



ESTUDIO EXPERIMENTAL Y NUMÉRICO
DE PROCESOS DE SORCIÓN DE N₂
EN SÓLIDOS POROSOS MODELO

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA EL M. EN C. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

ASESORES:

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DR. KARIM SAPAG : UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS, ARGENTINA

A g r a d e c i m i e n t o s

Quiero agradecer a Isaac, Fernando, Armando y Salvador todos sus comentarios encaminados a la realización de este trabajo. A Carlos Felipe por compartirme desinteresadamente sus conocimientos sobre los medios porosos.

También quiero agradecer al grupo de Superficies de la Universidad de San Luis Argentina, particularmente a Giorgio Zgrablich por enseñarme los conceptos básicos del Método de Monte Carlo y a Raúl López (lalo) por su valiosa ayuda y amistad.

Al Dr. Karim Sapag por su amable atención y hospitalidad en su laboratorio experimental de sólidos porosos en la Universidad de San Luis Argentina.

A mi esposa Lizbeth por aguantar mis enfados y tensiones durante la realización de este trabajo, a mis hijos: Marquitos, Mónica y Emilio por ser lo más valioso para mí.

Por último agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada (número de registro **95328**) para la realización de mis estudios de doctorado.

INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES	1
OBJETIVOS	1
IMPORTANCIA DE LOS MEDIOS POROSOS	2
FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS: FDTP	4
METODOLOGÍAS CONCERNIENTES CON EL CÁLCULO DE LA FDTP	
TEORÍAS CLÁSICAS DE LA ADSORCIÓN	5
TEORÍAS MOLECULARES DE LA ADSORCIÓN	6
PROPÓSITOS DEL TRABAJO	7
DISTRIBUCIÓN POR CAPÍTULOS	8
REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN	10

Capítulo I

MEDIOS POROSOS: PROPIEDADES GENERALES Y CARACTERIZACIÓN

1.1. DEFINICIONES PRELIMINARES	12
1.2. TEXTURA DE UN SÓLIDO POROSO	12
1.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE VAPORES	13
1.4. LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y SU CLASIFICACIÓN	13
1.5. CARACTERÍSTICAS ASOCIADAS CON LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN	14
1.6. HISTÉRESIS DE SORCIÓN	15
1.6.1. CAUSAS DE LA HISTÉRESIS DE SORCIÓN	18
1.7. SORCIÓN DE N ₂ EN MATERIALES MESOPOROSOS	18

1.8. ISOTERMAS TIPO IV DE LA CLASIFICACIÓN IUPAC	19
1.9. ECUACIÓN DE KELVIN	21
1.9.1. LIMITACIONES Y CORRECCIONES A LA ECUACIÓN DE KELVIN	22
1.10. GEOMETRÍAS DE PORO MÁS REPRESENTATIVAS QUE HAN SIDO PROPUESTAS DURANTE EL DESARROLLO DE LAS TEORÍAS CAPILARES DE LA SORCIÓN DE N ₂	22
1.11. MODELO DUAL DE SITIOS Y ENLACES (MDSE)	25
1.12. CLASIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS DE ACUERDO AL MDSE	28
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO I	32

Capítulo II

EL MÉTODO DE AHORMADO: CREACIÓN DE SÓLIDOS POROSOS CON PROPIEDADES TEXTURALES ESPECÍFICAS

2.1. GENERALIDADES	34
2.2. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO MCM-41	36
2.3. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS MMO	37
2.3.1. NATURALEZA QUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS CONSTITUYENTES DE LOS MMO	38
2.3.1.1. COMPORTAMIENTO DE LOS SURFACTANTES (AGENTES DE AHORMADO) EN SOLUCIONES ACUOSAS	38
2.3.1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES DE ACUERDO A SU CARÁCTER POLAR	40
2.3.1.2. ESPECIES MOLECULARES DE SÍLICE	40
2.3.1.2.1. REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DE LOS ALCÓXIDOS DE SÍLICE	41
2.3.2. INTERACCIONES MOLECULARES EN LOS SISTEMAS SÍLICE / SURFACTANTES	41
2.4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS MMO (<i>TEMPLATING</i>)	42
2.5. CONTROL DEL TAMAÑO DE PORO EN LOS MMO	43

2.6. CREACIÓN DE LA POROSIDAD	45
2.7. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO SBA–15	46
2.7.1. MATERIALES DE PARTIDA Y CONDICIONES DE REACCIÓN DE LOS MATERIALES SBA–15	47
2.8. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO SBA–16	47
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO II	49

Capítulo III

CARACTERIZACIÓN DE LA TEXTURA DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS

3.1. INTRODUCCIÓN	51
3.2. DETERMINACIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES ESPECÍFICAS, A_s: LA ECUACIÓN BET	52
3.3. LOS MÉTODOS COMPARATIVOS	53
3.4. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE PORO	54
3.5. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE POROS PROMEDIO EN MMO	55
3.6. OTRAS TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS PARA ESTUDIAR LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MMO	55
3.7. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO: FDTP	56
3.8. TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (NLDFT)	58
3.9. ASPECTOS TEÓRICOS RELACIONADOS CON LA NLDFT	59
3.10. LIMITACIONES DE LOS MODELOS DE PORO E IMPLICACIONES DE LOS EFECTOS COOPERATIVOS DURANTE LA DETERMINACIÓN DE LA FDTP	62
3.11. EFECTOS COOPERATIVOS EN UNA RED POROSA DURANTE LA SORCIÓN DE VAPORES	63
3.12. CONDICIONES PARA LAS TRANSICIONES DE FASE EN ENTIDADES POROSAS	64

3.13. EFECTOS COOPERATIVOS DURANTE EL PROCESO DE SORCIÓN DE VAPORES EN INTERCONEXIONES ENTRE SITIOS Y ENLACES	64
3.14. TEORÍA DE LOS DOMINIOS INDEPENDIENTES	66
REFERENCIAS DEL CAPÍTULO III	69

Capítulo IV

MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

4.1. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO: <i>NECESIDAD Y SIGNIFICADO</i>	74
4.2. BASES DEL MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO. SISTEMAS EN EQUILIBRIO: CONJUNTO CANÓNICO	74
4.3. GAS DE RED CON INTERACCIONES MOLECULARES HOMOGÉNEAS; A PRIMEROS VECINOS Y CON UNA ENERGÍA DE INTERACCIÓN W , A TEMPERATURA CONSTANTE, T	76
4.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN EL CONJUNTO MACROCANÓNICO	79
4.5. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN, EN EL CONTINUO, POR EL MÉTODO DE MONTE CARLO (CONJUNTO MACROCANÓNICO)	81
4.6. MODELO MOLECULAR DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN POROS CILÍNDRICOS DE SILICE	83
4.6.1. POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR (FLUIDO-SÓLIDO, FLUIDO-FLUIDO) EN POROS CILÍNDRICOS	83
4.6.2. ALGORITMO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN POROS CILÍNDRICOS DE RADIO R	85
4.6.3. OBTENCIÓN DEL BANCO DE ISOTERMAS	87
4.10. MÉTODO PARA OBTENER LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO (AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS)	90

Capítulo V

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MCM-41

5.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MCM-41	92
5.1.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES MCM-41	92
5.1.2. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	93
5.1.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE N₂ DE LOS MATERIALES MCM-41	96
5.1.4. GRÁFICOS COMPARATIVOS (GRÁFICOS α_5 DE SING) PARA SUBSTRATOS MCM-41	99
5.1.4.1. METODOLOGÍA DE LOS GRÁFICOS α_5 DE SING	99
5.1.5. MICROPOROSIDAD EN LAS MUESTRAS MCM-41	101
5.1.6. CÁLCULO DE ÁREAS SUPERFICIALES MEDIANTE LOS MÉTODOS COMPARATIVOS	102
5.1.7. CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LOS POROS CILÍNDRICOS DEL ARREGLO HEXAGONAL	103
5.1.7.1. DISCUSIÓN SOBRE LOS RESULTADOS DE LA TABLA 5.III	104
5.1.8. FDTP PARA LAS MUESTRAS MCM-41 MEDIANTE LOS ANÁLISIS PROPUESTOS POR BROEKHOFF-DE BOER; KRUK-JARONIEC-SAYARI; NLDFT Y GCMC	105
5.1.8.1. TRATAMIENTO DE LA CONDENSACIÓN CAPILAR EN POROS CILÍNDRICOS DE ACUERDO A BROEKHOFF Y DE BOER	105
5.1.8.2. METODOLOGÍA KRUK-JARONIEC-SAYARI PARA EL CÁLCULO DE LA FDTP DE SÓLIDOS MCM-41	106
5.1.9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	108
5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES SBA-15	111
5.2.1. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES SBA-15 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	111

5.2.2. MICROSCOPIA DE TRANSMISION ELECTRONICA	113
5.2.3. ISOTERMAS DE SORCION DE NITROGENO	113
5.3. GRAFICOS COMPARATIVOS (GRAFICOS α_s) PARA LOS SUBSTRATOS SBA-15	115
5.4. CALCULO DEL VOLUMEN DE LOS POROS CILINDRICOS	
DEL ARREGLO HEXAGONAL SBA-15	117
5.5. CALCULO DE LAS FDTP DE LOS MATERIALES SBA-15	118
5.5.1. CONDICIONES CRITICAS RELACIONADAS CON EL LLENADO	
Y VACIADO DE CAPILARES CILINDRICOS DURANTE EL PROCESO DE SORCION DE N ₂	118
5.5.2. TRATAMIENTO DE LA EVAPORACION CAPILAR EN POROS CILINDRICOS DE ACUERDO	
A BROEKHOFF Y DE BOER	119
5.6. RESULTADOS DE LAS FDTP	119
5.7. NATURALEZA ONDULATORIA DE LOS POROS CILINDRICOS	
DE LAS MUESTRAS TIPO SBA-15	124
5.7.1. FENOMENOS COOPERATIVOS DURANTE LA SORCION DE N₂ EN	
LOS MATERIALES SBA-15	124
5.7.2. CURVAS DE SORCION DE N₂ LIMITES Y DE BARRIDO PRIMARIO DESCENDENTE	
DE MATERIALES SBA-15	126
5.7.3. DIAGRAMAS DE COMPLEXION DE DOMINIOS DE LOS MATERIALES SBA-15	
UTILIZANDO NLDFT	127
5.8. SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES SBA-16	130
5.9. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE SILICE SBA-16	131
5.10. RESULTADOS Y DISCUSION SOBRE LA CARACTERIZACION	
DE LOS MATERIALES SBA-16	132
REFERENCIAS DEL CAPITULO V	137

CONCLUSIONES	139
PERSPECTIVAS	141
REFERENCIAS GENERALES	142
APÉNDICE I	153
GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ACRÓNIMOS	159

Introducción

ANTECEDENTES

Ha sido ampliamente reconocido que, la caracterización del espacio hueco que conforma a la mayoría de los materiales porosos se obtiene a partir de la denominada Función de Distribución de Tamaño de Poros (**FDTP**), a partir de ésta es posible encontrar otros parámetros estructurales importantes asociados con la descripción completa de los medios porosos. Hasta la fecha se sigue recurriendo al análisis simplificado que considera que todo medio poroso puede ser descrito por una sola FDTP, sin embargo los resultados presentados en este trabajo demuestran que todo medio poroso requiere o más bien esta descrito mediante dos funciones de distribución. La mayor parte de las teorías clásicas de la adsorción de vapores se han desarrollado considerando al medio poroso como una colección de poros altamente simétricos e independientes, es decir sin interconexiones entre ellos. Sin embargo esta visualización ha tenido que ser reemplazada por otra más realista. A partir de trabajos tales como el de Mayagoitia et al. (17-20), en los cuales se considera la posibilidad de construir al medio poroso mediante la interconexión de dos tipos de elementos huecos, se han detectado otros fenómenos que intervienen y afectan el cálculo de la **FDTP**. La existencia de dichos fenómenos fue corroborada durante el análisis de los materiales tipo SBA-15.

OBJETIVO

El objetivo central de este trabajo es el análisis crítico de los aspectos más relevantes que deben ser considerados para la correcta caracterización de la microestructura de los medios porosos utilizando la metodología de adsorción de nitrógeno.

Para este fin se analizaron tres tipos de materiales tradicionalmente considerados de referencia debido a la alta regularidad de su estructura porosa. Con esto en mente se esperaba obtener resultados consistentes con las teorías más sencillas desarrolladas para caracterizar la microestructura de estos sólidos sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que no es suficiente analizar un conjunto reducido de datos experimentales, sino que es necesario efectuar un análisis complementario con el fin de caracterizar completamente la microestructura de cualquier medio poroso.

A partir de lo anterior se muestra que es mejor visualizar un medio poroso como una colección de dos tipos de elementos: sitios y enlaces, interconectados y espacialmente alternados. En las siguientes secciones y capítulos de este trabajo se presentan los antecedentes relacionados con los medios porosos así como los aspectos relacionados con la técnica que es utilizada para su caracterización.

IMPORTANCIA DE LOS MEDIOS POROSOS

Los medios porosos representan un papel muy importante en un gran número de procesos fisicoquímicos (e.g. en la recuperación de petróleo mediante el desplazamiento inmisible de un fluido por otro, en los procesos de imbibición y drenaje, en los procesos de secado y de separación, en la catálisis heterogénea y en la sorción de vapores). Tal importancia radica en las características estructurales asociadas con tales medios, es decir, los millones de huecos microscópicos (de muy diversas formas y tamaños) que constituyen al medio poroso proporcionan el espacio adecuado para que las moléculas que intervienen en cada uno de los procesos anteriormente mencionados, puedan transportarse hacia los sitios activos en donde reaccionan o se intercambian con otras moléculas. Esto último ha sido considerado del mayor interés en el campo de la ciencia de materiales, en donde se han realizado importantes avances respecto a las síntesis de sólidos con porosidad controlada, es decir materiales con poros de tamaños y geometrías bien definidas. En particular, estos avances están relacionados con la síntesis de los denominados materiales mesoporososⁱ ordenados (MMO), los cuales representan innegables ventajas respecto a los materiales hasta ahora conocidos. Por ejemplo, aún cuando se ha encontrado que las zeolitas⁽¹⁻⁴⁾ poseen muy buenas propiedades tanto catalíticas como de adsorciónⁱⁱ, también es bien sabido que las dimensiones de sus poros restringen significativamente tanto el acceso como el transporte de moléculas voluminosas o de macromoléculas que están implicadas en muchos de los procesos industriales actuales.

En 1992 ocurre un hecho inédito por parte de los investigadores de la corporación Mobil^(5,6), ellos reportaron la creación de una serie de materiales de sílice, denominados **M41S**. Se encontró que dichos materiales poseían características estructurales bien definidas, en particular se reportó que la estructura porosa de uno de los miembros de esta serie, denominado **MCM-41** (*Mobil Crystalline Material*), estaba constituida por un conjunto de poros cilíndricos paralelos de diámetros uniformes, abiertos por ambos extremos y formando un arreglo hexagonal muy parecido al de las estructuras macroscópicas de los panales de abejas (**figura 1**). También se encontró que las dimensiones de dichos poros, estaban directamente relacionadas con el tamaño de la cadena hidrocarbonada del surfactante utilizado durante la síntesis de estos materiales⁽⁶⁾, es decir entre mayor es el número de átomos de carbono presentes en dicha cadena, mayor será el diámetro de los poros de estos materiales; éste último aspecto será explicado con más detalle en el *Capítulo 2*. A partir del descubrimiento de los materiales **M41S**, diversos grupos de investigación han dirigido su atención hacia ellos. Por ejemplo, se han reportado trabajos sobre las diferentes condiciones de

ⁱ De acuerdo a la IUPAC, los materiales mesoporosos poseen poros con dimensiones entre los 20 y 500 Å.
(1 Å = 1×10^{-10} m)

ⁱⁱ Estos materiales se clasifican como sólidos microporosos, es decir sólidos que poseen poros con dimensiones menores a los 20 Å.

síntesis utilizadas para su obtención⁽⁷⁾, también sobre la caracterización de su estructura porosa⁽⁸⁻¹²⁾ y adicionalmente sobre la búsqueda de aplicaciones reales y potenciales de estos materiales⁽¹⁻³⁾. Hoy en día es impresionante el número de artículos y revistas en donde se pueden encontrar trabajos reportados sobre dichos materiales.

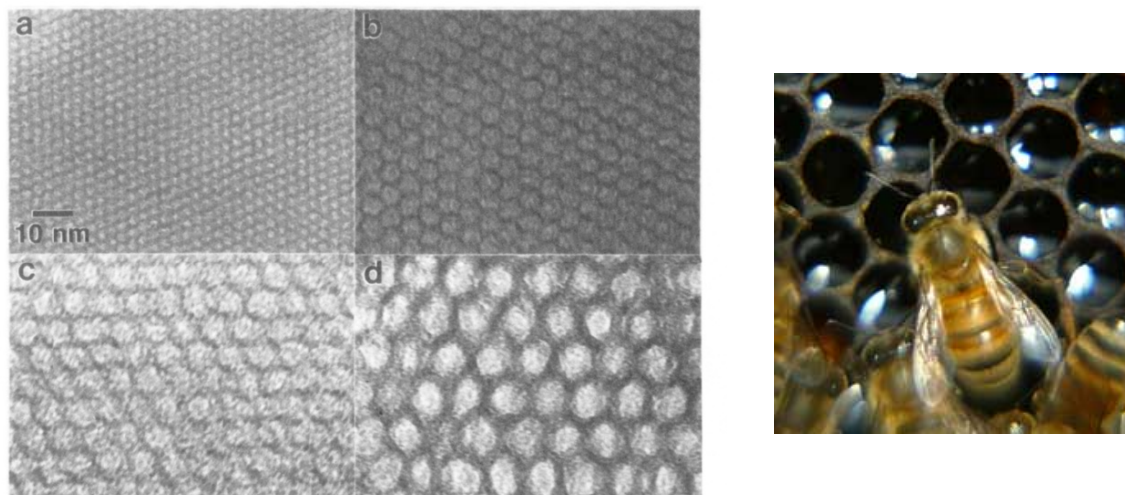


Figura 1. Izquierda: Micrografías de transmisión electrónica de varios materiales tipo MCM-41 con diferentes dimensiones de poro. a) tamaño de poro: 20 Å; b) tamaño de poro: 40 Å; c) tamaño de poro: 65 Å y d) tamaño de poro: 100 Å. Imágenes tomadas de: Beck J. S; Vartuli J. C; Roth W. J; Leonowicz M. E; Kresge C. T; Schmitt K. D; Chu C. W-T; Olson D. H; Shepard E. W; McCullen S. B; Higgins J. B; Schlenker J. L; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834. **Derecha:** Panal de abeja.

Respecto a la caracterización estructural de los materiales **M41S** mediante las técnicas de sorción de vaporesⁱⁱⁱ, la cual está directamente relacionada con este trabajo, varios grupos de investigación⁽⁸⁻¹²⁾ han resaltado la importancia que estos sólidos porosos representan. Esta importancia radica en que por primera vez, se cuenta con materiales constituidos por un conjunto de poros altamente uniformes e independientes. Para comprender un poco más este aspecto, cabe mencionar que la mayor parte de las teorías relacionadas con el estudio de la sorción de vapores en sólidos porosos, han sido desarrolladas bajo la premisa de que, la estructura porosa de la mayoría de los materiales estaba conformada precisamente, por un conjunto de poros idealmente cilíndricos, abiertos por ambos extremos y no interconectados entre sí. Con el descubrimiento de los materiales

ⁱⁱⁱ Las isothermas de fisisorción de vapores sobre sólidos porosos siguen siendo ampliamente utilizadas en la caracterización de su estructura porosa. Las isothermas de adsorción, proporcionan información sobre las cantidades de vapor adsorbidas por un sólido poroso en función de la presión de vapor de equilibrio en el sistema a temperatura constante.

M41S muchas de las metodologías concernientes con la caracterización de los materiales mesoporosos han sido sujetas a revisión y modificaciones significativas.

Todo lo anterior ofrece un panorama muy general sobre la importancia que los medios porosos ordenados representan, tanto en cuanto a aplicaciones se refiere como a la verificación o el perfeccionamiento de cuestiones teóricas relacionadas con ellos.

FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS: FDTP

Uno de los parámetros más importantes para la caracterización estructural de los materiales mesoporosos es la función de distribución de tamaño de poro (FDTP). Se han realizado numerosos esfuerzos para determinar de manera inequívoca dicho parámetro. Una de las técnicas más populares para el cálculo de este parámetro es la desarrollada por Barrett, Joyner y Halenda (método *BJH*)⁽¹³⁾. El método BJH considera que cada sólido poroso está conformado por un conjunto de poros de diversos tamaños y no interconectados entre sí; generalmente los poros son idealizados con geometría cilíndrica y abiertos por ambos extremos de tal forma que al poner en contacto dicho sólido *hipotético* con un vapor a baja presión, en el interior de cada poro se forma una película de vapor caracterizada por su espesor, t . Conforme se aumenta tanto la cantidad de vapor como la presión del sistema de adsorción, llega un momento tal, en que la capa adsorbida del conjunto de poros más pequeños alcanza su inestabilidad termodinámica y dichos poros son invadidos de manera irreversible y espontánea por condensado capilar. El proceso de adsorción prosigue hasta alcanzar un estado de saturación en el cual todos los poros del sólido (cada uno de ellos caracterizados por su tamaño) se encuentran llenos de condensado capilar. Esta visualización es la que permite llevar a cabo el cálculo de la FDTP mediante los datos experimentales de las cantidades adsorbidas como función de la presión. Se han reportado numerosos trabajos en los que se propone que el análisis realizado a partir de los datos de desorción, de una isoterma de adsorción, rinde mejores resultados que los obtenidos con los datos de adsorción debido a que los primeros están relacionados con un equilibrio más estable asociado con la formación de un menisco hemisférico y no de un menisco cilíndrico de naturaleza metaestable durante la adsorción.

Quinn y McIntosh⁽¹⁴⁾ fueron los primeros en señalar que pueden existir graves errores en el uso e interpretación de las curvas de desorción debido a la presencia del *efecto de bloqueo de poros*. Everett⁽¹⁵⁾ y Barrer⁽¹⁶⁾ han explicado la naturaleza de tal fenómeno mediante las siguientes palabras: *partiendo de un estado saturado (en el cual cada uno de los huecos que conforman a una red porosa se encuentran llenos de condensado capilar) el requisito para que una cavidad sea capaz de evaporar su condensado capilar es que exista un camino o trayectoria continua, libre de condensado capilar, desde la fase vapor hasta la cavidad en cuestión a través de los capilares interconectados de manera directa o indirecta a esa cavidad*. En otras palabras, el estado capilar (lleno o vacío de condensado) de una cavidad hueca,

depende del estado capilar en que se encuentren sus cavidades vecinas. El Modelo Dual de Sitios y Enlaces (**MDSE**) desarrollado por Mayagoitia et al⁽¹⁷⁻²⁰⁾, ha permitido identificar en qué tipo de estructuras porosas es posible determinar inequívocamente la **FDTP**, mediante el método clásico de **BJH** ya sea a partir de la isoterma de adsorción o curva límite ascendente (**CLA**) o de la isoterma de desorción o curva límite descendente (**CLD**). En estos casos no deben presentarse *efectos cooperativos* durante los procesos de adsorción o desorción, tales como el efecto de *bloqueo de poros* o el *llenado asistido de poros*⁽¹⁸⁾, éste último efecto será discutido en un *Capítulo 1* cuando se presenten los fundamentos del **MDSE**. Cabe resaltar que este último fenómeno no ha sido estudiado con detalle por otros grupos de investigación aparte del área de Físicoquímica de Superficies de la UAM-Iztapalapa, y sin embargo representa una nueva dificultad en el uso indiscriminado de las curvas de adsorción para el cálculo de la **FDTP**.

METODOLOGÍAS CONCERNIENTES AL CÁLCULO DE LA FDTP

TEORÍAS CLÁSICAS DE LA ADSORCIÓN

Las metodologías concernientes a la caracterización de los materiales mesoporosos han sido desarrolladas desde dos puntos de vista: macroscópico y microscópico. Desde el punto de vista macroscópico, la ecuación de Kelvin⁽²¹⁾ (ver ecuación I) representa la base de prácticamente todos los métodos desarrollados para calcular la **FDTP**. La ecuación de Kelvin ha sido utilizada para “predecir” a qué presión relativa, p/p^o , un conjunto de poros de cierto tamaño, r_m , y geometría será invadido o desalojado de manera espontánea por condensado capilar, durante el proceso de adsorción/desorción de vapores. Este aspecto permite realizar un cálculo detallado sobre el grado de llenado o vaciado de cada una de las entidades porosas que constituyen a la estructura porosa de un material a partir de los datos contenidos en las isotermas de adsorción.

$$\ln(p/p^o) = -\frac{cte}{r} \quad [I]$$

Debido a que la *ecuación de Kelvin* fue derivada a partir de los principios de la termodinámica clásica de sistemas macroscópicos, surgieron diversas críticas sobre ella en el sentido de que ésta no proporcionaba una metodología confiable y adecuada para describir el comportamiento de fluidos en sistemas de dimensiones microscópicas. Uno de los primeros esfuerzos para corregir este aspecto fue llevado a cabo por Broekhoff y de Boer⁽²²⁾ (ver ecuación II).

$$\ln(p/p^o) = -\frac{cte}{r} + \varphi \quad [II]$$

Su propuesta consistió en incorporar un término adicional, ϕ , a la *ecuación de Kelvin*, de tal forma que tomara en cuenta el potencial de adsorción que emana desde las paredes del poro hacia las moléculas adsorbidas. Esto permitió explicar la estabilidad termodinámica de la capa adsorbida formada durante el proceso de adsorción en el interior de los poros, aspecto que representa un papel muy importante para el cálculo correcto de la **FDTP**⁽¹³⁾.

Por otro lado, con la aparición de los materiales **M41S** varios grupos^(10,11,23-25) dedicados a la caracterización de los materiales mesoporosos han desarrollado una serie de modificaciones a la ecuación de Kelvin con base a los datos experimentales de sorción de éstos materiales. Estas modificaciones empíricas han logrado ampliar el intervalo de su aplicación para el cálculo de la **FDTP** al incluir tanto materiales conformados por poros con dimensiones microporosas como mesoporosas. Será en el *Capítulo 1* que se discutirán con más detalle las limitaciones asociadas con la ecuación de Kelvin.

TEORÍAS MOLECULARES DE LA ADSORCIÓN

Desde el punto de vista microscópico, los avances logrados en el desarrollo de las teorías basadas en los principios de la mecánica estadística, han permitido estudiar con detalle el transcurso del proceso de sorción de vapores en materiales tipo **M41S**. La descripción del proceso de sorción de vapores se hace mediante el uso de potenciales de interacción de tipo Lennard-Jones (**LJ**), para los pares de moléculas *adsorbato-adsorbente* y *adsorbato-adsorbato*^{iv}. Con esto es posible reproducir las isothermas de adsorción de materiales constituidos por sistemas de poros cilíndricos. Una de éstas teorías extensivamente desarrolladas es: la *teoría de los funcionales de la densidad no localizada* (**NLDFT**, por su significado en inglés)^(26,27). Mediante esta teoría es posible realizar cálculos, que proporcionan información sobre el comportamiento de los fluidos alojados en el interior de poros microscópicos de geometrías y tamaños definidos. Recientemente, el grupo de Neimark et al. ha reportado una serie de resultados sobre la aplicación de esta teoría en los materiales tipo **M41S**. Se ha encontrado; por ejemplo, que la ecuación de Kelvin rinde resultados erróneos cuando ésta es aplicada en materiales con poros cilíndricos de dimensiones del orden de los 2 nm (20 Å) y que conforme el tamaño de poros aumenta, los argumentos de las teorías de la termodinámica clásica de sistemas capilares comienzan a ganar validez. Por otro lado, los resultados de esta teoría han demostrado que la propuesta de Broekhoff y de Boer sobre la ecuación de Kelvin, arroja buenos resultados durante el análisis de materiales que poseen poros de diámetros con dimensiones por arriba de los 7 nm (70 Å), sin embargo surgen errores cuando se aplica en materiales con poros por debajo de éstas dimensiones.

^{iv} De acuerdo a la IUPAC⁽²⁸⁾, *adsorbato* se refiere al vapor que está adsorbido sobre la superficie del sólido, éste último denominado *adsorbente*.

Por otra parte, mediante la **NLDFT** es posible reproducir el comportamiento de sorción de fluidos en poros de geometría cilíndrica de tal forma que, se han obtenido buenos acuerdos con las isothermas de adsorción predichas por la **NLDFT** y las isothermas experimentales de nitrógeno de los materiales tipo **MCM-41**.

Otra de las metodologías, desde el punto de vista microscópico, que han permitido obtener resultados acordes con el comportamiento experimental de los fluidos en el interior de estructuras con geometrías definidas es la simulación del proceso de sorción de vapores mediante el *método de Monte Carlo*. La simulación de *Monte Carlo* se puede llevar a cabo utilizando algoritmos codificados en el lenguaje de programación C++, por ejemplo. Para ello primeramente se deben analizar las condiciones de equilibrio que rigen el comportamiento de adsorción, mediante los principios de la mecánica estadística de sistemas abiertos, es decir correspondientes al conjunto *gran canónico*. Durante la simulación es necesario considerar la contribución a la energía potencial en el sistema, la cual está conformada por los dos tipos de interacciones: *adsorbato-adsorbato* y *adsorbato-adsorbente*; estas interacciones al igual que en el caso de la **NLDFT**, se consideran del tipo **LJ**. Los resultados obtenidos por esta técnica permiten construir las isothermas de adsorción teóricas asociadas con poros cilíndricos de sílice de diversos radios, R , y que conforman a las muestras de interés.

PROPÓSITOS DEL TRABAJO

1. Presentar los aspectos relacionados con la síntesis y caracterización estructural de tres tipos de materiales mesoporosos ordenados:

- Materiales **MCM-41**.
- Materiales **SBA-15**.
- Materiales **SBA-16**.

2. Aún cuando se han reportado un gran número de resultados concernientes con la caracterización estructural de estos materiales, ningún grupo de investigación ha realizado un análisis estructural utilizando la *teoría de los dominios independientes de la Histéresis de Adsorción (TDIHA)* de Everett⁽¹⁵⁾. La TDIHA permite predecir el comportamiento de las denominadas curvas de barrido de adsorción en materiales constituidos por poros independientes, es decir no interconectados entre sí. A partir de los resultados de la TDIHA es posible inferir algunas características estructurales asociadas con los medios porosos, por ejemplo, la interconectividad de los elementos huecos que constituyen a un material poroso, la cual dicta el transcurso de los procesos de adsorción de vapores. En este trabajo se realizó dicho análisis y arrojó resultados nuevos sobre la existencia de interconexiones entre los elementos huecos que constituyen a los materiales tipo SBA-15.

3. Respecto a los materiales tipo **MCM-41** se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X y de adsorción de nitrógeno, con el fin de calcular algunos parámetros estructurales (e. g. área superficial específica, FDTP, volumen de poro y diámetro promedio de poro). Respecto a los materiales tipo **SBA-15** y **SBA-16** se les caracterizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X (**DRX**), de sorción de nitrógeno y de microscopía de transmisión electrónica (**MTE**).

3. Se aplicaron las metodologías desarrolladas por Broekhoff y de Boer (**BdB**), Jaroniec et al. (**KJS**), **NLDFT** y por último el *Método de Monte Carlo*, a los materiales anteriormente descritos, con el propósito de obtener información relativa a la **FDTP** de estos materiales.

4. Para los materiales tipo **SBA-15** y **SBA-16** se obtuvieron un conjunto de curvas de barrido de desorción (o descendentes), con el fin de obtener una mejor idea respecto a la estructura porosa de dichos materiales. Las curvas de barrido mencionadas permitieron detectar la presencia del **efecto de llenado asistido** durante el proceso de adsorción, lo cual no ha sido publicado en ningún trabajo concerniente con la caracterización estructural de este tipo de materiales. La ocurrencia del efecto de llenado asistido conlleva a una incorrecta determinación del tamaño de elementos huecos, principalmente aquellos descritos por cavidades esféricas y representa un criterio muy importante en la determinación del tamaño de los enlaces que interconectan a los sitios.

DISTRIBUCIÓN POR CAPÍTULOS

En el Capítulo 1 se describirán los aspectos fundamentales relacionados con las estructuras porosas y sus propiedades generales. En particular, se tocarán los temas concernientes con: el *modelo del poro cilíndrico abierto por ambos extremos*, la *teoría de la condensación capilar*, el *modelo del poro en forma de tintero* de McBain y el *fenómeno de bloqueo de poros*. Estos aspectos fueron los primeros desarrollados con el propósito de construir modelos que permitieran explicar el comportamiento de la sorción de vapores en *estructuras porosas* simples. El propósito principal de estos estudios fue el de explicar la existencia del *ciclo de histéresis* durante la sorción de vapores en sólidos mesoporosos, así como el cálculo de la **FDTP**. Posteriormente se presentarán las ideas para concebir modelos más complejos de los medios porosos; a partir de estos estudios se identificaron otras causas para explicar la histéresis, la más importante fue la consideración sobre la *conectividad* (denotada con la letra C) que existe entre los elementos huecos que constituyen a los *medios porosos* en los materiales que se encuentran en la naturaleza e incluso aquellos sintetizados en el laboratorio. En este capítulo se presentaran los aspectos relacionados con el modelo dual de sitios y enlaces, **MDSE**, y la clasificación de las estructuras porosas de acuerdo a este modelo.

En el *Capítulo 2*, se detallará el mecanismo de formación de los denominados **MMO** descubiertos en 1992 por los investigadores de la corporación Mobil. Con esto se comprenderán las causas de la alta estructuración de dichos materiales. Se mencionarán las características

estructurales de los tres materiales analizados en este trabajo, sólidos tipo **MCM-41**, **SBA-15** y **SBA-16** y por último de detallará la síntesis y caracterización experimental de éstos.

En el *Capítulo 3* se hablará sobre la técnica comúnmente utilizada durante la caracterización de materiales porosos modelo: la *sorción de nitrógeno*. Entre los temas que se tratan están:

- Los Conceptos fundamentales sobre la técnica de *sorción de nitrógeno*.
- Metodologías concernientes con el cálculo de parámetros estructurales de sólidos porosos.
 - Áreas superficiales específicas, volumen de poro, volumen de micro y mesoporos.
 - Funciones de distribución de tamaño de poro y las diferentes teorías desarrolladas para su cálculo, entre las cuales se pueden mencionar:
 - **NLDFT**, **BJH**, **BdB**, **KJS**, Monte Carlo Gran Canónico (**MCGC**).
 - Ecuaciones relacionadas con la técnica de difracción de rayos X (**DRX**).
 - Microscopía de transmisión electrónica (**MTE**).
- *Efectos cooperativos*, en materiales mesoporosos, durante el proceso de sorción de N_2 .
- *Teoría de los dominios independientes* de Everett.

En el *capítulo 4* se presenta una de las metodologías que han logrado reproducir de manera aceptable el comportamiento de adsorción de vapores en poros de geometrías altamente simétricas: el *Método de simulación de Monte Carlo*. Antes de aplicar esta metodología, con el fin de obtener la *isoterma de sorción* y la **FDTP** de nitrógeno de los materiales **MCM-41**, se revisarán los fundamentos teóricos de la mecánica estadística para encontrar las expresiones adecuadas que describan al proceso de sorción en poros cilíndricos de sílice. La *Simulación de Monte Carlo* en estos poros se hará desde el continuo. Se presentarán los potenciales de interacción, *adsorbente-adsorbato* y *adsorbato-adsorbato*, utilizados en estos sistemas y por último el algoritmo de simulación así como las ecuaciones utilizadas para la obtención del banco de isothermas y las **FDTP's**.

En el *Capítulo 5* se presenta la síntesis de los materiales mesoporosos ordenados **MCM-41**, **SBA-15** y **SBA-16**, así como las diferentes técnicas experimentales utilizadas para su caracterización estructural, i.e. **DRX**, **MET** y las isothermas de adsorción de N_2 . Con respecto a esto último se resaltarán las características principales de cada una de éstas técnicas asociadas con cada material. Y por último se presentan los resultados obtenidos por los principales métodos para el cálculo de las **FDTP's** y discusión de los mismos.

REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

1. Hartmann M.; *Chem. Mater.* **2005** (17) 4577.
2. Corma A.; *Chem. Rev.* **1997** (97) 2373.
3. Zhao S. X.; Lu G. Q. (Max) y Millar G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996** (35) 2075.
4. Taguchi A. y Schüth F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005** (77) 1.
5. Kresge C. T.; Leonowics M. E.; Roth W. J.; Vartuli J. C. y Beck J. S.; *Nature* **1992** (359) 710.
6. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. W-T.; Olson D. H.; Shepard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
7. Zhao D.; Huo Q.; Feng J.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998** (120) 6024.
8. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
9. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998** (76-77) 203.
10. Naono H.; Hakuman M. y Shiono T.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997** (186) 360.
11. Lukens Jr. W. W.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G. D.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.
12. Miyata T.; Endo A.; Ohmori T.; Akiya T. y Nakaiwa M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003** (262) 116.
13. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. P.; *J. Amer. Chem Soc.* **1951** (73) 373.
14. Quinn H. W. y McIntosh R. En: Schulman J. H. (Ed.); *Surface Activity*; Butterworths, London **1957**; vol. 2; p. 122.
15. Everett D. H. En: Everett D. H. y Stone F. S. (Eds.); *Colston Papers, vol. X: Structure and Properties of Porous Materials*; Butterworths, London; **1958**; p. 95.
16. Barker J. A. En: Everett D. H. y Stone F. S. (Eds.); *Colston Papers, vol. X: Structure and Properties of Porous Materials*; Butterworths, London; **1958**; p. 125.
17. Mayagoitia V. y Kornhauser I. En: Arrowsmith J.W. (Ed.); *RILEM/CNR Int. Symp. Principles and Applications of Pore Structural Characterization*; Milan, Bristol; **1984**; paper 001.
18. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1985** (81) 2931.
19. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1988** (84) 785.
20. Mayagoitia V.; Gilot B.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1988** (84) 801.
21. Thomson W.; *Phil. Mag.* **1871** 42(4) 448.
22. Broekhoff J.C.P. y de Boer J.H.; *J. Catalysis* **1967** (9) 8.
23. Zhu H. Y.; Ni L. A. y Lu G. Q.; *Langmuir* **1999** (15) 3632.
24. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.
25. Zhu H. Y.; Zhao X. S.; Lu G. Q. y Do D. D.; *Langmuir* **1996** (12) 6513.

26. Ravikovitch P. I.; Domhnaill S. C. Ó.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
27. Ravikovitch P. I.; Wei D.; Chueh W. T.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *J. Phys. Chem. B* **1997** (101) 3671.
28. Rouquerol J.; Avnir D.; Everett D.H.; Fairbridge C.; Haynes M.; Pernicone N.; Ramsay J.D.F.; Sing K.S.W. y Unger K.K. En: Rouquerol J.; Rodríguez-Reynoso F.; Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.); *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science B.V.; **1994**; 87.

MEDIOS POROSOS:

PROPIEDADES GENERALES Y CARACTERIZACIÓN

Sinopsis

Este capítulo tiene por objetivo presentar una serie de conceptos y definiciones básicas relacionadas con los medios porosos, así como la descripción somera de los aspectos fundamentales sobre una de las técnicas experimentales ampliamente utilizada en su caracterización, dicha técnica es la adsorción de nitrógeno. Por otra parte, se discuten los aspectos más importantes a considerar durante el cálculo de uno de los parámetros más importantes en la caracterización de los medios porosos: la FDTP y las causas que conllevan a su incorrecta determinación.

1.1. DEFINICIONES PRELIMINARES

Un *material poroso* puede definirse como aquel cuya estructura presenta espacios, “poros” o huecos “microscópicos” (i.e. de tamaños entre 1 nm y 1 μ m), dentro de una matriz sólida o semisólida. Debido a lo anterior, estos han sido clasificados como sistemas coloidales, en donde la fase dispersa está constituida por el espacio hueco.

Por otra parte, la IUPAC⁽¹⁾ define a un material poroso como un sólido con poros, es decir con cavidades, canales o intersticios que son más profundos que anchos con respecto a la superficie externa de la matriz porosa.

1.2. TEXTURA DE UN SÓLIDO POROSO

La *textura*⁽²⁾ de un material poroso está relacionada con el tamaño y la forma de las partículas o *aglomerados*^v que lo constituyen así como con las características del espacio hueco que lo conforman, es decir, su *morfología* (geometría y tamaño) y *topología* (relación espacial de sus elementos huecos).

^v De acuerdo a la IUPAC⁽¹⁾, un *aglomerado* se define como: un conjunto de partículas rígidamente consolidadas o fuertemente unidas entre sí y un *agregado* se define como un arreglo no consolidado formado por partículas sueltas (i.e. no adheridas fuertemente entre sí)

1.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE VAPORES

Cuando un material poroso (denominado *adsorbente*) es puesto en contacto con algún vapor (designado *adsorbible*^{vi}) en un espacio cerrado y en condiciones de temperatura y presión dadas, este último se *adsorberá*^{vii} sobre la superficie del sólido debido a la existencia de fuerzas de atracción (i.e. fuerzas tipo Van der Waals responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores) entre las moléculas del vapor y el conjunto de átomos o iones que componen a la matriz sólida. El proceso de adsorción continúa hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cuál tanto la presión del vapor, p , como la cantidad adsorbida permanecen constantes. A fin de obtener la isoterma completa, la presión del vapor continua incrementándose hasta obtener la presión de saturación del vapor, p^o ; punto en el cual toda cantidad de vapor condensa sobre la superficie del adsorbente.

Las *isotermas de adsorción* nos proporcionan por tanto, la relación (a temperatura constante) entre la cantidad adsorbida expresada en unidades de masa o volumen de vapor y la *presión relativa* de equilibrio del vapor, p/p^o ^{viii}, del sistema de adsorción. El proceso anteriormente descrito se le conoce también como *fisisorción de vapores* y es ampliamente utilizado en la caracterización de los materiales porosos.

La IUPAC⁽¹⁾ recomienda el uso del término *adsorción* para denotar al proceso en el cuál las moléculas del adsorbible son transferidas hacia y acumuladas en la capa interfacial; en contraparte, la *desorción* denota el proceso inverso es decir aquel en el que la cantidad adsorbida disminuye cuando la presión disminuye. Cuando las moléculas del *adsorbible* penetran la capa superficial y entran a la fase volumétrica del sólido, el término *absorción* es el indicado para describir dicho proceso. En la mayoría de las veces, es difícil e incluso imposible distinguir la ocurrencia de la *adsorción* y la *absorción*, por lo que se recomienda utilizar el término *sorción* para conjuntar o englobar a ambos fenómenos o procesos.

1.4. LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y SU CLASIFICACIÓN

Debido a la amplia variedad de materiales porosos encontrados tanto en la naturaleza así como los creados de manera sintética, es de esperarse que siempre se obtengan diferentes isotermas de adsorción para cada uno de ellos. Sin embargo, se ha encontrado que éstas pueden agruparse en

^{vi} De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC⁽¹⁾, el término *adsorbato* se refiere al material adsorbido sobre un adsorbente y el término adsorbible (*adsorptive en idioma Inglés*) al material en fase vapor capaz de ser adsorbido por el adsorbente.

^{vii} La adsorción se define como el enriquecimiento de uno o más componentes sobre la capa interfacial adherida a la superficie.

^{viii} El sistema de adsorción consiste de un sólido en contacto con cierta cantidad de vapor. Para cada presión de vapor se tiene una cantidad adsorbida por el sólido, la presión detectada por el instrumento de medición se refiere a la presión de equilibrio de la fase vapor, cuando la cantidad que adsorbió el sólido no cambia con el tiempo.

seis principales tipos con base en sus características de adsorción reflejadas en alguno de los seis tipos mencionados. A este respecto en la **figura 1.1** se muestra la clasificación de los tipos de isotermas de adsorción adoptada por la IUPAC⁽¹⁾.

1.5. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES ASOCIADAS CON LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

A continuación se describen los aspectos más importantes de cada uno de los tipos de isotermas de adsorción y que han servido para obtener información sobre la morfología y topología de la estructura porosa de los materiales en fase sólida.

Las *isotermas Tipo I* son características de los *sólidos microporosos*^{ix}. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy fuertes, de tal manera que a muy bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente se encuentran llenos de condensado capilar, generalmente el incremento posterior de presión no causa un incremento apreciable en la cantidad adsorbida. Las *isotermas reversibles* (con respecto a los procesos de adsorción y desorción) del *Tipo II* están asociadas con *materiales no porosos o macroporosos*; la característica principal de este tipo de isotermas es la formación de lo que se denomina monocapa, término asociado con el recubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre toda la superficie del adsorbente; el incremento posterior de la presión de vapor conlleva a la formación de lo que se denomina multicapa. Se admite frecuentemente que el *punto B*, ver **figura 1.1**, al principio de la parte central casi lineal de la isoterma (i.e. la “rodilla”), señala el momento aproximado en que el recubrimiento de la monocapa es completo y comienza la formación de la multicapa⁽³⁾. En las *isotermas Tipo III*, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles (liofóbicas). Las *isotermas Tipo IV*, están asociadas con *materiales mesoporosos* y su característica más importante es la presencia de un *ciclo de histéresis* asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilares⁽³⁾ dentro de los poros del adsorbato. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma que la correspondiente a una isoterma Tipo II. La *isoterma Tipo V* es poco frecuente, se parece al Tipo III en que la interacción adsorbente/adsorbato es débil. En las *isotermas Tipo VI*, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble (e.g. Kr). La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

^{ix} La clasificación de un material poroso, de acuerdo al tamaño de sus poros es: **Microporoso**: cuando el tamaño predominante de sus poros es menor a los 2 nm; **Mesoporoso**: cuando el tamaño predominante de sus poros está entre 2 y 50 nm y **Macroporoso**: cuando el tamaño predominante de sus poros es mayor a los 50 nm.

1.6. HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN

Todo ciclo de histéresis está delimitado por dos tipos de curvas, ver **figura 1.2**. La *Curva Límite Ascendente (CLA)* y la *Curva Límite Descendente (CLD)*. Dentro de cada ciclo de histéresis es posible trazar un gran número de curvas denominadas *Curvas de Barrido*. Una *Curva de Barrido Ascendente Primaria (CBAP)* se origina de algún punto de la *CLD* y por lo general, concluye en algún punto de la *CLA* (trayectoria: 1 → 2, **figura 1.2**). Una *Curva de Barrido Descendente Primario (CBDP)*, es un proceso que se origina a partir de una *CLA* y concluye en algún punto de la *CLD* (trayectoria: 3 → 4, **figura 1.2**).

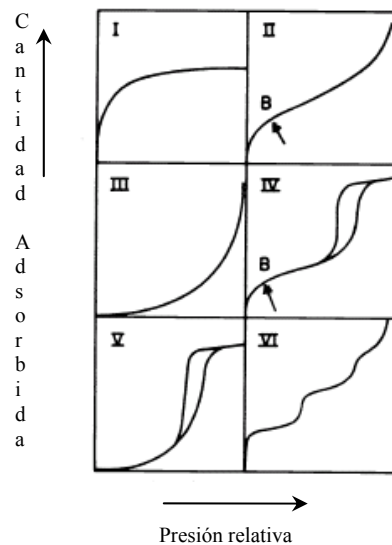


Figura 1.1 Clasificación adoptada por la IUPAC para los seis principales tipos de isothermas de adsorción.

Así como en el caso de las isothermas, los ciclos de histéresis también han sido catalogados. La clasificación propuesta por de Boer⁽⁴⁾, ver **figura 1.3**, está basada en la inferencia de la geometría de los poros a partir de la forma del ciclo de histéresis. Es decir, las configuraciones adoptadas por los meniscos formados en el interior poros de cierta geometría particular (durante el proceso de adsorción-desorción) son el reflejo de la isoterma de adsorción resultante. A partir de las características (verticalidad, horizontalidad o inclinación) de las curvas de adsorción y desorción se puede adquirir una idea cualitativa muy general acerca de la geometría de los poros que constituyen a un material poroso. De ésta clasificación, los ciclos de histéresis A, B y E son los más representativos. El *ciclo de histéresis Tipo A* está delimitado por líneas muy verticales y paralelas, características adsorbentes conformados por poros con geometría cilíndrica, como ya lo había establecido Cohan⁽³²⁾ en su teoría de la condensación capilar. Existe también la posibilidad de que este tipo de histéresis también se asocie con adsorbentes constituidos por poros cuasi-cilíndricos

con áreas de sección transversal variable. El *ciclo Tipo B* está constituido por curvas límites en donde las cantidades adsorbidas-desorbidas presentan variaciones paulatinas (lentamente) respecto a la presión relativa del sistema de adsorción, de manera similar a la adsorción en superficies planas y se relaciona con materiales conformados por poros entre placas paralelas. Por último, en el *ciclo Tipo E* se aprecia una subida regular a lo largo de su curva límite ascendente y, en contraste con este comportamiento, su curva límite descendente muestra una bajada abrupta (muy vertical) asociada con la percolación del vapor contenido en los poros, es decir con el desalojo repentino del condensado retenido en los huecos del material.

La clasificación de Everett⁽⁵⁾, ver **figura 1.4**, hace énfasis sobre la extensión en el intervalo de presiones de vapor en el cual se desarrolla el ciclo de histéresis lo cual da una idea cualitativa sobre la diversidad de tamaños de poros que conforman al adsorbente. El *ciclo Tipo A* se extiende sobre un intervalo estrecho de presiones, correspondientes a sólidos conformados por poros de tamaños muy similares (uniformes). El *ciclo Tipo B* se despliega desde un valor inferior de presión (correspondiente al *punto de inyección* de la histéresis) hasta valores de presión cercanos a la saturación del sólido con condensado capilar (*punto de conclusión* de la histéresis). En el *Tipo C*, el lazo de histéresis está ubicado a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas de vapor (i.e. $p/p^o \in [0,1]$). El *Tipo D* es una combinación de las características de los Tipos B y C, la curva de desorción cae abruptamente a un cierto valor de presión relativa pero el ciclo de histéresis se mantiene abierto en todo momento.

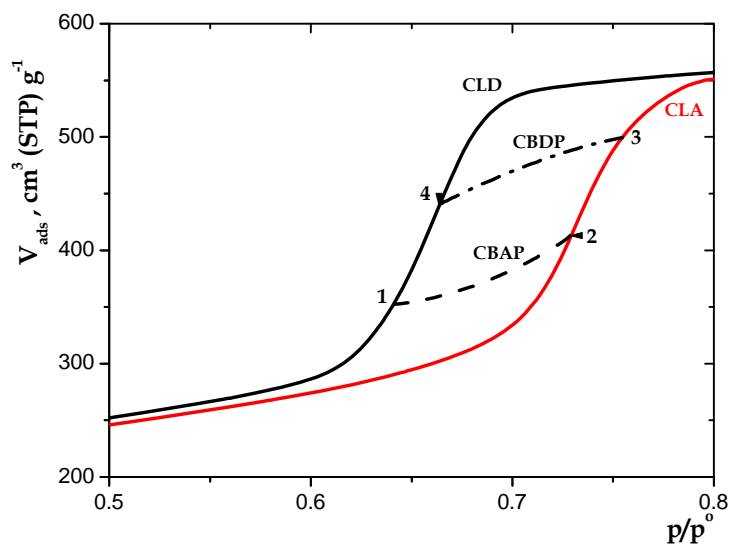


Figura 1.2 Descripción gráfica de las Curvas Límites y de las Curvas de Barrido Primario.

La clasificación adoptada por la IUPAC considera cuatro tipos de ciclos de histéresis los cuales son identificados de acuerdo al carácter de la inclinación de las curvas de adsorción ascendentes/descendentes. A partir de esta clasificación, se han intentado asociar algunos mecanismos particulares de llenado o de vaciado de poros con geometrías específicas. La **figura 1.5** presenta esta clasificación.

El *ciclo de histéresis H1* (correspondiente al Tipo A de de Boer) está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes en cuanto al tamaño de éstos. El *Tipo H2* (Tipo E de de Boer) está asociado con poros con forma de *tintero* (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. Debido a esto surge la *percolación (cavitación)* de la fase vapor en un momento dado identificado con la caída abrupta de la rama de desorción. El *Tipo H3* pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas. Por último, el *Tipo H4* es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras. Un rasgo común de muchos ciclos de histéresis es cuando la rama de desorción se une bruscamente con la de adsorción, lo cual conduce al cierre del ciclo, a una presión relativa independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende de la naturaleza del adsorbible (por ejemplo, para nitrógeno en su punto de ebullición la rama de desorción cae súbitamente alrededor de $p/p^o = 0.42$).

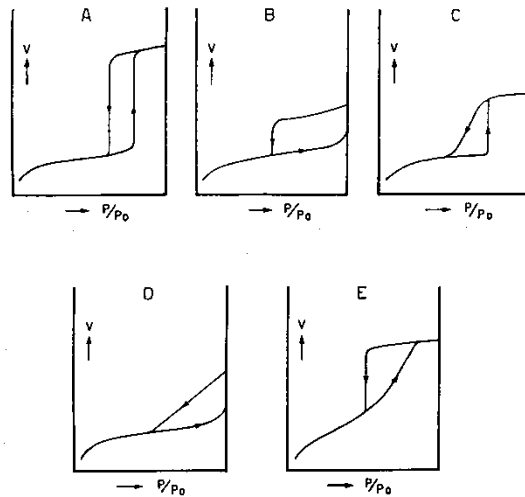


Figura 1.3 Los cinco Tipos de ciclos de histéresis propuestos por de Boer⁽⁴⁾, en el eje y se representa la cantidad de volumen adsorbido y en el eje x la presión relativa del vapor.

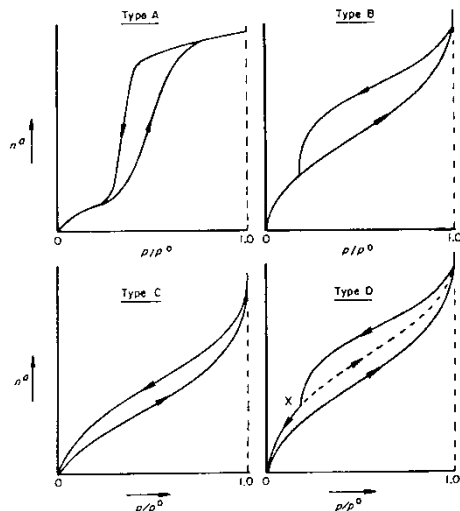


Figura 1.4 Clasificación de Everett⁽⁵⁾ sobre los diferentes Tipos de histéresis.

1.6.1 CAUSAS DE LA HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN

De acuerdo con Everett⁽⁵⁾ la histéresis de adsorción tiene dos orígenes, el primero de ellos está relacionado con la estabilidad de los meniscos formados, durante el proceso de adsorción de vapores, en cada uno de los poros que conforman al medio poroso de un material; el segundo se debe al comportamiento e interacción de dichos meniscos en el punto de confluencia de dos o más poros interconectados entre sí (*efectos cooperativos*). Lo anteriormente mencionado constituye otro de los aspectos que juegan un papel muy importante durante la caracterización de los medios porosos y será en el *Capítulo 3* que se profundizará sobre este tema.

1.7. ADSORCIÓN DE N₂ EN MATERIALES MESOPOROSOS

La adsorción de vapores sigue siendo una de las técnicas experimentales más utilizadas en la determinación de la textura de los materiales porosos. Sin embargo, la obtención adecuada de dicha información requiere primeramente del desarrollo de un modelo lo bastante general para describir las características morfológicas y topológicas más esenciales del medio poroso en el cual ocurrirá el proceso capilar anteriormente mencionado. Este prerrequisito permitirá, entonces, describir con buen éxito el transcurso de cualquier *proceso capilar*^x y a su vez obtener información confiable sobre la textura del material en los que ocurren estos fenómenos.

^x Un proceso capilar es aquél en el que dos o más fluidos compiten por la posesión del espacio poroso.

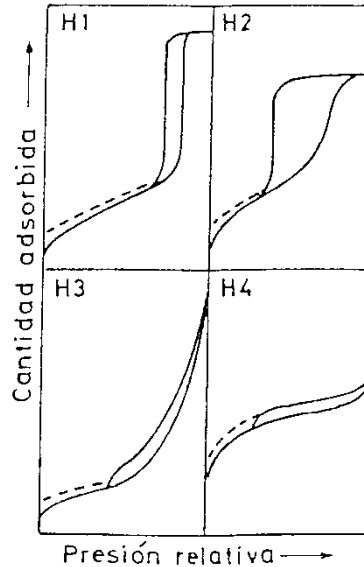


Figura 1.5 Clasificación adoptada por la IUPAC⁽¹⁾ para los diferentes ciclos de histéresis

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso de adsorción de nitrógeno se encuentra representado por las llamadas *isotermas de adsorción*, mediante las cuales se puede obtener información muy general sobre el transcurso del proceso de adsorción de vapores en materiales porosos así como de las características estructurales de éstos. En particular, en este trabajo analizaremos la textura de materiales mesoporosos, los cuales están asociados con las isotermas Tipo IV de la clasificación de la IUPAC⁽¹⁾. A continuación se describirán con más detalle cada una de las etapas asociadas con el proceso de adsorción de este tipo de isotermas.

1.8. ISOTERMAS TIPO IV DE LA CLASIFICACIÓN IUPAC⁽¹⁾

En todo proceso típico de adsorción de vapores, el material poroso de interés es puesto en contacto con vapor en un sistema isotérmico. La presión sobre el vapor se va incrementando paulatinamente de modo que la cantidad adsorbida crece continuamente hasta alcanzar el estado de saturación del vapor. Posteriormente, el proceso se revierte, disminuyendo la presión para trazar la curva descendente desorción. Como ya ha sido mencionado anteriormente, el ciclo de histéresis de las isotermas Tipo IV está caracterizado por dos curvas, la de adsorción denominada, *Curva Límite Ascendente (CLA)* y la de desorción, denominada *Curva Límite Descendente (CLD)*, ver **figura 1.6**.

El proceso de adsorción consiste en las siguientes etapas:

- A bajas presiones, se forma una capa adsorbida sobre toda la superficie disponible del sólido, ver **figura 1.7**. Esta capa adsorbida está caracterizada por su espesor estadístico, t , el cual crece

al aumentar la presión del sistema. Este proceso está asociado con la región AC de la isoterma de adsorción, ver **figura 1.6**.

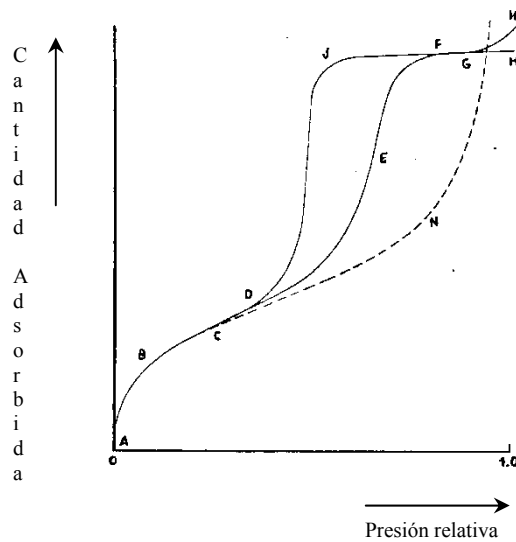


Figura 1.6 Isoterma tipo IV (IUPAC). La curva ACEGH se denomina *Curva Límite Ascendente (CLA)* y la curva HFJDBA se denomina *Curva Límite Descendente (CLD)*.

- Conforme la presión del sistema aumenta, el espesor de la capa adsorbida formada sobre la superficie de cada uno de los poros alcanza un valor crítico en el cual ocurre el llenado espontáneo del poro, i.e. ocurre el fenómeno de la *condensación capilar*. Este hecho se debe a las fuerzas de cohesión que se presentan entre las moléculas de adsorbato adheridas en paredes opuestas del poro. La *condensación capilar* en cada uno de los poros que constituyen al material ocurre sobre una gama de valores de presión del adsorbible y está ligada a la forma y al tamaño del poro en el cual ocurre. Es decir, primeramente se llenan los poros de menores dimensiones (o mayor curvatura de su superficie) y posteriormente, conforme aumenta la presión del sistema, se llenan los poros de mayores tamaños (o menores curvaturas). Este proceso se caracteriza algunas veces por el aumento abrupto en la cantidad adsorbida de la isoterma de adsorción cuando existe una gran uniformidad tanto en el tamaño como en la forma de los poros (e.g. materiales tipo **SBA-15**), ver **figura 1.6**.
- Por último, cuando ya todos los poros del material están completamente llenos de condensado capilar, la adsorción procede sobre toda la superficie exterior del sustrato hasta el punto en que la presión del sistema llegue al estado de saturación, en dónde todo el vapor existente condensa sobre dicha superficie.

Ahora bien, al invertir el proceso, es decir cuando se lleva a cabo la desorción del condensado desde el interior de los poros, la presión del sistema es disminuida paulatinamente, y

ahora los poros de mayores dimensiones desalojan su condensado capilar (i.e. *evaporación capilar*) quedando únicamente al final una capa adsorbida delgada sobre la superficie de dichos poros. El adelgazamiento de la capa adsorbida, durante el proceso de desorción, juega un papel muy importante en la determinación de la textura de los materiales porosos y será en la siguiente sección que se profundizará sobre este tema.



Figura 1.7 Material poroso constituido por su matriz sólida (región en negro) y el espacio hueco que lo constituye (región en blanco). La capa adsorbida sobre las paredes que constituyen al material (región en gris) está caracterizada por su espesor t .

1.9. ECUACIÓN DE KELVIN

La presión a la que ocurren los fenómenos de la condensación y evaporación capilares, depende del tamaño y geometría de los poros que constituyen a cada material así como de la fuerza de atracción existente entre el adsorbible y las paredes de los poros (a temperatura constante). Las teorías clásicas de la condensación capilar hacen uso de la *ecuación de Kelvin* para calcular la presión crítica a la cual, un poro de cierto tamaño y geometría es invadido o desalojado por condensado capilar. Por otra parte, la *ecuación de Kelvin* constituye la base de prácticamente todos los métodos clásicos desarrollados, para calcular la *función de distribución de tamaño de poro*, **FDTP**.

Zsigmondy⁽⁶⁾ fue el primero en aplicar la *ecuación de Kelvin*, para desarrollar la teoría de la condensación capilar y explicar el comportamiento de las isothermas tipo IV, bajo el siguiente principio: *el vapor contenido dentro de los poros de un sólido puede condensar dentro de ellos aún cuando su presión de equilibrio sea menor a la de saturación*.

La ecuación de Kelvin está dada por la siguiente expresión⁽⁷⁾:

$$\ln p/p^o = -\frac{2\gamma^{\ell v} V^{\ell}}{R_g T} \frac{1}{r_m} \quad [1.1]$$

Donde, p es la presión de vapor de equilibrio, p° la presión de saturación del vapor, $\gamma^{\ell v}$ y V^ℓ son, respectivamente, la tensión superficial y el volumen molar del adsorbible, r_m es el radio medio de la capa superficial o interfase líquido/vapor, R_g es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

1.9.1 LIMITACIONES Y CORRECCIONES A LA ECUACIÓN DE KELVIN

Diversos autores⁽⁸⁻¹⁵⁾ han establecido que la ecuación [1.1] tal y como está escrita, no debería ser aplicada para hallar las condiciones críticas a las cuales, dentro de un poro, ocurren los procesos de condensación y evaporación capilares. Derjaguin⁽¹⁵⁾ propuso correcciones a la *ecuación de Kelvin* adicionándole un término de potencial que considerara la contribución de las fuerzas adhesivas que emanan de las paredes del poro para estabilizar la formación de la capa adsorbida.

Por otra parte Broekhoff y de Boer^(8,9), mediante razonamientos termodinámicos demuestran que la ecuación [1.1] no explica la estabilidad de la capa adsorbida y por lo tanto no puede ser aplicada para explicar el proceso de adsorción. En años recientes se han dirigido esfuerzos hacia el desarrollo de teorías cuantitativas que predigan el comportamiento del proceso de adsorción en materiales constituidos por poros de gran simetría utilizando métodos de la termodinámica estadística tales como, simulaciones de *Monte Carlo (MC)*⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, *dinámica molecular*⁽¹⁹⁾ y la *Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)*^(18, 20-22). Paralelamente, siguen apareciendo propuestas para modificar las teorías clásicas de la condensación capilar, las cuales están basadas en las teorías macroscópicas de la termodinámica clásica⁽²³⁻³¹⁾. A continuación se presentarán los modelos de poro más representativos en el desarrollo de las teorías clásicas y de la mecánica estadística de los procesos de adsorción, así como su repercusión en el desarrollo de modelos más elaborados para describir a los medios porosos.

1.10. GEOMETRÍAS DE PORO MÁS REPRESENTATIVAS QUE HAN SIDO PROPUESTAS DURANTE EL DESARROLLO DE LAS TEORÍAS CAPILARES DE LA ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Uno de los primeros modelos desarrollados, e indiscriminadamente utilizado hasta nuestras fechas, fue el propuesto desde 1911 por Zsigmondy^{xi}. Este modelo consiste en suponer que la red porosa de los materiales está constituida por una colección de poros cilíndricos no interconectados entre sí, ver **figura 1.8**.

^{xi} De hecho Zsigmondy⁽⁶⁾ es el primero en aplicar las leyes de la capilaridad para explicar la retención de líquidos por materiales mesoporosos constituidos por capilares cilíndricos, bajo el principio de que un vapor puede condensar en poros de dimensiones microscópicas, aún cuando éste se encuentre por debajo de su presión de saturación.

El modelo del poro cilíndrico permitió, en principio, desarrollar la primera teoría de la condensación capilar de vapores en sólidos mesoporosos y, constituye la base de virtualmente todos los tratamientos teóricos subsecuentes sobre la caracterización de los materiales mesoporosos mediante la técnica de adsorción de nitrógeno. Como ya se ha mencionado anteriormente, una característica muy particular del proceso de adsorción de vapores en sólidos mesoporosos es su naturaleza irreversible.

En 1935 Cohan⁽³²⁾, utilizando el modelo de Zsigmondy y la *ecuación de Kelvin*, da el primer paso para explicar la presencia del ciclo de histéresis en las isothermas de adsorción de los materiales mesoporosos. Su razonamiento fue el siguiente: durante la adsorción, el proceso de la condensación capilar está regido por la ecuación de Kelvin en la forma:

$$\ln\left(p_a/p^o\right) = -\frac{\gamma^{\ell v} V^{\ell}}{R_g T} \frac{1}{r_p - t} \quad [1.2]$$

en donde r_p es el radio del poro y t , el espesor de la capa adsorbida (o del menisco cilíndrico) formada en el interior de los poros, durante el proceso de adsorción. Por otra parte durante la desorción, el proceso de la evaporación capilar está regido por la siguiente expresión:

$$\ln\left(p_d/p^o\right) = -\frac{2\gamma^{\ell v} V^{\ell}}{R_g T} \frac{1}{r_p - t} \quad [1.3]$$

la diferencia entre ambas expresiones radica en el valor de r_m asociado, es decir, en éste último caso el menisco formado durante el proceso de desorción es de naturaleza hemiesférica y t está relacionado con el espesor de la capa adsorbida durante el proceso de desorción.

Las ecuaciones [1.2] y [1.3] muestran que los procesos de la condensación y evaporación capilares, en poros cilíndricos, ocurren a diferentes presiones dando lugar a la histéresis de adsorción. Una manera alternativa de decir lo anterior es la de considerar que el proceso de adsorción es dominado por meniscos cilíndricos mientras que el de desorción es determinado por interfases hemiesféricas.

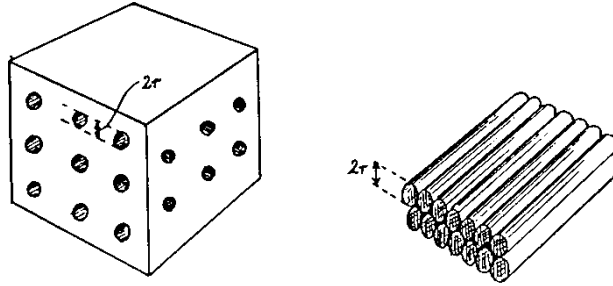


Figura 1.8 Dos posibles configuraciones *idealizadas*, asociadas con un material poroso conformado por un sistema de poros cilíndricos independientes, la parte oscura representa el interior de los poros cilíndricos. En la configuración de la derecha, la matriz sólida engloba a un sistema de poros cilíndricos perpendiculares entre sí, pero que no se intersectan; en la configuración de la izquierda, el material está constituido por un conjunto de capilares cilíndricos paralelos entre sí.

La visualización demasiado ideal de los medios porosos, utilizando el modelo del poro cilíndrico abierto por ambos extremos junto con la existencia de isothermas con ciclos de histéresis diferentes al Tipo H1, obligó a explorar otros modelos de poro. En 1935 McBain⁽³³⁾ populariza el modelo de poro denominado *poro en forma de tintero* (ver **figura 1.9**), mediante el cual se obtiene una explicación alternativa, y quizás más completa, sobre el fenómeno de la histéresis de adsorción. En este modelo ya se contempla la posibilidad de incorporar de manera muy simple, la interconexión de poros con diferentes geometrías (una cavidad esférica unida a un capilar cilíndrico, justamente formando un poro en forma de tintero).

En 1972, Everett⁽³⁴⁾ reporta sus resultados sobre el estudio de las condiciones generales de equilibrio en sistemas capilares de alta simetría (es decir en sistemas constituidos por poros cilíndricos abiertos por ambos extremos) y, propone expresiones para calcular los cambios de entropía de los procesos irreversibles asociados con la condensación y evaporación capilares. Con este resultado, Everett no sólo logró proporcionar aportaciones a la descripción del proceso de adsorción de vapores en sistemas altamente simétricos, sino que además logró relacionarlos con estudios experimentales más generales, es decir, sobre la caracterización de redes porosas más complejas. Esto último consistía en considerar al espacio poroso como una colección de elementos huecos que podían interconectarse entre sí.

Con el paso del tiempo, varios grupos de investigación reconocieron la necesidad de desarrollar modelos más complejos para describir los medios porosos. Una de estas propuestas consiste en suponer que dichos medios podrían estar conformados por elementos huecos interconectados entre sí. Doe y Haynes⁽³⁵⁾ proponen una nomenclatura para los elementos que constituyen a una red porosa y los denotan como “*enlaces*” o “*capilares*” y “*nodos*” o “*sitios*”.

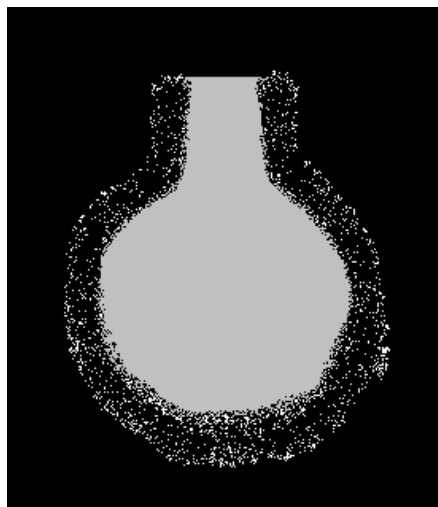


Figura 1.9 Poro en forma de tintero de McBain. Este poro está caracterizado por el radio de la cavidad más ancha (esférica) y el radio de su cavidad más estrecha (capilar cilíndrico). Partiendo del estado de saturación y de acuerdo a la ecuación de Kelvin, durante el proceso de desorción los primeros en vaciarse son los poros de mayor dimensión, sin embargo, el condensado alojado en la cavidad esférica no puede evaporarse pues está conectado a un poro de menor dimensión. Será hasta que éste capilar cilíndrico desaloje su condensado capilar que la ocurrencia del desalojo capilar en la cavidad esférica suceda. A este fenómeno se le denomina *efecto de bloqueo de poros*.

Los modelos actuales de sólidos porosos se visualizan como redes formadas por diferentes elementos huecos (i.e. *sitios* y *enlaces*) interconectados entre sí de diversas formas (*conectividad variable*)^(36,38) y gracias a los avances en computación se puede llevar a cabo su simulación en un espacio de tres dimensiones y con una conectividad variable. Sin embargo, como han mencionado diversos autores, es de primordial importancia conocer por otros medios o técnicas que tipo de estructura se está analizando para poder simular de manera más adecuada tales redes.

1.11. MODELO DUAL DE SITIOS Y ENLACES (MDSE)⁽³⁹⁻⁴²⁾

La mejor descripción de los *medios porosos* (MP), consiste en considerar que estos están constituidos por una inmensa colección de dos tipos de elementos huecos, *sitios* (cavidades, antros, cámaras) y *enlaces* (capilares, cuellos, ventanas), cada uno de ellos caracterizados por su propia función de distribución de tamaños, ver **figura 1.10** y **1.11**. Con estos supuestos, Mayagoitia et al⁽⁴¹⁻⁴³⁾ lograron reproducir teóricamente las isotermas de adsorción de sistemas porosos complejos así como los aspectos más relevantes (i.e. ventajas y limitaciones) sobre su caracterización mediante la técnica de adsorción de nitrógeno.

Para los *sitios*, idealizados como esferas huecas, se designa su tamaño mediante el radio, R_s , de dicha esfera y, para los *enlaces*, idealizados como cilindros huecos, se define su tamaño mediante el radio de la sección transversal de dicho elemento, designado con el símbolo: R_b . Esta forma de describir a los MP, marca una considerable diferencia con respecto a los primeros modelos

propuestos, ya discutidos con anterioridad, en donde con una sola función de distribución se pretendía caracterizar a los **MP**. Así pues, el **MDSE** considera que es necesario describir con dos funciones de distribución la caracterización de todos los **MP**, una para los sitios, denotada como: $F_S(R_S)$, y otra para los enlaces: $F_B(R_B)$, de tal forma que la probabilidad de encontrar un sitio, $S(R)$, o un enlace, $B(R)$, de tamaño menor o igual que R_S o R_B , respectivamente, está dada por:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR \quad [1.4]$$

$$B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad [1.5]$$

Por otra parte, estos elementos se pueden encontrar interconectados entre sí de muy diversas y complejas maneras. La *conectividad C*, es la propiedad que define el número de enlaces que se unen a un sitio con sus vecinos. Ahora bien, una vez que se ha definido la naturaleza de los elementos que constituyen a los **MP** y qué cantidades los caracterizan, el siguiente paso consiste establecer las leyes que rigen la construcción de dicho medio mediante la adecuada interconexión de sus elementos, uno de estos principios básicos es el denominado *Principio de Construcción (PC)*:

El tamaño de cualesquier enlace siempre debe ser menor o a lo más igual al tamaño de cualesquiera de los dos sitios que une.

Alternativamente se puede establecer este **PC** como:

El tamaño de cualesquier sitio siempre debe ser mayor o cuando menos igual al tamaño de cualesquiera de los C enlaces que lo delimitan y unen con sus homólogos.

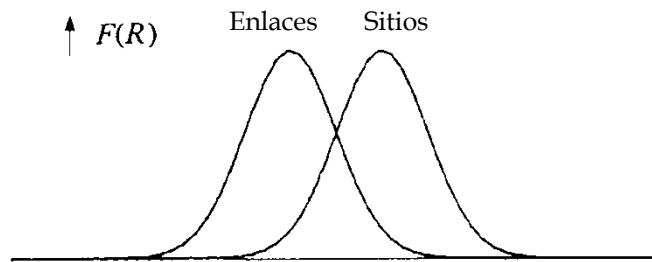


Figura 1.10 Funciones de distribución de (a) enlaces, (b) sitios

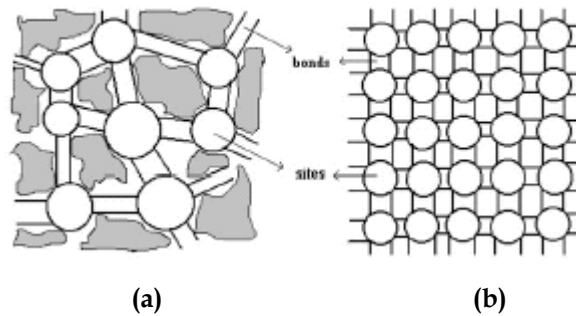


Figura 1.11 Representación esquemática de *sitios* (sites) y *enlaces* (bonds) para los casos de: a) *redes porosas irregulares* (conectividad variable), b) *redes porosas regulares* (conectividad constante).

Dos leyes garantizan la autoconsistencia del **PC**: la primera de estas leyes opera de manera global sobre la red e impone una restricción sobre las posiciones de las distribuciones de sitios y de enlaces; es decir, esta ley establece que se debe tener un número suficiente de enlaces de tamaños adecuados que puedan ser conectados a todos los sitios, pertenecientes a una distribución de tamaños dada. Este aspecto se expresa matemáticamente del modo siguiente:

$$\text{Primera ley:} \quad B(R) \geq S(R), \quad \forall R \quad [1.6]$$

Gráficamente, ver **figura 1.10**, esta primera ley implica que la distribución de enlaces siempre se debe de ubicar a la izquierda o cuando mucho totalmente traslapada con la distribución de sitios, para el caso especial donde las funciones de distribución sean de simetría similar.

Ahora bien, aún cuando se tengan colecciones apropiadas de sitios y de enlaces, tanto en tamaño como en número, el **PC** puede ser violado localmente en el caso en que las funciones de distribución de sitios y enlaces muestren *traslape* (éste último es designado como Ω), ya que en este caso puede ocurrir que cierto número de sitios posean tamaños menores al de ciertos enlaces, y a los cuales se intentarán interconectar entre sí. De esta forma, surge una correlación entre los tamaños de los elementos, lo que implica que los eventos de encontrar un sitio de tamaño R_S conectado a un enlace de tamaño R_B , no necesariamente son independientes, sino que deben estar correlacionados mediante alguna función. Así, la densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de los eventos anteriores está expresada mediante la siguiente relación:

$$F(R_S \cap R_B) = F_S(R_S)F_B(R_B)\varphi(R_S, R_B) \quad [1.7]$$

Donde: $\varphi(R_S, R_B)$ se denomina: *función de correlación* para esta probabilidad, en el *apéndice II* se presenta la expresión de esta función así como su deducción. Si $\varphi(R_S, R_B) = 1$ (caso en el que el *traslape* tiende a cero), para toda R_S y toda R_B , los eventos anteriores serían independientes, y entonces la red se construiría completamente al azar (i.e. cualquier sitio podría tener a cualquier enlace como vecino sin infringir el **PC**); pero si $\varphi(R_S, R_B) \neq 1$ (caso de *traslape* diferente de cero) los eventos se encontrarían correlacionados y los elementos de la red tenderían a conformar regiones o parches macroscópicos muy característicos (*efecto de segregación de tamaños*). La presencia de una correlación conduce a la formulación de una segunda ley que opera de manera local y, que matemáticamente se expresa como:

$$\text{Segunda Ley:} \quad \varphi(R_S, R_B) = 0; \quad \forall \quad R_S < R_B \quad [1.8]$$

1.12. CLASIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS POROSAS DE ACUERDO AL MDSE

De acuerdo al **MDSE**, es posible proponer una clasificación sobre las distintas estructuras porosas⁽⁴³⁾, ésta clasificación se realiza con base en la posición relativa de las funciones de distribución de sitios y enlaces. Dicha clasificación permite comprender y entender fácilmente, los aspectos morfológicos característicos de cada tipo de **MP** así como de la clase de mecanismo presente durante los procesos de adsorción y desorción de vapores, asociados con cada uno de ellos (i.e. **MP**) y las interacciones capilares entre los elementos huecos que surgen durante los procesos anteriormente mencionados. A continuación se presenta de manera gráfica dicha clasificación y se mencionan los aspectos más relevantes asociados con cada una de ellas **figura 1.12**.

- I. Traslape cero ($\Omega = 0$). El tamaño del *sitio más pequeño*, designado con las siglas: *ss*, es mayor que el tamaño del *enlace más grande*, designado con las siglas: *bb*; abarcando los siguientes casos:
 - El *sitio más pequeño* (*ss*) es dos veces más grande que el *enlace más grande* (*bb*), *estructuras Tipo I*. En este caso el volumen de los *enlaces* es muy pequeño comparado con el de los *sitios* y durante el proceso de adsorción no están presentes procesos cooperativos de llenado. Cada entidad porosa se llenará de condensado capilar de acuerdo a su tamaño. Por otra parte, durante el proceso de desorción, el efecto de **bloqueo de poros** operará durante dicho proceso.
 - La situación normal de traslape cero, *estructuras tipo II*.
 - El *sitio más grande* (*bs*) es menor a dos veces al *enlace más pequeño* (*sb*), *estructuras tipo III*. Este caso representa un aumento en la operatividad de los *efectos cooperativos* tanto en el llenado como en el vaciado de la estructura porosa, en particular los *sitios* estarán en un

estado de saturación (los *enlaces* que lo rodean estarán llenos, sin embargo la discontinuidad del menisco formado en el sitio impedirá su llenado) en todo momento por lo que el *llenado asistido* (tanto en sitios como en enlaces) ocurre en toda la red. El *efecto cooperativo* del *llenado asistido* se describirá con más detalle en el *Capítulo 3*.

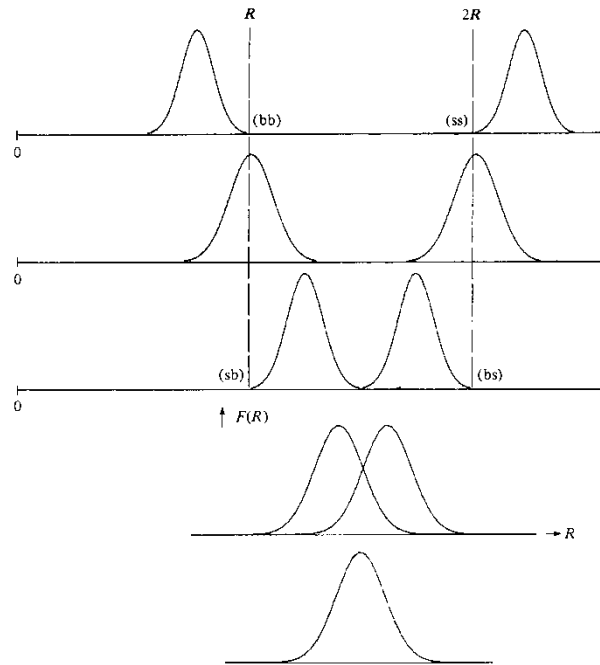


Figura 1.12 Clasificación de estructuras porosas de acuerdo a la posición relativa de las funciones de distribución de sitios y enlaces. Da arriba hacia abajo: estructuras tipo I, II, III, IV y V⁽⁴³⁾. Los acrónimos (bb, ss, sb y bs) son biggest bond, smallest sites, smallest bond y bigger sites.

- II. La situación normal de traslape o traslape intermedio, *estructuras Tipo IV*.
- III. Traslape completo, *estructuras Tipo V*, el cual es el caso más simple. En él, las correlaciones topológicas entre los tamaños de *sitios* y *enlaces* son tan fuertes que los **MP** se conforman de dominios o regiones extensas y homogéneas, es decir todos los elementos tienen aproximadamente el mismo tamaño y los procesos de condensación y evaporación capilares en este tipo de estructuras carecen de cualquier carácter *percolativo o cooperativo*, por lo que la textura es determinada, en principio, por el procedimiento clásico denominado **BJH**⁽⁴⁴⁾.

Es difícil proporcionar ejemplos adecuados de sólidos porosos reales para cada uno de estos tipos, principalmente por dos razones: una es la inaccesibilidad hacia una apropiada determinación de la distribución dual de tamaños y la segunda es que los tipos II y IV que son los más frecuentemente encontrados son al mismo tiempo los más difíciles de ilustrar precisamente por

su propio carácter intermedio. Los tipos I, III y V corresponden a situaciones extremas, su peculiaridad hace posible concebir prototipos bien definidos para ellos, sin embargo estos sólidos son raros de encontrar.

Algunos ejemplos de estructuras porosas clasificadas de acuerdo al tipo al que pertenecen se presentan en la **tabla I** ⁽⁴⁵⁾.

Tabla I. Ejemplos de tipos de estructuras porosas de acuerdo al MDSE

TIPO DE ESTRUCTURA	EJEMPLOS DE SÓLIDOS CORRESPONDIENTES AL TIPO DE ESTRUCTURA
Estructuras Tipo I.	Estas estructuras constituidas por grandes cavidades unidas a través de muy estrechos cuellos, podrían resultar como consecuencia de reacciones topoquímicas en sólidos consolidados, el producto de la deshidratación de la Gibbsita a 205°C es un raro ejemplo de este tipo. Otro ejemplo lo constituyen los materiales SBA-16 , como se verá en el <i>Capítulo 3</i> .
Estructuras Tipo II.	Se pueden incluir poros en forma de tintero (ink bottle) tales como aquellos encontrados en el vidrio poroso Vycor y en ciertos catalizadores mixtos de sílice y alúmina. Los ciclos de histéresis de este tipo de sólidos son amplios y corresponden a la clasificación E de de Boer.
Estructuras Tipo III.	Ejemplos de sólidos para este tipo de estructuras porosas son aquellas formadas por arreglos regulares de esferas monodispersas tales como los glóbulos procedentes de latexes poliméricos.
Estructuras tipo IV.	Sólidos pertenecientes a este tipo son aquellos cuyas partículas constituyentes son polidispersas (i.e. de diferentes tamaños) y de gran tamaño como por ejemplo aerogeles de sílice o de alúmina activada.
Estructuras Tipo V.	Ejemplo para este tipo de sólidos son los sólidos cuyas partículas constituyentes presentan una geometría plana creando así poros entre placas paralelas y los nuevos materiales tipos MCM-41 y SBA-15 , los cuales se ha reportado que están constituidos por un conjunto de poros cilíndricos abiertos por ambos extremos y formando un arreglo hexagonal.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO I

1. Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti R. A.; Rouquerol J. y Siemieniewska T.; *Pure Appl. Chem.* **1985** (57) 603.
2. Ponec V.; *Adsorption on Solids*; Butterworths Londres; **1974**; p 33.
3. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
4. de Boer J. H. En: Everett D. H.; Stone F.S. (Eds.); *Structure and Properties of Porous Materials*; Colston Papers; Butterworths, London; **1958**; p 10.
5. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
6. Zsigmondy A. Z.; *Anorg. Chem.* **1911** (71) 356.
7. Thomson W. *Phil. Mag.* **1871** 42 (4) 448.
8. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1967** (9) 8.
9. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1968** (10) 368.
10. Tarazona P. y Röcken P.; *J. Chem. Phys.* **1996** 105 (5) 2034.
11. Elkamel A. y Noble R. D.; *J. Phys. Chem.* **1991** (95) 10076.
12. O Parry A. y Evans R.; *J. Phys. A: Math. Gen.* **1992** (25) 275.
13. Fisher L. R. y Israelachvili J. N.; *Nature* **1979** (277) 548.
14. Fisher L. R. y Israelachvili J. N.; *J. Colloid. Interface Sci.* **1981** 80 (2) 528.
15. Derjaguin B. V.; *Acta Phys. Chim.* **1940** (12) 181.
16. Maddox M. W.; Olivier J. P. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1997** (13) 1737.
17. Gelb L. D. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1999** (15) 305.
18. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I. y Vishnyakov A.; *Phys. Rev. E* **2000** (62) R1493.
19. Miahara M.; Kanda H.; Yoshioka T. y Okazaki. En: Meunier F. (Ed.); *Fundamentals of Adsorption VI*; Elsevier, Paris; **1998**; p. 249.
20. Ravikovitch P. I.; Ó Domhnaill S. C.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
21. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
22. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1998** (207) 159.
23. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
24. Kruk M.; Jaroniec M.; Kim J. M. y Ryoo R.; *Langmuir* **1999** (15) 5279.
25. Kruk M.; Jaroniec M.; Sakamoto Y.; Terasaki O.; Ryoo R. y Chang H. K.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 292.
26. Lukens K. K.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.

27. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.
28. Zhu H. Y.; Ni L. A. y Lu G. Q.; *Langmuir* **1999** (15) 3632.
29. Naono H.; Hakuman M. y Shiono T.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1997** (186) 360.
30. Bhatia S. K. y Sonwane C. G.; *Langmuir* **1998** (14) 1521.
31. Sonwane C. G. y Bhatia S. K.; *Langmuir* **1999** (15) 2809.
32. Cohan L. H.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1938** (60) 433.
33. McBain J. W.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1935** (57) 699.
34. Everett D. H. y Haynes J. M.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1972** (38) 125.
35. Doe P.H. y Haynes J.M. En: Gregg S.J.; Sing K.S.W. y Stoeckli H.F. (Eds.); *Characterization of Porous Solids*; Soc. Chem. Ind. London; **1979**; p 253.
36. Cordero S.; Kornhauser I.; Felipe C.; Esparza J. M.; Domínguez A.; Riccardo J. L. y Rojas F. En: Unger K. K.; Kreyza G. y Baselt J. P. (Eds.) *Characterization of Porous Solids V. Studies in Surface Science and Catalysis*; 128; pp. 121-130. Elsevier, Amsterdam; **2000** ISBN 0-444-50259-9.
37. Cordero S.; Rojas F. y Riccardo J. L.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001** (187-188) 425.
38. Cordero S.; Kornhauser I.; Felipe C.; Esparza J. M.; Rojas F.; Domínguez A. y Riccardo J. L.; *Annales Uniiversitatis Mariae-Curie Sklodowska Sectio AA Chemia*; W. Rudzinski (Ed.); **2001**; LVI (6); pp 79-99; ISSN 0-137-6853.
39. Cruz M. J.; Mayagoitia V. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2079.
40. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2071.
41. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I. y Pérez-Aguilar H.; *Langmuir* **1997** (13) 1327.
42. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I.; Zgrablich G.; Faccio R. J.; Gilot B.; y Guiglion C.; *Langmuir* **1996** (12) 207.
43. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
44. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. P.; *J. Amer. Chem Soc.* **1951** (73) 373.
45. Kornhauser I.; Faccio R. J.; Riccardo J. L.; Rojas F.; Vidales A. M. y Zgrablich G.; *Fractals* **1997** 5 (3) 355.

EL MÉTODO DE AHORMADO: CREACIÓN DE SÓLIDOS POROSOS CON PROPIEDADES TEXTURALES ESPECÍFICAS

Sinopsis

Este capítulo tiene como finalidad presentar la metodología, desarrollada por Kresge et. al, que ha permitido crear sólidos conformados por un conjunto de poros cuya geometría puede aproximarse a la cilíndrica y esférica. Se revisan los mecanismos que han sido propuestos con el propósito de comprender cómo es que estos materiales desarrollan sus propiedades texturales altamente uniformes y se discuten las técnicas experimentales que han permitido obtener de manera alternativa las dimensiones de los poros que conforman a estos materiales.

2.1. GENERALIDADES

En el área de la ciencia de los materiales se han logrado avances significativos en cuanto a la síntesis de matrices sólidas con porosidad controlada. Las crecientes demandas industriales así como algunos problemas relacionados con estudios fundamentales⁽¹⁾, requieren de materiales constituidos por estructuras porosas conformadas por poros de tamaños y morfologías bien definidas.

Se cita en la literatura⁽²⁾ que uno de los primeros esquemas de síntesis utilizados para crear materiales con características químico-superficiales específicas, fue inspirado en el comportamiento de los sistemas biológicos, en donde macromoléculas tales como: enzimas, vitaminas y proteínas, presentan la propiedad de unirse y reaccionar con otras moléculas, de diferente naturaleza química, de manera muy específica mediante interacciones moleculares específicas.

El primer ejemplo en el que se aplicó esta idea, se encuentra reportado en el trabajo realizado por Dickey⁽²⁾, en el cual, empleando la técnica sol-gel, se obtuvo un material de sílice muy selectivo a la adsorción de moléculas de anaranjado de metilo. A continuación se describen algunos aspectos importantes sobre tal síntesis. El experimento consistió en sintetizar un compuesto de sílice por la técnica sol-gel en presencia de moléculas de anaranjado de metilo. Durante el proceso de gelación, arreglos supramoleculares de anaranjado de metilo quedaron atrapados dentro de la red de sílice. Enseguida, el gel se puso en contacto con cierta cantidad de metanol con el fin de

extraer la mayor cantidad posible de las moléculas de anaranjado de metilo embebidas en la matriz de sílice. El resultado fue la creación de un material poroso con propiedades superficiales afines (liofílicas) a las moléculas de anaranjado de metilo. Para comprobar la selectividad del material hacia dichas moléculas, éste se puso en contacto con una mezcla de este compuesto con algunos de sus homólogos, i. e. anaranjados de etilo, propilo, y butilo. Finalmente, se observó una clara selectividad del sólido poroso de sílice hacia las moléculas de anaranjado de metilo.

La metodología anteriormente mencionada se ha denominado en idioma Inglés como *templating*, con la idea de referirse a la propiedad que poseen ciertas moléculas o conjuntos de moléculas para inducir, mediante interacciones moleculares, la formación de matrices sólidas a su alrededor de tal forma que éstas funcionen como moldes o plantillas que al ser removidas se logre la creación de espacios huecos que presenten propiedades morfológicas y estructurales acordes con las de los arreglos moleculares de partida. En el presente trabajo utilizaremos la palabra *ahormado*, ya que se considera que representa de manera más clara o cercana a lo que la palabra *templating* pretende describir. Por otro lado, de acuerdo a Beck et al⁽⁹⁾, un *template* puede definirse como una estructura central alrededor de la cual puede formarse una matriz sólida de tal forma que, cuando ésta es removida, queda una especie de huella impresa embebida en la matriz sólida, con características morfológicas y estereoquímicas relacionadas con la naturaleza fisicoquímica del mismo "template" (i.e. molécula de ahormado). La **figura 2.1** esquematiza el significado de lo que sería el método de ahormado.

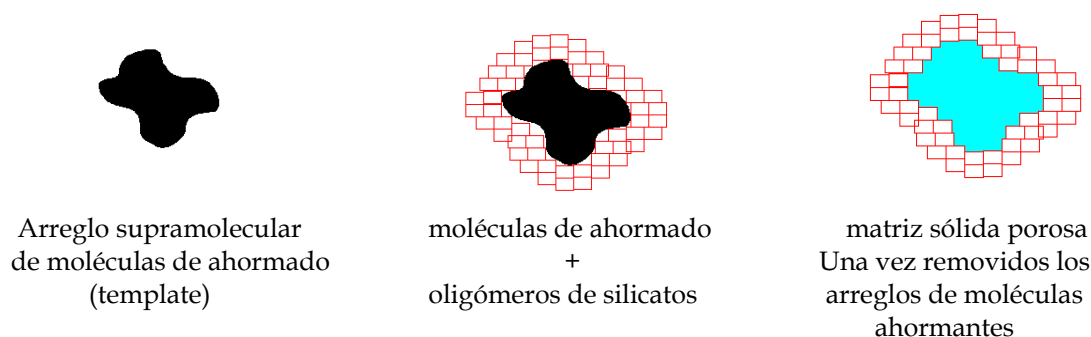


Figura 2.1 El método de ahormado parte de una estructura central (figura en negro) la cual tendrá la capacidad de interaccionar de manera específica, con especies oligoméricas (rectángulos) capaces de polimerizar a su alrededor y así formar una matriz sólida con propiedades estructurales estrechamente relacionadas con la morfología del agente de ahormado (i.e. *agente director de estructura (ADE)*). La remoción posterior del ahormante, por métodos físicos (generalmente) o químicos, tendrá como consecuencia la obtención de una matriz sólida con huecos impresos de tamaño mesoporoso.

2.2. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO MCM-41

El primer intento por sintetizar materiales mesoporosos de sílice con propiedades texturales específicas, utilizando la metodología de ahormado, fue realizado en 1990 por un grupo japonés. Sin embargo, fué hasta 1992 que Kresge y colaboradores reportan por primera vez, en la revista *Nature*⁽⁴⁾, el descubrimiento de una familia de materiales mesoporosos de sílice designados con el acrónimo **M41S**. Uno de los miembros de esta familia, denominado **MCM-41** (*Mobil Crystalline Material*), ha atraído la atención de diversos grupos de investigación debido a sus características estructurales altamente uniformes. Por ejemplo, se ha reportado que dichos materiales están conformados por un conjunto de poros cilíndricos paralelos entre sí ordenados de tal forma que forman un arreglo hexagonal (muy similar a las estructuras macroscópicas de los panales de abeja). También se encontró que los diámetros de todo este conjunto de poros son muy uniformes.

En cuanto a los reactivos de partida utilizados en la síntesis de estos materiales, se encuentra reportado que son básicamente 4 sustancias las necesarias⁽²⁾: el agua, un surfactante, la fuente que proporcione la matriz de sílice y un catalizador. Con respecto a la naturaleza química de la fuente de sílice utilizada, se encontró que en cada caso se requerían diferentes condiciones de síntesis, por ejemplo se encontró que si se utilizan fuentes de sílice no molecular (i.e. la comercialmente conocida: *fumed silica*, la cual está constituida de dióxido de sílice puro en forma de partículas con tamaños entre los 0.007 a 0.05 μm y las soluciones acuosas de silicato de sodio: Na_2SiO_3 , comercialmente designadas como: *water glass*, éstas soluciones poseen propiedades alcalinas) es necesario trabajar en condiciones hidrotérmicas a temperaturas entre 75 y 180°C durante varias horas y utilizando concentraciones de surfactante muy cercanas al 15 y 30% en peso. Por otra parte si se utilizan fuentes de sílice molecular, tales como el tetraetoxisilano (**TEOS**), se encontró que la formación del precipitado ocurría en un menor tiempo y bajo condiciones de temperatura ambiente a concentraciones de surfactante tan bajas como 0.5% en peso. Con respecto al tipo de surfactante utilizado, en la mayoría de los trabajos concerniente a los materiales **MCM-41**, se ha reportado el uso de sales cuaternarias de amonio del tipo $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NX})$, en donde $X=\text{Cl}$ o Br). Sin embargo se han realizado trabajos en los cuales se exploran otras posibilidades ⁽¹⁶⁾.

En el trabajo reportado por Kresge et. al.⁽⁴⁾ se obtuvieron los materiales mediante el siguiente esquema: por un lado se prepara una mezcla acuosa de silicato de sodio (comercializada bajo el nombre: *N-brand*, y la cual consiste de una solución de silicato de sodio al 28.7% en peso) en medio ácido por agitación vigorosa. Posteriormente, a la mezcla se le adiciona el surfactante adecuado y se agita nuevamente por un periodo de tiempo de aproximadamente 0.5 h. La mezcla resultante se somete a un tratamiento hidrotérmico, 373 K (100 °C) durante 48 h, con el fin de favorecer la hidrólisis y condensación de las especies monoméricas de los silicatos. Finalmente, el

sólido obtenido es filtrado y lavado con abundante agua para eliminar el exceso de surfactante, secado a temperatura ambiente y posteriormente calcinado a una temperatura de 550°C con el fin de descomponer la materia orgánica (arreglos supramoleculares de moléculas surfactantes) y crear la porosidad en la matriz sólida de sílice.

Un aspecto muy importante de esta metodología (en particular las investigaciones concernientes a la sorción de vapores) y que además representa una ventaja, con respecto a las síntesis tradicionales de materiales con porosidad controlada, lo constituye el hecho de que mediante esta técnica de ahormado es posible controlar tanto la forma como el tamaño de los poros de dichos materiales. Se ha reportado que mediante la adecuada elección de los materiales de partida y de la metodología, y de lo cual se hablará más adelante, se pueden obtener materiales con tamaños de poro en la región que va de los 1.5 a los 20.0 nm. Esto último tiene como consecuencia que dichos materiales tengan asociados parámetros estructurales notables tales como: volumen de poro y áreas superficiales específicas tan altas como 1.6 cm³/g y de 700-1500 m²/g, respectivamente.

A partir de la publicación de este gran descubrimiento, se han ido conformando diversas líneas de investigación entre las cuales se pueden distinguir las siguientes:

- Elucidación del mecanismo de formación de los materiales mesoporosos ordenados⁽¹⁻¹¹⁾.
- Estudio sobre las condiciones de reacción que afectan las propiedades morfológicas y estructurales de éstos (e.g forma de las partículas constituyentes del material resultante)⁽¹²⁻¹⁵⁾.
- Modificaciones superficiales a nivel de poro (aprovechando los conocimientos que se tienen sobre la química de los grupos silanol presentes sobre la superficie de estos materiales), mediante la introducción de grupos funcionales (orgánico e inorgánicos) y utilizando diversas metodologías con el fin de crear sitios activos específicos ya sea durante reacciones químicas de interés catalítico o bien durante procesos de separaciónⁱ.
- Utilización de la matriz sólida resultante como patrón o molde para la elaboración de filamentos conductores de polianilina y nanoalambres de carbón, dentro de las estructuras porosas (nanotecnología).

2.3. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS MMO

Detrás de la “simplicidad” con la cual el material MCM-41 es obtenido en el laboratorio, se encuentran décadas de investigación respecto a dos sistemas: el sistema conformado por especies de silicatos y el sistema conformado por surfactantes en medios acuosos. A continuación se

ⁱ Actualmente puede encontrarse un número extremadamente grande de artículos relacionados con este tema, en particular la American Chemical Society (entre otras) cuenta con una vasta cantidad de revistas en donde se publica este tipo de tópicos.

describirán de manera muy breve los aspectos más esenciales de cada uno de estos sistemas, con la intención de presentar y comprender el mecanismo de formación asociado con la síntesis de materiales mesoporosos ordenados.

2.3.1. NATURALEZA QUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS CONSTITUYENTES DE LOS MMO

2.3.1.1. COMPORTAMIENTO DE LOS SURFACTANTES (AGENTES DE AHORMADO) EN SOLUCIONES ACUOSAS

Uno de los factores que determina el comportamiento fisicoquímico de las moléculas surfactantes en los sistemas acuosos es su estructura molecular *anfifílica*. Es decir, los surfactantes son moléculas conformadas por una parte con grupos con características fuertemente polares y otra, por grupos con características no polares. Cuando las moléculas de los surfactantes se ponen en contacto con agua, su región polar (designada: parte *hidrofílica*) interactúa favorablemente con el agua, sin embargo su región no polar (designada: parte *hidrofóbica*) evitará el contacto con ésta. Este comportamiento es el responsable de que este tipo de sistemas adopten configuraciones muy peculiares. Cada una de estas configuraciones depende de la concentración de las moléculas surfactantes en agua. Por ejemplo, se ha encontrado que a muy bajas concentraciones las moléculas forman una monocapa en la interfase líquido-vapor exponiendo su parte hidrofóbica hacia la fase vapor y su parte hidrofílica hacia la fase líquida. Con esto se logra una estabilidad energética pues se minimizan las repulsiones intermoleculares (agua-región hidrofóbica) y se maximizan las interacciones intermoleculares (agua-región hidrofílica), ver **figura 2.2**.

Conforme la concentración de surfactante aumenta, se alcanza un valor crítico característico denominado: *concentración micelar crítica (CMC)*, por arriba del cual, las moléculas de surfactante tienden a formar arreglos constituidos por muchas de estas moléculas denominados *micelas*. Cada uno de estos *arreglos micelares* podrán adoptar diferentes geometrías (esféricas, cilíndricas, lamelares), dependiendo de la concentración y de la estructura molecular de las moléculas precursoras. En estos *arreglos micelares*, la *región hidrofóbica* del surfactante siempre evitará el contacto con el agua de tal forma que ésta se direccionará hacia el interior de la *micela* y la *región hidrofílica* quedará expuesta hacia el medio acuoso. Una vez más, esta configuración es la que permite favorecer energéticamente al sistema ayudando así a minimizar las repulsiones entre el agua y la *región hidrofóbica*, sin embargo por otra parte, aparecen repulsiones en la *región hidrofílica*. La competencia entre estos dos factores es la que determina la estabilidad relativa de las *micelas*.

Por último, si seguimos aumentando la concentración de surfactante, el sistema resultante propiciará la formación de las denominadas fases de *crisales líquidas* (o *arreglos supramoleculares*), las cuales consisten en arreglos micelares más complejos. Estos *arreglos supramoleculares* también adoptarán diferentes conformaciones o geometrías de acuerdo a la cantidad o concentración de las moléculas surfactantes presentes en el sistema, entre las geometrías más conocidas se tienen aquellas conformadas por arreglos de micelas cilíndricas en forma hexagonal, en forma esférica y en forma lamelar.

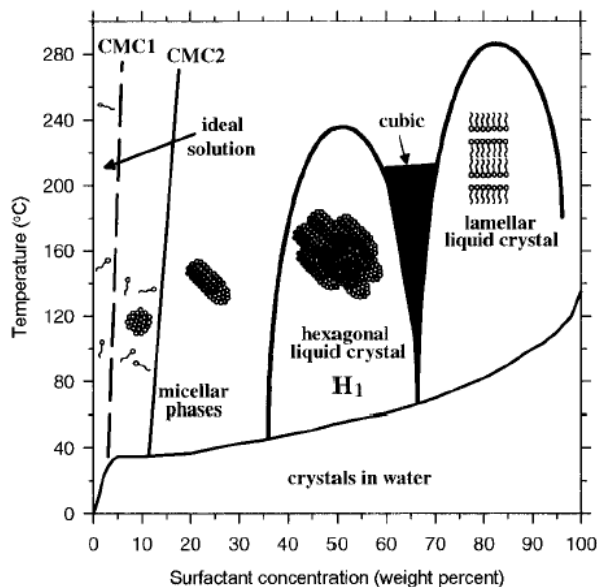


Figura 2.2 Diagrama de fases sobre los posibles arreglos geométricos y supramoleculares de las micelas del bromuro de hexadeciltrimetilamonio en solución acuosa⁽²⁾

Existe otra teoría desarrollada con el fin de explicar la estabilidad de estos arreglos en términos de parámetros asociados con las dimensiones de cada una de las regiones que conforman a las moléculas de los surfactantes, a este respecto⁽¹⁾ Myers establece que la estabilidad de cada fase en estos sistemas no sólo depende de la CMC, sino también de la estructura molecular de cada surfactante (i. e. de la longitud de la cadena hidrocarbonada, de las dimensiones de la cabeza polar y de la naturaleza de los contraiones presentes en el sistema), junto con algunos otros parámetros tales como el pH, la temperatura, la fuerza iónica del medio y la presencia de otro tipo de moléculas. Por ejemplo, generalmente la CMC disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante (o parte hidrofóbica), lo cual se explica por la presencia de una cadena hidrocarbonada con un mayor número de átomos de carbono que son muy poco afines a las moléculas de agua, provocando una rápida formación de micelas.

2.3.1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES DE ACUERDO A SU CARÁCTER POLAR

Como ya ha sido mencionado anteriormente, los surfactantes poseen una región hidrofílica afín al agua. Generalmente esta región tiene asociada una carga eléctrica debida a la presencia de grupos funcionales fácilmente ionizables en agua o por cargas inducidas resultantes de la diferencia de electronegatividades entre los átomos que conforman dicha región. Este aspecto juega un papel muy importante durante el mecanismo de formación de los materiales MCM-41 ya que, como se verá más adelante, determina el tipo de interacción presente entre las especies de silicatos formados durante la hidrólisis de la fuente de sílice utilizada y los arreglos micelares del surfactante. Cabe mencionar también que esta propiedad es la que ha permitido multiplicar las posibles rutas así como las diferentes condiciones de síntesis para obtener materiales mesoporosos por el método de ahormado. A continuación se presentan una clasificación de los tipos de surfactantes de acuerdo a la carga de su parte hidrofílica⁽²⁾:

- ❑ **Surfactantes aniónicos:** caracterizados por poseer un grupo funcional hidrofílico con carga negativa. Ejemplo de este tipo de surfactantes son: sulfatos orgánicos ($C_nH_{2n+1}OSO_3$; $n = 12, 14, 16, 18$), fosfatos orgánicos ($C_{12}H_{25}OPO_3H_2$, $C_{14}H_{29}OPO_3K$), ácidos carboxílicos de cadena larga ($C_{17}H_{35}COOH$, $C_{14}H_{29}COOH$).
- ❑ **Surfactantes catiónicos:** caracterizados por poseer un grupo hidrofílico con carga positiva. Por ejemplo: sales de alquilamonio ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$; $n = 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22$; $X = OH/Cl, OH, Cl, Br, HSO_4$, y $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N$; $n = 12, 14, 16, 18$), surfactantes denominados *geminales* [$C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N - C_sH_{2s} - N(CH_3)_2C_mH_{2m+1}$]Br₂; $m = 16, s = 2-12$, sales de cetiltilpiperidinio; $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)(C_5H_{10})^+$, y por último, las sales de cadena doble (dialquil-dimetilamonio).
- ❑ **Surfactantes sin carga** (no iónicos): caracterizados por no poseer carga en su parte hidrofílica, dotados sin embargo con grupos afines al medio acuoso. Por ejemplo: aminas primarias $C_nH_{2n+1}NH_2$, óxidos de polioxietileno, denominados comercialmente Pluronic, éter monodecílico de octaetilenglicol ($C_{12}EO_8$), éter monohexadecílico de octaetilenglicol ($C_{16}EO_8$).

2.3.1.2. ESPECIES MOLECULARES DE SÍLICE

Las especies que interactúan con el agente de ahormado pueden ser unidades oligoméricas de sílice, las cuales, como ya se ha mencionado anteriormente, provienen de dos fuentes:

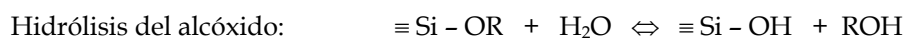
- ❑ Fuentes moleculares: por ejemplo los alcoxisilanos y
- ❑ Fuentes no moleculares: sílice precipitada y *glass water* (soluciones acuosas de silicato de sodio).

La complejidad de este último sistema es mucho mayor que el sistema de los surfactantes, debido a que se ha reportado la identificación de cerca de 25 diferentes especies estables de silicatos en soluciones alcalinas⁽¹⁾. La distribución de estas especies aniónicas es muy sensible a los siguientes factores: pH, temperatura y concentración de silicio. Por ejemplo, una disminución en la concentración de silicio junto con el aumento de temperatura o de pH, favorece la formación de monómeros y oligómeros pequeños⁽³⁶⁾. Además la presencia de especies orgánicas con cadenas hidrocarbonadas largas (surfactantes) tiene una fuerte influencia sobre la distribución de las especies de silicatos debido a la incidencia de fenómenos superficiales en la interfase surfactante/silicato, lo que permite concluir que la química de los silicatos es radicalmente modificada en presencia de moléculas surfactantes.

2.3.1.2.1. REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DE LOS ALCÓXIDOS DE SÍLICE⁽¹⁷⁾

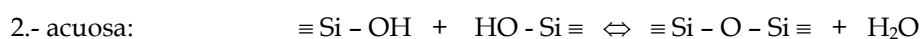
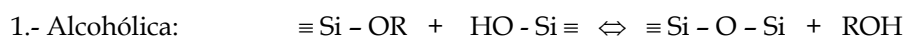
Los óxidos de sílice, SiO₂, se obtienen generalmente por medio de las reacciones de hidrólisis-condensación de los alcóxidos de sílice. Las etapas involucradas son las siguientes:

Etapas I



Etapas II

Condensación de las especies hidrolizadas:



En donde R representa a un grupo alquil, C_xH_{2x+1}. En la reacción de hidrólisis, los grupos alcóxido (OR) son reemplazados por grupos hidroxilo (OH). Las subsecuentes reacciones de condensación implican la formación de enlaces tipo siloxano (Si - O - Si) a partir de grupos silanol junto la formación de alcohol (R-OH) o agua.

2.3.2. INTERACCIONES MOLECULARES EN LOS SISTEMAS SÍLICE / SURFACTANTES

De acuerdo a la propiedades de los componentes que constituyen al sistema silicatos/agua/surfactante, se han reportado 6 posibles mecanismos de interacción entre silicatos y surfactantes^(1,16,18), para poder obtener materiales mesoporosos por el método de ahormado. De

todas estas posibilidades, sólo dos de ellas han sido utilizadas para las síntesis de los materiales requeridos para elaborar la presente tesis:

- Mecanismo S⁺I⁻. En este caso S⁺ se refiere al surfactante catiónico e I⁻ a las especies de sílice cargadas negativamente; el pH se ajusta de tal manera que los grupos precursores inorgánicos presenten una carga negativa (pH entre 9 - 14).
- Mecanismo S[°]I[°]. En este caso, S se refiere al surfactante no iónico e I a las especies inorgánicas de sílice. Aquí la reacción se realiza a pH ácidos, muy cerca del punto isoeléctrico de la sílice. En este mecanismo, la interacción entre especies neutras se realiza por puentes de hidrógeno.

2.4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS MMO (*TEMPLATING*)

Aún cuando hasta la fecha existe controversia sobre el mecanismo de formación de estos materiales, existe una primera aproximación que permite comprender cómo es que los materiales adquieren propiedades estructurales tan peculiares. Desde su primer trabajo, Kresge y colaboradores⁽⁴⁾ propusieron, como primera aproximación, un mecanismo que ellos mismos denominaron *ahormado por cristales líquidos*. Su justificación se fundamenta en la similitud de los resultados obtenidos de los patrones de difracción de rayos X (**DRX**), y por la técnica de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución de los sistemas constituidos por *arreglos supramoleculares de cristales líquidos* y aquellos obtenidos de sus materiales mesoporosos resultantes⁽⁴⁾.

En una serie de trabajos estos investigadores^(8,10) sustentan su propuesta arriba mencionada mediante una serie de evidencias que intentan validar sólidamente su hipótesis. Particularmente para el material tipo **MCM-41**, ver **figura 2.3**, se considera que, primeramente se debe de formar en solución acuosa, el *arreglo supramolecular* de micelas cilíndricas, originadas a partir de un surfactante catiónico (S⁺), **Ruta 1**. Estos arreglos serán los encargados de direccionar las interacciones con las especies de silicatos, las cuales deben tener una carga negativa neta (I⁻) de tal manera, que se asegure la interacción molecular electrostática S⁺I⁻. Para que las especies de silicatos tengan esta carga negativa, es necesario tener un pH básico en la solución. La interacción entre las especies de silicatos con los *arreglos supramoleculares*, se realiza entonces a través de interacciones electrostáticas del tipo S⁺I⁻. Una vez que estas interacciones estén ocurriendo, la siguiente etapa constará en la condensación de las especies oligoméricas de sílice para dar lugar a la formación de la matriz sólida que envolverá a estos *arreglos supramoleculares*.

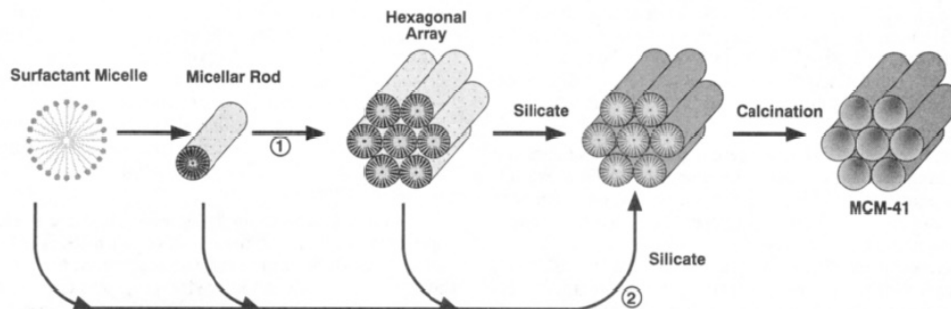


Figura 2.3 Esquema de los mecanismos propuestos de ahormado por cristales líquidos.

En un trabajo posterior, publicado por Chen et al⁽⁶⁾, se demostró mediante las técnicas de DRX, resonancia nuclear magnética (²⁹Si RMN), y ¹⁴N RMN *in situ*, que las concentraciones de surfactante utilizadas por Kresge et. al⁽⁴⁾ no eran las adecuadas como para que ocurriera la formación de los arreglos supramoleculares de micelas cilíndricas. Esto mismo fue corroborado por Steel et al⁽⁷⁾. En trabajos posteriores^(8,10), Kresge et. al. aceptan esta observación y proponen que las concentraciones utilizadas por ellos sólo podrían asociarse con la formación de micelas cilíndricas individuales, pero aún así, éstas podrían interaccionar con las especies cargadas de los silicatos. Una vez dadas estas interacciones, tendría que aceptarse que la fuerza directora de *arreglos supramoleculares* estaría muy relacionada con la condensación de los silicatos, *Ruta 2*.

A partir de la propuesta anterior, sobre el mecanismo de formación implicado en la formación de los MMO, diversos grupos de investigación se dieron a la tarea de estudiar con más detalle los pasos involucrados utilizando técnicas espectroscópicasⁱⁱ. En el año 2002, Patarin et al⁽⁹⁾, presentaron los avances más recientes sobre la elucidación del mecanismo de formación de los MMO. Uno de los más importantes es que se considera que las mismas especies de sílice juegan un papel importante en la formación de los arreglos supramoleculares de las moléculas surfactantes aún cuando no se tenga la concentración crítica correspondiente a la formación de dichos arreglos.

2.5. CONTROL DEL TAMAÑO DE PORO EN LOS MMO

Como se mencionó en páginas anteriores, los MMO presentan la propiedad de permitir modificar el tamaño de sus poros. A continuación se presentan algunas de las metodologías desarrolladas con el fin de modificar y controlar las dimensiones de poro asociadas con dichos materiales.

ⁱⁱ En su artículo sobre los avances recientes en el mecanismo de formación de los materiales mesoporosos ordenados, Patarin et al citan un buen número de fuentes relacionados con este tema.

- *Longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante utilizado*^(8,19). Se puede controlar el tamaño de poro mediante la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante utilizado, es decir, entre mayor sea la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, se obtendrán micelas cilíndricas de mayores diámetros. Por ejemplo utilizando surfactantes homólogos a $C_n\text{TMABr}$ con $n = 8, 10, 12, 14, 16$ y 18 se obtienen muestras cuyas dimensiones de poro aumentan en aproximadamente en 2.25 \AA por cada átomo de carbono presente en esta serie⁽⁸⁾. El límite más bajo en cuanto a tamaño de poro es de 1.5 nm y se obtiene con el surfactante con $n = 8$ y el límite superior es 4.5 nm con el surfactante de $n = 18$ cuya solubilidad es reducida lo cual provoca una mayor facilidad para formar micelas cilíndricas.
- *Adición de moléculas orgánicas auxiliares (agentes de expansión micelar)*⁽⁸⁾. Se ha demostrado que pueden obtenerse materiales con tamaños de poro cercanos a los 8.0 nm , a través de la adición de moléculas hidrofóbicas (auxiliares orgánicos) las cuales tienen la propiedad de disolverse en el interior (*región hidrofóbica*) de las micelas cilíndricas, antes de que finalice el proceso de condensación de la estructura silícea. Se pueden encontrar reportes acerca de los efectos de una gran variedad de auxiliares orgánicos; entre éstos cabe mencionar a las parafinas, a los compuestos aromáticos, y a los alcoholes⁽²⁾. El trabajo inicial de los investigadores de la corporación Mobil consistió en utilizar el agente orgánico auxiliar, trimetil benceno (**TMB**) y posteriormente distintos investigadores profundizaron los estudios acerca de este agente con respecto al impacto que este tendría sobre la estructura porosa final de los materiales así como el alcance en cuanto al grado de uniformidad estructural se refiere. Se encontró que este agente proporciona un aumento lineal en las dimensiones de poro conforme aumenta su concentración. Sin embargo por otro lado también se encontró que esta metodología provoca que el arreglo final de la estructura porosas sea menos ordenado que cuando no se utilizan este tipo de agentes expansores. Incluso se observó que llegan a obtenerse muestras en donde el arreglo hexagonal se pierde, esto último se corroboró por medio de las isothermas de adsorción de los materiales obtenidos. Por otro lado Corma et al⁽²⁰⁾, reportaron la síntesis de materiales con poros de mayores dimensiones (comparados con las de los materiales **MCM-41**), sin necesidad de utilizar agentes expansores. En este trabajo reportan que el parámetro más importante en la reacción, durante el aumento de las dimensiones de los poros, es la concentración del catión cetiltrimetilmonio (CTMA^+). Los resultados sugieren que el mecanismo de hinchamiento está relacionado con el reemplazo de algunas especies CTMA^+ por otros cationes presentes en la interfase entre el cristal líquido y la superficie de sílice.

- *Reestructuración hidrotérmica a altas temperaturas.* Kushalani et al⁽²¹⁾ demostraron que las mesofases de sílice podría ser reestructuradas a altas temperaturas en medios básicos logrando con esto un aumento gradual en las dimensiones de poros en el intervalo de 3.0 a 7.0 nm. El espesor de las paredes porosas durante este proceso permaneció constante a 0.6 nm aproximadamente.

2.6. CREACIÓN DE LA POROSIDAD

La porosidad de los materiales se obtiene cuando el agente director de estructura (ahormador) es removido de la estructura final del sólido. A este respecto Brinker et al⁽²⁾ reporta cuatro posibles métodos para remover al agente de ahormado:

- Extracción con solventes:
 - A partir de mezclas de etanol con ácido clorhídrico se ha logrado extraer grupos orgánicos de materiales ahormados mediante interacciones electrostáticas. A este respecto, Chen et al⁽²²⁾ reportaron que se lograba el 100% de extracción de surfactante poniendo en contacto a los materiales MCM-41 con una solución 1M de HCl a 70 °C durante 30 h. Se observó que la estructura final se contrajo aproximadamente en un 11% con respecto a la inicial, lo cual se debió posiblemente a una condensación adicional de los grupos silanol presentes en la superficie de estos materiales.
 - Con el uso de etanol se logra el 85% de extracción en compuestos orgánicos unidos mediante interacciones del tipo S^+X-I^+ (materiales sintetizados en medios ácidos)⁽²³⁾, esta vez no se reportaron contracciones en la estructura de los materiales obtenidos.
 - En el caso de materiales con interacciones neutras o por puentes de hidrógeno se reportó el uso de etanol caliente con una eficiencia del 100 % durante la extracción de la fase orgánica⁽²⁴⁾.

Otro procedimiento para eliminar la materia orgánica, es decir al surfactante, es el de calcinación^(4,8,22), en particular las muestras tipo MCM-41 se calcinan en flujos de N_2 , O_2 o aire. Las temperaturas de calcinación son alrededor de 540 °C. Se ha encontrado que estos materiales son estables hasta temperaturas de 900 °C. En el trabajo de Kleitz et al⁽²⁵⁾ sobre la evolución de los materiales mesoporosos durante el proceso de calcinación, se reportó un estudio completo sobre los productos formados durante el proceso de calcinación. El mecanismo propuesto es el siguiente: eliminación del grupo trietilamina junto con la cadena hidrocarbonada del surfactante (degradación tipo Hofmann). En esta etapa, el 46% del surfactante es eliminado por evaporación de los alquenos formados durante la degradación.

De 250 a 300 °C; se lleva a cabo la oxidación de los fragmentos hidrocarbonados a productos CO₂, NO₂ y H₂O, correspondiente al 21% de pérdida de masa en caso de los materiales mcm-41. Por último, a 300 °C; ocurre la mayor parte de la oxidación, sin embargo aún el 15 % de surfactante permanece hasta una temperatura de 600 °C.

2.7. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO SBA-15

El método de ahormado se ha extendido hasta incluir una amplia gama de composiciones y de condiciones de síntesis en la exploración de las capacidades involucradas en este procedimiento, prueba de ello es que se ha reconocido que algunos tipos de polímeros^(26,27) presentan tanto funciones de ahormado así como una vasta gama de oportunidades, es decir son baratos y fácilmente recuperados mediante reciclaje^(26,27).

Se ha reportado que la estructura porosa de los materiales SBA-15 (SBA≡Santa Barbara, campus de la Universidad de California donde se realizó la primera síntesis de estos substratos), es muy similar a la de los sólidos MCM-41, es decir está constituida por poros cilíndricos formando el mismo arreglo hexagonal de estos materiales. Tanto los materiales tipo MCM-41, como los SBA-15, pueden ser analizados mediante técnicas complementarias que permiten determinar algunos parámetros estructurales tales como el espesor de las paredes porosas, la distancia entre centros de poros adyacentes y el diámetro de poros. Este aspecto se debe a su arreglo hexagonal uniforme y representa ventajas con respecto a otros materiales no ordenados, ya que estos resultados permiten comparar la validez de las metodologías desarrolladas sobre las técnicas de sorción de vapores.

Stucky^(28,29) y colaboradores han hecho notables contribuciones en la síntesis de materiales SBA-15 utilizando copolímeros en tribloques, del tipo EOnPOmEOn (EO: óxido de polietileno - PO: óxido de polipropileno - EO: óxido de polietileno), y surfactantes oligoméricos. En especial estos autores reportan el uso del copolímero en tribloque denominado *Pluronic P123* (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), como agente de ahormado. Se sugiere que la estructura y desempeño de estos materiales son mucho más complejos comparados con los del arreglo uniforme hexagonal (existencia de interconexiones)^(30,31).

Ryoo et. al.⁽³¹⁾ reportan por primera vez la presencia y localización de cierta cantidad de microporos en estos materiales. Esto lo lograron mediante las técnicas de adsorción de nitrógeno y otros métodos basados en el bloqueo selectivo de poros vía organosilanos. La presencia de microporos se debe a la penetración de las cadenas de los óxidos de polietileno pertenecientes a los copolímeros de bloques. En consecuencia, cada uno de estos cilindros puede hallarse intercomunicados con sus vecinos a través de canales de dimensiones microporosas.

2.7.1. MATERIALES DE PARTIDA Y CONDICIONES DE REACCIÓN DE LOS MATERIALES SBA-15

Los materiales mesoporosos **SBA-15** se preparan a partir de copolímeros en tribloques anfifílicos de fórmula general $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$. Éstos son los responsables de ahormar y organizar la polimerización de las especies de sílice, dando como resultado estructuras de SiO_2 con poros cilíndricos uniformes empaquetados de manera hexagonal y con tamaños dentro del intervalo de los mesoporos. Estos substratos porosos se sintetizan en medios ácidos, con el fin de asegurar una interacción por puente de hidrógeno tipo S^0T^0 . Se ha reportado⁽³²⁾ que mediante el aumento de la temperatura de reacción se logra una disminución de la presencia de microporos en las muestras (hasta su casi completa desaparición a $130\text{ }^\circ\text{C}$) y el aumento del tamaño de los mesoporos, ver **figura 2.4**. La disminución en la cantidad de de microporos está asociada con la contracción de las cadenas EO del copolímero y el aumento de su hidrofobicidad a altas temperaturas⁽³¹⁾.

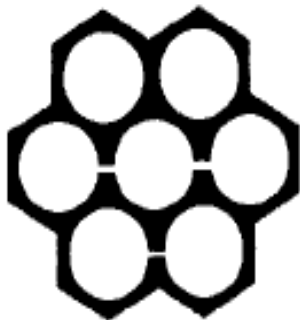


Figura 2.4 Conformación esquemática de la estructura porosa de las muestras **SBA-15**. Entre cada uno de los poros cilíndricos que conforman a este tipo de materiales existen canales interconectantes cuyas dimensiones son mucho más pequeñas que la de los poros cilíndricos.

2.8. MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS (MMO), TIPO SBA-16

La estructura porosa de estos materiales, es resultado de un arreglo regular de cavidades esféricas uniformes comunicadas entre sí por ventanas pequeñas. Este material se obtiene también a partir de la técnica de ahormado^(33,34). En este caso los agentes de ahormado son un conjunto de micelas esféricas y, con la adición de **TEOS**, se logra la formación de la matriz sólida alrededor de ellas. Se ha reportado que las micelas son atrapadas dentro del gel resultante durante la etapa de condensación de los silicatos, y de manera similar a los materiales **MCM-41** y **SBA-15**, éstas pueden ser extraídas mediante su calcinación. La estructura porosa resultante ha sido denominada con la palabra: *cage-like* y consiste de cavidades esféricas de tamaños uniformes de aproximadamente 6 -

10 nm, en diámetro, y formando un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (i.e. con simetría **Im3m**). Estas cavidades están interconectadas a través de ventanas sin volumen de tamaños entre 2.0 a 2.5 nm. Los materiales de partida son copolímeros en tribloques tipo: óxido de polietileno - óxido de polipropileno - óxido de polietileno y **TEOS**. La ventaja que representan estos materiales se debe a que son un ejemplo claro del Tipo I de estructura porosa, de la clasificación de Mayagoitia et al⁽³⁵⁾. En éstos sitios (cavidades huecas) de gran tamaño, se encuentran conectadas entre sí a través de enlaces muy pequeños. Las propiedades de adsorción de estos materiales permiten realizar, sin ambigüedades, el cálculo de la **FDTP** asociada con el tamaño de las cavidades esféricas, aunque el tamaño de las ventanas no es accesible por medio de sorción de vapores (un fenómeno de cavitación obstaculiza tal determinación).

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO II

1. Zhao X. S.; Lu G. Q. (Max) y Millar G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996** (35) 2075.
2. Raman N. K.; Anderson M. T. y Brinker C. J.; *Chem. Mater.* **1996** (8) 1682.
3. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Kennedy G. J.; Kresge C. T.; Roth W. J. y Schramm S. E.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1816.
4. Kresge C.T.; Leonowics M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C. y Beck J.S.; *Nature* **1992** (359) 710.
5. Cheng C.; Luan Z. y Klinowski.; *Langmuir* **1995** (11) 2815.
6. Frasch J.; Lebeau B.; Soulard M. y Patarin J.; *Langmuir* **2000** (16) 9049.
7. Albuquerque A.; Vautier-Giongo C. y Pastore H. O.; *J. Colloid and Interface Sci.* **2005** (284) 687.
8. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. T-W.; Olson D. H.; Sheppard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
9. Patarin J.; Lebeau B. y Zana R.; *Current Opinión in Colloid and Interface Sci.* **2002** (7) 107.
10. Vartuli J. C.; Schmitt K. D.; Kresge C. T.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; McCullen S. B.; Hellring S. D.; Beck J. S.; Schlenker J. L.; Olson D. H. y Sheppard E. W.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 2317.
11. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Demuth D. G.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Firouzi A.; Chmelka B. F.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1176.
12. Edler K. J. y White J. W.; *Chem. Mater.* **1997** (9) 1226.
13. Grün M.; Unger K. K.; Matsumoto A. y Tsutsumi K.; *Microporous and Mesoporous Mat.* **1999** (27) 207.
14. Schulz-Ekloff G.; Rathousky J. y Zukal A.; *Microporous and Mesoporous Mat.* **1999** (27) 273.
15. Sayari A. y Yang Y.; *J. Phys. Chem.* **2000** (104) 4835.
16. Tanev P. T. y Pinnavaia T. J.; *Chem. Mater.* **1996** (8) 2068.
17. Brinker C. J. y Scherer G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, CA, **1990**.
18. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Leon R.; Petroff P. M.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Nature* **1994** (24) 317.
19. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *J. Phys. Chem. B* **1997** (101) 583.
20. Corma A.; Kan Q.; Navarro M. T.; Pérez-Pariente J. y Rey F.; *Chem. Mater* **1997** (9) 2123.
21. Kushalani K.; Kuperman A.; Ozin G. A.; Tanaka K.; Garces J.; Olken M. M. y Coombs N.; *Adv. Mater.* **1995** (7) 842.
22. Chen C.-Y.; Li H.-X. y Davis M. E.; *Micropor. Mater.* **1993** (2) 17.
23. Luca V.; MacLachlan D. J.; Hook J. M. y Withers R.; *Chem. Mater.* **1995** (7) 2220.
24. Tanev P. T. y Pinnavaia T. J.; *Science* **1995** (267) 865.

25. Kleitz F.; Schmidt W. y Schüth F.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2001** (44-45) 95.
26. Attard G. S.; Glyde J. C. y Goltner C. G.; *Nature* **1995** (378) 366.
27. Bagshaw S. A.; Prouzet E. y Pinnavaia T. J.; *Science* **1995** (269) 1242.
28. Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Melosh N.; Fredrickson G. H.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *Science* **1998** (279) 548.
29. Zhao D.; Huo Q.; Feng J.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998** (120) 6024.
30. Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C. H. y Ryoo R.; *Chem. Mater.* **2000** (12) 1961.
31. Ryoo R.; Ko C. H.; Kruk M.; Antochshuk V. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 11465.
32. Galarneau A.; Cambon H.; Di Renzo F. y Fajula F.; *Langmuir* **2001** (17) 8328.
33. Yu C.; Fan J.; Tian B.; Stucky G. D. y Zhao D.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 13368.
34. Kim J. M.; Sakamoto Y.; Hwanh Y. K.; Kwon Y. U.; Terasaki O.; Park S. E. y Stucky G. D.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 2552.
35. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
36. Yang B.; Guo C.; Chen S.; Ma J.; Wang J.; Liang X.; Zheng L. y Liu H.; *J. Phys. Chem. B* **2006** (110) 23068.

CARACTERIZACIÓN DE LA TEXTURA DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS

Sinopsis

*Los temas presentados en este capítulo están relacionados con las ecuaciones desarrolladas con el fin de calcular algunos de los principales parámetros estructurales que definen la textura de los sólidos porosos. Dichas ecuaciones están relacionadas con los datos obtenidos de las isotermas de sorción de N_2 sobre los materiales de estudio. En particular se presenta someramente los fundamentos de la **NLDFT** para el cálculo de la **FDTP** y posteriormente se resalta la importancia sobre cómo es que los efectos cooperativos que operan durante un proceso de sorción, en materiales mesoporosos, puede conllevar a una incorrecta determinación de la **FDTP**. También se presentan las ecuaciones relacionadas con los datos obtenidos a partir de los patrones de **DRX** y que permiten calcular de manera alternativa el diámetro promedio de los poros que constituyen a los MMO. Finalmente se repasan algunos puntos relacionados con la Teoría de Dominios Independientes de la Histéresis de Adsorción con el propósito de aplicar dicha teoría en el análisis de los MMO tipo SBA-15 y demostrar, en el Capítulo V, que en cada uno de sus poros existen variaciones (i.e. ondulaciones) a lo largo de su eje principal.*

3.1. INTRODUCCIÓN

Como ya ha sido mencionado anteriormente, la estructura porosa de los materiales **MCM-41** y **SBA-15**, está conformada por un arreglo hexagonal de poros cilíndricos independientes de dimensiones cuasi uniformes. Debido a lo anterior, varios investigadores⁽¹⁻³⁾ han considerado que estos materiales representan una gran oportunidad para la verificación, validación y modificación de las teorías y metodologías desarrolladas para estudiar el comportamiento de fluidos alojados en ellos, así como con los métodos relacionados con la determinación de la textura porosa. Por otra parte, la alta uniformidad estructural de los **MMO** ha permitido utilizar otras técnicas de caracterización tales como: la microscopía de transmisión electrónica **MTE** y la técnica de **DRX**, las cuales permiten calcular de manera alternativa las dimensiones de los poros y otros parámetros estructurales de interés. Esto último representa una gran ventaja con respecto a los materiales que

están constituidos por estructuras porosas más complejas, para los cuales aún no ha sido posible desarrollar modelos que permitan lograr los objetivos anteriores.

3.2. DETERMINACIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES ESPECÍFICAS, A_s :

LA ECUACIÓN BET

En el *Capítulo 1* de este trabajo, se presentaron los aspectos más relevantes relativos al transcurso del proceso de sorción de vapores asociados con las isothermas Tipo II. Uno de los primeros modelos desarrollados para explicar el comportamiento de este tipo de isothermas lo realizaron Brunauer, Emmett y Teller⁽⁴⁾. Retomando parcialmente las ideas de Langmuir⁽⁵⁾ el modelo **BET** consistió en suponer que la superficie del sólido “hipotéticamente plana” está conformada por un conjunto de sitios de adsorción; cada uno de estos sitios está caracterizado por un estado de equilibrio dinámico, es decir, un estado en donde la velocidad a la que se adsorben las moléculas de adsorbible para formar cada una de las diferentes capas (i.e. multicapas) es igual a la velocidad con la que las moléculas de adsorbato se desorben.

La *ecuación BET* representa una valiosa alternativa para obtener de manera muy confiable la magnitud del *área superficial específica*, A_{BET} , de materiales macroporosos. Sin embargo, estudios posteriores demostraron que el proceso de sorción en sólidos mesoporosos (sobre todo al inicio de dicho proceso) presenta una gran similitud con el asociado a los sólidos macroporosos, por lo que la aplicabilidad de la *ecuación de BET* también se puede extender a este tipo de materiales. A pesar de todos los supuestos implicados en la derivación de la *ecuación de BET*⁽⁵⁾, sigue siendo considerada, hasta la fecha⁽⁶⁾, como el método estándar para la evaluación del *área superficial específica*. Posiblemente la sencillez analítica de esta ecuación así como la falta de metodologías alternas, han sido las causas principales por las que dicha ecuación sigue siendo la herramienta estándar para calcular *áreas superficiales específicas*. Generalmente, el análisis **BET** utiliza los datos de adsorción asociados con el intervalo de p/p^o por debajo de 0.3 para el caso en el que el adsorbible sea nitrógeno⁽⁷⁾. Sin embargo, tal selección a menudo es arbitraria ya que en el caso de los materiales **MCM-41** se pueden apreciar dos intervalos de linealidad muy bien definidos⁽⁸⁾. Un aspecto interesante relacionado con los sólidos **MCM-41** es la posibilidad de obtener muestras con poros cuyas dimensiones sean cercanas a la de los microporos. Lo anterior ha sido reportado en los estudios realizados por Jaroniec et al.⁽⁹⁾ En éstos se encontró que la evaluación de la *capacidad de la monocapa* mediante el modelo **BET** es sobreestimada debido a la presencia de fuertes interacciones entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato. Esto provoca que no sólo se forme una monocapa de adsorbato sino que existe un número mayor de moléculas adsorbidas en el intervalo de análisis del modelo **BET**. Esto tiene como consecuencia que las áreas estimadas también se encuentren por arriba de sus valores, es decir se sobreestimen. Estos mismos autores sugieren el intervalo de $p/p^o \in$

(0.05, 0.23) para el análisis **BET**, en el caso de sílices fuertemente hidroxiladas en las cuales se presenta el mismo fenómeno anteriormente mencionado.

3.3. LOS MÉTODOS COMPARATIVOS

Shull⁽¹⁰⁾ encontró que un cierto número de isotermas de adsorción Tipo II podrían superponerse mediante la adecuada normalización de las unidades de la cantidad adsorbida, este resultado representó una metodología muy importante en el cálculo aproximado del espesor de la capa adsorbida sobre materiales mesoporosos. Posteriormente, Lippens et al⁽¹¹⁾ proponen extender el uso de esta metodología con el fin de comparar la isoterma de adsorción del material de interés con la isoterma de adsorción de un sólido macroporoso (i.e. plano) de referencia, cuyas propiedades químicas superficiales sean muy similares al primero. Esta última metodología permite detectar desviaciones, ver **figura 3.1**, entre ambos sólidos con respecto al proceso de adsorción que se esté llevando a cabo en cada uno de ellos. Si el volumen adsorbido por el sólido de interés se grafica con aquél procedente de un sólido no poroso a la misma presión relativa, se obtiene una línea recta cuya pendiente representa la razón entre las áreas superficiales específicas de estos dos sólidos. Por lo tanto, si el área superficial específica del sólido de referencia es conocida, entonces el área superficial específica del sólido de interés puede ser determinada mediante la siguiente relación:

$$\frac{m_{\alpha}(\text{interés})}{m_{\alpha}(\text{referencia})} = \frac{A(\text{interés})}{A(\text{referencia})} \quad [3.1]$$

Donde:

$m_{\alpha}(\text{interés})$ será la pendiente obtenida a partir del análisis de la región lineal del gráfico α_S .

$m_{\alpha}(\text{referencia})$ está asociada con un valor específico de la curva α_S del sólido de referencia.

$A(\text{interés})$ será el área superficial específica del sólido de interés.

$A(\text{referencia})$ es el área superficial específica, conocida, del sólido de referencia.

En el *Capítulo 4* se explicará con más detalle el significado de cada término y de qué manera se ocupará dicha ecuación para calcular el área superficial de los materiales tipo **MCM-41**, **SBA-15** y **SBA-16**.

En el caso de materiales asociados con isotermas Tipo IV, también se ha podido determinar⁽¹²⁾ su *área superficial específica* mediante los métodos comparativos. Para esto se considera los datos pertenecientes al intervalo de presiones relativas donde el fenómeno de la condensación capilar aún no ha ocurrido; al graficar el volumen adsorbido en función de la cantidad adsorbida por un sólido no poroso de referencia se obtiene una línea recta (en un intervalo de presiones

relativas suficientemente bajas) cuya ordenada al origen representa la cantidad de microporos existentes en la muestra y la pendiente la relación entre las áreas superficiales *del sólido poroso y del no poroso*. Además, si se toman valores de p/p^o altos (i.e. una vez que el *fenómeno de condensación capilar* haya concluido) es posible calcular el área externa del sólido poroso (i.e. aquella área no debida a los poros).

En caso de que las propiedades superficiales del sólido de referencia sean distintas a las del sólido de interés, el método se vuelve más complejo ya que estas diferencias pueden causar serias desviaciones entre los diversos métodos comparativos⁽⁶⁾ ya existentes.

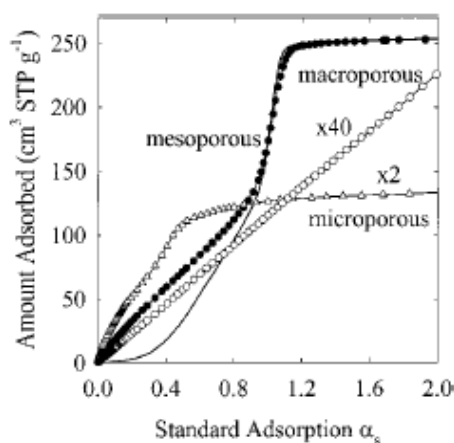


Figura 3.1 Gráfico α_s en donde se muestran las diferentes posibilidades que se presentan al aplicar los métodos comparativos para casos en donde los sólidos de interés son: microporosos, mesoporos y macroporosos respectivamente.

Con respecto a los materiales **MMO**, éstos están constituidos por partículas primarias y secundarias, se deben considerar dos contribuciones al área superficial específica total, A_{TOT} , una debida a los poros presentes en las partículas primarias (arreglo de poros cilíndricos uniformes, denotados como mesoporos primarios A_{MESO}) y otra debida a la superficie externa conformada por el entorno del conjunto de partículas primarias unidas entre sí, A_{EXT} . Estos parámetros se calcularon mediante el método de los gráficos α 's utilizando como sólido de referencia a la sílice macroporosa LiChrospher Si-1000 ($A_{BET} = 25 \text{ m}^2/\text{g}$) de Jaroniec et. al.⁽¹³⁾, así como también mediante el método **BET**.

3.4. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE PORO

El volumen total de poros de un adsorbente dado se puede calcular a partir de la cantidad adsorbida total a la presión relativa cercana al estado de saturación de una isoterma de adsorción, i.e. $p/p^o \approx 1$, estado en el cual todos los poros de un adsorbente se encuentran completamente llenos

de condensado capilar. En el caso de la adsorción de nitrógeno a 77 K el factor de conversión a utilizar, cuando la cantidad adsorbida se expresa en unidades de cm^3 (STP) g^{-1} es, 0.0015468, bajo el supuesto de que la densidad del nitrógeno condensado en el interior de los poros sea igual a su densidad correspondiente a la de su fase volumétrica. Esta cantidad incluirá el volumen de mesoporos y microporos del sólido en el caso de que estos últimos se encuentren presentes.

3.5. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE POROS PROMEDIO EN MMO

Debido a que los MMO presentan propiedades estructurales muy definidas, se pueden comprobar si éstos cumplen con relaciones asociadas con la geometría cilíndrica, como por ejemplo en el caso de un adsorbente constituido por un conjunto de poros cilíndricos, la relación entre el volumen y el área promedio de este conjunto de poros está dada por:

$$W_{4V/A} = 4V_{\text{MESO}}/A_{\text{MESO}} \quad [3.2]$$

Donde: W es el diámetro promedio del conjunto de poros que conforman al adsorbente y V_{MESO} su volumen y A_{MESO} su área geométrica. La relación [3.2] ha sido empleada en algunos estudios acerca de este tipo de materiales^(9,12,14,15). Tanto V_{MESO} como A_{MESO} , pueden obtenerse a partir de los datos de adsorción, sin embargo esta relación puede resultar poco confiable en algunos casos, ya que la determinación del área superficial específica, como ya se ha mencionado, algunas veces presenta problemas y por lo tanto pueden presentarse serias incertidumbres en su determinación.

3.6. OTRAS TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS PARA ESTUDIAR

LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MMO

Las características estructurales, altamente uniformes de los MMO (i. e MCM-41, SBA-15 y SBA-16) tienen la ventaja de ser caracterizados mediante otras técnicas diferentes a las de sorción de vapores. La técnica de DRX ha permitido obtener de manera alternativa, el diámetro promedio de los poros presentes en este tipo de substratos. Los aspectos relacionados con la caracterización de este tipo de materiales, mediante los *patrones de difracción de Rayos X*, se encuentran bien documentados⁽¹⁶⁻²¹⁾. En particular, los DRX de los materiales MCM-41, presentan cuatro picos característicos (100, 110, 200 y 210); generalmente el pico asociado con la distancia interplanar 100 es el utilizado para calcular el diámetro promedio de poros en estas muestras. Su expresión es la siguiente:

$$W_{DRX} = c \times d_{100} \left(\frac{\delta V_{MESO}}{1 + \delta V_{MESO}} \right)^{1/2} \quad [3.3]$$

Donde, $c = \sqrt{\frac{8}{\sqrt{3}\pi}} = 1.213$ es una constante asociada con un arreglo de poros cilíndricos uniformes empaquetados en forma hexagonal, d_{100} es la distancia interplanar obtenida a partir de un patrón de rayos X y δ es la densidad real de las paredes sólidas, que en la mayoría de los casos se considera igual a la densidad de la sílice amorfa (2.2 g cm^{-3})⁽²²⁾. Como se mencionó anteriormente, esta relación nos permite obtener de manera alternativa el diámetro de los poros presentes en las muestras **MMO**, siempre y cuando las muestras presenten un alto grado de uniformidad tanto estructural como en las dimensiones de sus poros.

Otra técnica utilizada para obtener información complementaria sobre la estructura porosa de los **MMO** es: la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica (**MTE**)⁽²³⁾. En principio, la periodicidad del arreglo hexagonal de poros de los materiales **MCM-41**, el diámetro interno de sus poros, el espesor de las paredes entre poros adyacentes, así como la longitud de los poros pueden ser directamente obtenidos mediante esta técnica. Sin embargo, se ha reportado^(24,25) que los problemas relacionados con el enfoque de las muestras (i.e. el analizar sólo una porción de un material por **MTE** no es estadísticamente representativo), pueden arrojar errores en la determinación precisa de la magnitud de los parámetros anteriormente mencionados.

3.7. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO: FDTP

Uno de los principales parámetros que describe de manera muy general y completa las propiedades estructurales de los medios porosos, es la denominada *función de distribución de tamaño de poros*, **FDTP**. Mediante ésta es posible derivar otros parámetros a partir de los diferentes momentos estadísticos conocidos, como por ejemplo: *el área superficial específica mediante el segundo momento, la porosidad mediante el tercer momento y por último, la permeabilidad por el cuarto momento*⁽²⁶⁾.

Todas las metodologías desarrolladas con el fin de calcular la **FDTP**, están basadas en la *ecuación de Kelvin*⁽²⁷⁾:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = - \frac{2\gamma^{\ell v} V^\ell}{R_g T} \frac{1}{r_m} \quad [3.4]$$

en donde p es la presión de vapor de equilibrio, p° la presión de saturación del vapor, $\gamma^{\ell v}$ y V^ℓ son, la tensión interfacial y el volumen molar del adsorbato respectivamente, r_m es el radio medio de la capa superficial o interfase líquido/vapor, R_g es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Diversos autores han establecido que la ecuación tal y como está escrita, no puede ser aplicada directamente para hallar las condiciones críticas a las cuales dentro de un poro se puedan llevar a cabo los *procesos de condensación y evaporación capilares*, debido a que ésta no toma en cuenta la formación de la capa adsorbida durante el proceso de adsorción. Para considerar este hecho, se han propuesto diversos tipos de modificaciones a la ecuación, Derjaguin⁽²⁸⁾ fue el primero en proponer correcciones a la *ecuación de Kelvin* adicionando un término de potencial. Estas ideas actualmente han sido rederivadas, utilizando las teorías de funcionales de la densidad por Evans y Marconi, entre otros⁽²⁹⁾, y mediante simulaciones de Monte Carlo por medio de los *modelos de gas de red*.

Mayagoitia⁽³⁰⁾ también ha propuesto una modificación a la *ecuación de Kelvin* adicionándole en término de potencial que depende de la geometría del poro en cuestión. Esta ecuación está dada por la siguiente expresión:

$$\ln(p/p^\circ) = -\frac{2\gamma^{\ell v} V^\ell}{R_g T} \frac{1}{r_m - t} - \varphi \quad [3.5]$$

En donde φ es el potencial de adsorción asociado con una geometría específica de poro⁽³¹⁾ y t es la magnitud del espesor de la capa adsorbida dentro de las paredes del poro antes de que ésta pierda su estabilidad.

Broekhoff y de Boer⁽³²⁾, han propuesto que durante el proceso de desorción el menisco (i.e. la interfase líquido-vapor) formado presenta una naturaleza más alargada en comparación al menisco clásico hemisférico propuesto en varios trabajos. Lo anterior se debe a que fuerzas de adsorción que emanan del sólido estabilizan al menisco en contra de las fuerzas capilares de tensión interfacial que tienden a colapsarlo. En este caso, la expresión simplificada que los autores proponen para φ (interfase plana) es de la forma:

$$\varphi(t) = RT \ln(10) \times (13.99/t^2 - 0.034) \quad [3.6]$$

En unidades de Å. Al sustituir este potencial en la ecuación [3.5], ésta puede resolverse de manera iterativa en un lenguaje de programación, como C++, para encontrar las condiciones críticas, es decir

la presión a la cual un poro de cierto tamaño y forma geométrica se llena con condensado y la magnitud del espesor de la capa adsorbida que existe justo antes de llenarse el poro durante el proceso de adsorción.

Como ya se mencionó en párrafos anteriores, los modernos métodos teóricos, tales como la *teoría de los funcionales de la densidad no localizada*^(3,33) (o por sus siglas en Inglés **NLDFT**) y *simulaciones moleculares*⁽³⁴⁾ de Monte Carlo han demostrado que la *ecuación de Kelvin* subestima el tamaño de los poros, aún cuando ésta ha sido corregida por potencial de adsorción. La **NLDFT** fue desarrollada por Tarazona⁽³⁵⁾, quien introdujo el concepto de las *densidades promediadas o pesadas*, posteriormente modificada por Evans et al⁽³⁶⁾, Rosenfeld⁽³⁷⁾, Denton y Ashcroft⁽³⁸⁾, Kierlik y Rosinberg⁽³⁹⁾ y por Patra y Ghosh⁽⁴⁰⁾. Dicha versión ha rendido excelentes resultados en el estudio y análisis de un número importante de procesos capilares, relacionados con problemas interfaciales, e. g. la sorción de vapores y transiciones de fase de fluidos complejos en sistemas porosos. Mediante la **NLDFT** es posible obtener los perfiles de densidad, de los fluidos anteriormente mencionados, casi idénticos a los obtenidos por medio de las *Simulaciones de Monte Carlo en el Gran Canónico*⁽⁴¹⁻⁴⁵⁾ (**MCGC**), las cuales son consideradas como puntos de referencias computacionales. Este último resultado constituye la base de la confiabilidad y validez de la **NLDFT**.

En este trabajo se presentarán los resultados obtenidos por los métodos propuestos por Jaroniec et. al., Broekhoff y de Boer y la **NLDFT** para el cálculo de las **FDTP**, además se presentará el resultado obtenido mediante la simulación del proceso de adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos mediante el *Método de Monte Carlo*.

3.8. TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (NLDFT)

Se ha reportado que a escala molecular, un fluido alojado dentro de un capilar de dimensiones nanoscópicas, es altamente no homogéneo y la aplicación de la termodinámica clásica para estudiar el comportamiento de este tipo de sistemas es dudosa. El primer autor en desarrollar un modelo mecánico-estadístico para estudiar el comportamiento de fluidos dentro en substratos sólidos fue Sullivan⁽⁴⁶⁾. Años después, Evans en colaboración con Marconi y Tarazona⁽⁴⁶⁾ propusieron mejoras al método desarrollado por Sullivan y extendieron su aplicación al estudio del fenómeno de la sorción en sistemas conformados por poros entre placas paralelas y con geometría cilíndrica con el fin de calcular la **FDTP**⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾. Este tipo de estudios consiste en modelar el proceso de sorción de vapores a escala molecular, en estructuras mesoporosas mediante el uso de potenciales de interacción sólido-fluido y fluido-fluido. Una de las primeras limitantes asociadas con este tipo de sistemas era la falta de potenciales confiables que representaran de manera precisa las propiedades de adsorción de los materiales. En los primeros estudios realizados se hacía uso de potenciales de interacción fluido-fluido y fluido-sólido simplificados. El primer intento por aplicar

potenciales de interacción tipo Lennard-Jones se realizó en 1986 por Peterson⁽⁵²⁾, para las interacciones sólido-fluido, y potenciales acotados para las interacciones fluido-fluido. Posteriormente, El-kamel et al.⁽⁴⁶⁾ exploraron con más detalle la aplicación de dichos potenciales.

El tipo de estudios mencionados anteriormente ha permitido comprender los efectos introducidos por el confinamiento de fluidos en estructuras nanoscópicas, en particular de su transición de fase: vapor → líquido. En el año de 1985 se desarrollaron las teorías de los funcionales de la densidad con aproximaciones de campo medio así como simulaciones por computadora para determinar la localización exacta de las transiciones de fase de fluidos simples confinados en poros altamente simétricos: e.g. poros entre placas paralelas y poros cilíndricos, principalmente⁽⁵³⁾.

Por otra parte Ravikovitch et al.⁽⁵⁴⁾ han aplicado la denominada **NLDFT** al fenómeno de la fisorción de nitrógeno y argón. Dicha teoría se ha utilizado para predecir las isothermas de adsorción/desorción de los nuevos materiales descubiertos por los investigadores de la Corporación Mobil, es decir sistemas constituidos por poros cilíndricos y esféricos en un amplio intervalo de tamaños de poro (0.5-100 nm), y para calcular la **FDTP** a partir de las isothermas de adsorción con base en potenciales de interacción intermoleculares fluido-fluido y sólido-fluido. Estos resultados han sido comparados con otros métodos y han permitido realizar modificaciones con el fin de contar con una metodología confiable que permita calcular sin ambigüedades la **FDTP** de diversos tipos de materiales, constituidos principalmente por poros de alta simetría.

Como ya se mencionó, la **NLDFT** es considerada como una herramienta muy poderosa para describir el comportamiento de fluidos no homogéneos, es decir en sistemas de dimensiones nanoscópicas. Los métodos desarrollados utilizando la **NLDFT** han sido empleados en numerosos estudios relacionados con estados de equilibrio líquido/vapor, procesos de mojado, transiciones de fase, y estructura de fluidos simples (de uno y dos componentes) en poros modelo. Sin embargo, aún no se han logrado reproducir con exactitud las isothermas de los materiales mesoporosos ordenados⁽⁵³⁾, esto se debe a la heterogeneidad estructural y energética de los poros que los conforman, lo cual influye fuertemente durante el transcurso del proceso de sorción de fluidos en materiales reales.

3.9. ASPECTOS TEÓRICOS RELACIONADOS CON LA NLDFT⁽⁵⁵⁾

La idea principal de la **NLDFT** es describir los estados de equilibrio asociados con el proceso de sorción de vapores. Esto se realiza mediante el *gran funcional de potencial* (**GFP**), $\Omega[\rho_L(r)]$, el cual es un funcional de la densidad del fluido localizado a una distancia r de la pared del poro, $\rho_L(r)$.

$$\Omega(\rho_L(r)) = F[\rho_L(r)] + \int_V dr \rho(r) [\mu - V_{\text{ext}}(r)] \quad [3.7]$$

Donde $\rho(r)$ representa la variación espacial local de la densidad del fluido, μ es el potencial químico de las moléculas del fluido alojadas en los poros.

El término $F[\rho_L(r)]$ representa a la *energía libre de Helmholtz* intrínseca del fluido confinado en un espacio de volumen V y consiste de términos que toman en cuenta las contribuciones repulsivas y atractivas entre las moléculas del fluido; en particular, la parte repulsiva (ver primer término de la ecuación [3.8]) puede aproximarse utilizando el modelo de esferas duras (**HS** por sus siglas en Inglés) como sigue:

$$F[\rho(r)] = \int_V dr \rho(r) [f_{id}(\rho(r)) + f_{ex}(\bar{\rho}(r))] + \frac{1}{2} \iint_V dr dr' \rho(r) \rho(r') \Phi_{FF}(|r-r'|) \quad [3.8]$$

Donde:

$$\Phi_{FF}(r) = \begin{cases} -\varepsilon_{ff}, & r < r_m \\ 4\varepsilon_{ff} \left[(\sigma_{ff}/r)^{12} - (\sigma_{ff}/r)^6 \right], & r_m < r < r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad [3.9]$$

El cual representa el potencial de interacción fluido-fluido tipo *Lennard-Jones*. Los parámetros moleculares ε_{ff} y σ_{ff} toman en cuenta el comportamiento termodinámico del nitrógeno; éstos parámetros de interacción se han calculado de acuerdo con ecuaciones de estado^(54,56).

La integración de la ecuación [3.7] se realiza con respecto al volumen del sistema, que en este caso se considera como un cilindro.

Por último, $V_{ext}(r)$, ecuación [3.7] es el potencial externo impuesto por las paredes del poro en el cual se consideran las interacciones fluido-sólido. Para este potencial se utiliza un tratamiento simplificado basado en un *potencial homogéneo* que mimetiza a un poro cilíndrico de longitud infinita⁽⁹³⁻⁹⁵⁾ constituido por una pared interna de átomos de oxígeno unidos a una matriz sólida de átomos de sílice. Este tipo de potencial considera la curvatura del poro cilíndrico y, en el límite, cuando su radio, r , tiende a infinito se reduce a un potencial tipo 10-4 relacionado a una superficie plana. Este potencial no toma en cuenta la heterogeneidad de la superficie (energética) sin embargo, mientras no se tenga una adecuada descripción acerca de la estructura detallada de las paredes porosas de los materiales **MCM-41**, esta aproximación puede ser aplicada.

$$V_{\text{ext}}(r, R) = \pi^2 \rho_s \varepsilon_{\text{sf}} \sigma_{\text{sf}}^2 \left[\frac{63}{32} \left[\frac{r}{\sigma_{\text{sf}}} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{r}{\sigma_{\text{sf}}} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] \right]$$

$F[\alpha, \beta; \gamma; \chi]$ es la serie hipergeométrica, ρ_s es la densidad de átomos de oxígeno en la superficie del poro.

A partir del **GFP** es posible obtener los perfiles de densidad del fluido de equilibrio mediante la minimización de este funcional con respecto a una $\rho_L(r)$ y geometría de poro específica, es decir:

$$\left. \frac{\partial \Omega[\rho_L(r)]}{\partial \rho_L(r)} \right|_{\rho_L, \text{eq}} = 0 \quad [3.10]$$

Por otra parte, la **FDTP** puede ser obtenida a partir de la **NLDFT** mediante la deconvolución de la ecuación de adsorción generalizada, la cual asume a la isoterma experimental como una suma promediada de las isotermas teóricas de cada uno de los poros de tamaño r que la componen. La expresión de ésta ecuación de adsorción generalizada es:

$$N_{\text{exp}}(p/p^\circ) = \int_{r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} N_s(r, p/p^\circ) \varphi_s(r) dr \quad [3.11]$$

Donde $N_{\text{exp}}(p/p^\circ)$ representa a la isoterma experimental; $N_s(r, p/p^\circ)$ corresponde a las isotermas de adsorción teóricas asociadas a poros individuales de radio r ; $\varphi_s(r)$ será la **FDTP** asociada con la muestra de interés. La resolución del conjunto de ecuaciones anterior es la que permite obtener información acerca de la distribución de tamaño de poros que contiene una muestra de interés.

Además de la obtención de la **FDTP**, la **NLDFT** permite calcular la presión de vapor a la cual un poro de cierto tamaño y geometría puede ser invadido por condensado capilar; de igual forma ésta teoría permite predecir la presión a la cual ocurrirá el proceso de la evaporación capilar. Actualmente la compañía Quantachrome Instruments implementó un kernel de isotermas teóricas de poros cilíndricos en sus equipos de adsorción volumétrica por lo que es posible obtener las **FDTP** de **MMO** tales como **SBA-15** y **MCM-41**.

A partir de los estudios anteriores, varios grupos de investigación⁽³³⁾ han dirigido sus esfuerzos para introducir mejoras en dichas teorías, introduciendo, por ejemplo, efectos de

rugosidad de las paredes porosas sobre los procesos capilares. Este efecto juega un papel muy importante durante el transcurso de dichos fenómenos. Se ha encontrado que la rugosidad puede inducir incluso el proceso de mojado de superficies⁽⁵⁷⁾. Los resultados obtenidos por estas metodologías han permitido introducir correcciones a la *ecuación de Kelvin* y así contar con una teoría más satisfactoria sobre el transcurso de los procesos capilares y contar con metodologías más refinadas que permitan delimitar los alcances y limitaciones de las teorías clásicas desarrolladas sobre la caracterización de los medios porosos⁽⁴⁶⁾.

3.10. LIMITACIONES DE LOS MODELOS DE PORO E IMPLICACIONES DE LOS EFECTOS COOPERATIVOS DURANTE LA DETERMINACIÓN DE LA FDTP

La falta de métodos confiables para determinar la textura de sólidos porosos ha sido quizás, una de las causas principales por las cuales el modelo del poro cilíndrico independiente sigue siendo extensivamente utilizado para dicho fin, aún cuando ya se ha documentado que éste proporciona resultados erróneos durante la caracterización estructural de los medios porosos. En particular, existen graves problemas con la determinación de las **FDTP** correspondientes a sólidos con estructuras (morfologías) porosas complejas.

Durante el desarrollo de teorías acerca de la caracterización de las estructuras porosas, se encontró que el modelo del poro cilíndrico estaba muy lejos de explicar y clarificar de manera satisfactoria el comportamiento de la adsorción en otro tipo de estructuras, por ejemplo en aquellas en donde los elementos huecos que la constituyen presentaran interconexiones variadas y complejas y cuyas geometrías fueran diferentes a la de los cilindros. El primer intento por estudiar las propiedades de sorción en un poro interconectado lo realizó McBain⁽⁵⁸⁾, este autor propuso un modelo alternativo de poro denominado *poro en forma de tintero*. Este modelo fue, quizás, el primero en introducir una explicación alternativa a la existencia del ciclo de histéresis de las isotermas de sorción, ocasionado éste por la interconexión de los diferentes elementos huecos que constituyen a un material poroso.

Uno de los primeros esfuerzos por describir de manera completa y simple la topología y morfología de los medios porosos se llevó a cabo en los años 80's por el grupo de Mayagoitia et al.⁽⁵⁹⁻⁷⁶⁾, al desarrollar el *Modelo Dual de Sitios y Enlaces (MDSE)* de los medios porosos, mediante el cual es posible concebir, representar y clasificar de manera muy general las características más esenciales de las estructuras porosas encontradas en la naturaleza o bien sintetizadas por diversos métodos. Este modelo logra reproducir los aspectos más esenciales del proceso de sorción de vapores, reproduciendo la isoterma de adsorción asociada con cada tipo de estructura porosa.

El tratamiento o descripción de los medios porosos mediante el **MDSE** ha incluso permitido comprender el transcurso (pormenores mecánicos) del proceso de adsorción-desorción

y las posibles causas por las que la **FDTP** no podría ser confiablemente obtenida, dependiendo del tipo de estructura porosa en cuestión. Con respecto a este resultado se mencionará que ya se ha logrado evidenciar las causas que podrían ocasionar un *adelanto en el llenado* de cierto tipo de poros con condensado, i.e. la condensación capilar se realiza a una presión menor a la que dictaría la *ecuación de Kelvin*. Así también se ha podido prever un *atraso de la evaporación capilar* en ciertos poros, i.e. este fenómeno se realiza a una presión aún más baja que la que impondría la *ecuación de Kelvin*. Estos dos efectos causan que la determinación de la **FDTP** se lleve a cabo de manera errónea en muchas muestras. En los siguientes capítulos se discutirán con mayor detalle los dos efectos anteriores y se describirá de que manera afecta cada uno de ellos la determinación de la **FDTP**.

3.11. EFECTOS COOPERATIVOS EN UNA RED POROSA DURANTE LA SORCIÓN DE VAPORES

Mediante el **MDSE** ha sido posible estudiar de qué manera influye la topología de una red porosa a los procesos de sorción de vapores durante la determinación de la textura de los materiales porosos. Mayagoitia et al.^(62, 77-81) han identificado en qué tipos de estructuras porosas es posible lograr fehacientemente la determinación de dicha propiedad y también en qué tipos de estructuras dicha determinación presenta limitaciones. A continuación se presentan los posibles efectos que pueden ocurrir durante los procesos de sorción de vapores en los medios porosos y cómo afectan en la determinación de la textura de éstos.

Uno de los parámetros más importantes para caracterizar la textura de los **MP** es la **FDTP**. Han sido propuestos varios métodos concernientes con la determinación de dicho parámetro, sin embargo han existido discrepancias hacia dicho fin. Esto último se debe mayormente a la existencia de los llamados *efectos cooperativos*, los cuales son el resultado de la correlación existente entre los tamaños de los elementos huecos (*enlaces y sitios*) que constituyen a los medios porosos así como de la manera en que se encuentran interconectados (topología de la red porosa).

Uno de los primeros esfuerzos por identificar las posibles causas de la irreversibilidad del fenómeno de la adsorción, y por lo tanto los factores que afectan la determinación de la textura de los **MP**, lo realizó Everett⁽⁸²⁾. Este autor utilizó modelos simples que van desde poros cilíndricos de sección uniforme hasta poros cilíndricos de sección variable para comprender, identificar y explicar la ocurrencia de ciertos *fenómenos cooperativos* en estructuras tubulares.

3.12. CONDICIONES PARA LAS TRANSICIONES DE FASE EN ENTIDADES POROSAS

Ya se ha mencionado en capítulos anteriores que la *ecuación de Kelvin* permite calcular la presión crítica (o radio crítico de curvatura de los meniscos) a la cual se llevará a cabo una transición de fase asociada con un *proceso capilar* (*condensación o evaporación capilar*). Omitiendo por el momento el efecto del potencial de adsorción, y con el fin de identificar más adelante y con mayor claridad los *fenómenos cooperativos* que surgen de las interacciones entre los meniscos que se aproximan a un punto de interconexión poro con poro, se tiene de la *ecuación de Kelvin*, el radio crítico de curvatura R_c , al cual ocurre una transición de fase, en ausencia de interacciones entre meniscos:

$$R_c = \frac{2\gamma^{\ell v} V^\ell}{RT \ln p/p^o} \quad [3.12]$$

Durante la condensación capilar (proceso inestable e irreversible) en un poro dado, el radio medio de curvatura de la interfase líquido/vapor nunca puede ser mayor que el radio crítico R_c ; la condición inversa (proceso estable) da lugar a una capa adsorbida con una cierta geometría; estos criterios surgen de los análisis de estabilidad tipo Laplace y tipo Kelvin realizados por Everett⁽⁸²⁾.

3.13. EFECTOS COOPERATIVOS DURANTE EL PROCESO DE SORCIÓN DE VAPORES EN INTERCONEXIONES ENTRE SITIOS Y ENLACES^(77,79,80)

Con el fin de ilustrar los *fenómenos cooperativos* durante la *condensación y evaporación capilares*, se utilizará la **figura 3.2**. En este esquema se muestra lo que se define como *multiplex*, es decir, un conjunto de C medios *enlaces* que confluyen a un *sitio* (un medio enlace surge del hecho de que un *enlace* dado es compartido por dos *sitios* vecinos).

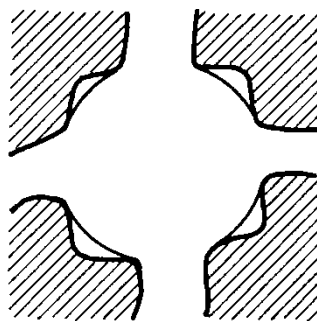


Figura 3.2 Representación esquemática de un *multiplex*

Ahora bien, en la **figura 3.3**, están representados todos los posibles comportamientos o configuraciones que pueden adquirir los meniscos formados en el múltiplex durante el fenómeno de *condensación capilar*. A continuación se describen los aspectos más relevantes:

1. **Retraso en el llenado de sitios.** Si no existe una continuidad de la interfase formada entre los meniscos presentes en los extremos de los enlaces es imposible que la interfase pueda avanzar hacia el centro del *sitio* de tamaño R_S al cual confluyen los *enlaces* (**Figuras 3.3 a, b y C₁₁**). Esto provoca un *retraso en el proceso de condensación capilar* dentro del *sitio*. Incluso aún cuando los meniscos de dos *enlaces* vecinos pudieran coalescer y formar un menisco parcialmente continuo, dicha coalescencia (asimismo la condensación capilar) será de extensión limitada **Figuras 3.3b y C₁₁**, si además no ocurren de manera conjunta los 2 siguientes eventos:

- El radio de curvatura del menisco unificado sea menor que el radio del *sitio* y (**Figura 3.3C₂**), (nótese que en la **Figura 3.3C₁₂** los meniscos procedentes de los *enlaces* que rodean al *sitio*, ya han hecho coalescencia pero el sitio permanece aun vacío debido a que su radio es todavía mayor que el de la interfase formada por el llenado con condensado en sus *enlaces*).
- Se tenga una interfase continua alrededor del *sitio* que avance e invada totalmente a éste y que resulta de la coalescencia de al menos $C-1$ meniscos procedentes de los C *enlaces* que rodean al *sitio* (**Figuras 3.3C₂ y C₃**). Es decir se requiere que C o $C-1$ *enlaces* ya posean *condensado capilar* para que el *sitio* sea a su vez llenado con líquido.

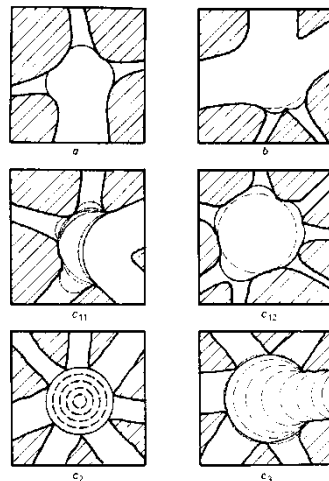


Figura 3.3 Posibles configuraciones adoptadas por un menisco durante la condensación capilar. Las áreas sombreadas representan a la matriz sólida, en cada caso la fase vapor se sitúa sobre el lado cóncavo mientras que la fase líquida se sitúa del lado convexo del menisco en cuestión. (· · · ·) menisco previo, (—) menisco actual, (----) menisco posterior.

En resumen, y con el fin de hacer más claros los puntos anteriores, se puede decir que en la **figura 3.3b** coalescen 2 meniscos que avanzan ligeramente hacia el interior del *sitio*. En la **figura 3.3C₁**, coalescen 3 meniscos y su avance es más intenso pero se detiene en un cierto momento debido a la falta de mayor continuidad de la interfase. En la **figura 3.3C₂** ya coalescieron todos los meniscos de los *enlaces* pero el tamaño del sitio es superior al radio crítico de curvatura dictado por la *ecuación de Kelvin* para que ocurra condensación en el sitio.

2. **Llenado asistido de enlaces^{xiii}**. En el caso de tener *C-1* ó *C* *enlaces* llenos unidos a *sitios* de tamaño R_S y si $R_S \leq R_C$, un *sitio* será invadido con condensado capilar **figuras 3.3C₂ y 3.3C₃**. A su vez, el menisco que traspasa el sitio proseguirá su viaje hacia el interior del enlace que aun estaba vacío, llenándolo así de condensado (a este efecto se le denomina *llenado asistido de enlaces*).
3. La condensación de un vapor en un *enlace* de tamaño R_B , se efectúa normalmente cuando se cumple que $R_B \leq R_C/2$ y de manera asistida cuando uno de los *sitios* unidos a él se llene de condensado capilar y si $R_B \leq R_C$, ver en la **figura 3.3c₃** como un *enlace* está siendo invadido por líquido una vez ocurrida la coalescencia en *C-1* de los otros *enlaces*.
4. Con respecto al proceso de la *evaporación capilar*, suponiendo que la nucleación de burbujas en *sitios* llenos de condensado sea imposible, entonces para que un enlace sea desalojado de su condensado capilar no sólo se debe de cumplir que $R_B \geq R_C$, sino que también al menos un *sitio* unido a él debe estar libre de condensado capilar. A su vez para que un *sitio* sea capaz de desalojar su condensado capilar se requiere que al menos uno de sus *enlaces* permita el acceso del vapor a través de una trayectoria continua hacia su fase volumétrica y de que el tamaño de este *enlace* sea $R_B \geq R_C$, si no se cumple esta última condición los sitios no podrán vaciarse, ocasionando un retraso en la *evaporación capilar*. A este efecto se le conoce como *efecto de bloqueo de poros*, y es la principal causa de la *histéresis* de red junto con el *llenado asistido de enlaces*.

3.14. TEORÍA DE LOS DOMINIOS INDEPENDIENTES

La *Teoría de Dominios Independientes de la Histéresis de Adsorción (TDIHA)*⁽⁸⁵⁻⁸⁹⁾, representa uno de los más sobresalientes esfuerzos para describir, de manera muy general, el transcurso del proceso de sorción de vapores que ocurre dentro de los poros que constituyen a un sólido poroso. Un *dominio de entidades porosas* puede ser considerado como una región del espacio hueco, en el cual

^{xiii} El efecto de llenado asistido de enlaces mostrado en la **Figura 3.3C₃** no había sido visualizado por los diversos autores clásicos dedicados a elucidar la textura de un sólido poroso a partir de los datos de la curva límite ascendente (CLA) de una isoterma de adsorción⁽⁸³⁾. Sin embargo, este efecto fue previsto por Morioka y Kobayashi⁽⁸⁴⁾ quienes fueron los primeros en mencionarlo y tratar este efecto por métodos de Montecarlo; posteriormente, Mayagoitia et al.⁽⁷⁷⁾ lo hicieron de manera más clara y analítica.

los fenómenos de condensación y evaporación capilar ocurren a valores de presión relativa de vapor bien definidos y caracterizados mediante la siguiente notación: χ_{12} y χ_{21} , respectivamente. La existencia de la histéresis de sorción de vapores en términos de estas variables, está expresada mediante la siguiente desigualdad: $\chi_{12} \geq \chi_{21}$, para cada uno de los dominios que constituyen al medio poroso. Es decir, la presión relativa a la cual se llena con condensado un dominio de entidades porosas es mayor que el valor de presión relativa al cual se vacía de condensado este mismo dominio.

La idea principal de la **TDIHA** consiste en suponer que el estado capilar de cada uno de los dominios que constituyen al medio poroso, depende de sus valores respectivos χ_{12} y χ_{21} , y no de los estados capilares (llenos o vacíos) en que se encuentren sus dominios porosos vecinos. Otro resultado importante obtenido por esta teoría es el siguiente: dada una FDTP y el tipo de geometría asociada con dicha distribución, es posible obtener mediante simulación, las curvas límites, ascendentes y descendentes de sorción, y de barrido, asociados con estructuras porosas constituidas por *dominios independientes*. En este tipo de estructuras tan particulares, la condensación y evaporación capilares trascurren conforme lo dictan sus valores χ_{12} y χ_{21} , y su evolución puede visualizarse mediante los *diagramas de compleción de dominios*^(87,88,90,91). Estos diagramas se construyen a partir de la **FDTP** y permiten distinguir el estado capilar (lleno con condensado o vacío) en que se encuentran los elementos huecos del dominio de acuerdo a su tamaño. En el caso particular de un medio poroso constituido por poros cilíndricos paralelos y no interconectados entre sí, el proceso de adsorción consiste en el llenado secuencial, con condensado capilar, de cada dominio y de acuerdo a su tamaño. La visualización gráfica de este proceso puede hacerse mediante los *diagramas de compleción de dominios*, como se ha mencionado en renglones anteriores, ver **figura 3.4**.

Respecto al proceso de adsorción, éste es interpretado de la siguiente forma: conforme aumenta χ_{12} , cada dominio es invadido de condensado capilar, empezando por el más pequeño en tamaño hasta el más grande. De acuerdo a la figura mostrada, este proceso es representado mediante el movimiento horizontal, y hacia la derecha, de la línea AB a lo largo del eje de las abscisas. El área bajo la curva, a la izquierda de dicha línea, representa la cantidad de poros llenos con condensado capilar. Por otro lado, respecto al proceso de desorción, partiendo del estado de saturación, es decir cuando todos los poros están llenos, el movimiento horizontal de la línea AB hacia la izquierda representa dicho proceso y el área bajo la curva, de la región que queda a la derecha de la línea AB cuantifica a la cantidad de poros invadidos por vapor. La evaporación del condensado capilar ocurre progresivamente conforme la presión del sistema disminuye, vaciándose primeramente los poros más grandes y al final los más pequeños.

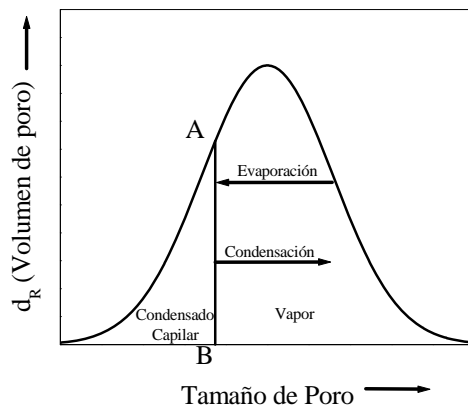


Figura 3.4 Diagrama de compleción de dominios relacionado con la condensación y evaporación capilar en un sistema conformado por capilares cilíndricos que no se interconectan.

Antes de los avances logrados en el área de los materiales porosos de tamaños y formas bien definidos, existía una seria dificultad con respecto a la validación y aplicación de la **TDIHA**; no se contaba en ese entonces con sólidos cuya estructura porosa pudiera ser descrita por esta teoría, es decir los elementos huecos que conformaban a dichas estructuras porosas, reportadas en ese entonces, distaban mucho de comportarse como *dominios independientes* durante los procesos de *sorción de vapores*. Sin embargo, el **MDSE** constituyó la mejor alternativa para demostrar y verificar cualitativamente los teoremas relacionados con la **TDIHA**, mediante la simulación del proceso de sorción de nitrógeno en redes tridimensionales⁽⁸⁹⁾ conformadas por *dominios cuasi-independientes*, pero no en el caso de las estructuras porosas con alta conectividad, en donde operan fuertemente los fenómenos de *bloqueo de poros*⁽⁹¹⁾, de *cavitación*⁽⁹²⁾ y del *retraso de la condensación capilar*, como resultado de la fuerte interacción de los meniscos formados en el punto de encuentro entre sitios y enlaces durante el proceso de sorción de vapores.

Con el descubrimiento de los materiales tipo **SBA-15** y **MCM-41**, se han abierto las oportunidades de validar y revisar un gran número de resultados importantes predichos por la **TDIHA** y por los métodos clásicos de la sorción desarrollados hasta el momento.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO III

1. Branton P. J., Hall P. G. y Sing K. S. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257.
2. Branton P. J., Hall P. G., Sing K. S. W., Reichert H., Schüth F. y Unger K. K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2965.
3. Lastoskie C., Gubbins K. E. y Quirke N., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786.
4. Brunauer S., Emmet P. y Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
5. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
6. Kruk M. y Jaroniec M., *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3169.
7. Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H., Fairbridge C., Haynes M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W. y Unger K.K., En: Rouquerol J., Rodríguez-Reynoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science B.V; **1994**, 87.
8. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
9. Kruk M., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 583.
10. Shull C. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, 10,1045.
11. Lippens B. C., Linsen B. G. y de Boer J. H., *J. Catalysis* **1964**, 3, 32.
12. Zhu H. Y., Zhao X. S., Lu G. Q. y Do D. D., *Langmuir* **1996**, 12, 6513.
13. Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10670.
14. Lukens K. K.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.
15. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.
16. Kresge C.T.; Leonowics M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C. y Beck J.S.; *Nature* **1992** (359) 710.
17. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. T-W.; Olson D. H.; Sheppard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
18. Vartuli J. C.; Schmitt K. D.; Kresge C. T.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; McCullen S. B.; Hellring S. D.; Beck J. S.; Schlenker J. L.; Olson D. H. y Sheppard E. W.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 2317.
19. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Demuth D. G.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Firouzi A.; Chmelka B. F.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1176.
20. Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M. y Chmelka B. F., *Science* **1993**, 261, 1299.
21. Huo Q., Leon R., Petroff P. M. y Stucky G. D., *Science* **1995**, 268, 1324.
22. *The Colloid Chemistry of Silica*; Bergna H. E. (Ed); *American Chemical Society*: Washington, DC; **1994**.
23. Chenite A., Le Page Y. y Sayari A., *Chem Mater.*, **1995**, 7, 1015.

24. Chen C. Y., Xiao S. Q. y Davis M. E., *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1.
25. Ciesla U., Grün M., Isajeva T., Kurganov A. A., Neimark A. V., Ravikovitch P. I., Schacht S., Schüth F. y Unger K. K., En: Pinnavaia T. J., Thorpe M. F. (Eds.), *Access in Nanoporous Materials*, Plenum Press, New York, **1995**, p. 231.
26. Schechter R. S. y Gidley J. L., *AICHE J.*, **1969**, 15, 339.
27. Thomson W. *Phil. Mag.* **1871** 42 (4) 448.
28. Derjaguin B. V.; *Acta Phys. Chim.* **1940** (12) 181.
29. Evans R. y Marini Bettolo Marconi U., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 7138.
30. Mayagoitia V. y Kornhauser I., Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, **1980**, 225.
31. Philip J. R., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67 (4), 1732.
32. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1968** (10) 368.
33. Ravikovitch P. I.; Ó Domhnaill S. C.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
34. Maddox M. W.; Olivier J. P. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1997** (13) 1737.
35. Tarazona P., *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 2672.
36. Tarazona P.; Marini Bettolo Marconi U. y Evans R. *Mol. Phys.* **1987**, 60, 573.
37. Rosenfeld Y. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 980.
38. Denton A. R. y Ashcroft N. W. *Phys. Rev. A.* **1991**, 44, 8242.
39. Kierlik E. y Rosinberg M. L., *Phys. Rev. A.* **1991**, 44, 5025.
40. Patra C. N. y Ghosh S. K., *Phys. Rev. E.*, **1993**, 47, 4088.
41. Kierlik E., Rosinberg M. L., Finn J. E. y Monson P. A., *Mol. Phys.* **1992**, 75, 1435.
42. Lastoskie C., Gubbins K. E. y Quirke N., *Langmuir* **1993**, 9, 2693.
43. Sokolovski S. y Fisher J. J., *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 85, 789.
44. Balbuena P. B. y Gubbins K. E., *Langmuir* **1993**, 9, 1801.
45. Olivier J. P., Conklin W. B., Szombathely M. En: *Characterization of Porous Solids III*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K. (Eds.); Elsevier: Amsterdam, **1994**; p 81.
46. Elkamel A. y Noble R. D.; *J. Phys. Chem.* **1991** (95) 10076.
47. Evans R. y P. Tarazona P., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 52, 557.
48. Evans R. y Marconi U. M. B. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 114, 415.
49. Evans R., Marconi U. M. B. y Tarazona P., *J. Chem. Phys.* **1986**, 84(4), 2376.
50. Evans R., Marconi U. M. B. y Tarazona P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 1763.
51. Evans R. y Marconi U. M. B., *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 3817.
52. Peterson B. K., Gubbins K. E., Heffelfinger G. S., Marconi U. M. B. y Van Swol F., *J. Chem. Phys.* **1988**, 88 (10) 6487.

53. O Parry A. y Evans R.; *J. Phys. A: Math. Gen.* **1992** (25) 275.
54. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
55. Ravikovitch P. I. y Neimark A. V., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6817.
56. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1998** (207) 159.
57. Bryk P., Henderson D. y Sokolowski S., *Langmuir* **1999**, 15(18), 6026.
58. McBain J. W.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1935** (57) 699.
59. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2071.
60. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I. y Pérez-Aguilar H.; *Langmuir* **1997** (13) 1327.
61. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I.; Zgrablich G.; Faccio R. J.; Gilot B.; y Guiglion C.; *Langmuir* **1996** (12) 207.
62. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
63. Kornhauser I.; Faccio R. J.; Riccardo J. L.; Rojas F.; Vidales A. M. y Zgrablich G.; *Fractals* **1997** 5 (3) 355.
64. Mayagoitia V. y Kornhauser I., En: Haynes J. M. y Rossi-Doria P. (Eds.); *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*. J. W. Arrowsmith, Bristol **1985** pp. 15-26.
65. Mayagoitia V. y Kornhauser I., En: Haynes J. M. y Rossi-Doria P. (Eds.); *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*. J. W. Arrowsmith, Bristol **1985** pp. 27-35.
66. Mayagoitia V., Rojas F. y Domínguez A., *Memorias del XIV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*. México **1989**, 182.
67. Mayagoitia V., Rojas F., Pereyra V. D. y Zgrablich G., *Surface Sci.* **1989**, 221, 394.
68. Mayagoitia V., Rojas F., Riccardo J. L., Pereyra V. D. y Zgrablich G., *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 7150.
69. Mayagoitia V., Rojas F. y Domínguez A., *Memorias del XVI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*. México **1990**, 296.
70. Mayagoitia V., Cruz M. J., Rojas F., Kornhauser I., Zgrablich G. y Pereyra V. D., *Gas Separation & Purification* **1992**, 6, 35.
71. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *Langmuir* **1993**, 10 (9), 2748.
72. Faccio R. J., Zgrablich G. y Mayagoitia V., *J. Phys. Condes. Matter* **1993**, 5, 1823.
73. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Non Crystalline Solids* **1995**, 192 & 193, 111.
74. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I., Ancona E., Zgrablich G. y Faccio R. J., *Langmuir* **1996**, 12(1), 213.

75. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I., Zgrablich G. y Faccio R. J., En: LeVan M. D. (Ed.); *Fundamentals of Adsorption V. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption.*, Kluwer, Boston. **1996**. ISBN 0 - 7923 - 9713 - 4. pp. 595 - 602.
76. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I. y Salmenes-Blásquez J. En: McEnaney B., Mays T. J., Rouquérol J., Rodríguez-Reinoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.) *Characterization of Porous Solids IV*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra **1997**. ISBN 0-85404-782-4, pp. 421- 428.
77. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2931.
78. Mayagoitia V. y Rojas F., En: A. I. Liapis (Ed.); *Fundamentals of Adsorption II*. The Engineering Foundation, N. Y. **1987**, pp. 391- 399.
79. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 785.
80. Mayagoitia V., Gilot B., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 801.
81. Zgrablich G., Mendioroz S., Daza L., Pajares J., Mayagoitia V., Rojas F., Conner W. C., *Langmuir*, **1991**, 7 (4), 779.
82. Everett D. H., *J. Colloid Interface. Sci.*, **1975**, 52, 189.
83. Mayagoitia V. y Rojas F. En: Mersmann A. B., Scholl S. E. (Eds.) *Fundamentals of Adsorption III*, The Engineering Foundation, N. Y. **1991**, pp. 563- 72.
84. Morioka Y. y Kobayashi J., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 2, 157.
85. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
86. Everett D. H. y Whitton H.W.I., *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749.
87. Everett D.H. y Smith F.W., *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 187.
88. Everett D.H., *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077.
89. Everett D.H. y Smith F.W., *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1551.
90. Rojas F., Kornhauser I., Felipe C. y Cordero S., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 167, 141.
91. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
92. Sarkisov L. y Monson P.A., *Langmuir* **2001**, 17, 7600.
93. Saam W.F. y Cole M.W., *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 1088.
94. Tjatjopoulos G.J., Feke D.L. y Mann J.A. Jr., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4006.
95. Balbuena P. B. y Gubbins K.E. *Charact. PorousSolids III, Proc. IUPAC Symp.* **1994**, 87, 41.

MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

Sinopsis

El Objetivo de este capítulo es el de presentar los fundamentos del Método de Monte Carlo y aplicarlo para obtener información sobre los estados más probables de equilibrio de un sistema conformado por un adsorbente y un vapor en contacto con él, con el fin de obtener las isothermas de sorción de N_2 en poros cilíndricos de diversos diámetros. Este conjunto de isothermas se almacenan para formar un banco de resultados; este banco de datos permitirá obtener la Función de Distribución de Tamaño de Poros de materiales tipo MCM-41. Este tipo de aproximaciones numéricas se engloban dentro del método general denominado Monte Carlo Gran Canónico (MCGC). A continuación se enumeran los temas a presentar para lograr el objetivo anterior:

- *El Método de simulación de Monte Carlo como método más exacto para estudiar sistemas complejos (i.e. en comparación con las aproximaciones clásicas: campo promedio y cuasiquímica).*
- *Método de simulación de Monte Carlo para la adsorción de moléculas de N_2 en poros de geometría cilíndrica.*
- *Fundamentos del método de simulación de Monte Carlo.*
 - *Bases teóricas provenientes de la mecánica estadística.*
 - *Probabilidad de transiciones tipo Metropolis.*
 - *Simulación de procesos de adsorción de Monte Carlo en el espacio continuo.*
 - *Potenciales de interacción molecular en poros cilíndricos (interacciones gas-sólido y gas-gas)*
 - *Algoritmo de simulación.*
 - *Obtención de un banco de isothermas en poros cilíndricos de diferentes diámetros.*
 - *Método de deconvolución de la isoterma experimental en términos de isothermas de poros individuales para obtener la distribución de tamaños de poros (minimización por mínimos cuadrados).*

4.1. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO: *NECESIDAD Y SIGNIFICADO*

1. Los métodos analíticos de la mecánica estadística, i.e. el cálculo de la función de partición (para sistemas en equilibrio) y la resolución de la ecuación maestra^{xiv} (para sistemas fuera del equilibrio), sólo son aplicables a sistemas muy simples. La introducción de complejidades tales como interacciones entre partículas o heterogeneidades, hace imposible lograr una solución exacta y debe recurrirse a aproximaciones tales como la de *campo promedio* o la *cuasiquímica*, o bien a métodos de simulación numérica. Las aproximaciones arriba mencionadas dan resultados aceptables para sistemas simples con interacciones, siempre y cuando el sistema esté muy lejos de sufrir una transición de fase. Para sistemas con mayor complejidad o en presencia de transiciones de fase, debe recurrirse a métodos de simulación. Uno de los procedimientos más apropiados para realizar estudios mecánico-estadísticos de un sistema complejo es el Método de Simulación de Monte Carlo.

4.2. BASES DEL MÉTODO DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO SISTEMAS EN EQUILIBRIO: CONJUNTO CANÓNICO

Mediante la termodinámica estadística, es posible encontrar el valor medio $\langle A \rangle$ de una cierta cantidad mecánica microscópica A_α . Esta cantidad depende de los α estados accesibles a los cuales tiene acceso el sistema y se expresa de la siguiente forma:

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} A_{\alpha} P_{\alpha} \quad [4.1]$$

$$P_{\alpha} = \frac{e^{-\beta U_{\alpha}}}{Q} \quad [4.2]$$

En dónde P_{α} es la probabilidad de observar al sistema en un estado α , compatible con la propiedad A_{α} y la energía U_{α} . Debe mencionarse, sin embargo, que el cálculo de la función de partición Q :

^{xiv} La forma más completa de estudiar a los sistemas fuera de equilibrio es determinando la evolución temporal de la distribución de probabilidad de los estados r del sistema, $P_r(t)$, en términos de probabilidades de transición por unidad de tiempo, W_{rs} , que representan la rapidez con que el sistema pasa de un estado r a otro s . Dicha evolución temporal viene dada por la *Ecuación Maestra*.

$$Q = \sum_{\alpha} e^{-\beta U_{\alpha}} \quad [4.3]$$

Solamente es posible realizarlo para aproximaciones tales como aquellas mencionadas anteriormente, i.e. la de campo promedio o la cuasiquímica.

La idea central del Método de Simulación de Monte Carlo, es aproximar el promedio expresado en [4.1], en el que todos los estados posibles del sistema intervienen, por un promedio sobre una cadena más restringida que esté de acuerdo con los estados más probables del sistema de acuerdo con la distribución de equilibrio P_{α} (es decir, los estados más probables son favorecidos respecto a los menos probables). De esa manera, si $\{A_i\} = (A_1, A_2, \dots, A_M)$ es un conjunto restringido de valores de la cantidad observable A_{α} resultantes de esa selección, tendremos:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad [4.4]$$

El problema ahora es ¿cómo calcular los estados asociados con el sistema y que se encuentran distribuidos con probabilidad P_{α} sin calcular Q ? La idea que surge para resolver este problema es “imitar”, o simular, numéricamente los estados de equilibrio a los cuales tiene acceso el sistema. Una forma de hacerlo es generar una cadena de estados Markoviana, i. e. generar cada nuevo estado directamente del estado precedente. Para que esta cadena de estados converja hacia el estado de equilibrio se debe cumplir con la siguiente condición (*Principio de Balance Detallado*):

$$P_i \times p_{i \rightarrow j} = P_j \times p_{j \rightarrow i} \quad [4.5]$$

Donde P_i es la probabilidad de que un sistema se encuentre en el estado “i” y $p_{i \rightarrow j}$ es la probabilidad de transición de que el sistema pase de un estado “i” a un estado “j”. Análogamente para P_j y $p_{j \rightarrow i}$. Por otra parte, Metropolis et al.⁽⁴⁾ demostraron que, partiendo de cualquier estado inicial arbitrario, y utilizando cualquier p_{ij} que cumpla con [4.5], después de un número de transiciones suficientemente grande, la cadena de estados generados comienza a tener la distribución de equilibrio dada por la probabilidad canónica [4.2]. En particular, estos autores propusieron la

siguiente expresión para obtener la probabilidad de transición del estado i al estado j , correspondiente a un conjunto canónico (N, V, T) :

$$p_{ij} = \min\{1, e^{-\beta\Delta U}\} \quad [4.6]$$

Donde:

$$\Delta U = U_j - U_i \quad [4.7]$$

A continuación se presenta un ejemplo ilustrativo, sobre cómo se realiza la Simulación de Monte Carlo.

4.3. GAS DE RED CON INTERACCIONES MOLECULARES HOMOGÉNEAS; A PRIMEROS VECINOS Y CON UNA ENERGÍA DE INTERACCIÓN W , A TEMPERATURA CONSTANTE, T

Primeramente se construye una red cuadrada $(L \times L)$ de sitios, sobre los cuales se adsorberán N moléculas de la misma naturaleza química. Por cuestión de simplicidad, supondremos que en dicha red $L=5$ y $N=10$, ver **figura 4.1**. El potencial de interacción, $u(\vec{r}_a, \vec{r}_b)$ es tal que:

$$u(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \begin{cases} W & \text{si } a \text{ y } b \text{ son primeros vecinos} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

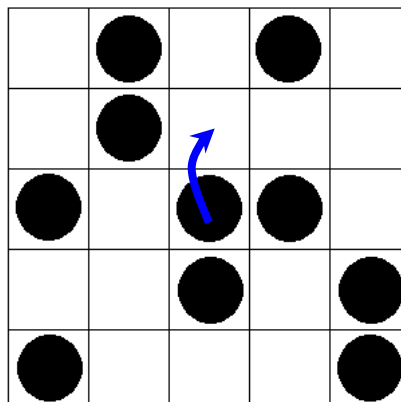
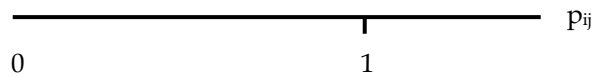


Figura 4.1 Red de 5×5 sitios con 10 moléculas adsorbidas, la flecha indica la transición a estudiar.

Cada uno de los sitios puede ser identificado por la fila “i” y la columna “j”. Esta red puede ser replicada mediante su traslado horizontal, vertical, hacia arriba, o hacia abajo, de tal forma que se tengan condiciones de contorno periódicas a fin de minimizar los denominados efectos de borde.

A partir de la configuración inicial arbitraria, mostrada en la figura anterior, se intenta la transición hacia un nuevo estado indicado por la *flecha*; es decir la molécula en el sitio (3,3) pasaría al sitio (2,3). Para calcular la energía asociada con la configuración inicial, U_{inicial} , se contabilizan las interacciones moleculares a primeros vecinos considerando sólo aquellas que se den en las direcciones paralelas y perpendiculares a la red, y no olvidando las condiciones de contorno periódicas. En el caso de la configuración inicial, $U_{\text{inicial}} = 5W$. y en el caso de la configuración final, $U_{\text{final}} = 4W$; por lo que $\Delta U = -W$ y $p_{ij} = \min\{1, e^{\beta W}\}$.

Ahora bien, ¿cómo se decide si el sistema realiza la transición o no? De acuerdo a Metropolis et al, se necesita generar un número al azar uniformemente distribuido en el intervalo (0,1), una computadora suele tener incorporada una función RANDOM que produce tal número. También existen subrutinas especiales que lo generan(2,3). Entonces, si $e^{\beta W} \geq 1$, necesariamente se produce la transición. Si, en cambio, $e^{\beta W} < 1$, esto implica que $p_{ij} = e^{\beta W} < 1$. Extraemos un número al azar ξ (uniformemente distribuido entre 0 y 1), si $\xi < p_{ij}$, se realiza la transición, de lo contrario el sistema permanece como está.



Con esto ya se puede plantear un algoritmo general para simular el comportamiento de este sistema:

- i. Se genera un estado inicial con N moléculas adsorbidas, de tal forma que $e^{-\beta W}$ no sea pequeño (por ejemplo, ubicando cada una de ellas al azar en la red).
- ii. Se calcula U_{inicial} .
- iii. Se elige al azar un par de sitios, uno lleno y uno vacío.
- iv. Se propone una transición de la molécula al sitio vacío, y se calculan U_{final} , ΔU y p_{ij} .
- v. Si $p_{ij} < 1$, se extrae un número al azar ξ . Si $\xi > p_{ij}$, no se realiza el cambio y se vuelve a iii.
- vi. Sí se realiza el cambio: se actualizan los índices de ocupación de los dos sitios elegidos y se pone $U_{\text{inicial}} = U_{\text{final}}$.
- vii. Se van contabilizando los sitios explorados con un contador y si el contador es igual a $L \times L$ se realiza la contabilización de las energías U_i del sistema y se vuelve a iii.

Ahora bien, el algoritmo anterior debe tener una cota superior e inferior, es decir, ¿hasta cuando se sabrá cuando detener el proceso anterior? Para contestar esto, primeramente se define lo que para este tipo de sistemas es un paso de Monte Carlo: un paso de Monte Carlo (**PMC**) en este tipo de sistemas equivale a $L \times L$ intentos de transición, es decir, en promedio todos los sitios han sido explorados. Se necesitarán n_0 pasos de Monte Carlo para poder alcanzar el estado de equilibrio, el cual está caracterizado por fluctuaciones pequeñas de U alrededor de su valor medio, ver **figura 4.2**.

A partir de ahí, se toman M mediciones de U , i.e. un conjunto $\{U_i\}$ de valores separados entre sí por un número suficiente de **PMC** para asegurar la independencia estadística entre los valores subsiguientes de U_i .

Finalmente se calcula:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U_i \quad [4.8]$$

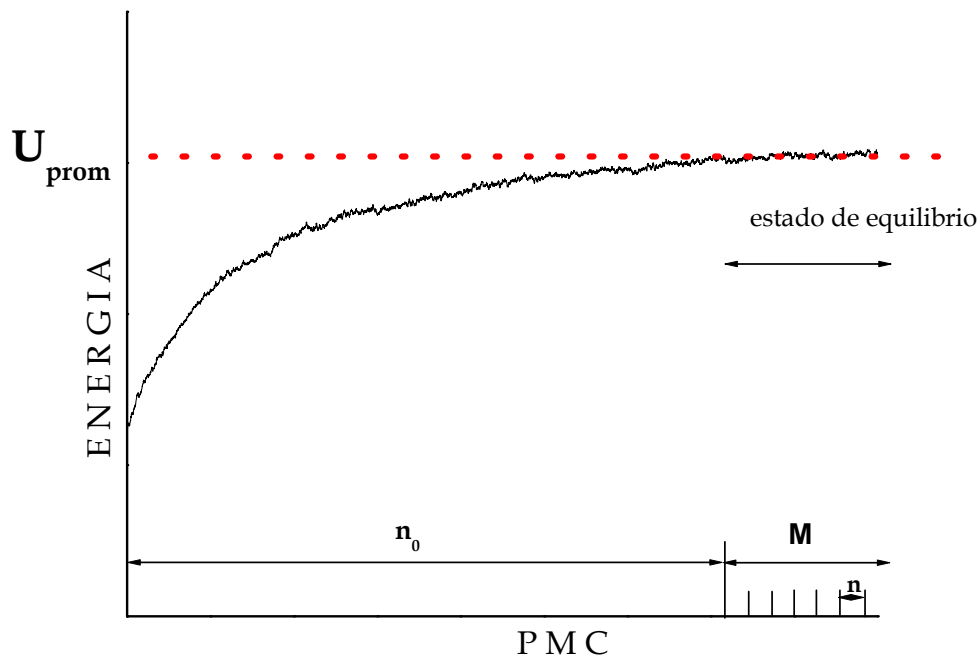


Figura 4.2 Comportamiento de la evolución de la energía de un sistema termodinámico tendiendo hacia un estado de equilibrio.

4.4. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN EL CONJUNTO MACROCANÓNICO

Supóngase ahora que se desea determinar la isoterma de adsorción de un vapor sobre una superficie homogénea de energía de adsorción ϵ y que cada molécula de adsorbato (i.e. la molécula de vapor ya adsorbida) interactúa con una energía W con cada una de las moléculas adsorbidas en sus sitios primeros vecinos (n-n). Además se considera que la fase adsorbida está en equilibrio térmico a una temperatura T con un vapor de potencial químico μ y con el cual intercambia partículas y energía. Por lo tanto, dado que en este caso la fase adsorbida constituye un subsistema abierto, puede aplicarse una función de partición macrocanónica. En una situación como ésta, el método de simulación de Monte Carlo se basa en los mismos principios que para el conjunto canónico, solo que ahora la probabilidad de traslación de moléculas debe tomarse como:

$$p_{ij} = \min\{1, e^{-\beta\Delta H}\} \quad [4.9]$$

Donde: $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$; H es el Hamiltoniano del sistema, el cual toma en cuenta las contribuciones a la energía total del sistema. En este caso el Hamiltoniano se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H = U - \mu N \quad [4.10]$$

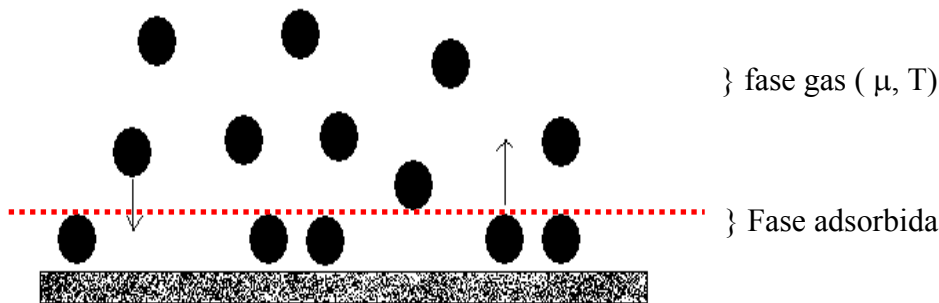


Figura 4.3 Sistema de adsorción de vapores. Las moléculas en la fase vapor estarán en equilibrio termodinámico con las moléculas adsorbidas sobre el adsorbente.

En el caso de un gas de red (i.e. un gas ubicado sobre una red compuesta por nodos y sus interconexiones), se puede considerar que el sistema pasa de un estado a otro mediante procesos

elementales de adsorción y desorción de partículas, de tal modo que la energía y el número N de partículas adsorbidas fluctúan alrededor de sus valores medios en equilibrio termodinámico. Para obtener la isoterma de adsorción, se puede proponer el siguiente algoritmo:

Represéntese la superficie de adsorción mediante una red cuadrada (otras geometrías podrían usarse) de $L \times L$ sitios (nodos) con condiciones de contorno periódicas. Para un número dado, N , de partículas adsorbidas en una configuración (estado) dada, tenemos que:

$$H = U - \mu N = N\varepsilon + W \sum_{(i,j)'} s_i s_j - \mu N \quad [4.11]$$

Donde además, $U = N\varepsilon + W \sum_{(i,j)'} s_i s_j$, con ε como la energía de interacción molécula superficie, ésta

última considerándose homogénea desde el punto de vista energético. W representa la energía de interacción entre las moléculas del fluido y considerando el cubrimiento θ de la superficie (número de moléculas adsorbidas dividido por el número total de sitios) como:

$$\theta = N/L^2 \quad [4.12]$$

Con ayuda de las ecuaciones anteriores se procede entonces a:

- i. Fijar T .
- ii. Fijar un valor de μ .
- iii. Generar una configuración inicial (por ejemplo, un cubrimiento $\theta = 0.5$ de partículas distribuidas al azar)
- iv. Elegir un sitio "i" al azar e intentar cambiar su estado de ocupación ($s_i \rightarrow 1-s_i$), para ello se calcula ΔH y p_{ij} ; si $p_{ij} < 1$ se examina la realización del cambio mediante la generación de un número al azar ξ .
- v. Si el cambio no es aceptado, se vuelve al paso iv.
- vi. Si el cambio es aceptado, se actualizan los valores de H , U , N y s_i , y se vuelve a paso iv.

El proceso del paso iv al paso vi se repite tantas veces como sea necesario para alcanzar el equilibrio (i.e. cuando las fluctuaciones, relativas al valor medio en θ sean pequeñas) y luego se

calculan los valores medios de $\langle U \rangle$ y $\langle N \rangle$. Con esto se obtiene un punto de la isoterma (μ, θ) , y posteriormente se reinicia el proceso desde el paso ii para obtener otro punto y así sucesivamente.

4.5. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN, EN EL CONTINUO, POR EL MÉTODO DE MONTE CARLO (CONJUNTO MACROCANÓNICO)

Cuando se quiere simular la adsorción de moléculas dentro de un poro de cierta geometría, se debe utilizar una metodología un poco diferente, dicha metodología es la simulación de Monte Carlo en el continuo para un conjunto macrocanónico. Este tratamiento del proceso de adsorción en un poro cilíndrico, resulta más conveniente considerando al sistema como un espacio continuo debido a que se obtiene una mayor precisión y modela al fenómeno de manera más real que si se hace mediante un modelo discreto en donde se pierde información sobre las posibles configuraciones adoptadas en el transcurso del fenómeno. Es decir, en un poro de dimensiones muy pequeñas al restringir a su espacio mediante celdas podrían darse errores si las dimensiones de dichas celdas están muy cercanas a las dimensiones de los poros. Podría, por ejemplo, darse el caso de que el tamaño de la celda fuera más pequeño que el espacio necesario para albergar a la molécula de interés. De manera viceversa, una celda muy grande podría provocar una separación excesiva entre las moléculas adsorbidas.

La gran función de partición, Ξ , en el continuo, una vez integrada la parte que depende de los momentos de cada partícula, es⁽⁴⁾:

$$\Xi = \sum_N \frac{\lambda^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_V e^{-\beta H_N(\vec{r})} d\vec{r} \quad [4.13]$$

Donde $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es el vector que denota la posición r_i de cada molécula adsorbida o no, H_N es el Hamiltoniano del ensemble constituido por N moléculas, V es el volumen del espacio en el que ocurre la adsorción, $\lambda = e^{\beta\mu}$ y $\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$ son la actividad y la longitud de onda térmica de las moléculas de adsorbible, respectivamente.

La energía potencial del sistema de N partículas, U_N , es calculada utilizando potenciales que toman en cuenta tanto interacciones cohesivas intermoleculares fluido-fluido, Φ_{FF} , así como las interacciones adhesivas sólido-fluido, V_{ext} (de acuerdo a la notación utilizada en la sección 3.9) entre todas las moléculas presentes (N) en una configuración dada del sistema de adsorción; la expresión del Hamiltoniano entonces está dada por la siguiente expresión⁽⁴⁾:

$$H = \sum_i U_{gs}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{gg}(r_{ij}) - \mu N \quad [4.14]$$

Si subdividimos el espacio de fases (de posiciones) del sistema de N moléculas en “celditas” de lado δ y volumen δ^N , entonces podemos expresar la probabilidad de un estado i del sistema como:

$$P_i^{eq} = \left(\frac{\lambda^N \delta^N e^{-\beta H_N^i}}{\Lambda^{3N} N!} \right) / \Xi = \Xi^{-1} (zV)^N (N!)^{-1} e^{-\beta H_N^i} (\delta/V)^N \quad [4.15]$$

Donde hemos puesto $z = \lambda/\Lambda^3$.

Entonces, la probabilidad de Metrópolis para la *inserción* de una molécula del fluido dentro del poro cilíndrico: $(N, i) \rightarrow (N+1, j)$, será:

$$P_{ij}^{ads} = \min \left\{ 1, \frac{P_j^{eq}}{P_i^{eq}} \right\} = \min \left\{ 1, \frac{zV}{N+1} e^{-\beta(H_{N+1}^j - H_N^i)} \right\} \quad [4.16]$$

Similarmente, para la *remoción* de una molécula del fluido que se encuentra dentro del poro cilíndrico: $(N, i) \rightarrow (N-1, j)$, se tiene:

$$P_{ji}^{des} = \min \left\{ 1, \frac{(N-1)}{zV} e^{-\beta(H_{N-1}^j - H_N^i)} \right\} \quad [4.17]$$

sustituyendo $z = e^{\beta\mu}/\Lambda^3$ en [4.16] y [4.17], y el hecho de que para un gas ideal:

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln p \quad (p: \text{presión de la fase gas}) \quad [4.18]$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, p la presión del adsorbible y μ_0 el potencial químico estándar del vapor. Además μ_0 está dado por:

$$\mu_0 = -k_B T \ln \left[\frac{k_B T}{\Lambda^3} \right] \quad [4.19]$$

Finalmente obtenemos:

$$P_{ij}^{\text{ads}} = \min \left\{ 1, \frac{pV}{k_B T(N+1)} e^{-\beta(H_{N+1}^i - H_N^i)} \right\} \quad [4.20]$$

$$P_{ji}^{\text{des}} = \min \left\{ 1, \frac{k_B T(N-1)}{pV} e^{-\beta(H_{N-1}^i - H_N^i)} \right\} \quad [4.21]$$

Otro aspecto importante en el caso de la adsorción en el continuo, consiste en considerar transiciones que tengan en cuenta el *traslado (difusión)* de moléculas sobre la superficie interior del poro cilíndrico. Esto puede hacerse escogiendo una molécula al azar con posición: $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ e intentar moverla a una nueva posición: $\vec{r}_j = (x_i + \Delta X, y_i + \Delta Y, z_i + \Delta Z)$, donde: $\Delta X = a_x(1-2\xi_x)$; $\Delta Y = a_y(1-2\xi_y)$; $\Delta Z = a_z(1-2\xi_z)$

Siendo a_x , a_y y a_z constantes arbitrarias y ξ_x , ξ_y y ξ_z tres números aleatorios en el intervalo (0,1).

Esta transición de traslación se realiza de acuerdo a la probabilidad estándar de Metrópolis:

$$p_{ij}^{\text{tras}} = \min \{ 1, e^{-\beta(U_N^j - U_N^i)} \} \quad [4.22]$$

4.6. MODELO MOLECULAR DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN POROS CILÍNDRICOS DE SILICE

Una vez que se conocen las condiciones que rigen el estado de equilibrio de los sistemas del conjunto macrocanónico, utilizando los principios de la mecánica estadística (sección 4.5), se procederán a describir los aspectos relacionados con la simulación del proceso de adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos de radio R , con el propósito de obtener primeramente cada una de las isothermas de adsorción de este conjunto de poros. Las isothermas corresponden a poros de radio desde 1.0 nm hasta 2.0 nm con incrementos de 0.1 (i. e. 1.1, 1.2, 1.3, ..., 2.0 nm).

4.6.1. POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR (FLUIDO-SÓLIDO, FLUIDO-FLUIDO) EN POROS CILÍNDRICOS

Como ya se mencionó en la sección 3.9, las interacciones intermoleculares entre las moléculas del fluido (en este caso entre las moléculas de nitrógeno), que conforman al sistema de

adsorción pueden ser modeladas mediante potenciales 6-12 de Lennard-Jones, cuya expresión es la siguiente:

$$\Phi_{FF} = 4\varepsilon_{FF} \left[\left(\frac{\sigma_{FF}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{FF}}{r} \right)^6 \right] \quad [4.23]$$

los valores de ε_{FF} y σ_{FF} utilizados, son los reportados en el trabajo de Ravikovitch et al⁽⁶⁾. Los potenciales se truncaron a una distancia de interacción igual a $5\sigma_{ff}$. También se utilizó el tratamiento propuesto por Ravikovitch et al.⁽⁵⁻⁷⁾ para modelar las interacciones sólido-fluido, basadas en un potencial relacionado con superficies cilíndricas homogéneas. La expresión para este potencial es la siguiente:

$$V_{\text{ext}}(r, R) = \pi^2 \rho_s \varepsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \left[\frac{63}{32} \left[\frac{r}{\sigma_{sf}} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{r}{\sigma_{sf}} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] \right] \quad [4.24]$$

$F[\alpha; \beta; \gamma; \chi]$ es la serie hipergeométrica y las magnitudes de los parámetros moleculares: ε_{SF} , σ_{SF} y ρ_S se encuentran reportados en la tabla 4.I. Este potencial toma en cuenta la curvatura del poro cilíndrico y en el límite cuando $R \rightarrow \infty$, éste se reduce a un potencial 4-10 de una superficie plana. La homogeneidad energética del potencial considera que la superficie del poro cilíndrico, está constituida (en el caso particular de esta tesis) por sílice y se extiende a lo largo del cilindro (ver figura 4.5).

TABLA 4.I Parámetros de los potenciales tipo L-J para la adsorción de la molécula de N₂ en materiales mesoporosos ordenados de sílice⁽⁶⁾.

Adsorbible	$\varepsilon_{ff}/k_B, K$	$\sigma_{ff}, \text{Å}$	$r_{\text{cut}}, \text{Å}$	$\rho_S \varepsilon_{sf}/k_B, K/\text{Å}^2$	$\sigma_{sf}, \text{Å}$
N ₂	94.45	3.575	$5\sigma_{ff}$	20.33	3.494

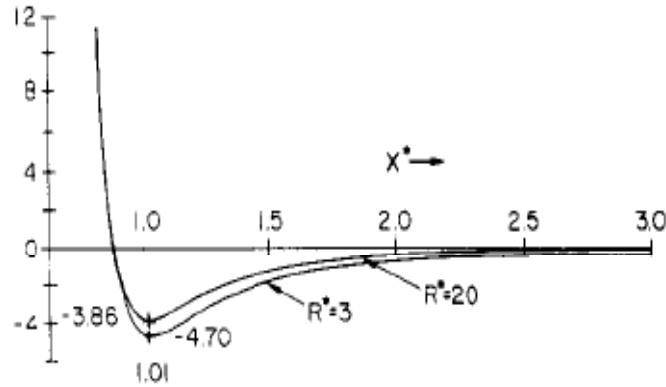


Figura 4.4 Gráfica del potencial de interacción sólido-fluido, V_{ext} (ecuación [4.24]) en unidades adimensionales. Se muestra el comportamiento del potencial para poros cilíndricos de radios 3 y 20. Tomada de Tjatjopoulos G. J. Et al⁽⁹⁾

4.6.2. ALGORITMO DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO EN POROS CILÍNDRICOS DE RADIO R

El sistema consiste de un poro cilíndrico de sílice, con paredes de densidad conocida, que está en contacto con una cierta cantidad de vapor de nitrógeno a una presión dada y en un baño térmico a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido 77 K. El proceso de adsorción se lleva totalmente adentro del poro cilíndrico. El Hamiltoniano del sistema está dado por la siguiente expresión:

$$H = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{FF}(\vec{r}_{ij}) - \mu N \quad [4.25]$$

En donde los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación son las contribuciones a las fuerzas atractivas y repulsivas adsorbato-adsorbente (gs) y adsorbato-adsorbato (gg), y las expresiones de los potenciales ya fueron presentadas en las secciones anteriores.

A continuación se describe el algoritmo utilizado para obtener la isoterma de adsorción de un poro cilíndrico de radio R:

1. Se fija el radio, R, para un solo cilindro.
2. Se fija la presión de la fase gas.
3. Se fija un estado inicial arbitrario (N=1 moléculas en un volumen dado)
4. Se elige al azar una de las siguientes tres posibilidades:

MOVIMIENTO DE UNA MOLECULA DE NITROGENO EN ALGUNA POSICION DENTRO DEL PORO CILINDRICO:

i. Se elige una molécula al azar con coordenadas $\vec{r}_i = (r, \theta, \varphi)$ e intento la transición a la posición $\vec{r}_j = (r + \Delta r, \theta + \Delta \theta, \varphi + \Delta \varphi)$, donde $\Delta r = a(1 - 2\xi_1)$, $\Delta \theta = b(1 - 2\xi_2)$ y $\Delta \varphi = c(1 - 2\xi_3)$, los ξ'_s son números al azar entre 0 y 1.

ii. Se calcula U_N^i (energía potencial del sistema) con la partícula en $\vec{r}_i = (r, \theta, \varphi)$ y U_N^j (energía potencial del sistema) con la partícula puesta en $\vec{r}_j = (r + \Delta r, \theta + \Delta \theta, \varphi + \Delta \varphi)$.

iii. Se calcula la probabilidad de transición mediante la expresión:

$$p_{ij}^{\text{mov}} = \min\left\{1, e^{-\beta(U_N^j - U_N^i)}\right\}$$

iv. Se lanza un número al azar y si ese número es menor que p_{ij}^{mov} la transición se acepta y se actualizan las coordenadas, en caso contrario la transición no se lleva a cabo y el sistema queda en su estado inicial.

REMOCION DE UNA MOLECULA DEL INTERIOR DEL PORO CILINDRICO:

i. Se elige al azar una molécula del interior del poro con coordenadas $\vec{r}_i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$, y una energía potencial U_N^i ; y calculamos U_{N-1}^j , donde el superíndice j se al estado del sistema sin la molécula elejida al azar.

ii. Se calcula la probabilidad de desorción mediante la expresión:

$$p_{ij}^{\text{des}} = \min\left\{1, \frac{kT(N-1)}{pV} e^{-\beta(U_N^i - U_{N-1}^j)}\right\}$$

iii. Se tira un número al azar y si ese número es menor que p_{ij}^{des} la transición se acepta y se actualiza N, U y el vector de posición, en caso contrario la transición no se lleva a cabo y el sistema queda en su estado inicial.

INSERCIÓN DE UNA MOLECULA:

i. Se eligen unas coordenadas al azar $\vec{r}_i = (r, \theta, \varphi)$ con la condición de que no haya molécula ahí y calculo U_N^i ; calculo U_{N+1}^j (estado j considerando a la molécula adsorbida).

ii. Se calcula la probabilidad de desorción mediante la expresión:

$$p_{ij}^{\text{ads}} = \min \left\{ 1, \frac{kT(N+1)}{pV} e^{-\beta(U_N^i - U_N^j)} \right\}$$

- iii. Se lanza un número al azar y si ese número es menor que p_{ij}^{ads} la transición se acepta y se actualiza N, U y el vector de posición, en caso contrario la transición no se lleva a cabo y el sistema queda en su estado inicial.

Ahora bien, para un valor de presión relativa (p/p^0) el criterio de convergencia hacia el estado de equilibrio (fluctuaciones relativas pequeñas en el número de moléculas adsorbidas) fue considerado a partir de la forma de las gráficas obtenidas, ver **figura 4.5**. No se realizaron estudios rigurosos estadísticos para establecer algún criterio sobre el valor promedio de moléculas adsorbidas, sólo se consideró que las fluctuaciones en el número de moléculas en el interior del poro fueran “pequeñas” después de cierto número de intentos de inserción, eliminación y movimiento.

Una vez realizado alcanzado dicho estado de equilibrio, la presión del sistema se incrementó en 0.1 unidades (i. e. $p/p^0 = 0.2$) y se regresa al paso 4 del algoritmo para obtener el siguiente punto de la isoterma de adsorción.

4.6.3. OBTENCIÓN DEL BANCO DE ISOTERMAS

Ahora bien, los datos de interés son: el número de moléculas adsorbidas promedio, designadas por el símbolo: $\delta_R^{\text{simuladas}}(p/p^0)$, correspondientes a una presión relativa p/p^0 . En la figura 4.5 se muestra el comportamiento del proceso de simulación de adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico de 1.2 nm de radio.

Para la construcción de la isoterma de adsorción simulada, la cantidad adsorbida en número de moléculas se transformó a unidades de mmoles de nitrógeno por gramo de sólido, esto último tomando en cuenta la densidad del cilindro y de acuerdo a sus dimensiones. El número de moléculas promedio se calculó utilizando los últimos 400 datos correspondientes a la simulación ver gráfica 4.5, en donde las fluctuaciones relativas fueran menores del 1%, de hecho la desviación estándar obtenida sobre estos 400 valores correspondieron en la mayoría de los casos a un error menor del 1%.

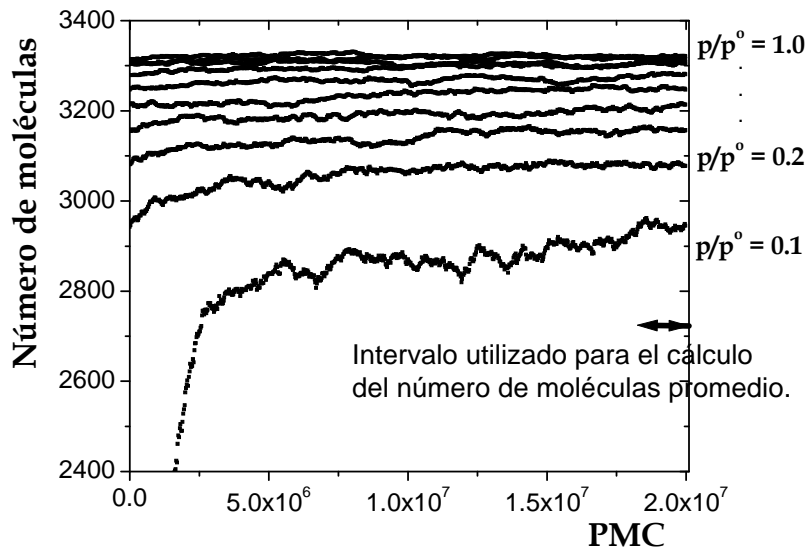


Figura 4.5 Resultados de la simulación de la adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico de 1.2 nm de radio. En este tipo de gráficos se obtiene el número de moléculas adsorbidas a una p/p^0 dada (del lado derecho de la gráfica se ha indicado la presión correspondiente con el proceso la simulación de dos procesos)

En la siguiente gráfica se muestra la isoterma obtenida para este poro de 1.2 nm de radio.

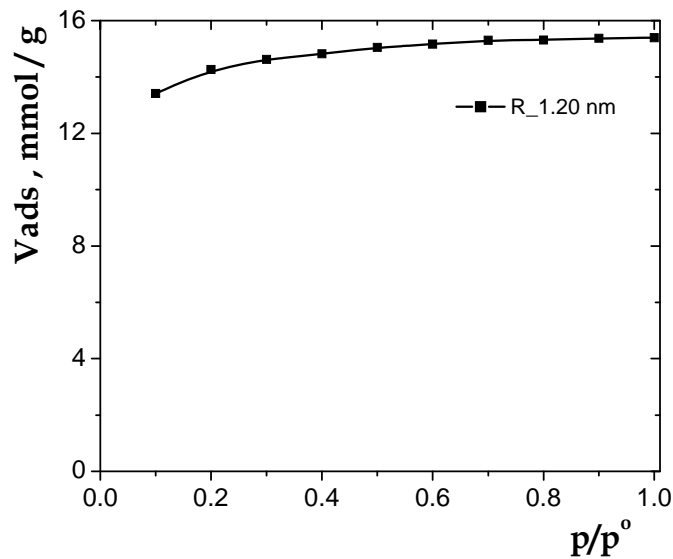


Figura 4.6 Isotherma de adsorción simulada por el Método de Monte Carlo para un poro cilíndrico de 1.2 nm de radio.

En esta gráfica se aprecia que la condensación capilar de nitrógeno ocurrió a una presión relativa p/p^0 por debajo de 0.1, lo cual concuerda con lo observado experimentalmente en muestras con poros de dimensiones pequeñas. Para los otros poros cilíndricos de mayor tamaño las isothermas

obtenidas se muestran en la **gráfica 4.7** y las cantidades adsorbidas a cada presión relativa se reportan en la tabla 4.II

TABLA 4.II Banco de las isothermas de adsorción simuladas correspondientes a cada cilindro de Radio R.

Presión relativa	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
R_1.00 nm	9.069	9.584	9.857	10.102	10.193	10.301	10.392	10.492	10.509	10.527
R_1.10 nm	11.342	11.769	12.011	12.209	12.339	12.407	12.428	12.480	12.511	12.553
R_1.20 nm	13.413	14.263	14.617	14.821	15.046	15.161	15.302	15.309	15.378	15.394
R_1.30 nm	10.911	16.757	17.126	17.384	17.542	17.776	17.846	17.944	18.091	18.121
R_1.40 nm	10.969	19.799	20.351	20.762	20.981	21.220	21.453	21.493	21.616	21.738
R_1.50 nm	11.657	22.530	23.282	23.647	23.969	24.228	24.355	24.605	24.800	24.995
R_1.60 nm	12.423	16.897	26.696	27.161	27.497	27.827	28.016	28.114	28.350	28.626
R_1.70 nm	13.312	16.771	30.099	30.903	31.299	31.703	32.038	32.242	32.662	33.004
R_1.80 nm	14.149	17.401	22.999	34.623	35.195	35.676	35.895	36.288	36.638	36.988
R_1.90 nm	15.017	17.678	23.797	38.711	39.431	39.874	40.135	40.518	40.870	41.222
R_2.00 nm	15.941	18.565	24.589	30.448	43.725	44.363	44.623	44.883	45.143	45.403

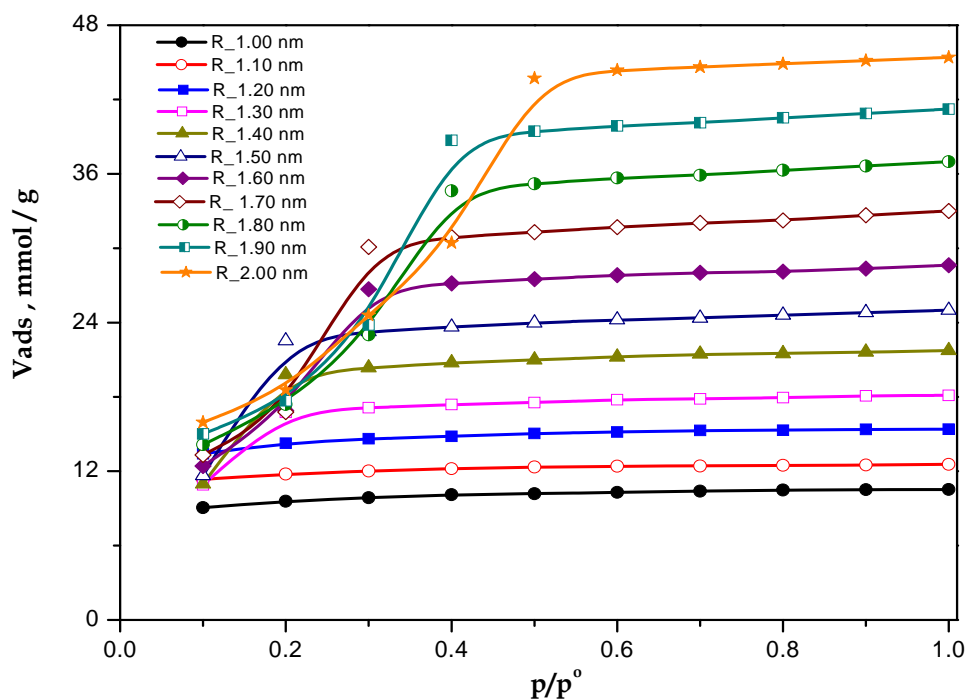


Figura 4.7 Isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas por el método de simulación Monte Carlo.

En general el comportamiento del proceso de adsorción presenta las características experimentales observadas en materiales con poros de estas dimensiones, es decir se refleja el

comportamiento de la condensación capilar y su tendencia en materiales con poros de mayor dimensión. Sin embargo, en lo particular llama la atención el comportamiento atenuado de la condensación capilar ya que en poros perfectamente cilíndricos se esperaría un carácter más vertical, es decir el aumento en la cantidad adsorbida durante la condensación capilar fuera mayor.

4.6.4. MÉTODO PARA OBTENER LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO (AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS)

Para obtener la FDTP a partir de las isotermas simuladas por el método de Monte Carlo se recurrió al método de ajuste de datos por mínimos cuadrados (no negativos) utilizando el conjunto de datos de las cantidades adsorbidas de las isotermas simuladas de cada poro y el de la isoterma experimental de interés. Estas cantidades deben corresponder a la misma presión relativa con el fin de calcular el peso que representa cada dato de adsorción simulado con respecto a la isoterma experimental. A continuación se presenta la ecuación asociada con el ajuste:

$$\chi^2 = \sum_j [\delta^{\text{exp}}(p_j) - \delta^{\text{teo}}(p_j)]^2 ,$$

Donde:

$$\delta^{\text{teo}}(p) = \sum_i f_i \delta_{R_i}^{\text{sim}}(p)$$

con esto se obtienen las correspondientes f_i 's que me permitirán construir las FDTP's normalizadas para el sólido de interés $\delta_{R_i}^{\text{exp}}(p)$.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO IV

1. Metropolis N; Rosenbluth A. W.; Rosenbluth M. N. y Teller A. H.; J. Chem. Phys. 1953 (21) 1087.
2. Knuth D. E., *The Art of computer programming*, 2ª. ed., Vol. 2, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1981.
3. <http://www.nrbook.com/a/bookfpdf/f7-1.pdf>
4. Nicholson D. y Parsonage N. G.; Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption; Academic Press Ed. London; **1982**. ISBN 0-12-528060-8.
5. Ravikovitch P. I.; Domhnaill S. C. O.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
6. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Advances in Colloid & Interface Sci.* **1998** (76-77) 203.
7. Ravikovitch P. I.; Wei D.; Chueh W. T.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *J. Phys Chem. B* **1997** (101) 3671.
8. Saam W. F.; Cole M. W.; *Phys. Rev. B* **1975** (11) 1088.
9. Tjatjopoulos G. J.; Feke D. L.; Mann J. A., Jr.; *J. Phys. Chem.* **1988** (92) 4006.
10. Balbuena P. B.; Gubbins K. E.; *Charact. Porous Solids III*, Proc. IUPAC Symp. **1994** (87) 41.
11. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid and Interface Sci.* **1998** (207) 159.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES MCM-41

Sinopsis.

Síntesis y caracterización de los MMO tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16. Se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de sorción de nitrógeno y de DRX. Este capítulo presenta una discusión interesante acerca de la verdadera naturaleza ondulatoria de los poros que constituyen a las muestras tipo SBA-15. Por otro lado, se demuestra que la relación geométrica de un poro cilíndrico no se cumple ni para los materiales MCM-41 ni para los materiales SBA-15. Con respecto a estos últimos, el análisis de sus curvas de barrido puede asociarse con la desviación del comportamiento ideal sobre la naturaleza cilíndrica de los poros que los constituyen, reforzando la hipótesis de que en los materiales tipo MCM-41 se debe realizar otro tipo de estudios con el fin de verificar la naturaleza cilíndrica ideal de sus poros. En contraste, las características estructurales de los materiales tipo SBA-16 coinciden cuando se analizan mediante las técnicas anteriormente mencionadas y además estos materiales cumplen con las relaciones geométricas de poros esféricos cuando son adecuadamente analizados.

5.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES MCM-41

Los materiales MCM-41, constituidos por un conjunto de poros tubulares independientes, fueron sintetizados utilizando la metodología experimental reportada en la tesis de Doctorado de Ojeda⁽⁴⁾. Esta metodología tiene como principal ventaja la de obtener los materiales en cuestión bajo condiciones de temperatura y presión ambientales (es decir bajo condiciones químicas suaves o dulces, i.e. “soft chemistry” o “douce chimie” por sus significado en Inglés y Francés). A continuación se describen los detalles relacionados con la síntesis de este tipo de materiales.

5.1.1. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES MCM-41

Primeramente se prepara una solución acuosa del surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (CTAB), utilizando 0.12 moles de éste disueltos en 100 moles de agua, junto con 0.6 moles de hidróxido de sodio (NaOH). Una vez que el surfactante se disuelve completamente formando micelas, se adiciona lentamente 1 mol de tetraetóxisilano: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS). A la mezcla resultante, se le agita durante 24 h a temperatura ambiente;

posteriormente el sólido obtenido se filtra y se lava con agua desionizada 4 veces con el propósito de extraer la mayor cantidad posible de surfactante, ya que éste por lo general queda en exceso. Una vez realizado lo anterior, el sólido se seca en una estufa a 100°C durante un día. El xerogel obtenido es etiquetado como MCM-41_I.

Por otra parte se realizó la preparación de otras dos muestras MCM-41, en estos casos, utilizando una metodología diferente a la anterior. Ésta consiste en realizar una modificación sobre la propuesta hecha por Grün et al.^(2,3) A continuación se describe la metodología referida:

- 0.13 moles de CTAB se disuelven en 140 moles de agua y se agregan 2.8 moles de hidróxido de amonio, NH₄OH (37% vol.). A la mezcla resultante se le agita durante 10 minutos, tiempo en el que además se le adiciona gota a gota 1 mol de TEOS. Una vez finalizado el proceso, la mezcla se agita por 24 h más a temperatura ambiente. El material resultante es etiquetado como MCM-41_II.
- Con respecto a la muestra etiquetada como MCM-41_III, su preparación se llevó a cabo de manera similar a la de la muestra MCM-41_II, excepto que ésta, en vez de agitarla por 24 h a temperatura ambiente, se le calentó a 40°C y se le mantuvo sin agitación por 72 h.

Una vez concluidos los procedimientos anteriores, los sólidos obtenidos fueron separados de sus mezclas mediante filtración; posteriormente se lavaron con abundante agua desionizada, y se secaron en una estufa a 100°C. Finalmente, los materiales fueron calcinados a fin de descomponer la materia orgánica, es decir para eliminar a las moléculas del surfactante del interior de la matriz sólida de sílice y así crear la porosidad de los materiales. El proceso de calcinación consistió en lo siguiente:

- En un horno, marca Lindberg/Blue M, se programa una rampa de calcinación con incrementos de temperatura de 100°C, cada una de ellos y con una duración de 2 h. Una vez alcanzada la temperatura de 550°C, ésta se mantiene por 6 horas más.

5.1.2. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los patrones de DRX, fueron obtenidos en un equipo Siemens D-5000 utilizando radiación Cu K α , con incrementos de 0.02° y con una medida de frecuencia de 2.4 s⁻¹, en el intervalo 2 θ entre 0.5° y 10°. Todos los difractogramas de DRX de los materiales MCM-41 están asociados con la simetría hexagonal *p6m*; la presencia de varios picos (al menos tres bien definidos) en el patrón de difracción revela la presencia de un arreglo hexagonal de poros cilíndricos que se extiende a lo largo de cada una de las partículas primarias (granulos) que constituyen a estos materiales. En particular, el pico de difracción asociado con el plano 100, d₁₀₀, es utilizado para calcular (mediante

la ecuación [3.3] el diámetro promedio de los poros, W_{DRX} , que constituyen a estos materiales. Las **figuras 5.1, 5.2 y 5.3** muestran los DRX para las tres muestras MCM-41.

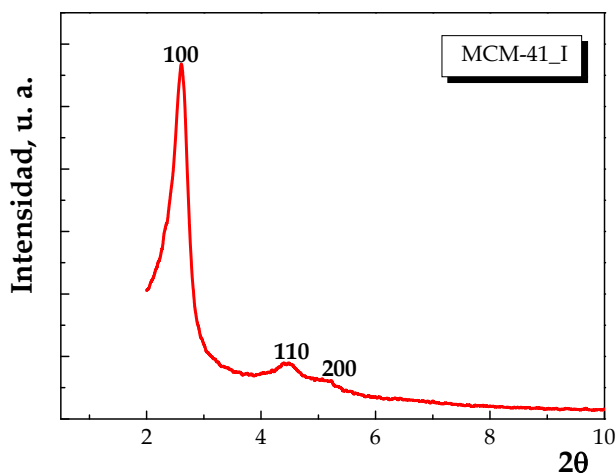


Figura 5.1 Patrón de DRX para la muestra de sílice MCM-41_I.

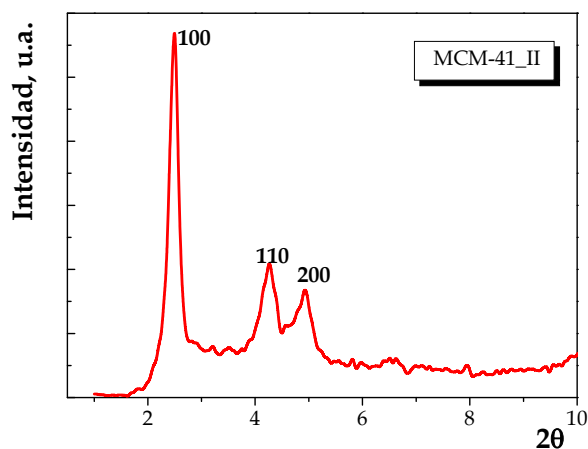


Figura 5.2 Patrón de DRX para la muestra de sílice MCM-41_II.

De los tres sólidos preparados, la muestra MCM-41_III es la que presenta un mayor grado de uniformidad estructural, en cuanto a su arreglo hexagonal de poros se refiere. Esto se infiere debido a la presencia de un mayor número de picos de difracción (i.e. en este sólido se insinúa un cuarto pico alrededor de $2\theta \approx 5.8^\circ$). La muestra MCM-41_II también presenta un alto grado de uniformidad, por lo que puede concluirse que la metodología propuesta por Grün et al, permite obtener muestras con mayor grado de uniformidad estructural en comparación a la metodología en

dónde se prepara la muestra bajo condiciones de temperatura ambiente y utilizando NaOH como base. De hecho para la muestra MCM-41_I ya no es tan fácil identificar el pico 200.

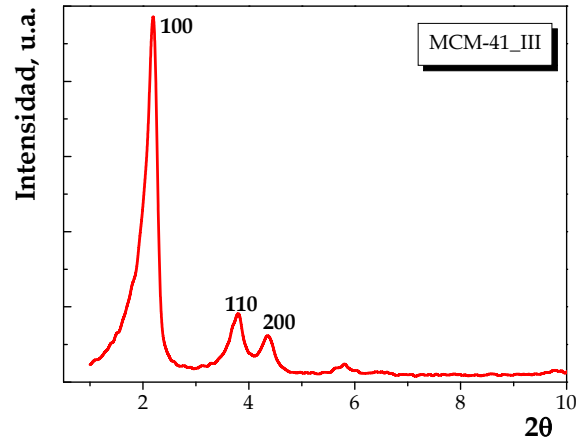


Figura 5.3 Patrón de DRX para la muestra de sílice MCM-41_I.

Como se mencionó en párrafos anteriores, mediante la ecuación [3.3] es posible determinar el diámetro de poros a partir de la técnica de DRX, sin embargo será hasta la *sección 5.1.7* en donde se utilizará dicha ecuación, pues es necesario obtener primero el valor de V_{MESO} (volumen total de mesoporos) para calcularlo. Éste parámetro se obtendrá mediante los métodos comparativos propuestos por Sing et al⁽⁴⁾. Otro parámetro estructural de interés, sobre todo en cuanto a aplicaciones orientadas a catálisis se refiere es: el espesor, b , de las paredes porosas de estos materiales. Para calcular este parámetro, es necesario conocer la distancia entre los centros de dos poros adyacentes, denotada como a . Ésta se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \times d_{100} \quad [5.1]$$

En donde, d_{100} representa la distancia entre planos cristalográficos, la cual se relaciona con a por medio de las propiedades geométricas del arreglo hexagonal entre poros cilíndricos, como el que existe en este tipo de materiales.

Una vez conocido el parámetro a , es posible calcular el espesor de las paredes porosas, b , de cada material MCM-41, siempre que sus patrones de DRX presenten picos de difracción bien definidos. La relación es:

$$b = a - W_{DRX} \quad [5.2]$$

Donde W_{DRX} representa el diámetro del poro y es calculado mediante la ecuación [3.3]

5.1.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE N₂ DE LOS MATERIALES MCM-41

En las **figuras 5.4 a 5.6** se muestran las isotermas de sorción de nitrógeno para cada uno de los materiales tipo MCM-41 sintetizados. Todas las isotermas de sorción presentan la característica de reversibilidad, es decir no hay histéresis de adsorción durante el proceso completo de sorción, lo cual es típico de los materiales MCM-41. La verticalidad, inclinación o pendiente de las curvas de adsorción/desorción en la región de presión relativa por debajo de 0.4 es más pronunciada en las muestras MCM-41 II y III que para la muestra MCM-41 I, en donde dicha verticalidad es menor. Este comportamiento de las curvas de adsorción se asocia generalmente al grado de uniformidad en el tamaño y arreglo de los poros que constituyen a una muestra, es decir, entre mayor sea la verticalidad de las ramas de adsorción-desorción, se puede inferir que cada uno de los poros que constituyen al material es, aproximadamente, del mismo tamaño y el arreglo es más regular. Por otro lado, una menor verticalidad estará asociada con muestras que poseen poros de diversos tamaños, los cuales se van llenando con condensado capilar de manera paulatina conforme la presión relativa del N₂ se incrementa. Respecto a la presión relativa a la cual se localiza este escalón en las isotermas de adsorción de MCM-41, es posible inferir de manera cualitativa cuál de las muestras tendrá un sistema de poros de mayor tamaño. Conforme el escalón se localice a valores de presión relativa mayores, se tienen muestras con mayor tamaño de poros y viceversa. En el caso de las muestras analizadas es difícil discernir este punto entre las muestras MCM-41_I y MCM-41_II; sin embargo, esto último resulta más evidente al observar los difractogramas de DRX. Es decir, de acuerdo a la posición del pico de difracción asociado con el plano [1 0 0], es posible determinar qué muestra tendrá poros de mayores dimensiones; en este caso, conforme la posición del pico d_{100} se localice a valores más pequeños de ángulo de difracción, mayor será la dimensión de los poros presentes en la muestra. Para el caso de los materiales caracterizados en este trabajo, dicho orden (mayor a menor conforme al tamaño de sus poros) es el siguiente: MCM-41_III > MCM-41_II > MCM-41_I, ver TABLA 5.I.

TABLA 5.I Parámetros obtenidos por la técnica de DRX para los materiales MCM-41

MUESTRA	2 θ	d_{100} / nm
MCM-41_I	2.60	3.40
MCM-41_II	2.49	3.55
MCM-41_III	2.19	4.03

Un aspecto interesante es lo referente a la capacidad de adsorción que cada una de las muestras presenta. Por ejemplo, en la **figura 5.7** se muestran las isothermas de sorción de las tres muestras preparadas, ahí se puede observar que la muestra MCM-41_I presenta la mayor capacidad de adsorción. Este comportamiento posiblemente se relaciona con el tipo de base utilizada en la preparación de los materiales, es decir, parecería ser que la base NaOH induce a la formación de un gran número de micelas ocasionando que el material resultante, muestra MCM-41_I, tenga una gran capacidad de sorción en comparación con la muestra MCM-41_II (ver **figura 5.7**), en la cual se utilizó la base NH_4OH y bajo las mismas condiciones de temperatura que la anterior. Este aspecto también puede explicarse notando que el tamaño de las micelas cilíndricas de CTAB disminuye conforme a un mayor pH de la solución de origen⁽⁵⁾. Por otro lado, las muestras MCM-41_II y III muestran diferencias estructurales, en este caso el parámetro a considerar sería la temperatura de síntesis, puesto que en ambos casos se hizo uso de la misma base (i.e. NH_4OH). La muestra MCM-41_III posee una capacidad de adsorción mayor que la del substrato MCM-41_II, y además (como se verá más adelante) los poros resultantes son de mayor tamaño. Por lo tanto, las condiciones hidrotérmicas de síntesis en este tipo de materiales, como ya se ha reportado en otros trabajos, juegan un papel muy importante en la estructura final de los sólidos MCM-41.

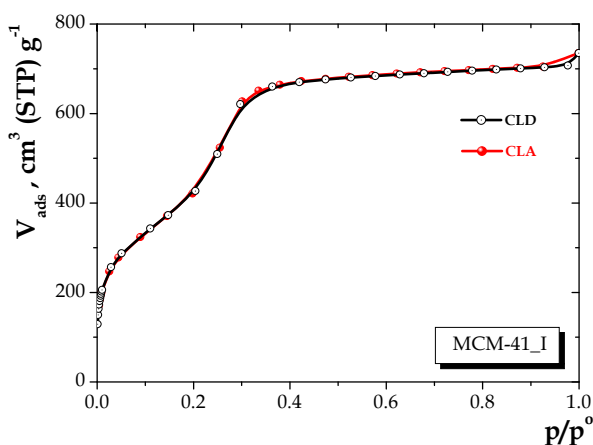


Figura 5.4 Isotherma de sorción de N_2 a 76 K para la muestra de sílice MCM-41_I.

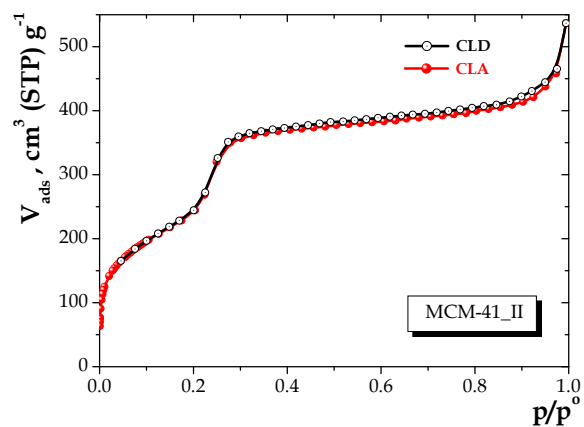


Figura 5.5 Isotherma de sorción de N_2 a 76 K para la muestra de sílice MCM-41_II.

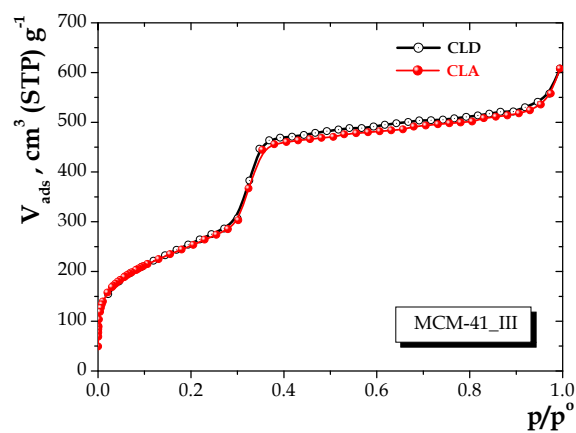


Figura 5.6 Isotherma de sorción de N_2 a 76 K para la muestra de sílice MCM-41_III.

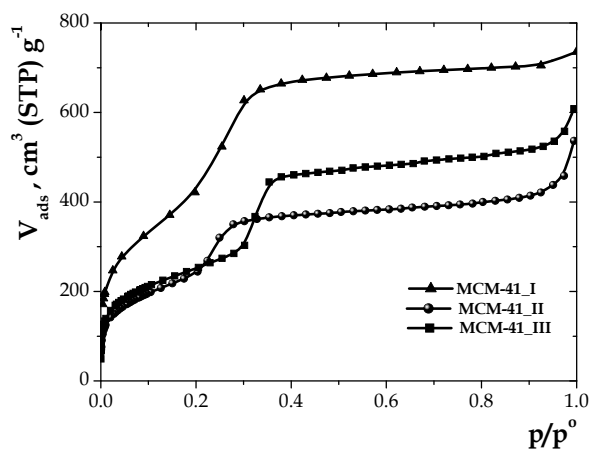


Figura 5.7 Isothermas de sorción de N_2 a 76 K de las muestras de sílice tipo MCM-41.

5.1.4. GRÁFICOS COMPARATIVOS (GRÁFICOS α_s DE SING) PARA SUBSTRATOS MCM-41

En el Capítulo 3 se discutieron algunos de los aspectos relacionados con los métodos comparativos. Inicialmente el objetivo de éste método era el de encontrar similitudes respecto al proceso de adsorción en una variedad de sólidos no porosos, esto con el fin de contar con datos experimentales que pudieran dar información acerca de la naturaleza de la capa adsorbida formada durante el proceso de sorción de vapores. Más tarde, la idea se utilizó con el propósito de contar con expresiones que predijeran la magnitud del espesor, t , de la capa adsorbida sobre superficies planas y aplicarlas como primera aproximación en el cálculo de la FDTP. Como ya también se mencionó dicha metodología se extendió hacia la elucidación de aspectos estructurales relacionados con los sólidos micro y mesoporosos.

5.1.4.1. METODOLOGÍA DE LOS GRÁFICOS α_s DE SING

Los gráficos α_s se obtienen a partir de la curva α de un sólido de referencia, ésta última se construye al dividir cada una de las cantidades adsorbidas, del sólido de referencia (contenidas en su isoterma de sorción), con la cantidad adsorbida correspondiente a $p/p^o = 0.4$. En la **figura 5.8** se muestra la isoterma de sorción de N_2 así como la curva α de la sílice macroporosa LiChrospher Si-1000 de Jaroniec et al.⁽⁶⁾, y la cual ha sido utilizada en el presente trabajo.

La idea de los métodos comparativos consiste en construir un gráfico α_s que contenga información sobre las cantidades adsorbidas del sólido de interés (en este caso el de los materiales tipo MCM-41) como función del parámetro α_s del sólido no poroso de referencia. Como se puede ver en la **figura 5.8**, el parámetro α_s es función de la presión relativa y es relativamente fácil asociarlo con cada valor de la cantidad adsorbida del sólido de interés a través del mismo valor de presión relativa de los puntos de la isoterma.

En la **figura 5.9** se presentan los gráficos α_s asociados con las isotermas de N_2 de los materiales tipo MCM-41.

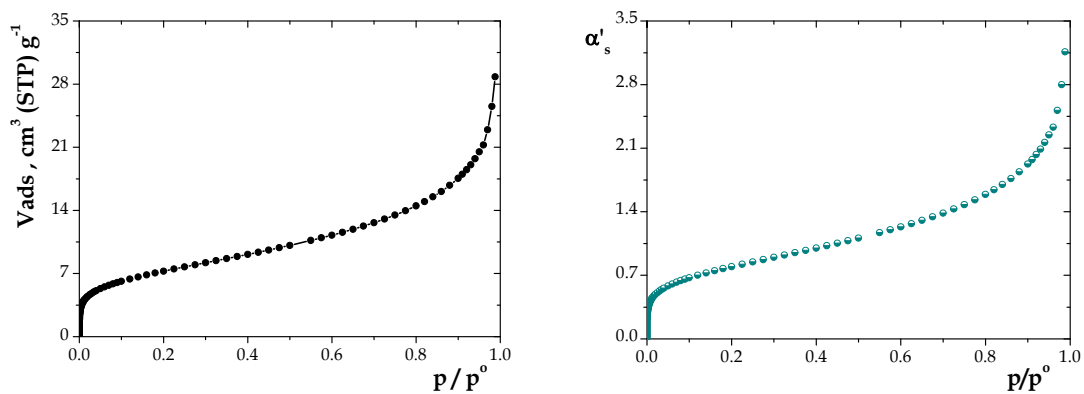
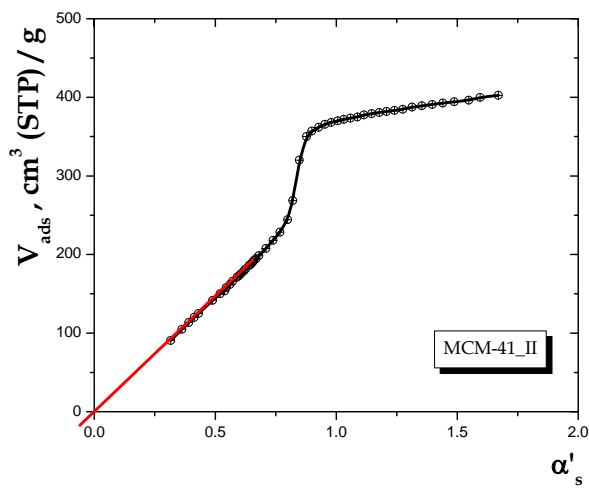
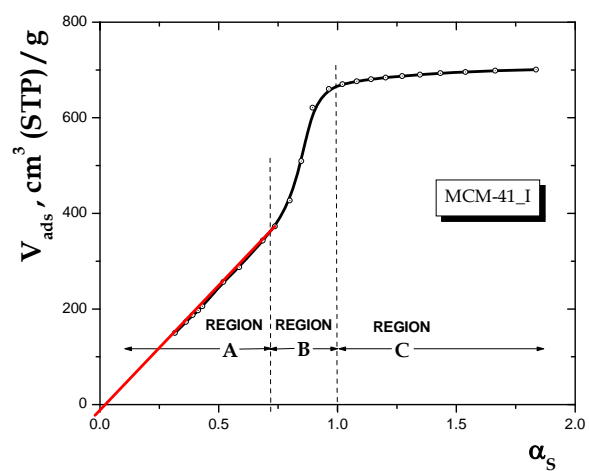


Figura 5.8 a) Isoterma de sorción de N_2 para la muestra macroporosa la sílice macroporosa LiChrospher Si-1000 de Jaroniec et al.⁽⁶⁾; b) Curva α del sólido de referencia, cada una de las cantidades adsorbidas de la isoterma de sorción se dividió por la cantidad: $V_{ads}(p/p^0 = 0.4) = 9.12 \text{ cm}^3 \text{ (STP) g}^{-1}$.



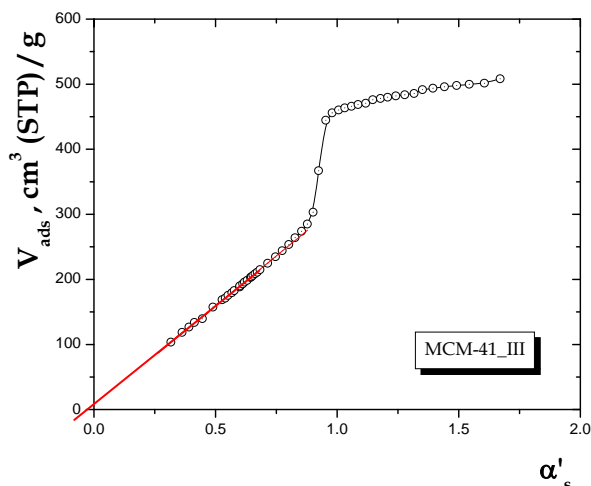


Figura 5.9 Gráficos α_s para las muestras MCM-41. La isoterma de referencia (material no poroso) es la propuesta por Kruk et al.

En cada una de las gráficas anteriores es fácil distinguir tres regiones:

- **Región A:** asociada con la adsorción en multicapa sobre toda la superficie disponible del material de interés (i.e. a valores de α_s por debajo de 0.7, ver **figura 5.9**). A partir de la pendiente de la línea recta de esta región es posible estimar el área total del material (i.e. utilizando el área del material no poroso de referencia como se verá en el siguiente párrafo), la cual puede considerarse como una contribución del área asociada con los poros cilíndricos que constituyen el arreglo hexagonal así como de la superficie externa de cada uno de los gránulos que constituyen a estos materiales.
- **Región B:** asociada con la condensación capilar dentro de los poros cilíndricos del arreglo hexagonal (valores de $\alpha_s \in (0.7, 1.0)$), esta región está caracterizada por el aumento abrupto de la cantidad adsorbida en función del parámetro α .
- **Región C:** asociada con la adsorción sobre la superficie externa de cada uno de los gránulos que constituyen estos materiales, exclusivamente. Mediante la pendiente de la línea recta de esta región es posible estimar el área externa de las partículas primarias del material.

5.1.5. MICROPOROSIDAD EN LAS MUESTRAS MCM-41

Como se mencionó en el Capítulo 3, los gráficos α_s permiten detectar la presencia de microporos en sólidos de interés. Esto se refleja cuando la línea recta, perteneciente a la región A, tiene una ordenada al origen diferente de cero. En la **figura 5.9** se puede observar que, excepto en el caso de la muestra MCM-41_III, las curvas de la región A pasan por el origen (obsérvese que la línea recta ha sido extrapolada hacia el eje de las ordenadas). Aún en el caso de la muestra MCM-

41_III la contribución por microporos puede considerarse muy baja respecto al volumen total de poros de la muestra por lo que en este caso las magnitudes de los parámetros estructurales no se ven afectadas por este aspecto.

5.1.6 CÁLCULO DE ÁREAS SUPERFICIALES ESPECÍFICAS MEDIANTE LOS MÉTODOS COMPARATIVOS

De acuerdo con Sing⁽⁴⁾, existe una proporcionalidad entre las pendientes m de las rectas asociadas con las regiones A y C, y las áreas expuestas por los materiales de interés. Dicha proporcionalidad está dada por la siguiente relación:

$$\frac{m_{\alpha}(\text{interés})}{m_{\alpha}(\text{referencia})} = \frac{A(\text{interés})}{A(\text{referencia})}$$

La expresión anterior corresponde a la ecuación [3.1], ya presentada en el Capítulo 3.

Para el caso especial, en donde la isoterma de referencia es la de Jaroniec et al.⁽⁶⁾, se tendrá lo siguiente:

$$A(\text{referencia}) = 25.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$m_{\alpha}(\text{referencia}) = 9.12 \text{ cm}^3 \text{ (STP) g}^{-1}$$

Al sustituir estos valores en la ecuación anterior tendremos:

$$A(\text{interés}) = m_{\alpha}(\text{interés}) \times 2.752 ; \text{ en unidades de m}^2/\text{g} \quad [5.3]$$

En cada región (A y C) es necesario conocer $m_{\alpha}(\text{interés})$ para poder calcular, como ya se dijo anteriormente, el área superficial específica total, A_{TOT} , y el área superficial específica externa, A_{EXT} , utilizando la relación [5.3]. Una vez conocidos estos parámetros, la contribución al área superficial específica debida exclusivamente a las paredes de los poros del arreglo hexagonal, A_{MESO} , se obtiene mediante la diferencia entre estas dos cantidades, es decir, mediante la siguiente ecuación:

$$A_{\text{MESO}} = A_{\text{TOT}} - A_{\text{EXT}} \quad [5.4]$$

En la TABLA 5.II se presentan los resultados obtenidos sobre las áreas superficiales específicas de los materiales **MCM-41** que se obtienen al utilizar los métodos comparativos y la ecuación **BET**. En principio tanto los valores de A_{BET} como A_{TOT} deberían presentar una adecuada concordancia, sin embargo y como ya se mencionó en el Capítulo 3, en ocasiones el intervalo de análisis de la ecuación **BET** provoca que, en el caso de muestras con poros de dimensiones muy pequeñas, se obtengan sobrestimaciones en la capacidad de la monocapa originando la consecuente sobrestimación del área **BET**.

De acuerdo a los valores reportados en la TABLA 5.II se aprecia que A_{BET} siempre está por arriba de los valores A_{TOT} , hecho que corrobora lo dicho anteriormente, sin embargo en el caso de la muestra **MCM-41_III**, se tiene la mejor concordancia entre los parámetros anteriormente mencionados. Tal vez este último resultado sea una segunda prueba que refuerza la hipótesis emitida anteriormente, es decir que en sólidos con poros de menores dimensiones ocurren mayores desviaciones, ya que precisamente la muestra antes referida es la que posee poros con diámetros de mayor dimensión que las muestras **MCM-41_I** y **II**. Será hasta que se realice el análisis de estos parámetros, en muestras tipo **SBA-15**, que se podrá tener una mejor idea sobre este tipo de resultados.

TABLA 5.II Áreas superficiales específicas obtenidas por el método BET y por los gráficos α_s de Sing

MUESTRA	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{TOT}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{EXT}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{MESO}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$
MCM-41_I	1573	1441	99	1342
MCM-41_II	888	682	137	545
MCM-41_III	914	832	191	641

5.1.7. CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LOS POROS CILÍNDRICOS DEL ARREGLO HEXAGONAL

La parte lineal de la región C de los gráficos α_s , constituye nuevamente una fuente de información importante relativa a la textura de los materiales tipo **MCM-41**. Mediante la extrapolación de dicha parte lineal hacia el eje de las ordenadas (cantidad adsorbida), se puede obtener información sobre el volumen asociado con los poros cilíndricos del arreglo hexagonal, V_{MESO} , ya que el inicio de esta región (región C) representa el final del proceso de la condensación capilar en todos los poros asociados con dicho arreglo. La intersección de esta línea con el eje de las

ordenadas dará el valor de dicho parámetro. Por otra parte este parámetro es el mismo que se utiliza en las relaciones [3.2] y [3.3] para calcular: $W_{4V/A} = 4V_{MESO}/A_{MESO}$ y W_{DRX} , y a su vez el valor de W_{DRX} en la expresión [5.2] para calcular la magnitud b de manera indirecta. En la TABLA 5.III se presentan los valores de algunos parámetros obtenidos mediante la técnica de DRX así como el volumen de mesoporos, obtenido por los métodos comparativos.

TABLA 5.III Parámetros estructurales asociados con los materiales MCM-41

MUESTRA	2 θ	d_{100}/nm	W_{DRX}/nm	a/nm	b/nm	$V_{MESO}/cm^3 g^{-1}$	$W_{4V/A}/nm$
MCM-41_I	2.60	3.40	3.41	3.93	0.52	0.989	2.95
MCM-41_II	2.49	3.55	3.11	4.10	0.99	0.496	3.64
MCM-41_III	2.19	4.03	3.70	4.65	0.95	0.597	3.73

La distancia relacionada con el pico de difracción, d_{100} , se obtiene mediante la Ley de Bragg: $\lambda = 2 d_{100} \text{ sen } \theta$; donde $\lambda^{Cu} = 1.542 \text{ \AA}$

5.1.7.1. DISCUSIÓN SOBRE LOS RESULTADOS DE LA TABLA 5.III

Los valores del parámetro b (espesor de las paredes porosas) para el caso de las muestras MCM-41_II y III son mayores al correspondiente a la muestra MCM-41_I; en este caso el uso de la base NH_4OH provoca que las muestras MCM-41_II y III posean paredes porosas más gruesas, aspecto de sumo interés en el campo de la catálisis (i.e. mayor resistencia mecánica y térmica). Existe una incongruencia entre el valor del parámetro d_{100} y el parámetro W_{DRX} de la muestra MCM-41_I ya que son casi idénticos y se esperaría un valor más pequeño para el diámetro del poro. En este caso sería recomendable realizar más cuidadosamente el análisis de DRX para este tipo de muestras con el fin de corroborar el valor obtenido para dichos parámetros. Por otra parte, al comparar las magnitudes del diámetro de poro obtenido por DRX y el obtenido de consideraciones geométricas, se puede observar que en el caso de la muestra con mayor uniformidad estructural, es decir la muestra MCM-41_III, se presenta una alta coincidencia. En la siguiente sección se comparará este último parámetro con el obtenido por el análisis de la FDTP de cada una de las muestras analizadas.

5.1.8. FDTP PARA LAS MUESTRAS MCM-41 MEDIANTE LOS ANÁLISIS PROPUESTOS POR BROEKHOFF-DE BOER; KRUK-JARONIEC-SAYARI; NLDFT Y GCMC

En la **figura 5.10** se muestran las **FDTP** obtenidas para las tres muestras **MCM-41** analizadas en este trabajo. Para los tratamientos de Broekhoff-de Boer (BdB) y de Kruk-Jaroniec-Sayari (**KJS**) se utilizó el algoritmo clásico **BJH** para el cálculo de la **FDTP**, pero utilizando versiones de la ecuación de Kelvin modificadas; en la siguiente sección se detallan las ecuaciones implicadas en estas dos metodologías.

5.1.8.1. TRATAMIENTO DE LA CONDENSACIÓN CAPILAR EN POROS CILÍNDRICOS DE ACUERDO A BROEKHOFF Y DE BOER^(7,8)

La condensación capilar en poros cilíndricos abiertos por ambos extremos, ocurre cuando el menisco cilíndrico, formado en las paredes de dicho poro alcanza un valor crítico denotado t_c . Éste parámetro está íntimamente asociado con el radio del poro, r , donde se forma y con la presión relativa, p/p^0 , mediante la siguiente expresión de Kelvin modificada y que fue propuesta por Broekhoff y de Boer:

$$RT\ln(p^0/p) = -\frac{\gamma^{\ell v}V^\ell}{r-t} - F(t) \quad [5.5]$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, $RT\ln(p^0/p)$ es el denominado potencial de adsorción, $\gamma^{\ell v}$ es la tensión superficial de la interfase líquido-vapor, V^ℓ el volumen molar del adsorbato, el cual se asume que es igual al de la fase volumétrica pura, y $F(t)$ es la contribución al potencial de adsorción debido a las fuerzas atractivas que ejercen las paredes del adsorbente sobre las moléculas de adsorbato. La ecuación [5.5] difiere de la ecuación clásica de Kelvin (ver ecuación [3.4]) en el término $F(t)$. En el caso de la adsorción de nitrógeno a 77 K sobre una superficie plana, $F(t)$ puede expresarse de la siguiente manera:

$$F(t/\text{Å}) = RT\ln(10) \times (13.99/t^2 - 0.034) \quad [5.6]$$

la cual se basa en una expresión previamente derivada por Harkins y Jura⁽⁸⁾ para el espesor de la capa adsorbida.

Dependiendo de la geometría del poro, $F(t)$ puede calcularse a partir de las contribuciones de atracción tipo Van der Waals entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente.

El proceso de la condensación capilar, en un poro cilíndrico abierto por ambos extremos, ocurre cuando el término $RT \ln(p^0/p)$ alcanza un valor máximo y cuando se cumple con la siguiente condición:

$$\left. \frac{dF(t)}{dt} \right|_{t=t_c} - \frac{\sigma v \ell}{(r-t_c)^2} = 0 \quad [5.7]$$

Para un poro cilíndrico de radio r , las expresiones [5.5] y [5.7] constituyen un conjunto de ecuaciones que permiten calcular el valor crítico de t_c , asociado a una presión crítica $(p/p^0)_c$ a la cual el poro es invadido de condensado capilar de manera irreversible.

5.1.8.2 METODOLOGÍA KRUK—JARONIEC—SAYARI PARA EL CÁLCULO DE LA FDTP DE SÓLIDOS MCM-41

La metodología propuesta por **Kruk-Jaroniec-Sayari**⁽⁹⁾, consiste en utilizar la ecuación de Kelvin (ecuación [3.4]) modificada de la siguiente forma:

$$r = - \frac{2 \gamma^{lv} V^\ell}{RT \ln(p/p^0)} + t + 0.3 \text{ nm} \quad [5.8]$$

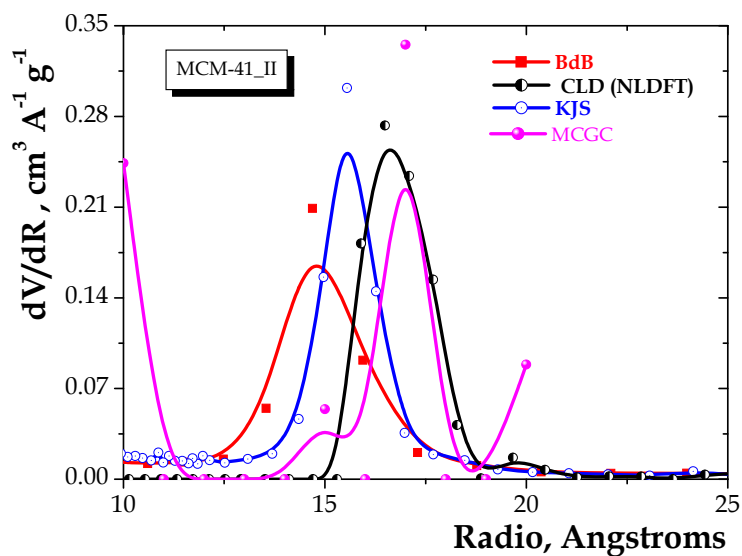
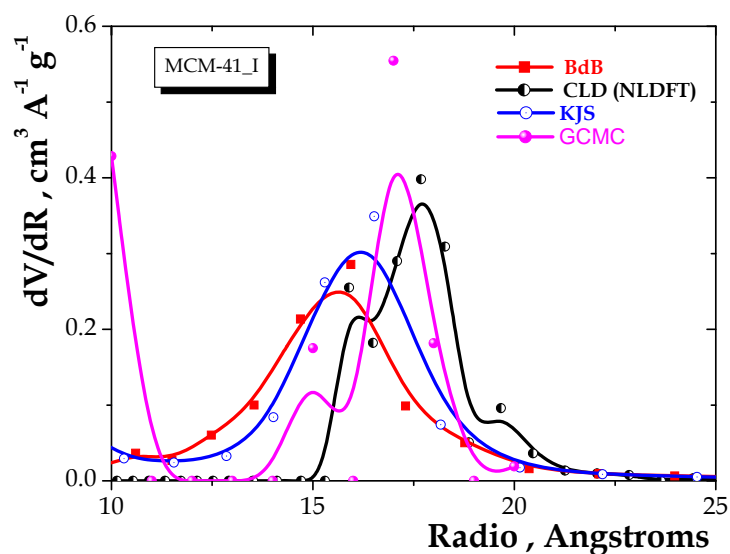
Donde:

$$t = 0.1 \left[\frac{60.65}{0.03071 - \log(p/p^0)} \right]^{0.3968} \quad [5.9]$$

La ecuación [5.8] considera la formación de un menisco hemisférico durante el proceso de adsorción. La ventaja de esta metodología es que las ecuaciones [5.8] y [5.9] son muy fáciles de resolver e incluso se puede utilizar una hoja de cálculo para obtener la magnitud de cada uno de los parámetros implicados. De acuerdo a Jaroniec et al., la expresión para t (ecuación [5.9]) fue obtenida utilizando información experimental contenida en las isothermas de sorción de N_2 de un número relativamente alto de muestras **MCM-41** de alta uniformidad estructural.

Respecto a la metodología propuesta en la **NLDFT** (ver detalles en el Capítulo 3), se utiliza un kernel para este cálculo, el cual ya está incluido en el software del aparato de adsorción Quantachrome 1LC; por último, en el análisis **GCMC** se recurrió a un conjunto de isothermas

teóricas correspondientes a poros cilíndricos hipotéticos de radios entre 1.00 y 2.00 nm, con incrementos de 0.1 nm. Las isothermas **GCMC** teóricas se encuentran reportadas en la TABLA 4.II y visualizadas en la **figura 4.4**. Los datos de adsorción para todas las isothermas de sorción GCMC teóricas, se expresaron en unidades de milimoles por gramo.



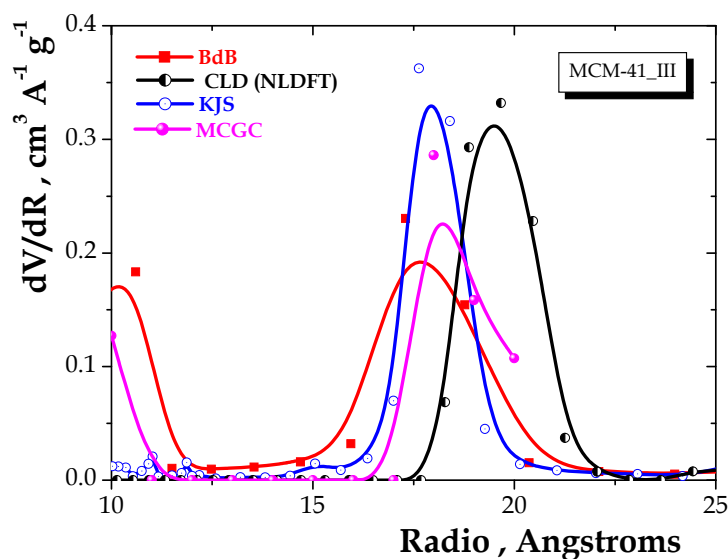


Figura 5.10 FDTP para las muestras MCM-41, calculadas a partir de diferentes métodos.

TABLA 5.IV. Tamaños de poro (moda) calculados por diferentes métodos.

MUESTRA	W_{DRX}/nm	$W_{4V/A}/nm$	W_{KJS}/nm	W_{BdB}/nm	W_{NLDFT}/nm	W_{MCGC}/nm
MCM-41_I	3.41	2.95	3.30	3.19	3.54	3.40
MCM-41_II	3.11	3.64	3.11	2.94	3.30	3.40
MCM-41_III	3.70	3.73	3.53	3.46	3.93	3.60

5.1.9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La tendencia general sobre los valores de diámetro de poro mediante las diferentes metodologías en el cálculo de la FDTP es la siguiente: $W_{NLDFT} > W_{MCGC} > W_{KJS} > W_{BdB}$. Sólo para la muestra MCM-41_II la metodología de Monte Carlo arroja un valor más alto con respecto al análisis de la NLDFT, en este caso es importante mencionar que es necesario contar en el futuro con un mayor número de isothermas de sorción teóricas (i.e. radios de poro mayores a 2 nm) para lograr una mayor precisión en las muestras con tamaños de poro superiores a los del sólido MCM-41_II. Como puede observarse en la figura 5.10, para las muestras MCM-41_I y III, es necesario contar con un número de isothermas (tanto para radios menores como superiores a los 2 nm) más grande para poder realizar un cálculo más exacto de la FDTP. Por otro lado, se puede apreciar una buena concordancia entre los análisis realizados con las metodologías GCMC y NLDFT, respecto a los métodos KJS y BdB para estas muestras, se confirma que éstas últimas subestiman en décimas de nanómetro el tamaño de poro.

Respecto a las metodologías alternas para obtener el tamaño de poro promedio, es decir la **DRX** y la fórmula basada en consideraciones geométricas (ecuación [3.2]), esta última arroja resultados con mayor diferencia respecto a los obtenidos por **NLDFT**. Este resultado es importante ya que se espera que para poros de geometría cilíndrica “ideal” la metodología geométrica se espera rinda resultados confiables, especialmente para muestras altamente uniformes (i.e. cilindros de radios muy parecidos y en arreglo hexagonal) desde el punto de vista estructural.

Si consideramos que para poros de geometría cilíndrica ideal se debe de cumplir la siguiente relación: $\frac{W_{\text{NLDFT}} A_{\text{MESO}}}{V_{\text{MESO}}} = 4$ y considerando como punto de referencia al método **NLDFT** para el tamaño del poro, es posible obtener para cada una de las muestras el valor correspondiente al lado izquierdo de la anterior expresión, ver TABLA 5.V:

TABLA 5.V Valores de la relación WA/V para los materiales MCM-41

MUESTRA	$W_{\text{NLDFT}} / \text{nm}$	$A_{\text{MESO}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{MESO}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\frac{W_{\text{NLDFT}} A_{\text{MESO}}}{V_{\text{MESO}}} \times 1000^{-1}$
MCM-41_I	3.54	1342	0.989	4.8
MCM-41_II	3.30	545	0.496	3.6
MCM-41_III	3.93	641	0.597	4.2

De estos resultados, sólo para la muestra **MCM-41_III** se puede observar un valor cercano a 4, dado que este sólido es que muestra mayor uniformidad estructural (ver secciones 5.1.2 y 5.1.3). En los otros dos casos, se tiene una concordancia menor dado que los capilares no son tan uniformes como en la muestra anterior. En la siguiente sección se mostrará para materiales **SBA-15**, mediante los análisis **FDTP** de las curvas de barrido descendentes primarias, que los poros de estos substratos no son perfectamente cilíndricos, sino que muestran ondulaciones a lo largo de su eje principal. Para los sólidos **MCM-41**, el análisis a partir de curvas de barrido primarias descendentes no es posible llevarlo a cabo, ya que como se mencionó anteriormente las isothermas de éstos materiales no presentan ciclos de histéresis. Sin embargo el cociente $\frac{W_{\text{NLDFT}} A_{\text{MESO}}}{V_{\text{MESO}}}$ anteriormente mencionado puede ser considerado como un posible parámetro para obtener información sobre la calidad de los poros que constituyen a los materiales **MCM-41**. Por ejemplo, para que el cociente anterior esté por arriba de 4, podría considerarse que el diámetro de los poros se está sobrestimando, lo cual ocurre si durante la adsorción de N_2 opera el fenómeno asistido de llenado de poros, es decir cuando el poro presenta ondulaciones a lo largo de su eje longitudinal. En el caso de que el cociente se

encuentre por debajo de 4, se puede pensar que el diámetro W_{NLDFT} se estaría subestimando, lo cual, de acuerdo a lo reportado por Ravikovitch et al⁽¹⁰⁾ sería poco probable a menos que la metodología del GCMC lo pudiera indicar así.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES SBA-15

La preparación de los materiales tipo SBA-15 requiere de los siguientes reactivos: copolímero en tribloques con nombre comercial Pluronic P104, $\text{EO}_{27}\text{PO}_{61}\text{EO}_{27}$ (de BASF), tetraetoxisilano (TEOS), (Aldrich 98%) y ácido clorhídrico, HCl, (Monterrey 38% vol.).

A partir de estos reactivos, se prepararon una serie de 3 muestras; en la TABLA 5.VI se indican las cantidades utilizadas para cada una de las muestras **SBA-15**. En particular, para el sólido designado SBA-15_C, se utilizaron 1.5 g del copolímero en tribloques P104 y se disuelven en 48 cm³ de una solución acuosa de ácido clorhídrico 2M dentro de una botella de polipropileno. La mezcla resultante se calienta a 50°C y una vez alcanzada dicha temperatura, se le adicionan 3.7 cm³ de tetraetoxisilano (TEOS), gota a gota y con agitación vigorosa. Esta última mezcla se mantiene a 50°C y sin agitación, durante 24 h y posteriormente la temperatura se aumenta a 80°C, manteniendo así el sistema de reacción durante 48 h más. El precipitado formado se filtra y se lava con abundante agua desionizada. Con el fin de remover el surfactante y crear los poros, las muestras son calcinadas a 550°C (rampa de 1°C min⁻¹) durante 6 h.

TABLA 5.VI Cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis de las muestras SBA-15

Muestra	TEOS / cm ³	P104 / g	H ₂ O + HCl ^a
SBA-15_A	3.7	0.6	45 cm ³ H ₂ O + 7.9 cm ³ HCl
SBA-15_B	3.7	0.6	45 cm ³ H ₂ O + 7.9 cm ³ HCl
SBA-15_C	3.7	1.5	48 cm ³ HCl 2M

^a HCl 38%

5.2.1. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPECIES SBA-15 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los patrones de **DRX**, fueron obtenidos en un equipo Siemens D-5000 utilizando radiación Cu K α con incrementos de 0.02° y en un tiempo de 2.4 s⁻¹, en el intervalo 2 θ entre 0.5° y 10°. En las **figuras 5.10** y **5.11** se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras SBA-15_B y SBA-15_C; el difractograma correspondiente a la muestra SBA-15_A es muy similar al de la muestra SBA-15_B.

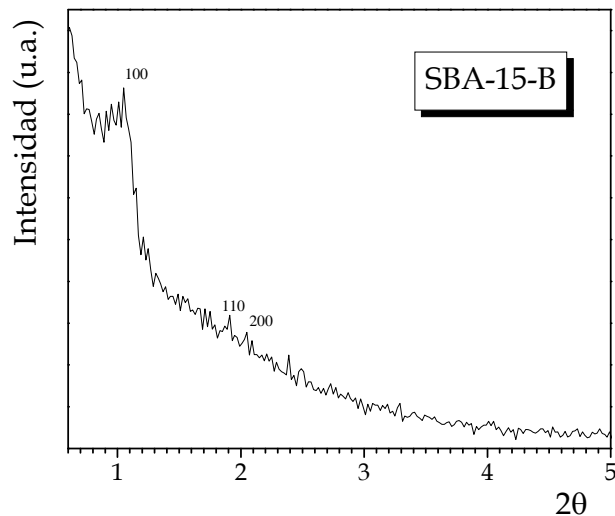


Figura 5.10 Difractograma de Rayos X de la muestra SBA-15_B

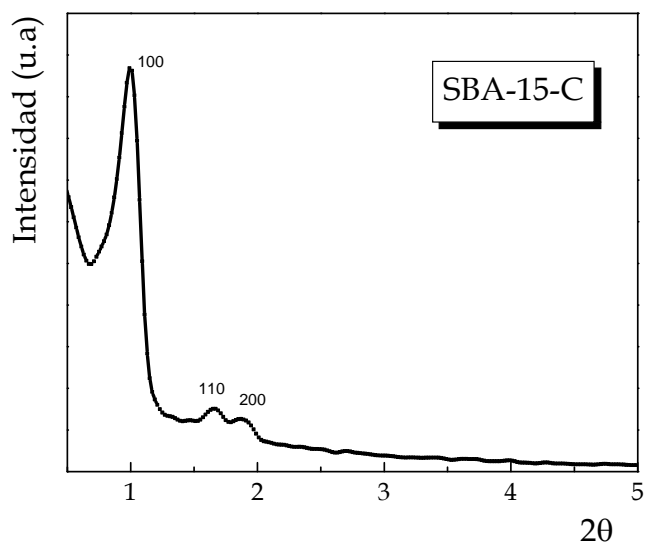


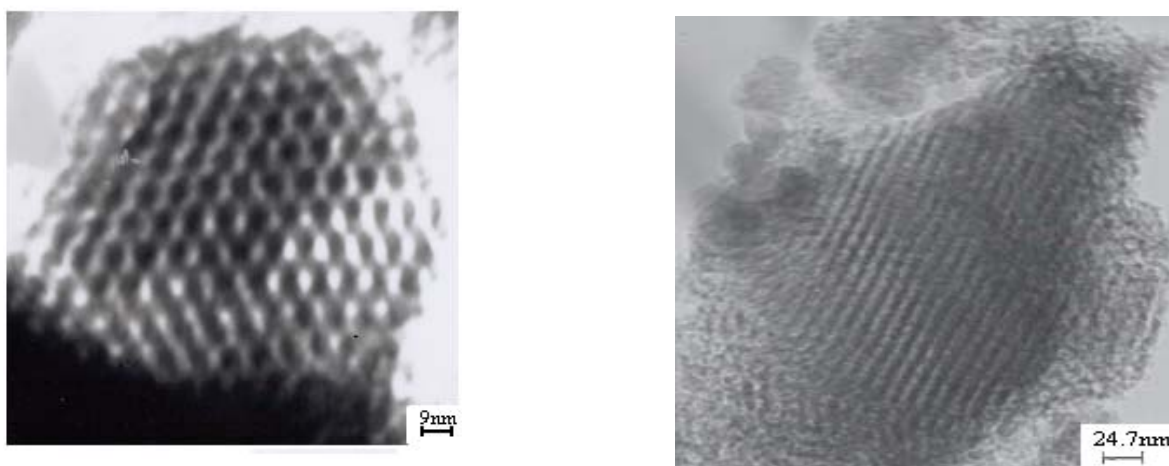
Figura 5.11 Difractograma de Rayos X de la muestra SBA-15_C

En las figuras anteriores puede apreciarse la presencia de los picos correspondientes a los planos cristalográficos (100) y (200). Como se ha reportado en la literatura, estos picos reflejan la presencia de un orden estructural ocasionado por el arreglo hexagonal de los poros cilíndricos a lo largo de cada una de los gránulos que conforman a estos materiales. En el caso de la muestra SBA-15_C, puede apreciarse un mayor grado de orden estructural debido a la más alta definición de sus picos. Así como en el caso de los materiales **MCM-41**, también es posible obtener información sobre la magnitud de los parámetros estructurales de las muestras **SBA-15** mediante la técnica de **DRX**. En particular, es posible calcular: el espesor de las paredes porosas, distancia entre centros de poros

adyacentes y diámetro de poros; para éste último se debe de recurrir al análisis de los gráficos α_s para poder conocer el volumen de mesoporos. Es pertinente mencionar que para las muestras SBA-15_A y SBA-15_B no es posible obtener con buena precisión los parámetros anteriormente mencionados debido a la falta de uniformidad estructural existente en estos substratos.

5.2.2. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA

Los poros de los materiales **SBA-15** se observaron con ayuda de un instrumento Zeiss modelo EM910 que opera a 120 kV. Las muestras fueron dispersadas, secadas y colocadas sobre rejillas de cobre. En las micrografías pueden observarse los arreglos mesoscópicos de los materiales **SBA-15**. En las **figuras 5.12 y 5.13** se muestran las micrografías correspondientes al sólido SBA-15_B. Los poros cilíndricos son observados perfectamente y éstos pueden ser vistos ya sea de frente o a lo largo de su eje.



Figuras 5.12 y 5.13 Microscopías de transmisión electrónica del material SBA-15_B

5.2.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE NITRÓGENO

Las isotermas de sorción de nitrógeno, en su punto de ebullición a las condiciones de la Cd. de México (76 K), se obtuvieron en un aparato volumetrico Autosorb 1L-C, marca Quantachrome. Antes del experimento de sorción, las muestras fueron desgasificadas por un periodo de 8 horas a 250°C. Para la operación del aparato de adsorción se requirió de los gases He y N₂ con grado UHP^{xv}. Las isotermas de adsorción se muestran en la **figura 5.14**.

^{xv} UHP: Ultra High Purity

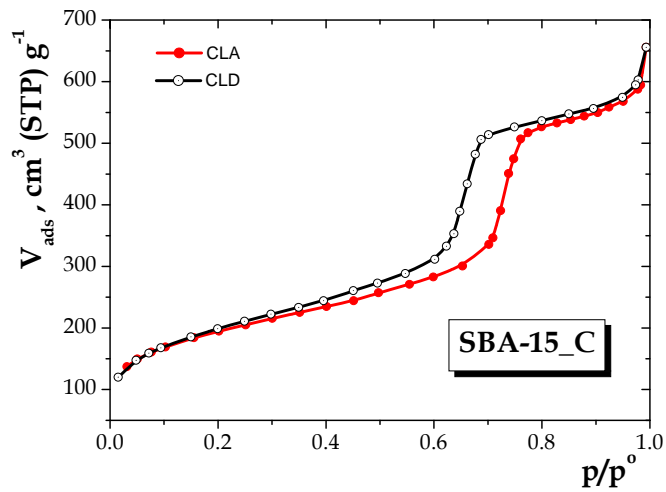
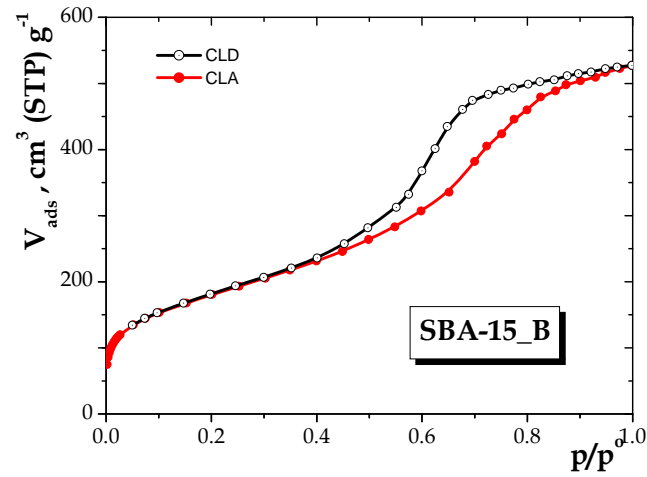
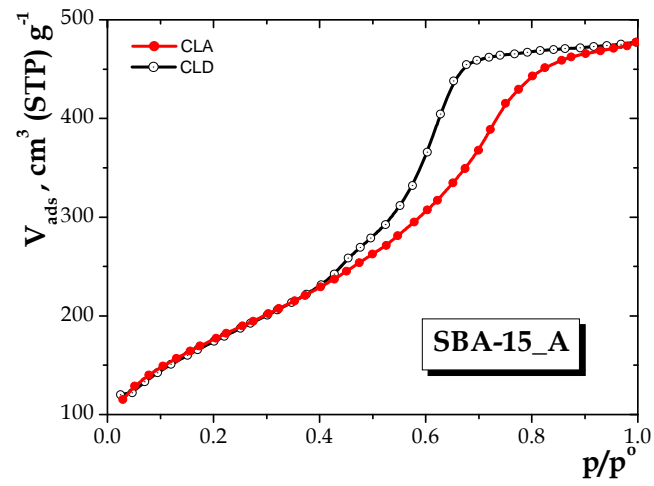
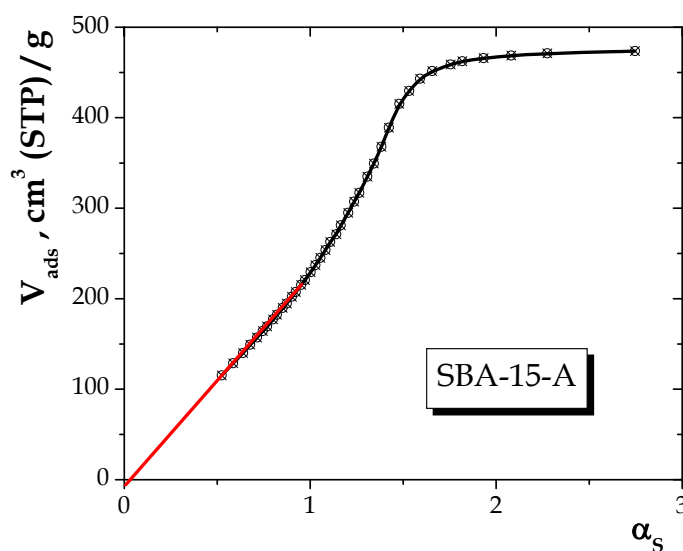


Figura 5.14 Isothermas de sorción de N_2 a 76 K de las muestras SBA-15

Todos los ciclos de histéresis de las isothermas obtenidas, pueden ser clasificados como tipo H1-H2, las muestras SBA-15_A y SBA-15_B poseen un carácter híbrido H1-H2 más que un tipo H1 puro. Una característica sobresaliente para cada una de las isothermas es la presencia de una región plana a valores altos de p/p^0 , lo cual es indicativo de la rigidez del conglomerado que constituye a los materiales y de que existe un volumen total de poros bien definido. En el caso de la isoterma de la muestra SBA-15_C, se puede apreciar un ligero incremento en la cantidad adsorbida a alta presión debido a la contribución de la porosidad correspondiente al espacio entre los gránulos que constituyen a los materiales.

5.3. GRÁFICOS COMPARATIVOS (GRÁFICOS α_s) PARA LOS SUBSTRATOS SBA-15

Como en el caso de los materiales tipo **MCM-41**, las curvas α_s de Sing⁽⁴⁾ también proporcionan información acerca de los parámetros estructurales de los materiales **SBA-15**. La única consideración adicional que se ha reportado en la literatura, es la existencia de microporos interconectantes en cada uno de los poros cilíndricos que constituyen a estos materiales. Jaroniec⁽¹¹⁻¹²⁾ fue el primero en realizar un estudio completo para elucidar la localización exacta de estos microporos. La presencia de estos microporos se puede detectar mediante las curvas α_s . En la **figura 5.15** se presentan los gráficos α_s para cada una de las muestras **SBA-15** analizadas, así como el resultado de los parámetros estructurales ya mencionados anteriormente en los sólidos **MCM-41**.



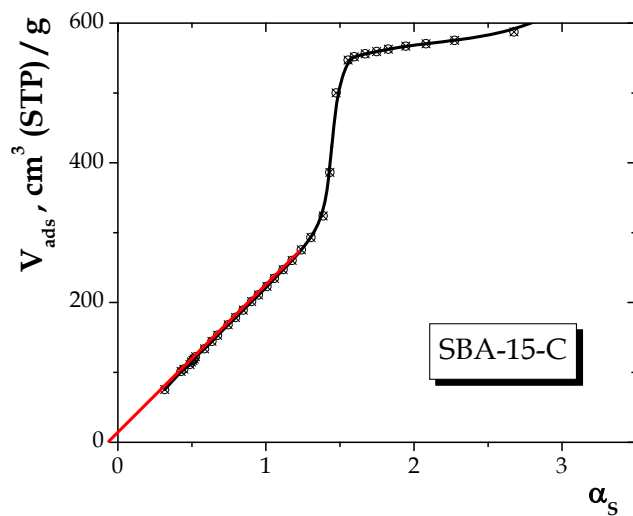
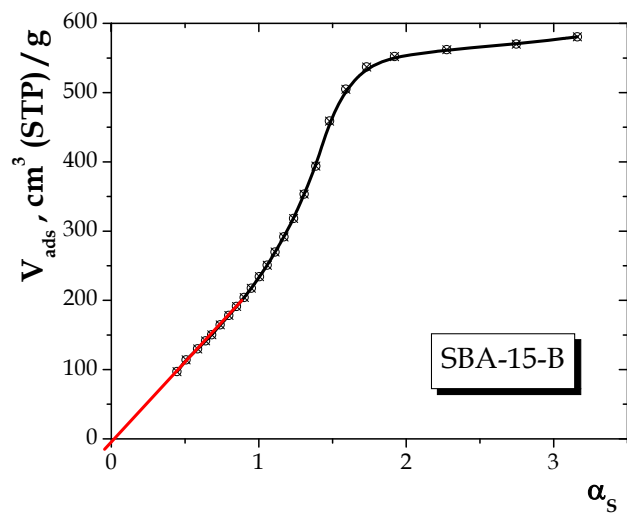


Figura 5.15 Gráficos α_s para las muestras SBA-15

TABLA 5.VII Áreas superficiales específicas obtenidas por la ecuación BET y por los métodos comparativos

MUESTRA	$A_{BET} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{TOT} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{EXT} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{MESO} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$
SBA-15_A	634	693	31	662
SBA-15_B	643	682	79	603
SBA-15_C	645	595	94	501

Respecto a los resultados obtenidos para las muestras SBA-15_A y SBA-15_B sobre las áreas BET y las áreas α_s , se puede comprobar que dichas muestras no poseen microporos en sus estructuras; de hecho los gráficos α_s así lo corroboran. Posiblemente durante el proceso de calcinación a 550°C, se produjo una ligera sinterización dentro de la masa de dichos materiales dando lugar a la desaparición completa de los microporos. Sin embargo, con respecto a la muestra SBA-15_C, su gráfico α_s permite detectar la presencia de una pequeña cantidad de microporos interconectantes, dado que dicha gráfica muestra un valor de ordenada al origen diferente de cero. Este último hecho quizás sea el responsable de falta de concordancia total entre los diferentes valores obtenidos para el área superficial específica, ver TABLA 5.VII. Para aclarar el punto anterior se puede decir que antes ya ha sido reportado⁽¹³⁾ que las cadenas hidrofílicas de las micelas de P104 no forman una región compacta, sino que parte de su estructura se encuentra como hilos sueltos, los cuales al ocurrir el proceso de gelación quedan ocluidos dentro la red del gel y al calcinarse, dichas regiones dejan impresa esta huella en el sólido resultante. Cabe mencionar que durante la preparación de la muestra SBA-15_C, se utilizó el doble de la cantidad de surfactante respecto a las otras dos muestras. Posiblemente sea este exceso la causa de una mayor dificultad de la micela de P104 para colapsarse completamente durante el tratamiento térmico, siendo entonces imposible descartar la presencia de las cadenas aisladas de este surfactante y que son las que provocan la presencia de microporos.

Con respecto al proceso de sorción de vapores, la presencia de estos microporos no afecta el llenado de los mesoporos en estos materiales, dado que el llenado y el vaciado de adsorbato en los microporos ocurre a presiones muy bajas respecto a aquellas correspondientes a los mesoporos. En este sentido, la determinación de la **FDTP** en estos sustratos **SBA-15** no se ve afectada por este aspecto. Como se verá más adelante, la metodología **NLDFT** permite detectar la presencia de microporos mediante las **FDTP** obtenidas por este cálculo.

5.4. CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LOS POROS CILÍNDRICOS DEL ARREGLO HEXAGONAL SBA-15

En la TABLA 5.VIII se comparan los resultados acerca de algunos parámetros estructurales obtenidos mediante los gráficos α_s y la técnica de **DRX**.

TABLA 5.VIII Parámetros estructurales obtenidos mediante los gráficos α_s y la técnica de DRX

MUESTRA	2θ	d_{100}/nm	W_{DRX}/nm	a/nm	b/nm	$V_{\text{MESO}}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
SBA-15_A	----	----	----	----	----	0.687
SBA-15_B	----	----	----	----	----	0.769
SBA-15_C	0.99	8.92	8.56	10.30	1.74	0.762

5.5. CÁLCULO DE LAS FDTP DE LOS MATERIALES SBA–15

Las FDTP han sido calculadas utilizando las premisas básicas del método clásico **BJH** pero utilizando la corrección propuesta por Broekhoff y de Boer a la ecuación de Kelvin (Capítulo 3) y la metodología **KJS**. Asimismo se incluye en estos cálculos los resultados procedentes de la metodología **NLDFT**.

5.5.1. CONDICIONES CRÍTICAS RELACIONADAS CON EL LLENADO Y VACIADO DE CAPILARES CILÍNDRICOS DURANTE EL PROCESO DE SORCIÓN DE N_2

El estudio clásico sobre la condensación y evaporación capilar en poros de simetría cilíndrica fue realizado por Everett y Haynes⁽¹⁴⁾. De acuerdo a éstos investigadores, un vapor alojado en el interior de un capilar de dimensiones microscópicas, puede condensar cuando el espesor de la capa adsorbida, formada en el interior de las paredes del capilar, alcanza un valor crítico por arriba del cual se produce la condensación capilar debido las fuerzas cohesivas entre las moléculas de nitrógeno. Una vez alcanzado este estado crítico, la interfase adquiere configuraciones metaestables que tienden hacia la formación de un menisco hemiesférico el cual avanza hasta llenar totalmente al capilar con condensado. Durante el proceso inverso, es decir, durante el proceso de desorción, el menisco adquiere una configuración hemiesférica en las bocas del poro (i.e. en sus extremos) y éstos avanzan hacia el interior del poro hasta tocarse uno con otro. La evaporación capilar ocurre entonces a una presión de vapor crítica en la cual meniscos hemiesféricos se desplazan sobre las paredes del poro cilíndrico, transformándose eventualmente en películas cilíndricas adsorbidas. Esta visión clásica de la condensación y evaporación capilares se debe en parte a las observaciones directas realizadas en poros cilíndricos de dimensiones macroscópicas. Sin embargo, el potencial de adsorción que emana de las paredes porosas (el cual es responsable de las interacciones adsorbente/adsorbato) en poros de dimensiones nanoscópicas induce cambios drásticos con respecto a las configuraciones (formas geométricas) adoptadas por los meniscos y

sobre los valores críticos de presión relativa a los cuales ocurren las transiciones de fase vapor-líquido y líquido-vapor.

5.5.2. TRATAMIENTO DE LA EVAPORACIÓN CAPILAR EN POROS CILÍNDRICOS DE ACUERDO A BROEKHOFF Y DE BOER⁽¹⁵⁾

En este caso, la forma (perfil) del menisco difiere de la visión clásica⁽¹⁵⁾, es decir debido al potencial de adsorción, durante el proceso de desorción el menisco alargado (en vez de perfectamente hemisférico) persiste de manera que, conforme la presión del sistema de sorción disminuye, éste se elonga hasta el punto en que se llega al estado crítico (i.e. evaporación capilar). En este caso la ecuación de Kelvin adopta la siguiente expresión:

$$RT \ln(p/p^o) = \frac{2\gamma^{\ell v} v^{\ell}}{r - t_e} + \frac{\int_{t_e}^r 2(r-t)F(t)dt}{(r - t_e)^2} \quad [5.7]$$

Aquí, t_e , representa el límite crítico del espesor de la película adsorbida en el momento en que ocurre la evaporación capilar. Por otro lado, la condición crítica de la evaporación capilar ocurre cuando se cumple la siguiente condición:

$$\left. \frac{d(RT \ln(p^o / P_d))}{dt} \right|_{t=t_e} = 0 \quad [5.8]$$

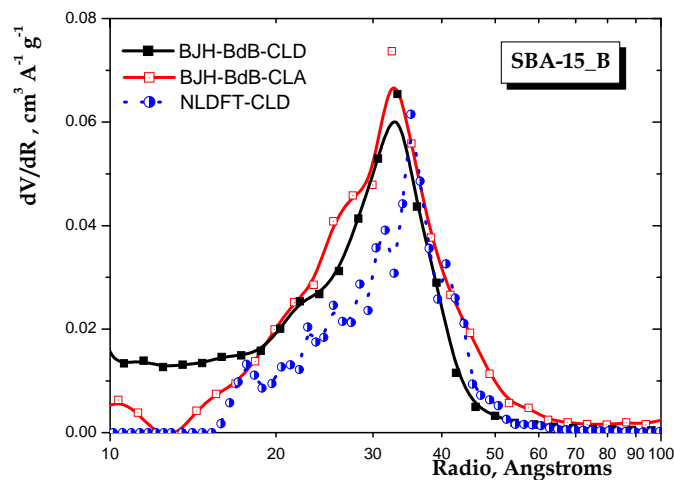
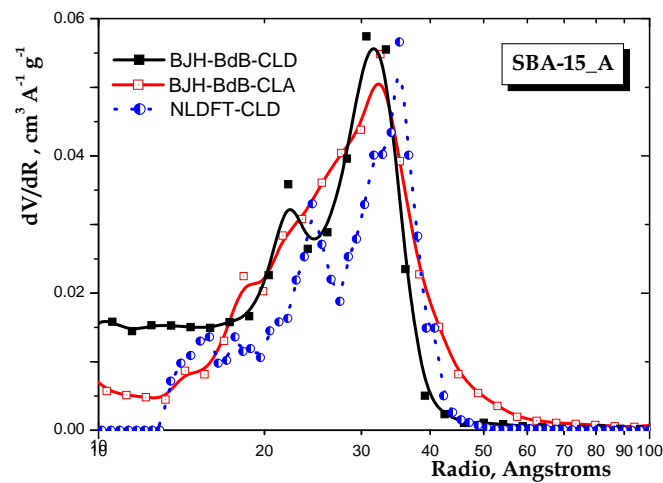
la solución de este sistema de ecuaciones proporciona el valor del espesor crítico asociado con la presión relativa a la cual, en un poro de tamaño r , ocurrirá el proceso de la evaporación capilar.

5.6. RESULTADOS DE LAS FDTP

Se ha utilizado la siguiente notación para distinguir claramente el método utilizado para calcular las FDTP mediante las metodologías mencionadas en el Capítulo 3 de esta tesis: i) BJH-BdB-CLA asociado con el análisis llevado a cabo mediante los datos de la curva límite ascendente (CLA); ii) BJH-BdB-CLD cuando se utilizaron los datos de la CLD y el método de Broekhoff y de Boer. Para el caso de la metodología **KJS**, las curvas son identificadas como BJH-KJS-CLA y BJH-KJS-CLD para los casos en que los análisis se realizaron respecto a la curva de adsorción y desorción respectivamente. Por último, para identificar la metodología de la NLDFT utilizamos una notación similar, es decir: NLDFT-CLD.

En la **figura 5.16** se muestran los análisis realizados a las diversas muestras SBA-15 cuando se utilizan las metodologías de Broekhoff y de Boer y de la NLDFT.

En el caso de la metodología de Broekhoff y de Boer, se ha utilizado las expresiones dadas por las ecuaciones [5.7] y [5.8]. Como puede observarse en la **figura 5.16**, las **FDTP** presentan la característica de ser relativamente amplias y, en general, puede observarse una ligera subestimación en el tamaño de poro cuando se utiliza la metodología de **BdB** con respecto a la de **NLDFT**. Por otro lado, también se observa una buena concordancia entre la información obtenida mediante el análisis de las curvas que delimitan el ciclo de histéresis, es decir de la **CLA** y la **CLD** mediante la metodología propuesta por Broekhoff y de Boer, lo cual por lo general no se cumple cuando se utiliza el método clásico de **BJH**⁽¹⁶⁾.



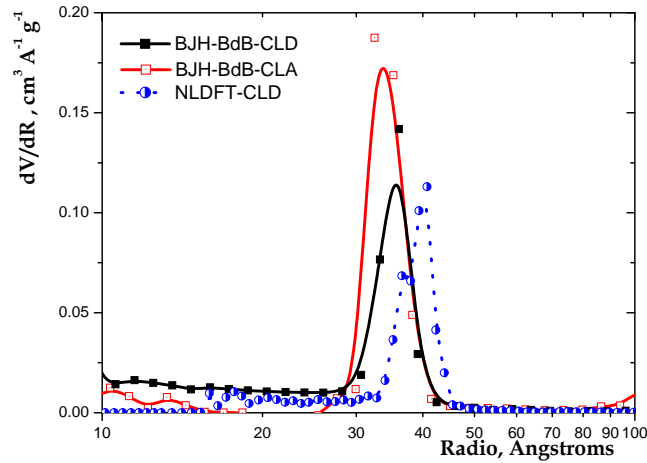


Figura 5.16 Funciones de distribución de tamaño de poros de las muestras SBA-15 utilizando las metodologías BdB y NLDFT

La aplicación de las ecuaciones propuestas por Broekhoff y de Boer tienen las siguientes consecuencias⁽¹⁶⁾:

- i) El espesor de la capa adsorbida en el punto crítico de la transición de fase es mucho mayor que el predicho por la ecuación de Kelvin (sin corrección por potencial de adsorción), es decir, con $F(t) = 0$;
- ii) Las transiciones de fase, en el caso de poros cilíndricos ocurren a presiones sensiblemente más bajas que las predichas por la ecuación de Kelvin.

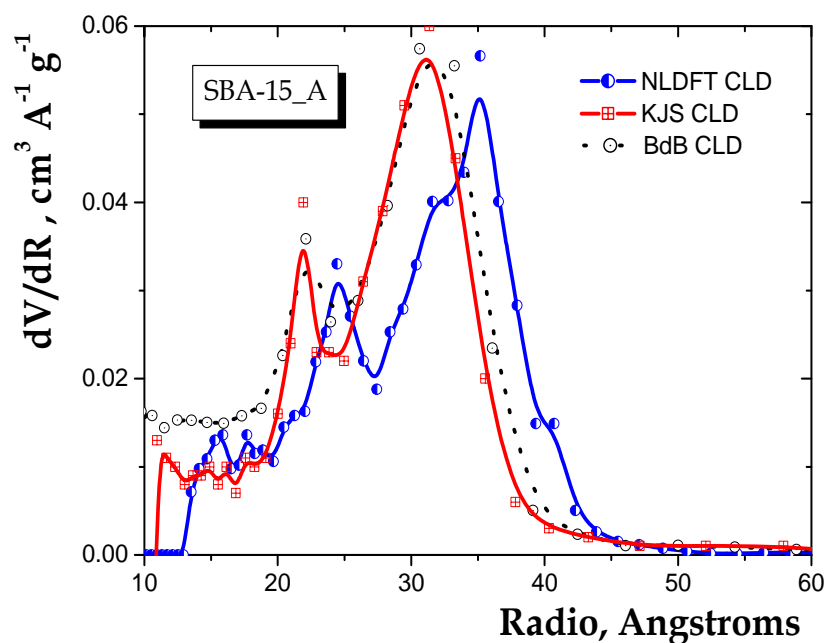
La inclusión del potencial de adsorción mediante la metodología propuesta por Broekhoff y de Boer da lugar a que las ecuaciones de condensación y evaporación capilares rindan tamaños de poros mucho mayores que los arrojados mediante el análisis que utiliza la ecuación de Kelvin sin potencial de adsorción ⁽¹⁶⁾. Finalmente, debe mencionarse que en el caso de la muestra SBA-15_C, el acuerdo obtenido por los análisis propuestos por Broekhoff y de Boer y la teoría **NLDFT** es muy similar. En esta muestra, los poros son más grandes que en los casos de las muestras SBA-15_A y SBA-15_B. Por lo tanto, el tamaño de poro se subestima entre 0.7 y 1 nm en el caso de los análisis de las curvas BJH-BdB-CLA y BJH-BdB-CLD con respecto a la de **NLDFT**. En la TABLA 5.IX, se muestran los diámetros encontrados mediante las diferentes metodologías.

TABLA 5.IX Comparación entre los valores del diámetro de poros de sólidos SBA-15 calculados por diferentes métodos

MUESTRA	W_{DRX}	$W_{4V/A}$	$W_{BdB-CLA}$	$W_{BdB-CLD}$	$W_{NLDFT-CLD}$
	nm	nm	nm	nm	nm
SBA-15_A	----	4.15	6.5	6.1	7.0
SBA-15_B	----	5.10	6.5	6.6	7.0
SBA-15_C	8.56	6.08	6.5	7.2	8.1

En la **figura 5.17** se muestran los análisis realizados a las diversas muestras SBA-15 cuando se utilizan las metodologías de Broekhoff y de Boer, KJS y NLDFT, todas ellas basadas en los datos contenidos en la CLD.

Tanto BdB como KJS rinden los mismos resultados durante el análisis de las FDTP, aunque es importante señalar que desde un punto de vista riguroso, BdB representa una ventaja respecto a la metodología KJS, ya que la primera surge del estudio sobre la estabilidad termodinámica de los meniscos formados y la metodología de KJS no. De hecho KJS utiliza la versión de la ecuación de Kelvin sin corrección por potencial además de ajustar de manera empírica a dicha ecuación un término aditivo de 0.3 nm cuya justificación carece de fundamentos termodinámicos. Quizás la única ventaja que representaría KJS es que puede, como ya se mencionó anteriormente, ser fácilmente programable y obtener la FDTP muy rápidamente.



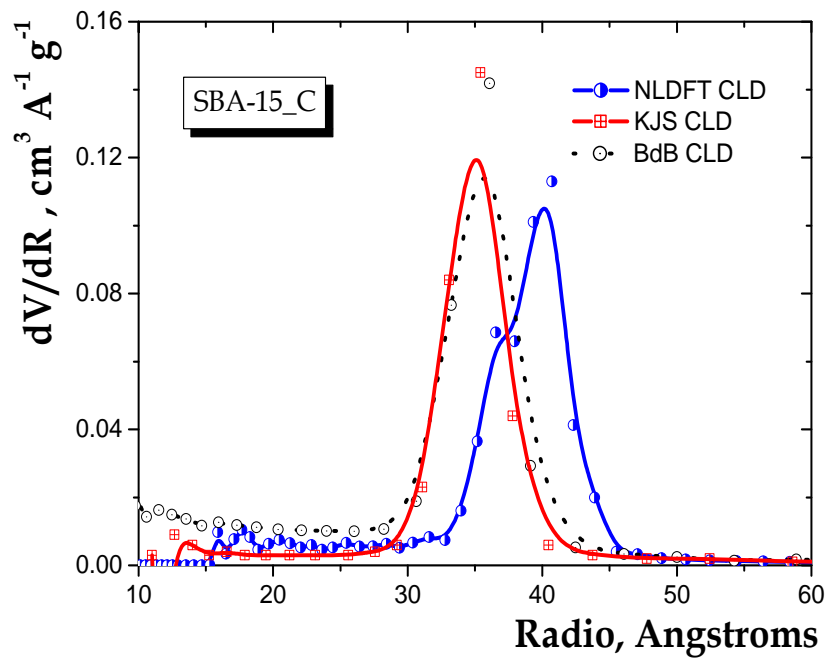
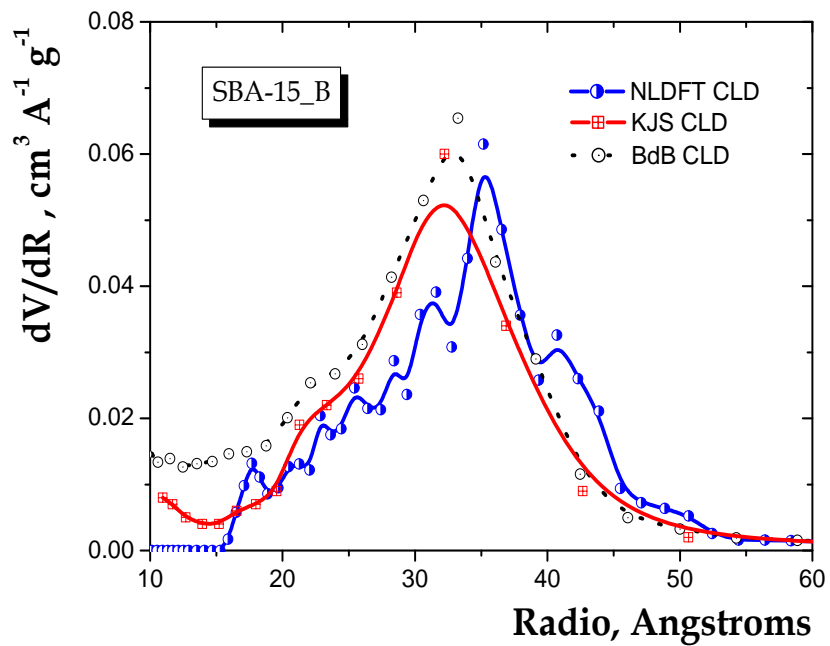


Figura 5.17 Funciones de distribución de tamaño de poros de las muestras SBA-15 utilizando las metodologías BdB, KJS y NLDFT

5.7. NATURALEZA ONDULATORIA DE LOS POROS CILÍNDRICOS DE LAS MUESTRAS TIPO SBA-15

Así como varios investigadores consideran que los materiales tipo MCM-41 representan una gran oportunidad para verificar los intervalos de validez asociados con un número importante de aspectos relacionados con las teorías clásicas de la sorción de vapores así como para desarrollar nuevas metodologías tendientes a mejorarlos, los materiales **SBA-15** representan una gran oportunidad para validar los postulados de la teoría de los dominios independientes propuesta por Everett⁽¹⁷⁻²¹⁾. En esta sección, se analizará la información obtenida de las curvas de barrido primarias descendentes (**CBPD**) con el fin de elucidar con más detalle los aspectos estructurales sobre la geometría tubular de los materiales tipo **SBA-15**.

De acuerdo al análisis presentado en la sección anterior, dos de los materiales sintetizados presentan una amplia distribución de tamaños de poro, mientras la muestra SBA-15_C está constituida por un conjunto de poros de tamaños mucho más uniformes. Para cada una de estas muestras se obtuvieron conjuntos de curvas de barrido primario descendente con el fin de obtener indicios sobre la ocurrencia de cualquier tipo de fenómeno cooperativo durante el proceso de sorción de N₂. Utilizando la metodología **NLDFT**, se construyeron los diagramas de complejión de dominios (i.e. gráficas que proporcionan información acerca de la cantidad de poros que se encuentran llenos o vacíos durante el proceso de sorción de N₂).

5.7.1. FENÓMENOS COOPERATIVOS DURANTE LA SORCIÓN DE N₂ EN LOS MATERIALES SBA-15

Los trabajos realizados⁽²²⁻²⁴⁾ acerca de la simulación de las curvas límite y de barrido de sorción de N₂ en medios porosos y estructuras porosas complejas, mediante el **MDSE** han permitido entender las causas de la ocurrencia de algunos fenómenos cooperativos mencionados en el Capítulo 3 de este trabajo, y que por lo general no son citados en la gran mayoría de los trabajos relacionados con la caracterización de los medios porosos. Con el fin de recordar algunos de ellos, se puede mencionar el fenómeno del llenado asistido y su contraparte, la denominada condensación atrasada. Para poder visualizar estos fenómenos en el caso particular de los materiales **SBA-15**, se puede considerar que, dado que muchos de ellos no poseen poros cilíndricos perfectos (i.e. de sección transversal uniforme), entonces se les podría concebir como capilares tubulares de sección transversal variable a lo largo de su eje principal (ver **figura 5.18**).

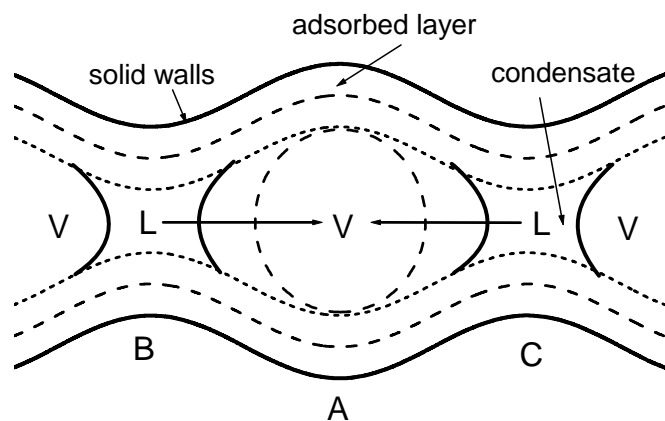


Figure 5.18 Representación esquemática de la condensación asistida considerando la presencia de ondulaciones a lo largo del eje principal de un poro cilíndrico: el menisco líquido (L) – vapor (V) formado en las regiones B y C avanza de manera espontánea hacia la invasión de la cavidad A, aún cuando de acuerdo a la ecuación de Kelvin esto no debe ocurrir.

Ahora bien, se puede imaginar ^(21,25) que la condensación en este tipo de capilares ondulantes tendrá lugar primeramente en las partes más estrechas del canal (puntos B o C) que delimitan a una cavidad más amplia (región A). Esto genera una interfase líquido-vapor alrededor de dicha cavidad, la cual eventualmente podría avanzar hasta invadirla por completo. Desde el punto de vista del modelo **MDSE**, esta configuración ondulatoria puede ser recreada utilizando los dos tipos de elementos huecos básicos del **MDSE**, es decir sitios y enlaces; en donde las partes más estrechas del poro puede visualizarse como dos enlaces cilíndricos de tamaño R_B y $R_{B'}$, respectivamente, y que la cavidad es de naturaleza esférica de radio R_S . Ahora bien, de acuerdo a la ecuación clásica de Kelvin, ecuación [3.4] (sin corrección por potencial de adsorción), si $R_B \geq R_S/2$ y $R_{B'} \geq R_S/2$, entonces (de acuerdo a las ideas de Everett) la cavidad estará en condiciones de ser invadida de condensado capilar de manera espontánea una vez que ambos enlaces estén a su vez llenos de condensado capilar; de lo contrario, la condensación en dicha cavidad no podrá ocurrir sino hasta que el tamaño de la cavidad esté acorde con la ecuación de Kelvin. Sin embargo, de acuerdo a los trabajos realizados por Mayagoitia et al. ^(25,26), se ha establecido que en el caso de la configuración mostrada en la **figura 5.18** basta con que sólo alguno de los enlaces R_B y $R_{B'}$ que delimitan a la cavidad esté lleno de condensado capilar (no olvidando que debe cumplirse la condición de que $R_B \geq R_S/2$ o $R_{B'} \geq R_S/2$) para que se forme un menisco continuo capaz de avanzar de manera espontánea, hasta invadir tanto a la cavidad como al enlace que permanece sin ser invadido. En vista de lo anterior, la adsorción por adelantado provoca el llenado de dicho elemento hueco aún cuando la presión relativa del sistema no corresponda al llenado de dicha entidad hueca por sí misma.

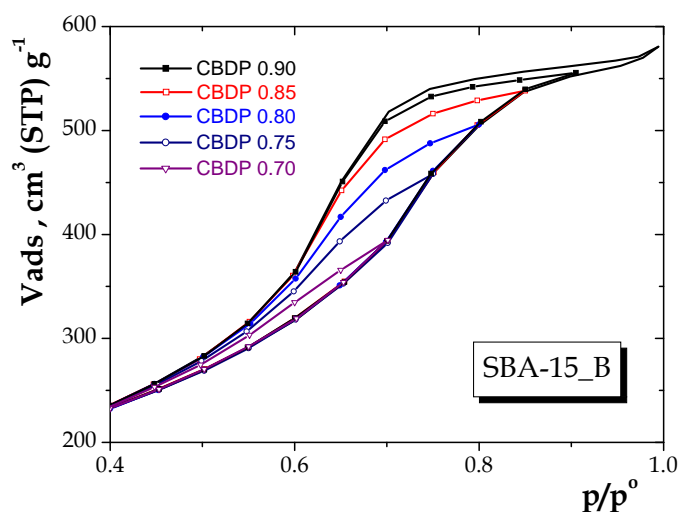
La siguiente sección tendrá como objetivo el de presentar evidencias que permitan confirmar la existencia de efectos cooperativos tales como el efecto de bloqueo de poros o del llenado asistido durante la ocurrencia del proceso de sorción de N_2 en un sistema real de poros tubulares de sección transversal variable.

5.7.2. CURVAS DE SORCIÓN DE N_2 LÍMITES Y DE BARRIDO PRIMARIO DESCENDENTE DE MATERIALES SBA-15

Se obtuvieron experimentalmente un conjunto de curvas de barridos primarios descendentes para las muestras SBA-15_B y SBA-15_C. La razón de esta elección se debe al comportamiento extremo que obedece cada una de estas muestras durante el cálculo de sus **FDTP**, como se discutió en secciones anteriores. Las isothermas de sorción de N_2 así como sus **CBPD** se muestran en la **figura 5.19**

5.7.3. DIAGRAMAS DE COMPLEJIÓN DE DOMINIOS DE LOS MATERIALES SBA-15 UTILIZANDO NLDFT

En la **figura 5.20** se muestra el diagrama de complejión de dominios para la muestra SBA-15_B, el cual se obtuvo a partir de la curva de barrido primario descendente (**CBPD**) correspondiente a la presión relativa de 0.7. La línea discontinua es la **FDTP** que resulta al aplicar el tratamiento **NLDFT** a la **CLA** de esta muestra en el intervalo de p/p^0 correspondiente a $[0,0.7]$; a su vez, la línea continua representa a la **FDTP** correspondiente al análisis de la **CBPD** partiendo de la p/p^0 de 0.7 y finalizando en un valor de $p/p^0 = 0$.



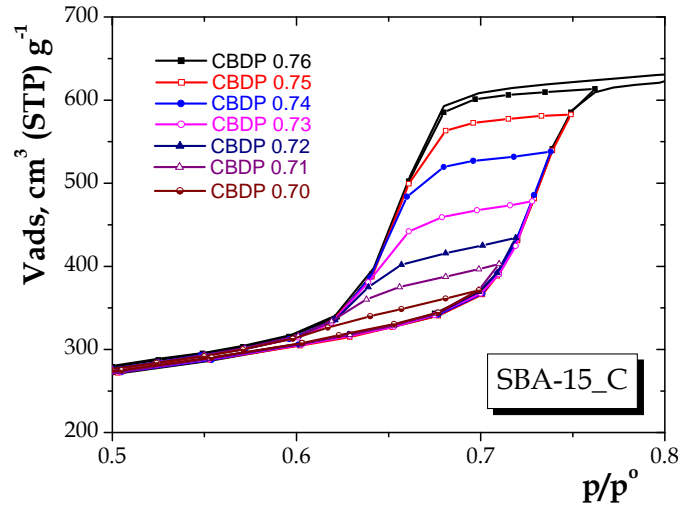
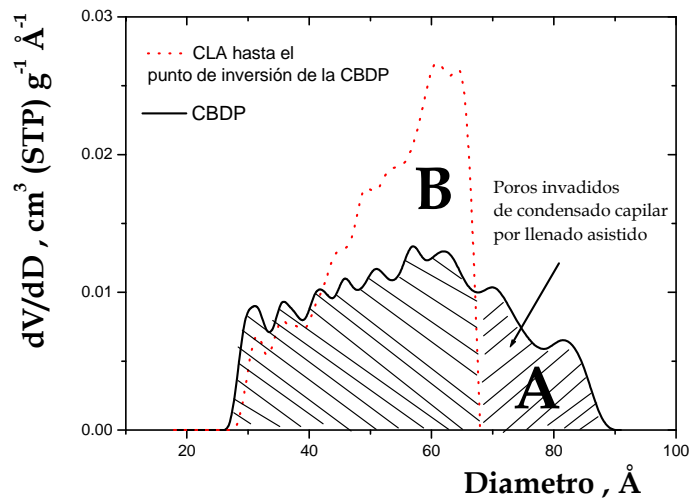


Figura 5.19 Isothermas de sorción de N_2 y curvas de barrido primarias descendentes de las muestras SBA-15_B y SBA-15_C

La **FDTP-CLA** corresponde a los poros que han sido llenado con condensado capilar hasta un valor de $p/p^0 = 0.7$ (punto de inversión de la **CBDP**); la **FDTP-CBDP** corresponde a los poros que fueron desalojados de condensado capilar a partir del punto de inversión durante el proceso primario de desorción. De acuerdo a la teoría de los dominios independientes para poros cilíndricos uniformes, es decir sin variaciones en su área de sección transversal a lo largo de su eje, este tipo de análisis debe rendir como resultado la total coincidencia de dichas curvas, sin embargo la razón por la cual en este análisis dichas curvas divergen se debe a la incidencia de fenómenos cooperativos, más específicamente a los fenómenos de bloqueo de poros y de llenado asistido, anteriormente discutidos.



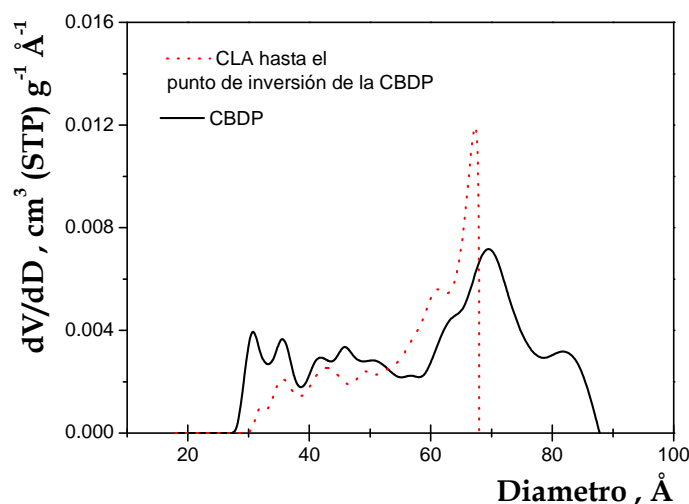


Figura 5.20 Diagramas de compleción de dominios procedentes de CDBP. Las evidencias de efectos cooperativos en muestras tipo SBA-15 se observan en la figura.

La **FDTP-CBPD** revela una aparente imposibilidad: algunas de las entidades porosas que poseen diámetros más grandes que el de un cilindro recto que justo se hubiese llenado con condensado en el punto de inversión (*área A* **figura 5.20**), han sido invadidas ya por condensado capilar (ver el *área A* de la **figura 5.20**) y posteriormente han sido desalojadas de éste durante las primeras etapas del proceso de barrido descendente primario. Estas entidades porosas de relativamente grandes dimensiones pudieron ser invadidas por condensado de manera anticipada antes de alcanzarse el punto de inversión de la **CLA**. Si lo anterior es aceptado, entonces la idea de una estructura idealizada como una colección de poros cilíndricos rectos debe ser sustituida por la de un coacervado de tubos con ondulaciones internas, de tal forma que durante el proceso asociado con la **CLA** esté ocurriendo el llenado asistido de entidades porosas de acuerdo al mecanismo propuesto por Everett⁽²⁷⁾. Adicionalmente, en las últimas etapas de la **CBPD** ocurre el fenómeno de bloqueo de poros (bajo el supuesto de la imposibilidad de nucleación de burbujas en el interior de la cavidad de mayor tamaño) es decir, las partes estrechas de los tubos ondulados (llenas de condensado capilar) localizadas en lados opuestos y conectados a la cavidad esférica evitan que ésta última sea capaz de evaporar su condensado capilar. El cómo esto se interpretan estas observaciones de llenado asistido y bloqueo de poros se explicarán con ayuda de los diagramas de compleción de dominios que se discutirán a continuación.

ÁREA A DEL DIAGRAMA DE COMPLECIÓN DE DOMINIOS: ésta corresponde a dos configuraciones posibles de poros llenos de condensado capilar, i) por un lado representan a los

cavidades cilíndricas que han sido invadidas por condensado capilar antes del punto de inversión de la CLA (i.e. a un valor de $p/p^o = 0.7$) por otro lado ii) cavidades parcialmente invadidas de condensado capilar y cuyo menisco, de geometría hemiesférica, no avanzó lo suficiente como para invadir a su enlace contiguo. Para el caso i) durante las primeras etapas del proceso de desorción las cavidades no pueden desalojar su condensado capilar por efecto de bloqueo de poros ya que ambos enlaces que lo rodean se encuentran llenos de condensado capilar y será hasta que alguno de éstos enlaces sean desalojados de condensado que la cavidad podrá hacerlo también; en el caso ii) la cavidad ya está en condiciones de desalojar su condensado capilar (vaciado cuasi-estático⁽²⁸⁾). La **FDTP-CBPD** es capaz de reflejar este fenómeno cooperativo (i.e. el llenado asistido) ya que durante el proceso de desorción se detecta de manera inmediata la contribución del volumen desalojado por las cavidades de mayor tamaño (ver **figura 5.20**, correspondiente al *área A* del lado derecho de la línea vertical punteada).

ÁREA B DEL DIAGRAMA DE COMPLEXIÓN DE DOMINIOS: La **FDTP** proveniente del análisis de la CLA (antes del punto de inversión) no puede discernir con claridad entre la repentina transición de fase y el llenado asistido de entidades porosas, es decir existe una aparente ausencia de elementos de gran tamaño correspondientes el *área B* en blanco, y que están representados por el *área A*. Cuando se realiza el cálculo de las *áreas A* y *B* representadas en el diagrama de complexión de dominios se encuentra que ambas son iguales, demostrando con este hecho que éstas corresponden a las entidades invadidas por llenado asistido.

5.8. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES SBA-16

Antes de mencionar el tipo de reactivos implicados en la preparación de este tipo de materiales, es necesario remarcar que éstos han llamado la atención de diversos grupos de investigación dedicados a la elucidación de la textura de sólidos porosos mediante técnicas de sorción, tanto de manera experimental como de manera teórica o numérica. Los sólidos SBA-16 están constituidos de una matriz de sílice al igual que los materiales anteriormente analizados, i.e. MCM-41 y SBA-15. Sin embargo, su propiedad estructural más sobresaliente es que éstos cuentan con una estructura porosa formada por un arreglo regular de poros esféricos interconectados entre sí y de tamaños muy uniformes. Al igual que los materiales tipo MCM-41 y SBA-15, en esta clase de materiales se recurre a la metodología de ahormado^(29,30) utilizando en este caso arreglos supramoleculares de micelas esféricas como agentes directores de estructura. Es alrededor de un arreglo micelar regular que se forma una matriz sólida de sílice mediante la hidrólisis y condensación del tetraetoxisilano (TEOS). El proceso de calcinación de los materiales resultantes da lugar a una matriz sólida en donde se encuentra un conjunto de poros esféricos interconectados entre sí a través de pequeñas ventanas, ubicadas en cada uno de los puntos de contacto entre las esferas. El material resultante se ha denominado **SBA-16**⁽³¹⁻³³⁾ o como FDU-1⁽³⁴⁾.

Los materiales **SBA-16** generalmente se sintetizan en un medio ácido utilizando copolímeros en tribloques del tipo: [óxido de polietileno]_n - [óxido de polipropileno]_m - [óxido de polietileno]_n de fórmula: EO_nPO_mEO_n (como agentes de ahormado) y TEOS como la fuente que proporciona a la sílice en forma molecular. En la literatura puede encontrarse que a los materiales **SBA-16** generalmente se les denomina tipo *cage-like*, debido a su peculiar arreglo estructural; es decir, se ha encontrado que cada una de las esferas huecas, de diámetros entre 6 y 10 nm, se ordenan de forma tal que se obtiene un arreglo cúbico centrado en el cuerpo asociado con la simetría denominada *Im3m*. Como se mencionó anteriormente, cada una de estas esferas se interconectan entre sí a través de ventanas localizadas en sus puntos de contacto, estas ventanas poseen aberturas aproximadas de 2.0 a 2.5 nm. Debido a su grupo de simetría, cada una de estas esferas se encuentra rodeada por ocho entidades huecas de la misma naturaleza esférica.

Desde el punto de vista del MDSE estos materiales representan una gran oportunidad para comprobar el intervalo de validez de los tratamientos aplicados a las estructuras Tipo I de la clasificación de estructuras porosas de acuerdo al MDSE, ver **figura 5.21**. Las propiedades de sorción de la estructura porosa correspondiente a este tipo de materiales ya se han estudiado intensivamente^(23,24), mediante la simulación del proceso de sorción en redes tridimensionales y estructuras porosas complejas.

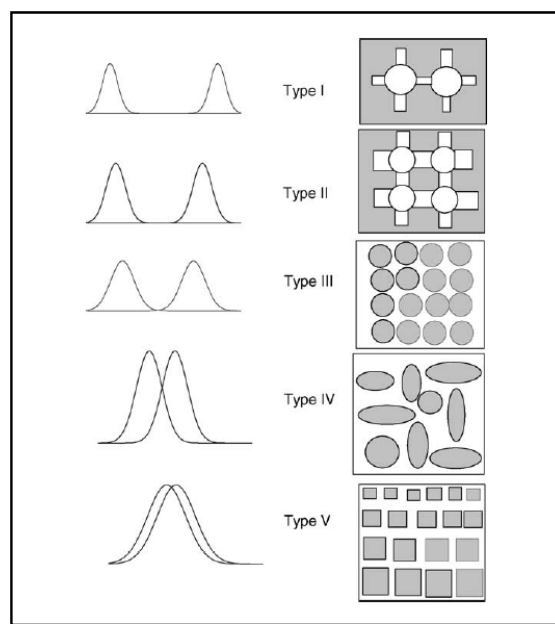


Figura 5.21 Tipos de estructuras porosas de acuerdo al MDSE

5.9. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICE SBA-16

Una cantidad de 1.6 g (1.26×10^{-4} moles) del copolímero en tribloque, denominado comercialmente como Pluronic **F127**, se mezcla con 2.6 cm³ de ácido clorhídrico, HCl 0.037M, en condiciones de temperatura ambiente; posteriormente, 12.2 cm³ (0.2096 moles) de etanol son adicionados a ésta mezcla manteniéndola bajo agitación hasta que todo el surfactante Pluronic haya sido disuelto. Una vez logrado esto, a la solución resultante se le adicionan lentamente 3.6 cm³ de TEOS, es decir, gota a gota. Una vez terminada la adición de TEOS, la solución es mantenida bajo agitación constante durante 5 h. La composición molar teórica final del sistema es: 1 TEOS : 9 H₂O : 0.006 HCl : 13.1 EtOH : 0.0079 F127. Finalmente, se deja que la solución gelifique en condiciones de temperatura ambiente durante un periodo de aproximadamente 2 semanas. El material resultante tiene apariencia transparente, monolítica y rígida, por lo que es necesario fragmentarlo y lavarlo con agua destilada para finalmente calcinarlo a una temperatura de 550°C durante 6 h (se utiliza una rampa de calentamiento de 1°C/min).

Las isotermas de sorción de N₂ sobre el material **SBA-16** se obtuvieron utilizando un instrumento de sorción automático marca Quantachrome modelo Autosorb-1LC. Antes del análisis, cada muestra fue desgasificada durante toda la noche a 473 K. Las curvas límites de adsorción y desorción así como un conjunto de curvas de barrido primario descendente fueron determinadas con el fin de caracterizar la textura de este sustrato.

5.10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SBA-16

Como ya se ha mencionado anteriormente, la estructura porosa de los sólidos **SBA-16** puede visualizarse, de acuerdo al **MDSE**, como un conjunto de cavidades esféricas unidas entre sí a través de ventanas muy pequeñas, cuyo volumen es muy pequeño con respecto al asociado con las cavidades esféricas. Por lo anterior, durante el proceso de adsorción de N_2 tanto los cuellos como las cavidades se van invadiendo de condensado capilar de acuerdo a la ecuación de Kelvin, es decir conforme a su tamaño. Primeramente se llenan los elementos huecos de tamaños más pequeños (*enlaces*) y posteriormente los de mayores tamaños (*sitios*), sin que opere ningún efecto cooperativo durante dichos procesos. A partir del adecuado análisis realizado sobre la **CLA** (i.e. asumiendo un *menisco esférico* y tomando en cuenta la corrección a la ecuación de Kelvin por potencial de adsorción) es posible obtener información confiable acerca de la **FDTP** de las cavidades (*sitios*) que constituyen a este material. A partir de la información reportada sobre el tamaño promedio de las micelas esféricas formadas por el surfactante Pluronic F127⁽³⁵⁾, se puede obtener un comparativo con los resultados obtenidos de la **FDTP** de los sólidos **SBA-16**. Para el caso del surfactante Pluronic F127, se ha reportado que el tamaño promedio de las micelas esféricas es de alrededor de 9.0 nm (lo cual corresponde al tamaño de la parte central hidrofóbica (PO)₇₀ de la micela). Otro resultado que es pertinente de mencionar es la posibilidad de determinar el área superficial de substratos SBA-16 vía la ecuación que Kiselev propuso anteriormente y que está asociada con los mesoporos del material⁽³⁶⁾.

En la Tabla 5.X se reportan algunos de los parámetros estructurales más importantes de la sílice SBA-16 sintetizada en este trabajo.

TABLA 5.X Parámetros estructurales de la sílice SBA-16, determinados a partir de datos de sorción de N_2 y DRX

Área BET ($m^2 g^{-1}$)	256
Área de mesoporos ($m^2 g^{-1}$)	177
Área de microporos ($m^2 g^{-1}$)	79
Área de mesoporos de Kiselev ($m^2 g^{-1}$)	169
Volumen total de poro ($mm^3 g^{-1}$)	293
Volumen de mesoporos ($mm^3 g^{-1}$)	259
Volumen de microporos ($mm^3 g^{-1}$)	34
Tamaño medio de poro BdB-BJH (nm)	8.9
Tamaño medio de poro DRX (nm)	8.9
Número de cavidades esféricas (g^{-1})	1.77×10^{20}

Con base en los valores reportados en la tabla anterior y la isoterma de adsorción correspondiente (**figura 5.22**) surgen las siguientes observaciones acerca de la sílice SBA-16:

- El ciclo de histéresis es muy amplio y describe una amplia meseta muy característica a lo largo de su **CLD**; la forma de la isoterma es propia de una estructura porosa Tipo I de la clasificación **MDSE**⁽³⁷⁾ mientras que, de acuerdo a la IUPAC, el ciclo de histéresis pertenece al tipo H2⁽³⁸⁾. Esta forma del ciclo de histéresis proporciona información irrefutable sobre la presencia de un fuerte efecto cooperativo de bloqueo de poros durante el proceso de desorción de N₂ y está asimismo caracterizado por un umbral de percolación de vapor; es decir, una transición abrupta en donde prácticamente todas las entidades porosas que constituyen al material desalojan a su condensado capilar al unísono, i.e. a un valor característico de p/p^0 . Es el caso particular de nuestro sólido SBA-16, dicho umbral se localiza alrededor del valor de $p/p^0 = 0.42$, lo cual significa además que el fenómeno de cavitación ocurre^(39,40). Éste último fenómeno consiste en la nucleación de burbujas en el seno del condensado capilar, de tal forma que el condensado capilar de cada elemento hueco es expulsado hacia la fase vapor de manera muy abrupta.

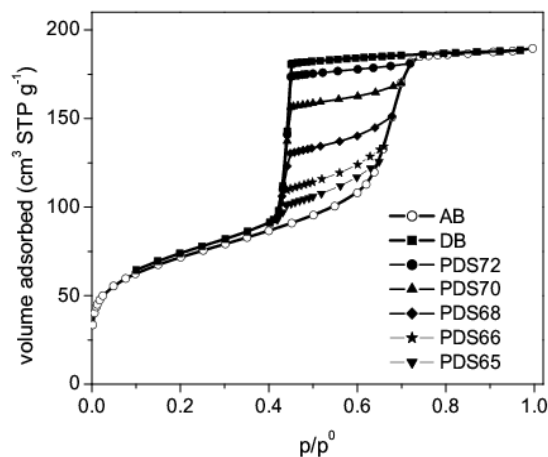


Figura 5.22 Isotherma de sorción de N₂ a 76 K sobre el sólido **SBA-16**

- La **FDTP** de la sílice SBA-16 se obtuvo a partir de la **CLA** de la isoterma de sorción de N₂ mediante la metodología **BJH**⁽⁴¹⁾ y empleando la ecuación de Kelvin corregida por potencial de adsorción propuesta por Broekhoff y de Boer (**BdB**)⁽⁷⁾, obteniéndose la curva mostrada en la **figura 5.23** El tamaño medio de las cavidades resultó ser de 8.9 nm, valor muy cercano al reportado para la parte central hidrofóbica de la micelas esféricas del surfactante Pluronic F127. Respecto a la **FDTP** de los enlaces, es imposible obtenerla a partir del análisis de la **CLD** debido a la ocurrencia del fenómeno de la cavitación.

Es importante observar también que la **FDTP** para las cavidades es amplia, este hecho se puede inferir a partir de la forma de la **CLA**, es decir, la pendiente va aumentando paulatinamente conforme cada una de las cavidades se va llenando al aumentar p/p^o . Así como en los casos de los materiales **MCM-41** y **SBA-15**, los materiales **SBA-16** pueden ser analizados mediante la técnica de **DRX** ofreciendo un método alternativo para determinar el tamaño promedio de las cavidades que constituyen al material. En este caso, la distancia interplanar d_{111} es la adecuada para calcular el parámetro anteriormente mencionado, ver **figura 5.24**. Como puede verse en la Tabla 5.X, el valor obtenido por la técnica **DRX** es prácticamente igual al obtenido del análisis de la **CLA** de la isoterma de adsorción de este material.

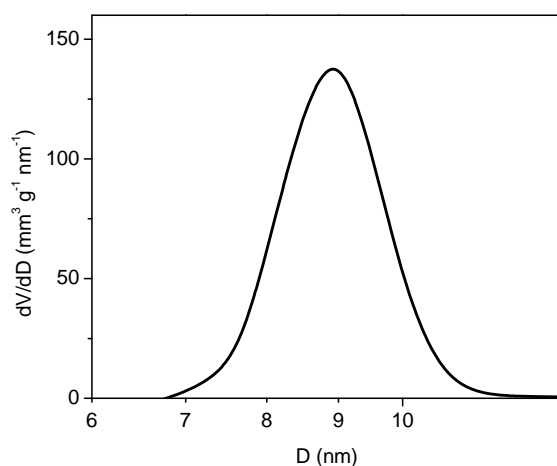


Figura 5.23 Función de distribución de tamaños de sitios correspondiente a la muestra SBA-16 y determinada a partir de los datos de sorción de N_2

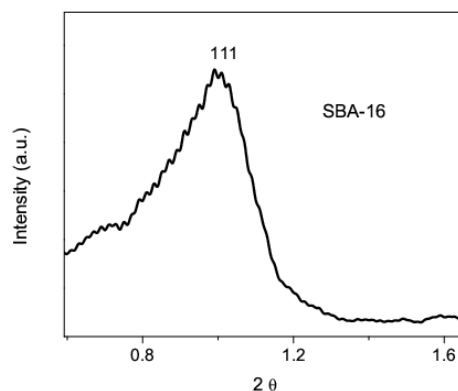


Figura 5.24 Patrón de difracción de la muestra SBA-16

- Con respecto al tipo de estructura porosa de nuestro sólido **SBA-16**, puede afirmarse que presenta las características de una estructura Tipo I de la clasificación de Mayagoitia⁽³⁷⁾.

Este aspecto puede reforzarse aún más al percatarse de la apariencia de las curvas límites y de barrido descendentes. El proceso de llenado de la estructura tipo *cage-like* del material SBA-16 inicia mediante la formación de una capa adsorbida sobre las paredes de cada una de las entidades huecas que constituyen al material; conforme p/p^o va creciendo los cuellos o enlaces que interconectan a cada una de las cavidades esféricas son ocupadas por condensado capilar de acuerdo a su tamaño. Posteriormente, a valores relativamente altos de p/p^o las cavidades comienzan a ser llenadas con condensado capilar, también de acuerdo a su tamaño. En contraste con el comportamiento del proceso de adsorción, durante el proceso de desorción las cavidades están imposibilitadas para desalojar su condensado capilar debido a que se encuentran rodeadas de constricciones muy pequeñas que se encuentra llenas de condensado y que no permitirán el paso de fluido sino hasta valores muy bajos de p/p^o . Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente el fenómeno de la cavitación toma lugar eventualmente y esto se refleja mediante la disminución abrupta de la cantidad adsorbida a un valor de p/p^o muy característico. La nucleación de burbujas ocurre más bien sobre las paredes porosas que en la parte central de las cavidades esféricas⁽⁴²⁾.

- A este tipo de material también se les aplicó el método de las curvas α_s de Sing. El análisis arrojó evidencias sobre la presencia de cierta cantidad de microporos, ver Tabla 5.X, al igual que en el caso de los materiales SBA-15. La presencia de estos microporos se debe a la oclusión de pequeños clusters de moléculas surfactantes dentro de la matriz sólida de sílice. Éstas moléculas ocluidas posiblemente se encuentren localizadas alrededor de la zona en la cual dos micelas esféricas se comunican⁽⁴³⁾. Respecto a la isoterma de sorción de N₂ del material SBA-16, ver figura 5.21, puede observarse un ligero comportamiento de histéresis a baja presión, por debajo de una p/p^o de 0.42 lo cual está asociado con la presencia de los microporos anteriormente descritos. Otro hecho importante está relacionado con el área y volumen de los mesoporos obtenidos de los gráficos α'_s . Para el caso de una esfera, la relación a cumplirse entre estos dos parámetros está dada por la siguiente ecuación: $\frac{R_{\text{MESO}} \times A_{\text{MESO}}}{V_{\text{MESO}}} = 3$. Al sustituir cada uno de los valores obtenidos en esta expresión, el valor obtenido es 3.04. Este resultado refuerza la hipótesis de que nuestro material SBA-16 está realmente constituido por un conjunto de *poros esféricos cuasiperfectos*.

- Al aplicar la ecuación de Kiselev⁽³⁶⁾, en la forma sugerida por Broekhoff y de Boer⁽⁴⁴⁾, para calcular el área de mesoporos, se puede apreciar que su valor es muy parecido al obtenido por el método α_s , ver Tabla 5.X. La contribución al área superficial por parte de los poros esféricos que son llenados por condensado a valores de p/p^o menores a 0.55 es

despreciable, por lo tanto el área obtenida mediante el método de Kiselev se calcula a partir de valores de cantidad adsorbida arriba de $p/p^o = 0.55$.

Por último, en la **figura 5.25** se muestra la micrografía de transmisión electrónica del material. En ésta es posible observar el arreglo uniforme de cavidades esféricas así como los planos asociados con la configuración cúbica centrada en el cuerpo de la muestra **SBA-16**.

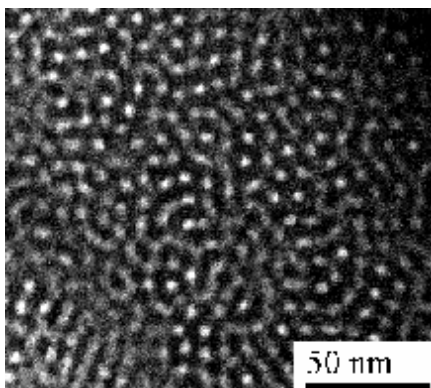


Figura 5.25 Microfotografía obtenida por MTE del sustrato SBA-16 sintetizado en este trabajo.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO V

1. Ojeda M. L.; Tesis de Doctorado en Ciencias; UAM-Iztapalapa; México; 2005.
2. Grun M.; Unger K.; Matsumoto A. y Tsutsumi K.; *Micropor. Mesopor. Mater.* (27) 1999 207.
3. Grün M.; Lauer I. y Unger K.; *Adv. Mater.* (9) 1997 254.
4. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
5. Yang B.; Guo C.; Chen S.; Ma J.; Wang J.; Liang X.; Zheng L. y Liu H.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23068-23074.
6. Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10670.
7. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (9) 8.
8. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (9) 15.
9. 9B Kruk M.; Jaroniec M.; Sakamoto Y.; Terasaki O.; Ryoo R. y Ko C. H.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 292.
10. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
11. Joo S. H.; Ryoo R.; Kruk M. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 4640.
12. Ryoo R.; Ko C. H.; Kruk M.; Antochshuk V. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 11465.
13. Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C. H. y Ryoo R.; *Chem. Mater.* **2000** (12) 1961.
14. Everett D. H. y Haynes J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1972** (38) 125.
15. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (10) 368
16. Ojeda M. L.; Esparza J. M.; Campero A.; Cordero S.; Kornhauser I. y Rojas F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003** (5) 1859.
17. Everett D. H. y Whitton H. W. I.; *Trans. Faraday Soc.* **1952** (48) 749.
18. Everett D. H. y Smith F. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1954** (50) 187.
19. Everett D. H.; *Trans. Faraday Soc.* **1954** (50) 1077.
20. Everett D. H. y Smith F. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1955** (51) 1551.
21. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*, vol. 2, Marcel Dekker, New York; **1967**, Capítulo 36, pp. 1055.
22. Rojas F.; Kornhauser I.; Felipe C. y Cordero S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001** (167) 141.
23. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988** 84 (1) 785.
24. Mayagoitia V.; Gilot B.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988** 84 (1) 801.
25. Everett D. H.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1975** (52) 189.
26. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985** (81) 2931.
27. Cordero S.; Rojas F.; Kornhauser I.; Domínguez A.; Vidales A. M.; López R.; Zgrablich G. y Riccardo J. L.; *Appl. Surf. Sci.* **2002** (196) 224.
28. Broekhoff J. C. P. y van Beek W.P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979** (75) 42.
29. Yu C.; Fan J.; Tian B.; Stucky G. D. y Zhao D.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 13368.

30. Kim J. M.; Sakamoto Y.; Hwang Y. K.; Kwon Y. U.; Terasaki O.; Park S. E. y Stucky G. D.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 2552.
31. Sakamoto Y.; Kaneda Y.; Terasaki M.; Zhao O.; Kim D.; Stucky G. D.; Shin H. J. y Ryoo R.; *Nature* **2000** (408) 449.
32. Van Der Voort P.; Benjelloun M. y Vansant E. F.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 9027.
33. Kleitz F.; Liu D.; Anilkumar G. M.; Park I. S.; Solovyov L. A.; Shmakov A. N. y Ryoo R.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 14296.
34. Kruk M.; Celer E. B. y Jaroniec M.; *Chem. Mater.* **2004** (16) 698.
35. Rill R. L.; Locke B. R.; Liu Y. y Van Wink D. H.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998** (95) 1534.
36. Haynes J. M. En: Everett D. H. y Ottewill R. H. (Eds.) *Surface Area Determination* Butterworths, London. **1970** p. 97.
37. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
38. Sing K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti P.; Rouquerol J. y Siemieniewska T.; *Pure Appl. Chem.* **1985** (57) 603.
39. Sarkisov L. D. y Monson P. A.; *Langmuir* **2001** (17) 7600.
40. Ravikovitch P. I. y Neimark A. V.; *Langmuir* **2002** (18) 9830.
41. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951** (73) 373.
42. Domínguez A.; Bories S. y Prat M.; *Int. J. Multiphase Flow* **2000** (26) 1951.
43. Fan, J.; Yu C.; Wang L.; Tu B.; Zhao D.; Sakamoto Y. y Terasaki O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001** (123) 12113.
44. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1968** (10) 368.

Conclusiones

Los acuerdos y desacuerdos entre los resultados obtenidos sobre la FDTP mediante las diferentes metodologías utilizadas en este trabajo están íntimamente relacionados con las condiciones de síntesis utilizadas en la preparación de los materiales. Para el caso de los materiales tipo MCM-41 altamente uniformes, es decir aquellos con patrones de DRX con un mayor número de picos de difracción bien definidos así como un comportamiento muy pronunciado en su isoterma de sorción de N₂ durante la condensación capilar, se obtuvieron resultados de diámetro de poro que conllevan a una coincidencia bastante aceptable entre las metodologías de DRX, 4V/A y de la NLDFT. Sin embargo como puede observarse de la tabla 5.IV, la no coincidencia de las metodologías anteriores con el análisis por el Método de simulación de Monte Carlo (para el caso de la muestra MCM-41_III) se debe principalmente a la falta de un mayor número de isothermas teóricas asociadas con poros cilíndricos de mayores dimensiones ya que para las muestras con menor diámetro de poro la coincidencia entre la NLDFT y el Método de Monte Carlo es bastante aceptable (con una diferencia entre 0.06 y 0.1 nm, ver resultados de las muestras MCM-41_I y II). Por otro lado, es importante resaltar el hecho de que sólo en el caso de la muestra MCM-41_III (con mayor uniformidad) la relación: $\frac{W_{NLDFT}^{AMESO}}{V_{MESO}}$ se aproxima al caso de poros cilíndricos perfectos, para las otras dos muestras dicho valor se aleja del valor esperado de 4. Quizás en las muestras de menor uniformidad la concepción de materiales MCM-41 con poros cilíndricos perfectos no exista y la presencia de ondulaciones a lo largo del eje principal sea el caso general.

Respecto a las metodologías KJS y BdB se ve claramente que éstas subestiman las dimensiones del diámetro promedio de poro en aproximadamente la misma magnitud. Este resultado corrobora las desviaciones que las teorías clásicas presentan durante este tipo de análisis, respecto a las teorías moleculares de la sorción. En todo caso, la metodología BdB representa una metodología más confiable que la de KJS en cuanto a sus bases termodinámicas.

La presencia de ondulaciones, a lo largo del eje principal de los poros de las muestras tipo SBA-15, es la regla más que la excepción. La idealidad cilíndrica de los arreglos supramoleculares parece desviarse debido quizás al tamaño y estabilidad termodinámica de dichos arreglos. El análisis de las curvas de barrido primario descendentes ha permitido demostrar que durante el proceso de sorción de N₂ operan los efectos cooperativos que pueden conllevar a análisis no confiable respecto a la determinación de las FDTP en este tipo de materiales.

Finalmente la aplicación de la metodología clásica propuesta por BdB en el cálculo de la FDTP de materiales constituidos por poros esféricos (SBA-16) arroja resultados bastante confiables

que coinciden con otras técnicas, tales como la de DRX. El límite clásico en materiales con poros de dimensiones por arriba de los 9.00 nm son válidas y confiables.

Perspectivas

1. Con el fin de lograr un mejor análisis en el cálculo de las FDTP de materiales constituidos por poros cilíndricos, es necesario construir un Kernel de isothermas teóricas de sorción de N_2 asociadas con poros cilíndricos perfectos de radios mayores a 2.00 nm y cercanos a los 6.00 nm
2. Extensión de la metodología de Monte Carlo considerando la presencia de ondulaciones a lo largo del eje principal de un poro cilíndrico y así cotejar dichos resultados con el análisis propuesto en este trabajo.
3. Llevar a cabo la simulación teórica de curvas de barrido en materiales constituidos por poros cilíndricos con ondulaciones a lo largo de su eje principal y compararlas con resultados experimentales.
4. Contar con una metodología que permita elucidar la naturaleza ondulatoria o no ondulatoria de materiales constituidos por poros de dimensiones menores a los 2 nm.
5. Realización de una metodología estadística confiable para estudiar la evolución del proceso de adsorción de nitrógeno hacia el estado de equilibrio.
6. Explorar los efectos, sobre el proceso de simulación de adsorción en poros de diferentes longitudes.

Referencias Generales

REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

1. Hartmann M.; *Chem. Mater.* **2005** (17) 4577.
2. Corma A.; *Chem. Rev.* **1997** (97) 2373.
3. Zhao S. X.; Lu G. Q. (Max) y Millar G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996** (35) 2075.
4. Taguchi A. y Schüth F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005** (77) 1.
5. Kresge C. T.; Leonowics M. E.; Roth W. J.; Vartuli J. C. y Beck J. S.; *Nature* **1992** (359) 710.
6. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. W-T.; Olson D. H.; Shepard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
7. Zhao D.; Huo Q.; Feng J.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998** (120) 6024.
8. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
9. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998** (76-77) 203.
10. Naono H.; Hakuman M. y Shiono T.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997** (186) 360.
11. Lukens Jr. W. W.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G. D.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.
12. Miyata T.; Endo A.; Ohmori T.; Akiya T. y Nakaiwa M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003** (262) 116.
13. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. P.; *J. Amer. Chem Soc.* **1951** (73) 373.
14. Quinn H. W. y McIntosh R. En: Schulman J. H. (Ed.); *Surface Activity*; Butterworths, London **1957**; vol. 2; p. 122.
15. Everett D. H. En: Everett D. H. y Stone F. S. (Eds.); *Colston Papers, vol. X: Structure and Properties of Porous Materials*; Butterworths, London; **1958**; p. 95.
16. Barker J. A. En: Everett D. H. y Stone F. S. (Eds.); *Colston Papers, vol. X: Structure and Properties of Porous Materials*; Butterworths, London; **1958**; p. 125.
17. Mayagoitia V. y Kornhauser I. En: Arrowsmith J.W. (Ed.); *RILEM/CNR Int. Symp. Principles and Applications of Pore Structural Characterization*; Milan, Bristol; **1984**; paper 001.
18. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1985** (81) 2931.
19. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1988** (84) 785.
20. Mayagoitia V.; Gilot B.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1988** (84) 801.
21. Thomson W.; *Phil. Mag.* **1871** 42(4) 448.
22. Broekhoff J.C.P. y de Boer J.H.; *J. Catalysis* **1967** (9) 8.
23. Zhu H. Y.; Ni L. A. y Lu G. Q.; *Langmuir* **1999** (15) 3632.
24. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.

25. Zhu H. Y.; Zhao X. S.; Lu G. Q. y Do D. D.; *Langmuir* **1996** (12) 6513.
26. Ravikovitch P. I.; Domhnaill S. C. Ó.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
27. Ravikovitch P. I.; Wei D.; Chueh W. T.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *J. Phys. Chem. B* **1997** (101) 3671.
28. Rouquerol J.; Avnir D.; Everett D.H.; Fairbridge C.; Haynes M.; Pernicone N.; Ramsay J.D.F.; Sing K.S.W. y Unger K.K. En: Rouquerol J.; Rodríguez-Reynoso F.; Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.); *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science B.V.; **1994**; 87.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO I

1. Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti R. A.; Rouquerol J. y Siemieniewska T.; *Pure Appl. Chem.* **1985** (57) 603.
2. Ponec V.; *Adsorption on Solids*; Butterworths Londres; **1974**; p 33.
3. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
4. de Boer J. H. En: Everett D. H.; Stone F.S. (Eds.); *Structure and Properties of Porous Materials*; Colston Papers; Butterworths, London; **1958**; p 10.
5. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
6. Zsigmondy A. Z.; *Anorg. Chem.* **1911** (71) 356.
7. Thomson W. *Phil. Mag.* **1871** 42 (4) 448.
8. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1967** (9) 8.
9. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1968** (10) 368.
10. Tarazona P. y Röcken P.; *J. Chem. Phys.* **1996** 105 (5) 2034.
11. Elkamel A. y Noble R. D.; *J. Phys. Chem.* **1991** (95) 10076.
12. O Parry A. y Evans R.; *J. Phys. A: Math. Gen.* **1992** (25) 275.
13. Fisher L. R. y Israelachvili J. N.; *Nature* **1979** (277) 548.
14. Fisher L. R. y Israelachvili J. N.; *J. Colloid. Interface Sci.* **1981** 80 (2) 528.
15. Derjaguin B. V.; *Acta Phys. Chim.* **1940** (12) 181.
16. Maddox M. W.; Olivier J. P. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1997** (13) 1737.
17. Gelb L. D. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1999** (15) 305.
18. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I. y Vishnyakov A.; *Phys. Rev. E* **2000** (62) R1493.
19. Miahara M.; Kanda H.; Yoshioka T. y Okazaki. En: Meunier F. (Ed.); *Fundamentals of Adsorption VI*; Elsevier, Paris; **1998**; p. 249.

20. Ravikovitch P. I.; Ó Domhnaill S. C.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
21. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
22. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1998** (207) 159.
23. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
24. Kruk M.; Jaroniec M.; Kim J. M. y Ryoo R.; *Langmuir* **1999** (15) 5279.
25. Kruk M.; Jaroniec M.; Sakamoto Y.; Terasaki O.; Ryoo R. y Chang H. K.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 292.
26. Lukens K. K.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.
27. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.
28. Zhu H. Y.; Ni L. A. y Lu G. Q.; *Langmuir* **1999** (15) 3632.
29. Naono H.; Hakuman M. y Shiono T.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1997** (186) 360.
30. Bhatia S. K. y Sonwane C. G.; *Langmuir* **1998** (14) 1521.
31. Sonwane C. G. y Bhatia S. K.; *Langmuir* **1999** (15) 2809.
32. Cohan L. H.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1938** (60) 433.
33. McBain J. W.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1935** (57) 699.
34. Everett D. H. y Haynes J. M.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1972** (38) 125.
35. Doe P.H. y Haynes J.M. En: Gregg S.J.; Sing K.S.W. y Stoeckli H.F. (Eds.); *Characterization of Porous Solids*; Soc. Chem. Ind. London; **1979**; p 253.
36. Cordero S.; Kornhauser I.; Felipe C.; Esparza J. M.; Domínguez A.; Riccardo J. L. y Rojas F. En: Unger K. K.; Kreyza G. y Baselt J. P. (Eds.) *Characterization of Porous Solids V. Studies in Surface Science and Catalysis*; 128; pp. 121-130. Elsevier, Amsterdam; **2000** ISBN 0-444-50259-9.
37. Cordero S.; Rojas F. y Riccardo J. L.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001** (187-188) 425.
38. Cordero S.; Kornhauser I.; Felipe C.; Esparza J. M.; Rojas F.; Domínguez A. y Riccardo J. L.; *Annales Uniiversitatis Mariae-Curie Sklodowska Sectio AA Chemia*; W. Rudzinski (Ed.); **2001**; LVI (6); pp 79-99; ISSN 0-137-6853.
39. Cruz M. J.; Mayagoitia V. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2079.
40. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2071.
41. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I. y Pérez-Aguilar H.; *Langmuir* **1997** (13) 1327.
42. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I.; Zgrablich G.; Faccio R. J.; Gilot B.; y Guiglion C.; *Langmuir* **1996** (12) 207.
43. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.

44. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. P.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1951** (73) 373.
45. Kornhauser I.; Faccio R. J.; Riccardo J. L.; Rojas F.; Vidales A. M. y Zgrablich G.; *Fractals* **1997** 5 (3) 355.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO II

1. Zhao X. S.; Lu G. Q. (Max) y Millar G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996** (35) 2075.
2. Raman N. K.; Anderson M. T. y Brinker C. J.; *Chem. Mater.* **1996** (8) 1682.
3. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Kennedy G. J.; Kresge C. T.; Roth W. J. y Schrammt S. E.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1816.
4. Kresge C.T.; Leonowics M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C. y Beck J.S.; *Nature* **1992** (359) 710.
5. Cheng C.; Luan Z. y Klinowski.; *Langmuir* **1995** (11) 2815.
6. Frasch J.; Lebeau B.; Soulard M. y Patarin J.; *Langmuir* **2000** (16) 9049.
7. Albuquerque A.; Vautier-Giongo C. y Pastore H. O.; *J. Colloid and Interface Sci.* **2005** (284) 687.
8. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. T-W.; Olson D. H.; Sheppard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
9. Patarin J.; Lebeau B. y Zana R.; *Current Opinión in Colloid and Interface Sci.* **2002** (7) 107.
10. Vartuli J. C.; Schmitt K. D.; Kresge C. T.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; McCullen S. B.; Hellring S. D.; Beck J. S.; Schlenker J. L.; Olson D. H. y Sheppard E. W.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 2317.
11. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Demuth D. G.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Firouzi A.; Chmelka B. F.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1176.
12. Edler K. J. y White J. W.; *Chem. Mater.* **1997** (9) 1226.
13. Grün M.; Unger K. K.; Matsumoto A. y Tsutsumi K.; *Microporous and Mesoporous Mat.* **1999** (27) 207.
14. Schulz-Ekloff G.; Rathousky J. y Zukal A.; *Microporous and Mesoporous Mat.* **1999** (27) 273.
15. Sayari A. y Yang Y.; *J. Phys. Chem.* **2000** (104) 4835.
16. Tanev P. T. y Pinnavaia T. J.; *Chem. Mater.* **1996** (8) 2068.
17. Brinker C. J. y Scherer G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, CA, **1990**.
18. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Leon R.; Petroff P. M.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Nature* **1994** (24) 317.
19. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *J. Phys. Chem. B* **1997** (101) 583.
20. Corma A.; Kan Q.; Navarro M. T.; Pérez-Pariente J. y Rey F.; *Chem. Mater* **1997** (9) 2123.

21. Kushalani K.; Kuperman A.; Ozin G. A.; Tanaka K.; Garces J.; Olken M. M. y Coombs N.; *Adv. Mater.* **1995** (7) 842.
22. Chen C.-Y.; Li H.-X. y Davis M. E.; *Micropor. Mater.* **1993** (2) 17.
23. Luca V.; MacLachlan D. J.; Hook J. M. y Withers R.; *Chem. Mater.* **1995** (7) 2220.
24. Tanev P. T. y Pinnavaia T. J.; *Science* **1995** (267) 865.
25. Kleitz F.; Schmidt W. y Schüth F.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2001** (44-45) 95.
26. Attard G. S.; Glyde J. C. y Goltner C. G.; *Nature* **1995** (378) 366.
27. Bagshaw S. A.; Prouzet E. y Pinnavaia T. J.; *Science* **1995** (269) 1242.
28. Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Melosh N.; Fredrickson G. H.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *Science* **1998** (279) 548.
29. Zhao D.; Huo Q.; Feng J.; Chmelka B. F. y Stucky G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998** (120) 6024.
30. Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C. H. y Ryoo R.; *Chem. Mater.* **2000** (12) 1961.
31. Ryoo R.; Ko C. H.; Kruk M.; Antochshuk V. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 11465.
32. Galarneau A.; Cambon H.; Di Renzo F. y Fajula F.; *Langmuir* **2001** (17) 8328.
33. Yu C.; Fan J.; Tian B.; Stucky G. D. y Zhao D.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 13368.
34. Kim J. M.; Sakamoto Y.; Hwanh Y. K.; Kwon Y. U.; Terasaki O.; Park S. E. y Stucky G. D.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 2552.
35. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
36. Yang B.; Guo C.; Chen S.; Ma J.; Wang J.; Liang X.; Zheng L. y Liu H.; *J. Phys. Chem. B* **2006** (110) 23068.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO III

1. Branton P. J., Hall P. G. y Sing K. S. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257.
2. Branton P. J., Hall P. G., Sing K. S. W., Reichert H., Schüth F. y Unger K. K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2965.
3. Lastoskie C., Gubbins K. E. y Quirke N., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786.
4. Brunauer S., Emmet P. y Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
5. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
6. Kruk M. y Jaroniec M., *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3169.
7. Rouquerol J., Avnir D., Everett D.H., Fairbridge C., Haynes M., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W. y Unger K.K., En: Rouquerol J., Rodríguez-Reynoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science B.V; **1994**, 87.

8. Kruk M.; Jaroniec M. y Sayari A.; *Langmuir* **1997** (13) 6267.
9. Kruk M., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 583.
10. Shull C. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, 10,1045.
11. Lippens B. C., Linsen B. G. y de Boer J. H., *J. Catalysis* **1964**, 3, 32.
12. Zhu H. Y., Zhao X. S., Lu G. Q. y Do D. D., *Langmuir* **1996**, 12, 6513.
13. Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10670.
14. Lukens K. K.; Schmidt-Winkel P.; Zhao D.; Feng J. y Stucky G.; *Langmuir* **1999** (15) 5403.
15. Zhu H. Y.; Lu G. Q. y Zhao X. S.; *J. Phys. Chem. B* **1998** (102) 7371.
16. Kresge C.T.; Leonowics M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C. y Beck J.S.; *Nature* **1992** (359) 710.
17. Beck J. S.; Vartuli J. C.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; Kresge C. T.; Schmitt K. D.; Chu C. T-W.; Olson D. H.; Sheppard E. W.; McCullen S. B.; Higgins J. B. y Schlenker J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10834.
18. Vartuli J. C.; Schmitt K. D.; Kresge C. T.; Roth W. J.; Leonowicz M. E.; McCullen S. B.; Hellring S. D.; Beck J. S.; Schlenker J. L.; Olson D. H. y Sheppard E. W.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 2317.
19. Huo Q.; Margolese D. I.; Ciesla U.; Demuth D. G.; Feng P.; Gier T. E.; Sieger P.; Firouzi A.; Chmelka B. F.; Schüth F. y Stucky G. D.; *Chem. Mater.* **1994** (6) 1176.
20. Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M. y Chmelka B. F., *Science* **1993**, 261, 1299.
21. Huo Q., Leon R., Petroff P. M. y Stucky G. D., *Science* **1995**, 268, 1324.
22. *The Colloid Chemistry of Silica*; Bergna H. E. (Ed); *American Chemical Society*: Washington, DC; **1994**.
23. Chenite A., Le Page Y. y Sayari A., *Chem Mater.*, **1995**, 7, 1015.
24. Chen C. Y., Xiao S. Q. y Davis M. E., *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1.
25. Ciesla U., Grün M., Isajeva T., Kurganov A. A., Neimark A. V., Ravikovitch P. I., Schacht S., Schüth F. y Unger K. K., En: Pinnavaia T. J., Thorpe M. F. (Eds.), *Access in Nanoporous Materials*, Plenum Press, New York, **1995**, p. 231.
26. Schechter R. S. y Gidley J. L., *AIChE J.*, **1969**, 15, 339.
27. Thomson W. *Phil. Mag.* **1871** 42 (4) 448.
28. Derjaguin B. V.; *Acta Phys. Chim.* **1940** (12) 181.
29. Evans R. y Marini Bettolo Marconi U., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 7138.
30. Mayagoitia V. y Kornhauser I., Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, **1980**, 225.
31. Philip J. R., *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67 (4), 1732.
32. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catalysis* **1968** (10) 368.

33. Ravikovitch P. I.; Ó Domhnaill S. C.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
34. Maddox M. W.; Olivier J. P. y Gubbins K. E.; *Langmuir* **1997** (13) 1737.
35. Tarazona P., *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 2672.
36. Tarazona P.; Marini Bettolo Marconi U. y Evans R. *Mol. Phys.* **1987**, 60, 573.
37. Rosenfeld Y. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 980.
38. Denton A. R. y Ashcroft N. W. *Phys. Rev. A.* **1991**, 44, 8242.
39. Kierlik E. y Rosinberg M. L., *Phys. Rev. A.* **1991**, 44, 5025.
40. Patra C. N. y Ghosh S. K., *Phys. Rev. E.*, **1993**, 47, 4088.
41. Kierlik E., Rosinberg M. L., Finn J. E. y Monson P. A., *Mol. Phys.* **1992**, 75, 1435.
42. Lastoskie C., Gubbins K. E. y Quirke N., *Langmuir* **1993**, 9, 2693.
43. Sokolowski S. y Fisher J. J., *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 85, 789.
44. Balbuena P. B. y Gubbins K. E., *Langmuir* **1993**, 9, 1801.
45. Olivier J. P., Conklin W. B., Szombathely M. En: *Characterization of Porous Solids III*; Rouquerol J., Rodriguez-Reinoso F., Sing K. S. W., Unger K. K. (Eds.); Elsevier: Amsterdam, **1994**; p 81.
46. Elkamel A. y Noble R. D.; *J. Phys. Chem.* **1991** (95) 10076.
47. Evans R. y P. Tarazona P., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 52, 557.
48. Evans R. y Marconi U. M. B. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 114, 415.
49. Evans R., Marconi U. M. B. y Tarazona P., *J. Chem. Phys.* **1986**, 84(4), 2376.
50. Evans R., Marconi U. M. B. y Tarazona P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 1763.
51. Evans R. y Marconi U. M. B., *Phys. Rev. A* **1985**, 32, 3817.
52. Peterson B. K., Gubbins K. E., Heffelfinger G. S., Marconi U. M. B. y Van Swol F., *J. Chem. Phys.* **1988**, 88 (10) 6487.
53. O Parry A. y Evans R.; *J. Phys. A: Math. Gen.* **1992** (25) 275.
54. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
55. Ravikovitch P. I. y Neimark A. V., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6817.
56. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1998** (207) 159.
57. Bryk P., Henderson D. y Sokolowski S., *Langmuir* **1999**, 15(18), 6026.
58. McBain J. W.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1935** (57) 699.
59. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989** 1 (85) 2071.
60. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I. y Pérez-Aguilar H.; *Langmuir* **1997** (13) 1327.
61. Mayagoitia V.; Rojas F.; Kornhauser I.; Zgrablich G.; Faccio R. J.; Gilot B.; y Guiglion C.; *Langmuir* **1996** (12) 207.

62. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
63. Kornhauser I.; Faccio R. J.; Riccardo J. L.; Rojas F.; Vidales A. M. y Zgrablich G.; *Fractals* **1997** 5 (3) 355.
64. Mayagoitia V. y Kornhauser I., En: Haynes J. M. y Rossi-Doria P. (Eds.); *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*. J. W. Arrowsmith, Bristol **1985** pp. 15-26.
65. Mayagoitia V. y Kornhauser I., En: Haynes J. M. y Rossi-Doria P. (Eds.); *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*. J. W. Arrowsmith, Bristol **1985** pp. 27-35.
66. Mayagoitia V., Rojas F. y Domínguez A., *Memorias del XIV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*. México **1989**, 182.
67. Mayagoitia V., Rojas F., Pereyra V. D. y Zgrablich G., *Surface Sci.* **1989**, 221, 394.
68. Mayagoitia V., Rojas F., Riccardo J. L., Pereyra V. D. y Zgrablich G., *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 7150.
69. Mayagoitia V., Rojas F. y Domínguez A., *Memorias del XVI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería*. México **1990**, 296.
70. Mayagoitia V., Cruz M. J., Rojas F., Kornhauser I., Zgrablich G. y Pereyra V. D., *Gas Separation & Purification* **1992**, 6, 35.
71. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *Langmuir* **1993**, 10 (9), 2748.
72. Faccio R. J., Zgrablich G. y Mayagoitia V., *J. Phys. Condes. Matter* **1993**, 5, 1823.
73. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Non Crystalline Solids* **1995**, 192 & 193, 111.
74. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I., Ancona E., Zgrablich G. y Faccio R. J., *Langmuir* **1996**, 12(1), 213.
75. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I., Zgrablich G. y Faccio R. J., En: LeVan M. D. (Ed.); *Fundamentals of Adsorption V. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*., Kluwer, Boston. **1996**. ISBN 0 - 7923 - 9713 - 4. pp. 595 - 602.
76. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I. y Salmones-Blásquez J. En: McEnaney B., Mays T. J., Rouquérol J., Rodríguez-Reinoso F., Sing K.S.W. y Unger K.K. (Eds.) *Characterization of Porous Solids IV*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra **1997**. ISBN 0-85404-782-4, pp. 421- 428.
77. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2931.
78. Mayagoitia V. y Rojas F., En: A. I. Liapis (Ed.); *Fundamentals of Adsorption II*. The Engineering Foundation, N. Y. **1987**, pp. 391- 399.
79. Mayagoitia V., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 785.
80. Mayagoitia V., Gilot B., Rojas F. y Kornhauser I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 801.
81. Zgrablich G., Mendioroz S., Daza L., Pajares J., Mayagoitia V., Rojas F., Conner W. C., *Langmuir*, **1991**, 7 (4), 779.

82. Everett D. H., *J. Colloid Interface. Sci.*, **1975**, 52, 189.
83. Mayagoitia V. y Rojas F. En: Mersmann A. B., Scholl S. E. (Eds.) *Fundamentals of Adsorption III*, The Engineering Foundation, N. Y. **1991**, pp. 563- 72.
84. Morioka Y. y Kobayashi J., *J. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 2, 157.
85. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
86. Everett D. H. y Whitton H.W.I., *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749.
87. Everett D.H. y Smith F.W., *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 187.
88. Everett D.H., *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077.
89. Everett D.H. y Smith F.W., *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 1551.
90. Rojas F., Kornhauser I., Felipe C. y Cordero S., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 167, 141.
91. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*; Vol. 2; Marcel Dekker; New York; **1967**; Cap. 36; p 1055.
92. Sarkisov L. y Monson P.A., *Langmuir* **2001**, 17, 7600.
93. Saam W.F. y Cole M.W., *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 1088.
94. Tjatjopoulos G.J., Feke D.L. y Mann J.A. Jr., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4006.
95. Balbuena P. B. y Gubbins K.E. *Charact. PorousSolids III, Proc. IUPAC Symp.* **1994**, 87, 41.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO IV

1. Metropolis N; Rosenbluth A. W.; Rosenbluth M. N. y Teller A. H.; *J. Chem. Phys.* 1953 (21) 1087.
2. Nicholson D. y Parsonage N. G.; *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*; Academic Press Ed. London; **1982**. ISBN 0-12-528060-8.
3. Knuth D. E., *The Art of computer programming*, 2ª. ed., Vol. 2, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1981.
4. <http://www.nrbook.com/a/bookfpdf/f7-1.pdf>
5. Ravikovitch P. I.; Domhnaill S. C. O.; Neimark A. V.; Schüth F. y Unger K. K.; *Langmuir* **1995** (11) 4765.
6. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Advances in Colloid & Interface Sci.* **1998** (76-77) 203.
7. Ravikovitch P. I.; Wei D.; Chueh W. T.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *J. Phys Chem. B* **1997** (101) 3671.
8. Saam W. F.; Cole M. W.; *Phys. Rev. B* **1975** (11) 1088.
9. Tjatjopoulos G. J.; Feke D. L.; Mann J. A., Jr.; *J. Phys. Chem.* **1988** (92) 4006.
10. Balbuena P. B.; Gubbins K. E.; *Charact. PorousSolids III, Proc. IUPAC Symp.* **1994** (87) 41.

11. Neimark A. V.; Ravikovitch P. I.; Grün M.; Schüth F. y Unger K. K.; *J. Colloid and Interface Sci.* **1998** (207) 159.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO V

1. Ojeda M. L.; Tesis de Doctorado en Ciencias; UAM-Iztapalapa; México; **2005**.
2. Grun M.; Unger K.; Matsumoto A. y Tsutsumi K.; *Micropor. Mesopor. Mater.* (27) **1999** 207.
3. Grün M.; Lauer I. y Unger K.; *Adv. Mater.* (9) **1997** 254.
4. Gregg S. J. y Sing K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; **1982**.
5. Yang B.; Guo C.; Chen S.; Ma J.; Wang J.; Liang X.; Zheng L. y Liu H.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23068-23074.
6. Kruk M., Antochshuk V., Jaroniec M. y Sayari A., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10670.
7. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (9) 8.
8. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (9) 15.
9. 9B Kruk M.; Jaroniec M.; Sakamoto Y.; Terasaki O.; Ryoo R. y Ko C. H.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 292.
10. Ravikovitch P. I.; Haller G. L. y Neimark A. V.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1998** (76-77) 203.
11. Joo S. H.; Ryoo R.; Kruk M. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 4640.
12. Ryoo R.; Ko C. H.; Kruk M.; Antochshuk V. y Jaroniec M.; *J. Phys. Chem. B* **2000** (104) 11465.
13. Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C. H. y Ryoo R.; *Chem. Mater.* **2000** (12) 1961.
14. Everett D. H. y Haynes J. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1972** (38) 125.
15. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1967** (10) 368
16. Ojeda M. L.; Esparza J. M.; Campero A.; Cordero S.; Kornhauser I. y Rojas F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003** (5) 1859.
17. Everett D. H. y Whitton H. W. I.; *Trans. Faraday Soc.* **1952** (48) 749.
18. Everett D. H. y Smith F. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1954** (50) 187.
19. Everett D. H.; *Trans. Faraday Soc.* **1954** (50) 1077.
20. Everett D. H. y Smith F. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1955** (51) 1551.
21. Everett D. H. En: Flood E. A. (Ed.); *The Solid-Gas Interface*, vol. 2, Marcel Dekker, New York; **1967**, Capítulo 36, pp. 1055.
22. Rojas F.; Kornhauser I.; Felipe C. y Cordero S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001** (167) 141.
23. Mayagoitia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988** 84 (1) 785.
24. Mayagoitia V.; Gilot B.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988** 84 (1) 801.
25. Everett D. H.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1975** (52) 189.
26. Mayagotia V.; Rojas F. y Kornhauser I.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985** (81) 2931.

27. Cordero S.; Rojas F.; Kornhauser I.; Domínguez A.; Vidales A. M.; López R.; Zgrablich G. y Riccardo J. L.; *Appl. Surf. Sci.* **2002** (196) 224.
28. Broekhoff J. C. P. y van Beek W.P.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979** (75) 42.
29. Yu C.; Fan J.; Tian B.; Stucky G. D. y Zhao D.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 13368.
30. Kim J. M.; Sakamoto Y.; Hwang Y. K.; Kwon Y. U.; Terasaki O.; Park S. E. y Stucky G. D.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 2552.
31. Sakamoto Y.; Kaneda Y.; Terasaki M.; Zhao O.; Kim D.; Stucky G. D.; Shin H. J. y Ryoo R.; *Nature* **2000** (408) 449.
32. Van Der Voort P.; Benjelloun M. y Vansant E. F.; *J. Phys. Chem. B* **2002** (106) 9027.
33. Kleitz F.; Liu D.; Anilkumar G. M.; Park I. S.; Solovyov L. A.; Shmakov A. N. y Ryoo R.; *J. Phys. Chem. B* **2003** (107) 14296.
34. Kruk M.; Celer E. B. y Jaroniec M.; *Chem. Mater.* **2004** (16) 698.
35. Rill R. L.; Locke B. R.; Liu Y. y Van Wink D. H.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998** (95) 1534.
36. Haynes J. M. En: Everett D. H. y Ottewill R. H. (Eds.) *Surface Area Determination* Butterworths, London. **1970** p. 97.
37. Mayagoitia V. En: Rodríguez-Reynoso F.; Rouquerol J. (Eds.); *Characterization of Porous Solids II*; pp. 51-60.; Elsevier, Amsterdam; **1992**.
38. Sing K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti P.; Rouquerol J. y Siemieniowska T.; *Pure Appl. Chem.* **1985** (57) 603.
39. Sarkisov L. D. y Monson P. A.; *Langmuir* **2001** (17) 7600.
40. Ravikovitch P. I. y Neimark A. V.; *Langmuir* **2002** (18) 9830.
41. Barrett E. P.; Joyner L. G. y Halenda P. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951** (73) 373.
42. Domínguez A.; Bories S. y Prat M.; *Int. J. Multiphase Flow* **2000** (26) 1951.
43. Fan, J.; Yu C.; Wang L.; Tu B.; Zhao D.; Sakamoto Y. y Terasaki O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001** (123) 12113.
44. Broekhoff J. C. P. y de Boer J. H.; *J. Catal.* **1968** (10) 368.

REFERENCIAS DEL APÉNDICE

1. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1989** 85(8) 2071.
2. Cordero S. Tesis de Maestría en Química, UAM-Iztapalapa, México, **1998**.
3. Vidales A. M., Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, **1993**.

DEDUCCION DE LA FUNCION DE CORRELACION ϕ

Para conocer la forma de la función de correlación⁽¹⁻³⁾ más verosímil (dado que podrían existir muchas expresiones de ϕ que cumplieran con los requisitos del PC y de normalización), se considerará la construcción de una red regular con conectividad C. Si se tiene determinado número de sitios podría construirse una red, con el máximo de aleatoriedad, si se asignan C/2 enlaces a cada sitio, de la manera siguiente:

A partir de $F_S(R_S)$ y $F_B(R_B)$, se considera primero el conjunto de los sitios de menor tamaño y se les asigna un conjunto equivalente, en proporción C/2, de enlaces por sitio. Estos enlaces pueden adoptar un tamaño al azar, aunque restringido por el PC. Si la primera ley se ha obedecido, el procedimiento anterior siempre será posible, pues en todo momento existirá una provisión suficientemente grande de enlaces de tamaño más pequeño que el de los sitios a los cuales se están conectando. El procedimiento continúa de tal forma que se van asignando enlaces a sitios de tamaño cada vez mayor. Cuando todos los sitios se hayan conectados no deberá quedar ningún enlace sin utilizar.

Un estado intermedio del procedimiento de asignación de enlaces a sitios es como sigue: para la fracción a de sitios pequeños, ver **figura 1a**, se gasta una fracción de enlaces a' de tamaño menor o igual a cada sitio **figura 1b**, al realizar la conexión pertinente. A los sitios b, que tienen un tamaño entre R_S y $R_S + dR_S$; se les asignan enlaces b' de tamaño menor a R_S , escogidos totalmente al azar de la fracción de enlaces c' que están todavía disponibles **figura 1c**. De esta manera se obtienen las siguientes relaciones:

$$a = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S = S(R_S) = a' \quad [I]$$

$$b = F_S(R_S) dR_S = b' = dS(R_S) \quad [II]$$

$$c = 1 - B(R_S) \quad [III]$$

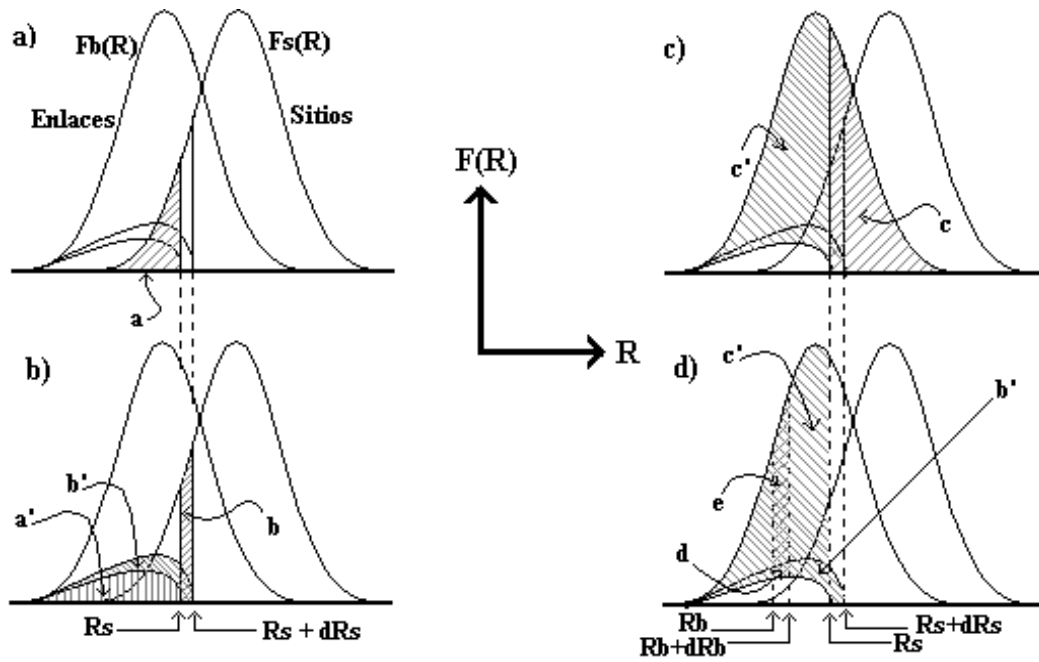


Figura 1. Asignación gráfica de enlaces a sitios.

$$c' = B(R_S) - a = B(R_S) - S(R_S) \quad [IV]$$

La densidad de probabilidad condicional $\rho(R_B/R_S)$, de encontrar para un sitio de tamaño dado R_S , un enlace de tamaño R_B es:

$$\rho(R_B/R_S) = \frac{F(R_S \cap R_B)}{F_S(R_S)} \quad [V]$$

Y puesto que se trata de eventos dependientes, entonces se cumple la siguiente relación:

$$F(\mathbf{R}_S \cap \mathbf{R}_B) = F_S(\mathbf{R}_S)F_B(\mathbf{R}_B)\varphi(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_B) \quad [\text{VI}]$$

al sustituir [VI] en [V], se tiene:

$$\rho(\mathbf{R}_B/\mathbf{R}_S) = \frac{F_S(\mathbf{R}_S)F_B(\mathbf{R}_B)\varphi(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_B)}{F_S(\mathbf{R}_S)} = F_B(\mathbf{R}_B)\varphi(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_B) \quad [\text{VII}]$$

Los enlaces de un tamaño dado \mathbf{R}_B se agotan progresivamente al ser conectados a sitios de tamaños entre \mathbf{R}_B y \mathbf{R}_S . La función de agotamiento de enlaces $f(\mathbf{R}_B, \mathbf{R}_S)$, para enlaces de tamaño \mathbf{R}_B , que han servido para conectar sitios de tamaño entre \mathbf{R}_B y \mathbf{R}_S , crece diferencialmente a lo largo del proceso de conexión de acuerdo a dos factores:

- i) La fracción diferencial de nuevos sitios que se están conectando en ese momento $dS(\mathbf{R}_S)$ y,
- ii) El requisito de que esos sitios posean cada uno en realidad $C/2$ enlaces de tamaño:

$$df(\mathbf{R}_B, \mathbf{R}_S) = \rho(\mathbf{R}_B/\mathbf{R}_S)dS(\mathbf{R}_S) = F_B(\mathbf{R}_B)\varphi(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_B)dS(\mathbf{R}_S) \quad [\text{VIII}]$$

Al asignarle a los sitios de tamaño entre \mathbf{R}_S y $\mathbf{R}_S + d\mathbf{R}_S$, la fracción de enlaces agotados b' se obtiene (realizando la integración de $df(\mathbf{R}_B, \mathbf{R}_S)$ a lo largo del intervalo de los enlaces hasta \mathbf{R}_S):

$$b' = \int_0^{\mathbf{R}_S} df(\mathbf{R}_B, \mathbf{R}_S)d\mathbf{R}_B = dS(\mathbf{R}_S) = b \quad [\text{IX}]$$

Durante el intervalo diferencial, en el proceso de conexión, la razón entre la fracción d , de enlaces $df(R_B, R_S)$ y la fracción total b' , de enlaces $dS(R_S)$ es igual a la razón entre la fracción de enlaces que todavía no se agotan e , de tamaño R_B ; $F_B(R_B) - f(R_B, R_S)$ y la fracción de todos los enlaces c' , de tamaño R_S o menores sin gastar, $B(R_S) - S(R_S)$, **Figura 1d**:

$$\frac{d}{b'} = \frac{e}{c'} = \frac{df(R_B, R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad [X]$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad [XI]$$

Integrando sobre R_S y manteniendo constante R_B se llega a:

$$\int_{f(R_B, R_S)=0}^{f(R_B, R_S)} \frac{df(R_B, R_S)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS(R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad [XII]$$

$$\ln \frac{F_B(R_B)}{F_B(R_B) - f(R_B, R_S)} = \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B - S} \quad [XIII]$$

Despejando la función de agotamiento se obtiene:

$$f(R_B, R_S) = F_B(R_B) \left[1 - \exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S} \right) \right] \quad [XIV]$$

Sustituyendo [VIII] y esta última expresión en [X], se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{F_B(R_B) \varphi \varphi(S, R_B) dS(R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - \left\{ F_B(R_B) \left[1 - \exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S} \right) \right] \right\}}{B(R_S) - S(R_S)} \quad [XV]$$

Despejando a la función de correlación se obtiene finalmente:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left(- \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S} \right)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad [XVI]$$

Se ha encontrado el factor de correlación, mediante el procedimiento de asignar los enlaces a los sitios. Al realizar ahora la asignación contraria (sitios a enlaces), se obtiene una forma semejante de la ecuación anterior:

$$\phi(R_B, R_S) = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS}{B-S}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} = \phi(R_S, R_B) \quad [\text{XVII}]$$

la cual debe cumplir (como se había dicho con anterioridad) que sí:

- i. $\phi = 0$, entonces de la ecuación [VI] se tiene que $F(R_S \cap R_B) = 0$ para $R_S < R_B$; lo que quiere decir que ningún sitio puede tener enlaces unidos a él de tamaño mayor.
- ii. $\phi = 1$, entonces $F(R_S \cap R_B) = F(R_S)F(R_B)$, por lo que se tratarían de eventos independientes; esto significa que el tamaño de los elementos esta distribuido completamente al azar; es decir, cualquier sitio es siempre mayor o igual que cualquier enlace, lo que permite asignar enlaces a sitios (y viceversa) sin posibilidad de cometer error.
- iii. $\phi = \delta(R_S - R_B)$, función delta de Dirac con las siguientes propiedades:

$$\phi = 0 \quad \forall R_S \neq R_B.$$

$$\phi \rightarrow \infty \quad \forall R_S \rightarrow R_B.$$

$$F(R_S \cap R_B) = \delta(R_S - R_B);$$

ya que, cuando $B(R_S) = S(R_S)$, significa que a cada sitio le corresponde un enlace de su mismo tamaño.

REFERENCIAS DEL APÉNDICE

1. Mayagoitia V.; Cruz M. J. y Rojas F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1989** 85(8) 2071.
2. Cordero S. Tesis de Maestría en Química, UAM-Iztapalapa, México, **1998**.
3. Vidales A. M., Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, **1993**.

<A>	Valor medio de la cantidad mecánica macroscópica A_α .
<i>a</i>	Distancia entre centros de dos poros adyacentes.
Å	Angstroms.
A_α	Cantidad mecánica macroscópica.
A_{BET}	Área superficial específica calculada por el método BET.
ADE	Agente director de estructura.
A_{EXT}	Área superficial específica total.
A_{MESO}	Área superficial específica de mesoporos.
A_S	Área Superficial Específica.
A_{TOT}	Área superficial específica total.
a_x, a_y, a_z	Constantes arbitrarias asociadas con el movimiento de una partícula.
<i>b</i>	Espesor de las paredes porosas de los MMO.
B(R)	Probabilidad de encontrar un enlace de tamaño menor o igual que R_B .
BdB	Metodología propuesta por Broekhoff y de Boer para el cálculo de la FDTP utilizando una versión corregida de la ecuación de Kelvin.
BET	Metodología para el cálculo de A_S , propuesta por: Brunauer, Emmett y Teller.
BJH	Metodología desarrollada por Barrett, Joyner y Halenda con el fin de calcular la FDTP de los materiales mesoporosos.
C	Conectividad de sitios y enlaces en el MDSE.
CBAP	Curva de Barrido Ascendente Primaria.

CBDP	Curva de Barrido Descendente Primaria.
CLA	Curva Límite Ascendente del ciclo de histéresis de sorción de vapores.
CLD	Curva Límite Descendente del ciclo de histéresis de sorción de vapores.
CMC	Concentración micelar crítica.
c	Constante asociada con un arreglo infinito de poros cilíndricos uniformes empaquetados en forma hexagonal.
CTMA⁺	Catión cetiltrimetilmonio.
d_{100}	Distancia interplanar obtenida a partir de un espectro de rayos X.
d_{HS}	Diámetro de esfera dura.
DRX	Difracción de rayos X.
E_{eff}	Parámetro energético efectivo que depende de la naturaleza del sistema adsorbente-adsorbato que se está modelando.
EO	Bloque de óxido de polietileno en un copolímero.
EO₂₀PO₇₀EO₂₀	Copolímero en tribloque denominado comercialmente: Pluronic P123.
EO_nPO_mEO_n	Fórmula química de los copolímeros en tribloques utilizados en la síntesis de los materiales SBA-15.
$F(\mathbf{R}_S \cap \mathbf{R}_B)$	Densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de encontrar un sitio de tamaño \mathbf{R}_S conectado a un enlace de tamaño \mathbf{R}_B
$F[\alpha, \beta; \gamma; \chi]$	Serie hipergeométrica.
$F_B(\mathbf{R}_B)$	Función de distribución de enlaces.
FDTP	Función de distribución de tamaño de poros.
$F_S(\mathbf{R}_S)$	Función de distribución de sitios.
$F[\rho_L(\mathbf{r})]$	Energía intrínseca libre de Helmholtz de un fluido.

H	Hamiltoniano que considera la Energía potencial y cinética asociada con un sistema termodinámico.
HCl	Fórmula química del ácido clorhídrico.
H_N	Hamiltoniano del ensemble de constituido por N moléculas.
HS	Hard Sphere (Modelo de Esferas Duras).
k_B	Constante de Boltzmann.
KJS	Metodología propuesta para el cálculo de las FDTP de MMO propuesta por Kruk, Jaroniec y Safari.
L	Dimensiones de una red de sitios de adsorción.
LJ	Potencial de interacción tipo Lennard-Jones.
M	Número de mediciones utilizadas en el método de Monte Carlo para calcular la cantidad U.
MC	Monte Carlo.
MCGC	Monte Carlo Gran Canónico.
MCM-41	Mobil Crystalline Material.
MDSE	Modelo Dual de Sitios y Enlaces.
MMO	Materiales mesoporosos ordenados.
MP	Medios porosos.
MTE	Microscopía de transmisión electrónica.
M41S	Materiales mesoporosos con propiedades estructurales uniformes.
N_{exp}(p/p⁰)	Isoterma de sorción de N ₂ experimental.
N_s(r, p/p⁰)	Isotermas de adsorción teóricas asociadas a poros individuales de radio r.

N	Número de moléculas presentes en un sistema termodinámico.
NLDFT	(Non Local Density Functional Theory) Teoría de los funcionales de la densidad no localizada.
p°	Presión de saturación de un vapor.
p	Presión de vapor.
P_α	Probabilidad de observar al sistema en un estado de equilibrio termodinámico.
p/p°	Presión relativa de un vapor durante un proceso de sorción.
PC	Principio de construcción.
P_{ij}	Probabilidad de transición de un estado i a un nuevo estado j.
PMC	Paso de Monte Carlo.
PO	Bloque de óxido de polipropileno en un copolímero.
$P_r(t)$	Probabilidad de transición.
Q	Función de partición canónica.
R	Radio de los poros cilíndricos infinitos, utilizados en la simulación del proceso de sorción de N ₂ mediante el método de Monte Carlo.
r_α	Posible estado termodinámico asociado con un sistema.
R_B	Designación del tamaño de los enlaces del MDSE.
R_C	Radio crítico.
r_{cut}	Radio máximo de un espacio tridimensional esférico, dentro del cual se estudian las interacciones entre una partícula y aquellas que están a su alrededor, que además se encuentran contenidas dentro del espacio anteriormente referido.

R_g	Constante de los gases.
r_m	Radio medio de la capa superficial o interfase líquido – vapor.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
R_s	Designación del tamaño de los sitios del MDSE.
S(R)	Probabilidad de encontrar un sitio de tamaño menor o igual que R_s .
SBA-15	SBA \equiv Santa Barbara, campus de la Universidad de California donde se realizó la primera síntesis de estos substratos.
SBA-16	MMO constituidos por un conjunto de poros esféricos interconectados entre sí mediante ventanas intercomunicantes.
s_i	Estado de ocupación o no ocupación de un sitio de adsorción.
STP	Condiciones de presión y temperatura estándar.
T	Temperatura absoluta.
t	Espesor de la capa adsorbida formada en el interior de entidades huecas durante el proceso de sorción en materiales mesoporosos.
TDIHA	Teoría de Dominios Independientes de la Histéresis de Adsorción.
TMB	Trimetil benceno.
u_{FF}	Potencial de interacción fluido-fluido.
U_{FF}	Energía potencial asociada con las interacciones cohesivas intermoleculares fluido-fluido de un sistema de sorción.
V	Volumen.
V_{ext}	Potencial de adsorción que emana de las paredes del poro.
V_{MESO}	Volumen promedio de mesoporos.
W	Diámetro promedio de poro.

W_{DRX}	Diámetro promedio de poro obtenido por la técnica de DRX.
W_{rs}	Probabilidad de transición por unidad de tiempo que representan la rapidez con que el sistema pasa de un estado termodinámico r a otro s .
U_{α}	Energía asociada con el estado termodinámico α .
U_{gs}	Energía potencial asociada con las interacciones adhesivas sólido-fluido de un sistema de adsorción.
V^{ℓ}	Volumen molar del nitrógeno líquido.
$V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$	Potencial de adsorción.
α	Referencia a un estado termodinámico específico de un sistema.
α_S	Curvas y gráficos alfa para el cálculo de áreas superficiales específicas.
χ_{12}	Valor de presión relativa de vapor a la cual ocurre el fenómeno de la condensación capilar, en la TDIHA.
χ_{21}	Valor de presión relativa a la cual ocurre el fenómeno de la evaporación capilar, en la TDIHA.
$\delta_{R_i}^{sim}(\mathbf{p})$	Colección de isotermas simuladas.
$\delta_R^{sim}(\mathbf{p})$	Número de moléculas adsorbidas promedio.
δ	Dimensión del lado de la celda más pequeña en el espacio de fases.
ε	Energía por molécula.
ε_{ff}	Parámetro energético relacionado con el potencial LJ.
$\gamma^{\ell v}$	Tensión superficial de una interfase líquido - vapor.
$\varphi(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_B)$	Función de correlación para la densidad de probabilidad de ocurrencia conjunta de encontrar un sitio de tamaño \mathbf{R}_S conectado a un enlace de tamaño \mathbf{R}_B .

Φ	Potencial de adsorción asociado con una geometría específica de poro.
$\Phi_s(\mathbf{r})$	FDTP obtenida por la metodología de la NLDFT.
λ	Actividad de las moléculas de adsorbible.
μ_0	Potencial químico estándar de un vapor.
μ	Potencial químico de las moléculas del fluido alojadas en los poros.
θ	Cubrimiento de la superficie de adsorción (número de moléculas adsorbidas dividido por el número total de sitios $\theta = \mathbf{N}/\mathbf{L}^2$)
ρ	Densidad real de las paredes sólidas de los MMO.
σ_{sf}	Parámetro relacionado la máxima distancia de acercamiento permitida entre las moléculas de adsorbato y adsorbente en el potencial LJ.
σ_{ff}	Parámetro relacionado la máxima distancia de acercamiento permitida entre moléculas adsorbato/adsorbato en el potencial LJ.
ω	Energía potencial de interacción entre partículas.
ξ	Número aleatorio.
ξ_x, ξ_y y ξ_z	Números aleatorios asociados con las coordenadas de una partícula.
Λ	Longitud de onda térmica de deBroglie de cada una de las moléculas de adsorbible.
Ω	Traslape entre las funciones de distribución de sitios y enlaces del MDSE.
$\Omega[\rho_L(\mathbf{r})]$	Gran Funcional de Potencial GFP.
Ξ	La gran función de partición en el espacio continuo.
$(\mathbf{r}, \theta, \varphi)$	Coordenadas esféricas de una partícula en un sistema de adsorción.
$\vec{\mathbf{R}}$	Vector que denota la posición r_i de cada molécula adsorbida o no.



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y NUMÉRICO
DE PROCESOS DE SORCIÓN DE N₂
EN SÓLIDOS POROSOS MODELO**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA EL M. EN C. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

ASESORES:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'F. Rojas', is written over a faint, circular watermark or background mark.

DR. FERNANDO ROJAS GONZALEZ : UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DR. KARIM SAPAG : UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS, ARGENTINA