₆	0.217	183

Ref: Mikhail R.Sh.,Robens E., Microestructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Ed. John Wiley and Sons, New York, Cap. II, 1983.

Dependencia de la co-área con la temperatura:

$$\frac{a_m^{T_2}}{a_m^{T_1}} = \frac{V_m^{T_1}}{V_m^{T_2}} \quad ; T_2 > T_1 \quad (\text{A-1})$$

$a_m^{T_2}$ y $a_m^{T_1}$, son las co-áreas a las temperatura T_2 y T_1 , respectivamente.

$V_m^{T_1}$ y $V_m^{T_2}$, son las co-áreas a las temperatura T_2 y T_1 , respectivamente

Ref: J.L. Llanos, Tesis doctoral, UNLP, Argentina (1997)

A.2 TABLA DE 2° COEFICIENTES VIRIALES: $B \rightarrow [\text{cm}^3/\text{mol}]$

Gas	Temperatura (K)	B (cm ³ /mol)	Constantes
N ₂	75	-274	a(1) = - 4
	100	-161	a(2) = -56 a(3) = -12
O ₂	90	-241	a(1) = -16
	110	-161	a(2) = -62 a(3) = - 8 a(4) = - 3
Ar	80	-60	a(1) = -16
	100	-184	a(2) = -60 a(3) = -10

CO ₂	260 280	-172 -146	a(1) = -127 a(2) = -288 a(3) = -118
CH ₄	190 110	-116 -328	a(1) = -43 a(2) = -114 a(3) = -19 a(4) = -7
C ₂ H ₄	240 270	-218 -172	a(1) = -140 a(2) = -296 a(3) = -101
C ₂ H ₆	200 220	-409 -337	a(1) = -184 a(2) = -376 a(3) = -143 a(4) = -54

Ref: Hand Book of Chemistry and physics, Editor David R. Lide PhD., 73rd Edition CRC Press INC., 1992-1993.

A3. TABLA DE VISCOSIDADES $\eta \times 10^{-6}$ poisses

Gas	Temperatura (°C)	$\eta \times 10^{-6}$ poisses
N ₂	-21.5	156.3
	27.4	178.1
O ₂	0.0	189.0
	19.1	201.8
Ar	0.0	209.6
	20.0	221.7
CO ₂	0.0	139.0
	20.0	148.0
CH ₄	0.0	102.6
	20.0	108.7
	-78.5	76.0
C ₂ H ₄	0.0	90.7
	20.0	100.8
	-76.0	69.9
C ₂ H ₆	0.0	84.8
	17.2	90.1
	-78.5	63.4

Ref: CRC Handbook of Chemistry and Physics, Editors Robert C. Weast, Ph.D. and Melvin J. Astle, Ph.D., Ed. 60, USA, 1980.

A4. TABLA DE DATOS DE DIAMETRO MOLECULAR (ϕ) PARA ALGUNOS GASES

Gas	λ/ϕ	ϕ a partir de viscosidad (cm)	ϕ a partir de ec. Vander Waals (cm)
N ₂	$\lambda \lll \phi$	3.15×10^{-8}	3.15×10^{-8}
O ₂	$\lambda \lll \phi$	2.98×10^{-8}	2.92×10^{-8}
Ar	$\lambda \lll \phi$	2.88×10^{-8}	2.94×10^{-8}
CO ₂	$\lambda > \phi$ (aprox = 4)	3.34×10^{-8}	3.23×10^{-8}

Ref: CRC Handbook of Chemistry and Physics, Editors Robert C. Weast, Ph.D. and Melvin J. Astle, Ph.D., Ed. 60, USA, 1980

A5. TABLAS DE PRESIONES DE VAPOR EMPLEADOS PARA CALCULAR PRESIONES RELATIVAS.

Presiones de vapor calculadas mediante el programa "PRESVAP.bas" elaborado en el laboratorio de Adsorción física de gases (INIFTA), el mismo que utiliza ecuaciones encontradas para las curvas de saturación líquido-vapor de los distintos gases empleados. Todos los valores de presión se encuentran en unidades de presión [torr] ó [mmHg] calculados a la temperatura indicada.

MUESTRA: SHIRASAGI

Gas	ISOTERMAS		
	1	2	3
N ₂	1007.2 (-193.3°C)	1078.6 (-192.7°C)	984.4 (-193.5°C)
Ar	280.9 -193.6°C	281.7 (-193.6°C)	
CH ₄	14.10 (-193.7°C)	14.78 (-193.5°C)	
CH ₄	33286 (-83.7°C)	33133 (-83.85°C)	
O ₂	221.25 (-192.1 °C)	179.78 (-193.8 °C)	186.10 (-193.5 °C)
CO ₂	25807 (-0.5 °C)	26150 (0.0 °C)	
C ₂ H ₆	995.1 (-83.7°C)	995.1 (-83.7°C)	
C ₂ H ₄	2156.0 (-83.9°C)	2176.0 (-84.7°C)	2121.0 (-84.2 °C)

MUESTRA: CAT

Gas	ISOTERMAS		
	1	2	3
N ₂	1032.7 (-193.1°C)	1014.50 (-193.25°C)	1107.60 (-192.5°C)
Ar	316.8 (-192.8)	277.6 (-193.7)	
CH ₄	15.57 (-193.2)	15.78 (-193.1)	
CH ₄	33307 (-83.7°C)	33184 (-83.8°C)	
O ₂	201.42 (-192.9 °C)	188.52 (-193.4 °C)	190.76 (-193.3 °C)
CO ₂	25869 (-0.4 °C)	26150 (0.0 °C)	
C ₂ H ₆	985.2 (-83.9°C)	990.1 (-83.8°C)	1002.6 (-83.6°C)
C ₂ H ₄	2156.0 (-83.9°C)	2253.0 (-82.9°C)	

MUESTRA: NORIT

Gas	ISOTERMAS		
	1	2	3
N ₂	959.96 (-193.7°C)	1106.32 (-192.5°C)	972.50 (-193.6°C)
Ar	319.1 (-192.7°C)	292.3 (-193.3)	
CH ₄	15.06 (-193.4°C)	16.64 (-192.8°C)	
CH ₄	32778 (-84.2°C)	32879 (-84.1°C)	33491 (-83.5°C)
O ₂	188.08 (-193.4 °C)	200.19 (-192.9 °C)	
CO ₂	26012 (-0.2 °C)	26150 (-0.15 °C)	
C ₂ H ₆	1002.6 (-83.6°C)	997.6 (-83.7°C)	999.1 (-83.6°C)
C ₂ H ₄	2242.0 (-83.0°C)	2123.0 (-84.2°C)	2126.0 (-84.2 °C)

MUESTRA: FLUKA

Gas	ISOTERMAS		
	1	2	3
N ₂	978.44 (-193.6°C)	1030.316 (-193.1°C)	
Ar	312.2 (-192.9°C)	340.5 (-192.3°C)	
CH ₄	18.74 (-192.2°C)	17.94 (-192.4°C)	
CH ₄	32879 (-84.1°C)	33491 (-83.5°C)	
O ₂	209.04 (-192.5 °C)	239.02 (-191.5 °C)	188.52 (-193.4 °C)
CO ₂	26150 (0.0 °C)	26150 (0.0 °C)	
C ₂ H ₆	982.7 (-84.0°C)	980.2 (-84.0°C)	
C ₂ H ₄	2147 (-83.9°C)	2130.6 (-84.1°C)	

MUESTRA: CG900

Gas	ISOTERMAS		
	1	2	3
N ₂	1176.1 (-192.0 °C)	1102.5 (-192.5°C)	1004.4 (-193.3°C)
Ar	283.8 (-193.5°C)	279.6 (-193.6°C)	
CH ₄	16.67 (-192.8°C)	17.94 (-192.4°C)	
CH ₄	33286 (-83.7°C)	33388 (-83.6°C)	
O ₂	190.8 (-193.3°C)	195.4 (-193.1°C)	185.2 (-193.6°C)
CO ₂	26012 (-0.2°C)	26081 (-0.1°C)	
C ₂ H ₆	1000.1 (-83.6°C)	992.6 (-83.8°C)	
C ₂ H ₄	2189 (-83.5°C)	2218 (-83.2°C)	2121 (-84.2°C)

A6. Tabla de Algunas propiedades de los gases empleados en el presente trabajo.

Gas	Mom.dip μ [D]	Mom. cuadруп. $\times 10^{40} \theta$ [cm ²]	Polariza bilidad [cm ³] (*)	Prop. Magnéti ca	Tc [K]	Estructura	Diámet. molcc. (VDW) [Å]	Diámet. Cin [Å]
N ₂	0	4.7	1.740	-	126.2	Lineal	3.15	3.68
O ₂	0	1.3	-	Paramag netico	154.6	Lineal	2.92	3.43
Ar	0	0	1.581	-	150.9	Esférico	2.94	3.42
CO ₂	0	13.4	1.640	-	304.2	Lineal	3.23	4.0
CH ₄	0	0	2.911	-	190.6	Tetrahedr al	-	3.82
C ₂ H ₄	0	-	2.593	-		di- triangular -planar	-	-
C ₂ H ₆	0	-	4.252	-		ditetrahed ral	-	-

Referencias:

1. Bae Y.S., Lee C.H., Carbon 43 (2005) 95-107
1. (*) Hand Book of Chemistry and physics, Editor David R. Lide PhD., 73rd Edition CRC Press INC., 1992-1993.

APENDICE B

RESULTADOS DE AJUSTES REALIZADOS CON 4 MODELOS DE ADSORCION

Tabla B.1

B1. AJUSTE SOBRE TODO EL RANGO DE DATOS DE LAS ISOTERMAS

MUESTRA: CAT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	42.7	252.2	3.9	16.6
O ₂ (80.2K)	85.4	490.9	12.5	34.5
Ar (80.2K)	109.7	230.	32.5	31.9
CO ₂ (273.2K)	17.8	2.9	2.6	2.8
CH ₄ (189.2 K)	30.6	6.4	6.9	1.7
CH ₄ (80.2 K)	55.3	434.8	21.5	35.0
C ₂ H ₄ (189.2K)	33.9	8.8	20.3	4.7
C ₂ H ₆ (189.2K)	50.2	622.	48.8	26.5

MUESTRA: SHIRASAGI

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	15.2	178.5	2.4	4.35
O ₂ (80.2K)	38.6	541.1	16.6	10.0
Ar (80.2K)	44.0	334.9	21.2	10.4
CO ₂ (273.2K)	5.4	3.7	5.4	2.6
CH ₄ (189.2 K)	30.3	7.1	7.9	0.9
CH ₄ (80.2 K)	26.1	202.4	12.5	16.8
C ₂ H ₄ (189.2K)	31.9	314.9	25.0	9.2
C ₂ H ₆ (189.2K)	143.6	94.8	35.4	25.0

MUESTRA: CG900

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	9.93	150.9	2.5	2.1
O ₂ (80.2K)	31.3	452.4	9.6	11.8
Ar (80.2K)	31.5	992.4	17.3	20.9
CO ₂ (273.2K)	21.1	4.7	4.0	2.8
CH ₄ (189.2 K)	15.5	4.6	9.0	2.7
CH ₄ (80.2 K)	11.1	103.5	3.7	3.7
C ₂ H ₄ (189.2K)	18.2	257.3	15.5	6.5
C ₂ H ₆ (189.2K)	63.5	150.8	29.2	20.3

MUESTRA: NORIT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	34.4	300.5	8.6	13.5
O ₂ (80.2K)	66.8	306.9	18.9	33.5
Ar (80.2K)	57.7	258.3	18.6	32.1
CO ₂ (273.2K)	18.7	3.1	3.6	2.4
CH ₄ (189.2 K)	21.2	6.1	7.5	1.9
CH ₄ (80.2 K)	64.0	1941.5	41.2	53.0
C ₂ H ₄ (189.2K)	24.3	10.8	13.5	4.1
C ₂ H ₆ (189.2K)	19.5	159.1	12.5	6.6

MUESTRA: FLUKA

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	95.7	863.7	28.4	54.6
O ₂ (80.2K)	143.6	896.9	50.2	98.9
Ar (80.2K)	173.9	640.	64.8	121.4
CO ₂ (273.2K)	6.8	2.0	2.3	0.9
CH ₄ (189.2 K)	24.0	6.7	3.4	2.7
CH ₄ (80.2 K)	127.2	78479.0	62.2	104.9
C ₂ H ₄ (189.2K)	41.3	8.0	6.6	11.6
C ₂ H ₆ (189.2K)	49.7	148.3	13.3	20.4

B2. AJUSTE DE DATOS EN DOS RANGOS DE PRESION: BAJAS Y ALTAS

Tabla B.2
AJUSTE A BAJAS PRESIONES

MUESTRA: CAT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	6.9	10.4	2.4	2.0
O ₂ (80.2K)	43.8	37.9	11.5	7.9
Ar (80.2K)	84.6	22.6	21.0	27.8
CO ₂ (273.2K)	0.05	0.02	0.04	0.02
CH ₄ (189.2 K)	1.9	0.6	0.6	0.1
CH ₄ (80.2 K)	37.2	246.3	2.9	13.9
C ₂ H ₄ (189.2K)	8.0	5.0	5.5	2.7
C ₂ H ₆ (189.2K)	30.6	8.7	17.0	10.4

MUESTRA: SHIRASAGI

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	2.6	3.4	0.95	1.0
O ₂ (80.2K)	30.5	35.4	10.6	5.7
Ar (80.2K)	33.9	25.7	13.6	8.2
CO ₂ (273.2K)	0.6	0.08	0.22	0.1
CH ₄ (189.2 K)	2.10	0.8	0.7	0.2
CH ₄ (80.2 K)	17.2	28.2	4.2	4.4
C ₂ H ₄ (189.2K)	17.7	5.6	10.0	4.7
C ₂ H ₆ (189.2K)	7009	8.0	22.7	17.0

MUESTRA: CG900

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	4.16	9.7	0.9	1.1
O ₂ (80.2K)	29	27	7.6	12.0
Ar (80.2K)	13.3	22.6	4.5	1.5
CO ₂ (273.2K)	1.36	0.4	0.2	0.2
CH ₄ (189.2 K)	2.5	1.0	0.8	0.4
CH ₄ (80.2 K)	8.9	67.4	1.2	3.6
C ₂ H ₄ (189.2K)	11.2	4.5	7.4	3.5
C ₂ H ₆ (189.2K)	58.5	6.0	15.0	11.7

MUESTRA: NORIT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	6.7	11.5	8.0	5.6
O ₂ (80.2K)	29.0	19.0	16.0	12.0
Ar (80.2K)	12.0	9.8	12.0	7.0
CO ₂ (273.2K)	0.3	0.1	0.01	0.12
CH ₄ (189.2 K)	1.0	0.7	1.3	1.0
CH ₄ (80.2 K)	20.0	220.0	12.0	9.13
C ₂ H ₄ (189.2K)	4.1	3.2	6.0	3.6
C ₂ H ₆ (189.2K)	6.3	6.3	6.7	6.0

MUESTRA: FLUKA

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	7.32	7.5	4.4	3.5
O ₂ (80.2K)	14.2	13.0	6.4	6.4
Ar (80.2K)	122.	14.6	3.2	2.9
CO ₂ (273.2K)	0.4	0.4	0.5	0.4
CH ₄ (189.2 K)	1.0	0.4	0.4	0.1
CH ₄ (80.2 K)	50.0	118.	15.5	34.0
C ₂ H ₄ (189.2K)	3.2	3.2	2.3	1.4
C ₂ H ₆ (189.2K)	3.2	2.6	7.5	5.4

Tabla B.3
AJUSTE A ALTAS PRESIONES

MUESTRA: CAT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	19.20	551.0	4.76	10.5
O ₂ (80.2K)	21.6	663.4	9.8	20.6
Ar (80.2K)	8.6	9.2	7.7	6.5
CO ₂ (273.2K)	6.4	2.0	1.2	1.6
CH ₄ (189.2 K)	6.3	4.5	2.5	0.6
CH ₄ (80.2 K)	13.	424.	12.5	16.3
C ₂ H ₄ (189.2K)	10.8	7.2	2.1	3.2
C ₂ H ₆ (189.2K)	7.7	156.	1.4	4.2

MUESTRA: SHIRASAGI

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	5.4	275.0	1.7	3.2
O ₂ (80.2K)	9.5	2867.	6.3	9.0
Ar (80.2K)	10.6	445.0	6.4	9.9
CO ₂ (273.2K)	10.0	2.4	2.0	1.7
CH ₄ (189.2 K)	8.3	5.3	3.0	0.4
CH ₄ (80.2 K)	15	606	15.4	17.2
C ₂ H ₄ (189.2K)	5.6	74.6	2.2	2.1
C ₂ H ₆ (189.2K)	5.0	11.3	1.0	3.0

MUESTRA: CG900

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	2.4	206.	1.2	1.1
O ₂ (80.2K)	2.6	9852	0.5	2.2
Ar (80.2K)	28.	1470.	25.0	27.6
CO ₂ (273.2K)	6.7	2.8	1.2	0.9
CH ₄ (189.2 K)	1.46	1.5	1.3	1.3
CH ₄ (80.2 K)	-	-	-	-
C ₂ H ₄ (189.2K)	2.8	207	1.4	1.0
C ₂ H ₆ (189.2K)	2.7	132.	0.3	1.5

MUESTRA: NORIT

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	15.5	150.	3.9	10.2
O ₂ (80.2K)	27.0	1051.	14.	26.
Ar (80.2K)	36.	275.	22.5	33.
CO ₂ (273.2K)	4.3	1.6	0.9	1.0
CH ₄ (189.2 K)	8.4	4.9	2.2	0.8
CH ₄ (80.2 K)	42.0	4266.	41.	54.
C ₂ H ₄ (189.2K)	8.2	4.6	2.3	3.7
C ₂ H ₆ (189.2K)	8.3	8.1	2.9	3.0

MUESTRA: FLUKA

	1. Langmuir	2. BET	3. Freundlich	4. Dubinin-Rad.
N ₂ (80.2K)	46.0	218.	19.0	37.2
O ₂ (80.2K)	85.0	1913.	39.0	77.0
Ar (80.2K)	92.0	309.	41.0	79.0
CO ₂ (273.2K)	2.8	1.4	0.8	0.6
CH ₄ (189.2 K)	10.4	4.0	0.7	2.0
CH ₄ (80.2 K)	47.0	13393.	46.0	61.0
C ₂ H ₄ (189.2K)	13.0	7.3	0.7	5.0
C ₂ H ₆ (189.2K)	31.5	1251.	10.4	22.6

APENDICE C

PROGRAMAS

C1: PROGRAMA AJUSTE.FOR: Realiza ajustes de las isothermas con 4 modelos empíricos, Langmuir, BET, Freundlich y Dubinin-Radushkevich.

c THIS PROGRAM ADJUST THE ISOTHERMAL POINTS

c

```
dimension x(101),y(101),p(101),v(101),w0(101),w(101)
```

```
p0=1.0
```

```
write(*,*) 'file number of points'
```

```
read(*,*) n
```

```
write(*,*) 'INSERT (n(initial)/2) OR 0'
```

```
read(*,*) n0
```

```
write(*,*) 'INSERT n(net)'
```

```
read(*,*) n
```

```
write(*,*) 'LANGMUIR 1, BET 2, FREUNDLICH 3, D-R 4'
```

```
read(*,*) m
```

```
write(*,*) 'STRIGHT LINE 1, CURVES 2'
```

```
read(*,*) nn
```

```
200 FORMAT(/)
```

```
c 100 FORMAT(2X,E10.4,11X,E10.4)
```

```
100 FORMAT(F5.1,3X,F11.9)
```

```
an=float(n)
```

```
if(n0.eq.0) goto 11
```

```
do i=1,n0
```

```
read(10,200)
```

```
enddo
```

```
11 do i=1,n
```

```
read(10,100) v(i),p(i)
```

```
enddo
```

```
c-----
```

```
do i=1,n
```

```
write(*,*) v(i),p(i)
```

```
enddo
```

```
CLOSE(UNIT=10)
```

```
continue
```

```

c-----
  vmax=v(1)
  imax=1
  do i=2,n
  if(v(i).gt.vmax) vmax=v(i)
  if(v(i).gt.vmax) imax=i
  enddo
  pmax=p(imax)
c-----
  if(m.eq.1) goto 10
  if(m.eq.2) goto 20
  if(m.eq.4) goto 30
  do i=1,n
  x(i)=log(p(i))
  y(i)=log(v(i))
  enddo
  goto 40
c-----
10 continue
  do i=1,n
  x(i)=1./p(i)
  y(i)=1./v(i)
  enddo
  goto 40
c-----
20 continue
  do i=1,n
  x(i)=p(i)/p0
  y(i)=x(i)/(v(i)*(1.0-x(i)))
  enddo
  goto 40
c-----
c  write (*,*) 'parametro de Astakhov r'
c  read (*,*) r
30 continue
  do i=1,n
  x(i)=log(p(i)/p0)**2
c  x(i)=log(p0/p(i))**r
  y(i)=log(v(i))
  enddo
  40 continue
c-----
c  LOOP FOR SQUARE MIN. LINEAR ADJUST
c   $y \sim a x + b \rightarrow w_0 = a x + b$ ,  $w = w(p)$  isoth.
c-----
  sumx=0.0
  sumy=0.0
  sumx2=0.0
  sumxy=0.0
  do i=1,n
  sumx=sumx+x(i)
  sumy=sumy+y(i)
  sumx2=sumx2+x(i)*x(i)
  sumxy=sumxy+x(i)*y(i)
  enddo
  den=an*sumx2-sumx*sumx

```

```

a=(an*sumxy-sumx*sumy)/den
b=(sumx2*sumy-sumxy*sumx)/den
write(*,*) '      adjust y = a x + b'
write(*,*) 'a-',a,'      b-',b
pause
do i=1,n
w0(i)=a*x(i)+b
if(m.eq.1) w(i)=1./(a/p(i)+b)
if(m.eq.2) w(i)=x(i)/((1.0-x(i))*(a*x(i)+b))
if(m.eq.3) w(i)=exp(b)*(p(i)**a)
if(m.eq.4) w(i)=exp(b)*exp(a)**(log(p(i)/p0)**2)
c  if(m.eq.4) w(i)=exp(b)*exp(a)**(log(p0/p(i)))**r
enddo

c-----
c  STANDARD DEVIATION
c-----
del=0.0
do i=1,n
del=del+(v(i)-w(i))**2
enddo
del=sqrt(del/(an-1.0))
write(*,*) 'standard deviation=',del
pause

c-----
c  BEGIN THE GRAPHIC STEP
c-----
call VGA@
if(nn.eq.2) goto 22
call DIBU(n,x,y,w0)
goto 23
22 call DIBU(n,p,v,w)
23 continue
c CAPTURE THE GRAPHICS SCREEN
c  CALL GET_SCREEN_BLOCK@(2,2,500,450,BUFFER)
cc  CALL GET_SCREEN_BLOCK@(140,50,420,350,BUFFER)
cc  CALL GET_SCREEN_BLOCK@(50,50,550,400,BUFFER)
c SAVE SCREEN BLOCK TO FILE
c  CALL SCREEN_BLOCK_TO_PCX@('CAT-O2.PCX',BUFFER,ERROR_CODE)
c DESTROY SCREEN BLOCK
c  CALL RETURN_STORAGE@(BUFFER)
call GET_KEY@(KEY)
call TEXT_MODE@

c-----
stop
end

C-----
SUBROUTINE DIBU(n,x,y,w)
dimension x(101),y(101),w0(101),w(101)
xmin=x(1)
xmax=x(1)
ymin=y(1)
ymax=y(1)
wmin=w(1)
wmax=w(1)
do l 2,n
if(x(i).le.xmin) xmin=x(i)

```

```

if(x(i).ge.xmax) xmax=x(i)
if(y(i).le.ymin) ymin=y(i)
if(y(i).ge.ymax) ymax=y(i)
if(w(i).le.wmin) wmin=w(i)
if(w(i).ge.wmax) wmax=w(i)
enddo
do i=1,n
x(i)=(x(i)-xmin)/(xmax-xmin)
y(i)=(y(i)-ymin)/(ymax-ymin)
w(i)=(w(i)-wmin)/(wmax-wmin)
c w(i)=(w(i)-wmin)/(wmax-wmin)
enddo
NC=0
IX1=1
IX2=580
IY1=1
IY2=460
CALL FILL_RECTANGLE@(IX1,IY1,IX2,IY2,15)
c call set_text_attribute@(104,1.8,0.0,0)
c call draw_text@('CAT-O2',300,300,NC)
NX1=30
NX2=30+500
NY1=420
NY2=20
CALL DRAW_LINE@(NX1,NY1,NX2,NY1,NC)
CALL DRAW_LINE@(NX1,NY1,NX1,NY2,NC)
NR0=1
NR=2
do i=1,n
NX=30+x(i)*500
NY=420-y(i)*300
NZ=420-w(i)*300
CALL FILL_ELLIPSE@(NX,NY,NR,NR,1)
CALL FILL_ELLIPSE@(NX,NZ,NR,NR0,4)
enddo
c call set_text_attribute@(101,0.9,-40.0,0)
c call draw_text@('50',NA,NB,NC)
RETURN
END

```

C2: PROGRAMA DUBAST.FOR: Realiza ajuste de datos con el modelo de Dubinin Astakov y entrega las isotermas ajustadas en forma de gráficos.

```

INTEGER i,j,jmax,ndata
REAL p(100),V(100),u(100),x(100),y(100),E0(100),h(10),w(100)
REAL R,n,T,p0,Em,sig,a,b,siga,sigb,chi2,bet,Emax,Emin,dE,u,jj
c-----
c Program to adjust Dubinin-Astakov isotherm parameters
c from  $V(i) = V_0 \exp\{-\frac{k \cdot T}{\text{bet} \cdot E_0} \cdot n [\ln(p_0/p(i))]^n\}$ 
c Introducing different values of n (1 < n < 5) and
c taking the lineal approximation  $y(i) = a + b \cdot x(i)$ 
c where  $y(i) = \ln[V(i)]$ ,  $x(i) = \ln(p_0/p(i))^n$  that gives
c  $V_0 = \exp(a)$ ,  $E_0 = \frac{k \cdot T}{\text{bet} \cdot \exp[-\ln(-b)/n]}$ 
c-----

```

```

CHARACTER*12 NAME,GAS
500 FORMAT(A12)
WRITE(*,*) 'FILE'
READ(*,500) NAME
WRITE(*,*) 'GAS'
READ(*,500) GAS
OPEN(UNIT=14,FILE=NAME)
write(*,*) 'DATE NUMBER'
read(*,*) ndata
199 FORMAT(F8.4,2X,F8.4,1X,F5.1)
do i=1,ndata
read(14,199) p(i),V(i),u(i)
enddo
CLOSE(UNIT=14)
IF(GAS.EQ.'N2') NGAS=1
IF(GAS.EQ.'CO2') NGAS=2
IF(GAS.EQ.'CH4') NGAS=3
IF(GAS.EQ.'AR') NGAS=4
IF(GAS.EQ.'O2') NGAS=5
IF(GAS.EQ.'C2H4') NGAS=6
IF(GAS.EQ.'C2H6') NGAS=7
p0=0.0
T=0.0
do 10 i=1,ndata
p0=p0+pV(NGAS,u(i))
10 T=T+u(i)
p0=p0/float(ndata)
T=T/float(ndata)
15 write(*,*) 'vapor pressure=',p0
write(*,*) 'average temperature=',T
c-----
c do i=1,ndata
c write(*,*) p(i),V(i),u(i)
c enddo
c stop
c-----
R 0.0083143
bet=BETA(NGAS)
20 write(*,*) 'parameter n'
read(*,*) n
do i=1,ndata
y(i)=log(V(i))
x(i)=log(p0/p(i))**n
enddo
call fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)
if(b.lt.0.0) goto 25
write(*,*) 'b no negative value'
stop
25 V0=exp(a)
Em=R*T/bet*exp(-log(-b)/n)
sigt=0.0
do i=1,ndata
x1=p(i)
y1=V0*exp(-(R*T/(bet*Em)*ALOG(p0/x1))**n)
sigt=sigt+(V(i)-y1)**2
enddo

```

```

sigt=sqrt(sigt/(float(ndata)-1.))
write(*,*) 'V0=',V0,'<E0>=',Em
write(*,*) 'chi2=',chi2,' sigt=',sigt
write(*,*) 'Insert 1 to finish'
write(*,*) 'Insert 0 to continue'
read(*,*) tot
if(tot.lt.1.0) go to 20
c-----
c From the values previously obtained the Weibull distribution
c is evaluated, with the experimental data
c  $V(i) = V0 \exp\{-(k*T/bet*E0)**n [\ln(p0/p(i))]**n\}$ 
c-----
call figure(ndata,p,V,V0,p0,bet,Em,T,n,NAME,GAS)
stop
end
c-----
FUNCTION PV(NGAS,Tb)
c-----
c This function gives the vapor pressure when
c-----
REAL cb0,cb1,cb2,cb3,cb4,Tb
IF(NGAS.EQ.2) goto 10
IF(NGAS.EQ.3) goto 20
IF(NGAS.EQ.4) goto 30
IF(NGAS.EQ.5) goto 40
IF(NGAS.EQ.6) goto 50
IF(NGAS.EQ.7) goto 60
cb0=-40611.41073
cb1=1618.35384
cb2=-22.46442
cb3=.1092499
cb4=0.
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
10 if(Tb.GT.216.55) goto 15
cb0=686747.6941
cb1=-15349.2866
cb2=129.2242
cb3=-0.486105
cb4=0.000690092
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
15 cb0=-135872.75
cb1=2175.1367
cb2=-11.9311
cb3=0.022475
cb4=0.
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
20 if(Tb.GT.89.2) goto 25
cb1=9896.2
cb2=7.6509
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
return
25 cb1=8516.9

```

```

cb2=6.8626
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
if(Tb.LE.110.) return
Tc=Tb-273.2
cb0=236797.6955
cb1=4355.787
cb2=29.8402
cb3=0.0902
cb4=0.0001
PV=cb0+Tc*(cb1+Tc*(cb2+Tc*(cb3+Tc*cb4)))
return
30 if(Tb.GT.84.0) goto 35
cb1=7814.5
cb2=7.5741
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
return
35 if(Tb.LT.90.0) goto 37
cb1=6826.0
cb2=6.9605
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
return
37 cb0=-42667.80694
cb1=1511.72851
cb2=-18.61547
cb3=0.080072
cb4=0.0
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
40 if(Tb.LE.155.0) goto 45
write(*,*) 'INGRESAR p0'
read(*,*) PV
return
45 cb0=7253.43133
cb1=-282.82205
cb2=5.364673
cb3=-0.0603159
cb4=2.957329E-4
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*(cb3+Tb*cb4)))
return
50 if(Tb.GT.169.2.or.Tb.LT.113.2) goto 55
cb1=14396.0
cb2=7.33
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
return
55 Tc=Tb-273.2
cb0=30799.2012
cb1=702.1268
cb2=5.9343
cb3=0.022
cb4=2.987E-5
PV=cb0+Tc*(cb1+Tc*(cb2+Tc*(cb3+Tc*cb4)))
return

```

```

60 cb1 14919.61
   cb2=7.11
   aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
   PV 10.**aux
   return
   END

```

```

c-----
FUNCTION BETA(NGAS)

```

```

c-----

```

```

c      This function gives the beta values
c N2=0.33, CO2=0.35, CH4=0.35, AR=0.26, O2=0.32, C2H4=0.95, C2H6=1.0

```

```

c-----

```

```

   IF(NGAS.EQ.2.OR.NGAS.EQ.3) goto 10
   IF(NGAS.EQ.4) goto 20
   IF(NGAS.EQ.5) goto 30
   IF(NGAS.EQ.6) goto 40
   IF(NGAS.EQ.7) goto 50
   beta=0.33
   RETURN
10 beta=0.35
   RETURN
20 beta 0.26
   RETURN
30 beta=0.32
   RETURN
40 beta=0.76
   RETURN
50 beta=0.91
   RETURN
   END

```

```

c-----
SUBROUTINE fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)
INTEGER ndata
REAL a,b,chi2,siga,sigb,x(ndata),y(ndata)

```

```

c-----

```

```

c      Given a set of data points x(1:ndata),y(1:ndata), fit them
c      to a straight line  $y = a + bx$  by minimizing chi2. Returned
c      are a, b and their respective probable uncertainties siga

```

```

c-----

```

```

   INTEGER i
   REAL sigdat,ss,st2,sx,sxoss,sy
   sx=0.
   sy=0.
   st2=0.
   b=0.
   do i=1,ndata
     sx=sx+x(i)
     sy=sy+y(i)
   enddo
   ss=float(ndata)
   sxoss=sx/ss
   do i 1,ndata
     t x(i)-sxoss
     st2=st2+t*t
     b=b+t*y(i)
   enddo

```

```

b=b/st2
a=(sy-sx*b)/ss
siga=sqrt((1.+sx*sx/(ss*st2))/ss)
sigb=sqrt(1./st2)
chi2=0.
do i=1,ndata
  chi2=chi2+(y(i)-a-b*x(i))**2
enddo
sigdat=sqrt(chi2/(ndata/2))
siga=siga*sigdat
sigb=sigb*sigdat
return
end

```

```

c-----
subroutine figure(ndata,p,V,V0,p0,bet,Em,T,n,NAME,GAS)
INTEGER NCOL,ERROR_CODE,NX1,NX2,NY1,NY2,NX0
INTEGER i,j,ndata
REAL p(100),V(100),w(100)
REAL Vmax,Vmin,pmax,pmin,pmin,p0,bet,Em,R,T,n,p2,p3,V2,V3,V23
CHARACTER*12 pr2,pr3,Vol2,Vol3,Vol23
CHARACTER*5 NAME,VV0,EEm,nn
CHARACTER*4 GAS
WRITE(VV0,'(F5.1)') V0
WRITE(EEm,'(F5.1)') Em
WRITE(nn,'(F5.1)') n
R=0.0083143
Vmax=V(1)
Vmin=V(1)
pmax=p(1)
pmin=p(1)
do i=2,ndata
  if(Vmax.le.V(i)) Vmax=V(i)
  if(Vmin.gt.V(i)) Vmin=V(i)
  if(pmax.le.p(i)) pmax=p(i)
  if(pmin.gt.p(i)) pmin=p(i)
enddo
p2=pmin+.1*(pmax-pmin)
p3=pmin+.9*(pmax-pmin)
V2=Vmin+.1*(Vmax-Vmin)
V3=Vmin+.9*(Vmax-Vmin)
V23=0.5*(V2+V3)
n2=p2
n3=p3
p2=n2
p3=n3

```

```

c-----
c  p2=25.0
c  p3=50.0

```

```

c-----
n2=V2/10.
n3=V3/10.
n23=V23/10.
ndel=n3-n23
if(n23-n2.lt.ndel) ndel=n23-n2
nV2=10*(n23-ndel)
nV3=10*(n23+ndel)

```

```

nV23=10*n23
write(*,*) 'Insert 1 to change values, 0 otherwise'
write(*,*) 'IP=...'
read(*,*) IP
if(IP.LT.1) goto 34
write(*,*) 'p2,p3,nV2,nV23,nV3'
read(*,*) p2,p3,nV2,nV23,nV3
34 WRITE(pr2,'(F5.1)') p2
   WRITE(pr3,'(F5.1)') p3
   WRITE(Vol2,'(I3)') nV2
   WRITE(Vol3,'(I3)') nV3
   WRITE(Vol23,'(I3)') nV23
c-----
call vga@
NX1=0
NX2=600
NY1 0
NY2 450
call fill_rectangle@(NX1,NY1,NX2,NY2,15)
c-----
c      drawing the box
c-----
NX0=100
NX1=NX0+400
NY0=350+5
NY1=NY0-300-10
call draw_line@(NX0,NY0,NX1,NY0,0)
call draw_line@(NX0,NY0,NX0,NY1,0)
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_line@(NX1,NY0,NX1,NY1,0)
NY0 350
c      drawing the scale units for V
NX1=NX0+380
NY1=NY0+20
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
call draw_text@('p [ml/g]',NX1,NY1,0)
NX1=NX0-50
NY1=NY0-300
NX2=NX1+33
NY2=NY0-305
call draw_text@('V [ml/g]',NX1,NY1,0)
c-----
NY1=NY0+5
NY2=NY1-5
NY3=NY2+15
NX1=NX0+(p2-pmin)/(pmax-pmin)*300
if(NX1.GT.NX0) goto 10
p2=p2+1.
WRITE(pr2,'(F4.1)') p2
NX1=NX0+(p2-pmin)/(pmax-pmin)*300
10 call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
NX11=NX1-15
call draw_text@(pr2,NX11,NY3,0)
NX1=NX0+(p3-pmin)/(pmax-pmin)*300
NXX=NX0+400

```

```

if(NX1.LT.NXX) goto 20
p3=p3-5.
WRITE(pr3,'(F4.1)') p3
NX1=NX0+(p3-pmin)/(pmax-pmin)*300
20 call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX11=NX1-15
call draw_text@(pr3,NX11,NY3,0)
NX1=NX0+5
NX2=NX0-20
NY1=NY0-(V2-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_text@(Vol2,NX2,NY1,0)
NY1=NY0-(V23-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_text@(Vol23,NX2,NY1,0)
NY1=NY0-(V3-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_text@(Vol3,NX2,NY1,0)
c-----
NX3=NX0+200
NY3=NY0-120
call set_text_attribute@(101,1.4,0.0,0)
call draw_text@(NAME,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+50
call draw_text@('-',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+15
call draw_text@(GAS,NX3,NY3,0)
call set_text_attribute@(101,1.0,0.0,0)
NX3=NX0+200
NY3=NY0-95
c call draw_text@('V0=',NX3,NY3,0)
c NX3=NX3+33
c call draw_text@(VV0,NX3,NY3,0)
c NX3=NX3+37
c call draw_text@('[ml/g]',NX3,NY3,0)
call draw_text@('n =',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+20
call draw_text@(nn,NX3,NY3,0)
NX3=NX0+200
NY3=NY0-70
call draw_text@('E0=',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+25
call draw_text@(EEem,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+37
call draw_text@('[kJ/mol]',NX3,NY3,0)
c-----
c drawing the Weibull curve
c-----
NX0=150
NY0=350
hh=0.008
x1=pmin
y1=V0*exp(-(R*T/(bet*Em)*ALOG(p0/x1))**n)
do i=1,100000
NX1=NX0+(x1-pmin)/(pmax-pmin)*300
NY1=NY0-(y1-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300

```

```

x2 x1+hh
if(p0.I.E.x2) goto 11
y2=V0*exp(-(R*T/(bet*Em)*ALOG(p0/x2))**n)
NX2=NX0+(x2-pmin)/(pmax-pmin)*300
NY2=NY0-(y2-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300
IF(NY2.LT.45) goto 11
IF(NX2.GT.500) goto 11
IF(NY1.GT.355) goto 11
IF(NX1.LT.100) goto 11
call draw_line@(NX1,NY1,NX2,NY2,0)
11 x1=x2
y1=y2
enddo

c-----
c      drawing the experimental data
c-----
do i=1,ndata
NX1=NX0+(p(i)-pmin)/(pmax-pmin)*300
NY1=NY0-(V(i)-Vmin)/(Vmax-Vmin)*300
call fill_ellipse@(NX1,NY1,3,3,0)
call fill_ellipse@(NX1,NY1,2,2,15)
enddo

c-----
c      CAPTURE THE GRAPHICS SCREEN
c-----
CALL GET_SCREEN_BLOCK@(25,1,570,420,BUFFER)

c-----
c      SAVE SCREEN BLOCK TO FILE
c-----
CALL SCREEN_BLOCK_TO_PCX@('ISOT.PCX',BUFFER,ERROR_CODE)

c-----
c      DESTROY SCREEN BLOCK
c-----
CALL RETURN_STORAGE@(BUFFER)
call get_key@(key)
call text_mode@
return
end

```

C3. PROGRAMA DISPORO.FOR: Calcula la distribución de tamaño de poros y entrega los gráficos tipo barra.

```

INTEGER i,j,jmax,ndata
REAL p(100),V(100),u(100),x(100),y(100),E0(100),s(100),h(20)
REAL R,n,T,p0,Em,sig,a,b,siga,sigb,chi2,bet,smax,smin,ds,u,jj

c-----
c      Program to adjust Dubinin-Astakov isotherm parameters
c      from  $V(i) = V0 \exp\{-(k*T/bet*E0)**n [\ln(p0/p(i))]**n\}$ 
c      Introducing different values of n ( $1 < n < 5$ ) and
c      Taking the lineal approximation  $y(i) = a + b * x(i)$ 
c      where  $y(i) = \ln[V(i)]$ ,  $x(i) = \ln(p0/p(i))**n$  that gives
c       $V0 = \exp(a)$ ,  $E0 = k*T/bet * \exp[-\ln(-b)/n]$ 
c      The adopted values are  $T = 80.2$  K,  $bet = 0.33$  (for N2)
c       $k = 1.3806 \cdot 10^{23}$  kJ/grad. (E0 is given in J)

```

```

c-----
CHARACTER*12 NAME,GAS
500 FORMAT(A12)
WRITE(*,*) 'FILE'
READ(*,500) NAME
WRITE(*,*) 'GAS'
READ(*,500) GAS
OPEN(UNIT=14,FILE=NAME)
write(*,*) 'DATE NUMBER'
read(*,*) ndata
199 FORMAT(F8.4,2X,F8.4,1X,F5.1)
do i=1,ndata
read(14,199) p(i),V(i),u(i)
enddo
CLOSE(UNIT=14)
IF(GAS.EQ.'N2') NGAS=1
IF(GAS.EQ.'CO2') NGAS=2
IF(GAS.EQ.'CH4') NGAS=3
IF(GAS.EQ.'AR') NGAS=4
IF(GAS.EQ.'O2') NGAS=5
IF(GAS.EQ.'C2H4') NGAS=6
IF(GAS.EQ.'C2H6') NGAS=7
p0=0.0
T=0.0
do 10 i=1,ndata
p0=p0+pV(NGAS,u(i))
10 T=T+u(i)
p0=p0/float(ndata)
T=T/float(ndata)
15 write(*,*) 'vapor pressure ',p0
write(*,*) 'average temperature ',T
c-----
c Steps to adjust the n value and the corresponding
c V0 and <E0> by fitting a stright line
c-----
R=0.0083143
c R =0.0083143 kJ (K mol)**(-1)
bet=beta(NGAS)
write(*,*) 'n'
read(*,*) n
do i=1,ndata
y(i)=log(V(i))
x(i)=-log(p0/p(i))**n
enddo
call fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)
if(b.lt.0.0) goto 20
write(*,*) 'b no negative value'
stop
20 V0=exp(a)
Em=R*T/bet*exp(-log(-b)/n)
c-----
c From the values prevously obtained the E0 distribution
c is evaluated, with the corresponding histogram
c-----
do i=1,ndata
E0(i)=R*u(i)/bet*log(p0/p(i))/(log(V0/V(i)))**(1./n)

```

```

        enddo
c-----
c      Different curves for pore size vs energy E0
c-----
        do i=1,ndata
          s(i)=PS(NGAS,E0(i))
c-----
        enddo
        do i=1,ndata
          write(*,*) i,s(i)
        enddo
        smax=s(1)
        smin=s(1)
        do i=2,ndata
          if(s(i).gt.smax) smax=s(i)
          if(s(i).lt.smin) smin=s(i)
        enddo
        smean=0.0
        do i=1,ndata
          smean =smean+s(i)
        enddo
        smean=smean/float(ndata)
        sig=0.0
c-----
        write(*,*) 'Lmin-',smin,'Lmean-',smean,'Lmax-',smax
        pause
c-----
        do i=1,ndata
          sig=sig+(s(i)-smean)**2
        enddo
        sig=sqrt(sig/(float(ndata)-1.))
        write(*,*) 'histogram columns numbers'
        read(*,*) jmax
        ds=(smax-smin)/float(jmax)
        do j=1,jmax
          h(j)=0.0
        enddo
        do i=1,ndata
          w=(s(i)-smin)/ds
          j=w+1.
          h(j)=h(j)+1.
        enddo
        do i=1,jmax
          write(*,*) 'i=',i,' h(i)=',h(i)
        enddo
c-----
c      GRAPHICS
c-----
c      One can take  $EE < Lmin < Lmax < EF$  where  $EE, EF * 100$  integer
c-----
        EE=0.99*smin
        EF=1.01*smax
        write(*,*) 'EE=',EE,'EF=',EF
        write(*,*) 'Insert new values of EE, and EF'
        read(*,*) EE,EF
c-----

```

c For the graphics take $E2 < E23 < E3$ where $E23 - E2 = E3 - E23$
 c under the condition $EE < E2 < E23 < E3 < EF$

```

c-----
  E2=smin+.1*(smax-smin)
  E3=smin+.9*(smax-smin)
  E23=.5*(E2+E3)
  n2=100*E2
  n3=100*E3
  n23=100*E23
  E2=n2/100.
  E3 n3/100.
  E23 n23/100.
  if(E23-E2.LT.1.E-6.and.E3-E23.LT.1.E-6) E23=E23+0.01
  write(*,*) 'E2=',E2,'E3=',E3,'E23=',E23
  write(*,*) 'Insert new values or E2,E3, and E23'
  read(*,*) E2,E3,E23
  pause

```

```

c-----
  call figure(jmax,h,n,Em,smin,smax,ds,smean,sig,EE,EF,
  1 E2,E3,E23,NAME,GAS)
  stop
  end

```

```

c-----
  FUNCTION PV(NGAS,Tb)

```

```

c-----
c      This function gives the vapor pressure when
c-----

```

```

  REAL cb0,cb1,cb2,cb3,cb4,Tb
  IF(NGAS.EQ.2) goto 10
  IF(NGAS.EQ.3) goto 20
  IF(NGAS.EQ.4) goto 30
  IF(NGAS.EQ.5) goto 40
  IF(NGAS.EQ.6) goto 50
  IF(NGAS.EQ.7) goto 60
  cb0=-40611.41073
  cb1=1618.35384
  cb2=-22.46442
  cb3=.1092499
  cb4=0.
  PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
  return
10 if(Tb.GT.216.55) goto 15
  cb0=686747.6941
  cb1=-15349.2866
  cb2=129.2242
  cb3=-0.486105
  cb4=0.000690092
  PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
  return
15 cb0=-135872.75
  cb1=2175.1367
  cb2=-11.9311
  cb3=0.022475
  cb4=0.
  PV cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
  return

```

```

20 if(Tb.GT.89.2) goto 25
  cb1=9896.2
  cb2=7.6509
  aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
  PV=10.**aux
  return
25 cb1=8516.9
  cb2=6.8626
  aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
  PV=10.**aux
  if(Tb.LE.110.) return
  Tc=Tb-273.2
  cb0=236797.6955
  cb1=4355.787
  cb2=29.8402
  cb3=0.0902
  cb4=0.0001
  PV=cb0+Tc*(cb1+Tc*(cb2+Tc*(cb3+Tc*cb4)))
  return
30 if(Tb.GT.84.0) goto 35
  cb1=7814.5
  cb2=7.5741
  aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
  PV=10.**aux
  return
35 if(Tb.LT.90.0) goto 37
  cb1=6826.0
  cb2=6.9605
  aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
  PV=10.**aux
  return
37 cb0=-42667.80694
  cb1=1511.72851
  cb2=-18.61547
  cb3=0.080072
  cb4=0.0
  PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
  return
40 if(Tb.LE.155.0) goto 45
  write(*,*) 'INGRESAR p0'
  read(*,*) PV
  return
45 cb0=7253.43133
  cb1=-282.82205
  cb2=5.364673
  cb3=-0.0603159
  cb4=2.957329E-4
  PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*(cb3+Tb*cb4)))
  return
50 if(Tb.GT.169.2.or.Tb.LT.113.2) goto 55
  cb1=14396.0
  cb2=7.33
  aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
  PV=10.**aux
  return
55 Tc=Tb-273.2

```

```

cb0 30799.2012
cb1=702.1268
cb2=5.9343
cb3=0.022
cb4=2.987E-5
PV cb0/Tc*(cb1/Tc*(cb2/Tc*(cb3/Tc*cb4)))
return
60 cb1=14919.61
cb2 7.11
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV=10.**aux
return
END
-----
FUNCTION BETA(NGAS)
-----
c      This function gives the beta values
c N2=0.33, CO2=0.35, CH4=0.35, AR=0.26, O2=0.32, C2H4=0.95, C2H6=1.0
-----
IF(NGAS.EQ.2.OR.NGAS.EQ.3) goto 10
IF(NGAS.EQ.4) goto 20
IF(NGAS.EQ.5) goto 30
IF(NGAS.EQ.6) goto 40
IF(NGAS.EQ.7) goto 50
beta=0.33
RETURN
10 beta 0.35
RETURN
20 beta=0.26
RETURN
30 beta=0.32
RETURN
40 beta=0.76
RETURN
50 beta=0.91
RETURN
END
-----
FUNCTION PS(NGAS,E)
-----
c      This function gives the size pore as a function of the energy E
-----
INTEGER NGAS
REAL E,PS
if(NGAS.EQ.6.OR.NGAS.EQ.7) GOTO 10
if(E.LT.20.0) PS=24.0/E
if(E.GE.20.0) PS=10.8/(E-11.4)
RETURN
C 10 PS=10.416/E+13.404/E**3+0.008212*E+0.5114
RETURN
10 PS=16.5/E
C 10 PS=24.0/E
RETURN
END
-----
SUBROUTINE fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)

```

```

INTEGER ndata
REAL a,b,chi2,siga,sigb,x(ndata),y(ndata)

```

```

c-----
c   Given a set of data points x(1:ndata),y(1:ndata), fit them
c   to a straight line  $y = a + bx$  by minimizing chi2. Returned
c   are a, b and their respective probable uncertainties siga
c-----

```

```

INTEGER i
REAL sigdat,ss,st2,sx,sxoss,sy
sx=0.
sy=0.
st2=0.
b=0.
do i=1,ndata
  sx=sx+x(i)
  sy=sy+y(i)
enddo
ss=float(ndata)
sxoss=sx/ss
do i=1,ndata
  t=x(i)-sxoss
  st2=st2+t*t
  b=b+t*y(i)
enddo
b=b/st2
a=(sy-sx*b)/ss
siga=sqrt((1.+sx*sx/(ss*st2))/ss)
sigb=sqrt(1./st2)
chi2=0.
do i=1,ndata
  chi2=chi2+(y(i)-a-b*x(i))**2
enddo
sigdat=sqrt(chi2/(ndata/2))
siga=siga*sigdat
sigb=sigb*sigdat
return
end

```

```

c-----
subroutine figure(jmax,h,n,Em,smin,smax,ds,smean,sig,EE,EF,
1 E2,E3,E23,NAME,GAS)
INTEGER*2 NCOL,ERROR_CODE,NX1,NX2,NY1,NY2,NX0
INTEGER i,j,jmax,ndata
REAL x(100),y(100),h(20)
REAL n,Em,smin,smax,ds,smean,EE,EF,sig,pi,sum,area,factor
CHARACTER*12 L2,L3,L23
CHARACTER*5 NAME,EEm,nn
CHARACTER*6 Lm
CHARACTER*4 GAS
WRITE(EEm,'(F5.1)') Em
WRITE(Lm,'(F6.3)') smean
WRITE(nn,'(F3.1)') n
500 FORMAT(A12)
WRITE(L2,'(F5.2)') E2
WRITE(L3,'(F5.2)') E3
WRITE(L23,'(F5.2)') E23
h(jmax+1)=0.0

```

```

sum 0.0
do j=1,jmax
sum=sum+h(j)
enddo
call vga@
NX1=0
NX2=600
NY1=0
NY2=450
call fill_rectangle@(NX1,NY1,NX2,NY2,15)
NX0=100
NX1=NX0+400
NY0=350+5
NY1=NY0-300-10
call draw_line@(NX0,NY0,NX1,NY0,0)
call draw_line@(NX0,NY0,NX0,NY1,0)
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_line@(NX1,NY0,NX1,NY1,0)
c-----
c    drawing the scale
c-----
NX1=NX0+380
NY1=NY0+35
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
call draw_text@('L[nm]',NX1,NY1,0)
c    call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
c-----
NX3=NX0+50
NY3=NY0-250
call set_text_attribute@(101,1.4,0.0,0)
call draw_text@(NAME,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+50
call draw_text@('-',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+15
call draw_text@(GAS,NX3,NY3,0)
call set_text_attribute@(101,1.0,0.0,0)
NX3=NX0+65
NY3=NY0-225
call draw_text@('n =',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+28
call draw_text@(nn,NX3,NY3,0)
NX3=NX0+50
NY3=NY0-200
call draw_text@('<L> =',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+37
call draw_text@(Lm,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+50
call draw_text@('[nm]',NX3,NY3,0)
c    NX3=NX0+50
c    NY3=NY0-200
c    call draw_text@('E0=',NX3,NY3,0)
c    NX3=NX3+25
c    call draw_text@(EEm,NX3,NY3,0)
c    NX3=NX3+37
c    call draw_text@('[kJ/mol]',NX3,NY3,0)
c-----

```

```

c-----
NY1=NY0+5
NY2=NY1-5
NY3=NY2+15
NX1=NX0+(E2-EE)/(EF-EE)*400
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(L2,NX1,NY3,0)
NX1=NX0+(E23-EE)/(EF-EE)*400
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(L23,NX1,NY3,0)
NX1=NX0+(E3-EE)/(EF-EE)*400
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(L3,NX1,NY3,0)
c-----
c      drawing the histogram
c      There is a factor constant factor 4.5
c-----
c      nfac=300
c      nfac=50
c      nfac=80
c      NY1=NY0
c      ds=(smax-smin)/float(jmax)
c      do i=1,jmax
c      NX1=NX0+(smin+float(i-1)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      NY2=NY0-nfac*h(i)/float(jmax)
c      call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
c      NX2=NX0+(smin+float(i)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      if(i.eq.jmax) goto 99
c      call draw_line@(NX1,NY2,NX2,NY2,0)
c      99 NX2=NX1
c      NY1=NY2
c      enddo
c      NX2=NX0+(smin+float(jmax)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      NY1=NY0-nfac*h(jmax+1)/float(jmax)
c      call draw_line@(NX2,NY2,NX2,NY1,0)
c-----
c      drawing the gaussian hh, x1 first point
c-----
c      pi=4.*ATAN(1.)
c      hh=0.0001
c      nmax=10000*(EF-EE)
c      nfac=200
c      nfac=120
c      x1=EE
c      y1=1./SQRT(2.*pi*sig)*EXP(-((x1-smean)/sig)**2/2.)
c      do i=1,nmax
c      NX1=NX0+(x1-EE)/(EF-EE)*400
c      NY1=NY0-nfac*SQRT(2.*pi*sig)*y1
c      x2=x1+hh
c      y2=1./SQRT(2.*pi*sig)*EXP(-((x2-smean)/sig)**2/2.)
c      NX2=NX0+(x2-EE)/(EF-EE)*400

```

```

c  NY2 NY0-nfac*SQRT(2.*pi*sig)*y2
c  call draw_line@(NX1,NY1,NX2,NY2,0)
c  x1=x2
c  y1 -y2
c  enddo
c-----
c      CAPTURE THE GRAPHICS SCREEN
c-----
c      CALL GET_SCREEN_BLOCK@(5,5,550,450,BUFFER)
c-----
c      SAVE SCREEN BLOCK TO FILE
c-----
c      CALL SCREEN_BLOCK_TO_PCX@('PSD.PCX',BUFFER,ERROR_CODE)
c-----
c      DESTROY SCREEN BLOCK
c-----
c      CALL RETURN_STORAGE@(BUFFER)
c      call get_key@(key)
c      call text_mode@
c      return
c      end

```

C4. PROGRAMA DISENER.FOR: Realiza cálculos de distribución de energías características y encuentra la energía correspondiente al tamaño de poro encontrado con el programa DISPORO.FOR.

C5. PROGRAMA DENSIDAD.FOR: Realiza cálculos de distribución energías de adsorción para la evaluación de la heterogeneidad estructural y superficial, asumiendo que la isoterma global es del tipo D-A y la isoterma local tipo Langmuir.

```

INTEGER i,j,jmax,ndata
REAL p(100),V(100),u(100),x(100),y(100),E0(100),h(50)
REAL R,n,T,p0,Em,sig,a,b,siga,sigb,chi2,bet,Emax,Emin,dE,u,jj
c-----
c  Program to give the Energy Density Distribution
c  assuming that the integral isotherm is type
c  Dubinin-Astakov isotherm and the local isotherm
c  is one type Langmuir
c-----
c      CHARACTER*12 NAME,GAS
c      500 FORMAT(A12)
c      WRITE(*,*) 'FILE'
c      READ(*,500) NAME
c      WRITE(*,*) 'GAS'
c      READ(*,500) GAS
c      OPEN(UNIT=14,FILE=NAME)
c      write(*,*) 'DATE NUMBER'
c      read(*,*) ndata
c      199 FORMAT(F8.4,2X,F8.4,1X,F5.1)
c      do i 1,ndata
c      read(14,199) p(i),V(i),u(i)
c      enddo
c      CLOSE(UNIT=14)
c      IF(GAS.EQ.'N2') NGAS=1
c      IF(GAS.EQ.'CO2') NGAS=2

```

```

IF(GAS.EQ.'CH4') NGAS=3
IF(GAS.EQ.'Ar') NGAS=4
IF(GAS.EQ.'O2') NGAS=5
IF(GAS.EQ.'C2H4') NGAS=6
IF(GAS.EQ.'C2H6') NGAS=7
p0=0.0
T=0.0
do 10 i=1,ndata
p0=p0+pV(NGAS,u(i))
10 T=T+u(i)
p0=p0/float(ndata)
T=T/float(ndata)
15 write(*,*) 'vapor pressure=',p0
write(*,*) 'average temperature=',T
c-----
c do i=1,ndata
c write(*,*) p(i),V(i),u(i)
c enddo
c stop
c-----
R 0.0083143
bet=BETA(NGAS)
write(*,*) 'parameter n'
read(*,*) n
write(*,*) 'parameter C(T)'
read(*,*) c1
do i=1,ndata
y(i)=log(V(i))
x(i)=log(p0/p(i))**n
enddo
call fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)
if(b.lt.0.0) goto 25
write(*,*) 'b no negative value'
stop
25 V0=exp(a)
Em=R*T/bet*exp(-log(-b)/n)
c-----
c From the values previously obtained the E distribution
c is evaluated, with the corresponding histogram
c-----
do i=1,ndata
E0(i)=R*u(i)*log(p0/p(i))
enddo
do i=1,ndata
write(*,*) i,E0(i)
enddo
E0max=E0(1)
E0min=E0(1)
do i=2,ndata
if(E0(i).gt.E0max) E0max=E0(i)
if(E0(i).lt.E0min) E0min=E0(i)
enddo
E0mean=0.0
do i=1,ndata
E0mean=E0mean+E0(i)
enddo

```

```

E0mean E0mean/float(ndata)
sig=0.0
do i=1,ndata
sig=sig+(E0(i)-E0mean)**2
enddo
sig=sqrt(sig/(float(ndata)-1.))
write(*,*) 'E0min ',E0min,'E0mean ',E0mean,'E0max ',E0max
pause
write(*,*) 'histogram columns numbers'
read(*,*) jmax
ds=(E0max-E0min)/float(jmax)
do j=1,jmax
h(j)=0.0
enddo
do i=1,ndata
w=(E0(i)-E0min)/ds
j=w+1.
h(j)=h(j)+1.
enddo
do i=1,jmax
write(*,*) 'i=',i,' h(i)=',h(i)
enddo
c-----
c          GRAPHICS
c-----
c One can take  $EE < Lmin < Lmax < EF$  where  $EE, EF * 100$  integer
c-----
      EE=0.99*E0min
      EF=1.01*E0max
c-----
c For the graphics take  $E2 < E23 < E3$  where  $E23-E2 = E3-E23$ 
c under the condition  $EE < E2 < E23 < E3 < EF$ 
c-----
      E2=E0min+.1*(E0max-E0min)
      E3=E0min+.9*(E0max-E0min)
      E23=.5*(E2+E3)
      n2=10*E2
      n3=10*E3
      n23=10*E23
      E2=n2/10.
      E3=n3/10.
      E23=n23/10.
      if(E23-E2.LT.1.E-6.and.E3-E23.LT.1.E-6) E23=E23+1.
      write(*,*) 'E2=',E2,'E3=',E3,'E23=',E23
      EE=0.0
c   EF=60.0
c   E2=10.0
c   E3=50.0
c   E23=30.0
      EF=60.0
      E2=5.0
      E3=45.0
      E23=25.0
      pause
c-----
      call figure(ndata,jmax,h,n,Em,E0min,E0max,ds,E0mean,sig,p,V,V0,

```

```

1 p0,bct,T,cl,EE,EF,E2,E3,E23,NAME,GAS)
stop
end

```

```

c-----
FUNCTION PV(NGAS,Tb)

```

```

c-----
c      This function gives the vapor pressure when
c-----

```

```

REAL cb0,cb1,cb2,cb3,cb4,Tb
IF(NGAS.EQ.2) goto 10
IF(NGAS.EQ.3) goto 20
IF(NGAS.EQ.4) goto 30
IF(NGAS.EQ.5) goto 40
IF(NGAS.EQ.6) goto 50
IF(NGAS.EQ.7) goto 60
cb0=-40611.41073
cb1=1618.35384
cb2=-22.46442
cb3=.1092499
cb4=0.
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
10 if(Tb.GT.216.55) goto 15
cb0=686747.6941
cb1 -15349.2866
cb2=129.2242
cb3=-0.486105
cb4=0.000690092
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
15 cb0=-135872.75
cb1=2175.1367
cb2=-11.9311
cb3=0.022475
cb4=0.
PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
return
20 if(Tb.GT.89.2) goto 25
cb1=9896.2
cb2=7.6509
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV 10.**aux
return
25 cb1=8516.9
cb2=6.8626
aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
PV 10.**aux
if(Tb.LE.110.) return
Tc=Tb-273.2
cb0=236797.6955
cb1=4355.787
cb2=29.8402
cb3=0.0902
cb4=0.0001
PV cb0+Tc*(cb1+Tc*(cb2+Tc*(cb3+Tc*cb4)))
return

```

```

c 30 if(Tb.GT.84.0) goto 35
30 cb1=7814.5
   cb2=7.5741
   aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
   PV=10.**aux
   return
c 35 if(Tb.LT.90.0) goto 37
c   cb1 6826.0
c   cb2=6.9605
c   aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
c   PV=10.**aux
c   return
c 37 cb0=-42667.80694
c   cb1=1511.72851
c   cb2=-18.61547
c   cb3=-0.080072
c   cb4=0.0
c   PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*cb3))
c   return
40 cb0=7253.43133
   cb1=-282.82205
   cb2=5.364673
   cb3=-0.0603159
   cb4=2.957329E-4
   PV=cb0+Tb*(cb1+Tb*(cb2+Tb*(cb3+Tb*cb4)))
   return
50 if(Tb.GT.169.2.or.Tb.LT.113.2) goto 55
   cb1=14396.0
   cb2=7.33
   aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
   PV=10.**aux
   return
55 Tc=Tb-273.2
   cb0=30799.2012
   cb1=702.1268
   cb2=5.9343
   cb3=0.022
   cb4=-2.987E-5
   PV=cb0+Tc*(cb1+Tc*(cb2+Tc*(cb3+Tc*cb4)))
   return
60 cb1=14919.61
   cb2=7.11
   aux=-0.05223*cb1/Tb+cb2
   PV=10.**aux
   return
END

```

```

c-----
FUNCTION BETA(NGAS)

```

```

c-----
c       This function gives the beta values
c N2=0.33, CO2=0.35, CH4=0.35, AR=0.26, O2=0.32, C2H4=0.79, C2H6=0.80

```

```

c-----
IF(NGAS.EQ.2.OR.NGAS.EQ.3) goto 10
IF(NGAS.EQ.4) goto 20
IF(NGAS.EQ.5) goto 30
IF(NGAS.EQ.6) goto 40

```

```

IF(NGAS.EQ.7) goto 50
beta=0.33
RETURN
10 beta=0.35
RETURN
20 beta=0.26
RETURN
30 beta=0.32
RETURN
40 beta=0.79
RETURN
50 beta=0.80
RETURN
END

```

```

c-----
SUBROUTINE fit(x,y,ndata,sig,a,b,siga,sigb,chi2)
INTEGER ndata
REAL a,b,chi2,siga,sigb,x(ndata),y(ndata)

```

```

c-----
c   Given a set of data points x(1:ndata),y(1:ndata), fit them
c   to a straight line  $y = a + bx$  by minimizing chi2. Returned
c   are a, b and their respective probable uncertainties siga

```

```

c-----
INTEGER i
REAL sigdat,ss,st2,sx,sxoss,sy
sx=0.
sy=0.
st2=0.
b=0.
do i=1,ndata
  sx=sx+x(i)
  sy=sy+y(i)
enddo
ss=float(ndata)
sxoss=sx/ss
do i=1,ndata
  t=x(i)-sxoss
  st2=st2+t*t
  b=b+t*y(i)
enddo
b=b/st2
a=(sy-sx*b)/ss
siga=sqrt((1.+sx*sx/(ss*st2))/ss)
sigb=sqrt(1./st2)
chi2=0.
do i=1,ndata
  chi2=chi2+(y(i)-a-b*x(i))**2
enddo
sigdat=sqrt(chi2/(ndata/2))
siga=siga*sigdat
sigb=sigb*sigdat
return
end

```

```

c-----
subroutine figure(ndata,jmax,h,n,Em,F0min,F0max,ds,F0mean,sig,
l p,V,V0,p0,bet,T,cl,EE,EF,E2,E3,E23,NAME,GAS)

```

```

INTEGER NCOL,ERROR_CODE,NX1,NX2,NY1,NY2,NX0
INTEGER i,j,ndata
REAL p(100),V(100),x(100),y(100),h(50)
REAL n,Em,E0min,E0max,ds,E0mean,EE,EF,sig,pi,sum,area,factor
CHARACTER*12 E02,E03,E023
CHARACTER*5 NAME,EEem,nn
CHARACTER*4 GAS
WRITE(EEem,'(F5.2)') Em
WRITE(nn,'(F3.1)') n
500 FORMAT(A12)
WRITE(E02,'(F5.1)') E2
WRITE(E03,'(F5.1)') E3
WRITE(E023,'(F5.1)') E:23
R=0.0083143
h(jmax+1)=0.0
sum=0.0
do j=1,jmax
sum=sum+h(j)
enddo
call vga@
NX1=0
NX2=600
NY1=0
NY2=150
call fill_rectangle@(NX1,NY1,NX2,NY2,15)
NX0=100
NX1=NX0+400
NY0=350+5
NY1=NY0-300-10
call draw_line@(NX0,NY0,NX1,NY0,0)
call draw_line@(NX0,NY0,NX0,NY1,0)
call draw_line@(NX0,NY1,NX1,NY1,0)
call draw_line@(NX1,NY0,NX1,NY1,0)
c-----
c      drawing the scale
c-----
NX1=NX0+380
NY1=NY0+35
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
call draw_text@('E[kJ/mol]',NX1,NY1,0)
c-----
NX3=NX0-35
NY3=NY0-150
call set_text_attribute@(110,1.5,0.0,0)
call draw_text@('v',NX3,NY3,0)
NX3=NX0-25
call set_text_attribute@(101,1.0,0.0,0)
call draw_text@('E',NX3,NY3,0)
c-----
NX3=NX0+50
NY3=NY0-250
call set_text_attribute@(101,1.4,0.0,0)
call draw_text@(NAME,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+50
call draw_text@('-',NX3,NY3,0)
NX3 NX3+15

```

```

call draw_text@(GAS,NX3,NY3,0)
call set_text_attribute@(101,1.0,0.0,0)
NX3=NX0+65
NY3=NY0-225
call draw_text@('n ',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+28
call draw_text@(nn,NX3,NY3,0)
NX3=NX0+50
NY3=NY0-200
call draw_text@('<E> =',NX3,NY3,0)
NX3=NX3+50
call draw_text@(EE,NX3,NY3,0)
NX3=NX3+40
call draw_text@('[kJ/mol]',NX3,NY3,0)
c-----
NY1=NY0+5
NY2=NY1-5
NY3=NY2+15
NX1=NX0+(E2-EE)/(EF-EE)*400
call set_text_attribute@(101,0.8,0.0,0)
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(E02,NX1,NY3,0)
NX1=NX0+(E23-EE)/(EF-EE)*400
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(E023,NX1,NY3,0)
NX1=NX0+(E3-EE)/(EF-EE)*400
call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
NX1=NX1-15
call draw_text@(E03,NX1,NY3,0)
c-----
c      drawing the histogram
c-----
c      nfac 300
c      nfac=120
c      NY1=NY0
c      ds=(E0max-E0min)/float(jmax)
c      do i=1,jmax
c      NX1=NX0+(E0min+float(i-1)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      NY2=NY0-nfac*h(i)/float(jmax)
c      call draw_line@(NX1,NY1,NX1,NY2,0)
c      NX2=NX0+(E0min+float(i)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      call draw_line@(NX1,NY2,NX2,NY2,0)
c      NX2=NX1
c      NY1=NY2
c      enddo
c      NX2=NX0+(E0min+float(jmax)*ds-EE)/(EF-EE)*400
c      NY1=NY0-nfac*h(jmax+1)/float(jmax)
c      call draw_line@(NX2,NY2,NX2,NY1,0)
c-----
c      drawing the Energy Density curve
c-----
c      EE=0.99*E0min
c      EF=1.01*E0max
c      fac=0.00001

```

```

fac=2.0
c  fac=0.80
  NX0 150
  NY0 350
  hh=0.008
  x1 EE+0.001
  y1=n/x1*(x1/(bet*Em))**n*exp(-(x1/(bet*Em))**n)
  y1=y1*(1.0+cl*p0*exp(-x1/(R*T)))/(cl*p0*exp(-x1/(R*T)))
  do i 1,100000
  NX1=NX0+(x1-EE)/(EF-EE)*300
  NY1=NY0-fac*y1*300
  x2=x1+hh
  y2=n/x2*(x2/(bet*Em))**n*exp(-(x2/(bet*Em))**n)
  y2=y2*(1.0+cl*p0*exp(-x2/(R*T)))/(cl*p0*exp(-x2/(R*T)))
  NX2=NX0+(x2-EE)/(EF-EE)*300
  NY2=NY0-fac*y2*300
  IF(NY2.LT.45) goto 11
  IF(NX2.GT.500) goto 11
  IF(NY1.GT.355) goto 11
  IF(NX1.LT.100) goto 11
  call draw_line@(NX1,NY1,NX2,NY2,0)
11 x1=x2
   y1=y2
   enddo

c-----
c          CAPTURE THE GRAPHICS SCREEN
c-----
c          CALL GET_SCREEN_BLOCK@(25,1,570,420,BUFFER)
c-----
c          SAVE SCREEN BLOCK TO FILE
c-----
c          CALL SCREEN_BLOCK_TO_PCX@('DENS.PCX',BUFFER,ERROR_CODE)
c-----
c          DESTROY SCREEN BLOCK
c-----
c          CALL RETURN_STORAGE@(BUFFER)
c          call get_key@(key)
c          call text_mode@
c          return
c          end

```