



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA**
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Estudio de la adsorción de gases en poros de curvatura no constante: el caso de poros elipsoidales

Tesis que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias (Química)

presenta

MA. ERENDIRA AGUILAR HUERTA
2161801307

eaguilarh@xanum.uam.mx

Asesor: Dr. Salomón Cordero Sánchez

Jurado:

Presidente: Dr. Orest Pizio

Secretario: Dr. Salomón Cordero Sánchez

Vocal: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal: Dra. Reyna Ojeda López

Vocal: Dr. Raúl Horacio López

Iztapalapa, Ciudad de México

a 29 de julio del 2022

SINODALES:

Presidente:

Dr. Orest Pizio

Secretario:

Dr. Salomón Cordero Sánchez

Vocal:

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal:

Dra. Reyna Ojeda López

Vocal:

Dr. Raúl Horacio López

*A mis dos guardianas
que me sonríen desde el cielo,
papá y Efra. ♡*

*A mamá,
y a Dul.*

A BB.

Índice general

RESUMEN	III
ABSTRACT	V
INTRODUCCIÓN	VII
OBJETIVOS	XIII
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1. Interacción gas - sólido	1
1.1.1. Potencial en poros cilíndricos: $9 - 3$, $10 - 4$ y $10 - 4 - 3$. . .	4
1.1.2. Potencial en poros esféricos: $9 - 3$, $10 - 4$ y $10 - 4 - 3$. . .	6
1.2. Análisis termodinámico de la adsorción:	
Aproximación de Broekhoff y de Boer	10
1.2.1. Cálculo de una isoterma de adsorción	10
1.2.2. Efecto del tamaño de poro sobre la tensión superficial	12
1.2.3. Estabilidad de la interfase líquido - vapor	14
1.2.4. Criticidad	15
1.3. Simulación Monte Carlo	17
1.3.1. Colectivo Gran Canónico	17
1.3.2. Algoritmo de Metrópolis	18
2. METODOLOGÍA	23
2.1. Aproximación Broekhoff y de Boer	23
2.1.1. Interacción gas - sólido: Poro elipsoidal	24
2.1.2. Adaptación bidimensional a BDB	27
2.1.3. Estabilidad de la interfase y criticidad	29
2.2. Simulación del gas reticulado	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1. Aproximación Broekhoff y de Boer	32
3.1.1. Curvatura de la interfase líquido - vapor: Contribución me- cánica del potencial	32
3.1.2. Potencial de interacción gas - sólido	33
3.1.3. Condensación capilar	34

3.1.4.	Presiones de condensación capilar	37
3.1.5.	Caracterización de la capa adsorbida	38
3.1.6.	Isotermas de adsorción de N ₂ y Ar	40
3.1.7.	Criticidad	43
3.1.8.	Energía de interacción gas - sólido	45
3.2.	Simulación Monte Carlo	47
3.2.1.	Efecto de la relación $J w$ sobre las isotermas de adsorción .	47
3.2.2.	Efecto de la excentricidad sobre las isotermas de adsorción .	48
3.2.3.	Evolución del llenado capilar	49
3.2.4.	Comparación de BDB con simulación MC	50
CONCLUSIONES		53
Bibliografía		55

RESUMEN

El avance en la síntesis de materiales porosos ha permitido generar sólidos con estructura elíptica. Esta geometría porosa dificulta obtener propiedades texturales de manera sencilla debido a que no se tiene un modelo para poros elipsoidales mediante la adsorción de gases. Por este motivo es necesario incorporar este tipo de geometría en los métodos de caracterización existentes. En este trabajo se planteó una metodología que describe la termodinámica de adsorción en un poro con geometría elipsoidal, mediante una modificación a la aproximación de Broekhoff y de Boer (BDB). Además, los resultados obtenidos con BDB se compararon con los calculados mediante simulación molecular Monte Carlo (MC) usando el modelo de gas reticulado adaptado a una geometría elipsoidal.

La modificación a BDB consistió en dos partes: *i*) se incorporó el potencial intermolecular tipo Lennard Jones ($12 - 6$) para la interacción fluido – fluido y fluido – sólido; y *ii*) se adaptó la curvatura de la interfase líquido – vapor a la geometría del poro. El potencial de interacción fluido – sólido fue sustituido por una integral sobre el sustrato sólido, del tipo Steele $10 - 4$ y $10 - 4 - 3$, que resultó ser función de los dos semiejes (a y c) que describen al poro y el ángulo azimutal, θ , así como de la densidad del sólido y los parámetros de interacción intermolecular ($\epsilon_{fs}, \sigma_{fs}$). La curvatura de la interfase líquido – vapor fue incorporada con los dos principales radios de curvatura de la cavidad, considerando una película adsorbida de espesor, t_{ad} , que es función de a , c , θ , y la presión a una temperatura dada.

Se examinó la geometría de los poros para dos casos: oblatos ($a > c$) y prolatos ($c > a$), utilizando Ar a 87.3 K y N_2 a 77.4 K para fines de determinación de textura. Como parámetro de caracterización de los semiejes de los poros se utilizó la excentricidad¹, ξ . Se establecieron los criterios de criticidad² para condensación capilar a partir de la primera, segunda y tercera derivada de la energía libre de Gibbs.

Se definieron como parámetros en la condensación capilar, θ_{cc}^o , θ_{cc}^p , t_{cc}^o y t_{cc}^p (donde los superíndices o y p indican oblatos y prolatos, respectivamente; y cc indica condensación capilar). La inestabilidad de la interfase líquido – vapor que originó la

¹Relación que determina que tan esférico o alargado es el elipsoide, cuando ξ es igual a cero, es el caso de una esfera y cuando ξ tiende a 1, el de un elipsoide muy alargado.

²Tamaños críticos de espesor de capa adsorbida, presión y semiejes que determinan la condensación capilar.

condensación capilar se dio en las regiones con mayor valor de curvatura de cada poro; que resultaron, $\theta_{cc}^o = \pi/2$ y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$. Por su parte las cantidades t_{cc}^o y t_{cc}^p , varían como una función de los semiejes a y c , y la presión, p .

Se calcularon los tamaños críticos de los semiejes a partir de las derivadas de la energía libre respecto al espesor de capa adsorbida. Se encontró que solo uno de los dos semiejes del poro determina la criticidad. Este semieje es: a_C^o en oblatos y c_C^p en prolatos (donde C se refiere al valor crítico). De esta manera, para poros con alguno de los semiejes mayores a las cantidades anteriores se obtuvieron los valores del espesor de capa adsorbida correspondientes a una presión dada para determinar las isothermas de adsorción. En general, cuando la excentricidad de los poros tiende a 1, la presión de condensación capilar en oblatos es mayor que en prolatos, y conforme tiende a 0 la presión de condensación capilar de los oblatos y prolatos se aproxima hasta igualarse a la de una esfera. Se observó también que el tamaño de los poros y la excentricidad determinan el desarrollo de la condensación capilar durante la adsorción multicapa, este efecto se vio reflejado en una modificación en la distribución de espesores de la capa adsorbida. El valor del espesor es más grande en las regiones de mayor curvatura, θ_{cc}^o y θ_{cc}^p , y aumenta de valor conforme la excentricidad crece. Además, los resultados de las isothermas de adsorción se compararon con los obtenidos con poros esféricos y cilíndricos.

Por otro lado, el modelo de gas reticulado elipsoidal permitió evaluar los efectos de excentricidad en las isothermas de adsorción, mostrando que estas se recorren a valores más bajos de μ conforme la excentricidad aumenta. Además, se siguió la evolución del llenado capilar mediante dibujos de planos del poro a diferentes valores de densidad, estos resultados sugieren regiones asociadas a ciertos valores de θ donde se adsorbe mayor cantidad de fluido. Finalmente, se realizó una comparación cualitativa de las isothermas de adsorción de MC con las isothermas de BDB que permitió identificar algunas coincidencias, principalmente, los efectos de excentricidad.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis se encuentran publicados en [1, 2]:

- ◇ Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F.; Domínguez-Ortiz, A. y Villegas-Cortez, J. Adsorption **2020**, 26, 553-561.
DOI: [10.1007/s10450-021-00326-8](https://doi.org/10.1007/s10450-021-00326-8)
- ◇ Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F. y Villegas-Cortez, J. Adsorption **2021**, 27, 1003-1011.
DOI: [10.1007/s10450-020-00235-2](https://doi.org/10.1007/s10450-020-00235-2)

ABSTRACT

Progress in synthesizing porous materials has made possible to generate solids with elliptical structures. This type of porous geometry makes challenging to obtain textural properties in a simple way due to the fact that there is no model for ellipsoidal pores through gas adsorption. For this reason, it is necessary to incorporate this type of geometry into existing characterization methods. In this work, a methodology was proposed that describes the adsorption thermodynamics in an ellipsoidal pores, by means of a modification of the approximation of the Broekhoff and Boer theory (BDB). In addition, the results obtained with BDB were compared with those calculated by Monte Carlo (MC) simulation using the lattice gas model fitted to ellipsoidal geometries.

The modification to BDB consisted of two parts: *i*) the Lennard Jones potential (12 – 6) was incorporated for fluid - fluid and fluid - solid interactions; and *ii*) the curvature of the liquid - vapor interface was adapted to the pore geometry. The fluid - solid interaction was replaced by an integral over the solid substrate, of the Steele 10 – 4 and 10 – 4 – 3 type, which resulted to be a function of the two semiaxes (a y c) that describe the pore and the azimuthal angle, θ , besides the density of the solid and the intermolecular interaction parameters ($\epsilon_{fs}, \sigma_{fs}$). The curvature of the liquid - vapor interface was incorporated with the two main radii of curvature of the pore, considering an thickness or the adsorbed layer, t_{ad} , which is a function of a , c , θ , and the pressure at a given temperature.

Pore geometry was examined for two cases: oblates ($a > c$) and prolates ($c > a$), using Ar at 87.3 K and N_2 at 77.4 K for texture determination purposes. The eccentricity³, ξ , was used as a useful characterization parameter of the semi-axes of the pores. Limit conditions⁴ for capillary condensation were established from the first, second, and third derivatives of the Gibbs free energy.

As parameters of capillary condensation were defined, θ_{cc}^o , θ_{cc}^p , t_{cc}^o y t_{cc}^p (where superscripts *o* and *p* indicate oblates and prolates, respectively; and superscript *cc* indicates capillary condensation). The instability of the liquid - vapor interface

³Relation that determines how spherical or elongated an ellipsoid is, when ξ is equal to zero, this is the case of a sphere and when ξ tends to 1, it corresponds to an elongated ellipsoid.

⁴Critical sizes of thickness of the adsorbed layer, pressure and semi-axes that determine capillary condensation.

that originated capillary condensation occurred in the regions with the highest value of curvature of each pore; these zones correspond to, $\theta_{cc}^o = \pi/2$ y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$. And the amounts t_{cc}^o y t_{cc}^p , are a function of the semiaxes a and c , and the pressure, p .

The critical sizes of the semiaxes were calculated from the third derivatives of the free energy with respect to the thickness of the adsorbed layer. It was found that only one of the two semiaxes of the pore determines the criticality. This semi-axis is: a_C^o in oblates and c_C^p in prolates (where C refers to the critical value). In this way, the values of the thickness of the adsorbed layer at a given pressure were obtained to determine the adsorption isotherms for pores with some of the semi-axes greater than the above amounts, a_C^o and c_C^p . In general, when the eccentricity of the pores approaches 1, the capillary condensation pressure in oblates is greater than in prolates, while as it approaches 0 the capillary condensation pressure of oblates and prolates tends to be equal to that of a sphere. The size of the pores and the eccentricity determine the development of capillary condensation during multilayer adsorption, this effect was reflected in variations of the thickness of the adsorbed layer. The value of the thickness is larger in the regions with greater curvature, θ_{cc}^o and θ_{cc}^p , and increases its value as the eccentricity increases. The results of the adsorption isotherms were compared with those obtained with spherical and cylindrical pores.

On the other hand, the ellipsoidal lattice gas model allowed us to evaluate the effects of eccentricity in the adsorption isotherms, showing that the isotherms are displaced to lower values of μ as the eccentricity increases. In addition, the evolution of capillary filling was followed by snapshots of pore planes at different density values; these results suggest regions associated with certain values of θ where a greater amount of fluid is adsorbed. Finally, a qualitative comparison of the MC adsorption isotherms with the BDB isotherms was carried out, allowing in this way the identification of some coincidences, mainly the eccentricity effects.

The results obtained during the development of this thesis are published in [1, 2]:

- ◇ Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F.; Domínguez-Ortiz, A. and Villegas-Cortez, J. Adsorption **2020**, 26, 553-561.
DOI: [10.1007/s10450-021-00326-8](https://doi.org/10.1007/s10450-021-00326-8)
- ◇ Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F. and Villegas-Cortez, J. Adsorption **2021**, 27, 1003-1011.
DOI: [10.1007/s10450-020-00235-2](https://doi.org/10.1007/s10450-020-00235-2)

INTRODUCCIÓN

El progreso en la síntesis de materiales porosos ha permitido desarrollar una gran cantidad de sólidos con diversas morfologías. En los últimos años, los poros con geometría elipsoidal han llamado la atención, principalmente en zeolitas y xerogeles, por ejemplo: poros con sección transversal elíptica de zeolitas (UTD-1) con tamaño de poro de $0.75 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ y $0.66 \text{ nm} \times 0.39 \text{ nm}$ [3, 4] y xerogeles con cavidades elipsoidales con semiejes que varían de 1.6 hasta 10 nm (ver figura 1) [5]. Debido a la complejidad de la estructura porosa de estos y otros materiales, es difícil estudiar los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante la adsorción de gases. Para ello es necesario asumir que los poros pueden ser representados con geometrías específicas para modelar las interacciones gas – sólido y así aproximar los resultados con los datos experimentales [6, 7]. Las geometrías de poros más utilizadas son: placas paralelas para materiales de carbono como grafito, cilindros para sólidos como MCM-41, SBA-15 y esferas para SBA-16 [8-11]. De esta manera a través del correcto modelamiento de la estructura porosa, así como de las interacciones fluido – sólido y fluido – fluido, se obtienen propiedades relacionadas con el sustrato, por ejemplo, la porosidad, el área superficial específica, el volumen de poros, la conectividad, distribuciones de tamaño de poro, etc. [12].

La adsorción puede describirse a través de la termodinámica clásica y estadística. Existen dos métodos que describen la adsorción: *i*) Modelos/Teorías de adsorción y *ii*) simulación molecular. Los modelos y teorías de adsorción se dividen en aproximaciones macroscópicas o microscópicas. Los modelos macroscópicos estudian la adsorción a través de la termodinámica clásica con la ecuación de capilaridad de Kelvin y sus modificaciones (por ejemplo, la aproximación de Broekhoff y de Boer, BDB) [13-15]. Bajo esta aproximación se formulan las siguientes suposiciones. El fenómeno de la adsorción inicia con la formación de una capa adsorbida que aumenta de grosor hasta que aparece una transición de fase de primer orden (de gas adsorbido a fase condensada adsorbida), sustentada en una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre. Esto significa que se produce una discontinuidad en la evolución del espesor de la película adsorbida a una presión característica, denominada presión de condensación capilar. Sin embargo, este tratamiento termodinámico clásico, lógicamente, no predice con exactitud los resultados experimentales en poros en la escala nanométrica, debido principalmente a que se asume que el fluido es un líquido después de completar la monocapa y está dividido por una interfaz líquido - vapor, con un valor de tensión

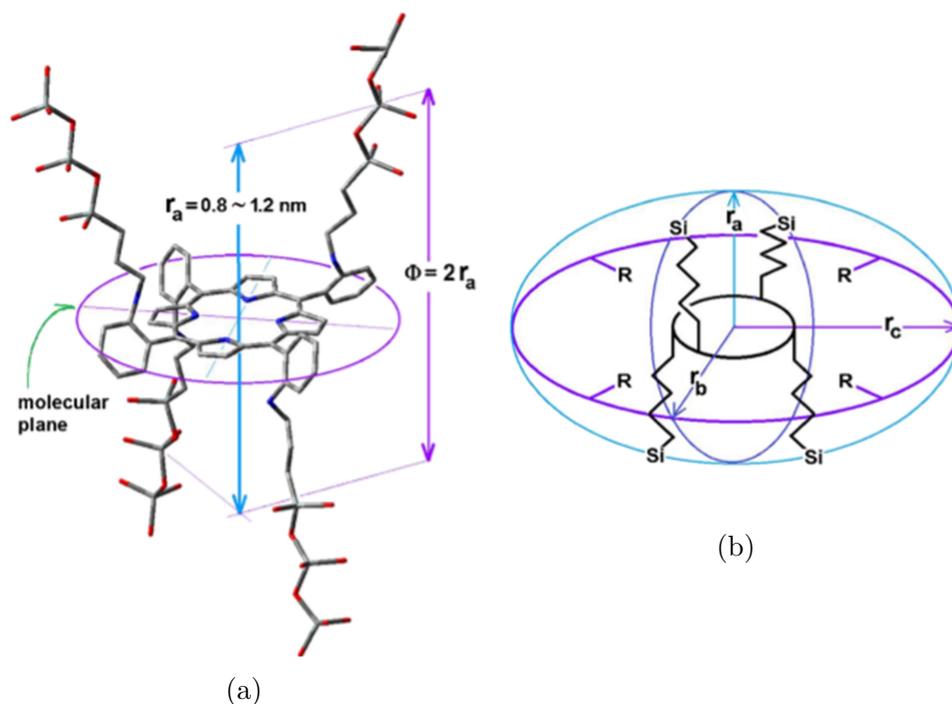


Figura 1: a) Ejemplo del encapsulamiento de porfirinas en matrices de sílice y b) propuesta de cavidades elipsoidales [5].

superficial igual al correspondiente a la fase volumétrica. Es evidente que en un poro nanométrico ($< 7 \text{ nm}$) esto no ocurre así, ya que debido a las dimensiones del poro las paredes interactúan con el fluido más allá de la monocapa, además que la tensión interfacial depende del tamaño del poro y no se puede describir en términos de la termodinámica macroscópica [16]. A pesar de lo anterior, este tipo de aproximación tiene la ventaja de ser computacionalmente menos exigente. Además, permite establecer o atribuir el fenómeno de la adsorción a contribuciones específicas como el potencial de interacción o la curvatura de la interfase a nivel nanoscópico; y obtener los espesores de capa adsorbida críticos y las presiones de condensación/evaporación capilar de manera sencilla. Asimismo, con esta aproximación se obtienen de forma directa las energías libres de las dos fases involucradas (líquido – vapor) para obtener la transición de fase de primer orden, condensación capilar. A pesar de ser una aproximación clásica con una adecuada modificación ha demostrado describir cualitativamente correcta la adsorción y desorción en poros de geometría cilíndrica con $d > 7 \text{ nm}$ [17].

Por otro lado, a través de la termodinámica estadística se describe la adsorción utilizando simulaciones moleculares y la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [18-21]. La simulación molecular permite describir el comportamiento de fluidos confinados en poros más realistas o complejos con interconectividad y defectos superficiales. Además, logra predecir adecuadamente la histéresis en poros cilíndricos: a medida que el tamaño de poro disminuye, el ciclo de histéresis se

encoge y desaparece, situación similar a lo reportado experimentalmente [12]. No obstante, estos modelos son computacionalmente costosos. DFT ha estudiado poros de longitud infinita con geometrías simples en la gama micro – mesoporo y predicen con buena exactitud la condensación capilar y presiones de desorción en poros cilíndricos con diámetros mayores a 5 nm [22, 23]. El uso de tales poros infinitos permite calcular la interacción fluido – sólido utilizando una función matemática simple que sólo depende de la posición radial, r , en el poro, como es el caso de geometrías esféricas, cilíndricas y placas paralelas [12]. Sin embargo, esta situación representa una limitante cuando se requiere estudiar poros con geometrías más sofisticadas, donde se requiera un potencial de interacción bidimensional [24, 25].

Los potenciales de interacción fluido – sólido se dividen en dos *i*) aquellos que consideran paredes atomísticas y *ii*) aquellos que describen una pared sin estructura. En el primer caso el potencial es calculado como una suma sobre cada interacción átomo – átomo y son bastante útiles en simulación molecular para poder representar paredes con rugosidades y poros con geometrías irregulares [12, 26, 27]. En el caso de paredes sin estructura, las interacciones entre moléculas y átomos de la pared se sustituye por una integral sobre el sustrato sólido, que se calcula generalmente integrando el potencial de 12 – 6 Lennard-Jones y dependen de cómo se defina el sistema de coordenadas del poro y los límites de integración, por lo que la geometría porosa es bastante importante. Estos últimos potenciales son más sencillos de incorporar a diferentes teorías en comparación a los atomísticos. Actualmente se encuentran reportados potenciales para poros cilíndricos, entre placas paralelas y esféricos [8, 28-30], y son ampliamente utilizados en los modelos moleculares de adsorción [18, 20, 31-33]. Algunos de estos potenciales son conocidos por los números que representan las potencias a la que se encuentra el potencial en su forma integrada, por ejemplo, potencial de Steele 9 – 3, 10 – 4 o 10 – 4 – 3 [8].

A partir de la caracterización de materiales porosos y estudios teóricos se ha encontrado que la geometría, tamaño, naturaleza y composición química de los poros determinan el desarrollo de la adsorción [34]. Por lo anterior, en este trabajo se explica cómo ocurrirá el fenómeno de adsorción de gases en un mesoporo elipsoidal, a través del enfoque proporcionado por la aproximación de Broekhoff y de Boer con un potencial de interacción tipo Lennard Jones (12 – 6) para los pares fluido – fluido y fluido – sólido y una curvatura elipsoidal de la interfase líquido – vapor.

La elección de la aproximación de Broekhoff y de Boer se basa en dos razones. Primeramente, la sencillez de su formulación y flexibilidad para adaptarse a la descripción de la criticidad de la adsorción como transición de fase; y, en segundo lugar, debido a su sencilla implementación y bajo costo computacional.

A pesar de que la aproximación de BDB es exclusivamente macroscópica ha demostrado que proporciona una descripción cualitativamente correcta de la adsorción y desorción en poros de geometría simple. Por ejemplo, recientemente ha sido utiliza-

da para estudiar heterogeneidades geométricas de rugosidades en poros cilíndricos [35]. También se ha estudiado la deformación inducida en mesoporos cilíndricos y la desorción en poros tipo cuña [36, 37]. Desde luego que los supuestos bajo esta aproximación son rebatibles, pero a cambio se obtiene una descripción útil para abordar un tema complejo como lo es el estudio de la adsorción en un poro de curvatura variable. Bajo el esquema de esta aproximación, el fenómeno de la adsorción queda definido través de una ecuación general que describe la competencia entre las fuerzas capilares (parte mecánica del potencial: contribución de la curvatura de la interfase líquido – vapor) y las fuerzas adsorbentes (potencial de adsorción entre las moléculas del gas y del sólido) [38]; y se puede aplicar a cualquier muestra porosa para proporcionar una relación cuantitativa entre el tamaño del poro y el cambio de la presión de vapor.

La aproximación de BDB permite estudiar la capa adsorbida durante la adsorción de gases a través de la energía libre de Gibbs. En este trabajo los principales resultados fueron obtenidos a partir de las derivadas de la energía libre. Con la primera derivada se estudió la transición de fase de primer orden reflejada en una discontinuidad en la isoterma de adsorción, donde la capa adsorbida creció sustancialmente por el efecto de la atracción entre las paredes porosas y el adsorbato hasta la aparición de la condensación capilar [24, 39, 40]. Con la segunda derivada se establecieron las coordenadas específicas que dan lugar a la condensación capilar, dado que la ubicación exacta de la transición viene dada por la igualdad de la energía libre entre las dos fases involucradas. Obteniéndose de esta forma la presión y espesor de capa adsorbida que indica la inestabilidad mecánica de la curvatura de la interfase líquido – vapor. Y finalmente con la tercera derivada de la energía libre se caracterizó la criticidad de poro, definiéndose un tamaño de semieje de poro que establece un límite para la aparición de la condensación capilar. Este parámetro puede entenderse también como un tamaño límite para la definición de un microporo o de un mesoporo [41]. La exactitud de estos resultados (presión de condensación capilar, espesor de condensación capilar y tamaño de semieje crítico) dependen en gran medida del potencial utilizado para calcular la interacción gas – sólido y los parámetros de interacción elegidos [8, 28-30].

Actualmente no hay estudios referentes a poros con geometría elipsoidal, pero existen muchos estudios sobre adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos a 77.4 K. En la figura 2 se comparan las predicciones del modelo de NLDFIT, Teoría de los Funcionales de la Densidad No Local, (círculos vacíos conectados con líneas azules) y GCMC, Monte Carlo Gran Canónico, (cuadrados conectados con líneas negras); los puntos que aparecen en la gráfica fueron tomados de la referencia [42]; además se añadieron los resultados obtenidos con la aproximación de BDB utilizando los potenciales de interacción gas – sólido reportados en literatura de poros con geometría cilíndrica [28, 30] y los parámetros energéticos reportados en [42]. En esta última figura se observa que las presiones de condensación obtenidas mediante BDB con los potenciales 10 – 4 – 3 (círculos llenos conectados con lí-

neas punteadas azules) se aproximan a las calculadas con NLDFIT (círculos vacíos conectados con líneas azules) en la región de mesoporos con diámetros mayores a 7 nm , mientras que los otros potenciales $9 - 3$ (cuadrados vacíos conectados con líneas verdes) y $10 - 4$ (cuadrados llenos conectados con líneas en naranja), tienen menor precisión incluso en $d > 7 \text{ nm}$. El potencial $10 - 4 - 3$ caracteriza la primera capa de sólido incorporando una densidad diferente en esta capa a la densidad uniforme del material, esto es mediante un término al cubo incorporado al potencial, lo cual mejora su precisión en comparación al $10 - 4$ y al $9 - 3$. Por lo tanto, utilizar un potencial de interacción gas - sólido adecuado es muy importante para mejorar las aproximaciones clásicas durante la adsorción. En este trabajo se presenta el desarrollo de un potencial de interacción gas - sólido en poros elipsoidales para incorporarlo en la aproximación de BDB, junto con la curvatura de la interfase líquido - vapor que se establece a partir de los dos principales radios de curvatura del poro. A partir de lo anterior se estudió la adsorción de N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K en poros elipsoidales estudiando diferentes excentricidades.

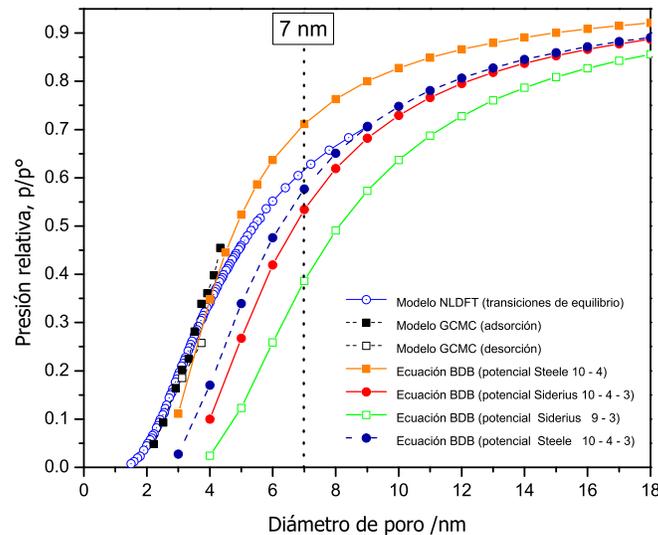


Figura 2: Presiones relativas de condensación capilar durante la adsorción de N_2 a 77.4 K en poros cilíndricos de diferentes tamaños, los datos de GCMC y NLDFIT fueron tomados de la referencia [42], y se adicionan los calculados aquí con la aproximación de BDB probando diferentes potenciales de interacción gas - sólido [28, 30].

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con la aproximación de BDB durante la adsorción se utilizó el modelo de gas reticulado con simulación Monte Carlo. Este modelo ha demostrado que conduce a resultados cualitativamente satisfactorios que permiten una buena comprensión del fenómeno de la adsorción. Recientemente se estudió la adsorción de moléculas orgánicas con el modelo de gas reticulado que reproducen tendencias termodinámicas, como energía

y entropía observadas en simulación y experimentos detallados [43]. Otros autores lo han utilizado para la adsorción de H_2 en grafeno, encontrando similitudes en la forma escalonada de las isothermas con las obtenidas con datos experimentales, además de describir la formación de monocapa y condensación de H_2 [44]. Incluso se han estudiado mezclas binarias en redes cuadradas [45]. Todos estos estudios proporcionan un marco para interpretar consistentemente los hallazgos experimentales o de teoría minimizando la cantidad de cálculos y optimizando la velocidad de computo. Por consiguiente en este trabajo se eligió un modelo de gas reticulado elipsoidal para contrastar cualitativamente los resultados obtenidos con la aproximación de BDB e identificar las similitudes o diferencias en los comportamientos más destacados en este estudio. Tales como, los efectos de excentricidad en las isothermas de adsorción, las diferencias entre las isothermas de oblatos y prolatos y la evolución del llenado capilar.

OBJETIVOS

General

Describir la adsorción de N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K en poros con geometría elipsoidal mediante la caracterización de la interacción fluido - sólido y la curvatura de la interfase líquido - vapor bajo la aproximación de Broekhoff y de Boer, de tal forma que se consiga un marco teórico apropiado que pueda describir la adsorción en sustratos sólidos con este tipo de geometría.

Particulares

- Describir la interacción fluido - sólido a través de la integración de un potencial tipo Lennard- Jones, estableciendo los límites de integración apropiados que representen la geometría porosa elipsoidal e incorporar la forma integrada de este potencial a la aproximación Broekhoff y de Boer.
- Caracterizar la curvatura interfacial (líquido - vapor) a partir de los dos principales radios de curvatura de la geometría del poro e incorporarla a la aproximación Broekhoff y de Boer.
- Calcular isothermas de adsorción a partir de la aproximación de Broekhoff y de Boer modificada para la geometría elipsoidal y describir la distribución de espesores de capa adsorbida utilizando como adsorbente N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K.
- Aplicar los criterios de la estabilidad termodinámica para la interfase líquido - vapor a partir de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs y establecer la presión asociada a la condensación capilar en cada poro como función de la excentricidad.
- Establecer la criticidad del poro a partir de la primera, segunda y tercera derivada de la energía libre de Gibbs para determinar el tamaño crítico de los semiejes que defina la adsorción con condensación capilar.
- Comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos a partir de la misma metodología durante la adsorción en poros con geometría cilíndrica y esférica.

- Estudiar y analizar el comportamiento de la adsorción de N_2 a 77.4 K en poros elipsoidales a través de simulación Monte Carlo utilizando el modelo de gas reticulado y comparar los resultados obtenidos con la aproximación de Broekhoff y de Boer.

Capítulo 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Interacción gas - sólido

Las interacciones físicas de los gases con los sólidos son un fenómeno universal. Se sabe que un gas formará una película adsorbida en la superficie de cualquier sólido a condiciones dadas de presión y temperatura.

Para estudiar este sistema es necesario establecer algunas suposiciones, el sólido es rígido, plano, es decir, suavizado con átomos expuestos en la superficie, y estos átomos son idénticos, con una distancia entre átomos igual y misma simetría. Es decir, "un cristal perfecto". Además, la energía de interacción de una molécula de gas con la superficie se asume que está dada por la suma de las interacciones de la molécula con los átomos de sólido que actúan como centros individuales y se pueden representar como una distribución continua, es decir, como un fondo energético sin detalles del sólido "suavizando el sólido"[46].

El potencial de interacción del par gas – sólido, puede ser representado por una función de Lennard Jones (LJ):

$$e_{gs}(\rho_i) = 4\varepsilon_{gs} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{\rho_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{\rho_i} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

donde ρ_i es la distancia entre un átomo de gas y un i -ésimo átomo de sólido, ε_{gs} la profundidad del pozo de energía, y σ_{gs} es un parámetro de distancia intermolecular gas - sólido de LJ.

Asumiendo que la energía total $U(r)$ es igual a la suma de energía por pares

$$U_s(r) = \sum_i e_{gs}(\rho_i) \quad (1.2)$$

donde r es la posición del átomo de gas en relación con algunos puntos de referencia en el sólido.

Se puede reemplazar la suma en la ecuación 1.2 por una integración. Esto se logra considerando un sólido en el plano xy , y a z como la distancia entre un átomo de gas y la superficie. De esta forma la variable discreta ρ_i se reemplaza por una

variable continua, ρ :

$$\rho = \sqrt{X^2 + Y^2 + (z + Z)^2} \quad (1.3)$$

donde X, Y y Z son coordenadas de volumen (dV) en el sólido. Entonces:

$$U_s = \int_{SÓLIDO} \rho_s e_{gs}(\rho) dV \quad (1.4)$$

donde ρ_s es el número de centros que interactúan en unidad de volumen en el sólido, en otras palabras, la densidad numérica del sólido. Sustituyendo 1.1 y 1.3 en 1.4, se obtiene

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{\sigma_{gs}^{12}}{(S + (z + Z)^2)^6} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(S + (z + Z)^2)^3} \right) \pi dS dZ \quad (1.5)$$

donde $X^2 + Y^2 = S$. La integración se hace en coordenadas polares, integrando con respecto a S para obtener

$$U_s(r) = 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\infty \left(\frac{2}{5} \frac{\sigma_{gs}^{12}}{(z + Z)^{10}} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(z + Z)^4} \right) dZ \quad (1.6)$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene,

$$U_s(z) = \frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right] \quad (1.7)$$

La ecuación anterior se conoce como potencial 9 – 3. La precisión de esta aproximación, depende de la distancia entre el átomo de gas y la superficie; esta se vuelve más precisa lejos de la superficie [46].

Otra forma de expresar el potencial de interacción es en su forma 10 – 4, que proviene de integrar la ecuación 1.2 en las coordenadas de área (dX y dY), después de reemplazar la suma por una integración y donde ρ_i fue sustituida por $\rho = \sqrt{(X^2 + Y^2 + z^2)}$. Matemáticamente se expresa como:

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_A \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{\sigma_{gs}^{12}}{(X^2 + Y^2 + z^2)^6} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(X^2 + Y^2 + z^2)^3} \right) \pi dX dY \quad (1.8)$$

donde ρ_A es la densidad de área del sólido, que puede asumirse como $\rho_A = \Delta\rho_s$, sí Δ es el espacio entre una y otra placa de sólido [8]. De la integración respecto a X y Y se obtiene el potencial 10 – 4:

$$U_s(z) = 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_A\sigma_{gs}^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 \right] \quad (1.9)$$

El potencial de la ecuación 1.9 a pesar de mejorar la aproximación 9 – 3, puede interpretarse como incompleto, debido a que pierde información de la interacción

con el sólido donde la densidad corresponde a ρ_s .

Con la finalidad de mejorar el potencial 10 – 4 existe otro procedimiento para la descripción de la interacción gas - sólido, que se basa en asumir lo siguiente[8]:
i) la interacción desde $z = 0$ hasta las moléculas de sólido en la superficie es representada por una interacción LJ (12 – 6) y por una densidad de $\rho_A = \Delta\rho_s$ (nótese que esta expresión corresponde al potencial 10 – 4, cuando $\rho_A = \Delta\rho_s$); y *ii)* la interacción desde $z = \alpha\Delta + z$ hasta infinito es representada por una interacción atractiva LJ (6), con una densidad uniforme, ρ_s , donde α es un ajuste empírico que se adiciona para mejorar la aproximación. Lo anterior se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$U_z(z) = 4\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s \int_0^\infty \int_0^\infty \left(\frac{\sigma_{gs}^{12}}{(S+z^2)^6} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(S+z^2)^3} \right) \pi dS \\ + 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_{\alpha\Delta+z}^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \left(-\frac{\sigma_{gs}^6}{(S+z^2)^3} \right) \pi dS dz \quad (1.10)$$

donde $X^2 + Y^2 = S$. Integrando en coordenadas polares con respecto a S se obtiene,

$$U_s(z) = 2\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s \left[\frac{2}{5} \frac{\sigma_{gs}^{12}}{z^{10}} - \frac{\sigma_{gs}^6}{z^4} \right] + 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s \int_{\alpha\Delta+z}^\infty \left(-\frac{\sigma_{gs}^6}{z^4} \right) dz \quad (1.11)$$

Resolviendo la integral en 1.11, queda:

$$\frac{U_s(z)}{\varepsilon_{gs}} = 2\pi\rho_s\sigma_{gs}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{gs}^4}{3\Delta(\alpha\Delta+z)^3} \right] \quad (1.12)$$

Para placas de grafito, $\rho_s = 0.114 \text{ \AA}^{-3}$, $\Delta = 3.35 \text{ \AA}$ y $\alpha = 0.61$ [8]. El potencial representado por la ecuación 1.12 es conocido como potencial de Steele 10 – 4 – 3.

En resumen, hasta aquí se ha obtenido un potencial 9 – 3 para todo el sólido (ecuación 1.7), integrando toda la superficie, que como ya se mencionó, es una aproximación basada en varias suposiciones que se acerca a la energía correcta a distancias mayores entre las moléculas del gas y los átomos del sólido. También se obtuvo un potencial 10 – 4 (ecuación 1.9) que da una mejor aproximación que el potencial 9 – 3. Y por último, un potencial 10 – 4 – 3 (ecuación 1.12) que considera el espacio entre placas del sólido e integra en dos partes la interacción: considerando una densidad diferente en la primera capa de átomos de sólido a la densidad uniforme del sólido. Esta última aproximación ha demostrado tener una mejor precisión con respecto a las anteriores [8] y es utilizada en modelos moleculares [20]. Sin embargo, ninguna de las anteriores permite estudiar la interacción del átomo de gas cerca de la superficie. Es decir, sin suavizar la superficie. Para esto, es necesario incorporar un vector paralelo a la superficie, de tal forma que se incorpore la estructura cristalina, que dependerá de la celda unitaria. Para mayor información revisar [46].

En las siguientes subsecciones se presentan los potenciales para poros cilíndricos y esféricos encontrados en literatura.

1.1.1. Potencial en poros cilíndricos: 9 – 3, 10 – 4 y 10 – 4 – 3

⊙ Potencial 9 – 3

De manera similar al planteamiento anterior, en poros de geometría cilíndrica [28] el potencial de interacción gas - sólido también puede ser expresado sustituyendo la ecuación 1.1 en 1.2:

$$\frac{U_s(r)}{\varepsilon_{gs}} = 4 \sum_i \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \quad (1.13)$$

Reemplazando la suma por una integral sobre toda la superficie del cilindro, la energía solo depende de r_{gs} (distancia entre un átomo de gas y un enésimo átomo de sólido),

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_R^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] Rdrd\phi dz \quad (1.14)$$

donde r_{gs} es una variable continua que depende del radio del cilindro (R), la distancia entre un átomo de gas y la superficie (z) y el ángulo azimutal (ϕ).

$$r_{gs}^2 = R^2 + z^2 + r^2 - 2Rr \cos \phi \quad (1.15)$$

Integrando a z en coordenadas polares, se obtiene

$$\begin{aligned} U_s(r) = & 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^{2\pi} \int_R^{\infty} \left[\frac{63\pi\sigma_{gs}^{12}}{256(R^2 + r^2 - 2Rr \cos \phi)^{11/2}} \right] Rdrd\phi \\ & - 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^{2\pi} \int_R^{\infty} \left[\frac{3\pi\sigma_{gs}^6}{8(R^2 + r^2 - 2Rr \cos \phi)^{5/2}} \right] Rdrd\phi \end{aligned} \quad (1.16)$$

Continuando con la integración respecto a ϕ [28]:

$$\begin{aligned} \frac{U_s(r)}{\varepsilon_{gs}} = & 4\sigma_{gs}^2\pi\rho_s \int_R^{\infty} \left[\pi \frac{63}{128} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^{10} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]^{-10} \times F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \right] dr \\ & - 4\sigma_{gs}^2\pi\rho_s \int_R^{\infty} \left[\pi \frac{3}{4} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^4 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]^{-4} \times F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \right] dr \end{aligned} \quad (1.17)$$

Y de la integral final se encuentra potencial 9 – 3 para interacción gas - sólido [30]

$$\begin{aligned} \frac{U_s(r)}{\varepsilon_{gs}} = & 8\pi\rho_s\sigma_{gs}^3 \left[\frac{4\sqrt{\pi}\Gamma(5\frac{1}{2})}{9\Gamma(6)} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^9 [1 - \beta^2]^{-9} \times F \left(-\frac{9}{2}, -\frac{7}{2}, 1; \beta^2 \right) \right] \\ & - 8\pi\rho_s\sigma_{gs}^3 \left[\frac{4\sqrt{\pi}\Gamma(2\frac{1}{2})}{3\Gamma(3)} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^3 [1 - \beta^2]^{-3} \times F \left(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 1; \beta^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

donde $\beta = \frac{r}{R}$, F representa una función hipergeométrica y Γ es una función Gamma.

⊙ **Potencial 10 – 4**

Para obtener el potencial 10–4, se utiliza la misma expresión para r_{gs} (ecuación 1.13)[28], en la siguiente integral :

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] R d\phi dz \quad (1.19)$$

después de integrar z y ϕ , se obtiene el potencial 10 – 4:

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2 \left[\frac{63\pi^2\sigma_{gs}^{10}}{128R^{10}(1-\beta^2)^{10}} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \beta^2\right) \right] \\ + 4\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2 \left[\frac{3\pi^2\sigma_{gs}^4}{4R^4(1-\beta^2)^4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \beta^2\right) \right] \quad (1.20)$$

donde $\beta = \frac{r}{R}$ y F representa una función hipergeométrica.

Este último potencial para la interacción fluido - sólido ha sido utilizado ampliamente como modelo molecular en varios trabajos [31, 47, 48]

⊙ **Potencial 10 – 4 – 3**

En el caso de poros cilíndricos también se puede obtener una expresión para el potencial 10 – 4 – 3, tal como el de Steele 10 – 4 – 3 para placas paralelas (ecuación 1.12). Tal como se describió anteriormente, el término al cubo en el potencial incluye una caracterización de la superficie del sólido, en donde la densidad no corresponde a la densidad de volumen del sólido y debe considerarse una densidad de área. En el caso de un poro cilíndrico esto puede entenderse tal como lo muestra la figura 1.1, en donde ρ_s comienza a partir de $R + \alpha\Delta$ y se extiende infinitamente, antes de esto la densidad de área corresponde a $\rho_A = \Delta\rho_s$.

Sigue la misma metodología de la ecuación 1.12, partiendo de dos integrales, cada una con su respectivos límites de integración de la siguiente forma:

$$U_s(r) = 4\Delta\rho_s\varepsilon_{gs} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] R d\phi dz \\ - \rho_s 4\varepsilon_{gs} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{R+\alpha\Delta}^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] R dr d\phi dz \quad (1.21)$$

El primer término integrado de la ecuación 1.21, corresponde al potencial 10–4, cuando $\rho_A = \Delta\rho_s$ y el segundo término se refiere a la parte del sólido donde su densidad es uniforme, es decir, $\rho_A = \rho_s$ (ver figura 1.1).

El potencial 10 – 4 – 3 [30] en su forma integrada es:

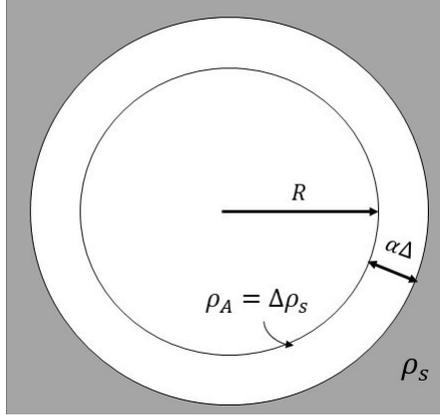


Figura 1.1: Esquema que describe la densidad del sólido en un poro cilíndrico en un plano transversal, bajo las suposiciones del potencial $10 - 4 - 3$. La primera capa del sólido posee un valor dado por $\rho_A = \Delta\rho_s$. Las siguientes capas del sólido poseen una densidad de volumen ρ_s que se mantiene constante en la dirección R .

$$\begin{aligned} \frac{U_s(r)}{\varepsilon_{gs}} &= 4\pi^2 \left[\frac{63\sigma_{gs}^{12}}{128R^{10}(1-\beta^2)^{10}} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \beta^2\right) \right] \\ &+ 4\pi^2 \left[\frac{3\sigma_{gs}^6}{4R^4(1-\beta^2)^4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \beta^2\right) \right] - \frac{\sigma}{\Delta} 2\pi\rho_s\sigma_{gs}^3 \frac{4\sqrt{\pi}\Gamma(2\frac{1}{2})}{3\Gamma(3)} \quad (1.22) \\ &\times \left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{r}{R+\alpha\Delta} \right)^2 \right]^{-3} F\left(\frac{-3}{2}, \frac{-1}{2}, 1; \left(\frac{r}{R+\alpha\Delta} \right)^2\right) \end{aligned}$$

donde $\beta = \frac{r}{R}$, F representa una función hipergeométrica y Γ es una función Gamma.

1.1.2. Potencial en poros esféricos: $9 - 3$, $10 - 4$ y $10 - 4 - 3$

⊙ Potencial $9 - 3$

En el caso de poros esféricos, el potencial de interacción gas - sólido se integra en coordenadas esféricas de la siguiente forma,

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_R^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] r_1^2 \sin\theta d\phi d\theta dr_1 \quad (1.23)$$

donde r_{gs} se representa por

$$r_{gs}^2 = r_1^2 + r^2 - 2r_1r \cos\theta \quad (1.24)$$

integrando respecto a ϕ y θ , se obtiene

$$U_s(r) = 8\pi\varepsilon_{gs}\rho_s \int_R^\infty \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}r_1}{10r} \left(\frac{1}{(r-r_1)^{10}} - \frac{1}{(r+r_1)^{10}} \right) - \frac{2\sigma_{gs}^6r_1^2(r^2+r_1^2)}{(r-r_1)^4(r+r_1)^4} \right] dr_1 \quad (1.25)$$

Finalmente, integrando respecto a r_1 , el potencial 9 – 3 es [49]

$$U_s(r) = 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s\sigma_{gs}^{12} \left[\frac{1}{90} \left(\frac{1}{(r-R)^9} - \frac{1}{(r+R)^9} \right) + \frac{1}{80r} \left(\frac{1}{(r-R)^8} - \frac{1}{(r+R)^8} \right) \right] - 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s \left[\frac{\sigma_{gs}^6 R^3}{3(R-r)^3(R+r)^3} \right] \quad (1.26)$$

⊙ **Potencial 10 – 4**

Para obtener el potencial 10 – 4, partimos de integrar:

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] r_1^2 \sin\theta d\phi d\theta \quad (1.27)$$

donde r_{gs} se calcula con la ecuación 1.24 obteniendo:

$$U_s(r) = 8\pi\varepsilon_{gs}\rho_s \left[\frac{\sigma_{gs}^{12} r_1}{10r} \left(\frac{1}{(r-r_1)^{10}} - \frac{1}{(r+r_1)^{10}} \right) - \frac{2\sigma_{gs}^6 r_1^2 (r^2 + r_1^2)}{(r-r_1)^4 (r+r_1)^4} \right] \quad (1.28)$$

La expresión anterior se puede expandir y representar mediante una suma de la siguiente forma [50], siendo equivalente a la ecuación 1.28 :

$$\frac{U_s(r)}{2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2} = \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma^{10}}{R^i (R-r)^{10-i}} + \frac{\sigma^{10}}{R^i (R+r)^{10-i}} \right] - \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma^4}{R^i (R-r)^{4-i}} + \frac{\sigma^4}{R^i (R+r)^{4-i}} \right] \quad (1.29)$$

⊙ **Potencial 10 – 4 – 3**

El potencial 10 – 4 – 3 para poros esféricos al igual que para poros entre placas (ecuación 1.12) y poros cilíndricos (ecuación 1.22), parten de las mismas suposiciones, y por lo tanto, la expresión matemática para integrar es la siguiente,

$$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] r_1^2 \sin\theta d\phi d\theta - 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{R+\alpha\Delta}^\infty \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] r_1^2 \sin\theta dr d\phi d\theta \quad (1.30)$$

donde r_{gs} se describe con la ecuación 1.24 y se integra en coordenadas esféricas hasta obtener [30],

$$\begin{aligned}
 \frac{U_s(r)}{2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2\Delta} = & \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma^{10}}{R^i(R-r)^{10-i}} + \frac{\sigma^{10}}{R^i(R+r)^{10-i}} \right] - \frac{\sigma}{3\Delta} \left[\left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta-r} \right)^3 \right] \\
 & - \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma^4}{R^i(R-r)^{4-i}} + \frac{\sigma^4}{R^i(R+r)^{4-i}} \right] - \frac{\sigma}{3\Delta} \left[\left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta+r} \right)^3 \right] \\
 & - \frac{\sigma}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma^3}{(R+\alpha\Delta)^i(R+\alpha\Delta-r)^{3-i}} + \frac{\sigma^3}{(R+\alpha\Delta)^i(R+\alpha\Delta+r)^{3-i}} \right]
 \end{aligned} \tag{1.31}$$

En esta sección se ha presentado el desarrollo detallado de los potenciales de interacción gas - sólido 9 - 3, 10 - 4 y 10 - 4 - 3 encontrados en la literatura para poros del tipo: entre placas paralelas, cilíndricos y esféricos (ver tabla 1.1). Es importante conocer la deducción de estos potenciales para poder extrapolarlos a otras geometrías de poro. En este trabajo se utiliza esta metodología para obtener interacciones gas - sólido en poros elipsoidales e incorporarlo a la aproximación de BDB que se describe a continuación.

Tabla 1.1: Potenciales de interacción gas - sólido en poros entre placas paralelas (*), poros cilíndricos (◦) y poros esféricos (●) .

Potencial	Ecuación	Ref
9 - 3*	$U_s(z) = \frac{2}{3}\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^3 \right]$	[46]
10 - 4*	$U_s(z) = 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 \right]$	[46]
10 - 4 - 3*	$U_s(z) = 2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{gs}^4}{3\Delta(\alpha\Delta+z)^3} \right]$	[8]
9 - 3◦	$U_s(r) = 8\pi\rho_s\varepsilon_{gs}\sigma_{gs}^3 \left[\frac{4\sqrt{\pi}}{9} \frac{\Gamma(5\frac{1}{2})}{\Gamma(6)} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^9 [1 - \beta^2]^{-9} \right]$ $\times \left[F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{7}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$ $- 8\pi\rho_s\varepsilon_{gs}\sigma_{gs}^3 \left[\frac{4\sqrt{\pi}}{3} \frac{\Gamma(2\frac{1}{2})}{\Gamma(3)} \left(\frac{\sigma_{gs}}{R} \right)^3 [1 - \beta^2]^{-3} \right]$ $\times \left[F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$	[30]
10 - 4◦	$U_s(r) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2 \left[\frac{63\pi^2\sigma_{gs}^{10}}{128R^{10}(1-\beta^2)^{10}} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$ $+ 4\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2 \left[\frac{3\pi^2\sigma_{gs}^4}{4R^4(1-\beta^2)^4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$	[28]
10 - 4 - 3◦	$U_s(r) = 4\pi^2\varepsilon_{gs} \left[\frac{63\sigma_{gs}^{12}}{128R^{10}(1-\beta^2)^{10}} F\left(-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$ $+ 4\pi^2\varepsilon_{gs} \left[\frac{3\sigma_{gs}^6}{4R^4(1-\beta^2)^4} F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \beta^2\right) \right]$ $- 2\pi\rho_s\varepsilon_{gs}\sigma_{gs}^3 \frac{\sigma}{\Delta} \frac{4\sqrt{\pi}}{3} \frac{\Gamma(2\frac{1}{2})}{\Gamma(3)} \left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{r}{R+\alpha\Delta} \right)^2 \right]^{-3}$ $\times F\left(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, 1; \left(\frac{r}{R+\alpha\Delta} \right)^2\right)$	[30]
9 - 3●	$U_s(r) = 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s\sigma_{gs}^{12} \left[\frac{1}{90} \left(\frac{1}{(r-R)^9} - \frac{1}{(r+R)^9} \right) \right]$ $+ 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s\sigma_{gs}^{12} \left[\frac{1}{80r} \left(\frac{1}{(r-R)^8} - \frac{1}{(r+R)^8} \right) \right]$ $- 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s \left[\frac{\sigma_{gs}^6 R^3}{3(R-r)^3(R+r)^3} \right]$	[49]
10 - 4●	$\frac{U_s(r)}{2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2} = \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma^{10}}{R^i(R-r)^{10-i}} + \frac{\sigma^{10}}{R^i(R+r)^{10-i}} \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma^4}{R^i(R-r)^{4-i}} + \frac{\sigma^4}{R^i(R+r)^{4-i}} \right]$	[50]
10 - 4 - 3●	$\frac{U_s(r)}{2\pi\varepsilon_{gs}\rho_s\sigma_{gs}^2\Delta} = \left[\frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma^{10}}{R^i(R-r)^{10-i}} + \frac{\sigma^{10}}{R^i(R+r)^{10-i}} \right] \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma^4}{R^i(R-r)^{4-i}} + \frac{\sigma^4}{R^i(R+r)^{4-i}} \right]$ $- \frac{\sigma}{3\Delta} \left[\left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta-r} \right)^3 + \left(\frac{\sigma}{R+\alpha\Delta+r} \right)^3 \right]$ $- \frac{\sigma}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma^3}{(R+\alpha\Delta)^i(R+\alpha\Delta-r)^{3-i}} + \frac{\sigma^3}{(R+\alpha\Delta)^i(R+\alpha\Delta+r)^{3-i}} \right]$	[30]

1.2. Análisis termodinámico de la adsorción: Aproximación de Broekhoff y de Boer

De la termodinámica clásica de adsorción, se sabe que la adsorción en mesoporos lleva a la formación de una película adsorbida con una interfase que separa la película del fluido en fase volumétrica, se puede considerar que la película adsorbida es una fase termodinámica distinta, llamada fase adsorbida. Y así, se puede definir el cambio de energía interna para la fase adsorbida debido a la adsorción de moles de adsorbato (dn_{ad}), que es

$$dU_{ad} = TdS_{ad} + \delta W_{ad} + \mu dn_{ad} \quad (1.32)$$

donde U es la energía interna, S la entropía, T es la temperatura, μ el potencial químico y W_{ad} es el trabajo. Asumiendo que la fase adsorbida tiene un volumen V_{ad} , el trabajo mecánico es

$$\delta W_{ad} = -pdV_{ad} - \varphi dA \quad (1.33)$$

donde el primer término es la contribución asociada al cambio de volumen y el segundo al cambio de área de una interfaz. φ , se denomina presión superficial o tensión interfacial.

Las funciones termodinámicas en términos de la fase adsorbida: energía libre de Helmholtz, energía libre de Gibbs y entalpía, están dadas por

$$F_{ad} = U_{ad} - TS_{ad} \quad (1.34a)$$

$$G_{ad} = H_{ad} - TS_{ad} \quad (1.34b)$$

$$H_{ad} = U_{ad} + pV_{ad} \quad (1.34c)$$

y sus diferenciales

$$dF_{ad} = -S_{ad}dT - pdV_{ad} - \varphi dA + \mu dn_{ad} \quad (1.35a)$$

$$dG_{ad} = -S_{ad}dT + V_{ad}dp - \varphi dA + \mu dn_{ad} \quad (1.35b)$$

$$dH_{ad} = TdS_{ad} - V_{ad}dp - \varphi dA + \mu dn_{ad} \quad (1.35c)$$

En equilibrio los potenciales termodinámicos a T, V y T, p constantes, implican, respectivamente:

$$\left(\frac{\partial F_{ad}}{\partial n_{ad}} \right)_{T,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial G_{ad}}{\partial n_{ad}} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.36)$$

1.2.1. Cálculo de una isoterma de adsorción

Utilizando la ecuación 1.35b y 1.36, podemos reescribir

$$\left(\frac{\partial G_{ad}}{\partial n_{ad}} \right)_{T,p} = -\varphi \frac{\partial A}{\partial n_{ad}} + \mu_{T,p} = 0 \quad (1.37)$$

A partir de la ecuación 1.37 se puede obtener la ecuación clásica de Kelvin para sistemas capilares, utilizando en la derivada del área respecto al número de moles adsorbidos la definición de los principales radios de curvatura (c_1 y c_2), considerando que la interfase adquiere la forma de la geometría del poro.

$$\frac{\partial A}{\partial n_{ad}} = \nu_l \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) \quad (1.38)$$

La ecuación 1.38 para un poro esférico es $\partial A/\partial n_{ad} = 2\nu_l/R$ y para un poro cilíndrico $\partial A/\partial n_{ad} = \nu_l/R$, donde R es el radio y ν_l es el volumen molar del líquido a las condiciones de saturación del gas.

Además, se supone que el potencial químico es el de un gas ideal, $\mu_{gid}(T, p) = R_g T \ln p + \mu^0(T)$, a las condiciones de saturación del gas. R_g se refiere a la constante universal de los gases ideales. De esta manera para un poro esférico, se obtiene (ecuación de Kelvin).

$$R_g T \ln(p/p^0) = -2\varphi\nu_l/R \quad (1.39)$$

Cuando la superficie es uniforme, es decir, completamente homogénea y suave, el potencial químico de las partículas en la fase adsorbida se aproxima con la siguiente expresión,

$$\mu_{ad}(T, \varphi, v) = -v + \mu_{ad}^*(T, \varphi) \quad (1.40)$$

donde v es una medida energética de la atracción de las paredes del sólido sobre la fase adsorbida. $\mu_{ad}^*(T, \varphi)$ representa el potencial químico obtenido para una ecuación de estado bidimensional.

Ahora, utilizando la expresión 1.40 para el potencial químico en la ecuación 1.37, considerando que la película adsorbida está en equilibrio con el gas, entonces, $\mu_g(T, p) = \mu_{ad}(T, \varphi, v)$ y la ecuación 1.37 se puede escribir de la siguiente forma

$$-\varphi \frac{\partial A}{\partial n_{ad}} - v + \mu_{ad}^*(T, \varphi) = 0 \quad (1.41)$$

Si se utilizan las definiciones de Kelvin en la derivada del área respecto al número de moles y el potencial químico del gas ideal $\mu_{ad}^*(T, \varphi) = \mu_{gid}$, para un poro cilíndrico se tendría,

$$R_g T \ln p/p^0 = -\frac{\varphi\nu_l}{R - t_{ad}} + v \quad (1.42)$$

donde R es el radio del cilindro y t_{ad} es conocida como espesor de la capa adsorbida. En una superficie heterogénea v no puede ser constante, debe cambiar de un punto a otro, para mantener constante el potencial químico. Para incorporar esta contribución es necesario utilizar un potencial de interacción entre la fase adsorbida y el sólido, como los descritos en la sección 1.1, y entonces la cantidad v pasa a ser una función de la posición de las moléculas adsorbidas en la interfase y del tamaño del poro, (t_{ads} y R , respectivamente). Por lo tanto, la ecuación 1.42, para el caso particular de un poro cilíndrico se reescribe como,

$$R_g T \ln p/p^0 = -\frac{\varphi\nu_l}{R - t_{ad}} + v(t_{ad}, R) \quad (1.43)$$

La ecuación 1.43, es conocida como la aproximación de Broekhoff y de Boer para un poro cilíndrico. Para calcular los espesores de capa adsorbida t_{ad} y sus respectivos valores de p/p^0 durante la adsorción con la ecuación anterior, se hacen dos suposiciones. Primero que el término $\mu_a^*(T, \varphi)$ de la expresión 1.40 está dado por $\mu_a^*(T, \varphi) = \mu_{gid} + \int dr \Phi_{LJ}(r)$, donde $\Phi_{LJ}(r)$ es un potencial de energía de interacción entre los pares fluido – fluido; y segundo que $v(t_{ad}, R)$ puede describirse mediante las ecuaciones 1.18, 1.20 y 1.22 [28, 30]. Finalmente la ecuación 1.43 se expresa como:

$$R_g T \ln p/p^0 = -\frac{\varphi v_l}{R - t_{ad}} + v(t_{ad}, R) + \int_{t_{ad}}^R dr \Phi_{LJ}(r) \quad (1.44)$$

Con esta expresión se verifica que a una temperatura dada, existe una presión asociada a un valor de t_{ad} . Aunque este valor de t_{ad} está limitado por la estabilidad de la interfase líquido - vapor, como se describirá en la sección 1.2.3. También es importante mencionar que hasta aquí, no hemos mencionado cómo interpretar a φ , para ello es necesario considerar el tratamiento descrito en la siguiente sección.

1.2.2. Efecto del tamaño de poro sobre la tensión superficial

Para el tratamiento de la tensión superficial partimos de suponer que el sistema está compuesto por dos fases homogéneas separadas por una capa delgada inhomogénea donde se localiza una transición de una fase a otra. Clásicamente, se puede asumir que las dos fases se dividen por una superficie imaginaria, que se encuentra dentro de la capa de inhomogeneidad, denominada superficie divisora de Gibbs (superficie de tensión) [51].

A partir de esta definición de Gibbs, se ha encontrado que el efecto del radio de curvatura sobre la tensión superficial podría ser despreciable en ciertos tamaños de poro, donde el tratamiento macroscópico es aceptable, sin embargo es necesario corregir la tensión superficial en la ecuación 1.41 cuando el tamaño de poro disminuye [51].

Para demostrar esto, partimos de la dependencia de la tensión superficial (φ) con el radio de una burbuja (r), para el caso de un solo componente. En un sistema de dos fases a temperatura constante

$$d\varphi = -\Gamma d\mu \quad (1.45)$$

donde Γ es la densidad superficial de la materia en el límite de las dos fases. El equilibrio entre las fases a una temperatura dada permite obtener,

$$dp^l = \gamma^l d\mu \quad (1.46)$$

$$dp^v = \gamma^v d\mu \quad (1.47)$$

donde γ^l y γ^v son las densidades del fluido en la fase líquida y vapor, respectivamente. Para mantener el equilibrio entre las fases cuando la presión cambia, utilizamos las ecuaciones 1.46 y 1.47, y se obtiene

$$dp^l - dp^v = (\gamma^l - \gamma^v)d\mu \quad (1.48)$$

sustituyendo la ecuación 1.45 en la anterior,

$$\Gamma d(p^l - p^v) = -(\gamma^l - \gamma^v)d\varphi \quad (1.49)$$

Esta última expresión define la dependencia de la tensión superficial con la diferencia de presiones de las dos fases a temperatura constante. Por otro lado, la ecuación Young-Laplace describe la relación entre la diferencia de presiones de las fases y la curvatura con,

$$p^l - p^v = \varphi(c_1 - c_2) \quad (1.50)$$

donde c_1 y c_2 son los dos principales radios de curvatura. Diferenciando la ecuación anterior obtenemos,

$$d(p^l - p^v) = \varphi d(c_1 - c_2) + (c_1 - c_2)d\varphi \quad (1.51)$$

Reemplazando la ecuación 1.49 en 1.51,

$$\Gamma \varphi d(c_1 + c_2) = [\gamma^v - \gamma^l - \Gamma(c_1 + c_2)]d\varphi \quad (1.52)$$

Generalmente, $\Gamma(c_1 + c_2)$ es muy pequeño comparado con $\gamma^v - \gamma^l$, entonces

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{\Gamma}{\gamma^v - \gamma^l} d(c_1 + c_2) \quad (1.53)$$

A partir de esta expresión se obtiene la dependencia de la tensión superficial con los principales radios de curvatura en el equilibrio líquido - vapor a temperatura dada en un sistema de un componente.

Una forma adecuada de interpretar las cantidades de Γ , γ^l y γ^v se encuentra descrita en las referencias [16, 52], donde la densidad superficial, Γ , puede definirse por unidad de área de la superficie divisoria como la diferencia entre la cantidad real del fluido en el sistema de dos fases y la cantidad que contendría sí las fases líquido y vapor tuvieran densidades uniformes separadas por la superficie de tensión de Gibbs. Si $c = c_1 + c_2$ y x es una distancia radial en la dirección del líquido al vapor, Γ se expresa como:

$$\Gamma = \int_0^\delta (\gamma^l - \gamma^v)(1 + cx)^2 dx = (\gamma^l - \gamma^v)(\delta + c\delta^2 + \frac{1}{3}c^2\delta^3) \quad (1.54)$$

cuando $x = \delta$ se interpreta como la distancia a la que se mide la nueva superficie. En una superficie plana, si $c = 1/r$, el radio de curvatura r es infinito, por lo tanto la expresión anterior se reduce a

$$\Gamma = (\gamma^l - \gamma^v)\delta \quad (1.55)$$

es razonable interpretar que δ es constante en un amplio intervalo de tamaños de burbuja, r , ya que mide la distancia entre dos superficie y se concluye que dicha separación está estrechamente relacionada con las distancias intermoleculares del líquido [16].

Cuando la superficie no es plana, se debe utilizar la ecuación 1.53 en 1.54.

Si $c = 2/r$, como es el caso de una esfera, tenemos

$$\frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dr} = \frac{(2\delta/r^2)(1 + \delta/r + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2))}{1 + (2\delta/r)(1 + \delta/r + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2))} \quad (1.56)$$

Para $r = \infty$ se resuelve el caso de una superficie plana, en este caso nos interesa $r = R$, por lo tanto,

$$\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = \int_{\infty}^R \frac{(2\delta/r^2)(1 + \delta/r + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2))}{1 + (2\delta/r)(1 + \delta/r + \frac{1}{3}(\delta^2/r^2))} dr \quad (1.57)$$

donde φ_0 es la tensión interfacial en una superficie plana entre dos fases de un fluido y φ es la tensión interfacial del fluido a la misma temperatura para una superficie con radio de curvatura r .

Si comparamos los términos δ/r y $\delta^2/3r^2$ con la unidad es posible despreciarlos en la ecuación 1.57 y de esta forma evaluar la integral cuando δ es constante,

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1}{1 + 2\delta/R} \quad (1.58)$$

La ecuación 1.58 es conocida como la aproximación de Tolman [16] para la curvatura de la interfase líquido-vapor de un poro esférico. Para el caso de un poro cilíndrico tenemos,

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1}{1 + \delta/R} \quad (1.59)$$

Una pequeña evaluación de esta ecuación, nos permite observar cómo el valor de la tensión interfacial decrece conforme disminuye el radio de curvatura. Por lo tanto, la relación de φ/φ_0 comienza a ser relevante cuando R es pequeño.

En la ecuación 1.41 se debe interpretar a φ con la ecuación 1.58 cuando el tamaño de poro es cercano a la región microporosa.

1.2.3. Estabilidad de la interfase líquido - vapor

Durante la adsorción multicapa en mesoporos, por efecto de las fuerzas capilares y las interacciones fluido - sólido se produce la formación de capas adsorbidas hasta llenar el poro con fluido condensado. Anteriormente, con la ecuación 1.44, se estableció una expresión que permite obtener una presión, p , para un t_{ad} dado. Sin embargo, la ecuación 1.44 solo es válida hasta un valor de t , denominado t_{cc} , que proporciona a su vez un valor de presión p/p_{cc}^0 , donde cc se refiere a la condensación capilar. La situación anterior, que corresponde a las coordenadas t_{cc} y p/p_{cc}^0 , es el fenómeno por el cual un fluido confinado se condensa en un líquido a una presión

menor a su presión de saturación (p_{sat}) y está determinada por la estabilidad de la interfase líquido - vapor. Termodinámicamente, la estabilidad de la interfase líquido - vapor esta dada por

$$\frac{d^2(\Delta G_{ad})}{dn_{ad}^2} \geq 0 \quad (1.60)$$

Aplicado la expresión anterior a la ecuación 1.44 a p y T constante se obtiene,

$$\frac{d^2(\Delta G_{ad})}{dn_{ad}^2} = \frac{dt_{ad}}{dn_{ad}} \left[\frac{\partial v(R, t_{ad})}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad})}{\partial t_{ad}} + \frac{\varphi \nu_l}{(R - t_{ad})^2} \right] \geq 0 \quad (1.61)$$

dado que $dt_{ad}/dn_{ad} > 0$, el límite de la estabilidad ocurrirá cuando se cumpla,

$$\left| \frac{\partial v(R, t_{ad})}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad})}{\partial t_{ad}} + \frac{\varphi \nu_l}{(R - t_{ad})^2} \right|_{t_{ad}=t_{cc}} = 0 \quad (1.62)$$

La expresión anterior proporciona un valor del espesor de la capa adsorbida que indica el momento en donde la fase adsorbida en el poro se vuelve inestable, esto es cuando $t_{ad} = t_{cc}$, y el poro se llena espontáneamente de fluido condensando.

El t_{ad} crece sustancialmente por el efecto de la atracción entre las paredes porosas y el adsorbato (contribución química del potencial, primer y segundo término de la ec. 1.62) y por el efecto de la curvatura de la interfase líquido - vapor (contribución mecánica del potencial, último término de 1.62) hasta alcanzar el t_{cc} . El crecimiento del espesor de la capa adsorbida origina una competencia entre las fuerzas capilares y de adsorción, mientras la contribución química de potencial de adsorción disminuye la curvatura de la interfase líquido - vapor incrementa hasta alcanzar el límite de estabilidad que provoca la condensación capilar. Por lo tanto, a tamaños de espesores de capa adsorbida pequeños domina la contribución química del potencial sobre el efecto de la curvatura, mientras que a espesores mayores domina la contribución mecánica del potencial. La condensación capilar se ve reflejada en una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre, representada por la isoterma de adsorción, ecuación 1.44 cuando t_{ad} satisface a cierto t_{cc} para un tamaño dado de poro.

1.2.4. Criticidad

De acuerdo con lo anterior, la aparición de la condensación capilar está asociada a las condiciones de inestabilidad de la interfase líquido - vapor (ecuación 1.60) y se ve reflejada en una discontinuidad en la cantidad de adsorbida (t_{cc}) a cierto valor de presión (p/p_{cc}^0) en la isoterma de adsorción, es decir, que la isoterma toma una forma vertical llenando el poro de condensado capilar a este valor de presión (ecuación 1.44). Se sabe que esta situación ocurre si la T es menor a su temperatura crítica, $T_C(R)$. Es evidente que las condiciones críticas del fluido confinado son diferentes a las condiciones críticas de la fase volumétrica. Por lo

tanto T_C es función del radio, R , en el caso de un poro cilíndrico. Es decir, que además de depender de la temperatura, el tamaño de poro también influye en la aparición de la condensación capilar. Para conocer el tamaño de poro crítico que determine la adsorción con condensación capilar, es necesario definir la criticidad a partir de las derivadas de la energía libre.

La criticidad implica que [53] :

$$\left(\frac{d\Delta G_{ad}}{dn_{ad}} \right)_{T,p} = \left(\frac{d^2\Delta G_{ad}}{dn_{ad}^2} \right)_{T,p} = 0; \left(\frac{d^3\Delta G_{ad}}{dn_{ad}^3} \right)_{T,p} \geq 0 \quad (1.63)$$

Aplicando la tercera derivada a la ecuación 1.61,

$$\left| \frac{\partial^2 v(R, t_{ad})}{\partial t_{ad}^2} + \frac{\partial^2 \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad})}{\partial t_{ad}^2} - \frac{\varphi \nu_l}{(R - t_{ad})^3} \right|_{R=R_C} = 0 \quad (1.64)$$

de esta manera, se obtiene un tamaño crítico de poro, R_C , que marca la aparición de condensación capilar, es decir, cuando $R > R_C$ el mecanismo de llenado ocurre como un mesoporo con adsorción multicapa con condensación capilar y cuando $R < R_C$ ocurre un llenado de microporos (ver figura 1.2). Por lo tanto, la adsorción multicapa ocurre únicamente en poros con $R > R_C$, donde R_C y t_{cc} satisfacen 1.62 y 1.64.

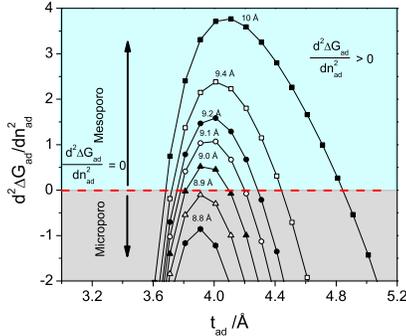
Aplicando las ecuaciones 1.62 y 1.64 para el caso de poros cilíndricos con el potencial de interacción gas-sólido de la ecuación 1.21, el radio crítico corresponde a $R_C = 8.9 \text{ \AA}$ (figura 1.2). En esta última figura se observa que en la segunda derivada de la energía libre cuando $R > 8.9 \text{ \AA}$ existen las condiciones necesarias para la condensación capilar, es decir, que $\frac{d^2(\Delta G_{ad})}{dn_{ad}^2} \geq 0$ (región sombreada en azul, ver figura 1.2a). A partir de la tercera derivada se verifica que en este tamaño de poro corresponde al tamaño crítico de poro, donde la segunda derivada y la tercera derivada se igualan con cero para $R = 8.9 \text{ \AA}$, es decir, que se cumplen las condiciones de criticidad (vea la flecha en color azul en la figura 1.2b). Es importante mencionar que si se utiliza otro potencial de interacción gas - sólido estos valores de R_C se modifican, por ejemplo, para el caso de la ecuación 1.23, $R_C = 11.3 \text{ \AA}$.

De esta manera en este capítulo se ha mostrado un procedimiento para mejorar la aproximación clásica de BDB, incorporando un potencial de interacción gas - sólido, un potencial de LJ para la interacción fluido - fluido y una interpretación de la tensión superficial que se ajusta al tamaño de poro.

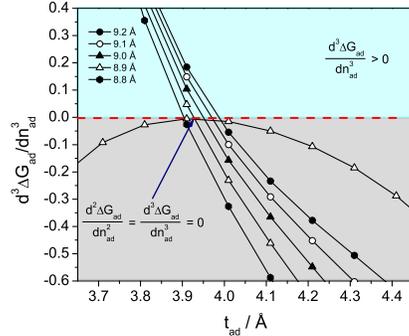
Además se demostró que a partir de la energía libre de Gibbs se obtienen los siguientes resultados:

- Primera derivada: isoterma de adsorción.
- Segunda derivada: estabilidad de la interfase líquido - vapor y la condensación capilar.
- Tercera derivada: criticidad, tamaño crítico de poro.

En el capítulo 2 se describe este procedimiento aplicado al caso específico de un poro elipsoidal, adaptando la curvatura de la interfase líquido - vapor y la interacción gas-sólido a la ecuación de BDB para un caso bidimensional.



(a) Segunda derivada de Gibbs



(b) Tercera derivada de Gibbs

Figura 1.2: Interpretación de la segunda y tercera derivada de la energía libre de Gibbs en poros cilíndricos de diferentes tamaños durante la adsorción de N_2 . En color azul se observan los valores positivos y en color gris los valores negativos. (a) Segunda derivada de Gibbs. La línea punteada en color rojo indica cuando $\frac{d^2(\Delta G_{ad})}{dn_{ad}^2} = 0$. (b) Tercera derivada de Gibbs. Se incluye la segunda derivada ($R_C = 8.9 \text{ \AA}$). El punto en donde ambas derivadas son iguales a cero se indica con la flecha en color azul.

1.3. Simulación Monte Carlo

De manera general el método Monte Carlo (MC) se basa en la generación de configuraciones distribuidas en la densidad de probabilidad del colectivo. La elección del colectivo depende de las variables del sistema a estudiar y las propiedades termodinámicas son estimadas a partir de un valor promedio obtenido de un número elevado de configuraciones utilizando un procedimiento de muestreo. Esta sección se enfoca en describir el colectivo gran canónico (μ, V, T) que permite el intercambio de partículas en el sistema adecuado para estudiar el fenómeno de adsorción de gases en poros. En este colectivo se fija como valor constante el potencial químico, μ , en equilibrio entre la fase adsorbida y el fluido, el volumen del adsorbente (volumen del poro), V , y la temperatura, T . Adicionalmente se detalla el algoritmo de Metrópolis como procedimiento de muestreo para la simulación MC.

1.3.1. Colectivo Gran Canónico

El colectivo gran canónico es un conjunto estadístico que se especifica por el volumen del sistema, V , la temperatura, T y el potencial químico, μ ; el potencial químico es la energía necesaria para agregar una partícula al sistema adiabáticamente. Este colectivo estadístico es apropiado para describir sistemas con

intercambio de energía y de partículas. Tal como el caso de adsorción de gases en medios porosos [43-45].

La densidad de probabilidad, $\rho(E_N(r))$, para un estado microscópico, r , es

$$\rho(E_N(r)) = \exp \left[\frac{-(E_N(r) - \mu N)}{k_B T} \right] / \Xi_{\mu, V, T} \quad (1.65)$$

donde N es el número de partículas en el sistema, $E_N(r)$ es la energía del sistema y k_B la constante de Boltzmann. La función de partición $\Xi_{\mu, V, T}$, está dada por

$$\Xi_{\mu, V, T} = \sum_N \sum_r \exp \left[\frac{-(E_N(r) - \mu N)}{k_B T} \right] \quad (1.66)$$

Teniendo la función de partición y la densidad de probabilidad es sencillo calcular cualquier propiedad termodinámica extensiva con la siguiente expresión

$$\langle A \rangle_{\mu, V, T} = \frac{1}{\Xi_{\mu, V, T}} \sum_r A_N(r) \exp \left[\frac{-(E_N(r) - \mu N)}{k_B T} \right] \quad (1.67)$$

donde $\langle A \rangle$ es el valor esperado del observable y $A_N(r)$ es el valor de la propiedad en el estado r .

Si consideramos un sistema mecánico-clásico compuesto por N partículas la densidad de probabilidad y función de partición se escriben como [54, 55],

$$\rho_{\mu, V, T}(r, p, N) = \frac{1}{N! \hbar^{3N} \Xi_{\mu, V, T}} \exp \left[\frac{-(\mathcal{H}(r, p) - \mu N)}{k_B T} \right] \quad (1.68)$$

$$\Xi_{\mu, V, T} = \sum_N \frac{1}{N! \hbar^{3N} \Xi} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \iint \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(r, p)}{k_B T} \right] dr dp \quad (1.69)$$

donde \hbar es la constante de Planck y $\mathcal{H}(r, p)$ es el Hamiltoniano del sistema, que es función de las posiciones de la partícula r y el momento p . Esta densidad de probabilidad es de gran utilidad en los métodos de simulación MC, tal como se describe en la siguiente subsección.

1.3.2. Algoritmo de Metrópolis

La ecuación 1.67 para sistemas con gran cantidad de estados r se vuelve imposible de calcular utilizando un muestreo simple. Una solución a este problema es aplicar un procedimiento que dado un estado r se genere un nuevo estado m de forma aleatoria cumpliendo con una probabilidad de transición, $\rho(r \rightarrow m)$. El valor del nuevo estado dependerá solo del estado anterior, siendo un proceso sin memoria. A este procedimiento se le denomina cadena de Markov.

La cadena de Markov converge en una distribución límite, el objetivo de implementar este tipo de cadena es encontrar esa distribución a partir de definir la

probabilidad de transición adecuada para alcanzar el equilibrio. Para revisar el procedimiento detallado de esta estimación véase la referencia [56].

El algoritmo de Metrópolis propone utilizar como distribución límite de la cadena de Markov la densidad de probabilidad de los conjuntos estadísticos. Este algoritmo debe cumplir ciertas condiciones. La primera de ellas es la condición de ergodicidad, es decir, se debe alcanzar cualquier estado accesible al sistema desde cualquier otro estado del mismo después de un tiempo suficiente.

- Todas las transiciones $r \rightarrow m$ son posibles recorriendo la sucesión que genera la cadena.

$$\rho(r \rightarrow m) \geq 0 \quad \forall \quad r, m \quad (1.70)$$

La segunda condición es que se cumpla el balance detallado.

- La probabilidad de alcanzar el estado r desde un estado m es igual a la probabilidad de m a r , es decir que se cumple con el principio de reversibilidad microscópica.

$$\rho_r \rho_{rm}(r \rightarrow m) = \rho_m \rho_{mr}(m \rightarrow r) \quad (1.71)$$

donde ρ_r es la probabilidad de encontrarse en el estado r , ρ_m en el estado m , ρ_{rm} es la probabilidad de transición de r a m y ρ_{mr} es la probabilidad de transición de m a r .

Como se mencionó, Metrópolis establece utilizar la densidad de probabilidad del colectivo, $\rho_r = \rho_{\mu, V, T}(r, p, N_r)$ y $\rho_m = \rho_{\mu, V, T}(m, p, N_m)$. De esta forma, partiendo de la ecuación 1.68 y sustituyendo en la ecuación 1.71, tenemos

$$P^{r \rightarrow m} = \frac{\rho_{rm}(r \rightarrow m)}{\rho_{mr}(m \rightarrow r)} = \frac{\rho_m}{\rho_r} = \frac{\frac{1}{N_m! \hbar^{3N_m} \Xi} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(m, p) - \mu N_m}{k_B T} \right]}{\frac{1}{N_r! \hbar^{3N_r} \Xi} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(r, p) - \mu N_r}{k_B T} \right]} \quad (1.72)$$

de esta manera, se evita calcular la función de partición. Por lo tanto, la ecuación anterior se puede escribir como,

$$P^{r \rightarrow m} = \frac{N_r! \hbar^{3N_r}}{N_m! \hbar^{3N_m}} \exp \left(-\frac{\Delta \mathcal{H}_{rm}}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{\mu \Delta N_{rm}}{k_B T} \right) \quad (1.73)$$

donde $\Delta \mathcal{H}_{rm} = \mathcal{H}_m - \mathcal{H}_r$ y $\Delta N_{rm} = N_m - N_r$.

Para el caso particular de adsorción de gases, la ecuación 1.73 describe tres tipos de probabilidad. La primera es la probabilidad de traslación, donde una partícula de coordenadas (x_r, y_r, z_r) del estado r se desplaza al estado m de coordenadas (x_m, y_m, z_m) . La segunda es la inserción de una partícula, en donde pasamos de un estado r con N_r partículas a uno m con $N_r + 1$ partículas. Y la tercera es la de

eliminación de una partícula, donde el nuevo estado m tiene $N_r - 1$ partículas.

Cuando el número de partículas N se mantiene constante, la ecuación 1.73 se simplifica a la probabilidad de Boltzman para la traslación,

$$P_{tras}^{r \rightarrow m} = \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm}}{k_B T}\right) \quad (1.74)$$

El algoritmo de Metrópolis se aplica usando la ecuación 1.73. Iniciando en un estado r y se propone aleatoriamente un nuevo estado de prueba m . Para que la transición sea aceptada se tienen dos casos. El primero corresponde a que la ecuación 1.73 sea mayor que uno y la transición propuesta sea aceptada, esto significa que el sistema ha evolucionado a un estado m de menor energía. El segundo sucede cuando $\rho_m < \rho_r$, el valor de la ecuación 1.73 es menor que uno. En este caso para que la transición sea aceptada se genera un número aleatorio, A , entre cero y uno. Si el número es menor que la ecuación 1.73, se acepta el estado m . De lo contrario, se rechaza el estado y se propone un nuevo estado m .

Los dos casos anteriores se expresan por medio de la siguiente ecuación,

$$P_{ac}^{r \rightarrow m} = \min\left[1, \frac{N_r! \hbar^{3N_r}}{N_m! \hbar^{3N_m}} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu\Delta N_{rm}}{k_B T}\right)\right] \quad (1.75)$$

La ecuación anterior para el caso específico de la traslación se define como,

$$P_{ac_{tras}}^{r \rightarrow m} = \min\left[1, \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm}}{k_B T}\right)\right] \quad (1.76)$$

Durante la inserción de una partícula se genera un estado de prueba m en la que se inserta una partícula adicional en una ubicación elegida al azar. De modo que el estado m contiene $N_m = N_r + 1$; sustituyendo esta expresión en la ecuación 1.75, se obtiene la probabilidad de aceptación de inserción como,

$$P_{ac_{ins}}^{N_r \rightarrow N_r+1} = \min\left[1, \frac{1}{\hbar^3(N+1)} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm}}{k_B T}\right)\right] \quad (1.77)$$

donde N es el número de partículas en el sistema antes de la inserción.

Por otro lado, para la eliminación de una partícula, se propone un estado de prueba m en el que una de las partículas se elimina aleatoriamente. De modo que ahora el estado m contiene $N_m = N_r - 1$; reemplazando la expresión de N_m en la ecuación 1.75 se puede escribir la probabilidad de eliminación como,

$$P_{ac_{elim}}^{N_r \rightarrow N_r-1} = \min\left[1, \hbar^3 N \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm}}{k_B T}\right)\right] \quad (1.78)$$

donde N es el número de partículas en el sistema antes de la eliminación.

Lo anterior se resume en el esquema de la figura 1.3, donde se describe la probabilidad de inserción y eliminación de una partícula. En el caso particular de

adsorción de gases la probabilidad de traslación puede ser omitida para reducir los tiempos de computo y se obtienen los mismo resultados [57].

La elección del Hamiltoniano depende del sistema y/o modelo que se estudie. En esta tesis se utiliza un modelo de gas reticulado para la aplicación en adsorción de gases en poros elipsoidales utilizando como muestreo el algoritmo de Metrópolis (detallado en la figura 1.3) y un Hamiltoniano que evalúa solo interacciones con los primeros vecinos. Este modelo se describe en el capítulo 2.

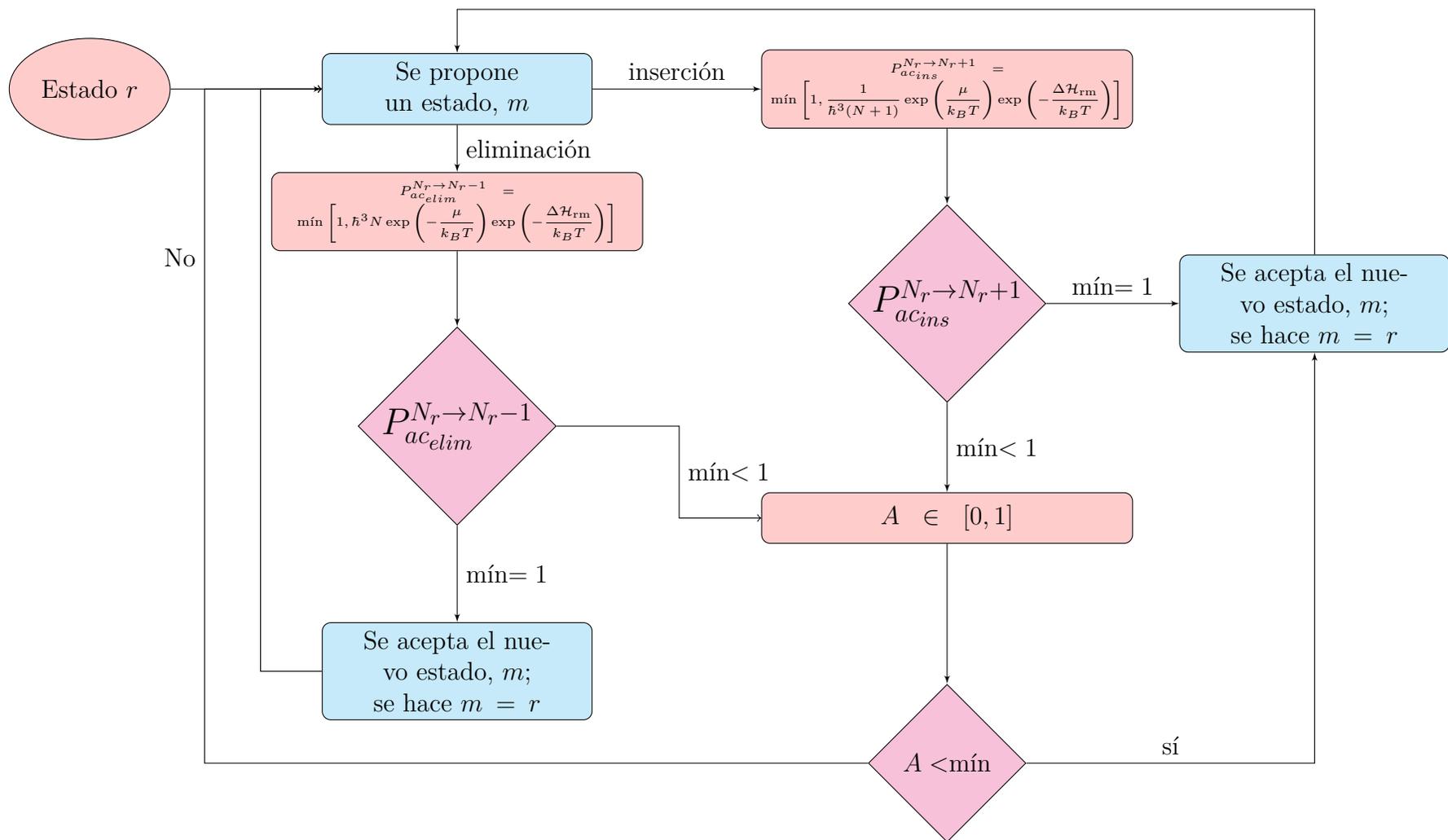


Figura 1.3: Algoritmo de Metrópolis aplicado a la adsorción de gases.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

2.1. Aproximación Broekhoff y de Boer

Para describir la adsorción de un gas dentro de un poro elipsoidal se consideró lo siguiente (ver figura 2.1):

i) La cavidad es un elipsoide que tiene dos ejes de igual longitud y uno diferente ($a = b \neq c$) y está orientado de modo que su eje de rotación simétrica sea el eje z , representado por:

$$x = a \sin \theta \cos \phi \quad (2.1a)$$

$$y = a \sin \theta \sin \phi \quad (2.1b)$$

$$z = c \cos \theta \quad (2.1c)$$

donde $\phi \in [0, 2\pi)$ y $\theta \in [0, \pi]$. Cuando $a > c$ se obtiene un oblato y cuando $c > a$ un prolato.

ii) Existe la formación de capa adsorbida con un espesor, t_{ad} , en la superficie sólida a una temperatura dada y es función del tamaño de poro, el ángulo θ y la presión.

iii) Al inicio de la adsorción, se asume que la curvatura de la interfase líquido-vapor es elipsoidal (adaptando la forma de la superficie porosa) y se modifica conforme la capa adsorbida crece debido a la contribución mecánica del potencial (curvatura de la interfase líquido - vapor) y las interacciones gas - sólido aplicadas.

iv) Para interpretar la tensión superficial en función del tamaño de poro se utiliza la ecuación de Tolman (ecuación 1.58).

v) El potencial de interacción gas-sólido se calculó a partir de un potencial tipo L-J, integrando con el sistema de coordenadas de las ecuaciones 2.1 en todo el poro. Obteniendo las expresiones bidimensionales, $9 - 3$, $10 - 4$ y $10 - 4 - 3$, para

un poro elipsoidal con una superficie suavizada.

n

vi) La aproximación de BDB se convierte en una ecuación bidimensional, que dependerá de la t_{ad} y del ángulo θ .

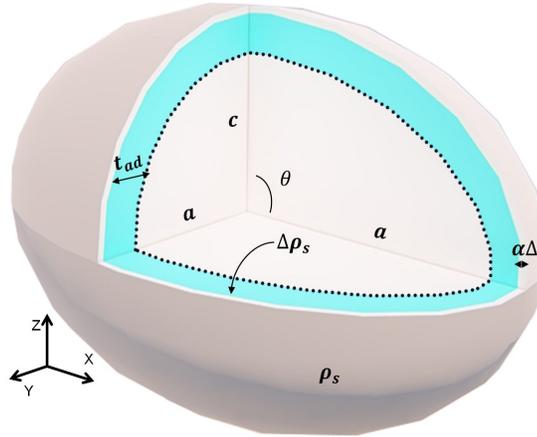


Figura 2.1: Representación de poro elipsoidal. La capa adsorbida con espesor (t_{ad}) se observa en color azul y la línea punteada en azul representa la interfase líquido-vapor. ρ_s es la densidad numérica, α es un parámetro de ajuste y Δ es el espesor entre capas del sólido.

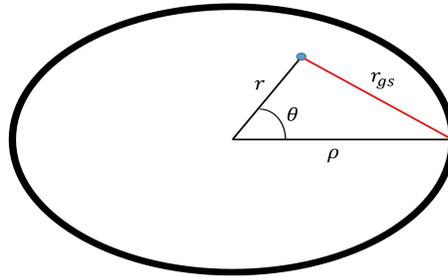


Figura 2.2: Representación de la distancia entre un átomo de gas (círculo azul) y el sólido. r es la distancia del centro del poro a la posición del átomo de gas y ρ es la distancia del centro del poro a la superficie sólida. r_{gs} se obtiene por ley de cosenos, como $r_{gs} = \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos \theta$.

2.1.1. Interacción gas - sólido: Poro elipsoidal

Para plantear el potencial de interacción gas - sólido es necesario establecer la distancia entre un átomo de gas y el sólido (r_{gs}) y los límites de integración. El potencial se calcula en coordenadas esféricas, donde r_{gs} es (ver figura 2.2),

$$r_{gs}^2 = \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos \theta \quad (2.2)$$

Se sustituye la ecuación 2.2 en la ecuación 1.1 y se modifican los límites de

integración como se muestra a continuación,

$$U_s(\rho, \theta) = 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_{\rho_{elip}}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \rho^2 \sin \theta d\phi d\theta d\rho \quad (2.3)$$

donde $\rho_{elip}^2 = a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta$. Comenzamos por integrar a ϕ y θ , y se obtiene,

$$\frac{U_s(\rho, \theta)}{8\pi\varepsilon_{gs}\rho_s} = \int_{\rho_{elip}}^{\infty} \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}\rho}{10r} \left(\frac{1}{(r-\rho)^{10}} - \frac{1}{(r+\rho)^{10}} \right) - \frac{2\sigma_{gs}^6\rho^2(r^2+\rho^2)}{(r-\rho)^4(r+\rho)^4} \right] d\rho \quad (2.4)$$

integrando a ρ , el potencial de interacción es

$$\begin{aligned} \frac{U_s(\rho, \theta)}{8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s} &= \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}}{80r} \left(\frac{1}{(r-\rho_{elip})^8} - \frac{1}{(r+\rho_{elip})^8} \right) \right] + \\ &\sigma_{gs}^6 \left[\frac{1}{90} \left(\frac{\sigma_{gs}^6}{(r-\rho_{elip})^9} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(r+\rho_{elip})^9} - \frac{60\rho_{elip}^3}{(\rho_{elip}-r)^3(\rho_{elip}+r)^3} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

El potencial de la ecuación 2.5, se reduce al potencial para placas paralelas 9 – 3 cuando $a = c = R$ y $R \rightarrow \infty$.

Cuando $a = c = R$ se recupera el potencial 9 – 3 para poro esférico,

$$\begin{aligned} \frac{U_s(r)}{8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s} &= \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}}{80r} \left(\frac{1}{(r-R)^8} - \frac{1}{(r+R)^8} \right) \right] + \\ &\sigma_{gs}^6 \left[\frac{1}{90} \left(\frac{\sigma_{gs}^6}{(r-R)^9} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(r+R)^9} - \frac{60R^3}{(R-r)^3(R+r)^3} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

y evaluando el límite cuando $R \rightarrow \infty$ se obtiene,

$$\begin{aligned} \frac{U_s(r)}{\varepsilon_{gs}} &= \lim_{R \rightarrow \infty} 8\pi\rho_s \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}}{80r} \left(\frac{1}{(r-R)^8} - \frac{1}{(r+R)^8} \right) \right] + \\ &\lim_{R \rightarrow \infty} 8\pi\rho_s\sigma_{gs}^6 \left[\frac{1}{90} \left(\frac{\sigma_{gs}^6}{(r-R)^9} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(r+R)^9} - \frac{60R^3}{(R-r)^3(R+r)^3} \right) \right] \\ &= \frac{2}{3}\pi\rho_s\sigma_{gs}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r} \right)^3 \right]_{r=z} \end{aligned} \quad (2.7)$$

De acuerdo con la ecuación 2.7 se recupera el potencial 9 – 3 de la ecuación 1.7 para placas paralelas.

Para obtener un potencial 10 – 4, partimos de

$$U_s(\rho, \theta) = 4\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \rho^2 \sin \theta d\phi d\theta \quad (2.8)$$

donde $\rho^2 = (a)^2 \sin^2 \theta + (c)^2 \cos^2 \theta$, al integrar se obtiene,

$$\begin{aligned}
 U_s(r, \theta) = & \frac{8\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^{12}}{10r} \left(\frac{(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{[(r-a)^2 \sin^2 \theta + (r-c)^2 \cos^2 \theta]^5} \right) \\
 & - \frac{8\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^{12}}{10r} \left(\frac{(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}{[(r+a)^2 \sin^2 \theta + (r+c)^2 \cos^2 \theta]^5} \right) \\
 & - \frac{16\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^6(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)}{[(r-a)^2 \sin^2 \theta + (r-c)^2 \cos^2 \theta]^2} \\
 & \times \frac{(r^2 + a^2)^2 \sin^2 \theta + (r^2 + c^2)^2 \cos^2 \theta}{[(r+a)^2 \sin^2 \theta + (r+c)^2 \cos^2 \theta]^2}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

La ecuación 2.9 se puede expandir y representar en forma de suma, como se muestra a continuación

$$\begin{aligned}
 \frac{U_s(r, \theta)}{2\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^2} = & \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right] \\
 & + \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right] \\
 & - \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right] \\
 & - \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

La ecuación 2.10 recupera el potencial 10 -4 (ecuación 1.9) para placas cuando $a = c = R$, $R \rightarrow \infty$.

El potencial 10 - 4 - 3 proviene de

$$\begin{aligned}
 U_s(\rho, \theta) = & 4\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \rho^2 \sin \theta d\phi d\theta \\
 & - 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{\rho_\alpha}^\infty \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \rho^2 \sin \theta d\phi d\theta d\rho
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

donde $\rho_\alpha^2 = (a + \alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c + \alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta$. El primer término de la ecuación 2.11 después de integrar θ y ϕ se obtiene la ecuación 2.10. Del segundo término se obtiene,

$$\begin{aligned}
 & - 4\varepsilon_{gs}\rho_s \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{\rho_\alpha}^\infty \left[\left(\frac{\sigma_{gs}}{r_{gs}} \right)^6 \right] \rho^2 \sin \theta d\phi d\theta d\rho = \\
 & - 8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s \left[\frac{\sigma_{gs}^6((a + \alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c + \alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta)^{3/2}}{3[(a + \alpha\Delta - r)^2 \sin^2 \theta + (c + \alpha\Delta - r)^2 \cos^2 \theta]^{3/2}} \right] \\
 & \times \left[\frac{1}{[(a + \alpha\Delta + r)^2 \sin^2 \theta + (c + \alpha\Delta + r)^2 \cos^2 \theta]^{3/2}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

la expresión 2.12 puede representarse en forma de suma y adicionarse a la ecuación 2.10, teniendo como resultado final un potencial 10 – 4 – 3,

$$\begin{aligned}
 \frac{U_s(r, \theta)}{2\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^2} &= \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right] \\
 &+ \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right] \\
 &- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right] \\
 &- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right] \\
 &- \frac{\sigma_{gs}}{3\Delta} \left(\frac{\sigma_{gs}}{\sqrt{(a+\alpha\Delta-r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta-r)^2 \cos^2 \theta}} \right)^3 \\
 &- \frac{\sigma_{gs}}{3\Delta} \left(\frac{\sigma_{gs}}{\sqrt{(a+\alpha\Delta+r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta+r)^2 \cos^2 \theta}} \right)^3 \\
 &- \frac{\sigma_{gs}}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma_{gs}^3((a+\alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+\alpha\Delta-r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta-r)^2 \cos^2 \theta)^{(3-i)/2}} \right] \\
 &- \frac{\sigma_{gs}}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma_{gs}^3((a+\alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+\alpha\Delta+r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta+r)^2 \cos^2 \theta)^{(3-i)/2}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

la ecuación 2.13 se reduce al potencial 10 – 4 – 3 para una esfera cuando $a = c = R$, ecuación 1.31 [30] y para placas cuando $R \rightarrow \infty$ (ecuación 1.12).

Los potenciales 9 – 3, 10 – 4 y 10 – 4 – 3 para poros elipsoidales se encuentran resumidos en la tabla 2.1.

2.1.2. Adaptación bidimensional a BDB

La aproximación de BDB fue adaptada para el caso elipsoidal de la siguiente manera a temperatura constante,

$$R_g T \ln p/p^0 = \varphi(t_{ad}, \theta)C(t_{ad}, \theta) + U(r, \theta)|_{r=t_{ad}} + \int_{r=t_{ad}} dr \Phi_{LJ}(r, \theta) \tag{2.14}$$

donde $U(r, \theta)$ es reemplazado por la ecuación 2.13. La curvatura elipsoidal de la interfase líquido - vapor, $C(t_{ad}, \theta)$, es sustituida por

$$C(t_{ad}, \theta) = -\frac{2v_l(c-t_{ad})[3(a-t_{ad})^2 + (c-t_{ad})^2 + ((a-t_{ad})^2 - (c-t_{ad})^2) \cos(2\theta)]}{\sqrt{2}(a-t_{ad}) [(a-t_{ad})^2 + (c-t_{ad})^2 + ((a-t_{ad})^2 - (c-t_{ad})^2) \cos(2\theta)]^{3/2}} \tag{2.15}$$

Se sabe que φ en el equilibrio líquido - vapor es diferente del valor de la tensión interfacial de la fase volumétrica, φ_0 , y disminuye a medida que decrece la curvatura

Tabla 2.1: Potenciales de interacción gas - sólido en poros elipsoidales.

Potencial	Ecuación	Núm.
9 - 3	$\frac{U_s(\rho, \theta)}{8\varepsilon_{gs}\pi\rho_s} = \left[\frac{\sigma_{gs}^{12}}{80r} \left(\frac{1}{(r-\rho_{elip})^8} - \frac{1}{(r+\rho_{elip})^8} \right) \right] +$ $\sigma_{gs}^6 \left[\frac{1}{90} \left(\frac{\sigma_{gs}^6}{(r-\rho_{elip})^9} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(r+\rho_{elip})^9} - \frac{60\rho_{elip}^3}{(\rho_{elip}-r)^3(\rho_{elip}+r)^3} \right) \right]$	2.6
10 - 4	$\frac{U_s(r, \theta)}{2\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^2} = \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right]$ $+ \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right]$	2.10
10 - 4 - 3	$\frac{U_s(r, \theta)}{2\pi\varepsilon_{gs}\Delta\rho_s\sigma_{gs}^2} = \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right]$ $+ \frac{2}{5} \sum_{i=0}^9 \left[\frac{\sigma_{gs}^{10}(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(10-i)/2}} \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a-r)^2 \sin^2 \theta + (c-r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right]$ $- \sum_{i=0}^3 \left[\frac{\sigma_{gs}^4(a^2 \sin^2 \theta + c^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+r)^2 \sin^2 \theta + (c+r)^2 \cos^2 \theta)^{(4-i)/2}} \right]$ $- \frac{\sigma_{gs}}{3\Delta} \left(\frac{\sigma_{gs}}{\sqrt{(a+\alpha\Delta-r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta-r)^2 \cos^2 \theta}} \right)^3$ $- \frac{\sigma_{gs}}{3\Delta} \left(\frac{\sigma_{gs}}{\sqrt{(a+\alpha\Delta+r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta+r)^2 \cos^2 \theta}} \right)^3$ $- \frac{\sigma_{gs}}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma_{gs}^3((a+\alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+\alpha\Delta-r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta-r)^2 \cos^2 \theta)^{(3-i)/2}} \right]$ $- \frac{\sigma_{gs}}{2\Delta} \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\sigma_{gs}^3((a+\alpha\Delta)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta)^2 \cos^2 \theta)^{-i/2}}{((a+\alpha\Delta+r)^2 \sin^2 \theta + (c+\alpha\Delta+r)^2 \cos^2 \theta)^{(3-i)/2}} \right]$	2.13

de la interfase líquido - vapor. Esta contribución se estudió con $\varphi(t_{ad}, \theta)$ y es interpretada como [16]:

$$\frac{\varphi(t_{ad}, \theta)}{\varphi_0} = \frac{1}{1 + \frac{C(t_{ad}, \theta)\delta}{2v_l}} \quad (2.16)$$

Para resolver la ecuación 2.14 es necesario establecer el tamaño de poro (semieje a y c) y fijar un valor para θ de tal forma que se explore todo su intervalo ($0 - \pi$) véase la figura 2.3.

Para cada poro se obtiene un distribución de espesores, t_{ad} en función de θ para calcular el volumen adsorbido en la isoterma de adsorción. Esto es calculado hasta el valor de t_{ad} que causa una discontinuidad de la capa adsorbida en la isoterma de adsorción (ecuación 2.14), cuando $t_{ad} = t_{cc}$, $\theta = \theta_{cc}$ y $p/p^0 = p/p_{cc}^0$.

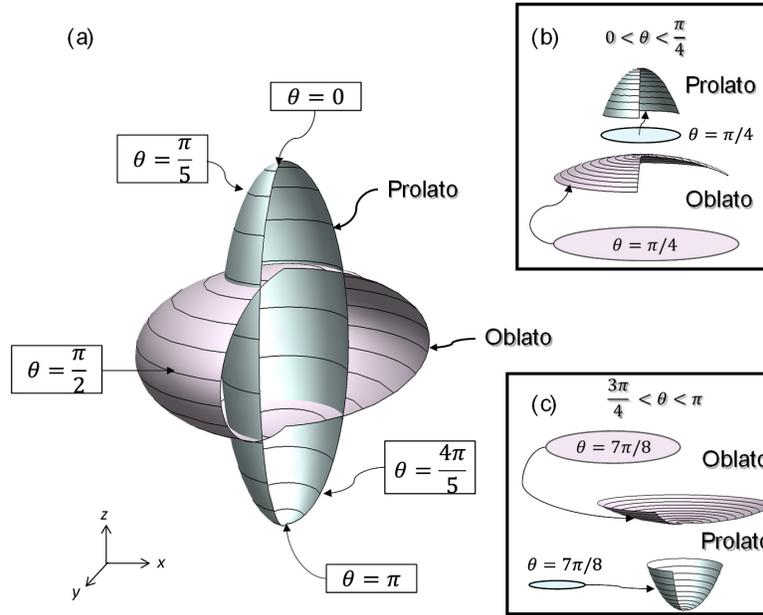


Figura 2.3: (a) Representación de un oblato y prolato superpuestos con el mismo valor de ξ y valores recíprocos de semiejes a y c . En (b) y (c) se muestran a detalle algunas regiones con valores de θ a curvatura constante.

2.1.3. Estabilidad de la interfase y criticidad

La estabilidad de la interfase líquido - vapor es evaluada por la segunda derivada de la energía libre (ecuación 1.60), que se aplica directamente a la expresión 2.14, de la siguiente forma:

$$\left(\frac{d^2 \Delta G_{ad}}{dn_{ad}^2} \right)_{T,p} = \frac{dt_{ad}}{dN} \left[\frac{\partial U_s(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \varphi(t_{ad}, \theta) C(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} \right] \geq 0 \quad (2.17)$$

dado que $dt_{ad}/dn_{ad} > 0$,

$$\frac{\partial U_s(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \varphi(t_{ad}, \theta) C(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}} = 0 \quad (2.18)$$

Aplicando la criticidad (ecuación 1.63) a la ecuación 2.14, se obtiene,

$$\frac{\partial^2 U_s(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}^2} + \frac{\partial^2 \int dt_{ad} \Phi_{LJ}(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}^2} + \frac{\partial^2 \varphi(t_{ad}, \theta) C(t_{ad}, \theta)}{\partial t_{ad}^2} = 0 \quad (2.19)$$

Con la ecuación 2.19 se encontró el tamaño del semieje de los poros que establece un límite para la aparición de condensación capilar.

2.2. Simulación del gas reticulado

El modelo del gas reticulado tridimensional elegido para este estudio asume que la energía cinética de las partículas de gas es constante y asocia cada posición a un sitio o celda en una red con N sitios. La estructura sólida se define ocupando sitios con sólido para representar la geometría porosa y dejando vacíos los sitios que podrán ser ocupados por el fluido (ver figura 2.4). Cada sitio vacío puede alojar únicamente una partícula de adsorbato. Para saber si la partícula es adsorbida o no, se utiliza el algoritmo de Metrópolis como método para aceptar o rechazar la ocupación (ver esquema de la figura 1.3).

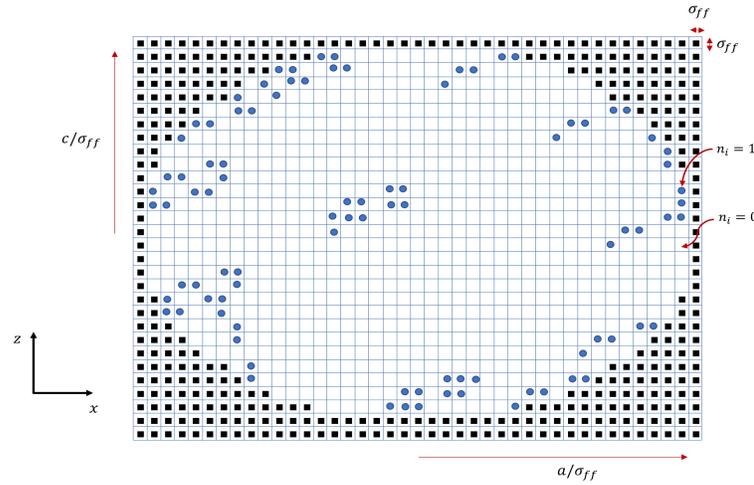


Figura 2.4: Representación de un plano xz del modelo del gas reticulado 3D elipsoidal. La red se divide en celdas imaginarias, de modo que cada celda puede contener como máximo una partícula de sólido (cuadrado negro) o fluido (circulo azul). Las partículas de sólido están fijas (estructura del sólido), mientras que las de fluido pueden ocupar o no un sitio vacío de sólido ($n_i = 0, 1$); estas celdas corresponden al espacio hueco del poro. Cada lado de una celda mide σ_{ff} . El tamaño del poro se define con a/σ_{ff} y c/σ_{ff} .

Este modelo limita las interacciones a los primeros vecinos. Considerando el sistema tridimensional, cada partícula de fluido tendrá interacción únicamente con 8 partículas vecinas, cuando la red posee una geometría BCC (ver figura 2.4, considerar que solo se representa el plano xz del modelo). Para describir estas interacciones se utiliza el siguiente Hamiltoniano [58],

$$\mathcal{H} - \mu N = -w \sum_{\langle ij \rangle} n_i t_i n_j t_j - \mu \sum_i n_i t_i - J \sum_{\langle ij \rangle} [n_i t_i (1 - t_j) + n_j t_j (1 - t_i)] \quad (2.20)$$

donde t_i representa el número de ocupación de la fase sólida, cuando $t_i = 0$ el sitio está ocupado con sólido y cuando $t_i = 1$ el sitio está disponible para ser ocupado por el fluido. El término n_i describe el número de ocupación de la fase fluida y se define con la ecuación 2.21. $\langle ij \rangle$ significa pares de sitios vecinos más cercanos. El parámetro J describe la interacción fluido-sólido, por lo tanto, el tercer término de la ecuación 2.20 representa la atracción del fluido y la superficie

de la matriz sólida; μ es el potencial químico; y el parámetro $w = Jy$ representa la interacción fluido-fluido, donde y es la escala energética del modelo y relaciona los valores de w y J . Por lo tanto, el primer término de la ecuación 2.20 representa las interacciones fluido-fluido dentro del poro, el segundo término la energía química asociada a la adsorción y desorción de una partícula de fluido, y el tercer término representa las interacciones fluido-sólido.

Cada sitio disponible para el fluido asocia una variable de ocupación, que puede tomar únicamente dos valores, $n_i = 0, 1$. De tal forma que,

$$n_i = \begin{cases} 0, & \text{sitio vacío} \\ 1, & \text{sitio ocupado con fluido} \end{cases} \quad (2.21)$$

Dado que cada sitio tiene asociada una posición única identificable, las partículas se asumen como distinguibles. Por lo anterior, la posición exacta de cada una de las partículas es conocida y la corrección de $N!$ de la ecuación 1.73 resulta innecesaria. Además, la corrección mecánico-cuántica de la constante de Planck se puede omitir [55], por lo tanto, la probabilidad de aceptación de una transición se simplifica en la siguiente expresión,

$$P^{r \rightarrow m} = \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}_{rm} - \mu\Delta N_{rm}}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

donde $\Delta\mathcal{H}_{rm} - \mu\Delta N_{rm}$ es reemplazado por la ecuación 2.20 y posteriormente se utiliza el algoritmo de Metropolis (esquema de la figura 1.3) para determinar si un sitio vacío de sólido está ocupado o no por fluido.

Para iniciar la simulación se deben establecer los parámetros de entrada, J , y , a_s , c_s . Donde $a_s = a/\sigma_{ff}$ y $c_s = c/\sigma_{ff}$; recordando que a y c son los semiejes del poro.

Posteriormente se implementa el siguiente algoritmo de simulación.

- i* Se definen los valores $\mu_i, \mu_f, \Delta\mu$. Donde μ_i es el valor inicial de μ , μ_f es el valor final de μ y $\Delta\mu$ es el incremento de μ .
- ii* Se hace $\mu = \mu_i$
- iii* Siguiendo el esquema de la figura 1.3 se ejecutan 10^4 intentos de cambios de estado $r \rightarrow m$, cada uno de estos de acuerdo al esquema 1.3. Este paso garantiza que se alcancen configuraciones en el equilibrio, de acuerdo a los valores de μ, V, T .
- iv* Se ejecutan 10^3 intentos de cambios de estado $r \rightarrow m$, de acuerdo al esquema 1.3. Dentro del conjunto de los 10^3 estados generados anteriormente, se registra el valor de las propiedades de 100 de estos estados, para determinar el valor promedio del número de partículas adsorbidas, de acuerdo a los valores μ, V, T . Cada uno de estos 100 estados está separado uno del otro por 100 intentos de cambios de estado $r \rightarrow m$.
- v* Se hace $\mu = \mu + \Delta\mu$
- vi* Se repite desde el paso *iii* hasta que se alcance la condición $\mu \geq \mu_f$.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Aproximación Broekhoff y de Boer

Los resultados mostrados en esta sección se obtuvieron utilizando los parámetros de interacción fluido -fluido y fluido- sólido de la tabla 3.1 y las propiedades del fluido de la tabla 3.2. El parámetro α se ajustó en $\alpha=0.61$ [8], $\rho_s = 0.153\text{\AA}^{-2}$ [20] y $\Delta = 3.6 \text{\AA}$ para sílice [59]. Se estudiaron diferentes tamaños de poros elipsoidales a través de su excentricidad, ξ :

$$\xi = \begin{cases} \sqrt{1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2}, & \text{Oblato} \\ \sqrt{1 - \left(\frac{a}{c}\right)^2}, & \text{Prolato} \end{cases} \quad (3.1)$$

Tabla 3.1: Parámetros de interacción entre fluido - sílice [20, 60].

Fluido	ξ_{ff}/κ_B (K)	σ_{ff} (Å)	ξ_{fs}/κ_B (K)	σ_{fs} (Å)
N₂	94.45	3.575	147.30	3.170
Ar	118.05	3.305	171.20	3.000

Tabla 3.2: Propiedades del N₂ a 77.4 K y del Ar a 87.3 K utilizados en los cálculos.

Fluido	v_l (cm ³ mol ⁻¹)	σ_0 (nNm ⁻¹)
N₂	34.66	8.88
Ar	28.68	12.5

3.1.1. Curvatura de la interfase líquido - vapor: Contribución mecánica del potencial

La curvatura de la interfase es función del ángulo θ y del espesor de capa adsorbida t_{ad} (ecuación 2.15). Para estudiarla se consideró un t_{ad} constante y θ

como una variable en el intervalo de 0 a π para un tamaño específico de cavidad. Se encontró que el máximo de curvatura en el oblatos ocurre en $\theta^o = \pi/2$ y en el prolato en $\theta^p = 0, \pi$; siendo de valor numérico diferente en cada punto con un valor característico de θ dentro de la cavidad y distinto para cada tipo de elipsoide (ver figura 3.1a). En esta última figura, se observa también que conforme ξ incrementa los efectos de la contribución mecánica del potencial se intensifican. Estas zonas de mayor curvatura se ilustran en la figura 3.1b.

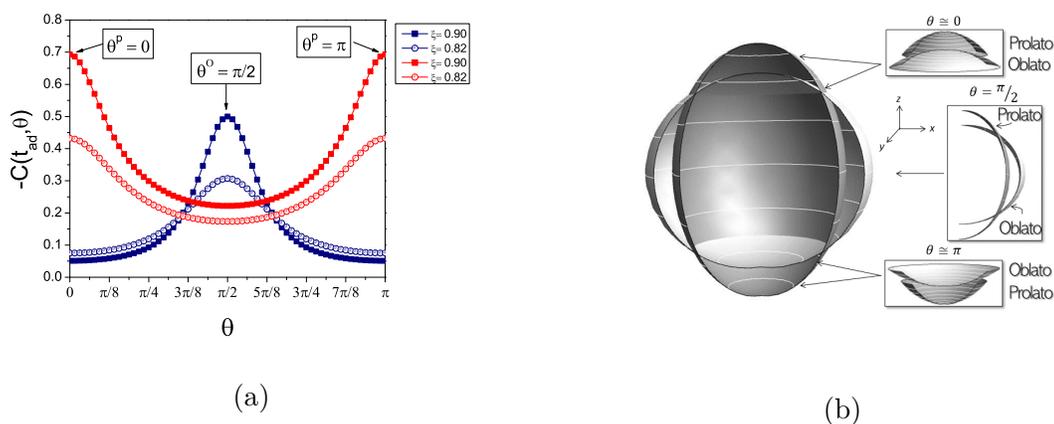


Figura 3.1: (a) Curvatura de la interfase líquido - vapor de oblatos (azul) y prolatos (rojo) cuando $t_{ad} = 0.1$ nm en la ecuación 2.15 usando N_2 a 77.4 K. (b) Representación de las zonas de mayor curvatura en oblatos ($\theta^o = \pi/2$) y prolatos ($\theta^p = 0, \pi$).

3.1.2. Potencial de interacción gas - sólido

Se estudió el comportamiento del potencial de adsorción $10 - 4 - 3$ (interacción gas - sólido) de la ecuación 2.13 a través de perfiles con r constante (figura 3.2) y perfiles con ángulo θ constante (figura 3.3). En la primera figura se observa que el potencial no es constante en θ . La interacción es mayor, es decir, se localiza un mínimo en el potencial, en oblatos cuando $\theta = 0, \pi$ (ver figura 3.2a), y en prolatos cuando $\theta = \pi/2$ (ver figura 3.2b). Estos mínimos en ambos casos se vuelven más pronunciados cuando r aumenta, es decir, cuando la posición r se aproxima a la pared porosa.

En la figura 3.3 se muestra el potencial de interacción para tres tamaños de poro diferentes, donde $\theta = \pi/2$ en prolatos y $\theta = 0, \pi$ en oblatos. Se modifica la excentricidad manteniendo un valor fijo de c o a y variando el otro semieje, se utilizaron $a, c = 1.75$ nm con $c, a = 1.5, 1$ y 7.5 nm, para $\xi = 0.5150, 0.8206, 0.9035$, respectivamente. Conforme ξ aumenta se aprecia un incremento de las fuerzas atractivas, es decir, los mínimos del potencial son más profundos. Esto puede deberse al efecto de la disminución de tamaño de uno de los semiejes, cuando se vuelve más pequeño la molécula de gas experimentará mayor interacción atractiva con la pared porosa que se encuentra a una distancia más corta, provocando un pozo de potencial más

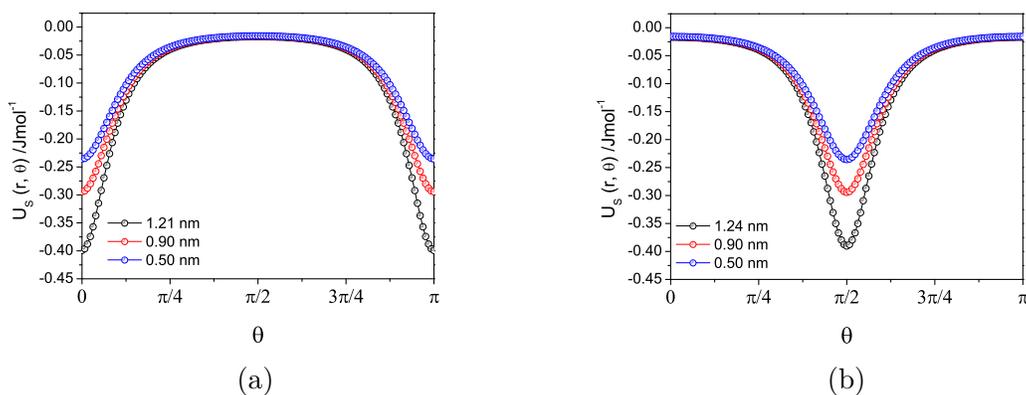


Figura 3.2: Potencial de interacción gas - sólido de N_2 con SiO_2 , $U_s(r, \theta)$, (ecuación 2.13) perfiles en función de θ con $\xi = 0.9035$. (a) oblatos. (b) prolato

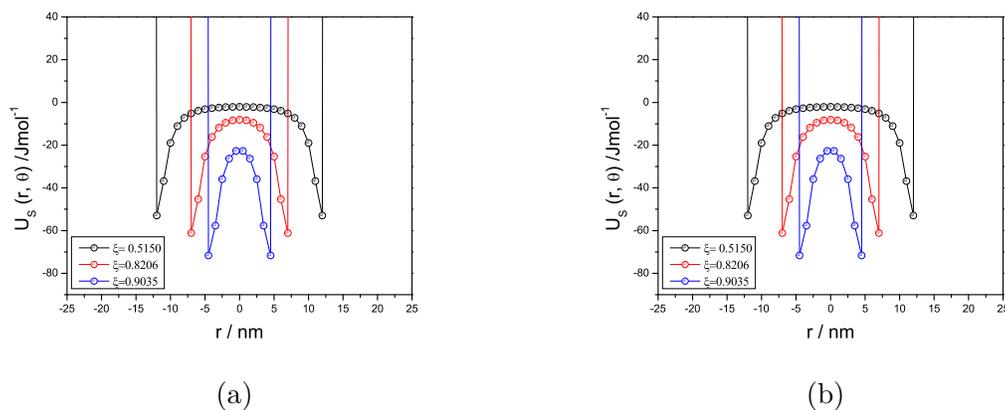


Figura 3.3: Potencial de interacción gas -sólido para 3 diferentes valores de ξ . Perfiles en función de r con θ constante. (a) oblatos $\theta = 0, \pi$. (b) prolato $\theta = \pi/2$.

profundo. Estas observaciones nos permite describir el comportamiento del potencial cuando el tamaño del semieje es muy grande, debido a que las moléculas de fluido que se encuentran muy lejos de la pared porosa experimentan una atracción mínima y entre más lejos se localice la pared de sólido de las moléculas del fluido, la magnitud de esta atracción es despreciable.

3.1.3. Condensación capilar

La inestabilidad de la interfase líquido - vapor que ocasiona la condensación capilar fue estudiada con la segunda derivada de la energía libre a través de la aproximación de BDB (ecuación 2.18). Esta ecuación indica que cuando la derivada del potencial de adsorción es igual al valor del negativo de la derivada del potencial mecánico (curvatura de la interfase líquido - vapor), es decir, que la segunda derivada de la energía es igual a cero, se obtiene la coordenada de condensación capilar, $t_{ad} = t_{cc}$. Este valor obtenido de t_{cc} se utiliza en la ecuación 2.14, la primera

derivada de la energía libre, para calcular el valor de $p/p^0 = p/p_{cc}^0$ correspondiente.

En este sentido se presenta la figura 3.4, donde se graficó la primera y la segunda derivada de Gibbs (ecuaciones 2.14 y 2.17) de un oblato y un prolato con el mismo valor de ξ y valores recíprocos de semiejes. Dado que el potencial de interacción gas -sólido y la curvatura de la interfase líquido -vapor son funciones bidimensionales (ecuaciones 2.13 y 2.15, respectivamente), se obtiene una superficie con los resultados de la evolución de t_{ad} para cada valor de ángulo θ dado en el intervalo de $[0 - \pi]$. La segunda derivada de Gibbs se presenta en las figuras 3.4a y 3.4b. Estos resultados mostraron que la derivada iguala a cero en diferentes pares de coordenadas (t_{ad}, θ) ; en estas últimas figuras se indica mediante un plano en color gris cuando la segunda derivada es igual a cero. De este modo la línea que marca la intersección de este plano con la superficie de la segunda derivada indica las coordenadas (t_{ad}, θ) que satisfacen la condición de la segunda derivada igual a cero. Estas coordenadas de (t_{ad}, θ) corresponden a un valor de p/p^0 en las gráficas de la primera derivada de Gibbs, ver los puntos marcados en gris en las figuras 3.4c y 3.4d. Cada uno de los puntos anteriores poseen diferentes valores de p/p^0 . En este trabajo se asume que el valor de t_{ad} asociado a la condensación capilar es aquel que corresponde a un mínimo de p/p^0 . De esta forma, t_{cc} está localizado en $\theta_{cc}^o = \pi/2$ en oblatos y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$ en prolatos.

De acuerdo con lo anterior en la adaptación bidimensional de la aproximación de BDB se asume que la inestabilidad de la interfaz líquido -vapor, descrita con la ecuación 2.17, se da en el punto donde se localizan las coordenadas: $t_{cc}, \theta_{cc}, p/p_{cc}^0$.

La información anterior se resume en la figura 3.5, donde se presentan las coordenadas de condensación capilar (t_{cc}, θ_{cc}) cuando la primera derivada del potencial de adsorción interseca con el negativo de la primera derivada del potencial mecánico. En oblatos estos valores de condensación capilar corresponde a $\theta_{cc}^o = \pi/2$ y en prolatos toma lugar cuando $\theta_{cc}^p = 0, \pi$; notar que estos valores de θ coinciden con los máximos de curvatura para cada tipo de poro (ver figura 3.1). Cabe mencionar que existen otros puntos de intersección de las derivadas a diferentes valores de θ que corresponden a la parte gris de las figuras 3.5a y 3.5b de la segunda derivada de Gibbs.

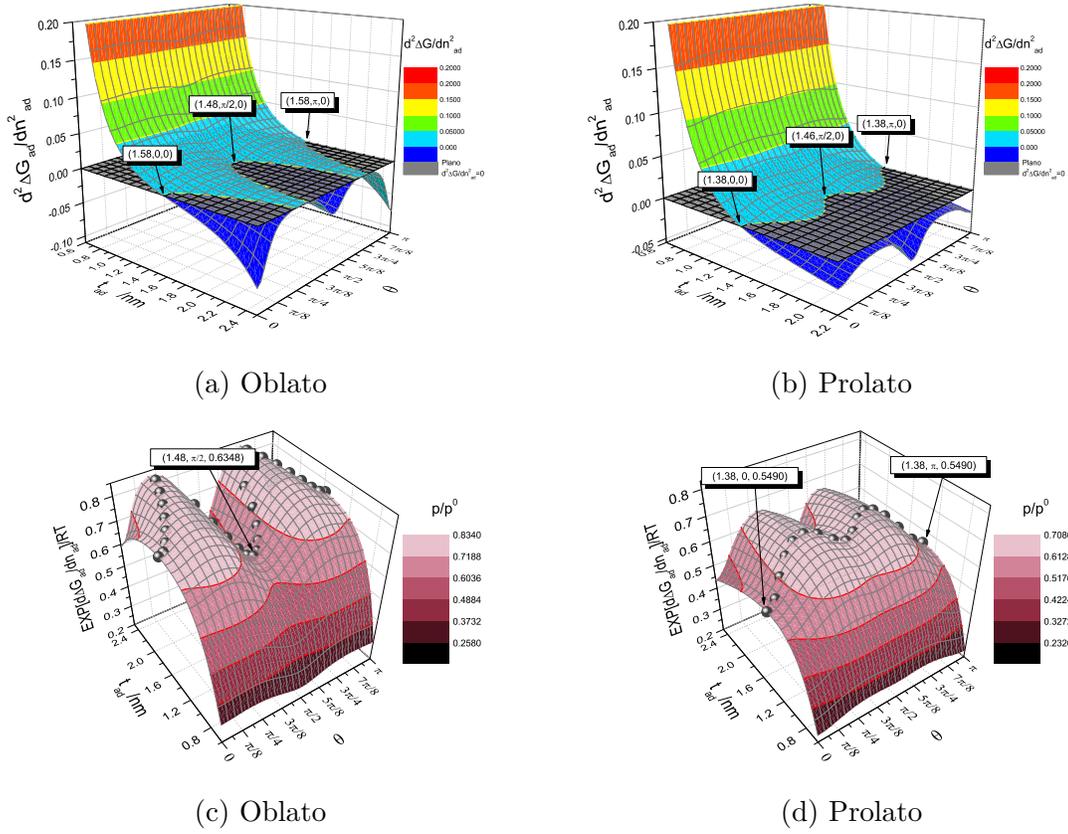


Figura 3.4: Localización de las coordenadas de condensación capilar en: (a) y (b) segunda derivada de Gibbs; (c) y (d) primera derivada de Gibbs en poros con $\xi = 0.82$. El plano en color gris de (a) y (b) indica un corte cuando $\left(\frac{d^2\Delta G_{ad}}{dn^2_{ad}}\right)_{T,p} = 0$. Algunos de los puntos que intersecan en el plano color gris se muestran con esferas grises en las figuras (c) y (d). Los rótulos en las figuras (c) y (d) indican las coordenadas de condensación capilar.

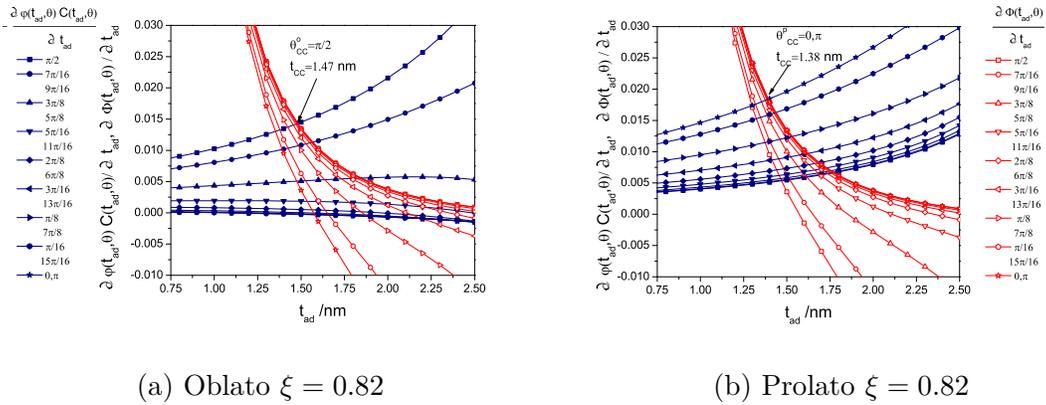


Figura 3.5: Derivada del potencial de adsorción (rojo) y derivada del potencial mecánico (azul) respecto al espesor de capa adsorbida a diferentes valores de θ . (a) $a = 7$ nm y $c = 4$ nm; y (b) $a = 4$ nm y $c = 7$ nm. Donde $\frac{\partial\Phi(t_{ad},\theta)}{\partial t_{ad}} = \frac{\partial U_s(t_{ad},\theta)}{\partial t_{ad}} + \frac{\partial \int dt_{ad}\Phi_{LJ}(t_{ad},\theta)}{\partial t_{ad}}$.

3.1.4. Presiones de condensación capilar

Las presiones de condensación capilar se obtuvieron con las ecuaciones 2.14 y 2.18 evaluadas en θ_{cc} . Estos resultados se comparan con los obtenidos para poros esféricos (potencial 10–4–3 de la ecuación 1.31) y para poros cilíndricos (potencial 10–4–3 de la ecuación 1.22). Los resultados anteriores se muestran en la figura 3.6. Se observó que conforme el valor de ξ se aproxima a 1, el valor de p/p_{cc}^0 disminuye en oblatos y prolatos. A cada valor de ξ , p/p^0 tiene un valor más bajo para los prolatos que el correspondiente para los oblatos con valores recíprocos de semiejes, es decir, con el mismo valor de ξ . Esta situación se puede atribuir a que la contribución mecánica del potencial de los prolatos tiene un valor mayor en su θ_{cc} que los oblatos y, por tanto, a menores p/p^0 se obtienen las condiciones para la condensación capilar. Por otro lado, cuando el valor de ξ se aproxima a 0, tanto los oblatos como los prolatos tienden a alcanzar el valor de p/p_{cc}^0 verificado en una esfera. Además se determinó que t_{cc} es directamente proporcional a p/p_{cc}^0 e inversamente proporcional al valor de ξ . Cuando la ξ crece los valores de t_{cc} y p/p_{cc}^0 disminuyen (ver figura 3.7).

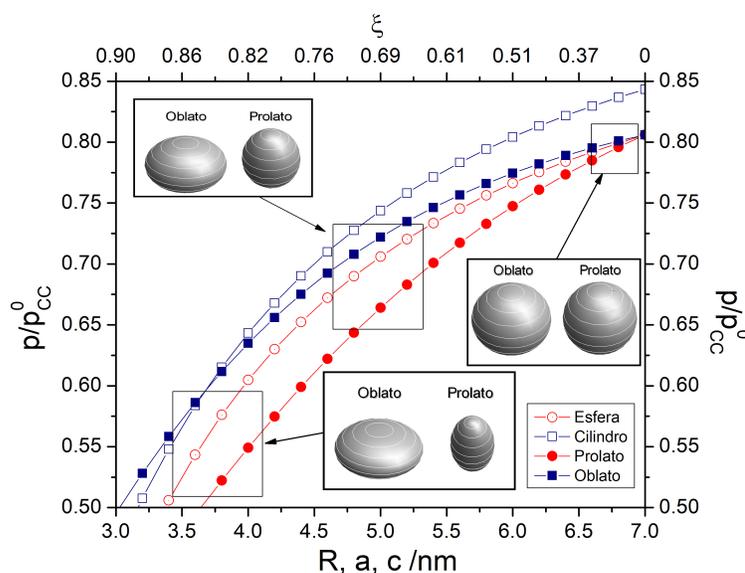


Figura 3.6: Presiones de condensación capilar en poros elipsoidales, esféricos y cilíndricos a diferentes tamaños. El radio de la esfera y del cilindro corresponden en un semieje ($a = R$, $c = 7$ nm en prolatos y $c = R$, $a = 7$ nm en oblatos).

En comparación con las presiones capilares de cilindros, cuando el valor de ξ se aproxima 0, el cilindro tiene el mayor valor de p/p_{cc}^0 . Y cuando ξ se aproxima a 1, se observa que el valor de p/p_{cc}^0 del cilindro es similar al valor de p/p_{cc}^0 del oblato correspondiente (ver figura 3.6 cuando $\xi > 0.76$).

Respecto a las presiones capilares de las esferas, se observan tres comportamientos a partir de modificar la excentricidad en oblatos y prolatos en comparación con su esfera respectiva ($c = R$ en oblatos y $a = R$ en prolatos):

- i) $0.6 < \xi < 1$ $p/p_{cc}^{0} Obl > p/p_{cc}^{0} Esf > p/p_{cc}^{0} Pro .$
- ii) $0 < \xi \leq 0.6$ $p/p_{cc}^{0} Esf \approx p/p_{cc}^{0} Obl > p/p_{cc}^{0} Pro .$
- iii) $\xi = 0$ $p/p_{cc}^{0} Esf = p/p_{cc}^{0} Obl = p/p_{cc}^{0} Pro .$

Cuando la $\xi = 0$ oblatos y prolato recuperan el valor de p/p_{cc}^{0} verificado en la esfera. Mientras que en el intervalo $0 < \xi < 1$ las esferas tienen un p/p_{cc}^{0} entre prolato y oblatos. Cuando ξ tiende a 0, el valor de p/p_{cc}^{0} de las esferas se aproximan a los valores de p/p_{cc}^{0} de los oblatos. Conforme ξ aumenta y R decrece, los valores de p/p_{cc}^{0} disminuyen. Este comportamiento se puede atribuir al efecto de la curvatura de la interfase, cuando R decrece o ξ crece la curvatura aumenta, ocasionando puntos de condensación con valores menores.

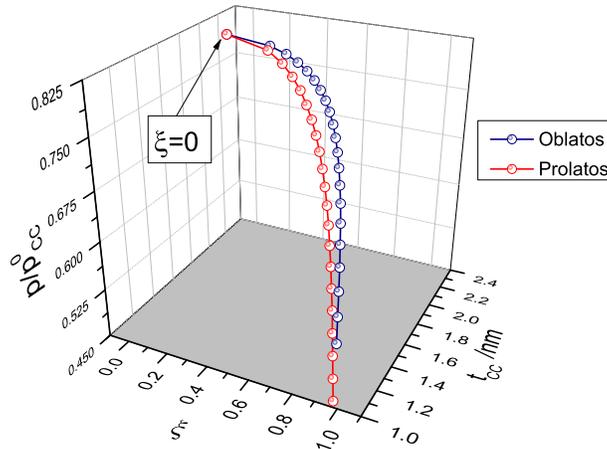


Figura 3.7: Comportamiento de t_{cc} y p/p_{cc}^{0} en oblatos y prolato en función de la ξ .

3.1.5. Caracterización de la capa adsorbida

La distribución de espesores en los poros fue calculada con las ecuaciones 2.14 y 2.18, dando valores a θ en el intervalo $[0, \pi]$ (ver figura 3.8). Estos valores de t_{ad} fueron calculados a $p/p^0 = p/p_{cc}^0$ para cada caso, obteniendo diferentes valores de t_{ad} en función de θ .

En la figura 3.8 se aprecia un máximo absoluto de t_{ad} en oblatos y dos en prolato. Estos máximos coinciden con las regiones del poro donde se localiza el máximo de curvatura, $\theta_{cc}^o = \pi/2$, oblatos (figura 3.8a); y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$, prolato (figura 3.8b). Este valor máximo de t_{ad} corresponde al valor de t_{cc} obtenido con la ecuación 2.18. Estos puntos máximos se encuentran localizados en crestas lo cual sugiere

la inestabilidad de la interfase líquido - vapor que da paso a la condensación capilar.

Observar que la localización de estos máximos se mantiene constante cuando la ξ varia. Sin embargo, cuando $\xi \rightarrow 1$ además de los máximos mencionados, se aprecia la aparición de dos máximos locales de t_{ad} en el intervalo de $\theta = 0, \pi$ en oblatos y $\theta = \pi/2$ en prolatos. La aparición de estos máximos locales puede atribuirse a las características del potencial de interacción gas- sólido $U_s(r, \theta)$ cuando el poro se alarga (ver figura 3.2 y 3.3). Debido a que se incrementan las fuerzas atractivas gas - sólido en estos ángulos del poro, se puede sugerir que estas dominan sobre la contribución mecánica del potencial en la ecuación 2.14. Estas contribuciones indican un cambio en la distribución de t_{ad} cuando la ξ incrementa.

Conforme ξ disminuye de tamaño (ver curvas con $\xi < 0.6998$ en la figura 3.8), se observa como la curva de la distribución de los valores de t_{ad} se comienza a aplanar. Cuando $\xi = 0$ se alcanza el caso particular de una esfera, donde t_{ad} es constante para cualquier valor de θ .

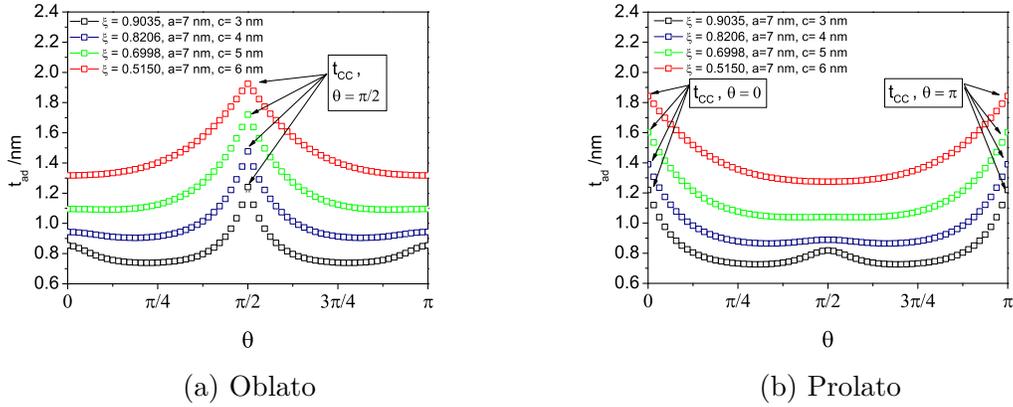


Figura 3.8: Espesor de la capa adsorbida al inicio de la condensación capilar en función de θ , a diferentes valores de ξ para N_2 a 77.4 K

Para complementar los resultados anteriores se muestra en la figura 3.9 la evolución de los valores de t_{ad} antes de la aparición de la condensación capilar descrita con las ecuaciones 2.14 y 2.18. En estos resultados se verifica la evolución de t_{ad} a $p/p^0 \leq p/p_{cc}^0$ de oblatos y prolatos.

En la figura 3.9, cuando $\xi = 0.5150$, el conjunto de curvas del oblato con $p/p^0 < p/p_{cc}^0$ presenta un valor máximo de t_{ad} en θ_{cc}^o suavizado hasta evolucionar a una cresta que corresponde al valor de t_{cc} ; mientras que el conjunto de curvas del prolato presenta un comportamiento similar, pero con dos valores máximos de t_{ad} ubicados en θ_{cc}^p . Por otro lado, cuando $\xi = 0.9035$, el conjunto de curvas del oblato y prolato presentan 3 máximos suavizados de t_{ad} cuando $p/p^0 < p/p_{cc}^0$. Cabe mencionar que en este último valor de ξ solo los máximos localizados en θ_{cc}^o y θ_{cc}^p evolucionan en una cresta cuando $p/p^0 = p/p_{cc}^0$, mientras que los máximos locales

solo incrementan de valor. Esta evolución se muestra en la figura 3.10 donde se observa la forma que toma la interfase líquido - vapor en diferentes etapas de la isoterma de adsorción de N_2 hasta el punto de condensación capilar, cuando la interfase se vuelve inestable. Observar la formación de la cresta que da paso a la condensación capilar (ver recuadros de la figura 3.10).

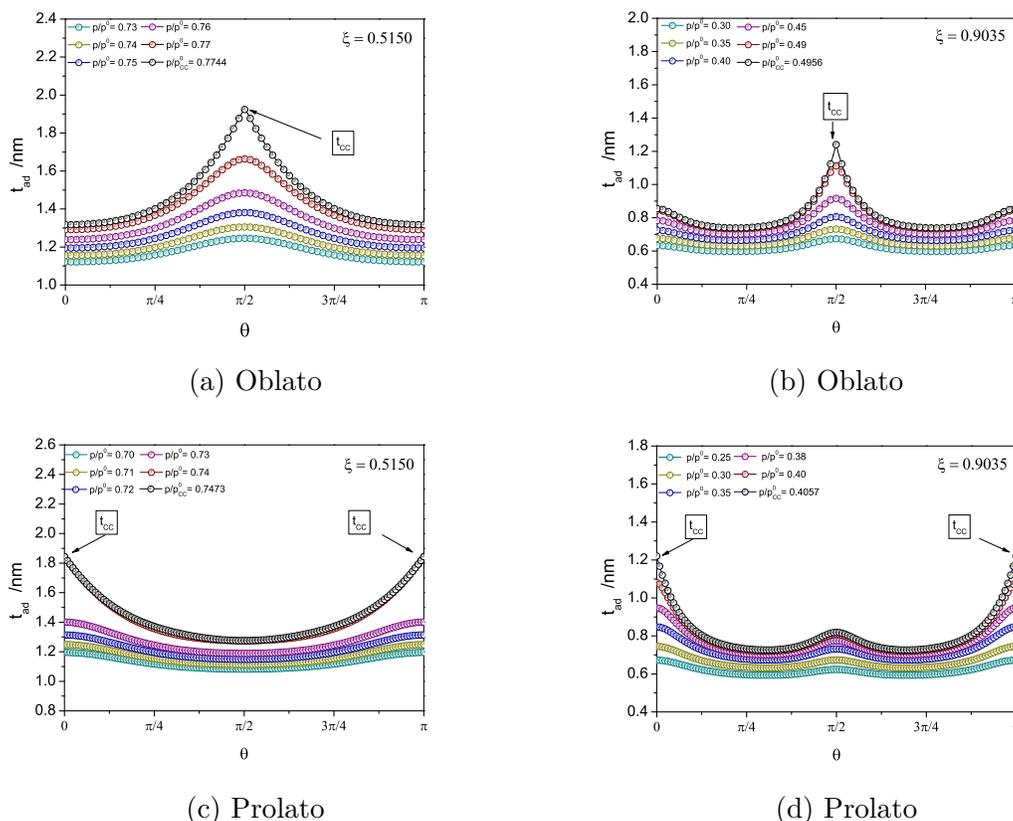


Figura 3.9: Evolución del espesor de la capa adsorbida verificada en oblatos y prolatos en función de θ , a diferentes valores de presión. a) $a = 7 \text{ nm}$ y $c = 6 \text{ nm}$. b) $a = 7 \text{ nm}$ y $c = 3 \text{ nm}$. c) $a = 6 \text{ nm}$ y $c = 7 \text{ nm}$. d) $a = 3 \text{ nm}$ y $c = 7 \text{ nm}$.

3.1.6. Isotermas de adsorción de N_2 y Ar

Se calcularon isotermas de adsorción de N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K en poros elipsoidales de SiO_2 con la ecuación 2.14. Se presentan resultados de poros a diferentes excentricidades, ajustando los valores de los semiejes para obtener un mismo volumen de poro para todos los casos presentados en esta subsección ($V_{poro} = 700 \text{ nm}^3$). Se obtuvieron las presiones de condensación capilar en oblatos y prolatos (ver tabla 3.3); así como sus respectivas isotermas de adsorción (ver figura 3.11). Se observa un comportamiento de las isotermas de adsorción tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [61], se sabe que este tipo de isoterma corresponde a materiales con mesoporos ($d > 2 \text{ nm}$), lo cual coincide con los tamaños de poro

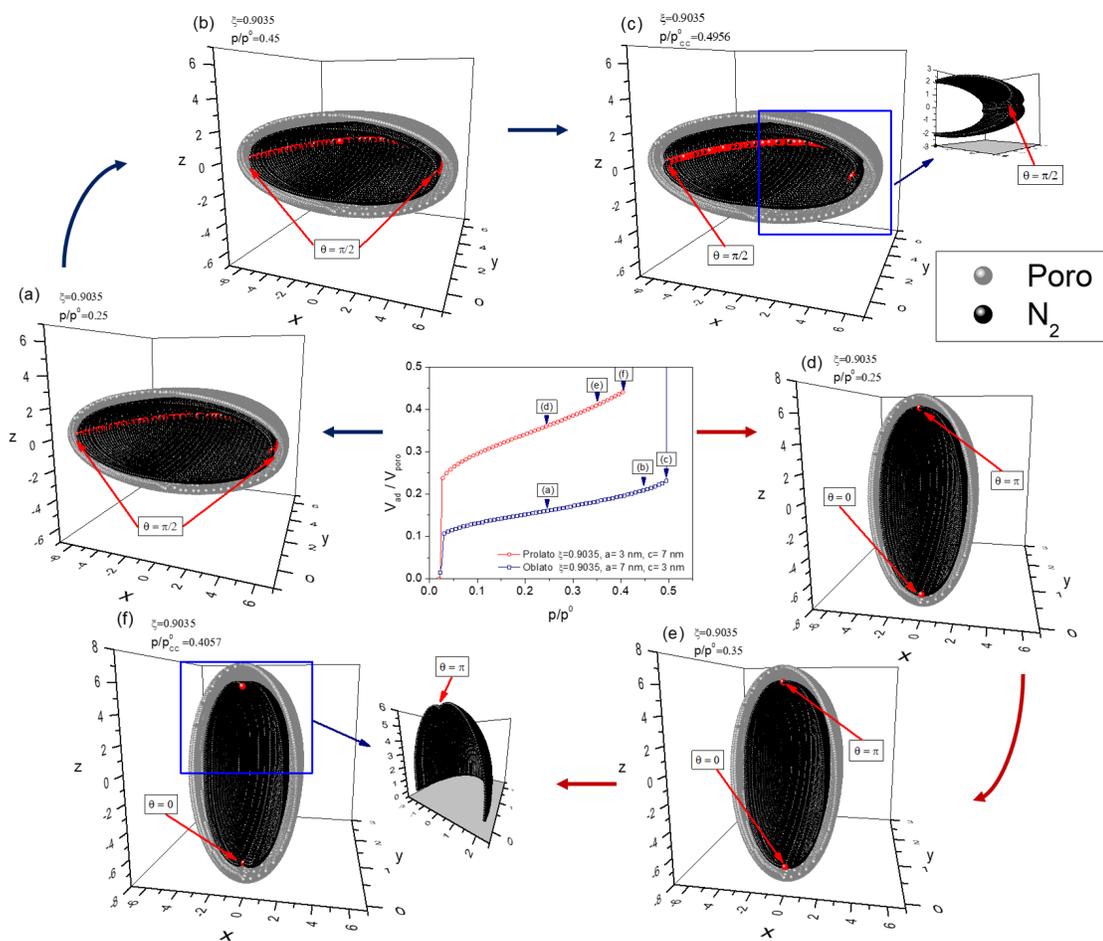


Figura 3.10: Representación de la interfase líquido-vapor en diferentes etapas de la isoterma de N_2 verificadas en oblatos y prolatos con $\xi = 0.9035$. Las regiones donde $\theta_{cc} = \pi/2$, oblatos; y $\theta_{cc} = 0, \pi$, prolatos están coloreadas en rojo. Los recuadros en azul ilustran en detalle las crestas de la interfaz líquido-vapor.

estudiados (ver tabla 3.3). La aproximación de BDB indica que el poro se llena espontáneamente de condensado capilar a la p/p_{cc}^0 , es decir, a este valor de p/p^0 la isoterma presenta un salto que señala el llenado total del poro con condensado capilar. En la figura 3.11 se muestran los resultados de las isotermas hasta alcanzar el valor de p/p_{cc}^0 , después de este valor se asume que el poro ha llenado su volumen total con condensado capilar.

Tabla 3.3: Presiones de condensación de N₂ a 77.4 K y Ar a 87.3 K en poros elipsoidales con diferentes valores de excentricidad.

Tipo	ξ	a (nm)	c (nm)	p/p_{cc}^0 N ₂	p/p_{cc}^0 Ar
Oblato	0.9	7.26	3.16	0.5177	0.5062
Oblato	0.8	6.53	3.92	0.6324	0.6255
Oblato	0.7	6.16	4.40	0.6823	0.6779
Oblato	0.6	5.93	4.75	0.7079	0.7051
Oblato	0.5	5.77	5.00	0.7219	0.7203
Oblato	0.4	5.67	5.00	0.7304	0.7296
Oblato	0.3	5.59	5.33	0.7352	0.7350
Oblato	0.2	5.54	5.43	0.7381	0.7382
Oblato	0.1	5.51	5.48	0.7395	0.7399
Prolato	0.9	4.18	9.58	0.5126	0.4985
Prolato	0.8	4.64	7.74	0.6081	0.5984
Prolato	0.7	4.92	6.89	0.6590	0.6820
Prolato	0.6	5.11	6.39	0.6899	0.6850
Prolato	0.5	5.25	6.06	0.7097	0.7065
Prolato	0.4	5.35	5.83	0.7310	0.7207
Prolato	0.3	5.42	5.68	0.7362	0.7302
Prolato	0.2	5.47	5.58	0.7362	0.7366
Prolato	0.1	5.49	5.52	0.7362	0.7394

Las isotermas de N₂ y Ar son cualitativamente similares, variando un poco el valor de p/p_{cc}^0 , siendo ligeramente menor en Ar que en N₂. En la figura 3.12 se presentan las isotermas en escala logarítmica. A pesar de tener p/p_{cc}^0 parecidas, el Ar a presiones bajas tiene mayor volumen adsorbido que el N₂. Observar que las p/p_{cc}^0 casi igualan sus valores entre oblatos y prolatos conforme ξ decrementa, comportamiento discutido en la sección 3.1.4; y por lo tanto, las curvas de las isotermas casi se empalman (ver isotermas con $\xi \leq 0.5$ en la figura 3.11).

Durante la adsorción de cualquiera de los dos gases reportados, se observa que los prolatos adsorben mayor cantidad de adsorbato en comparación con los oblatos. Y cuando se alcanza la condición de p/p_{cc}^0 los prolatos han llenado un gran porcentaje de su volumen total.

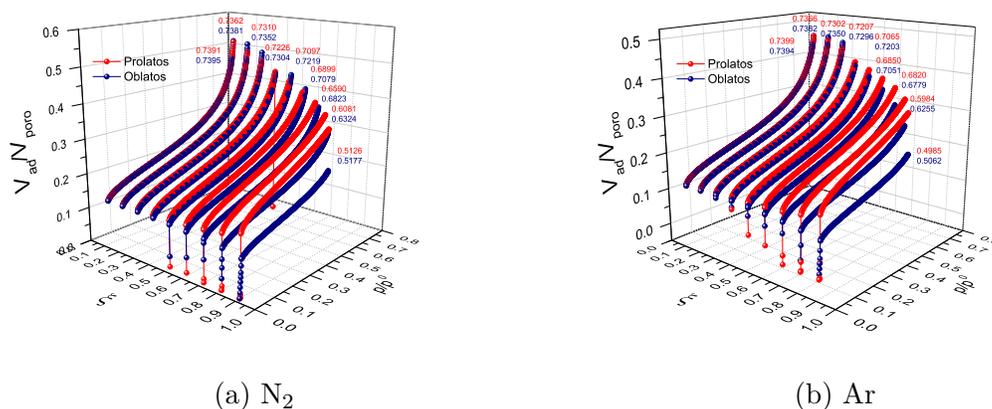


Figura 3.11: Isothermas de adsorción de N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K de los poros reportados en la tabla 3.3.

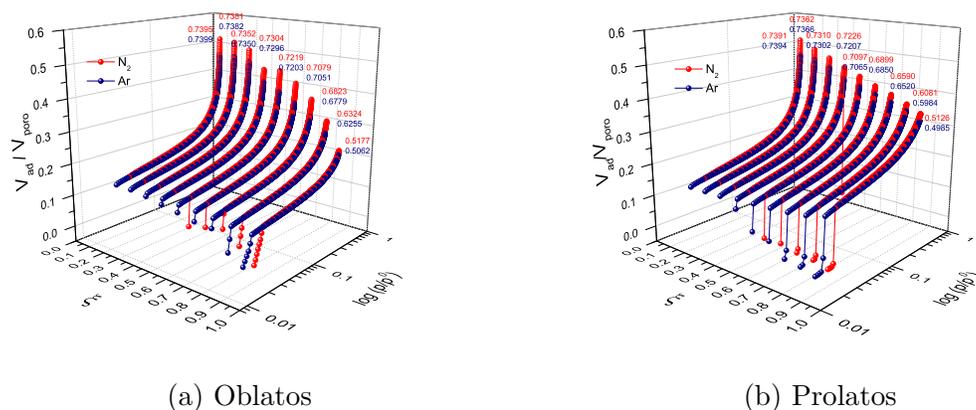


Figura 3.12: Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a 77.4 K y Ar a 87.3 K de los oblatos y prolatos reportados en la tabla 3.3.

3.1.7. Criticidad

Los resultados de la segunda y tercera derivada de la energía libre (ecuaciones 2.18 y 2.19, respectivamente) se muestran en la figura 3.13. Primero, se evaluó la ecuación 2.18 cuando $\theta_{cc}^o = \pi/2$ en oblatos y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$ en prolatos, que indica la aparición de condensación capilar cuando la segunda derivada de la energía libre es mayor o igual a cero. En las figuras 3.13a y 3.13b se muestra un conjunto de curvas de segundas derivadas de oblatos y prolatos a diferentes valores de excentricidad con $\theta = \theta_{cc}$, respectivamente. Para estos cálculos se mantuvo constante uno de los semiejes ($c = 0.7$ nm en oblatos y $a = 0.7$ nm en prolatos) mientras que el otro semieje varía. Observar que cuando el semieje variable pasa por 1.25 nm, la segunda derivada correspondiente iguala a cero en el valor de t_{cc} .

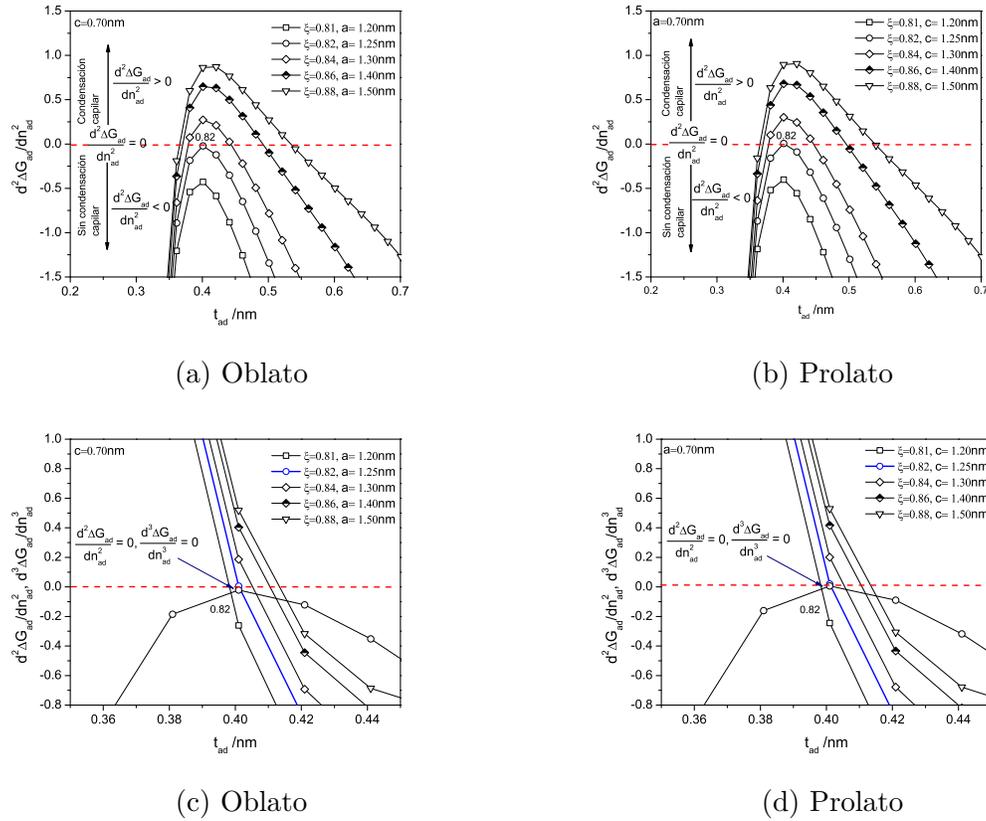


Figura 3.13: Segunda y tercera derivada de la energía libre a diferentes ξ (con $c = 0.7 \text{ nm}$ en oblatos y $a = 0.7 \text{ nm}$ en prolatos). La línea punteada en rojo indica cuando $\left(\frac{d^2\Delta G_{ad}}{dn_{ad}^2}\right)_{T,p} = 0$ y $\left(\frac{d^3\Delta G_{ad}}{dn_{ad}^3}\right)_{T,p} = 0$. Segunda derivada de la energía libre: (a) oblatos, (b) prolatos. Tercera derivada de la energía libre: (c) oblatos, (d) prolatos. Se incluye la segunda derivada cuando $a_c^o = 1.25 \text{ nm}$ en (c) y $c_c^p = 1.25 \text{ nm}$ en (d). El punto donde ambas derivadas son iguales a cero se indica con la flecha en azul.

Cuando $a < 1.25 \text{ nm}$ en oblatos y $c < 1.25 \text{ nm}$ en prolatos, las curvas se vuelven negativas, esto significa que en estos tamaños de poro, no hay condensación capilar. Por el contrario, cuando $a \geq 1.25 \text{ nm}$ en oblatos y $c \geq 1.25 \text{ nm}$ en prolatos, las curvas son positivas y puede ocurrir la condensación capilar. Se estudiaron varias combinaciones de valores para los semiejes a y c , y los resultados coincidieron con lo descrito en este párrafo.

Para verificar la criticidad de este valor de semieje, se graficaron los resultados de la segunda y tercera derivada, en las figuras 3.13c y 3.13d. Se observa la igualdad de las dos derivadas para el caso del oblató con $a = 1.25 \text{ nm}$ y $c = 0.7 \text{ nm}$; y en el prolato con $a = 0.7 \text{ nm}$ y $c = 1.25 \text{ nm}$. Con estos resultados se verifica que la condensación capilar ocurre cuando el semieje es mayor o igual que el semieje crítico, que se establece en $a_c^o = 1.25 \text{ nm}$ en oblatos y $c_c^p = 1.25 \text{ nm}$ en prolatos.

3.1.8. Energía de interacción gas - sólido

La variación de la relación $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ en el potencial de interacción (ecuación 2.13) modifica los valores mínimos de energía. El incremento de la energía ε_{fs} , provoca un pozo de potencial con mayor profundidad, es decir, mayor fuerza atractiva entre el gas y el sólido (ver figuras 3.14a y 3.14b). Mientras que el aumento de la T disminuye la interacción gas - sólido (ver figuras 3.14c y 3.14d). Es evidente que este efecto modificará la condensación capilar.

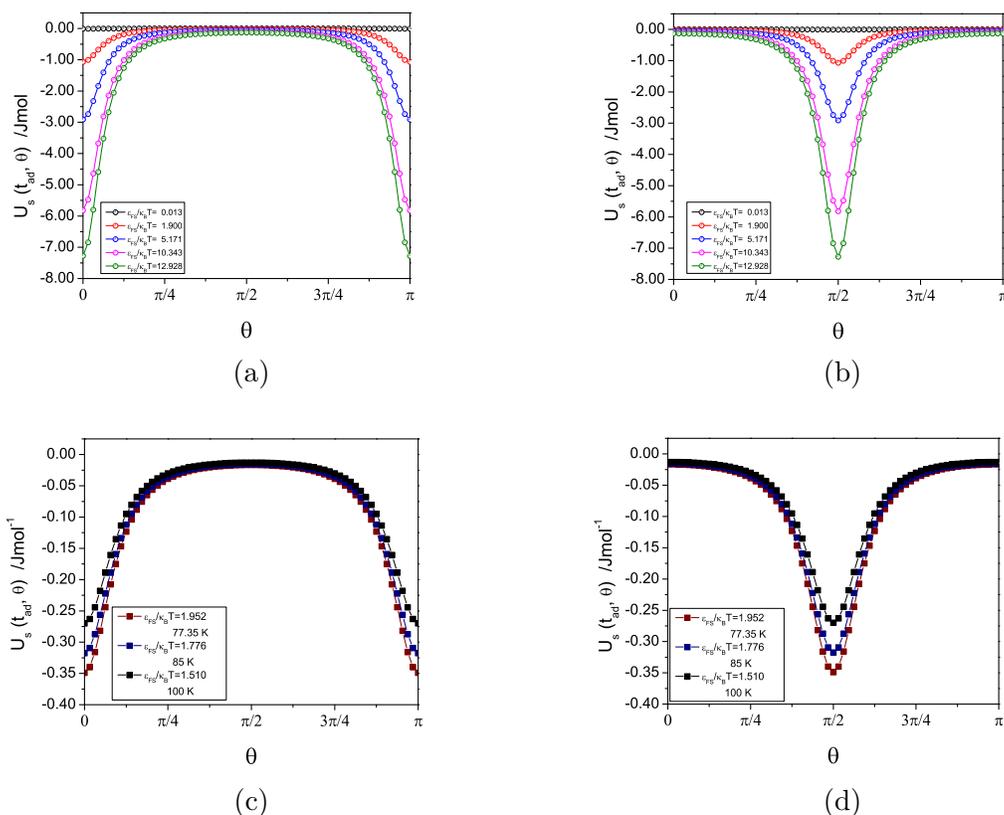


Figura 3.14: Variación de $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ en el potencial de interacción gas-sólido en (a) oblatos y (b) prolato. Variación de T en el potencial de interacción gas-sólido en (c) oblatos y (d) prolato. $\xi = 0.5150$.

En la sección 3.1.1 se establecieron las zonas de mayor curvatura de la interfase líquido-vapor y las de mayor interacción fluido-sólido, encontrando que la curvatura de la interfase líquido-vapor domina el proceso de adsorción y los ángulos de condensación capilar están determinados por este efecto; cuando $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T = 1.90$ se verificó que el ángulo de condensación capilar en oblatos es $\theta_{cc}^o = \pi/2$ y en prolato son $\theta_{cc}^p = 0, \pi$. Sin embargo, cuando el valor de $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ se incrementa a un valor $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T > 10$, es decir que la energía de atracción fluido-sólido es muy alta, los ángulos de condensación capilar se modifican y se determinan por efecto del potencial de adsorción (ver figuras 3.15a y 3.15b). En esta figura se

observa la segunda derivada de Gibbs para dos casos, cuando $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T = 0.013$ y $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T = 12.919$. Para el primer caso, el valor del ángulo de condensación corresponde en oblatos a $\theta_{cc} = \pi/2$ y en prolatos a $\theta_{cc} = 0, \pi$. En el segundo caso resulta el valor del ángulo de condensación se invierte, es decir, en los oblatos se localiza en $\theta = 0, \pi$ y en prolatos en $\theta = \pi/2$. Esto se puede atribuir a que la interacción fluido - sólido supera los efectos de la curvatura de la interfase líquido-vapor, y el ángulo de condensación capilar es determinado por la zona de θ con mayor interacción fluido - sólido.

Otro efecto del incremento de $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ se observa en la presión de condensación capilar, encontrando que a mayor interacción fluido - sólido menor valor de p/p_{cc}^0 (ver figura 3.16). Por lo tanto, la relación $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ en la interacción gas - sólido puede determinar la localización de θ_{cc}^o y θ_{cc}^p . Si esta relación incrementa hasta $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T > 10$ el potencial de adsorción domina sobre la parte mecánica del potencial en la aproximación de BDB modificando la zona donde se localiza la condensación capilar.

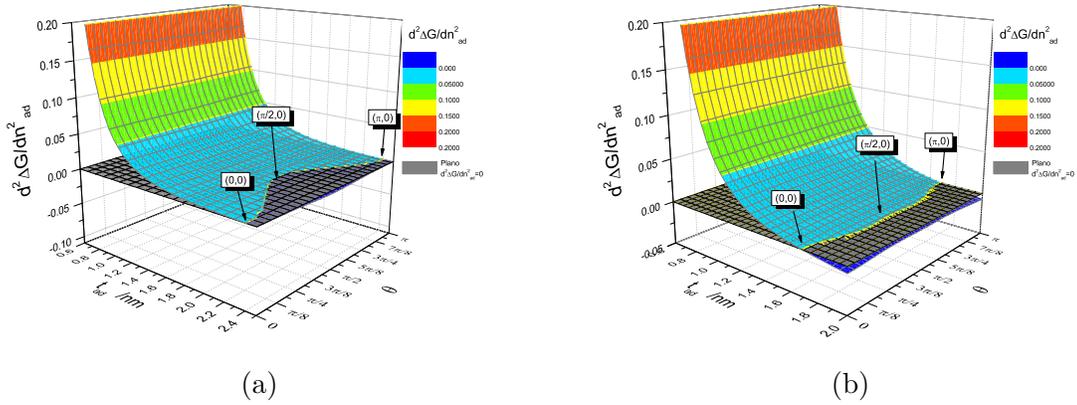


Figura 3.15: Efecto de la variación de $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ en la segunda derivada de la energía libre de Gibbs en prolato con $\xi = 0.5150$. (e) $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T = 0.013$. (f) $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T = 12.928$.

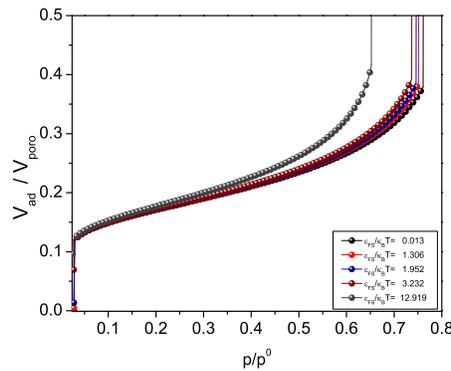


Figura 3.16: Efecto de la variación de $\varepsilon_{fs}/\kappa_B T$ en las isothermas de adsorción de N_2 en oblate con $\xi = 0.5150$.

3.2. Simulación Monte Carlo

Los resultados presentados en esta sección se obtuvieron explorando diferentes combinaciones de parámetros (J, w) con los valores de ξ utilizados con la aproximación de BDB (ver tabla 3.4).

Tabla 3.4: Parámetros de interacción usados en simulación molecular.

J	1.0	2.0	3.0	5.0	0.1
w	0.1	0.2	0.3	0.5	0.3
Símbolo	α	β	γ	δ	η

3.2.1. Efecto de la relación $J w$ sobre las isothermas de adsorción

Se analizó el efecto de los parámetros de interacción fluido - sólido, J , y fluido - fluido, w , sobre las isothermas de adsorción utilizando las combinaciones de parámetros mostradas en la tabla 3.4. Los resultados muestran comportamientos diferentes de acuerdo a las combinaciones de los parámetros J y w (ver figuras 3.17 y 3.18).

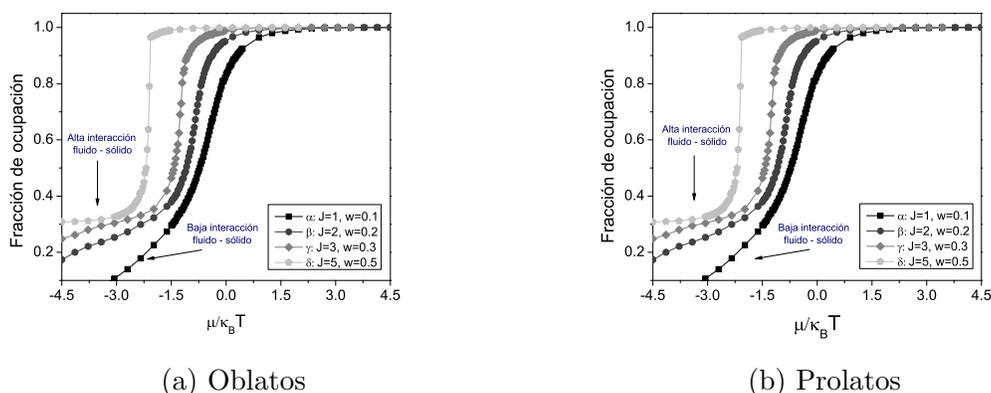


Figura 3.17: Isothermas de adsorción con diferentes combinaciones de parámetros J y w con $\xi = 0.91$. (a) Oblatos. (b) Prolatos.

Las siguientes observaciones se cumplen tanto para oblatos como para prolato. Cuando la interacción fluido - sólido es baja ($J \leq 1$), ver isoterma α en las figuras 3.17a y 3.17b, esta curva presenta baja adsorción, es decir, poca cantidad adsorbida a valores de μ bajos y el mecanismo de adsorción puede asociarse a un llenado volumétrico con isoterma tipo V ([61]); mientras que, cuando la interacción fluido - sólido es alta, $J \geq 2$, ver isothermas β, γ, δ en las figuras 3.17a y 3.17b, la isoterma sugiere una adsorción multicapa con condensación capilar (isoterma tipo IV [61]). Estas últimas curvas con conjunto de parámetros β, γ, δ , presentan un

salto que ocasiona que la fracción de ocupación llegue a 1, esta situación puede ser atribuida a un llenado capilar. El valor de μ asociado a este salto varía para cada conjunto de parámetros. El incremento del parámetro J disminuye el valor de μ que describe el salto en la isoterma.

Por otro lado, cuando el parámetro $w > J$ la isoterma de adsorción indica un llenado volumétrico con baja adsorción a valores pequeños de μ (ver figura 3.18). Estos resultados sugieren que el mecanismo de adsorción es determinado por la relación entre los parámetros J y w . A partir de lo anterior se puede establecer que, cuando $J \gg w$ la isoterma presenta condensación capilar. Esta observación es de interés para comparar con los resultados presentados en la sección 3.1 referentes a la aproximación BDB. Por lo tanto, a continuación se estudian solamente los casos cuando $J \gg w$ para comparar con los resultados obtenidos con la aproximación de BDB.

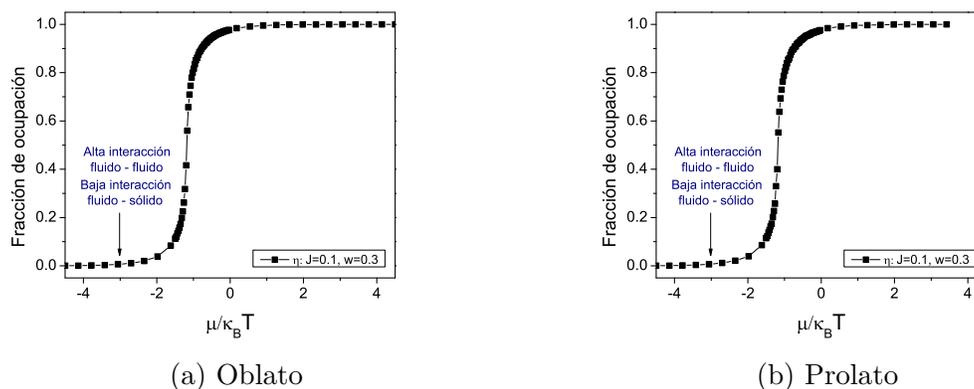


Figura 3.18: Isothermas de adsorción con $\xi = 0.91$ y $w > J$. (a) Oblato. (b) Prolato.

3.2.2. Efecto de la excentricidad sobre las isothermas de adsorción

Primero, se evaluó el efecto de la excentricidad en las isothermas de adsorción (figura 3.19). El valor de μ asociado a la condensación capilar disminuye conforme ξ aumenta, esto sugiere una disminución de la p/p_{cc}^0 cuando la excentricidad aumenta de valor. En ambos casos, oblatos y prolato, la región de la curva de adsorción que describe el llenado de poro se recorre a la izquierda conforme ξ aumenta de valor; esto es válido tanto para oblatos como prolato (figuras 3.19a y 3.19b, respectivamente). Se observa también en las dos figuras anteriores mayor fracción ocupada para cada valor de μ antes del llenado capilar cuando la excentricidad es alta ($\xi \rightarrow 1$). Estos resultados concuerdan con la aproximación de BDB, (ver figuras 3.7 y 3.6), donde se muestra que conforme ξ aumenta, p/p_{cc}^0 disminuye tanto en oblatos como prolato.

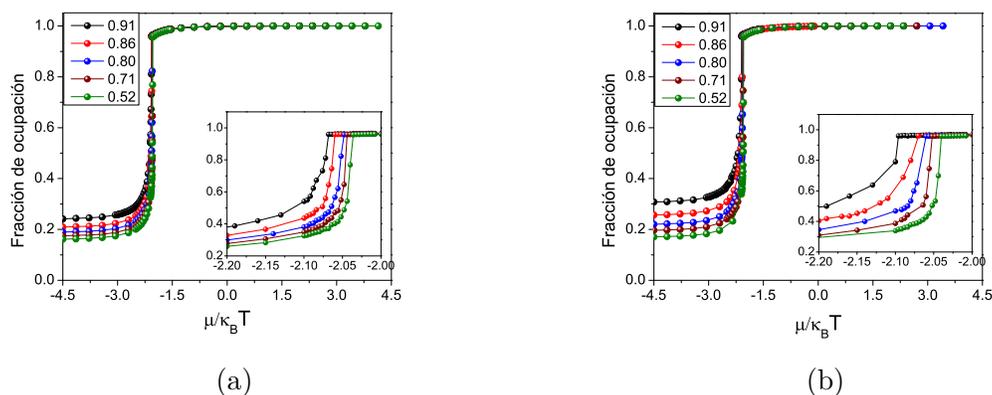


Figura 3.19: Isothermas de adsorción a diferentes valores de ξ usando los parámetros para δ : $J = 5$ y $w = 0.5$. (a) Oblatos. (b) Prolatos.

Por otro lado, también se observa que el salto en la isoterma del prolato ocurre a un valor de μ menor que en el oblatos cuando ambos tienen el mismo valor de ξ y semiejes recíprocos (ver figura 3.20). Las curvas de adsorción de los oblatos difieren de las curvas de los prolatos, se aprecia que para cada valor de μ antes del llenado capilar, las isothermas de prolatos presentan mayor fracción ocupada que las de oblatos.

Las observaciones anteriores concuerdan con los resultados de BDB donde el prolato presenta una p/p_{cc}^0 menor que el oblatos para el mismo valor de ξ (ver figuras 3.7 y 3.6). Además, las isothermas de BDB señalan menor cantidad adsorbida para cada valor de p/p^0 en los oblatos que en los prolatos (ver figura 3.12a).

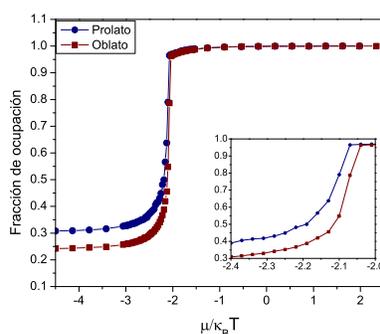


Figura 3.20: Comparación de la isoterma de adsorción de oblatos y prolato con misma excentricidad y semiejes recíprocos. $\xi = 0.91$ con parámetros δ : $J = 5$ y $w = 0.5$.

3.2.3. Evolución del llenado capilar

También se examinó la evolución del llenado de sitios en oblatos y prolatos con simulación MC. Se estudiaron tres diferentes valores de ξ tanto en oblatos como

en prolatos. Para esto se utilizó el valor promedio de ocupación en cada sitio y se graficaron planos xz que cortan el poro por el centro. Estos resultados se muestran en la figura 3.21. Para seguir el llenado se eligieron 3 valores de densidad del fluido dentro del poro, ρ , sobre las isotermas de adsorción presentadas en esta figura. Para cada valor de ρ elegido, se dibujaron los sitios ocupados por fluido durante al menos alguno de los 100 estados registrados en el paso *iv* del algoritmo de simulación (ver sección 2.2). Cada uno de estos sitios fue clasificado con un color diferente de acuerdo a su ocupación promedio, \bar{n}_i : azul cielo, $\bar{n}_i \leq 0.33$; azul rey, $0.33 < \bar{n}_i < 0.66$; y azul marino, $0.66 < \bar{n}_i \leq 1$ (ver figura 3.21).

De esta manera, asignando un color característico para cada valor de \bar{n}_i en cada sitio de poro se pudo seguir la evolución de la adsorción.

Los resultados muestran que existen zonas del poro donde hay mayor cantidad de fluido adsorbido que en otras. Estas zonas se localizan en las proximidades del ángulo de condensación capilar definido con BDB en esta tesis. Recordando de la sección anterior, este ángulo para oblatos es $\theta_{cc}^o = \pi/2$ y prolatos es $\theta_{cc}^p = 0, \pi$. En todos los casos presentados en la figura 3.21 se observa que conforme el valor de μ aumenta, la cantidad de fluido adsorbido se incrementa prefiriendo las zonas cercanas a θ_{cc}^o y θ_{cc}^p en oblatos y prolatos, respectivamente, hasta llenar el poro por completo. Observe el plano xz correspondiente a ρ_3 para cada caso en la figura 3.21, donde el poro se encuentra lleno de condensado capilar. También se observa una densidad de mayor valor en estas zonas conforme ξ se aproxima a 1 (comparar las figuras 3.21a con 3.21e y 3.21b con 3.21f).

Los resultados anteriores concuerdan cualitativamente con los presentados en la figura 3.10 donde se observa que en θ_{cc}^o y θ_{cc}^p se localiza $t_{ad} = t_{cc}$, que corresponde a un valor máximo de espesor de capa adsorbida antes de la condensación capilar. Sin embargo, la simulación MC no permite determinar el valor de t_{cc} antes de la condensación capilar por lo que no es posible comparar directamente con la aproximación de BDB estos valores.

3.2.4. Comparación de BDB con simulación MC

Por último, en la figura 3.22 se contrastan las isotermas obtenidas con la aproximación de BDB con las de simulación MC usando la combinación de parámetros δ (ver tabla 3.4). Se estudiaron 3 casos de oblatos y prolatos con diferente valor de ξ . Los resultados de BDB se presentan en las figuras 3.22b y 3.22d, en tanto que las curvas de MC en las figuras 3.22a y 3.22c. Comparando los oblatos de MC con BDB, se observa que el valor de μ asociado a la condensación capilar de BDB disminuye conforme la ξ aumenta y en MC las isotermas se recorren ligeramente hacia valores menores de μ conforme ξ aumenta. Respecto a los prolatos la observación anterior también se cumple. En ambos casos, oblatos y prolatos, las isotermas de BDB se encuentran desplazadas a la derecha de los valores de μ que sugieren la condensación capilar en las isotermas de MC. Resulta más evidente la diferencia del valor de μ asociado al valor de p/p_{cc}^0 para cada valor de ξ en las isotermas de BDB que en las de MC. Sin embargo no ha sido posible calcularse en este

estudio las p/p_{cc}^0 con MC, por lo que no fue factible hacer una comparación directa.

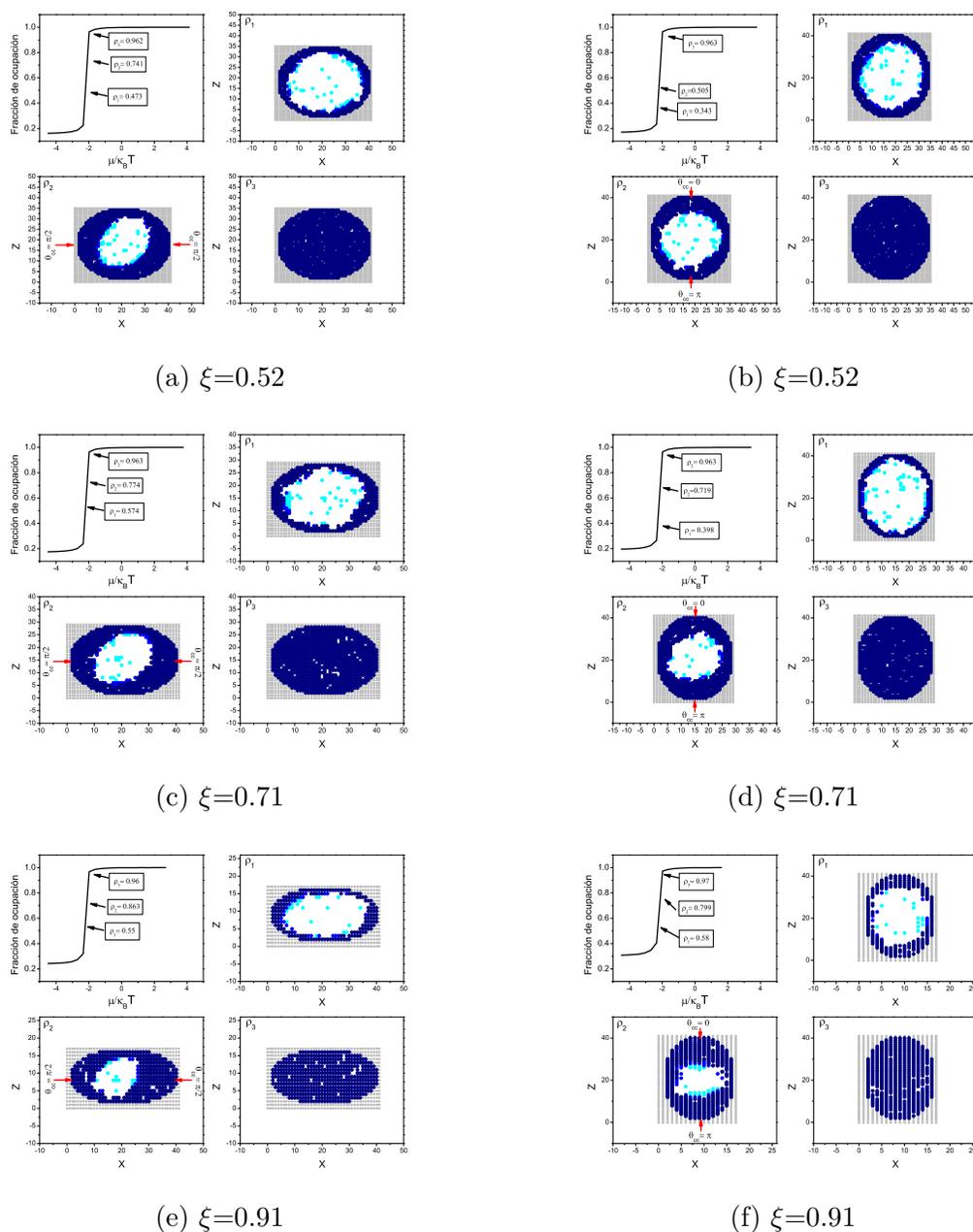


Figura 3.21: Dibujos de los planos xz que cortan el poro por el centro para cada valor de ρ marcado en la isoterma correspondiente. $J = 5$ y $w = 0.5$. Véase el código de color de cada sitio en el primer párrafo de esta sección.

Otro resultado general consiste en el comportamiento de la capa adsorbida. En general, tanto en prolatos como oblatos a mayor valor de ξ es mayor el valor de la capa adsorbida. Lo anterior se observa en la mayoría de las figura tanto en BDB como en MC, consistiendo en que para un mismo valor de μ , antes de la conden-

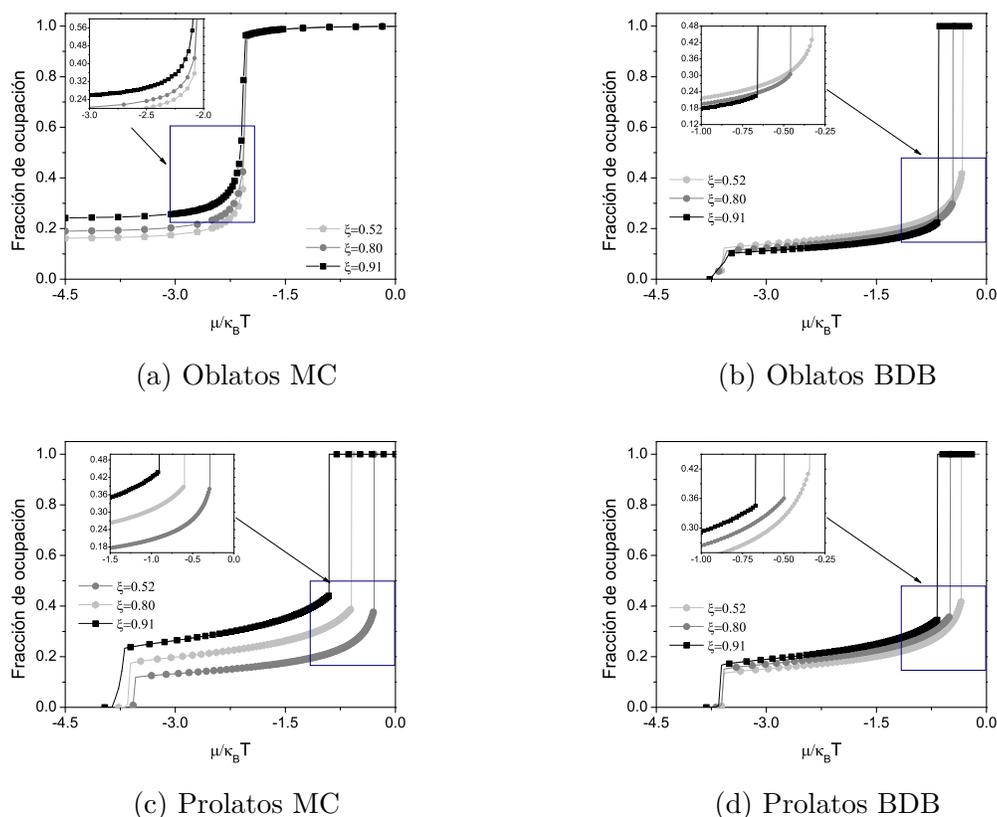


Figura 3.22: Comparación de las isothermas de adsorción obtenidas con simulación; (a) oblatos y (c) prolatos; y con la aproximación de BDB; (b) oblatos y (d) prolatos.

sación capilar, el volumen adsorbido es mayor conforme el valor de ξ se incrementa.

De acuerdo a los resultados presentados en esta sección, se puede decir que los resultados de MC predicen comportamientos cualitativamente similares a los obtenidos con BDB de la sección 3.1. Principalmente se reproducen los efectos de excentricidad en las isothermas de adsorción. Se aprecian diferencia entre las isothermas de oblatos y prolatos que sugieren menor presión de condensación en prolatos que en oblatos. Además, la evolución del llenado, por medio de dibujos, permitió identificar zonas con mayor fluido condensado que coincide con los ángulos de condensación capilar que se definen con BDB. Se sugiere calcular con MC los valores correspondientes de p/p_{cc}^0 y compararlos con los obtenidos con BDB.

CONCLUSIONES

En este trabajo se caracterizó la adsorción de gases en oblatos y prolatos a partir de la adaptación bidimensional de la ecuación de BDB. Además, fue posible comparar los resultados obtenidos con BDB con los calculados a partir de simulación molecular MC.

Aproximación BDB

A partir de la aproximación de BDB se describió la condensación capilar y se localizaron las coordenadas $(t_{cc}, \theta_{cc}, p/p_{cc}^0)$ en oblatos y prolatos de diferentes excentricidades.

Se encontró que los oblatos y prolatos, incluso si tenían valores recíprocos de semiejes y mismo valor de excentricidad, tienen comportamientos diferentes durante la adsorción. El t_{cc} y la p/p_{cc}^0 son menores en prolatos, determinadas por la curvatura de la interfase líquido-vapor. El θ_{cc} se localiza en $\theta_{cc}^o = \pi/2$, en oblatos y $\theta_{cc}^p = 0, \pi$, en prolatos.

De acuerdo con los resultados, se determinó que θ_{cc} es independiente del valor que tome la excentricidad. La localización de estos valores de θ_{cc} coinciden con los valores máximos de curvatura de la interfase líquido - vapor. Por otro lado, los resultados indican que el espesor de condensación capilar es directamente proporcional a la presión de condensación capilar y ambos disminuyen de valor conforme la excentricidad incrementa. Además se verificó que se recupera el valor de la presión de condensación capilar de una esfera en oblatos y prolatos cuando $a = c = R$.

Los resultados de este trabajo permitieron describir la evolución de la interfase líquido - vapor hasta el momento del inicio de la condensación capilar. Antes de la aparición de la condensación capilar, la interfase líquido-vapor consta de una superficie suavizada con máximos y mínimos determinados por el valor de la excentricidad del poro y las contribuciones mecánicas y de adsorción del potencial. Al inicio de la condensación capilar la interfase líquido-vapor se transforma en una superficie inestable no suave, caracterizada por una serie de crestas determinadas por la parte mecánica del potencial.

Las isothermas de adsorción de N_2 y Ar resultaron cualitativamente similares e indicaron que la isoterma y la p/p_{cc}^0 de oblatos y prolatos son casi iguales conforme

la excentricidad se aproxima a 0. Mientras que conforme la excentricidad se aproxima a 1, las curvas de prolatos presentan un mayor volumen de gas adsorbido que los oblatos al mismo valor de p/p^0 .

Además, la modificación de BDB bidimensional permitió estudiar la criticidad, estos resultados mostraron que únicamente uno de los dos semiejes determina la criticidad en poros elipsoidales. En oblatos el semieje crítico se verifica en a_C^o , mientras que en prolatos en c_C^p . El tamaño crítico de estos semiejes corresponde a 1.25 nm durante la adsorción de N_2 a 77.4 K en SiO_2 .

Simulación Molecular MC

A través del modelo del gas reticulado con simulación molecular MC se analizó el comportamiento de la adsorción de N_2 en poros elipsoidales.

Se encontró que los parámetros de interacción fluido - sólido y fluido - fluido determinan el proceso de adsorción desde llenado volumétrico hasta adsorción multicapa. Se localizó un salto en las isothermas que describe a la condensación capilar cuando $J \gg w$. Las isothermas de adsorción sugieren que cuando la excentricidad aumenta existe una disminución de la p/p_{cc}^0 y que los prolatos tienen menor p/p_{cc}^0 que los oblatos. Esto se indica por el hecho de que la isoterma de adsorción se desplaza hacia valores menores de μ conforme la excentricidad aumenta de valor y también por el hecho de que un oblato y un prolato con el mismo valor de ξ poseen una isoterma diferente, localizándose la isoterma de prolato siempre a valores menores de μ respecto a la del oblato.

Por lo tanto, fue posible contrastar los principales resultados descritos con la aproximación de BDB en poros elipsoidales a partir de simulación molecular MC, específicamente, los efectos de excentricidad y la condensación capilar en oblatos y prolatos. Estos efectos presentaron tendencias similares entre sí. A pesar de ser una comparación cualitativa, permitió identificar similitudes con la aproximación de BDB.

Los resultados presentados en esta tesis ofrecen un marco teórico de referencia sobre la adsorción de gases en geometría elipsoidal que puede ser utilizado para el desarrollo de este modelo con métodos de adsorción más sofisticados que permitan una descripción cuantitativa y precisa de la adsorción en tamaños de poro en la región microporosa, por ejemplo véanse las referencias [57, 62]. Por otro lado, se sugiere calcular los valores de p/p_{cc}^0 con MC para comparar estos resultados con los obtenidos con la aproximación de BDB.

Bibliografía

1. Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F. y Villegas-Cortez, J. *Adsorption* **2021**, *27*, 1003-1011.
2. Aguilar-Huerta, E.; Cordero-Sánchez, S.; Rojas-González, F.; Domínguez-Ortiz, A. y Villegas-Cortez, J. *Adsorption* **2020**, *26*, 553-561.
3. Freyhardt, C.; Tsapatsis, M.; Lobo, R.; Balkus Jr, K. y Davis, M. *Nature* **1996**, *381*, 295.
4. Kuznicki, S. M.; Bell, V. A.; Nair, S.; Hillhouse, H. W.; Jacubinas, R. M.; Braunbarth, C. M.; Toby, B. H. y Tsapatsis, M. *Nature* **2001**, *412*, 720.
5. García-Sánchez, M.; Serratos, I.; Sosa, R.; Rojas-González, F.; Tello-Solís, S.; Tapia-Esquivel, T.; González-García, F.; Esparza-Schulz, J. y Huerta-Figueroa, D. *J. Fluoresc.* **2016**, *26*, 1601-1616.
6. Bryk, P.; Łajtar, L.; Pizio, O.; Sokołowska, Z y Sokołowski, S *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 526-533.
7. Evans, R.; Marconi, U. M. B. y Tarazona, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 1763-1787.
8. Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, *36*, 317-352.
9. Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W. J.; Vartuli, J. y Beck, J. *nature* **1992**, *359*, 710.
10. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F. y Stucky, G. D. *science* **1998**, *279*, 548-552.
11. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F. y Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024-6036.
12. Coasne, B.; Galarneau, A.; Pellenq, R. J. y Di Renzo, F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4141-4171.
13. Kim, M. J.; Holste, J. C.; Hall, K. R. y Slattery, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *158*, 488-501.
14. Sonwane, C. y Bhatia, S. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 3143-3156.
15. Barrer, R.; McKenzie, N y Reay, J. *J. Colloid Sci.* **1956**, *11*, 479-495.
16. Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 333-337.
17. Gor, G. Y. y Neimark, A. V. *Langmuir* **2010**, *26*, 13021-13027.

18. Zhang, L. y Van Tassel, P. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3006-3013.
19. Neimark, A. V. y Ravikovitch, P. I. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*, 697-707.
20. Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A. y Neimark, A. V. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 011602.
21. Gelb, L. D.; Gubbins, K.; Radhakrishnan, R y Sliwinska-Bartkowiak, M *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1573.
22. Landers, J.; Gor, G. Y. y Neimark, A. V. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *437*, 3-32.
23. Yatsyshin, P; Savva, N. y Kalliadasis, S *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 275104.
24. Malijevskỳ, A. y Parry, A. O. *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, *26*, 355003.
25. Jagiello, J. y Kenvin, J. *J. Colloid Interface Sci* **2019**, *542*, 151-158.
26. Bhattacharya, S.; Coasne, B.; Hung, F. R. y Gubbins, K. E. *Langmuir* **2009**, *25*, 5802-5813.
27. Palmer, J. C. y Gubbins, K. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *154*, 24-37.
28. Steele, W. A. y Bojan, M. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76*, 153-178.
29. Ball, P. y Evans, R *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4412-4423.
30. Siderius, D. W. y Gelb, L. D. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084703.
31. Hlushak, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 872-888.
32. Pérez, L.; Sokołowski, S. y Pizio, O. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1147-1151.
33. Zhao, X. y Johnson, J. K. *Mol. Simul.* **2005**, *31*, 1-10.
34. Bohlen, H. y Schoen, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124714.
35. Gommès, C. J. *Langmuir* **2012**, *28*, 5101-5115.
36. Gor, G. Y. y Neimark, A. V. *Langmuir* **2011**, *27*, 6926-6931.
37. Zeng, Y.; Phadungbut, P.; Do, D. y Nicholson, D *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25853-25859.
38. Broekhoff, J. y De Boer, J. *J. Catal.* **1967**, *9*, 8-14.
39. Yatsyshin, P.; Savva, N. y Kalliadasis, S. *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 020402.
40. Parry, A.; Rascón, C; Wilding, N. y Evans, R *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 226101.
41. Evans, R *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 8989.
42. Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L. y Neimark, A. V. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *76*, 203-226.

43. Akimenko, S.; Gorbunov, V.; Myshlyavtsev, A. y Stishenko, P. *Phys. Rev. E* **2016**, *93*, 062804.
44. Gallouze, M; Kellou, A y Drir, M *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 5522-5530.
45. García, G.; Sánchez-Varretti, F.; Bulnes, F y Ramirez-Pastor, A. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 83-90.
46. Steele, W. A., *The interaction of gases with solid surfaces*; Pergamon: 1974.
47. Nguyen, P. T.; Do, D. y Nicholson, D *J. Phys. Chem* **2011**, *115*, 4706-4720.
48. Pang, Y.; Hu, X.; Wang, S.; Chen, S.; Soliman, M. Y. y Deng, H. *Chem. Eng. J.* **2020**, *396*, 125212.
49. Philip, J. R. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 1732-1741.
50. Ravikovitch, P. I. y Neimark, A. V. *Langmuir* **2002**, *18*, 1550-1560.
51. Gibbs, J. W., *The Collected Works of J. Willard Gibbs in Two Volumes. Volume 1: Thermodynamics.* 1931.
52. Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 758-774.
53. Evans, R y Marini Bettolo Marconi, U *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 7138-7148.
54. Sekerka, R. F. en *Thermal Physics*, Sekerka, R. F., ed.; Elsevier: Amsterdam, 2015, págs. 359-396.
55. Satoh, A. en *Introduction to Molecular-Microsimulation of Colloidal Dispersions*, Satoh, A., ed.; Studies in Interface Science, vol. 17; Elsevier: 2003, págs. 7-18.
56. Bhanot, G. *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 429.
57. Landau, D. y Binder, K., *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*; Cambridge university press: 2021.
58. Woo, H.-J. y Monson, P. A. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041207.
59. Gupta, V.; Hampton, M. A.; Nguyen, A. V. y Miller, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352*, 75-80.
60. Ustinov, E.; Do, D. y Jaroniec, M *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1013-1028.
61. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J. y Sing, K. S. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*.
62. Patrykiewicz, A.; Sokolowski, S. y Pizio, O. *Surface and Interface Science: Solid-Gas Interfaces II* **2016**, *6*, 883-1253.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00179

Matrícula: 2161801307

Estudio de la adsorción de gases en poros de curvatura no constante el caso de poros elipsoidales.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas del día 29 del mes de julio del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. OREST PIZIO
- DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ
- DR. RAUL HORACIO LOPEZ
- DRA. REYNA OJEDA LOPEZ
- DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MA. ERENDIRA AGUILAR HUERTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

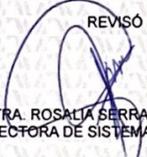
Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



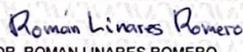

MA. ERENDIRA AGUILAR HUERTA
ALUMNA

REVISÓ



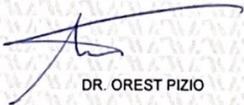
MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. OREST PIZIO

VOCAL



DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

VOCAL



DR. RAUL HORACIO LOPEZ

VOCAL



DRA. REYNA OJEDA LOPEZ

SECRETARIO



DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ