

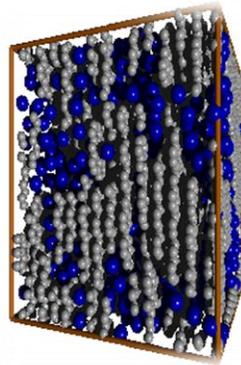
Universidad de Guanajuato



División de Ciencias e Ingenierías

Campus León

Distribución de tamaños de poro en carbones activados microporosos



Tesis que para obtener el grado de Licenciada en Ingeniería Química
Sustentable presenta: **Karina Ivette Sánchez Barroso**, en la Cd. de León,
Guanajuato, octubre de 2016

Jurado:

| | |
|---|------------|
| Dr. Alejandro Gil-Villegas Montiel | Presidente |
| Dr. José Jorge Delgado García | Secretario |
| Dra. María Guadalupe de la Rosa Álvarez | Vocal |
| Dr. Edgar Vázquez Núñez | Suplente |

Sustentante:

Karina Ivette Sánchez Barroso

Asesora: Dra. Susana Figueroa Gerstenmaier

Co-asesora: Dra. Vanessa Fierro Pastor

*Dedico mi trabajo
a la memoria de mi padre y a
la vida, siempre dedicada
a cuidarme, de mi madre.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que contribuyeron a mi formación académica y humana. A la División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato y a todos mis profesores por compartir sus conocimientos, sobre todo, a aquellos que lo hicieron con paciencia y entusiasmo porque de verdad es impagable todo lo que aprendí gracias ellos.

A la Doctora Susana Figueroa por sus ideas y asesorarme en este trabajo, por la paciencia y la comprensión que siempre mostró hacia mí, no sólo como una asesora sino también como una amiga que me bien aconsejaba en decisiones importantes. Por ser una inspiración y un ejemplo de mujer a seguir.

Al Doctor Jorge Delgado por ser un buen tutor, por aconsejarme y por apoyar mis decisiones diciendo que eran bien pensadas, muchas gracias.

Al Doctor Salomón por compartir todos sus conocimientos conmigo, por todos esos tips para pasar los exámenes complicados y por ayudarme siempre que lo necesitaba, no sólo académicamente, sino también como amigo.

Al Doctor Edgar Vázquez por el interés y el tiempo que siempre tuvo en ayudarme a mejorar este trabajo. Por hacer mucho más ameno este proceso con sus consejos, bromas, mangos, elotes y chocolates. También por presionarme para que ya terminara.

A Rubén y al Doctor Alejandro Gil por todas las aportaciones que hicieron y que pude utilizar en este trabajo.

A PROMEP por el apoyo económico que me proporcionó para terminar la tesis.

A PIFI y a al rector José Luis Lucio Martínez por el apoyo económico para asistir LVIII Congreso Nacional de Física.

DEDICATORIAS

A toda mi familia, por el apoyo que siempre me brindaron y por creer en mí.

A mis amigas Blanca, Mariana y Viridiana, gracias por ser mucho más que mis amigas de carrera, fiestas y diversión. Literal se volvieron parte de mi familia.

A Kevin, por ser mi hermano académico, por hacerme reír siempre, por ser mi gran amigo y porque nunca olvidaré todas las veces que me ayudó cuando no encontraba los errores de mis programas en Fortran.

A Karina Ortiz muchas gracias por ser mi amiga desde la prehistoria y por tu apoyo y sinceridad de siempre. A Pedro, por ser como ha sido conmigo, por ayudarme con mis problemas y escucharme.

A Daniel por su valiosa amistad siempre presente. A Ramón por esas largas pláticas productivas y por estar siempre que lo necesitaba.

A Gerardo por estar conmigo en mis mejores y peores momentos, por aguantar mis caprichos y por haber sido una de las personas más importantes de mi vida.

A Héctor por contagiarme de madurez, dedicarme tardes divertidas para platicar y demostrarme que los físicos sí pueden ser “cool”.

A Alan Yamir por echarme porras con la tesis y por hacer esas tardes de verano mucho más amenas y divertidas.

A Edith y a Pablo por darme la gran oportunidad de formar parte de su equipo durante mi servicio profesional, por compartir todo su conocimiento de forma paciente y por haber sido muy buenos jefes. A Nico por apoyarme siempre que lo necesité y porque hicimos un buen equipo de trabajo durante nuestro servicio profesional.

A mis compañeros de laboratorio Allan, Iveth, Tere, Jessica, Diego, José María (mi buen amigo Chema), Víctor (León) y Antonio (Moradito, me gustaba mucho platicar contigo), porque realmente disfrutaba los almuerzos y comidas con ustedes; sobre todo su compañía en las horas de trabajo. A Ramón González porque siempre hizo muy divertido estar en el laboratorio y los viernes de Rockstar y especialmente a Vero del Ángel quien se convirtió en una muy bonita compañía en todo este proceso, de verdad nos comprendíamos mutuamente, mil gracias por todo.

A mis amigos Isela, Cinthia, Quique, Nacho, Luis, Jorge, Xóchilt por todos los momentos que compartimos.

A Amaury por ser una sorpresa en mi vida, no encontré mejor definición, por enseñarme a vivir de una manera diferente; sobre todo por ser la única persona con la que me siento totalmente libre y gracias también por ser el único en descubrir que una botella de tequila era lo único que necesitaba para terminar la tesis. Siempre hiciste mejor mi día a día.

RESUMEN

Los materiales porosos son de mucho interés para diversas aplicaciones, algunas de ellas son la catálisis, adsorción, separación de mezclas, purificación de fluidos y fabricación de membranas, por lo que es muy importante contar con una buena caracterización de estos materiales para darles una óptima aplicación. Dichos materiales pueden ser matrices de carbono o compuestos inorgánicos, tales como óxidos metálicos, zeolitas y sílice. El carbón, que es uno de los materiales porosos más utilizados, tiene un amplio rango de aplicaciones emergentes en áreas tales como la eliminación de contaminantes disueltos en fases líquidas o gaseosas, manipulación de biomoléculas, catálisis en fase gas o líquida y almacenamiento; así como las ya mencionadas para cualquier material poroso. En este trabajo se determinó la Distribución de Tamaños de Poro (PSD, del inglés Pore Size Distribution) para tres diferentes muestras de antracita (carbón activado) preparadas con KOH (hidróxido de potasio) a diferentes temperaturas de activación. Para estimar la PSD se aplicó la teoría funcional de la densidad de medidas fundamentales (FMT, del inglés Fundamental-Measure density functional theory), que es un modelo que describe el llenado de los poros, en combinación con un método para invertir la integral de adsorción permite encontrar la PSD. Dicha combinación de métodos fue aplicada a isothermas de nitrógeno a 77.35 K en carbones activados.

Nuestros resultados muestran que el material presenta poros más pequeños cuando la relación de preparación KOH/antracita es menor y, por lo tanto, en el caso en que la relación KOH/antracita aumenta se obtuvo un material que presenta una PSD con tamaños de poro más grandes y una mayor área superficial. Adicionalmente, observamos que la temperatura de activación es un factor que también influye en los tamaños de poro que tendrá el material. A partir de las PSD's obtenidas y un conjunto de isothermas de adsorción de hidrógeno calculadas usando FMT se estimaron las isothermas de adsorción de hidrógeno para compararlas con las isothermas de adsorción experimentales correspondientes. Los resultados de esta última parte fueron muy pobres, ya que necesitamos mejorar la ecuación de estado que describe el comportamiento del gas en el poro y considerar los efectos cuánticos al ser el hidrógeno un fluido con estas características.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Justificación | 4 |
| 3. Objetivos | 5 |
| 4. Hipótesis | 6 |
| 5. Antecedentes | 7 |
| 5.1 Adsorción | 7 |
| 5.1.1 Adsorción física | 7 |
| 5.1.2 Quimisorción | 8 |
| 5.2 Fuerzas de interacción | 8 |
| 5.3 Isotermas de adsorción | 10 |
| 5.4 Carbón activado | 13 |
| 5.5 Modelado molecular de la adsorción | 14 |
| 5.6 Distribución de tamaños de poro | 15 |
| 6. Metodología | 16 |
| 6.1 La integral de adsorción isotérmica | 16 |
| 6.2 Adsorción en poros | 18 |
| 6.3 La teoría funcional de la densidad de medidas fundamentales (FMT) | 19 |
| 6.4 Isotermas de adsorción experimentales | 22 |
| 7. Resultados y discusión | 24 |
| 7.1 Modelo molecular del nitrógeno en carbón activado | 24 |
| 7.1.1 Interacciones fluido-fluido | 24 |
| 7.1.2 Interacciones sólido-fluido | 25 |
| 7.1.3 Propiedades de poro | 27 |
| 7.2 Isotermas de adsorción teóricas | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 7.3 Distribuciones de tamaño de poro | 29 |
| 7.4 Aplicación de distribuciones de tamaños de poro para predecir isothermas de adsorción | 34 |
| 7.4.1 Modelo clásico de hidrógeno en carbón activado | 35 |
| 7.4.1.1 Interacciones fluido-fluido | 35 |
| 7.4.1.2 Interacciones sólido-fluido | 35 |
| 7.4.1.3 Propiedades del poro | 35 |
| 7.4.1.4 Isothermas teóricas de adsorción | 35 |
| 7.4.1.5 Estimación de isothermas de adsorción | 37 |
| | |
| 8. Conclusiones | 41 |
| | |
| 9. Productividad | 42 |
| | |
| 10. Referencias | 43 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Fig. 5.1. Potencial de interacción Lennard-Jones Φ_i de una molécula i en función de su distancia z de la superficie adsorbente. | 10 |
| Fig. 5.2. Los seis tipos principales de isothermas de adsorción de gas, según la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Rouquerol <i>et al.</i> , 1999). | 11 |
| Fig. 5.3. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77.35 K experimentales (símbolos) y calculadas (línea sólida) obtenidas para carbonos activados preparados a varias temperaturas (Figuroa-Gerstenmaier <i>et al.</i> , 2014). | 12 |
| Fig. 6.1. Sistema Acelerado para Áreas y Porosimetría (ASAP 2020). | 23 |
| Fig. 7.1. Modelo de poro plano y definición de los parámetros geométricos. | 26 |
| Fig. 7.2. Isothermas teóricas de adsorción de nitrógeno a 77.35 K en poros planos de carbón activado a diferentes diámetros (cada color de línea representa un tamaño diferente de poro). El tamaño de poro incrementa de izquierda a derecha, en sentido de la flecha. | 29 |
| Fig. 7.3. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N ₂ del material etiquetado como 189, (símbolos, la línea es apoyo visual). | 30 |
| Fig. 7.4. Isotherma de adsorción de N ₂ en carbón activado calculada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 189. | 31 |
| Fig. 7.5. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N ₂ del material etiquetado como 737, (símbolos, la línea es apoyo visual). | 32 |
| Fig. 7.6. Isotherma de adsorción de N ₂ en carbón activado calculada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 737. | 32 |
| Fig. 7.7. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N ₂ del material etiquetado como 741, (símbolos, la línea es apoyo visual). | 33 |

| | |
|--|----|
| Fig. 7.8. Isotherma de adsorción de N ₂ en carbón activado calculada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 741. | 34 |
| Fig. 7.9. PSD's (Pore Size Distributions) obtenidas por cálculos FMT (Fundamental Measure density functional theory) del carbón activado para 3 materiales considerados en este trabajo, en donde se visualiza el efecto que las condiciones de preparación provocan en la distribución de tamaños de poro, (símbolos, las líneas son apoyo visual). | 34 |
| Fig. 7.10. Isothermas teóricas de adsorción de hidrógeno a 77.35 K en poros planos de carbón activado a diferentes tamaños. El tamaño de poro incrementa en sentido de la flecha..... | 38 |
| Fig. 7.11. Isotherma de adsorción estimada para el H ₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 189 a 77.4 K. La línea es sólo apoyo visual. | 39 |
| Fig. 7.12. Isotherma de adsorción estimada para el H ₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 737 a 77.4 K. La línea es sólo apoyo visual. | 40 |
| Fig. 7.13. Isotherma de adsorción estimada para el H ₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 741 a 77.4 K. La línea es sólo apoyo visual. | 40 |
| Fig. 7.14. Comportamiento PVT del hidrógeno; información experimental (NIST, 2016; Leachman <i>et al.</i> , 2009), puntos, datos calculados con la DFT para el caso de un fluido homogéneo. | 41 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 5.1. Clasificación de tamaños de poro según la IUPAC, de acuerdo con Rouquerol <i>et al.</i> (1999). | 13 |
| Tabla 6.1. Condiciones de preparación del carbón activado (antracita activada con KOH). | 22 |
| Tabla 7.1. Parámetros de LJ para el nitrógeno (Figuroa-Gerstenmaier, 2014), carbón (Steele, 1974) y para el sólido-fluido se usaron las ecuaciones 25 y 26. | 26 |
| Tabla 7.2. Tamaños de poro de las diferentes isothermas de adsorción calculadas para el nitrógeno, donde H es el tamaño de poro en nanómetros y H^* es el tamaño de poro en unidades reducidas. | 28 |
| Tabla 7.3. Parámetros y resultados correspondientes a las Figs. 7.3, 7.5 y 7.7. | 30 |
| Tabla 7.4. Parámetros LJ para la molécula de hidrógeno (Kim <i>et al.</i> , 1969). | 35 |
| Tabla 7.5. Tamaños de poro de las diferentes isothermas de adsorción calculadas para el hidrógeno, donde H es el tamaño de poro en nanómetros y H^* es el tamaño de poro en unidades reducidas. | 37 |

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos son de mucho interés para diversas aplicaciones, algunas de ellas son catálisis, adsorción, separación de mezclas, purificación de fluidos y fabricación de membranas, lo anterior se debe, principalmente, a su elevada área superficial y a las propiedades de superficie, dichos materiales pueden ser matrices de carbono o compuestos inorgánicos, tales como óxidos metálicos, zeolitas y sílice. Así como también compuestos orgánicos como los polímeros o geles de carbono. Para una óptima aplicación de estos materiales es necesario tener una caracterización precisa de su estructura, que incluye conocer la distribución de tamaños de poros (Figueroa-Gerstenmaier, 2002).

El carbón, que es uno de los materiales porosos más utilizados, tiene un amplio rango de aplicaciones emergentes en áreas tales como la eliminación de contaminantes disueltos en fases líquidas o gaseosas, manipulación de biomoléculas, catálisis en fase gas o líquida y almacenamiento; así como las ya mencionadas para cualquier material poroso (Instituto Nacional del Carbono, España, 2015).

La adsorción y desorción de nitrógeno es uno de los métodos estándar que más se utiliza para la caracterización de carbones porosos, especialmente si éstos tienen mesoporos. Para estimar la Distribución de Tamaños de Poro (PSD, del inglés *Pore Size Distribution*) es necesario un modelo que describa el llenado de los poros relacionando el tamaño de los mismos con la presión de condensación (Reichenauer *et al.*, 2001).

Irving Langmuir realizó investigaciones muy importantes en el campo de la estructura de sólidos y adsorción de gases sobre sólidos; uno de sus desarrollos más sobresalientes fue el modelo de Langmuir donde estableció tres postulados para describir la adsorción. En el primero estableció que las moléculas adsorbidas forman una monocapa, el segundo que todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y el tercero que no hay interacción entre moléculas adsorbidas (Sandoval-Ibarra *et al.*, 2015). A partir del modelo de adsorción de Langmuir aparecieron diferentes modelos que se han utilizado para describir la adsorción, que son la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller, que también es llamada BET, la ecuación de Kelvin, y las ecuaciones de Dubinin y Radushkevitch y sus

respectivas variantes modificadas. La ecuación de BET proporciona buenos resultados a bajas presiones, sin embargo no incluye las interacciones adsorbato-adsorbato, la variación en las propiedades de las capas sucesivas una vez que se ha llenado la primera y tampoco toma en cuenta la heterogeneidad en la superficie. Por su parte, la ecuación de Kelvin supone que el líquido es incompresible, la fase de vapor es ideal y que el sistema es muy grande por lo que se puede definir la tensión superficial. Las dos primeras suposiciones de la ecuación de Kelvin pueden llegar a producir grandes errores en la predicción de la isoterma de adsorción a presiones altas y la tercera suposición provoca errores a medida que el tamaño de poro disminuye. En cuanto a la ecuación de Dubinin y Radushkevitch, ésta tiene un solo parámetro para caracterizar las interacciones poro-fluido y, dicho parámetro es de origen empírico (Figuroa-Gerstenmaier, 2002).

La Mecánica Estadística proporciona teorías adecuadas para interpretar la información experimental de adsorción; tomando en cuenta las interacciones moleculares facilitando explorar los mecanismos que rigen este fenómeno. Dos de los enfoques más utilizadas son la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) y la simulación molecular. La ventaja de la simulación molecular es que resuelve de manera exacta las ecuaciones de la Mecánica Estadística para el modelo de poro dado, con la única desventaja del alto costo de cómputo; ya que el cálculo de un solo punto tarda más que toda la isoterma calculada con DFT. Respecto a esta última, los cálculos son rápidos y proporcionan mayor exactitud que los métodos clásicos (Figuroa-Gerstenmaier, 1999).

La teoría de la DFT en combinación con un método numérico de regularización ha sido utilizada ampliamente para calcular la distribución de tamaños de poro de isothermas de adsorción de N₂ en carbones activados obteniendo buenos resultados (Figuroa-Gerstenmaier, 1999).

La DFT se utiliza, normalmente, considerando que el material poroso se puede representar como un conjunto de poros de distintos tamaños, con una geometría simple y definida, y que, además, no se encuentran interconectados. Figuroa-Gerstenmaier y colaboradores (2014), muestran en su trabajo que la metodología de usar la DFT, junto con un método de regularización, es adecuada para obtener una PSD confiable.

Por otro lado, el futuro del uso del hidrógeno como una fuente alternativa de energía depende, en gran medida, del descubrimiento de materiales con suficiente capacidad de almacenaje y accesibles desde el punto de vista económico. Existen cuatro alternativas para el almacenamiento de hidrógeno que pueden ser utilizadas son la fisisorción, compresión, licuefacción y almacenamiento en hidruros metálicos. De las alternativas ya mencionadas la compresión y la licuefacción son procesos que tienen un alto costo económico; mientras que los hidruros metálicos, aunque pueden ser una buena opción y son de los más utilizados, no presentan completa reversibilidad en el proceso de desorción. Por lo tanto, el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción en carbones activados puede ser una opción de almacenamiento pues los carbones activados tienen completa reversibilidad, alta área superficial y un bajo costo según muestra investigación realizada (Fierro *et al.*, 2010).

2. JUSTIFICACIÓN

El transporte de materia y adsorción en los materiales porosos tales como zeolitas, óxidos metálicos, sílica y carbón, dependen en gran medida del número y tamaño de los poros presentes en el material; la óptima utilización de un material depende de contar con una buena caracterización de sus propiedades superficiales y del conocimiento del comportamiento físico de los fluidos dentro de los poros. Por lo que es de gran importancia hacer uso de un método confiable para obtener una distribución de tamaños de poro del adsorbente y poder predecir la capacidad de adsorción. La Teoría Funcional de la Densidad arroja buenos resultados en la obtención de la distribución de tamaños de poro de carbones activados (Figuroa-Gerstenmaier *et al.*, 2014).

En el presente trabajo se desea caracterizar tres muestras de antracita, que es un carbón mineral, extraído de la mina Taisi en China. Estas muestras fueron posteriormente tratadas usando diferentes temperaturas de activación y diferentes concentraciones de KOH para obtener carbones activados con distintas características.

Los carbones activados preparados con antracita tienen elevadas áreas superficiales y, si son activados con KOH, presentan alta capacidad de adsorción. Gracias a dichas propiedades, una de tantas aplicaciones potenciales sería el almacenamiento de hidrógeno puesto que ha sido propuesto como una alternativa para sustituir los combustibles fósiles; además de tener aplicaciones tecnológicas en la industria electrónica y petroquímica.

Teniendo esto en mente, en este trabajo calculamos distribuciones de tamaños de poro de estos materiales porosos usando isoterma de adsorción de nitrógeno medidas a 77.35 K, para, posteriormente, usar esta información para predecir la adsorción de hidrógeno a la misma temperatura y en los mismos materiales. Se espera que estas isotermas de H₂ estimadas sean muy parecidas a las isotermas medidas experimentalmente.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es la caracterización de carbones activados usando la Teoría Funcional de la Densidad para analizar el efecto que tienen las variables de preparación de los carbones en la distribución de tamaños de poro del material; así como emplear dichos resultados para predecir isothermas de adsorción de otros gases en los mismos materiales, usando DFT.

Los objetivos específicos son:

- Predecir la distribución de tamaño de poro (PSD) para tres diferentes materiales carbonosos mediante la adsorción de N_2 empleando el modelo de poro independiente y analizar el efecto en la PSD de las condiciones de preparación.
- Estimar las isothermas de adsorción de H_2 , utilizando las PSD's obtenidas en el punto anterior y compararlas con las isothermas de adsorción experimentales preparadas para los tres materiales estudiados.

4. HIPÓTESIS

La DFT en combinación con el método de regularización e información experimental de adsorción de nitrógeno es una metodología adecuada para obtener la PSD de un material carbonoso adsorbente.

La PSD obtenida mediante la metodología mencionada junto con isothermas de adsorción de hidrógeno calculadas con DFT dará un buen estimado de la isoterma de adsorción que será comparable con resultados experimentales.

5. ANTECEDENTES

5.1 Adsorción

El fenómeno de adsorción ocurre cuando una superficie sólida es expuesta a un gas o un líquido; se da cuando ocurre un enriquecimiento de material fluido en la superficie o entre dos fases (Rouquerol *et al.*, 1999); la sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente o sustrato.

La adsorción es provocada por las interacciones entre el material sólido y las moléculas de la fase fluida. Existen dos tipos de fuerzas involucradas en el fenómeno y de ellas depende el tipo de adsorción llevada a cabo, las cuales son la adsorción física (fisisorción) y la adsorción química (quimisorción).

5.1.1 Adsorción física

La adsorción física no es específica y las fuerzas que atraen las moléculas del fluido a la superficie del material sólido son débiles y muy similares a las fuerzas en el proceso de condensación. Es común que la energía de activación de la adsorción física sea menor a 1 kcal/gmol (Rouquerol *et al.*, 1999). El equilibrio que se alcanza entre la superficie del sólido y las moléculas del gas es un proceso que se alcanza rápidamente, siendo éste fácilmente reversible, debido a que la energía requerida es muy poca.

Las características más importantes de la adsorción física son:

1. La fisisorción es un fenómeno general de sitios no específicos.
2. Una molécula adsorbida físicamente mantiene su identidad química y cuando se desorbe regresa a la fase fluida en su forma original.
3. Es un fenómeno exotérmico, aunque el calor desprendido es pequeño, del 0.5 a 5 kcal/gmol.
4. Un sistema de adsorción física alcanza el equilibrio rápidamente.

5.1.2 Quimisorción

El nombre de quimisorción fue sugerido por Taylor en 1931 para el fenómeno de adsorción donde los sitios de adsorción son específicos y las fuerzas son mucho más fuertes que las que están presentes en la adsorción física.

En la quimisorción las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie a través de fuerzas de valencia. Debido a que los calores de adsorción son altos se consideran como evidencia de que este tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia.

La quimisorción se clasifica en dos tipos: activada y no activada. La del tipo activada propone que la velocidad de adsorción varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación dada por la ecuación de Arrhenius. En la del tipo no activada, que es menos común, para algunos sistemas la quimisorción se lleva a cabo rápidamente, por lo que se infiere una energía de activación muy cercana a cero.

Las características más importantes de la adsorción química son:

1. La adsorción depende de la reactividad del absorbente y el adsorbato.
2. En la quimisorción las moléculas se anclan a sitios reactivos de la superficie del material sólido y se forma una monocapa.
3. Una molécula quimiadsorbida puede sufrir una reacción o disociación, perdiendo su identidad química, misma que no se recupera con la desorción de la misma.
4. Los valores de calor desprendidos en la quimisorción están un poco debajo de los 20 kcal/gmol hasta los 100 kcal/gmol o más.

5.2 Fuerzas de interacción

Las fuerzas responsables de la adsorción física incluyen las fuerzas de dispersión atractivas y las fuerzas de repulsión de corto alcance. Dichas fuerzas no dependen de la naturaleza polar del adsorbente ni del adsorbato, por lo tanto son consideradas como no específicas.

Las fuerzas de dispersión atractivas fueron estudiadas por primera vez por London en 1930 (Rouquerolet *et al.*, 1999). Quien sugirió que el movimiento de un electrón o una molécula puede producir un momento dipolo rápidamente oscilante, usando la Mecánica Cuántica,

London llegó a una expresión para obtener la energía potencial de dos átomos separados por una distancia r :

$$\varepsilon_D(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (1)$$

donde ε_D es la energía potencial de dispersión, C es una constante que puede ser representada en términos de polaridades del adsorbato y el adsorbente.

Las fuerzas de repulsión de corto alcance son el resultado de la interpenetración de las nubes electrónicas y puede ser expresada como:

$$\varepsilon_R(r) = \frac{B}{r^m} \quad (2)$$

Donde B y m son constantes empíricas, m usualmente tiene valor de 12. La energía potencial total, que representa la interacción entre dos átomos aislados, se representa como:

$$\varepsilon(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (3)$$

el cual es llamado el potencial de Lennard-Jones (LJ).

Para el cálculo de la energía adsorbato-adsorbente, se utiliza el principio de superposición, es decir, cada átomo o ion en la superficie del material sólido es considerado como un centro de fuerza y la fuerza total experimentada por una molécula de adsorbato está dada por:

$$\Phi_i(z) = \sum_j \varepsilon_{ij}(r_{ij}) \quad (4)$$

donde Φ_i es la energía potencial para la molécula i , en función de la distancia desde el plano z desde el centro de los átomos en la superficie; r_{ij} es la distancia entre la molécula i y cada átomo o ión en el sólido.

El equilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas se da en un punto, a una distancia z_e desde la superficie, donde el potencial de la energía es mínimo, como se representa en la Fig. 5.1.

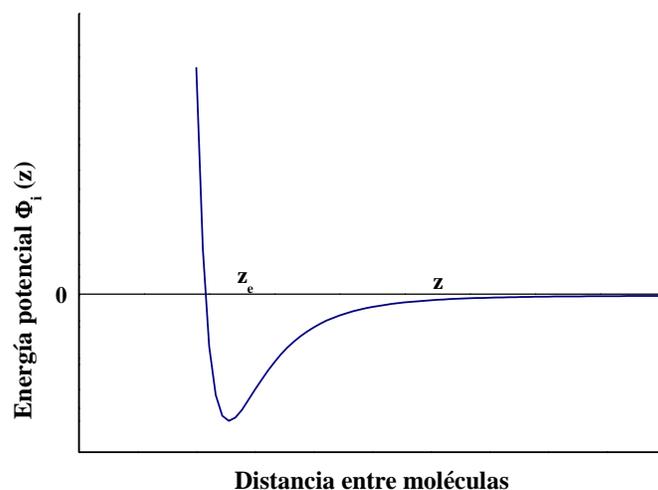


Fig. 5.1. Potencial de interacción Lennard-Jones Φ_i de una molécula i en función de su distancia z de la superficie adsorbente.

5.3 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido y la presión de equilibrio, a una temperatura dada (Rouquerol et al., 1999).

Las isotermas de adsorción experimentales presentan distintas formas dependiendo de su comportamiento, mismas que se clasifican en 6 tipos según la IUPAC (de sus siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry) y se muestran en la Fig. 5.2:

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta bruscamente a baja presión y posteriormente hace una meseta (saturación horizontal). La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa, posteriormente aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si el borde de la isoterma es pronunciado, se asume que en el punto B se ha

completado la formación de la monocapa y empieza la formación de multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de presión. Esta característica indica que hay interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: también isoterma escalonada. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato.

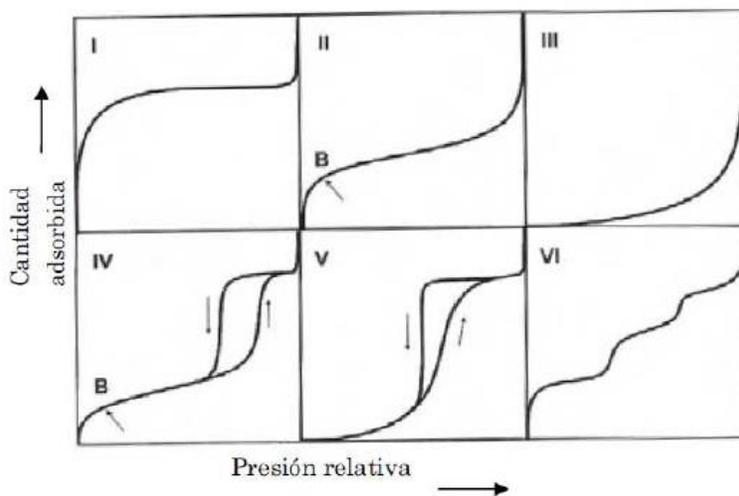


Fig. 5.2. Los seis tipos principales de isotermas de adsorción de gas, según la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Rouquerol *et al.*, 1999).

Nótese que en la adsorción física, la representación de cantidad adsorbida vs. presión presenta una pendiente positiva al darse un aumento de presión hasta un límite, éste último aparece cuando la presión del gas se hace igual a la presión de vapor del líquido a la temperatura de

la isoterma. En la Fig. 5.3 se ilustra un ejemplo de las isotermas de adsorción física de N_2 experimentales y calculadas expuestas en el trabajo Application of Density Functional Theory for Determining Pore-Size Distributions of Microporous Activated Carbons (Figuroa-Gerstenmaier *et al.*, 2014) donde se observa que las isotermas calculadas, que fueron obtenidas usando la metodología que se describirá en la sección 6.3 para estimar las distribuciones de tamaños de poro, presentan un comportamiento muy parecido a las experimentales lo cual implica que las PSD's obtenidas son confiables.

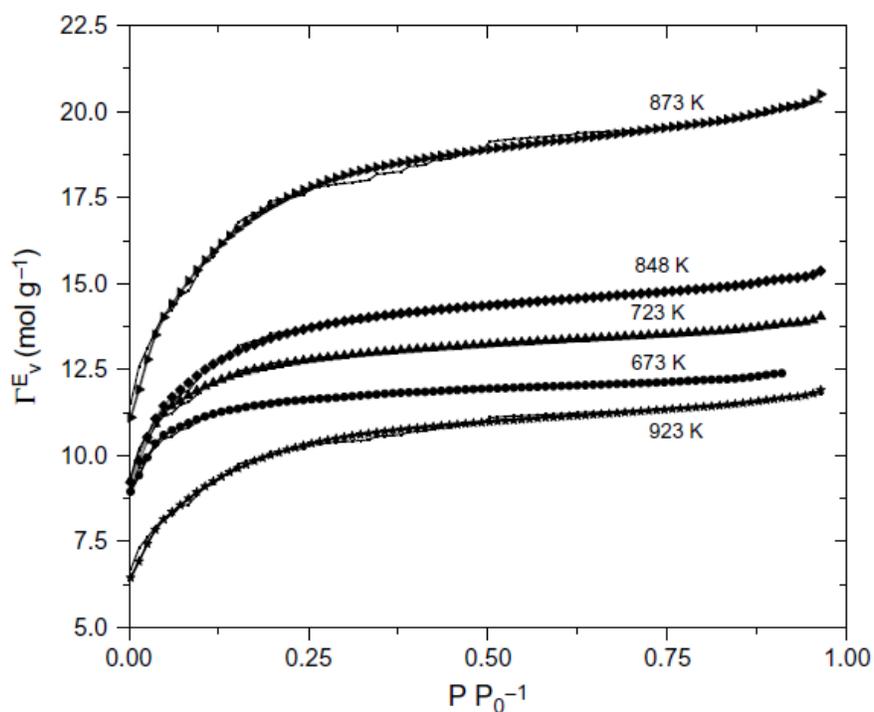


Fig. 5.3. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77.35 K experimentales (símbolos) y calculadas (líneas sólidas) obtenidas para carbonos activados preparados a varias temperaturas (Figuroa-Gerstenmaier, 2014).

5.4 Carbón activado

Los carbonos activados (ACs) son materiales carbonosos preparados por la carbonización de materiales orgánicos, particularmente de origen vegetal, que se han expuesto a un proceso de

activación mediante gases oxidantes o adicionando productos químicos; lo anterior con el propósito de aumentar su porosidad y su superficie interna, lo que indica que son materiales con una alta área superficial interna (Yuso, 2012) y tienen una estructura microcristalina y bastante desordenada, por lo que se les considera carbones no grafíticos.

El proceso de activación comienza adicionando sustancias químicas al material y posteriormente someter al mismo a una temperatura constante durante un determinado tiempo, dando como resultado la desaparición de carbono de los espacios situados entre las formaciones de carbono no organizado, provocando una gran cantidad de espacios entre las partículas llamados poros, lo que hace que posean una superficie interna muy alta en comparación con la superficie externa y geométrica. La porosidad desarrollada es lo que hace a los carbones activados excelentes materiales adsorbentes (Yuso, 2012; Reinoso, 2002).

Dichos materiales son muy utilizados, puesto que son versátiles. Lo anterior, debido a que por medio de la activación y el ajuste de las condiciones de preparación se pueden controlar el tamaño y la distribución de poros (Carratala, 2002; Chiang *et al.*, 2002)

La IUPAC ha clasificado a los poros de acuerdo a su tamaño de diámetro como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.1. Clasificación de tamaños de poro según la IUPAC, de acuerdo con (Rouquerol *et al.*, 1999).

| Clasificación | Tamaño (nm) |
|----------------------|--------------------|
| Macroporo | ≥ 50 |
| Mesoporo | 2 – 50 |
| Supermicroporo | 0.7 – 2 |
| Ultramicroporo | ≤ 0.7 |

Los macroporos y mesoporos facilitan que el adsorbato llegue a los microporos que son los responsables de la adsorción en un carbón activado; ya que contribuyen en gran medida a la superficie específica del carbón activado (Yuso, 2012).

Los carbones activados también presentan propiedades químicas pues los átomos de carbono situados en los bordes presentan actividad disponible, debido a que no están saturados de

átomos de carbono y poseen electrones libres. Lo anterior provoca que se encuentren pequeñas cantidades de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, lo que hace que las sustancias polares sean débilmente atraídas hacia la superficie del carbón activado (Yuso, 2012; Bandosz, 2006).

5.5 Modelado molecular de la adsorción

Para modelar la adsorción es necesario especificar primero el sistema. Se comienza haciendo una descripción completa del adsorbente: que incluye detalles de la estructura sólida, como posición de los átomos en la pared, estructura química de la superficie, las leyes que rigen el movimiento de los átomos en la superficie; además de tamaño y forma del poro. Se puede asumir que la forma es igual para todos los poros y que no están interconectados. Seguimos tomando en cuenta las interacciones fluido-fluido y sólido-fluido y las ecuaciones que las describen (Figuroa-Gerstenmaier, 1999). Las ecuaciones de la mecánica estadística para este sistema se resuelven por métodos aproximados y por métodos numéricos (simulación molecular) (Rouquerol *et al.*, 1999).

Las ventajas de hacer un modelado molecular son:

- Las propiedades observadas se relacionan directamente con el sistema subyacente.
- Cuando los resultados no coinciden con los datos experimentales, el modelo se puede mejorar.
- Los modelos utilizados pueden tomarse para estudiar los efectos de las variables (adsorbato, naturaleza del material y tamaño y forma de los poros) que impactan en los resultados.

La principal desventaja del modelado molecular de la adsorción es que no se cuenta con una descripción experimental precisa del material poroso. Sin embargo, se puede tener una aproximación de la estructura del material.

En el caso de los carbones activados existen estudios de microscopía electrónica y difracción de electrones que muestran parte de la microestructura, que consiste en pequeños

apilamientos de dos o tres capas planas de grafeno en orientación paralela. La anchura de las capas planas varían de 2-10 nm y el espacio entre ellas es de 0.3354 nm (Yuso, 2012).

Actualmente, uno de los modelos más utilizados y exitosos para estimar propiedades termodinámicas de equilibrio en sistemas inhomogéneos es la DFT. Dicho método involucra el cálculo de perfil de densidad, $\rho(r)$, de un fluido inhomogéneo en una superficie sólida.

5.6 Distribución de tamaños de poro

Existen dos tipos de métodos de interpretación de los datos de adsorción con el objetivo de obtener una distribución de tamaños de poro; los primeros de ellos son los métodos basados en la termodinámica clásica y, los segundos son los métodos basados en la mecánica estadística (Figueroa-Gerstenmaier, 2002).

De los métodos basados en la mecánica estadística para obtener la PSD se utiliza el método de modelo de poros independientes, descrito con más detalle en la sección 6.1, y el método BJH (Barrett *et al.*, 1951) llamado así por las iniciales de sus creadores, es una familia de métodos donde el adsorbente se modela como una colección de poros cilíndricos; además, se modela la condensación capilar en los poros siguiendo la ecuación de Kelvin.

6. METODOLOGIA

6.1 La integral de la adsorción isotérmica

Una técnica muy utilizada para la caracterización de materiales porosos es la adsorción de gases, en específico la adsorción de N_2 . El comportamiento de las isothermas de adsorción experimentales puede representarse usando el modelo de poros independientes para extraer información del material, lo que implica que las isothermas de adsorción experimental pueden modelarse como un conjunto de poros independientes ideales que no están interconectados y poseen una geometría simple y definida de diferentes tamaños. Por lo tanto, una isoterma de adsorción experimental sería igual a

$$\Gamma(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} \rho^E(P, H) f(H) dH \quad (5)$$

donde $\rho^E(P, H)$ representa la isoterma teórica a una H específica, $f(H)$ es la PSD y la suma es sobre el intervalo de tamaños de poro considerando (H_{\min} a H_{\max}). Para obtener la PSD es necesario invertir la integral. Por otro lado, la ecuación 1.5 representa una “ecuación inhomogénea de Fredholm de primer grado”

$$g(x) = \int_a^b k(x, s) u(s) ds \quad (6)$$

y es bien sabido que su solución es un problema mal condicionado (Press *et al.*, 1996). Sin embargo, la ecuación integral de Fredholm de segundo grado

$$g(x) = \int_a^b k(x, s) u(s) ds + \lambda_R u(x) \quad (7)$$

tiene una solución única u cuya dependencia en g es continua; es decir, es un problema bien condicionado. Por lo que sería razonable tomar esta solución como una solución aproximada de la ecuación 1.6 para valores pequeños de λ_R . Esto es la base de la teoría general de regularización (Press *et al.*, 1986).

Puesto que lo que nos interesa son los valores numéricos de $f(H)$, podemos reescribir la ecuación 1.5 como la sumatoria

$$\Gamma(P) = \sum_i^m \rho^E(P, H_i) f(H_i) \Delta H_i \quad (8)$$

donde $\Gamma(P)$ es la isoterma de adsorción experimental interpolada a los valores de presión, P , $\rho^E(P, H_i)$ es una matriz de valores de la isoterma teórica, donde cada fila es calculada a un valor de H_i y a una presión P , y donde $f(H_i)$ es el vector solución que representa la distribución del área/volumen en la muestra para cada tamaño de poro H_i .

Los datos $\Gamma(P)$ contienen cierto error experimental por lo que podemos esperar que $f(H_i)$ sea únicamente una aproximación. En efecto, una característica del proceso de convolución es que es muy inestable cuando hay errores en los datos. El problema se puede corregir si se consideran m miembros del conjunto de poros H y un vector P de longitud n , por lo que se tiene una matriz $n \times m$. Cuando $n = m$, el vector solución $f(H_i)$ es más sensible a producir errores. Para $n > m$, la solución es estable por lo que para resolver la matriz debemos hacer que $n > m$. Es decir, tener más valores de presiones que de tamaños de poro.

Hay otras dos restricciones que pueden ser utilizadas para mejorar la confiabilidad del proceso. Una de ellas es que la función $f(H_i)$ debe ser positiva. La segunda restricción de regularización es que la distribución de tamaños de poro debe ser una curva suave. Por lo que usamos la segunda derivada de $f(H_i)$ para asegurar la continuidad de la curva. Entonces la función a minimizar es

$$F = \sum_i^n \left(\Gamma(P) - \sum_i^m \rho^E(P, H_i) f(H_i) \Delta H_i \right)^2 + \lambda_r^2 \sum_i^m \left(\frac{d^2 f(H_i)}{dH_i^2} \right)^2 \Delta H_i^2 \quad (9)$$

El problema se reduce a encontrar $f(H_i)$ de tal manera que el primer término de la ecuación anterior sea un valor pequeño (debido a un buen ajuste de los datos) y que el segundo término también (una PSD suave); además de ser $f(H_i) \geq 0$ (volumen de poro no negativo). La constante λ_r fue introducida para modular el peso relativo del segundo término del lado derecho de la ecuación. Cuando el valor de λ_r es muy pequeño, entonces el modelo es bueno

y los datos son precisos. Encontrar el vector $f(H_i)$ que minimiza la función F sujeta a la restricción $f(H_i) \geq 0$ es un problema que se puede resolver de manera exacta. En este caso para resolver el problema se utiliza el método Marquart-Levenberg (Press *et al.*, 1996).

Los cálculos fueron realizados con una tolerancia de 1×10^{-12} . Puesto que se pueden encontrar varias soluciones a la ecuación, el programa cuenta con un método para encontrar la mejor solución de todas, considerando un cierto número de soluciones posibles. Dicho método es un algoritmo Monte Carlo en el cual se dan diferentes valores iniciales, generados aleatoriamente con valores entre 0 y 1. Una vez que el programa encuentra la solución a la diferencia de mínimos cuadrados, ésta es guardada y el programa vuelve a correr. Con una nueva solución, el programa compara si es menor a la anterior y guarda la que tiene un valor más pequeño, para compararlo con la siguiente solución y al final quedarse con el valor más pequeño de todas las soluciones encontradas. En los cálculos aquí realizados se repite 100 veces este procedimiento.

6.2 Adsorción en poros

Para poder utilizar el método antes descrito y obtener una buena distribución de tamaños de poro, se debe contar con un modelo que reproduzca aceptablemente el comportamiento del llenado de los poros.

La teoría funcional de la densidad es uno de los métodos que ha sido ampliamente reconocido como una valiosa herramienta para predecir la adsorción de gases en materiales porosos; así como también es muy usada en fisisorción para la caracterización de distribuciones de tamaños de poro y para especificar áreas superficiales de dichos materiales (Fu *et al.*, 2014).

En la Teoría Funcional de la Densidad el primer paso es definir el modelo molecular del sistema de interés, para después construir las ecuaciones de la mecánica estadística para este modelo, y finalmente resolverlo por medio de un método aproximado. Bajo este enfoque aquí se emplea una aproximación del tipo van der Waals para calcular la energía libre; la energía libre es la suma de la contribución de fuerzas repulsivas de corto alcance (modelo de esfera dura) y la contribución de las fuerzas atractivas de largo alcance. La energía libre es función del perfil de densidad, $\rho(\vec{r})$, y la energía libre es minimizada con respecto a $\rho(\vec{r})$ para

encontrar el perfil de densidad de equilibrio. Una vez encontrado este perfil es posible calcular la energía libre, la isoterma de adsorción y otras propiedades de equilibrio.

6.3 La teoría funcional de la densidad de medidas fundamentales (FMT)

En la formulación de la DFT usada en este trabajo se sigue el trabajo hecho por Kierlik y Rosinberg (1990). La densidad de energía libre, $F[\rho(\vec{r})]$, es expresada como (Evans, 1979)

$$F[\rho(\vec{r})] = k_B T \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \left[\ln(\Lambda^3 \rho(\vec{r})) - 1 \right] + F_{ex}[\rho(\vec{r})], \quad (10)$$

donde el primer término representa la contribución de gas ideal y el segundo término es la densidad de energía de exceso. En la expresión se tiene que

$$\Lambda \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

Donde Λ es la longitud de onda de Broglie, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , m es la masa de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. En fluidos con interacciones como las que se describen con el potencial de Lennard-Jones (LJ), el exceso de energía libre tiene dos contribuciones; una de ellas es la contribución del potencial de esferas duras más la contribución debida a las interacciones atractivas, usualmente tratada bajo una aproximación de campo medio

$$F_{ex}[\rho(\vec{r})] = F_{HS}[\rho(\vec{r})] + F_{att}[\rho(\vec{r})]. \quad (12)$$

Con el objetivo de estudiar la adsorción de partículas LJ en poros, es conveniente trabajar bajo un potencial químico constante μ . Por lo tanto, el gran potencial es el potencial termodinámico adecuado a usar, quedando definido a partir de la energía libre de Helmholtz como

$$\Omega[\rho(\vec{r})] \equiv F[\rho(\vec{r})] - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\mu - \phi_{ext}(\vec{r})], \quad (13)$$

donde el primer término de lado derecho es el funcional de la energía libre de Helmholtz intrínseca, y en la expresión del segundo término, ϕ_{ext} toma en cuenta el potencial impuesto por la pared. Por lo tanto, en la formulación de la FMT el gran potencial toma la forma

$$\begin{aligned} \Omega[\rho(\vec{r})] = & k_B T \int dr \rho(r) [\ln(\Lambda^3 \rho(r)) - 1] + k_B T \int d\vec{r} \Phi(\{\bar{n}_\alpha(r)\}) \\ & + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \phi_{arr}(|r-r'|) - \int dr \rho(r) [\mu - \phi_{ext}(r)]. \end{aligned} \quad (14)$$

En la expresión anterior, el primer término se debe a la contribución de gas ideal a la energía libre. El segundo término es la energía libre de exceso del sistema de referencia, correspondiente a un fluido de esferas duras, en la aproximación de densidad ponderada, según la descripción de Kierlik y Rosinberg (1990). El tercer término describe el efecto de las interacciones atractivas entre partículas, introducido mediante una aproximación de campo medio. La dependencia del funcional ϕ_{arr} enfatiza el hecho de que se toman en cuenta sólo interacciones isotrópicas. El último término representa la contribución del potencial químico y el efecto debido a las paredes del poro, que es introducido a través del potencial externo, $\phi_{ext}(\vec{r})$.

El densidad de energía libre de exceso del sistema de referencia de esferas duras, $k_B T \Phi(\{\bar{n}_\alpha(\vec{r})\})$, se asume que es una función de las densidades de peso, definidas como

$$\bar{n}_\alpha(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \omega^{(\alpha)}(\vec{r}-\vec{r}') \rho(\vec{r}'), \quad (15)$$

con $\alpha = 0, 1, 2$ y 3 . Las cuatro funciones de peso, $\omega^{(\alpha)}$ están relacionadas con la función escalón de Heaviside, $\Theta(r)$ y sus derivadas. Dichas funciones son independientes de la densidad y se definen de la siguiente manera

$$(16)$$

$$\begin{aligned}\omega^{(3)}(r) &= \Theta(R-r) \\ \omega^{(2)}(r) &= \delta(R-r) \\ \omega^{(1)}(r) &= \frac{1}{8\pi} \delta'(R-r) \\ \omega^{(0)}(r) &= -\frac{1}{8\pi} \delta''(R-r) + \frac{1}{2\pi r} \delta'(R-r)\end{aligned}$$

donde R es el radio efectivo de esfera dura del fluido de referencia, $\delta(r)$, es la función delta de Dirac isotrópica, y las primas denotan las derivadas sucesivas de la función delta respecto a r . En particular, la energía libre de exceso de esferas duras se expresa como (Kierlik & Roinberg, 1990)

$$\Phi(\{\bar{n}_\alpha\}) = -\bar{n}_0 \ln(1 - \bar{n}_3) + \frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{1 - \bar{n}_3} + \frac{1}{24\pi} \frac{\bar{n}_2^{-3}}{(1 - \bar{n}_3)} \quad (17)$$

Las propiedades de equilibrio de un fluido pueden ser obtenidas mediante la minimización de la ecuación 1.14,

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = 0 \quad (18)$$

a un potencial químico constante, μ , y bajo las condiciones de frontera adecuadas. Las condiciones mencionadas dan como resultados la ecuación de Euler-Lagrange siguiente

$$\begin{aligned}\mu &= k_B T \ln(\Lambda^3 \rho(\vec{r}'')) + \int d\vec{r} \sum_\alpha \omega^{(\alpha)}(|\vec{r} - \vec{r}''|) \frac{\partial\Phi}{\partial\bar{n}_\alpha(\vec{r})} \\ &+ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \phi_{att}(|\vec{r} - \vec{r}''|) + \phi_{ext}(\vec{r}'')\end{aligned} \quad (19)$$

que es una relación implícita que se debe cumplir en cada punto del espacio \vec{r}'' , de cuya inversión funcional se obtiene el perfil de densidad en términos del potencial químico, los campos potenciales atractivos y externos y de la geometría de las partículas.

6.4 Isotermas de adsorción experimentales

Los equipos diseñados para medir las isotermas de adsorción/desorción, el área superficial y el volumen de poro determinan la cantidad de gas condensado en una superficie sólida a alguna presión de vapor de equilibrio. Dependiendo del aparato utilizado, la cantidad adsorbida es medida en volumen o peso.

Las isotermas experimentales de hidrógeno y nitrógeno utilizadas en este trabajo fueron proporcionadas por la Dra. Vanessa Fierro del Instituto Jean Lamour, en Epinal, Francia. Se prepararon tres muestras a diferentes condiciones, de antracita extraída de la mina Taisi ubicada en China, para ver cómo cambia la capacidad de adsorción entre una y otra condición de preparación. La antracita es un tipo de carbón formado bajo altas presiones y temperaturas, por lo que presenta estructuras más ordenadas de grafito en comparación con otros materiales de carbón, alto contenido de carbono y alta densidad en comparación con otros materiales de carbón (Byamba-Ochir *et al.*, 2016). Las condiciones de preparación para cada muestra así como también su área superficial obtenida se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Condiciones de preparación del carbón activado (antracita activada con KOH).

| Sistema (etiqueta) | Temperatura de activación (K) | Relación KOH/antracita | Volumen del poro (cm ³ /g) | Área BET (m ² /g) |
|--------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 189 | 1,048 | 3 | 1.4031 | 3,000 |
| 737 | 998 | 2.5 | 1.0764 | 2,500 |
| 741 | 1,048 | 2 | 0.8393 | 2,000 |

Las condiciones para obtención de las isotermas de nitrógeno a 77 K se realizaron en el aparato automático de adsorción Micromeritics ASAP 2020 (Fig. 6.1). Cabe mencionar que antes de cualquier experimento de adsorción, las muestras se desgasificaron durante 48 horas bajo vacío a 523K. Estas muestras se midieron en el Instituto Jean Lamour, en Epinal, Francia.

El aparato funciona de una manera muy sencilla, la muestra contenida en un tubo se enfría a temperaturas criogénicas. Posteriormente se expone a un gas particular de análisis y a una serie de presiones controladas de manera precisa. De tal manera que la cantidad de gas adsorbida por la muestra aumenta con la presión.

Pasado un momento de contacto entre el gas y el sólido se alcanza el equilibrio y la cantidad adsorbida se cuantifica según la ley universal de gases. Mientras la adsorción avanza, el espesor de la película adsorbida aumenta. Cualquier microporo en la superficie es rápidamente ocupado, y así, la superficie vacía se va cubriendo, y finalmente los poros grandes también serán cubiertos.

Luego comienza el proceso de desorción en el que se reduce la presión de forma sistemática dando como resultado la liberación de las moléculas adsorbidas. Al igual que con el proceso de adsorción, se cuantifica la cantidad de cambio de gas en la superficie sólida (Micromeritics®, 2016).



Fig. 6.1. Aparato ASAP 2020 (Sistema Acelerado para Áreas y Porosimetría (Micromeritics, 2016).

Las isothermas de hidrógeno fueron obtenidas en el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC en Zaragoza, España. Se determinaron las isothermas de adsorción con un analizador gravimétrico de VTI Corporación (Miami, USA). El sistema consiste en una microbalanza completamente controlada por una computadora, la microbalanza mide automáticamente el peso de la muestra de carbono en función del tiempo, a cierta presión y temperatura constante.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción para el nitrógeno y el hidrógeno en carbón activado fueron calculadas utilizando la DFT de Medidas Fundamentales descrita en la sección 6.3 para poros de geometría plana.

7.1 Modelo molecular de nitrógeno en carbón activado

7.1.1 Interacciones fluido-fluido

El nitrógeno, que en este caso representa el fluido, se modeló como una partícula esférica con interacciones regidas bajo el potencial Lennard-jones,

$$\phi(r) = 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (20)$$

donde σ_{ff} y ε_{ff} son los parámetros efectivos de tamaño y energía de la interacción fluido-fluido entre dos moléculas. Los valores utilizados para dichos parámetros se pueden ver en la tabla 7.1. Todos los potenciales de LJ fueron truncados a un radio de corte de 5σ . Se ha utilizado la ecuación de estado de la teoría de partícula escalada (SPT, por sus siglas en inglés Scaled Particle Theory), (Reisset, 1959; Helfand, 1961) para ajustar los parámetros LJ y reproducir la densidad del nitrógeno saturado [0.02887 mol/cm³ (Weast 1981)] y la presión de saturación (1 atm) al punto de ebullición normal de 77.35 K.

Dividimos el potencial en dos componentes, la parte repulsiva y la parte atractiva. A continuación se muestra el potencial de división a la r mínima según el modelo convencional de Weeks, Chandler and Andersen (WCA) (Weeks *et al.*, 1988):

$$\phi_{rep} = \begin{cases} \phi^{LJ}(r) + \varepsilon & r < r_{\min} \\ 0 & r \geq r_{\min} \end{cases} \quad (21)$$

y

$$\phi_{att} = \begin{cases} -\varepsilon & r < r_{\min} \\ \phi^{LJ}(\mathbf{r}) & r \geq r_{\min} \end{cases} \quad (22)$$

con $r_{\min}=2^{1/6}\sigma$. En esta aproximación, el sistema de referencia es reemplazado por un fluido de esferas duras con un diámetro dependiente de la temperatura $d(T^*)$. Se utilizó el mapeo del fluido LJ al de esferas duras propuesto por Verlet y Weiss (1972), que está descrito como

$$\frac{d(T^*)}{\sigma} = \frac{\eta_1 T^* + \eta_2}{\eta_3 T^* + \eta_4} \quad (23)$$

Con $T^*=k_B T/\varepsilon$ donde los coeficientes $\eta_1=0.3837$, $\eta_2=1.035$, $\eta_3=0.4249$, y $\eta_4=1$, fueron ajustados por Peterson y colaboradores (1986). La energía libre de Helmholtz de exceso por partícula del sistema de referencia, ϕ_{ref} , es tomado de la teoría de partícula escalada.

7.1.2 Interacciones sólido-fluido

Los poros de carbón se modelaron como un conjunto de poros planos, suponiendo que las paredes de grafito tienen una longitud infinita. Las interacciones son descritas por el potencial de Steele (1974), el cual es usado para modelar moléculas simples adsorbidas en grafito, cuya expresión es la siguiente

$$\varphi_{ext}(z) = 2\pi\rho_s\varepsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3H(0.61\Delta+z)^3} \right] \quad (1.24)$$

donde $\rho_s=114\text{nm}^{-3}$ es la densidad atomística del grafito, $\Delta=0.335\text{nm}$ (Steel,1974) es la distancia entre las capas de grafito, ε_{sf} y σ_{sf} (las interacciones superficie-fluido carbono-nitrógeno) son los parámetros energéticos del potencial LJ, respectivamente, H es la separación entre las paredes y z es la coordenada perpendicular al plano de las paredes. Los valores de los parámetros de superficie-fluido carbono-nitrógeno, σ_{sf} y ε_{sf} , se calcularon utilizando las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{sf} = \left(\frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \right) \quad (25)$$

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff}} \quad (26)$$

El potencial incluye las contribuciones debidas a las dos paredes opuestas del poro plano

$$\varphi_{ext,pore}(z) = \varphi_{ext}(z) + \varphi_{ext}(H - z) \quad (27)$$

Tabla 7.1. Parámetros de LJ para el nitrógeno (Figueroa-Gerstenmaier, 2014), carbón (Steele, 1974) y para el sólido-fluido se usaron las ecuaciones 25 y 26.

| Parámetro | Fluido-fluido | Sólido-sólido | Sólido-fluido |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| σ (nm) | 0.354 | 0.340 | 0.347 |
| ε/k_B (K) | 96.20 | 28 | 51.90 |

Para nuestro caso, donde la geometría del material es de poros plana, se tiene que el parámetro H representa la distancia entre dos paredes idénticas. En la Fig. 7.1 se muestra una representación de este tipo de poro.

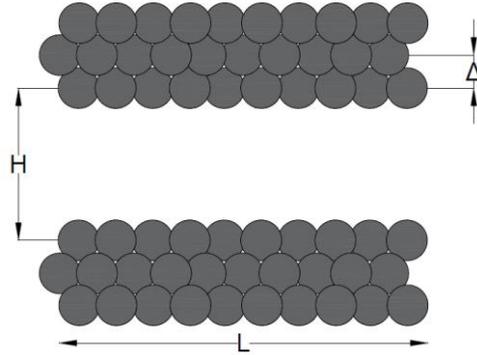


Fig. 7.1. Modelo de poro plano y definición de los parámetros geométricos.

7.1.3 Propiedades de poro

El volumen del poro es definido en función del diámetro efectivo:

$$w_{eff} = H - \sigma_{sf} \quad (1.28)$$

Donde H es la separación entre las paredes. El promedio de la densidad de nitrógeno en un poro está dada por

$$\langle \rho^E \rangle = \frac{1}{w_{eff}} \int_0^H \rho(z) dz - \rho_{bulk} \quad (1.29)$$

donde ρ_{bulk} es la densidad del nitrógeno a las mismas condiciones de T y P.

7.2 Isotermas de adsorción teóricas

Las isotermas teóricas fueron obtenidas mediante un código desarrollado en la tesis doctoral de Susana Figueroa (Figueroa-Gerstenmaier, 2002), dichas isotermas describen la adsorción en cada tamaño de poro y fueron calculadas en los rangos de 0.6 a 16 nm a una temperatura de 77.35 K. Los valores específicos de los tamaños de poro a los cuales se calcularon las isotermas se muestran en la tabla 7.2.

Como es de esperarse, se observan diferentes comportamientos dependiendo del tamaño de poro; mostrados en la Fig. 7.2. El conjunto de isotermas se calcularon para poder utilizar el modelo de poros independientes y obtener las PSD's de los materiales en los cuales se midieron las isotermas experimentales.

Tabla 7.2. Tamaños de poro de las diferentes isothermas de adsorción calculadas para el nitrógeno, donde H es el tamaño de poro en nanómetros y H^* es el tamaño de poro en unidades reducidas.

| H (nm) | H^* | H (nm) | H^* |
|----------|-------|----------|-------|
| 0.60 | 1.69 | 2.70 | 7.63 |
| 0.65 | 1.84 | 2.80 | 7.91 |
| 0.70 | 1.98 | 2.90 | 8.19 |
| 0.75 | 2.12 | 3.00 | 8.47 |
| 0.80 | 2.26 | 3.20 | 9.04 |
| 0.85 | 2.40 | 3.50 | 9.89 |
| 0.90 | 2.54 | 3.80 | 10.73 |
| 0.95 | 2.68 | 4.10 | 11.58 |
| 1.00 | 2.82 | 4.40 | 12.43 |
| 1.05 | 2.97 | 4.70 | 13.28 |
| 1.10 | 3.11 | 5.00 | 14.12 |
| 1.20 | 3.39 | 5.50 | 15.54 |
| 1.30 | 3.67 | 6.00 | 16.95 |
| 1.40 | 3.95 | 7.00 | 19.77 |
| 1.50 | 4.24 | 7.50 | 21.19 |
| 1.60 | 4.52 | 8.00 | 22.60 |
| 1.70 | 4.80 | 8.50 | 24.01 |
| 1.80 | 5.08 | 9.00 | 25.42 |
| 1.90 | 5.37 | 9.50 | 26.84 |
| 2.00 | 5.65 | 10.00 | 28.25 |
| 2.10 | 5.93 | 11.00 | 31.07 |
| 2.20 | 6.21 | 12.00 | 33.90 |
| 2.30 | 6.50 | 13.00 | 36.72 |
| 2.40 | 6.78 | 14.00 | 39.55 |
| 2.50 | 7.06 | 15.00 | 42.37 |
| 2.60 | 7.34 | 16.00 | 45.20 |

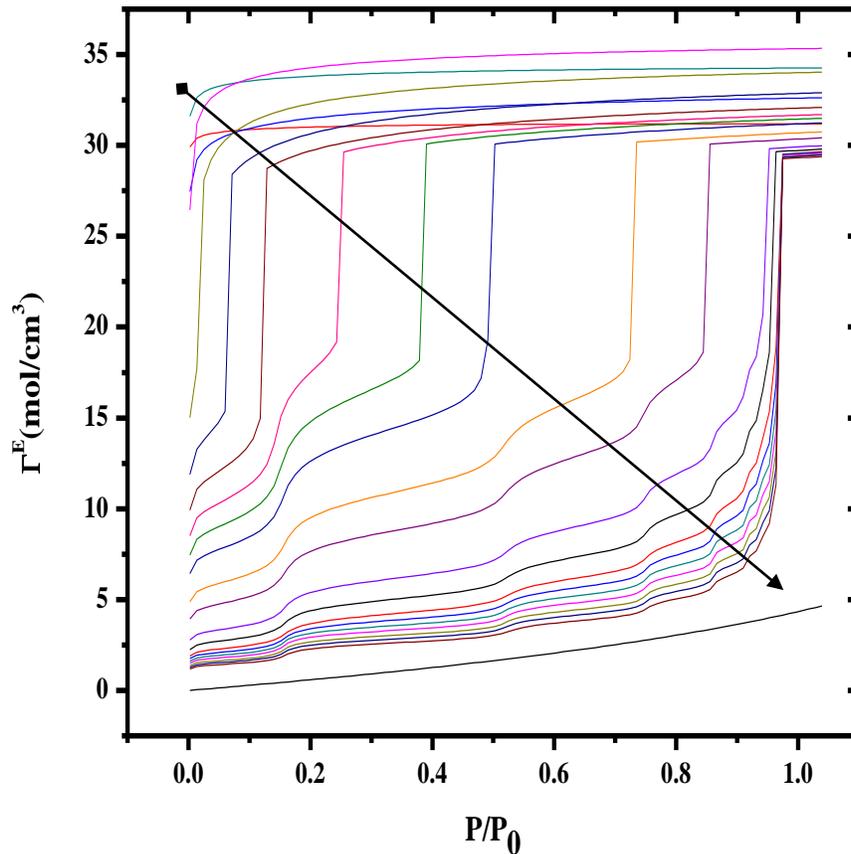


Fig. 7.2. Isotermas teóricas de adsorción de nitrógeno a 77.35 K en poros planos de carbón activado de diferentes tamaños (cada color de línea representa un tamaño diferente de poro). El tamaño de poro incrementa de izquierda a derecha, en el sentido de la flecha.

7.3 Distribuciones de tamaños de poro

La PSD se estimó por medio de la inversión de la ecuación integral de adsorción de las tres muestras preparadas a las condiciones mostradas en la tabla 6.1 de la sección 6.4. En la Fig. 7.3 se puede observar que el carbón activado, etiquetado como muestra 189, cuenta con microporos en su mayoría, aunque también con una cantidad importante de mesoporos. En la comparación que se hace de la isoterma experimental y la isoterma que se ajustó en el proceso de obtención de la PSD (Fig. 7.4) se puede observar que son muy parecidas, lo cual indica que el método para obtener la PSD es confiable y que además el hecho de suponer una

geometría de poros planos es adecuado para el material. En la tabla 7.3 se muestra también el porcentaje de desviación de las isothermas, siendo éste pequeño.

Tabla 7.3. Parámetros y resultados correspondientes a las Figs. 7.3, 7.5 y 7.7.

| Sistema (etiqueta) | Número de tamaños de poro empleados | Número de puntos de la isoterma experimental | Número de puntos interpolados de la isoterma experimental | λ_R (parámetro de regularización) | Área bajo la curva (nm^{-1}) | % de desviación entre isothermas |
|--------------------|-------------------------------------|--|---|---|---|----------------------------------|
| 189 | 28 | 57 | 88 | 1 | 0.859 | 0.516 |
| 737 | 26 | 60 | 88 | 1 | 0.842 | 0.402 |
| 741 | 28 | 61 | 88 | 1 | 0.820 | 0.380 |

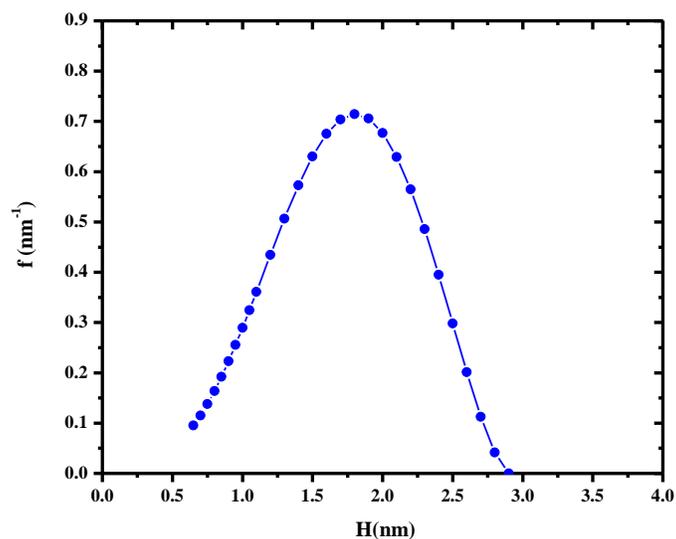


Fig. 7.3. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N_2 del material etiquetado como 189, (símbolos, la línea es apoyo visual).

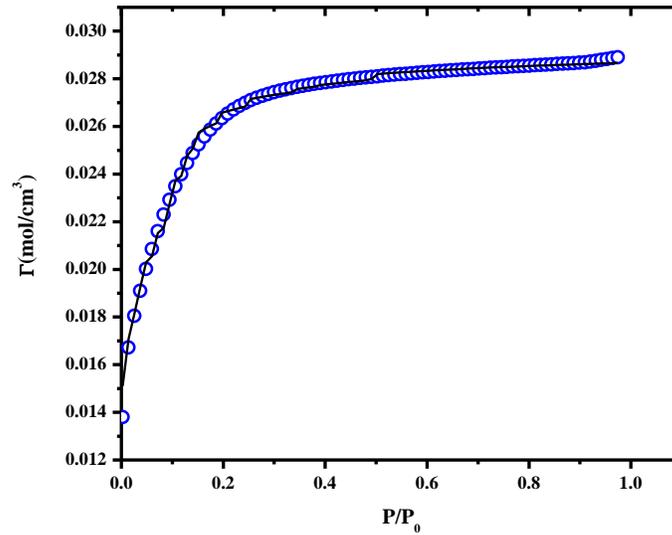


Fig. 7.4. Isotherma de adsorción de N_2 en carbón activado ajustada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 189.

La PSD obtenida para el carbón activado etiquetado como 737 puede verse en la Fig. 7.5, donde la curva indica que el material contiene en su gran mayoría microporos y una pequeña cantidad de mesoporos. En la Fig. 7.6 se muestra que la isoterma estimada del método donde se obtiene la PSD es un muy buen ajuste de la isoterma experimental, lo cual se termina de corroborar al ver los resultados mostrados en la tabla 7.3. El porcentaje de desviación entre las isothermas es incluso más bajo que el calculado para la muestra 189.

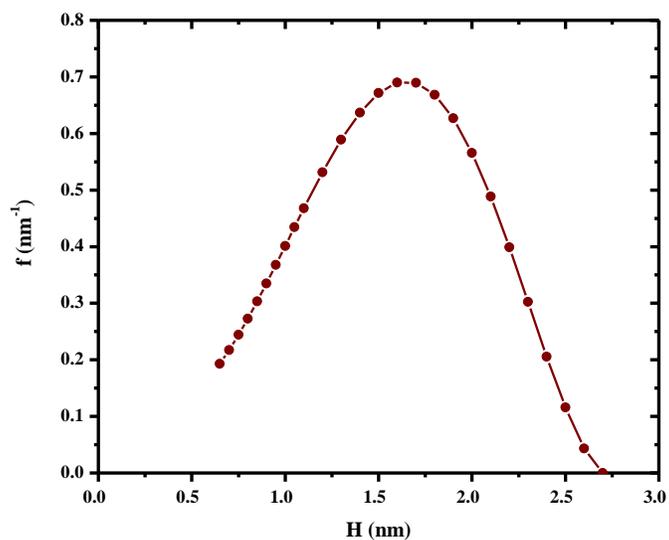


Fig. 7.5. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N_2 del material etiquetado como 737, (símbolos, la línea es apoyo visual).

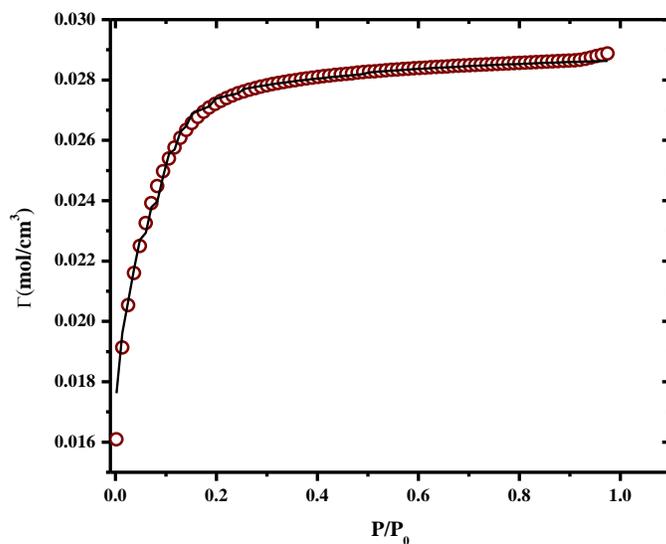


Fig. 7.6. Isotherma de adsorción de N_2 en carbón activado calculada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 737.

Finalmente, en las Fig. 7.7 y Fig. 7.8 se muestran los resultados obtenidos para el carbón activado etiquetado como 741. En este caso se observa, como en las muestras anteriores,

que la distribución del material se encuentra en el rango de los microporos en su gran mayoría. La isoterma obtenida de la PSD presenta una buena aproximación a la experimental; además de que el porcentaje de desviación del ajuste es muy bajo.

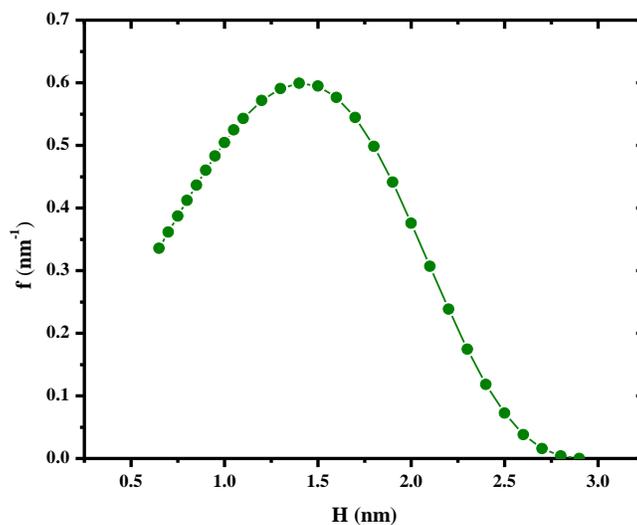


Fig. 7.7. Distribución de tamaños de poro obtenida para la isoterma de adsorción de N_2 del material etiquetado como 741, (símbolos, la línea es apoyo visual).

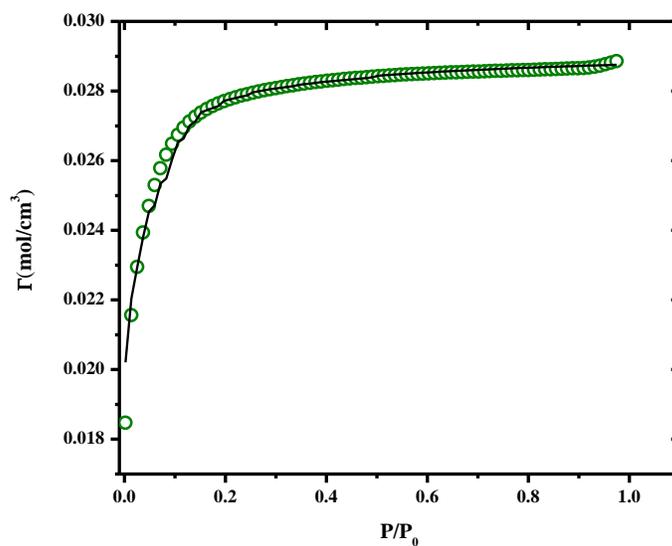


Fig. 7.8. Isooterma de adsorción de N_2 en carbón activado calculada usando poros planos (línea) comparada con la isoterma experimental (círculos) obtenida a 77.35 K para el material 741.

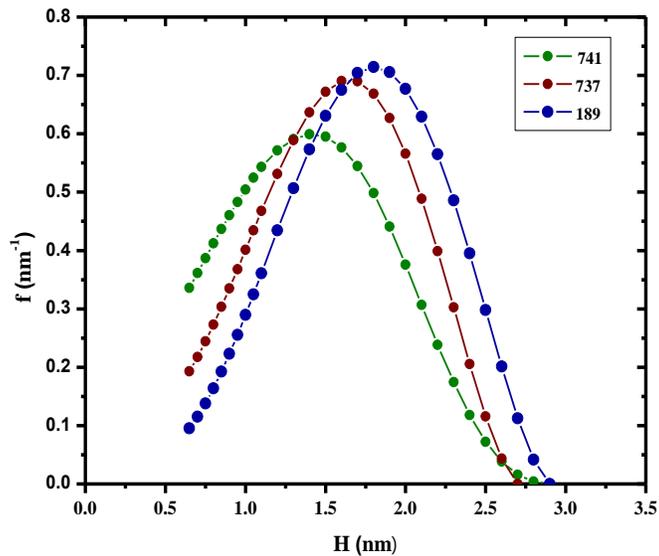


Fig. 7.9. PSD's (Pore Size Distributions) obtenidas por cálculos FMT (Fundamental Measure density functional theory) del carbón activado para los tres materiales considerados en este trabajo, en donde se visualiza el efecto que las condiciones de preparación provocan en la distribución de tamaños de poro, (símbolos, las líneas son apoyo visual).

En la Fig. 7.9 se puede apreciar que las PSD's de los materiales etiquetados como 189 y 737 tienen tamaños de poro, en su mayoría, de 0.6 a 3 nm; mientras que la PSD obtenida para el carbón activado como 741 presenta una distribución de tamaños de poro más pequeños, con tamaños de poro de 0.5 hasta 2.9 nm.

7.4 Aplicación de distribuciones de tamaños de poro para predecir isothermas de adsorción

Tomando en cuenta que los resultados de las PSD's mostrados en la sección anterior, obtenidos usando información de nitrógeno, se consideran confiables, a partir de dichas distribuciones, hemos estimado isothermas de adsorción de hidrógeno a 77.40 K en carbón activado para las tres muestras (etiquetadas como 189, 737 y 741). Para ello hemos calculado las isothermas teóricas de hidrógeno usando el código de la FMT y el modelo descrito en la sección 6.3.

7.4.1 Modelo clásico de hidrógeno en carbón activado

7.4.1.1 Interacciones fluido-fluido

Las moléculas del hidrógeno fueron modeladas de la misma manera que las moléculas de nitrógeno descritas en la sección 7.1.1 utilizando el potencial de Lennard-Jones. Los parámetros utilizados para la molécula de hidrógeno son mostrados en la tabla 7.4.

Tabla 7.4. Parámetros LJ para la molécula de hidrógeno (Kim *et al.*, 1969).

| | σ (nm) | ϵ/k_B (K) | σ_{sf} (nm) | ϵ_{sf}/k_B (K) |
|-----------|---------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Hidrógeno | 0.2928 | 37.00 | 0.3164 | 32.186 |

7.4.1.2 Interacciones sólido- fluido

Los parámetros moleculares de las interacciones de LJ entre los átomos de la pared y las moléculas de hidrógeno fueron obtenidos con las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, mencionadas en la sección 7.1.2, para el modelo hidrógeno-carbón y mostradas en la tabla 7.4.

7.4.1.3 Propiedades de poro

El volumen del poro considerado se calculó de la misma manera que en el caso del nitrógeno en la sección 7.1.3.

7.4.1.4 Isotermas teóricas de adsorción

Las isotermas teóricas individuales de adsorción de hidrógeno en carbón activado para cada tamaño de poro se calcularon para un rango de 0.65 nm a 2.90 nm a 77.40 K. Los valores de tamaños de poro para los que fueron calculadas las isotermas de adsorción se muestran en la tabla 7.5.

En la Fig. 7.10 se muestra el conjunto de isotermas de adsorción calculadas para poros planos utilizando la FMT clásica.

Tabla 7.5. Tamaños de poro de las diferentes isotermas de adsorción calculadas para el hidrógeno, donde H es el tamaño de poro en nanómetros y H^* es el tamaño de poro en unidades reducidas.

| H (nm) | H^* | H (nm) | H^* |
|----------|-------|----------|-------|
| 0.65 | 2.22 | 1.60 | 5.46 |
| 0.70 | 2.39 | 1.70 | 5.81 |
| 0.75 | 2.56 | 1.80 | 6.15 |
| 0.80 | 2.73 | 1.90 | 6.49 |
| 0.85 | 2.90 | 2.00 | 6.83 |
| 0.90 | 3.07 | 2.10 | 7.17 |
| 0.95 | 3.24 | 2.20 | 7.51 |
| 1.00 | 3.42 | 2.30 | 7.86 |
| 1.05 | 3.59 | 2.40 | 8.20 |
| 1.10 | 3.76 | 2.50 | 8.54 |
| 1.20 | 4.10 | 2.60 | 8.88 |
| 1.30 | 4.44 | 2.70 | 9.22 |
| 1.40 | 4.78 | 2.80 | 9.56 |
| 1.50 | 5.12 | 2.90 | 9.90 |

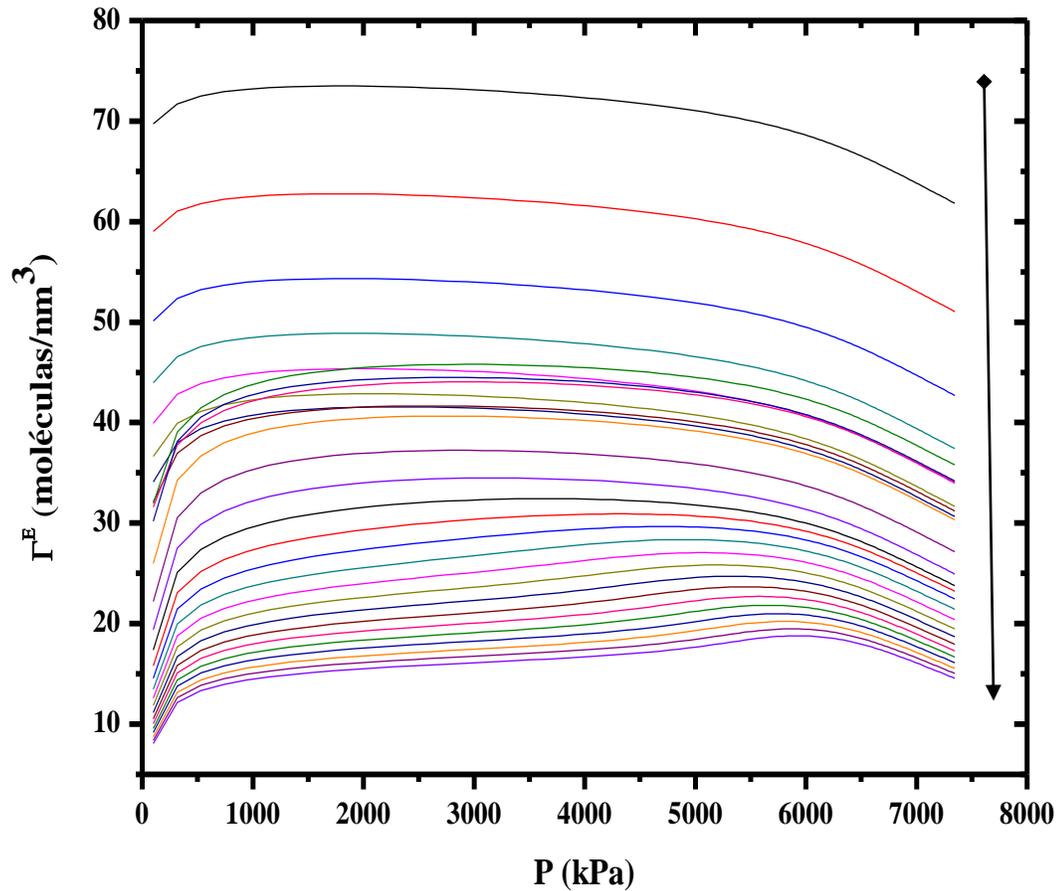


Fig. 7.10. Isothermas teóricas de adsorción de hidrógeno a 77.35 K en poros planos de carbón activado de diferentes tamaños (cada color de línea representa un tamaño diferente de poro). El tamaño de poro incrementa en sentido de la flecha.

7.4.1.5 Estimación de isothermas de adsorción

En línea con el objetivo principal de este trabajo, se estimaron isothermas de adsorción de hidrógeno en los mismos tres materiales de los cuales se obtuvieron las PSD mediante la adsorción de nitrógeno. Para ello, se utilizaron las isothermas de adsorción obtenidas con la FMT de la sección anterior, combinándolas de acuerdo al peso de la PSD.

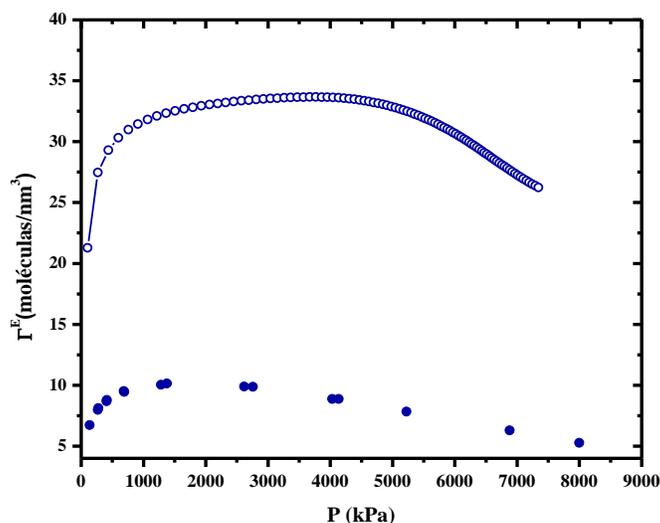


Fig. 7.11. Isotherma de adsorción estimada para el H₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 189 a 77.4 K. La línea es sólo ayuda visual.

En la Fig. 7.11 se muestra el resultado de este procedimiento para estimar la adsorción de hidrógeno y se compara con la isoterma experimental medida en la muestra 189 que se preparó a una temperatura de activación de 1048 K y a una relación KOH/antracita de 3. Se puede observar que la predicción de la isoterma experimental a nivel cualitativo es buena, pero a nivel cuantitativo es bastante pobre.

Se obtuvieron resultados similares para las muestras 737 (temperatura de activación de 998 K y R=KOH/antracita de 2.5) y 741 (temperatura de activación de 1048 K y R=KOH/antracita de 2.0); los cuales pueden observarse en las Figs. 7.12 y 7.13. Las isothermas de adsorción predichas tienen la misma forma que las isothermas experimentales pero los valores no concuerdan.

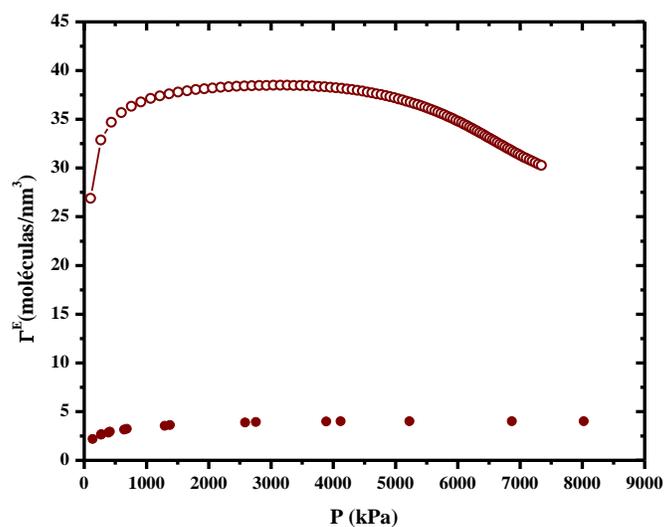


Fig. 7.12. Isotherma de adsorción estimada para elH₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 737 a 77.4 K. La línea es sólo ayuda visual.

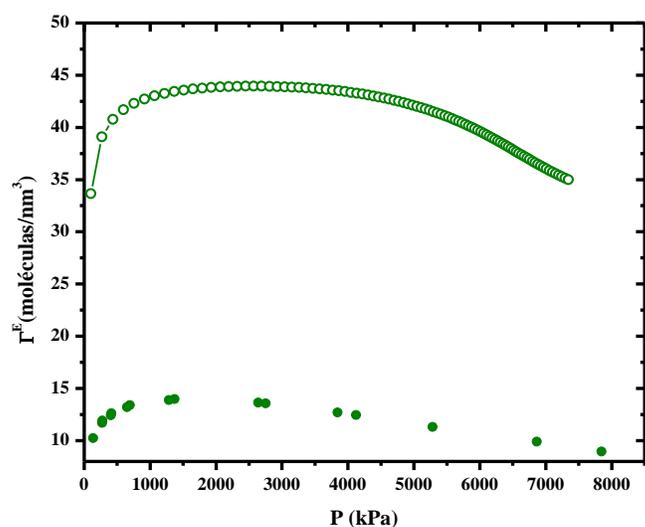


Fig. 7.13. Isotherma de adsorción estimada para elH₂ utilizando como modelo poros planos (círculos abiertos) comparada con la isoterma de adsorción experimental (círculos sólidos) obtenida para el material 741 a 77.4 K. La línea es sólo ayuda visual.

De acuerdo a los resultados pobres obtenidos para la predicción de las isothermas de hidrógeno en los mismos materiales de los cuales se estimaron las PSD's usando nitrógeno, nos dimos a la tarea de establecer la capacidad de predicción de la ecuación de estado usada para la DFT para el caso homogéneo (es decir, el fluido en el bulto). Estos cálculos se comparan en la Fig. 7.14 con datos experimentales obtenidos del NIST y de (Leachman *et al.*, 2009).

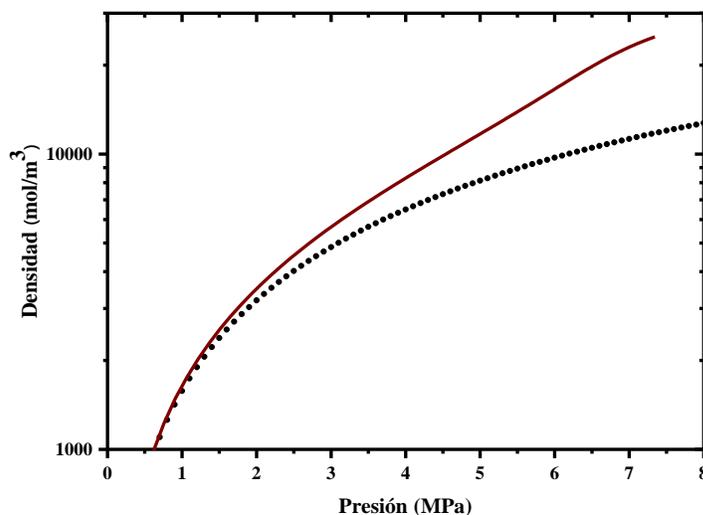


Fig. 7.14. Comportamiento PVT del hidrógeno; información experimental (NIST, 2016; Leachman *et al.*, 2009): puntos, datos calculados con la DFT para el caso de un fluido homogéneo: línea.

Como se aprecia en la figura, el rango de presiones a las cuales los datos concuerdan, es por debajo de 1.5 MPa, que corresponden a 14.8 atm. En el caso del nitrógeno no hay problema con esto, dado que el intervalo de presiones normalmente utilizado comprende de 0 a 1 atm. Creemos que una manera de mejorar sustancialmente la predicción del hidrógeno adsorbido es usando una corrección para tomar en cuenta la naturaleza cuántica del hidrógeno (Trejos *et al.*, 2013; Trejos *et al.*, 2014). Mientras que otra alternativa sería utilizar una ecuación de estado más robusta para la DFT, como podría ser la SAFT (por sus siglas en inglés, Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman *et al.*, 1989; Mitchell *et al.*, 2014).

8. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo se ha aplicado la teoría funcional de la densidad de medidas fundamentales en conjunto con el método de inversión de la ecuación integral de adsorción para obtener la PSD de tres diferentes muestras de carbón activado preparadas con antracita a diferentes temperaturas y usando distintos valores de la relación KOH/antracita como activante.

De acuerdo con los resultados mostrados, el material presenta poros más pequeños cuando la relación de preparación KOH/ antracita es menor teniendo tamaños de poro de 0.5 a 2.9 nm. En contraste, en el caso en que la relación KOH/antracita es mayor se obtuvo un material que presenta una PSD con tamaños de poro más grandes obteniendo un rango de tamaños de poro de 0.6 hasta 3 nm con un área superficial mayor. La temperatura de activación es un factor que también influye en los tamaños de poro que tendrá un material pero definitivamente el factor que más influye es la cantidad de KOH/ antracita con la que se preparan los carbones activados. Además, el cambio de temperatura de activación entre un material y otro no es muy drástico; es de sólo 50 grados.

En cuanto a la capacidad de predicción, que como se puede concluir de las Figs. 7.11, 7.12 y 7.13 la PSD obtenida a partir del nitrógeno, no reproduce el comportamiento cuantitativo de las isothermas experimentales de hidrógeno. Creemos que debemos mejorar la ecuación de estado que reproduce el comportamiento del gas en el seno del fluido, como primer paso; ya que como se puede observar en la Fig. 7.14 la ecuación sólo reproduce el comportamiento del hidrógeno a presiones bajas, mientras que las isothermas se miden a presiones mucho mayores.

Como primer paso para mejorar la predicción de hidrógeno, incorporaremos una corrección en el término atractivo para considerar que el hidrógeno es un fluido cuántico. En un segundo nivel de aproximación, añadiremos una corrección cuántica a la ecuación de estado del fluido de referencia de esferas duras, y, finalmente, podemos mejorar la descripción global del fluido usando una ecuación de estado más robusta como podría ser la SAFT-VR o la SAFT-Mie.

9. PRODUCTIVIDAD

Como actividad complementaria de la tesis asistí al LVIII Congreso Nacional de Física en la ciudad de Mérida, Yucatán; en el año 2015. En dicho congreso realice una presentación oral del trabajo titulado “Adsorción de hidrógeno usando información experimental y teoría funcional de la densidad con efectos cuánticos” donde utilice los resultados mostrados en la tesis y parte de un trabajo que a futuro puede mejorar los resultados obtenidos en este trabajo.

10.REFERENCIAS

- Bandosz, T. (2006). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Academic Press, New York, USA: Elsevier Ltd. 588.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373.
- Byamba-Ochir, N., Geun Shim W., Balathanigaimani M. S. & Moon, H. (2016). *Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation*. *Applied Surface Science*. Vol. 379, 331-337.
- Carratala, J. (2002). *Usefulness of chemically activated anthracite for the abatement of VOC at low concentrations*. *Fuel Processing Technology*. Vol. 77, 331-336.
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson & G., Radosz, M., (1989). *SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids*. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 52, 31-38.
- Chiang, H., Chiang, P. C., & Huang, C. P. (2002). *Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene*. *Chemosphere*. Vol. 47, 267-275.
- Evans, R. *Adv. Phys.* Vol. 28,143.
- Fierro, V., Zhao, W., Izquierdo, M. T., Aylon, E., Celzard, A., & Blanc, M. (2010). *Adsorption and compression contributions to hydrogen storage in activated anthracites*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 35(17), 9038-9045. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.004>
- Figuroa-Gerstenmaier, S., Siperstein, F. R., Celzard, A., & Fierro, V. (2014). *Application of Density Functional Theory for Determining Pore-Size Distributions of Microporous Activated Carbons* *Adsorption Science & Technology*, Vol. 32, 23-35.
- Figuroa, S. (1999). *Caracterización de γ -Alúmina mediante modelado molecular*. 1-13.
- Fu, J., Liu, Y., Tian, Y., & Wu, J. (2014). *Density Functional Methods for Fast Screening of Metal - Organic Frameworks for Hydrogen Storage*. *Department of Chemical and Environmental*. Vol. 119, 5374-5385.
- Helfand, E., Frisch, H.L. & Lebowitz, J.L. (1961) *J. Chem. Phys.* Vol. 34, 1037.
- Instituto Nacional del Carbono, España. (Agosto de 2015). *Instituto Nacional del Carbono, España*. Obtenido de Instituto Nacional del Carbono, España: <http://www.incar.csic.es/informacion-general>
- Kierlik, E., & Rosinberg, M. L. (1990). *Phys. Rev.* Vol. 44, 5025-5037.
- Kim S., Henderson, D. (1969). *Perturbation theory of fluids and deviations from classical behavior*. *Canadian Journal of Physics*. Vol. 47, 99-102.

- Leachman, J. V., Jacobsen, R. T., Penocello & S. G., Lemmon, E. W. (2009). *Fundamental Equation of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*. J. Phys. Chem. Vol. 38, No. 3, 721-748.
- Micromeritics. (2016). ASAP 2020. *Micromeritics Instrument Corporation*, 1-2.
- Mitchell, L. A., Schindler, B. J., Das, C., Dos Ramos, M. C., Mc Cabe, C. Cummings, P. T. & Evan, D. (2014). *Prediction of n-Alkane Adsorption on Activated Carbons Using SAFT- FMT-DFT Approach*. J. Phys. Chem. 1457-1463.
- Peterson, B. K., Walton, J. P., & Gubbins, K. E. (1986). *E. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol. 82, 6487.
- Reichenauer, G., & Scherer, G. W. (2001). *Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption*. Vol. 188,41–50.
- Reinoso, F. R. (2002). *Production and applications of activated carbons*. Germany: Handbook of Porous Solids.
- Reiss, H., Frisch, H.L. & Lebowitz, J.L. (1959) *J. Chem. Phys. Statistical Mechanics of Rigid Spheres*. Vol.31, 369-380.
- Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: ACADEMIC PRESS.
- Sandoval-Ibarra, F., López-Cervantes, J. & Gracia-Fadrique, J. (2015). *Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivo*. Educación Química. Vol. 26, 207-213.
- Seaton, N. A., J. P. R. B. (1989). Walton & N. Quirke, *Carbon*. Vol. 27, 853.
- Steele W.A. (1974). *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Taylor, H. S., J. Am. (1931). *Chem. Soc.* Vol. 53, 578-597.
- Trejos, V. M., Gil-Villegas, A., & Martinez, A. (2013). *Computer simulation of liquid-vapor coexistence of confined quantum fluids Computer simulation of liquid-vapor coexistence of confined*. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. Vol. 139, 184505 (1-9).
- Trejos, V.M., Becerra, M., Figueroa-Gerstenmaier, S. & Gil-Villegas, A. (2014). *Theoretical modelling of adsorption of hydrogen onto graphene, MOFs and other carbon-based substrates*. Molecular Physics. Vol. 112, 2330-2338.
- Weast R. Ed. (1981) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61st ed., CRC Press, West Palm Beach, FL.
- Weeks, J. D., & Andersen, H. C. (1988). *H. C. J. Chem. Phys. Science*. 220:787.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P. & Metcalf, M. (1996). *Numerical Recipes in Fortran 77*. United States of America. Vol. 2, 572.

Yuso, A. M. (2012). *Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano*. Villanueva Gallego.