



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

***Obtención Numérica de Isotermas de
Adsorción y determinación de Curvas
Características de N₂, Ar y CO₂ sobre
Materiales Mesoporosos SBA-15***

Tesis que presenta

Mariana Ponce Mendoza

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias Químicas

Asesor: Dr. Fernando Rojas González

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Fernando Rojas González

Secretario: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal: Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera

Vocal: Dr. Gelacio Aguilar Armenta

Vocal: Dr. Carlos Felipe Mendoza

México, D. F. Julio 2014

JURADO CALIFICADOR



Dr. Fernando Rojas González
Presidente



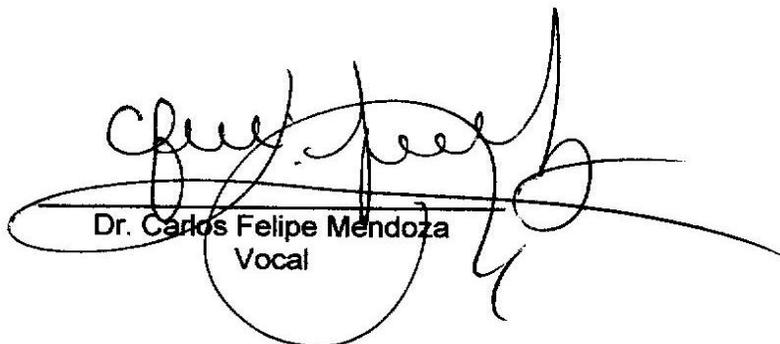
Dr. Juan Marcos Esparza Schulz
Secretario



Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera
Vocal



Dr. Gelacio Aguilar Armenta
Vocal



Dr. Carlos Felipe Mendoza
Vocal

AGRADECIMIENTOS

*Bueno es que dejes ya esa decidía tuya, pues no es entre almohadones de plumas
ni bajo techo como se logra la fama, y cuando se vive sin haberla cultivado,
se deja un rastro similar al del humo en el aire o la espuma sobre el agua.
Así, pues, levántate y trata de vencer tu deidad, procurando crear en ti el ánimo
del que triunfa en los combates, de quien no se deja dominar por el cuerpo cansado,
pues es mucho el camino que hay que recorrer y no se limita a este INFIERNO;
aprovecha mis palabras, si es que bien las comprendes.*

Dante Alighieri
La divina comedia

Agradezco al CONACYT por la beca que me fue otorgada con el número 221577 y el CVU 269820. A la UAM por el apoyo otorgado para asistir al Simposio SAASA-2 y la Escuela "Giorgio Zgrablich" en San Luis Argentina, al igual que el Dr. José Antonio de los Reyes por el apoyo brindado para que pudiese asistir al Coloquio "NanoMex'11" realizado en Mérida.

A mi asesor, el Dr. Fernando Rojas González por los consejos y el apoyo que me ha brindado desde que inicié el doctorado y hasta el día de hoy. Gracias por la ayuda para asistir a los coloquios "1er. pFisicoNano 2011" en Puebla, "NanoMex'11" en Mérida, "1er. Coloquio de Diseño & Textura de Nanoestructuras" en Cuernavaca, Simposio "SAASA-2 en San Luis, Argentina, "2do. Coloquio de Diseño & Textura de Nanoestructuras" en Guadalajara, el simposio SAASA-2 en Argentina y las estancias de investigación "Síntesis de SBA-15, síntesis de SBA-16 y funcionalización de SBA-15" en la Universidad de Guadalajara, CU-Valles y "Método de Simulación tipo Monte Carlo Gran Canónico para Adsorción en Sólidos Porosos SBA-15 y SBA-16" en el Instituto de Física Aplicada, San Luis, Argentina. Por darme la oportunidad de conocer y convivir con personitas diferentes pero muy especiales, otras culturas y otros países. Además por ser patrocinador de nuestro equipo de futbol femenino.

Mia gracias por estar a mi lado en este ciclo que está concluyendo, no tengo forma de agradecerte el apoyo durante el proceso que si bien no ha sido fácil, si me ha traído muchos momentos felices a tu lado. Recuerdas, cuántas cosas han tenido que pasarnos para que llegáramos hasta aquí?.

A mis abuelitos Guillo y Chevito por sus palabras de aliento y abrazos cuando más los necesité. Lalo, Mario, Dori, Guille, Gloria, Moy, Gris, Fer, Karim, Ian, Raziel, Abraham, Yohan y Perla que con su cariño me han inspirado a seguir adelante. Espero que las generaciones venideras se motiven y logren alcanzar las metas que se propongan.

Markitos, gracias por ser el enlace para que pudiera trabajar con ustedes, ya que por ti llegue a este laboratorio. Armando, Salomón, gracias por compartir conmigo sus conocimientos y brindarme su amistad.

Los compañeros y colegas que han dejado de serlo para convertirse en mis amigos, por una frase, un consejo, una acción, por compartir conmigo momentos memorables, por hacerme reír o simplemente por escuchar lo que tenía que decir. Laurita, Vivis, Claus, Marina, Anabel, Charly, Chivis y Profe, gracias.

A las personas que me vieron e iniciaron conmigo este nuevo reto, pero que ya no están más a mi lado para verme concluirlo, y a aquellos que llegaron en el momento preciso para echarme porras y animarme a finalizarlo, gracias Pank.

Dra. María Luisa, Dr. Celso y Pancho gracias por su hospitalidad y esa calidez que les caracteriza. Me hicieron sentir muy cómoda en mi estancia con ustedes.

Dr. Lalo gracias por la perspectiva que me diste para escribir este trabajo, los ánimos y la paciencia que me tuviste al guiarme cuando estuve en Argentina, fue un honor y placer trabajar contigo. La hospitalidad y amabilidad con que me trataron en el departamento de Física no tengo forma de agradecerles.

Mary nunca olvidaré que gracias a usted maduré, aprendí a cocinar y superé mi fobia a las arañas, cito sus palabras, hice mi "Servicio militar", y lo volvería a hacer. Dr. Karim, Moni y a los chicos de este gran grupo que me enseñaron que la amistad no tiene fronteras, distancia y tampoco idioma, Diani, Deisy, Euge, Jhonny, Andrés, Alex, Devora, Gaby, Angélica y Sebastián, me enseñaron que los amigos son la familia que tú puedes elegir.

A mis sinodales Dr. Gelacio Aguilar, Dr. Carlos Felipe, Dr. Enrique Díaz y Dr. Marcos Esparza, por aceptar serlo y tomarse el tiempo de leer éste trabajo y ayudarme a ampliarlo con sus observaciones y consejos.

RESUMEN

La investigación doctoral presente se enfoca al estudio de materiales de sílice del tipo SBA-15 constituidos por un arreglo hexagonal de poros cilíndricos. Isotermas experimentales de N₂ a 76K son cotejadas contra resultados numéricos procedentes de utilizar el método Monte Carlo Gran Canónico (MCGC).

Además se comparan las curvas características de adsorción de N₂ procedentes tanto de las isotermas experimentales como numéricas. El estudio anterior también se extendió a isotermas de Ar obtenidas numéricamente e isotermas experimentales procedentes de la literatura. Finalmente, isotermas de CO₂ experimentales a 0°C llevaron a la determinación de curvas características de adsorción.

La caracterización de substratos de sílice mesoporosa también se realizó mediante estudios de Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Rayos X (DR-X).

Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN.....	5
INTRODUCCIÓN.....	10
OBJETIVO	12
ESTRUCTURA DEL TRABAJO	13
JUSTIFICACIÓN	14
SBA-15.....	14
MCGC	14
Teoría de Potencial de Adsorción (TPA).....	15
CAPÍTULO I. CONCEPTOS.....	17
Sinopsis.....	17
Antecedentes	17
1.1 Porosidad	19
1.2 Clasificación de las isotermas de Adsorción	20
1.3 Clasificación de los Ciclos de Histéresis	23
1.4 Propiedades Químicas y Texturales.....	25
CAPÍTULO II. MATERIALES NANOPOROSOS	28
Sinopsis.....	28
Antecedentes	28
2.1 Materiales Nanoestructurados	29
2.2 Materiales Nanoestructurados SBA-15.....	30
2.3 Modificación de Materiales Nanoestructurados SBA-15	32
2.4 Sólidos Mesoestructurados SBA-15 Funcionalizados con APTES.....	33
2.5 Captura de CO ₂ con SBA-15 Funcionalizado con APTES	34
CAPITULO III. TEORÍA DE POTENCIAL DE ADSORCIÓN (TPA) Y ECUACIÓN BROEKHOFF Y DE BOER (BdB)	36
Sinopsis.....	36
3.1 Teoría de Potencial de Adsorción	36
3.2 Adsorción de N ₂ y Ar en superficies planas	38
3.3 Ecuación BdB	39
3.4 Adsorción en cavidades esféricas.....	40
3.5 Adsorción en poros cilíndricos.....	40
3.6 Resultados	41
3.6.1 Adsorción en superficies planas	41
3.6.2 Adsorción en cavidades esféricas	42

3.6.3 Adsorción en poros cilíndricos.....	43
3.6.4 Comparación de las Curvas Características experimentales y BdB	44
CAPITULO IV. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE SIMULACIÓN TFDNL y MCGC	47
Sinopsis.....	47
Introducción	47
4.1 Método de simulación TFDNL.....	47
4.2 Método de simulación MCGC.....	50
4.2.1 Algoritmo de muestreo de MC	50
4.2.2 Ensamble Gran Canónico.....	51
4.2.3 MCGC bajo el esquema de Metropolis.....	55
4.2.4 Interacciones de un fluido	56
4.2.5 Isotermas modelo con el Método de Geometría Plana (MGP).....	61
4.2.6 Obtención de la DTP con Regularización	63
4.2.7 Isotermas modelo con el Método de Geometría Mixta (MGM).....	65
4.2.8 Obtención de la DTP	66
CAPITULO V. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES NANOPOROSOS SBA-15	70
Sinopsis.....	70
5.1 Método de Síntesis del Material Mesoporoso SBA-15	70
5.1.1 Reactivos empleados	70
5.1.2 Síntesis del sólido	70
5.1.3 Activación del sólido	70
5.1.4 Funcionalización del sólido.....	71
5.2 Difracción de Rayos X (DR-X).....	71
5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	73
5.3.1 Sólido Poroso SBA-15 calcinado a 500°C	73
5.3.2 Sólido Poroso SBA-15 funcionalizado con APTES	75
5.4 Adsorción Física de N ₂	77
5.4.1 Isotermas de Sorción de N ₂	77
5.4.2 Función de Distribución de Tamaño de Poro (FDTP) para sólidos SBA-15 a partir de datos de sorción de N ₂ a 76K.....	80
5.4.3 Curvas Características de nanomateriales SBA-15 con N ₂	83
5.4.4 Gráficos t y αS	84
5.4.5 Isotermas de adsorción de CO ₂	86
5.4.6 Curvas Características de materiales SBA-15 con CO ₂	88
CAPITULO VI. RESULTADOS. Isotermas de adsorción simuladas con MCGC.....	91

Sinopsis.....	91
6.1 Clúster de Simulación.....	91
6.2 Sistemas de adsorción SBA-15a y N ₂ a 76K.....	92
6.2.1 Isotermas de adsorción.....	92
6.2.2 DTP's.....	93
6.2.3 CC's.....	94
6.2.4 Gráficos <i>t</i> y αS	94
6.3 Sistema Poroso SBA-15b con N ₂ a 76K.....	95
6.3.1 Isotermas de adsorción.....	95
6.3.2 DTP's.....	96
6.3.3 CC's.....	97
6.3.4 Gráficos <i>t</i> y αS	97
6.4 Sistema de adsorción SBA-15c y N ₂ a 76K.....	98
6.4.1 Isotermas de adsorción.....	98
6.4.2 DTP's.....	99
6.4.3 CC's.....	99
6.5 Sistema de adsorción SBA-15b y N ₂ A 77K.....	101
6.5.1 Isotermas de adsorción.....	101
6.5.2 DTP.....	102
6.5.3 CC's.....	103
6.5.4 Gráficos <i>t</i> y αS	103
6.6 Sistemas de adsorción SBA-15 y N ₂ a 86K.....	104
6.6.1 Isotermas de adsorción.....	104
6.6.2 DTP de SBA-15.....	105
6.6.3 CC's.....	106
6.6.4 Gráficos <i>t</i> y αS	106
6.7 Sistema de adsorción SBA-15 y Ar a 87K.....	108
6.7.1 Isotermas de adsorción.....	108
6.7.2 DTP's.....	109
6.7.3 CC's.....	110
6.7.4 Gráficos <i>t</i> y αS	110
6.8 Sistema de adsorción SBA-15 y Ar a 77K.....	111
6.8.1 Isotermas de adsorción.....	111
6.8.2 DTP's.....	112
6.8.3 CC's.....	113
6.8.4 Gráficos <i>t</i> y αS	113
6.9 Caracterización con MGM.....	114

BIBLIOGRAFÍA.....	119
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	126
Síntesis	126
MCGC	126
Perspectivas a Futuro.....	127
PUBLICACIONES OBTENIDAS DE ESTA TESIS	128
ÍNDICE DE SIMBOLOS	129
ÍNDICE DE TABLAS.....	133
ÍNDICE DE FIGURAS	134
APÉNDICE A. Diagramas de adsorción en un cilindro de dimensiones Micro, Meso y Macro obtenidos con MCGC	139
APENDICE B. Algoritmo de MCGC para la creación de los bancos de isothermas	141

INTRODUCCIÓN

La problemática y las necesidades a las que día a día se enfrenta el ser humano, le han llevado a tratar de reproducir materiales existentes en la naturaleza, un claro ejemplo son los sólidos porosos. La principal característica de estos substratos radica en que su estructura presenta una miríada de espacios o huecos dispersos dentro de una matriz sólida o semisólida y con una amplia variedad de formas y tamaños (Figura 1). Generalmente, dentro de los poros se localiza algún fluido (aire, agua, etc.) o una mezcla de éstos (mono o multifásica).

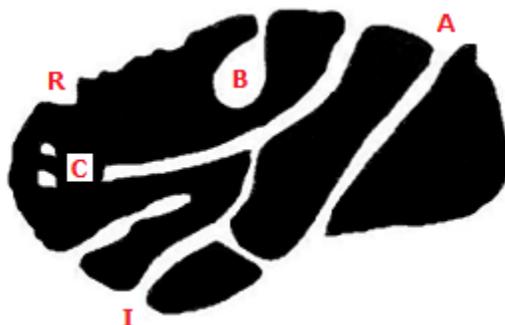


Figura 1. Sección transversal de un grano poroso hipotético mostrando distintos tipos de poros: (A) a través de, (B) cerrado, (C) ciego, (I) interconectados, (R) junto a alguna rugosidad ^[1]

La importancia de estos materiales radica en que dentro de ellos se presentan fenómenos de transporte o de adsorción (*i.e.* capilares: condensación y evaporación capilar, intrusión y retracción de mercurio, etc.). Estas características los hacen ideales para su uso en: membranas de filtración, tamices moleculares, soportes catalíticos y adsorbentes. Además pueden ser utilizados en diferentes campos como la agricultura, química, medicina, separación de gases, petroquímica y ciencias de materiales. En esta última área se han realizado importantes avances respecto a la síntesis de sólidos con propiedades texturales controladas (*e.g.* poros con tamaños y geometrías bien definidas).

En 1992 se dio un gran paso en el desarrollo de materiales de sílice mesoporosa altamente ordenada, siendo rápidamente reconocido este hecho como un importante descubrimiento que ha conducido a una amplia variedad de aplicaciones ^[2].

Un material representativo es el sólido mesoestructurado de sílice tipo SBA-15 (estudiado en este trabajo). Entre las propiedades más significativas de este material están: el exhibir un arreglo ordenado hexagonalmente 2D de mesoporos cilíndricos independientes, uniformes en sección transversal y relativamente largos, con tamaños de poro en el intervalo entre 4.6 - 30 nm ^[3], espesores de pared de 3.1 - 6.4 nm, volúmenes de poro mayores a 2.5 cm³g⁻¹ y consecuentemente altas áreas superficiales (690 - 1040 m²g⁻¹) ^[4]. Debido a estas propiedades se genera un alto número de sitios de adsorción en las paredes porosas. Como resultado del empleo de agentes directores de estructura de copolímeros en tribloques utilizados en la síntesis de SBA-15, se alcanza una buena estabilidad tanto térmica como hidrotérmica ^[5].

Las características descritas anteriormente resultan ser muy atractivas para el uso de este material en adsorción física. Además, este tipo de substrato puede ser empleado como adsorbente selectivo; sin embargo, el material original no presenta, en general, especies químicamente activas. Por este motivo puede ser necesaria la incorporación de

moléculas orgánicas que contengan, por ejemplo, grupos amino en su estructura, los cuales actúan como sitios activos de adsorción modificando sus propiedades fisicoquímicas y proporcionándole la actividad necesaria para la aplicación final.

Llevando a cabo la funcionalización del SBA-15 mediante el anclaje químico del compuesto orgánico 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) se pueden estudiar las propiedades texturales y su efecto sobre la capacidad de adsorción de este material. De esta manera, se puede modular intencionalmente el diámetro de los poros, D_p , debido a que la amina es quimisorbida en sus paredes, logrando la disminución de la rugosidad existente, así mismo la geometría cilíndrica es más marcada, se obstruyen los microporos presentes, y el sólido se hace más selectivo hacia algunos adsorbibles de acuerdo al tamaño del poro ^[6]. Incluso se pueden cambiar propiedades tales como la porosidad de estos sólidos para dispersar los grupos amino en su interior, lográndose una mejor estabilidad térmica y una fácil regeneración de dichos adsorbentes.

La capacidad de adsorción de un adsorbente está fuertemente influenciada por las características texturales del soporte, siendo la densidad de los grupos amino superficiales relevante ^[7]. El D_p es un parámetro textural trascendental, ya que soportes que contienen poros de tamaño relativamente grandes por un lado favorecen la difusión del gas hacia los puntos de reacción y por otro lado pueden decrecer el área superficial específica. Aunque la funcionalización de materiales mesoestructurados, está siendo ampliamente propuesta en la literatura, aún queda mucho por investigar como son los tipos de moléculas a incorporar.

Como parte importante del estudio cuantitativo de adsorción de gases sobre superficies que correspondan a sólidos porosos, se utiliza el método de simulación Monte Carlo Gran Canónico (MCGC). Los fundamentos de este método y su aplicación proporcionan información sobre los estados más probables de equilibrio de un sistema conformado por un adsorbente y un vapor en contacto con él. El método MCGC trata de reflejar la situación encontrada en estudios experimentales de sistemas confinados ^[8], ya que se representa al espacio poroso como una colección de huecos con una estructura determinada. El procedimiento MCGC se basa en principios básicos de la Mecánica Estadística y mediante el mismo se puede simular la adsorción de moléculas en espacios confinados, formando por este motivo configuraciones particulares para el sistema adsorbente-adsorbato.

La herramienta mecánico-estadística MCGC ayuda a deducir lo sucedido dentro de los poros. La interacción entre las moléculas del fluido y las paredes de los poros se toman en cuenta mediante la introducción de potenciales (*i.e.* modelo de esfera rígida, Lennard-Jones, Steele, átomo-átomo, etc.), este procedimiento depende de criterios termodinámicos tales como la temperatura, el potencial químico y el volumen del poro, que al promediarse generan perfiles de densidad del fluido adsorbido, y a partir de éste, se obtienen isotermas de adsorción en poros con geometrías bien definidas de diversos diámetros. Este conjunto de isotermas se almacenan en un banco de datos que permiten obtener la Función de Distribución de Tamaños de Poro (FDTP) correspondientes a materiales micro-mesoporosos. A partir de las isotermas de adsorción generadas *in silico* con MCGC, se puede calcular la Curva Característica (CC) basada en el potencial de adsorción de Polanyi ^[9]. La CC para cada gas no depende de la temperatura en un amplio intervalo de ésta. La predicción de una isoterma de adsorción a una temperatura dada, desde la CC, es obtenida a una temperatura distinta para el mismo gas y el mismo adsorbente, siendo con frecuencia muy precisa ^[10].

OBJETIVO

El objetivo central de este trabajo, es el estudio de las propiedades de adsorción sobre materiales nanoporosos de sílice tipo SBA-15 con propiedades texturales controladas (*i.e.* correspondientes a un empaquetamiento hexagonal de cilindros huecos) de tamaño uniforme y térmicamente estables.

Para tal fin, se estudiaron experimentalmente tres tipos de materiales: (i) un sólido SBA-15 sin tratamiento térmico de calcinación, (ii) un substrato SBA-15 con tratamiento térmico a 500 °C y (iii) un medio SBA-15 funcionalizado químicamente con el grupo orgánico APTES. Estos materiales porosos fueron caracterizados mediante la metodología de adsorción de N₂ (condiciones de la Cd. de México) y de CO₂ a 0 °C, para obtener las correspondientes isotermas de adsorción.

Con base en lo anterior, se plantea una manera alternativa de visualizar y analizar al medio poroso como una colección de poros de geometría cilíndrica que incluya una variedad de tamaños, utilizando el método de simulación MCGC, siendo ésta una forma de determinar numéricamente (*in silico*) isotermas de adsorción de estos sistemas.

La Teoría de Potencial de Adsorción (TPA) fue utilizada para obtener isotermas de adsorción teóricas representativas de poros cilíndricos, esféricos y superficies planas, variando los tamaños de poro, para ser comparadas con isotermas experimentales de la literatura.

Finalmente a partir de los datos experimentales y simulados se calcularon las Curvas Características correspondientes a las isotermas experimentales y numéricas anteriores.

ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Capítulo I Se describen sucintamente los conceptos y técnicas de caracterización más comunes para los sistemas porosos utilizados.

Capítulo II Se presenta la descripción de materiales mesoporosos SBA-15, sus características texturales y algunos procedimientos para la funcionalización de su superficie con el grupo APTES.

Capítulo III Se detallan los antecedentes de la Teoría de Potencial de Adsorción (TPA) y la ecuación de Broekhoff y de Boer (BdB).
Se analizan las isotermas de adsorción de N₂ y Ar calculadas con TPA y BdB, para materiales SBA-15, SBA-16 y Superficies Planas

Capítulo IV Se presentan en forma resumida los fundamentos de los métodos de simulación MCGC y de la Teoría de Funcionales de la Densidad No Local (TFDNL), para obtener los bancos numéricos asociados con las isotermas de adsorción.

Capítulo V Se realizan los análisis correspondientes a la caracterización de las muestras sintetizadas de SBA-15 prístinas y funcionalizada.
Se caracterizan a partir de modelos teóricos (MCGC y TFDNL) los substratos tipo SBA-15.

Capítulo VI Finalmente se obtienen las CC's de las muestras sintetizadas y simuladas. Se comparan los datos procedentes de las isotermas de adsorción, las Distribuciones de Tamaño de Poro (DTP's) y las CC's experimentales y numéricas (método MCGC) de N₂ y Ar.

Conclusiones y Perspectivas Futuras.

JUSTIFICACIÓN

SBA-15

Los materiales de sílice mesoporosos ordenados pueden ser sintetizados en una variedad de morfologías, tamaños, formas y arreglos de poros. Dada su gran área superficial, estos materiales pueden ser controlados en una amplia Distribución de Tamaños de Poro (DTP) con un gran potencial de aplicación.

Un ejemplo del avance significativo en la preparación de materiales mesoestructurados se originó gracias a las investigaciones de los científicos de Mobil Research and Development Corporation, que llevaron a cabo la síntesis de una serie de silicatos mesoporosos denominándolos como la familia M41S ^[11], los cuales presentan grandes estructuras de poros uniformes, grandes áreas superficiales específicas y volúmenes de poro específicos.

Seis años después del descubrimiento de los materiales M41S, investigadores de la universidad de California de Santa Bárbara anunciaron la síntesis de otra familia de materiales mesoestructurados con tamaño de poro mayores entre los que destaca el sólido SBA-15, siendo un medio altamente ordenado. En 1998, una nueva síntesis mesoporosa ordenada hexagonalmente fue propuesta por Stucky y col. ^[12]. Ellos sintetizaron SBA-15 usando un copolímero en tribloque, debido a sus propiedades mesoestructurales ordenadas, carácter anfifílico, bajo costo comercial y su biodegradabilidad ^[11].

Con base en lo mencionado sobre éste material es que nuestro interés se enfoca en el estudio de sus propiedades texturales con el fin de posteriormente explorar sus potenciales aplicaciones.

MCGC

En las últimas décadas se han llevado a cabo notables avances en la resolución de problemas complejos, con ayuda de métodos computacionales. Teniendo como consecuencia, un cambio en la forma de pensar y trabajar de investigadores, técnicos y empresarios.

El método Monte Carlo fue denominado así por el principado de Mónaco por ser “*La Capital del juego de azar*”. Se consideró a una ruleta como un generador simple de números aleatorios. El hombre y el desarrollo sistemático de los métodos de Monte Carlo datan aproximadamente de 1944 con el desarrollo de la computadora. Sin embargo, hay varias instancias (aisladas y no desarrolladas) en muchas ocasiones anteriores a esta fecha.

Fue durante la Segunda Guerra Mundial que el método Monte Carlo se usó como una herramienta de investigación, específicamente en investigaciones de la bomba atómica en el laboratorio nacional “Los Álamos”. Este trabajo involucró la simulación directa de problemas probabilísticos de hidrodinámica concerniente a la difusión de neutrones aleatorios en material de fusión ^[13].

Aún en la primera etapa de estas investigaciones, John von Neumann y Stanislaw Ulman pulieron esta curiosa “ruleta rusa” y los métodos “de división”. En 1948, Fermi, Metropolis y Ulman obtuvieron estimadores para los valores característicos de la ecuación de Schrödinger para la captura de neutrones a nivel nuclear.

El método MCGC es una poderosa herramienta que utilizaremos en primera instancia para simular la adsorción de un gas dentro de un poro y posteriormente reproducir lo que ocurre dentro del medio poroso a estudiar, que en nuestro caso es el sólido SBA-15 con distintos adsorbibles.

Teoría de Potencial de Adsorción (TPA)

La TPA a casi un siglo de antigüedad, es una de las aproximaciones más simples que han sido desarrolladas para describir algunos hallazgos fundamentales respecto a la sorción de vapores ^[9]. La TPA considera sólo fuerzas de van der Waals entre las moléculas de adsorbible y adsorbente; así mismo, la teoría del potencial de Polanyi asume que la adsorción se debe a un conjunto amplio de fuerzas atractivas que se extienden hacia los alrededores (espacio de adsorción) desde la superficie del adsorbente ^[10].

Tratando de ampliar el estudio de los materiales porosos es que consideramos el uso de la TPA debido a que es un método que debido a su simplicidad hace relativamente fácil el cálculo de los potenciales de adsorción que ejercen las paredes de los poros sobre los adsorbibles a estudiaremos. Y de esta manera calcular las curvas características de los sistemas de nuestro interés.

CAPITULO I

CAPÍTULO I. CONCEPTOS

Sinopsis

Si bien, la adsorción de gases sobre una superficie sólida no es un tema complicado, es imprescindible iniciar con una serie de conceptos que ayudarán a una mejor comprensión. La finalidad del Capítulo I, es aclarar de manera sencilla y breve, lo concerniente a la Adsorción Física como tema principal de este trabajo de investigación.

Antecedentes

Kayser ^[14] en 1881, introdujo el término *adsorción* para connotar la adhesión espontánea de gases sobre una superficie; es decir, aquel proceso por el cual moléculas son atrapadas o retenidas. La adsorción (estrictamente denominada *adsorción física* o *fisisorción*) es definida como el enriquecimiento o agotamiento selectivo de uno o más componentes en una capa interfacial ^[15]. En 1909, McBain ^[14] propuso el término *sorción* (Figura 2) para incluir tanto la adsorción sobre la superficie, así como dos fenómenos: (i) la *absorción* por penetración y acumulación del fluido dentro de la estructura interna del sólido (Figura 3) y (ii) *la condensación capilar* (*i.e.* el llenado de los poros con condensado capilar).

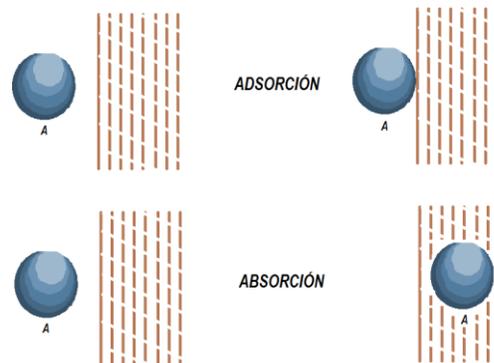


Figura 2. Incorporación de sustancias gaseosas, vapores o cuerpos disueltos en la superficie externa de un sólido o un líquido ^[16]



Figura 3. Esquema de una esponja absorbiendo un fluido en su interior

En la Figura 4 se puede observar una sencilla ejemplificación de la diferencia entre *adsorción* y *absorción*. La adsorción se da solamente sobre la superficie (en la cara del individuo, que posteriormente retirara el pastel, limpiándolo por completo); la absorción se da en el interior del material (el individuo se come el pastel y éste lo nutre).

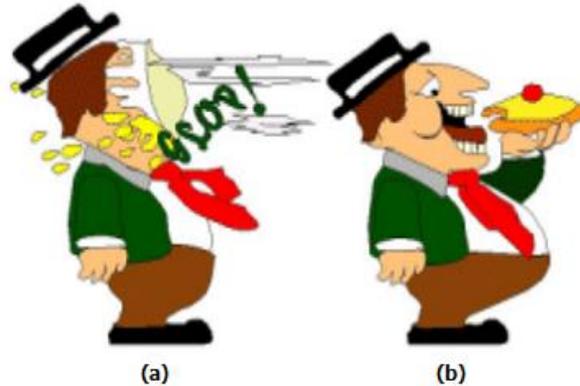


Figura 4. Esquema de la diferencia entre (a) adsorción y (b) desorción ^[17]

La terminología utilizada en la adsorción es: *adsorbible* la cual denomina al material fluido previo a adsorberse, es decir, cuando aún está en la fase gas, el que una vez adsorbido por el sólido (*adsorbente*) se convierte en *adsorbato*. La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional ^[18]. Existen diversos sistemas heterogéneos en los que puede ocurrir la adsorción como lo son: sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas, en este último es en el que se pondrá especial atención (Figura 5).

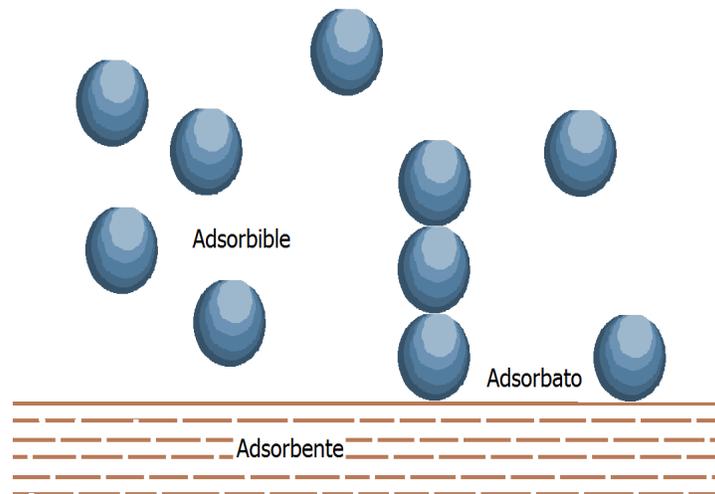


Figura 5. Proceso de adsorción física de un gas sobre una superficie ^[19]

El proceso de adsorción se lleva a cabo hasta que la energía libre alcanza un mínimo. Se alcanza un equilibrio dinámico entre la *adsorción* y el proceso opuesto denominado *desorción* (a $T=Cte.$) que se establece aun antes de que ocurra la ocupación de todos los sitios, es decir, antes de que se forme la monocapa.

Además, puede ocurrir que la molécula adsorbida se traslade sobre la interfase, dado que está ligada débilmente a ésta ^[18]. El equilibrio existe cuando las fuerzas involucradas

son del tipo van der Waals (incluyendo fuerzas tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, fuerzas de London y hasta posiblemente enlaces de hidrógeno). En la fisisorción los calores de adsorción son relativamente bajos, *i.e.* alrededor de -20KJ/mol , valores comparables al calor de vaporización del adsorbato. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Como las fuerzas de van der Waals son las que producen la licuefacción, no se lleva a cabo la adsorción en multicapas a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso; si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio ($T < T_{cr}$) para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa en capas múltiples, como se muestra en la Figura 6^[16].

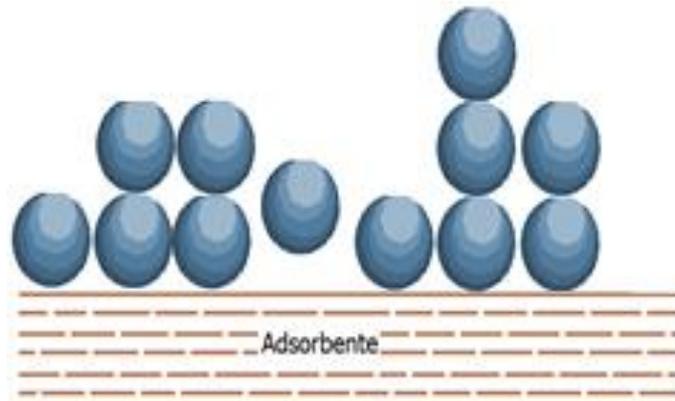


Figura 6. Adsorción en capas múltiples

Existen diversas características necesarias para la selección adecuada del sistema adsorbente-adsorbato a estudiar como lo son:

- Superficie específica y porosidad del sólido.
- Tamaño de partícula.
- Tamaño, estructura y distribución de los poros.
- Afinidad de la superficie respecto del adsorbato, lo cual depende de los grupos funcionales existentes en la superficie del adsorbente.
- Presión parcial o concentración del adsorbible en la fase fluida.

Siendo determinante el tamaño de las partículas del adsorbente y el D_p del mismo. También es importante tener en cuenta el carácter más o menos polar de las moléculas de adsorbato, así como el tamaño de éstas. Los materiales sólidos empleados como adsorbentes pueden ser productos naturales o sintéticos. Algunos adsorbentes inorgánicos como la alúmina activada y la sílice, se pueden utilizar para adsorber adsorbibles orgánicos. Este tipo de adsorbentes presenta una amplia variedad de tamaños y formas de poros, por lo que se considera importante ahondar en el siguiente tema: porosidad^[16].

1.1 Porosidad

Como ya se había mencionado, un material poroso tiene una estructura que presenta una cantidad ingente de huecos. La IUPAC^[15] homologó la clasificación de poros con base en la anchura interna del hueco (*i.e.* el ancho del poro, definido como el diámetro en el caso de un poro cilíndrico y como la distancia entre las paredes opuestas en el caso de

un poro entre placas paralelas). Con este criterio, los poros pueden ser de tres tipos como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación del tamaño de poro propuesta por la IUPAC

Tipo de Poro	Diámetro de Poro, D_p
Microporo	$D_p \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} \leq D_p \leq 50 \text{ nm}$
Macroporo	$D_p > 50 \text{ nm}$ (típicamente 200 a 2000 nm)

A su vez los microporos están clasificados en (Tabla 2):

Tabla 2. Clasificación del tamaño de microporos propuesta por la IUPAC

Tipo de Poro	Diámetro de Poro, D_p
Ultramicroporo	$D_p \leq 0.7 \text{ nm}$
Supermicroporo	$0.7 \text{ nm} \leq D_p \leq 2 \text{ nm}$

En la Figura 7, se representan los distintos tipos de poros. Los *microporos* tienen el tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas. Los *macroporos* atrapan moléculas grandes, como colorantes o sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los *mesoporos* son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores. Existe una amplia variedad de sólidos en la naturaleza que presentan uno o más de estos tipos de poros en sus estructuras y cada uno tiene características estructurales propias. Una forma de verificar lo anterior es obteniendo las *isotermas de adsorción* para cada uno de ellos, la cual es la relación entre la concentración de la sustancia adsorbida sobre la superficie disponible (o accesible) correspondiente a un gramo de adsorbente dentro de los poros y aquella que existe en el seno de la fase fluida a temperatura constante en el equilibrio. La forma de las isotermas de adsorción depende del sistema con el que se está trabajando (adsorbente + adsorbato) y es así como se les ha clasificado.

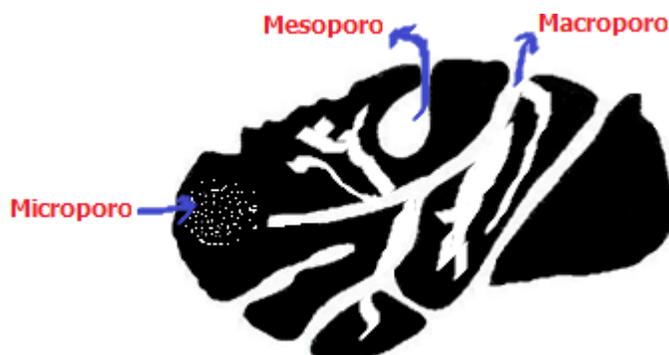


Figura 7. Clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño propuesta por la IUPAC ^[1]

1.2 Clasificación de las isotermas de Adsorción

Para la mayoría de los experimentos de adsorción la temperatura a la que se realizan las mediciones es inferior a la del punto crítico del gas que está siendo utilizado, pero por encima de su punto de congelación.

La cantidad de gas adsorbido sobre la superficie de una muestra de sustrato sólido es proporcional a la masa m de la muestra, y es función de la temperatura T , la presión p del vapor, y la naturaleza, tanto del adsorbente como del adsorbible. La cantidad de gas adsorbido, n , expresada en unidades masa del adsorbato (g , $moles$ o $milimoles$, etc.) por gramo de sólido, es decir, $mmol/g$, $\mu mol/g$ o preferida en la mayor parte de la literatura antigua como volumen de gas reducido a condiciones estándar (cm^3 de STP).

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_{T, gas, sólido} \quad (1.1)$$

En el caso de un vapor adsorbible, se utiliza p/p^0 que p , siendo p^0 la presión de saturación del vapor. La ecuación 1.1 es la expresión de la isoterma de adsorción; esto es la relación a temperatura constante, entre la cantidad de gas adsorbido y la presión, o presión relativa, respectivamente. La mayoría de las isotermas que son el resultado de la adsorción física de vapores pueden ser convenientemente agrupadas en seis clases. Los primeros cinco tipos, del I al V provienen de la clasificación original propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [20]; esta categorización también es conocida simplemente como la clasificación de Brunauer [14]. La IUPAC [21] publicó en 1985 una clasificación de seis isotermas de sorción la cual se muestra en la Figura 8.

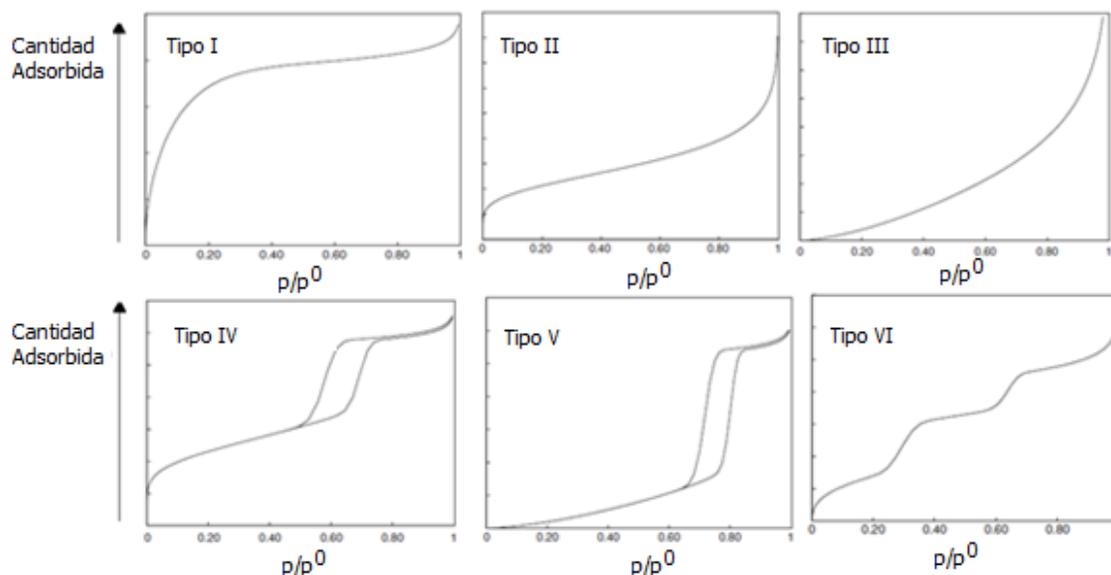


Figura 8. Clasificación adoptada por la IUPAC para los seis principales tipos de isotermas de adsorción [15]

En la Tabla 3, se describen las características de los distintos tipos de isotermas que existen de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

Tabla 3. Características presentadas por los distintos tipos de isotermas de sorción

Isoterma	Características
Tipo I	Es básicamente reversible y es cóncava con respecto al eje p/p^0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite cuando $p/p^0 \rightarrow 1$; son obtenidas cuando la adsorción está limitada, como máximo, a tan sólo unas cuantas capas moleculares.

En el caso de la adsorción física, las isothermas de sorción obtenidas sobre materiales microporosos son primordialmente de este tipo. El llenado de los microporos (y por lo tanto, grandes captaciones de adsorbible) ocurre a presiones relativas bajas. Esto se debe al diámetro estrecho de los microporos y al alto potencial de adsorción dentro de ellos. La limitada adsorción está determinada más bien por el volumen accesible del microporo más que por el área superficial del mismo. Dubinin M. M. ^[22] es uno de los principales representantes del estudio de fisisorción de gases y vapores en microporos.

Tipo II Son obtenidas típicamente en el caso de adsorbentes no porosos o macroporosos en donde la transición de la adsorción en monocapa hacia la formación en multicapa ocurre sin restricciones. El punto de inflexión o rodilla de la isoterma es llamado el *punto B*. Se asume comúnmente, que en este punto de la isoterma se logra un estado de adsorción en el que la monocapa se completa y la adsorción en multicapas comienza a ocurrir.

Tipo III Son convexas con respecto al eje p/p^0 a través de toda su extensión y por consiguiente, no exhibe un punto B. Esto indica que las interacciones atractivas entre adsorbato y adsorbente son relativamente débiles (y algunas veces hasta repulsivas) si se comparan con aquellas que existen en microporos y que las interacciones adsorbato-adsorbato juegan aquí un importante rol. No son muy comunes, como ejemplos se tienen la adsorción de N₂ en polietileno o la adsorción de vapor de agua en un plano basal limpio de grafito.

Tipo IV Son típicamente de materiales mesoporosos, siendo su característica más significativa la existencia de un ciclo de histéresis, el cual está asociado con los fenómenos de condensación (Figura 9) y evaporación capilares, dentro de los poros contenidos por el sólido ^[11]. El límite superior de adsorción ocurre a un valor de p/p^0 relativamente alto o intermedio y esto resulta en la aparición de una meseta en la isoterma; en el caso de que este altiplano exista esto indicaría un llenado completo de todos los poros. La parte inicial de la isoterma puede ser atribuida a la adsorción en forma de mono-multicapa de la misma manera que en el caso de la isoterma Tipo II.

Tipo V La parte inicial de esta forma de isoterma de sorción está relacionada con la isoterma de adsorción Tipo III, lo cual indica la presencia de interacciones atractivas relativamente débiles entre el adsorbente y el adsorbato.

Es ampliamente aceptado que existe una correlación entre la forma de los ciclos de histéresis (isothermas Tipo IV y V) y la textura de un adsorbente mesoporoso.

Tipo VI Estas isothermas corresponden a un caso especial, las cuales representan salto a salto la adsorción sobre las diversas multicapas en una superficie uniforme, no porosa ^[23], particularmente para adsorbibles con simetría esférica y adsorbentes no polares. La nitidez de los pasos depende de la homogeneidad de las superficies adsorbentes, la naturaleza del adsorbible y la temperatura. Son obtenidas por ejemplo con argón ^[24] y Kriptón ^[25] sobre carbón grafitizado a temperaturas del N₂ líquido.

Existen diferentes etapas por las cuales tiene que pasar una molécula de adsorbible para poder llegar a condensarse, la Figura 9 describe cómo se lleva a cabo este proceso.

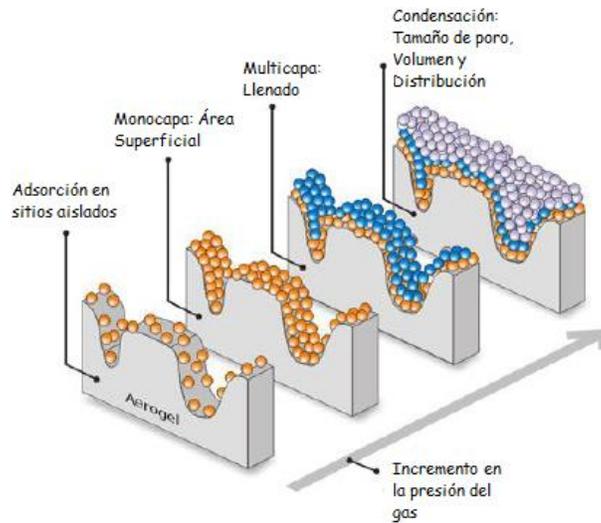


Figura 9. Etapas de la adsorción de un fluido dentro de un poro para llegar a la condensación [26]

La ocurrencia de condensación/evaporación en los adsorbentes mesoporosos está acompañada de un ciclo de histéresis, clasificados de la siguiente manera:

1.3 Clasificación de los Ciclos de Histéresis

Una clasificación empírica de los ciclos de histéresis para N_2 como adsorbible fue establecida por la IUPAC [21], ésta se basa en una clasificación anterior debida a de Boer (Figura 10):

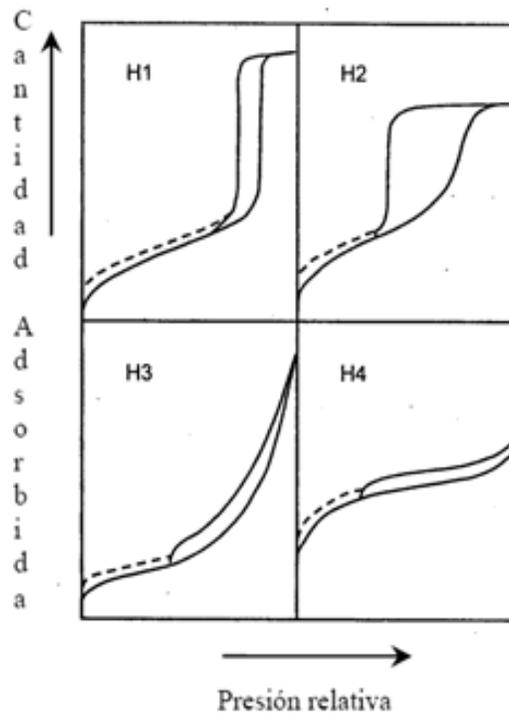


Figura 10. Clasificación de la IUPAC para curvas de Histéresis [21]

En la Tabla 4 se describen las características de los ciclos de histéresis que presentan las isotermas de sorción de N₂.

Tabla 4. Características de los diversos ciclos de histéresis de N₂

Ciclo de Histéresis	Características
<i>Tipo H1</i>	Es a menudo asociado con materiales consistentes de poros que poseen canales cilíndricos bien definidos o aglomerados compactos de esferas rígidas de diámetros aproximadamente uniformes (Figura 11).
<i>Tipo H2</i>	Se han encontrado materiales como lo son substratos desordenados en los que la distribución de tamaño de poros y la forma de los mismos no están bien definidas o presentan cuello de botella (Figura 12).
<i>Tipo H3</i>	No exhiben algún límite superior (<i>i.e.</i> meseta o altiplano) de adsorción a altas p/p^0 . Esto se ha observado en substratos hechos de agregados no rígidos de partículas de tipo lámina lo que da lugar a poros entre placas paralelas; contiene también una región escarpada asociada con un cierre abrupto de la curva de histéresis, debido al llamado efecto de fuerza de tensión (en inglés " <i>tensile strength effect</i> "), este fenómeno ocurre, para N ₂ a 77K, en el intervalo de presión relativa de 0.4-0.45 (Figura 13).
<i>Tipo H4</i>	A menudo se asocian también con poros estrechos de forma de placas paralelas, pero con tamaños de poros en la región de microporos. Las curvas discontinuas que se aprecian a lo largo de los ciclos de histéresis de la Figura 10, reflejan lazos de histéresis abiertos los cuales pueden ser observados incluso a presiones relativas extremadamente bajas. Este efecto puede ser asociado a una retención muy intensa de las moléculas de adsorbato en microporos de tamaños muy cercanos a los correspondientes a las moléculas de adsorbato o a la existencia de cavidades porosas no rígidas que se expanden o contraen con la entrada o salida de moléculas hacia o desde su interior (Figura 14), o incluso pueden quedar atrapadas para siempre por el sólido.

Las siguientes figuras representan algunos de los tipos de poros (Figura 11 a la 14) más comunes que se reportan para los siguientes ciclos ^[26]:

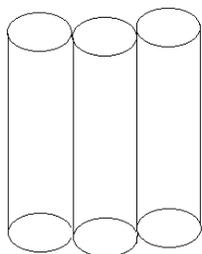


Figura 11. Canales cilíndricos bien definidos característicos de un ciclo H1

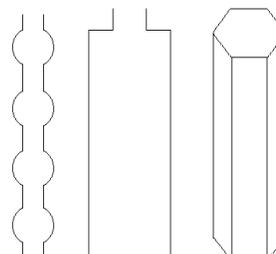


Figura 12. Posibles estructuras de poros de los ciclos de histéresis tipo H2

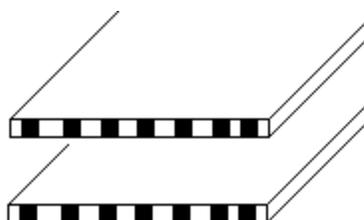


Figura 13. Poros entre placas paralelas características de un ciclo tipo H3

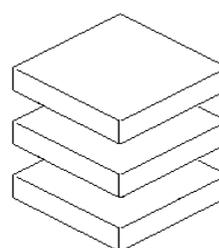


Figura 14. Poros entre placas paralelas para ciclos de histéresis H4

La clasificación de Everett ^[27] (Figura 15), hace énfasis sobre la extensión en el intervalo de presiones de vapor en el cual se presenta el ciclo de histéresis (Tabla 5).

Tabla 5. Descripción de los diversos ciclos de histéresis de acuerdo a la clasificación de Everett

Ciclo de Histéresis	Características
Tipo A	El ciclo se extiende sobre un intervalo estrecho de presiones.
Tipo B	Va desde un valor inferior de presión correspondiente al punto de inepción de la histéresis, hasta valores de presión cercanos a la saturación del sólido con condensación capilar.
Tipo C	El lazo de histéresis está ubicado a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas de vapor (i.e. p/p^0 de 0 a 1).
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 todo el tiempo.

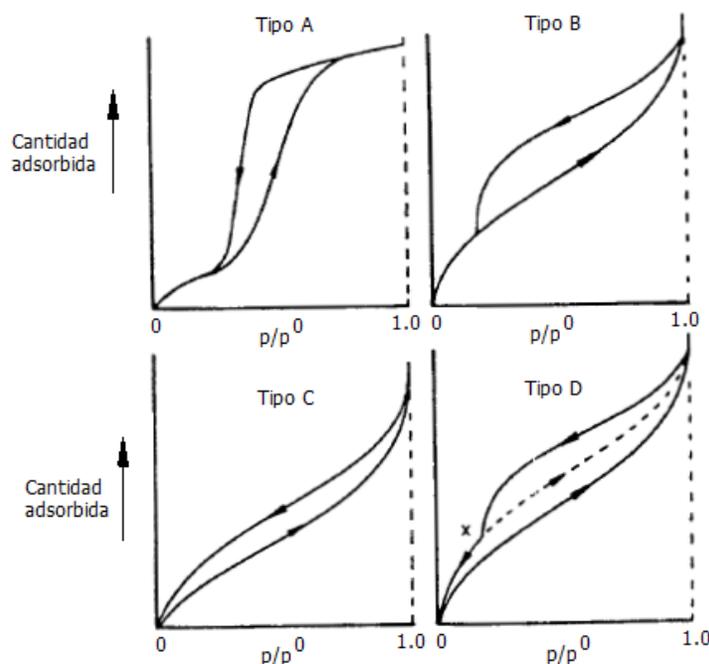


Figura 15. Clasificación propuesta por Everett para los ciclos de histéresis ^[15]

Para poder dar una descripción acertada de las isothermas de cada sólido poroso, es necesario realizar un estudio textural de los materiales.

1.4 Propiedades Químicas y Texturales

Las propiedades de los sólidos porosos pueden ser divididas en dos tipos ^[28]: *químicas*, lo cual se refiere a la estructura molecular y electrónica del soporte (grupos funcionales, capacidad de intercambio iónico, carga eléctrica superficial, etc.) que determinarán las interacciones a escala atómica; y *texturales*, que representan la estructura porosa del sólido, el volumen de poros, tipos de poros, la DTP es una de las

propiedades texturales más importantes, al igual que el Área Superficial Específica (A_s), es decir, el área que posee un gramo de sólido adsorbente. Los métodos más utilizados para la medición de la DTP, están basados en el tratamiento de isothermas de adsorción de gases. Estos métodos están fundamentados en las presiones a las cuales el adsorbible condensa o evapora en los diferentes tamaños de poros, para lo que se utiliza un modelo de comportamiento adsorbente/adsorbato que puede estar dado ya sea por una ecuación, por datos tabulados o incluso por modelos de interacciones moleculares ^[27].

CAPITULO II

CAPÍTULO II. MATERIALES NANOPOROSOS

Sinopsis

En este capítulo se presentan los antecedentes y la metodología experimental utilizada para obtener un material mesoporoso de sílice tipo SBA-15 con estructura hexagonal y geometría cilíndrica, que posteriormente es funcionalizado con la molécula orgánica de APTES, empleando el método denominado de anclaje o grafting. Como parte del estudio de sus propiedades texturales, se analizara también la adsorción experimental de CO₂ en estos materiales.

Antecedentes

Los materiales de sílice mesoporosa y de estructura ordenada pueden ser sintetizados de acuerdo a una variedad de morfologías, tamaños, formas y arreglos de poros. Dada su gran área superficial, estos materiales pueden ser modulados a lo largo de una amplia DTP, lo que implica un gran potencial de aplicación.

Becker y col. ^[29] definieron un término importante para la síntesis de materiales nanoporosos, denominándolo ahormado (*templating*) haciendo referencia a la propiedad que poseen ciertas moléculas o conjunto de éstas, para inducir la formación de matrices sólidas a su alrededor. Dichas matrices funcionan como moldes o plantillas que al ser removidas crean huecos que presentan propiedades morfológicas y estructurales acordes a los arreglos moleculares base. En este trabajo se considera el uso de la palabra *ahormado*, debido a que representa en Español de manera clara lo que la palabra *templating* pretende describir.

Existen diferentes métodos de síntesis desarrollados con base en óxidos metálicos; entre los procedimientos más utilizados se encuentra el método sol-gel ^[30] y la síntesis de ahormado ^[28] o síntesis con surfactantes ^[23,31]. Este último procedimiento, ha llamado especialmente la atención, porque permite controlar las propiedades estructurales de la red porosa de los materiales obtenidos, formando óxidos mesoestructurados ^[32,33]. El método de ahormado parte de una estructura central, la cual tiene la capacidad de interaccionar de manera específica, con especies oligoméricas capaces de polimerizar a su alrededor y así formar una matriz sólida con propiedades estructurales estrechamente relacionadas con la morfología del agente de ahormado. La remoción posterior del ahormante, por métodos físicos o químicos, tendrá como consecuencia la obtención de una matriz sólida con huecos impresos de tamaño mesoporoso, con algunos microporos en sus paredes.

Uno de los factores que determina el comportamiento fisicoquímico de las moléculas de ahormante, que proceden de un *surfactante*, en los sistemas acuosos es su estructura molecular *anfifílica*. Es decir, los surfactantes son moléculas conformadas por grupos con características fuertemente polares y, por grupos con características no polares. Cuando las moléculas de los surfactantes se ponen en contacto con agua, su región polar (parte *hidrofílica*) interactúa favorablemente con el agua, sin embargo su región no polar (parte *hidrofóbica*) evitará el contacto con ésta. Gracias a este comportamiento, los sistemas adoptan configuraciones muy peculiares. Para que la síntesis de estos materiales tenga

éxito, es fundamental que exista una fuerte interacción entre las moléculas de surfactantes y las del precursor de sílice, pudiendo ser ésta de tipo electrostático, bipolar o puente de hidrógeno. El tipo de interacción dependerá del tipo de surfactante empleado, tipo de precursor, pH de la disolución, etc. Los arreglos moleculares dependen de la concentración de las moléculas de surfactantes en agua. Se ha encontrado que a muy bajas concentraciones las moléculas forman una monocapa en la interface líquido-vapor exponiendo su parte hidrofóbica hacia la fase vapor y su parte hidrofílica hacia la parte líquida. Con esto se logra una estabilidad energética pues se minimizan las repulsiones intermoleculares (agua-región-hidrofóbica) y se minimizan las interacciones intermoleculares (agua-región-hidrofílica). Conforme la concentración de surfactante aumenta, se alcanza un valor crítico característico denominado, *concentración micelar crítica (CMC)*, por arriba de la cual, las moléculas de surfactante tienden a formar arreglos constituidos por muchas de estas moléculas denominadas *micelas* (Figura 18). Cada arreglo micelar podrá adoptar diferentes geometrías (*i.e.* esféricas, cilíndricas, laminares), dependiendo de la concentración y de la estructura molecular de las moléculas precursoras. Por último, si se continúa aumentando la concentración de surfactante, el sistema resultante propiciará la formación de las denominadas fases de *crisales líquidos* (o arreglos *supramoleculares*), las cuales consisten en arreglos micelares más complejos. Más adelante, se propuso el denominado mecanismo de Cristal Líquido Cooperativo, donde es posible que se forme esta fase de cristal líquido a menores concentraciones de surfactante, debido a las interacciones entre el surfactante y las moléculas del precursor inorgánico. Tras la síntesis del material, es imprescindible la eliminación del surfactante.

2.1 Materiales Nanoestructurados

Los substratos de la familia M41S presentan extensas estructuras de poros uniformes con grandes áreas superficiales específicas y volúmenes de poro. Los ahormantes (surfactantes) empleados en la síntesis de estos nanomateriales mesoestructurados se pueden clasificar en función de la naturaleza del grupo polar que poseen ^[34]. Los *surfactantes catiónicos*, son aquellos que presentan una cabeza con carga positiva y una cola formada por una cadena hidrocarbonada que suele conformar la zona hidrófoba de la molécula. Las sales de alquiltrimetilamonio (Figura 16) son surfactantes de este tipo y, suelen ser de las más empleadas en la síntesis de los materiales mesoporosos de la familia M41S.

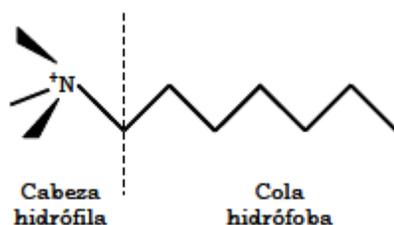


Figura 16. Surfactante catiónico ^[34]

Entre los principales exponentes de esta familia se encuentran el sólido mesoporoso MCM-41 el cual presenta una elevada superficie específica, simetría hexagonal, y una DTP uniforme, así mismo el MCM-48 posee una estructura porosa cúbica y el MCM-50 despliega una estructura laminar inestable ^[35] (Figura 17).

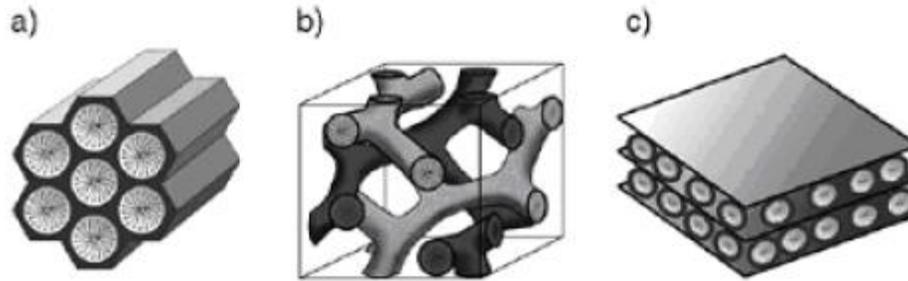


Figura 17. Estructuras de los materiales mesoporosos de la familia M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50 ^[35]

Los materiales mesoporosos son básicamente preparados mediante la formación de sílice alrededor de las micelas utilizadas como plantillas, seguido de su eliminación. La Universidad del Estado de Michigan utilizó un copolímero en tribloques como agente director para obtener una estructura porosa a base de canales. Este material posee espesor de pared grueso y tamaño de partícula pequeño con mesoporosidad textural considerable, debido a los poros formados entre partículas relativamente pequeñas. Por ello, la familia M41S ha sido muy útil en numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Hoy en día se requieren materiales con aplicaciones más específicas, alto rendimiento y económicamente accesibles; el desarrollo de materiales con modificaciones en su estructura o sobre su superficie ha logrado que sea posible superar estos retos.

2.2 Materiales Nanoestructurados SBA-15

Concretamente, el copolímero en tribloques poli(óxido de etileno) - poli(óxido de propileno) - poli(óxido de etileno) ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) denominado Pluronic (P123) es el encargado de moldear la estructura porosa interna del material SBA-15. Esto se debe a que forma agregados micelares cilíndricos en disolución, bajo condiciones de reacción fuertemente ácidas. Lo anterior hace que se establezca una doble capa de enlaces de hidrógeno entre el precursor silíceo protonado (I^+), el contraanión (Cl^-), los átomos de hidrógeno del catión hidronio y los átomos de oxígeno del surfactante ^[35]. Al finalizar la reacción de condensación, y una vez estabilizado el material, se elimina el surfactante con métodos como el tratamiento térmico a temperatura elevada y/o la extracción con solventes a baja temperatura, con la finalidad de crear la estructura mesoporosa hexagonal. En la Figura 18, se puede apreciar el mecanismo de formación del sólido SBA-15 con más detalle.

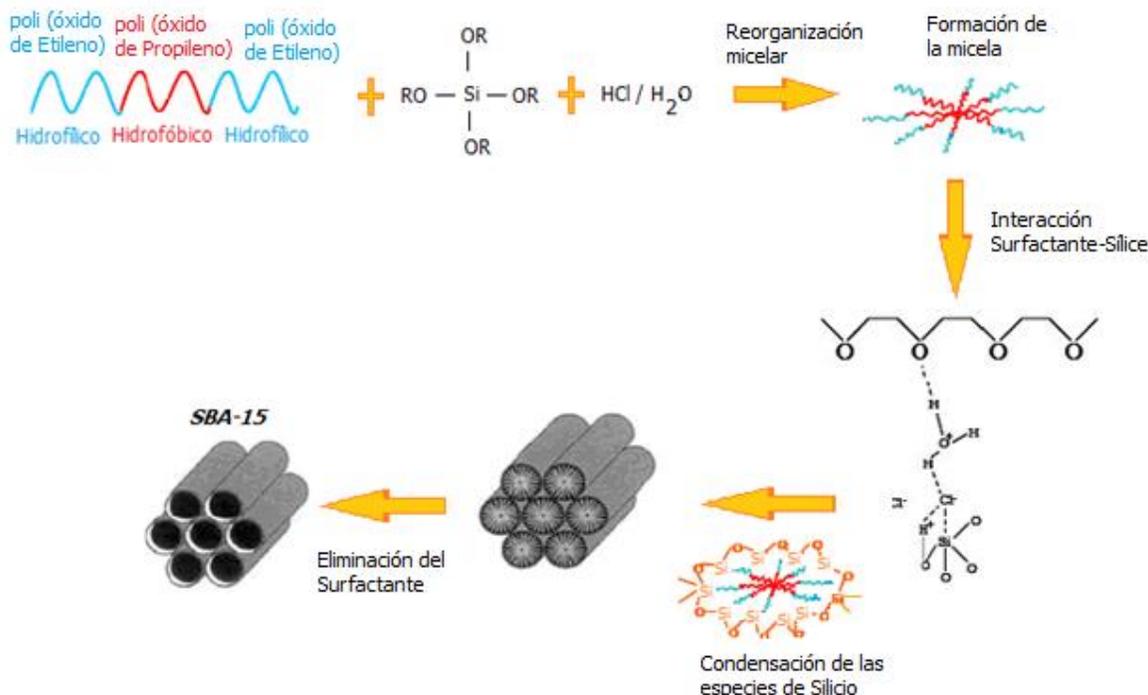


Figura 18. Representación del mecanismo de síntesis del material mesoestructurado SBA-15 ^[35]

Otra de las más importantes propiedades del SBA-15 es la coexistencia de meso y microporos ^[36]; estos últimos proveen conectividad entre los mesocanales. La presencia de microporos (Figura 19) en las paredes de los mesoporos de SBA-15 surgen por la penetración de los bloques EO del surfactante no iónico como directores de estructura.

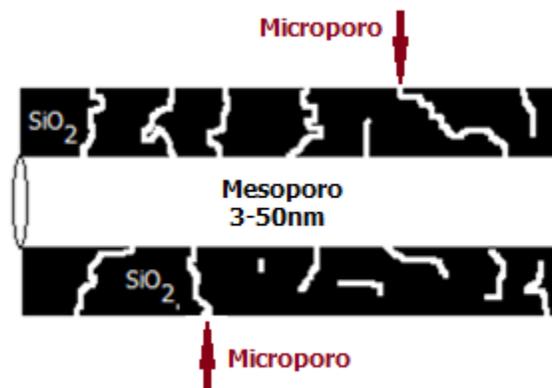


Figura 19. Representación de los microporos y mesoporos dentro del sólido SBA-15 ^[35]

El uso de diversos surfactantes para ahormado y los diversos mecanismos de síntesis han dado lugar a una serie de sólidos mesoporosos con estructuras simétricas bien definidas que han podido ser caracterizadas mediante técnicas como difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis de isothermas de sorción. Las paredes de estos materiales se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Debido a que la condensación no es completa quedan átomos de silicio unidos a grupos OH denominados silanol (Si-OH) ^[35], resultando en paredes con poros desordenados a nivel atómico. Es importante destacar que el tamaño de las micelas y la estructura depende no

sólo de la concentración del surfactante, sino también de la temperatura o el pH del medio.

Una forma de cubrir estos defectos (microporos) es con la incorporación de grupos amino sobre las superficies de los poros que constituyen la estructura del SBA-15.

2.3 Modificación de Materiales Nanoestructurados SBA-15

Como ya se había mencionado, los materiales nanoestructurados presentan características tales como elevada porosidad, ordenamiento mesoscópico y gran estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica. Cuando se trató de conseguir sólidos que presentarán especies activas en su superficie con el fin de ser aplicados en catálisis o como adsorbentes que poseyeran elevadas capacidades de adsorción a temperaturas relativamente elevadas, fue como surgieron los adsorbentes funcionalizados. Uno de los métodos más comunes consiste en el anclaje de aminas orgánicas sobre materiales mesoestructurados silíceos. Este tipo de sustratos (SBA-15) presentan la importante característica de poder ser funcionalizados, es decir, que se les pueden incorporar heteroátomos orgánicos sobre la superficie de sus canales, formando así parte integral de las paredes o bien quedar atrapados dentro de la red sólida. De esta manera se modifican las propiedades fisicoquímicas del material silíceo y adquieren la actividad necesaria para su aplicación final.

Para poder llevar a cabo la adición de estas moléculas se emplean procedimientos como el *anclaje o grafting*. En general, este procedimiento se basa en modificar las paredes del material con moléculas precursoras que contengan grupos funcionales (e. g. -X, -OR, -NH), mediante enlaces covalentes entre estos y los grupos silanol (Si-OH) de las paredes de los canales (Figura 20). La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se conserva tras el anclaje. El método de anclaje más común es mediante silación. Como factor importante se debe mantener una gran cantidad de grupos silanol en la superficie de los poros, si se desea una buena incorporación del grupo orgánico. Este método de síntesis presenta ventajas e inconvenientes. Los métodos indirectos suelen dar lugar a una baja dispersión de las especies sobre la superficie del soporte mesoestructurado. En algunos casos existe bloqueo parcial de la estructura porosa. La accesibilidad de las moléculas funcionales está influenciada por las condiciones de síntesis y la naturaleza del precursor.

Otra modificación popular por anclaje de sílice mesoporosa es con trialcóxidosilanos sustituidos conocida como funcionalización post-sintética ^[36]. Los aminopropilalcoxilanos se emplean con frecuencia para este propósito, lo que permite la posterior reacción con una variedad de grupos funcionales, tales como isotiocianato o cloruro de sulfonilo. La sílice mesoporosa amino-funcionalizada se ha estudiado en términos de sus potenciales aplicaciones en catálisis, administración de fármacos y adsorción. Los soportes inorgánicos tales como los geles de sílice porosa son estructuras más estables, ambientalmente más aceptables y químicamente más resistentes a solventes orgánicos y ataques microbianos comparados con los soportes orgánicos. Por lo tanto, son una buena opción para un estudio más amplio. Los materiales mesoporosos de SBA-15 reemplazan a otros materiales mesoporosos tales como los M41S, debido a que sus tamaños de poros hacen de este un material prometedor (*i.e.* puede adsorber gases como N₂, Ar y CO₂). Poros más grandes permiten la inmovilización de moléculas de mayor tamaño, las cuáles no pueden ser atrapadas o adsorbidas en microporos. Se ha demostrado que la

polaridad del disolvente utilizado en la reacción de alcoxisilanos de aminoalquilo-sustituido con sílice mesoporosa tiene una pronunciada influencia en la distribución de los grupos amino anclados a la superficie.

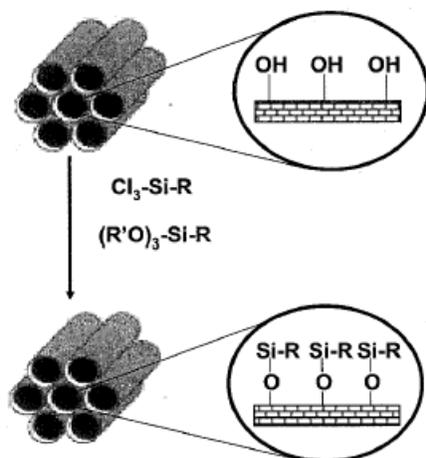


Figura 20. Anclaje de compuestos organosilanos sobre un material silíceo mesoporoso puro ^[35]

Incluso los materiales SBA-15 han sido utilizados en el estudio de la adsorción de CO_2 .

2.4 Sólidos Mesoestructurados SBA-15 Funcionalizados con APTES

En particular, la molécula 3-aminopropiltrióxido de silicio (APTES) se ha utilizado ampliamente debido a su grupo amino terminal (Figura 21), haciéndolo especialmente atractivo para algunos propósitos, tales como micromatrices de ADN, matrices de proteínas y de sol-gel. El APTES se une covalentemente en una amplia variedad de sustratos, incluyendo sustratos de óxido de silicio con terminación hidroxilo. La reacción en la formación del enlace entre la superficie del óxido de silicio y las moléculas de APTES, procede con la hidrólisis de los grupos alcoxi (primera etapa), seguido de la adsorción covalente del producto hidroxisilano (segundo paso), resultando en la formación de una película de aminopropilsilano (APS). Por consiguiente, la presencia de agua en la superficie del silicio es necesaria para catalizar la reacción, ya que es responsable de la primera etapa de ésta, y el control de la humedad (capa de agua fisisorbida) es clave para la reproducibilidad en la calidad de la interfase ^[37].

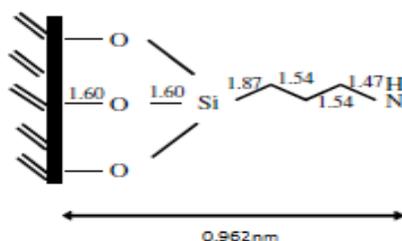


Figura 21. Tamaño de la molécula de APTES ^[38]

2.5 Captura de CO₂ con SBA-15 Funcionalizado con APTES

Se han llevado a cabo estudios sobre la funcionalización de diferentes soportes porosos con diversas moléculas que poseen grupos amino, *i.e.* APTES, obteniéndose así, buenas capacidades para la adsorción de CO₂. Los grupos amino son usados como centros activos para la quimisorción de CO₂ [35]. Se forman carbamatos superficiales bajo condiciones anhidras; un mol de CO₂ reacciona con dos moles del grupo amino enlazados a la superficie del sólido, formándose un enlace intermolecular. Por otro lado se puede formar un enlace intramolecular, cuando el CO₂ reacciona con dos grupos amino de la misma molécula, como ocurre con algunas diaminas.

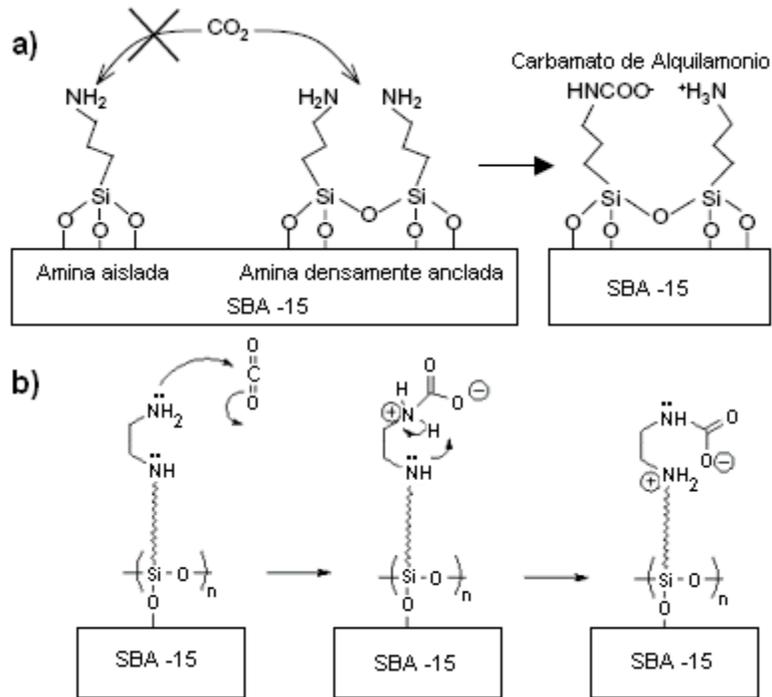


Figura 22. Formación de carbamato intermolecular entre el CO₂ y el grupo: a) propilamino y b) etilendiamina [35]

La capacidad de adsorción de un adsorbente está fuertemente influenciada por las características texturales del soporte. Los grupos amino aislados no forman el carbamato adecuadamente (Figura 22), por consiguiente, es muy importante obtener materiales con elevada superficie específica y al mismo tiempo una elevada concentración de grupos silanol superficiales, además del D_p que al ser grandes favorecen la difusión del CO₂ hacia los puntos de reacción.

CAPITULO III

CAPITULO III. TEORÍA DE POTENCIAL DE ADSORCIÓN (TPA) Y ECUACIÓN BROEKHOFF Y DE BOER (BdB)

Sinopsis

En este capítulo se desarrolla la TPA para calcular isotermas de adsorción de acuerdo a Polanyi describiendo el estudio del potencial de adsorción, y cómo éste conduce a la construcción de la curva característica del adsorbible a estudiar. Se hace un análisis del potencial de adsorción obtenido a partir de distintas geometrías.

Además, se analizan y discuten las isotermas de adsorción de N_2 y Ar resultantes de la TPA y la ecuación de BdB. Con el objetivo de compararlas con isotermas experimentales y algunas obtenidas de la literatura, sobre diferentes geometrías de materiales de sílice, específicamente SBA-15 (cilindros), SBA-16 (esferas) y Superficies Planas para finalmente obtener sus Curvas Características.

3.1 Teoría de Potencial de Adsorción

La TPA se ha aplicado con buen éxito en superficies planas, en las que las fuerzas de adsorción de van der Waals son dominantes^[9]. Sin embargo, la TPA sólo se ha abordado parcialmente en el caso de las entidades de poros dotados de curvatura en sus paredes. Con la aparición de sistemas porosos experimentales que consisten en poros de geometrías esféricas (*i.e.* SBA-16) y cilíndricas (*i.e.* MCM-41 y SBA-15), es pertinente examinar la aplicabilidad de la TPA en tales arreglos. Las premisas trascendentales de esta teoría (las suposiciones a y c, que se mencionan posteriormente) han sido previamente comprobadas^[10].

La estructura de la fase adsorbida es, por tanto, similar a la de la atmósfera que rodea la tierra. Las principales primicias de la TPA son:

- La adsorción de gases en sólidos se debe a la atracción generada por el campo de potencial, ε , que emana desde el adsorbente y está únicamente determinado por la posición espacial de las moléculas de gas, y es por lo tanto, independiente de la presencia de cualquier otra molécula. Asumiendo que el potencial de adsorción es similar al potencial gravitacional, *i.e.* a lo largo de la *i*ésima superficie su valor es siempre ε_i , independientemente del número y tipo de moléculas que estén localizadas entre la capa adsorbida *i*ésima del adsorbente y la fase gas. Esta suposición debe su completa justificación a la teoría mecano-cuántica de London y a las fuerzas de tipo van der Waals^[39].
- Polanyi define el *Potencial de adsorción*, ε_i , como el trabajo realizado para llevar una molécula desde el seno de la fase gas hasta un punto sobre la superficie del adsorbente. Este proceso puede ser interpretado como una fuerza hidrostática de compresión:

$$\varepsilon_i = \int_{\delta_x}^{\delta_i} W_i dP \quad (3.1)$$

$$W_i = \frac{M}{\delta_i} \quad (3.2)$$

donde ε_i es el nivel del potencial de adsorción en un punto i de la interface líquido (l)–vapor (v), δ_i es la densidad de la molécula adsorbida, δ_x densidad del adsorbible en la fase gas, M es la masa molar del adsorbente, W_i es el volumen del espacio de adsorción encerrado por ε_i (Figura 23).

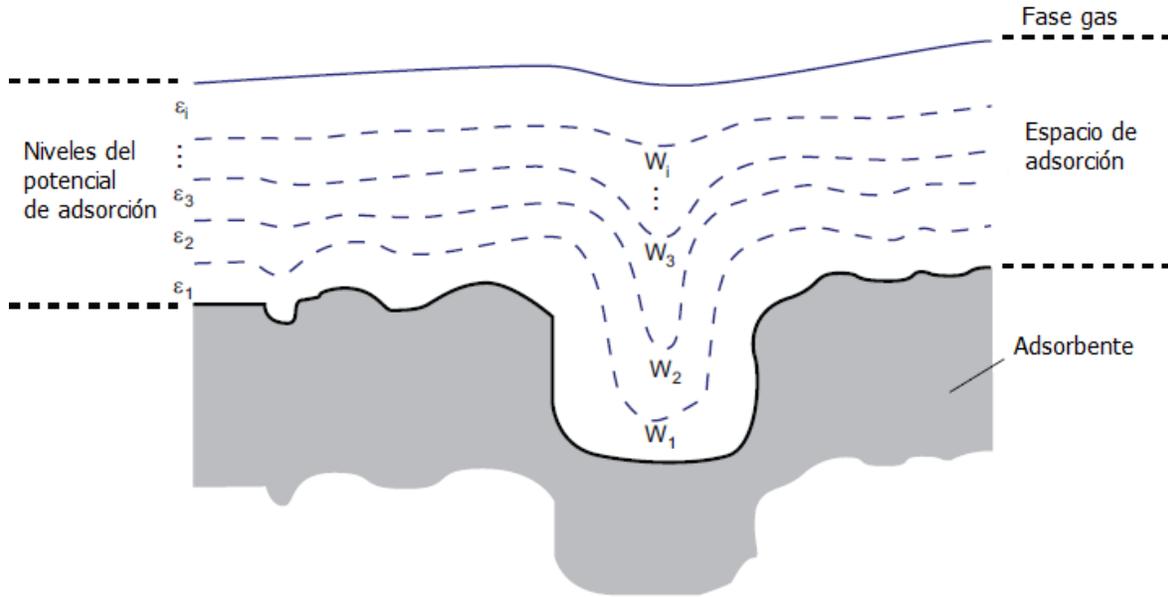


Figura 23. Representación esquemática del espacio de adsorción W correspondiente a diferentes niveles de potencial (ε_i); las líneas punteadas delimitan los volúmenes de adsorbato, W_i , correspondientes a cada valor de ε_i [9]

- c) Suponiendo que el inciso (a) conduce a la distribución volumétrica específica de ε (dentro del volumen total W del espacio de adsorción) para cada adsorbato y, también a la denominada *Curva Característica de Polanyi*. A partir de una isoterma de adsorción completa de un vapor sobre el sólido, se puede derivar la distribución volumétrica del potencial de adsorción en la forma $\varepsilon_i = f(W_i)$ y con esta curva todas las demás isotermas pueden ser calculadas a la temperatura a la cual ocurre el proceso de adsorción, es decir:

$$\frac{d\varepsilon_i}{dT} = 0 \quad (3.3)$$

y consecuentemente

$$\frac{dW_i}{dT} = 0 \quad (3.4)$$

- d) El campo de adsorción, ε_i , que actúa sobre el elemento i ésimo de volumen adsorbido, $W(\varepsilon_i)$, está relacionado con la constante a de van der Waals mediante la relación $\varepsilon_i \propto a^{1/2}$, a tiene que ver con la atracción entre partículas y es característica para cada gas. En consecuencia, si para un adsorbente dado, la curva característica de adsorción de un gas 1 es conocida, entonces la CC de un

gas 2 se puede obtener de $W(\varepsilon_i)$ cuando $\frac{\varepsilon_1}{\sqrt{a_1}} = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{a_2}}$, se tiene $\varepsilon_2 = \varepsilon_1(a_2/a_1)^{1/2}$. La relación $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ es denominada como el coeficiente β , que ayuda a conocer la afinidad que tiene el adsorbato sobre la superficie y una *curva de afinidad* que describe la adsorción del gas 1 o gas 2, y puede ser construida a partir de este parámetro. La relación β entre los potenciales de adsorción, ε_1 y ε_2 de un par de adsorbentes en la misma superficie, es una medida de las afinidades relativas de esta sustancia por la superficie. Al elegir el potencial de adsorción ε_0 de un vapor dado, como un valor de referencia, se tiene que la relación entre la energía potencial de un adsorbato, ε , con respecto al valor de referencia es:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta \quad (3.5)$$

En este trabajo la teoría del potencial de adsorción de Polanyi, *i.e.* la invariancia de la CC con la temperatura, ha sido probada para el caso de la adsorción tipo van der Waals en poros con geometrías cilíndricas, esféricas y superficies planas. Dos adsorbibles, N_2 y Ar, han sido elegidos para confirmar o rechazar la hipótesis anterior a partir de la evaluación de la adsorción sobre ellos a las temperaturas normales de ebullición de estos gases: 77.35K y 87.29K, respectivamente. Estos valores corresponden a los puntos de ebullición normales de estos dos adsorbibles. Algunos datos de adsorción de estos fluidos sobre superficies planas han sido empleados para comprobar la premisa TPA respecto a la invariancia de las CC de adsorción con la temperatura.

3.2 Adsorción de N_2 y Ar en superficies planas

El potencial de adsorción, ϕ , puede ser calculado considerando sólo las interacciones atractivas entre la molécula de adsorbato y las moléculas del sustrato sólido en términos de la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones (LJ):

$$\phi = -K_t \int_{(S)} \frac{dV}{r^6} \quad (3.6)$$

donde K_t es la constante de interacción, r es la distancia entre la molécula de adsorbato y la molécula de adsorbente ocupando un volumen V , finalmente (S) representa la zona ocupada por las moléculas del sólido adsorbente. La integración es realizada para cada par de interacciones entre la molécula adsorbida y la totalidad de moléculas sólidas. Al aplicar la ecuación 3.6 a la adsorción de vapor en una superficie plana semi-infinita^[40], ϕ , se obtiene en términos del espesor, t , de la capa adsorbida como sigue:

$$\phi = -\frac{\pi K_t}{6t^3} \quad (3.7)$$

Hill^[41] trata de estudiar las capas superiores a la primera, a partir de presiones relativas de 0.3-0.4. A estos valores de presiones relativas el efecto de la heterogeneidad energética superficial es reducido Hill supone que la interacción del adsorbato con la superficie puede definirse como un potencial de Lennard-Jones. Al acercarse el adsorbato a la superficie se pone en juego una energía adicional, calculable a partir de potenciales químicos.

El estudio de FHH mediante experiencias de preadsorción de xenón sobre negros de carbón grafitizados y posterior adsorción de argón. Mediante las diferencias entre las

isotermas de argón sobre el material original y con xenón preadsorbido lograron contabilizar el número de capas adsorbidas, el cual se evalúa a partir del momento en que ésta última isoterma era paralela a la del material original.

Si se considera que el espesor de la capa adsorbida de N_2 a 77K está dado por la siguiente ecuación tipo Frenkel-Halsey-Hill ^[42]:

$$t = \sigma \left[\frac{5}{\ln(p^0/p)} \right]^{1/3} \quad (3.8)$$

entonces K_t está dado por

$$K_t = \frac{30R_g T \sigma^3}{\pi} \quad (3.9)$$

donde R_g es la constante universal de los gases y σ es el diámetro de la molécula de adsorbible, la constante de interacción, K_t , es calculada a partir de la adsorción en una superficie plana, se empleará para aproximar el potencial de adsorción en cavidades esféricas y cilíndricas. Los diámetros de las moléculas de N_2 y Ar se toman como 0.354 nm y 0.342 nm ^[43], respectivamente, y por lo tanto $K_{N_2} = \frac{0.111}{\pi} Jnm^3$ y $K_{Ar} = \frac{0.100}{\pi} Jnm^3$.

Basándose en las relaciones entre la presión superficial de expansión del adsorbato y el área ocupada por cada molécula de adsorbato, la ecuación de Harkins y Jura se puede considerar derivada de la ecuación de Gibbs en conjunción con una ecuación que defina el estado de las moléculas adsorbidas.

Las curvas de adsorción estándar de N_2 a 77.35K sobre superficies planas están disponibles en la literatura ^[15]. Un claro ejemplo de esto es la ecuación de Harkins-Jura (H-J), que se refiere al espesor de la capa del adsorbato (t) en función de la presión de vapor relativa, p/p^0 ^[44]:

$$t/nm = 0.1 \left[\frac{13.99}{0.34 + \log(p^0/p)} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

Jaroniec ^[41] obtuvo una ecuación para la adsorción en monocapa de adsorbentes heterogéneos no porosos. De la misma manera, el espesor t , para la adsorción de Ar a 87K sobre una superficie plana se expresa mediante la ecuación de Kruk-Jaroniec ^[45]:

$$t/nm = 0.1 \left[\frac{10.61}{0.0561 + \log(p^0/p)} \right]^{0.5384} \quad (3.11)$$

3.3 Ecuación BdB

La adsorción en superficies de curvatura constante puede ser aproximada por la ecuación de Broekhoff y de Boer, la cual corresponde a una corrección de la ecuación de Kelvin debido a que se considera el potencial de adsorción que emana de las paredes sólidas hacia el adsorbato:

$$R_g T \ln \left(\frac{p^0}{p} \right) = \frac{2\sigma^{lv} V^l}{r_m} + \phi(t) \quad (3.12)$$

donde σ^{lv} es la tensión interfacial de la interface líquido-vapor ($l-v$), v^l es el volumen molar del adsorbato supuesto como un líquido, r_m es el radio medio de curvatura de la interface $l-v$ y $\phi(t)$ es un término que surge debido a la interacción atractiva entre las moléculas del adsorbato y las del adsorbente. Esta expresión puede ser empleada para calcular las CC's de adsorción de N_2 y Ar en superficies mesoporosas curvas.

Es importante mencionar que las formas geométricas de los poros aquí estudiados corresponden a mesoporos esféricos y cilíndricos de dimensiones nanométricas; la dependencia de la tensión superficial con la curvatura de la interface adsorbato-vapor puede ser tomada en cuenta. Para hacer esto, la relación termodinámica derivada por Tolman es empleada para realizar esta tarea. El término σ^{lv} varía con el radio de curvatura medio como $\sigma^{lv} = \sigma^{lv\infty} r_m / (r_m - \sigma)$ donde $\sigma^{lv\infty}$ es la tensión superficial del adsorbato en estado líquido en contacto con su vapor saturado y σ es el diámetro molecular efectivo para el adsorbato. Así, mediante la ecuación BdB se logra explicar la estabilidad termodinámica de la capa adsorbida formada durante el proceso de adsorción en el interior de los poros, además con esta ecuación se logra un cálculo más adecuado de la DTP.

3.4 Adsorción en cavidades esféricas

Se produce condensación capilar en cavidades esféricas cuando la película esférica adsorbida en las paredes del poro alcanza un espesor crítico (t_c). Esta cantidad está relacionada con el radio de poro (r_p), la presión de vapor relativa (p/p^0) a través de la siguiente expresión BdB [46]:

$$R_g T \ln \left(\frac{p^0}{p_c} \right) = \frac{2\sigma^{lv} v^l}{r_p - t_c} + \phi(t_c) \quad (3.13)$$

Para calcular ϕ dentro de una cavidad esférica de radio, r_p , se utiliza la siguiente expresión [47]:

$$\phi = - \frac{\pi K}{12(r_p - t)} \left[\frac{2r_p + t}{t^3} - \frac{4r_p - t}{(2r_p - t)^3} \right] \quad (3.14)$$

El potencial de la ecuación (3.12) puede introducirse también en la ecuación BdB. Para un adsorbente y un radio de poro dados (ecuación (3.14)) se puede expresar el espesor de la capa adsorbida, t , en términos de p/p^0 . Para el caso de la adsorción dentro de una cavidad esférica; también es posible determinar el espesor crítico (t_c) al cual ocurrirá la condensación capilar empleando la siguiente relación [48]:

$$\left. \frac{d\phi(t)}{dt} \right|_{t_c} - \frac{2\sigma v^l}{(r_p - t)} = 0 \quad (3.15)$$

3.5 Adsorción en poros cilíndricos

La ecuación BdB que será empleada para calcular la adsorción en poros cilíndricos es:

$$R_g T \ln \left(\frac{p^0}{p} \right) = \frac{\sigma^{lv} v^l}{r_p - t} + \phi(t) \quad (3.16)$$

El potencial de adsorción, ϕ , dentro de un poro cilíndrico de radio, r_p , está dado por Philip^[49]:

$$\phi = - \frac{\pi^2 K}{4 [r_p (1 - (r_p - t)^2 / r_p^2)]^3} \left[1 + \frac{3(r_p - t)^2}{4r_p^2} - \frac{3(r_p - t)^4}{64r_p^4} + \dots \right] \quad (3.17)$$

3.6 Resultados

3.6.1 Adsorción en superficies planas

Las curvas características de N₂ y Ar a 77.35K y 87.29K, se muestran en la Figura 24. Se ha utilizado el espesor, t , de la capa adsorbida en lugar del volumen de adsorbato puesto que estas dos cantidades son proporcionales entre sí. Los valores de t fueron encontrados por medio de las ecuaciones (3.10) y (3.11). Se han incorporado en este gráfico las curvas características de datos experimentales^[15].

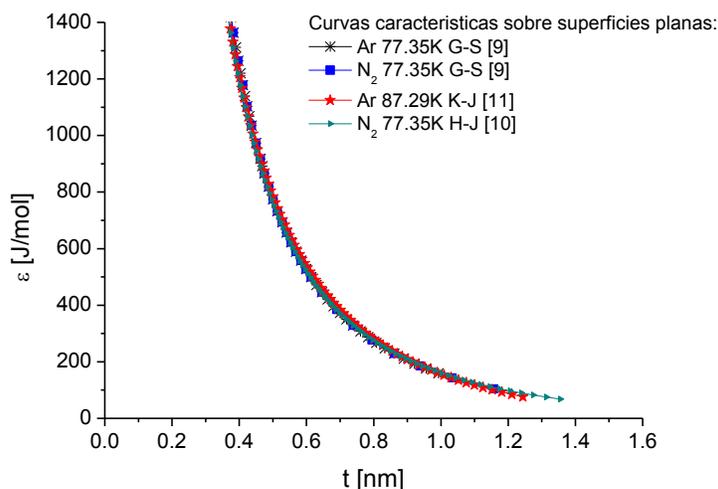


Figura 24. Conjunto de curvas características de adsorción de N₂ a 77.35K y Ar a 87.29K en superficies planas. G-S (Gregg-Sing), K-J (Kruk-Jaroniec) y H-J (Harkins-Jura). En el intervalo de presiones relativas de 0 a 1

La Figura 24 muestra una muy buena coincidencia entre el potencial de adsorción para ambos gases en un intervalo extenso de presiones p/p^0 , por lo que la aplicabilidad de la TPA está bien justificada para los sistemas de adsorción que consisten en superficies planas.

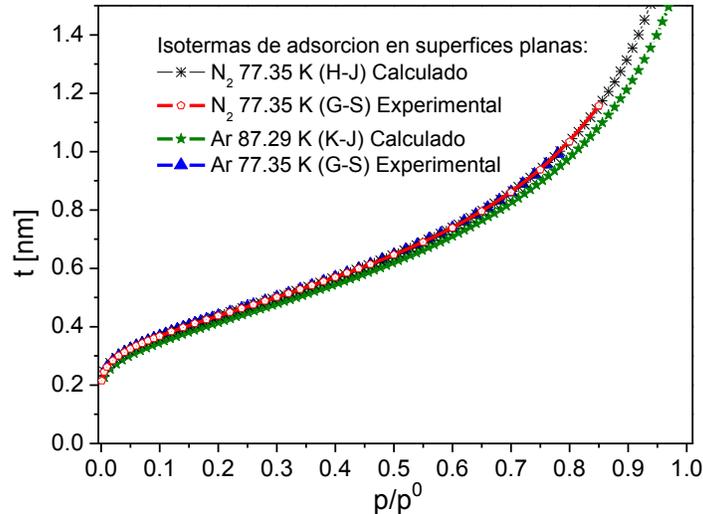


Figura 25. Isothermas de adsorción de N_2 y Ar en una superficie plana a 77.35K y 87.29K

Las isothermas de adsorción correspondientes a una superficie plana a 77.35K y 87.29K se muestran en la Figura 25. Además, los coeficientes de afinidad derivados de la adsorción de N_2 y Ar deben ser cercanos a uno, lo que refleja el carácter de adsorción de van der Waals de estos vapores. Cabe hacer notar que no afecta qué ecuación sea utilizada para determinar el espesor, t , del adsorbato.

3.6.2 Adsorción en cavidades esféricas

El sólido de sílice tipo *SBA-16*, muestra que cada poro tiene una forma esférica acorde a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con ocho mesoporos análogos como vecinos; un estudio cristalográfico sugiere que cada mesoporo está conectado con sus poros adyacentes, formando un sistema de red poroso multidireccional. Otra interesante característica presente en este material es la existencia de micro y mesoporos intrínsecamente en su estructura con espesores de pared de 3 – 4 nm.

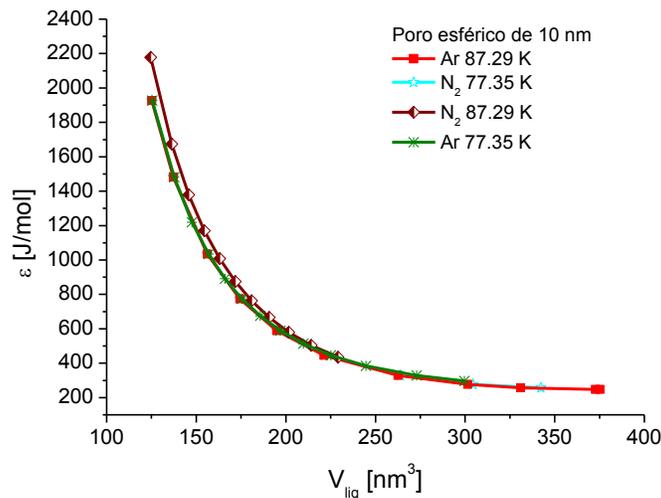


Figura 26. Curvas Características de adsorción de N_2 y Ar a 77.35K y 87.29K en cavidades esféricas de 10 nm de diámetro

Los valores de la tensión superficial y volumen molar de N₂ y Ar que se usaron están en la Tabla 6:

Tabla 6. Valores de tensión superficial de N₂ y Ar a 77.35K y 87.29K ^[41]

Adsorbibles	Temperatura [K]	Tensión superficial [mN/m]	Volumen molar [cm ³ /mol]
N ₂	77	8.85	34.68
	87	6.64	35.92
Ar	87	9.85	28.53
	77	13.2	26.81

Las CC's de adsorción de N₂ o Ar en cavidades esféricas de dimensiones nanométricas son aproximadamente consistentes con la premisa de TPA de la consecución de una curva característica para un adsorbato dado que interactúa con un adsorbente específico a través de fuerzas de atracción de London. Un buen ajuste se logra incluso si la dependencia de σ^{lv} en la curvatura no se tiene en cuenta. Además, el coeficiente de afinidad para la adsorción de Ar con respecto a N₂ debe estar cerca de uno, ya que los dos adsorbibles producen CC's muy similares.

3.6.3 Adsorción en poros cilíndricos

Los cilindros están dispuestos en grupos de seis elementos colaterales en el ensamble hexagonal ^[15]. La gran regularidad de los tamaños de poro y el carácter dependiente de estos huecos han dado lugar a la opinión de que la consideración del potencial de adsorción que surge de las paredes de los poros hacia las moléculas adsorbidas debe proporcionar un cálculo realista de los valores de la DTP de estos sistemas cilíndricos. El uso de este sistema modelo ha indicado que el método clásico BJH ^[15] subestima los tamaños de los poros en los materiales mesoporosos por varios nm, especialmente aquellos que tienen poros menores a 10 nm.

La adsorción de N₂ y Ar a 77.35K y 87.29K respectivamente, dentro de los poros cilíndricos de diámetro uniforme toma lugar acorde a la TPA, ya que una CC puede ser obtenida para estos adsorbatos a dos diferentes temperaturas (Figura 27).

Las CC's en poros cilíndricos posiblemente podrían haber logrado un mejor ajuste entre sí, si su dependencia de σ^{lv} en la curvatura media de la interface se ha tenido en cuenta, pero el acuerdo sigue siendo muy bueno, incluso cuando esta dependencia es ignorada.

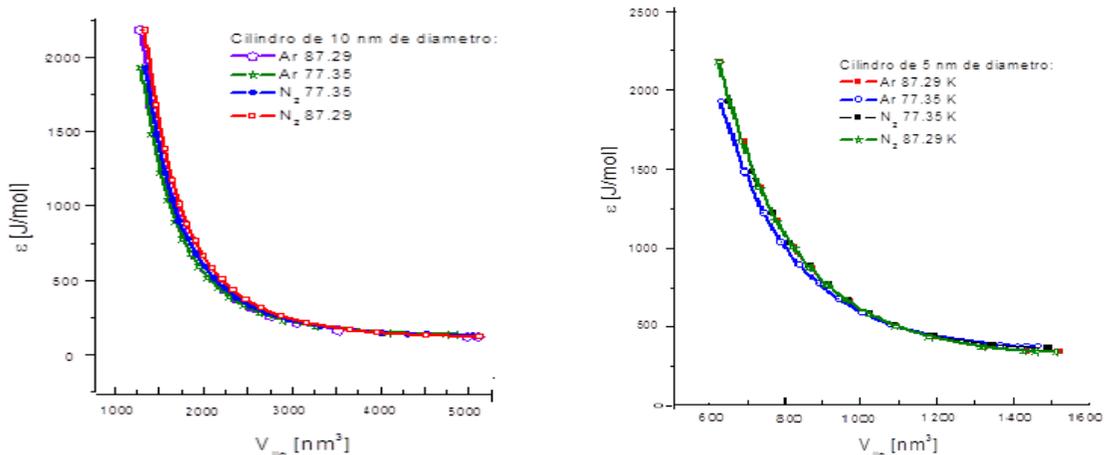


Figura 27. Curvas Características de adsorción de N_2 y Ar a 77.35K y 87.29K en cavidades cilíndricas de unidad de longitud con diámetros (a) 10 nm y (b) 5 nm

La comprobación de la TPA en poros con paredes curvas puede ser seguida posteriormente sólo conociendo las CC's de algunos materiales reales. Dos substratos estándar de sílice, SBA-15 y SBA-16, son muy adecuados para realizar esta tarea. La SBA-15 es una colección de poros cilíndricos de diámetros nanométricos que van paralelamente uno de otro; los tamaños de estos cilindros son similares. El SBA-16 consiste de una variedad de poros esféricos regulares dispuestos a lo largo de toda la estructura porosa.

3.6.4 Comparación de las Curvas Características experimentales y BdB

La comparación entre una CC experimental de adsorción de N_2 en poros esféricos (SBA-16), partiendo de una colección de poros esféricos de 9.5 nm de diámetro hacen una muy buena aproximación (Figura 28). Esto significa que la muestra SBA-16 posee poros de este tamaño, y la propagación de diámetros es muy estrecha. Los tamaños de poros de estos materiales suelen comprenderse en el intervalo 9 – 10 nm ^[50].

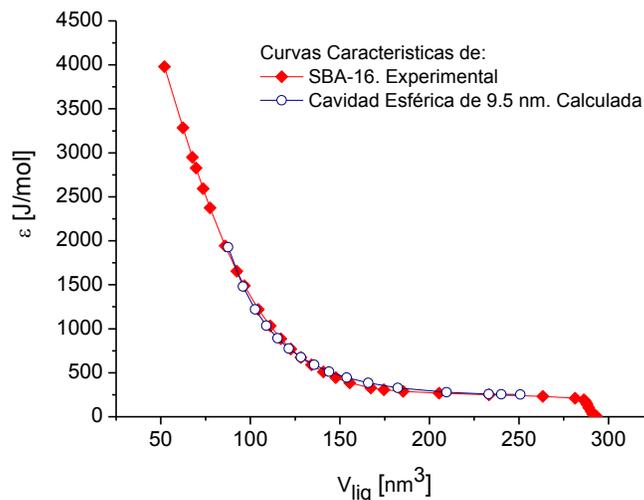


Figura 28. Comparación entre las curvas características obtenidas para una muestra de SBA-16 y aplicando la ecuación de BdB para una cavidad esférica de 9.5 nm de diámetro

Se obtuvo la CC de una muestra de SBA-15 y se comparó con una calculada mediante BdB para nanotubos de 7.3 nm de diámetro (Figura 29), mostrando un buen ajuste entre el sólido experimental y la curva calculada para un cilindro de 7.3 nm de radio.

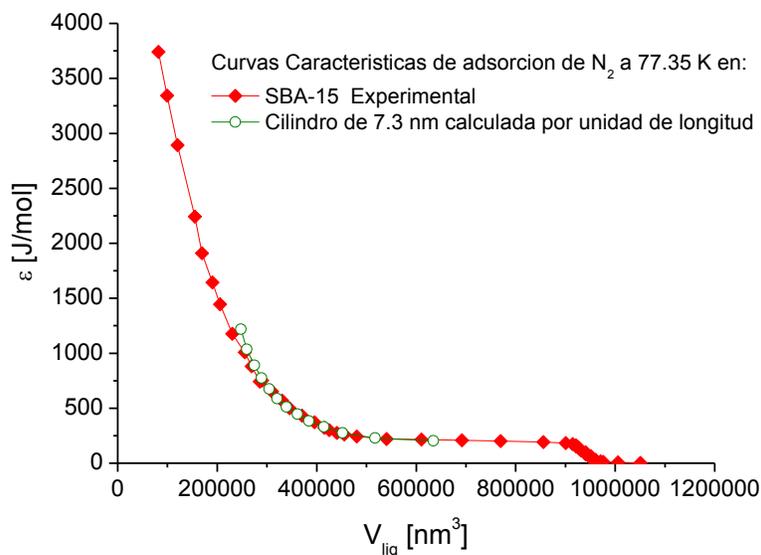


Figura 29. Comparación entre las curvas características de una muestra de SBA-15 y una cavidad cilíndrica de 7.3 nm de diámetro

El intervalo de validez de la TPA en cavidades cilíndricas de dimensiones nanométricas se extiende desde bajas coberturas de adsorbato hasta la aparición de la condensación capilar en estos tubos. Una buena aproximación ha sido confirmada entre la adsorción de N₂ en las muestras de SBA-15 sintetizadas en este trabajo con relación a la calculada por la ecuación de BdB en nanotubos de 7.3 nm de diámetro ^[51].

CAPITULO IV

CAPITULO IV. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE SIMULACIÓN TFDNL y MCGC

Sinopsis

En este Capítulo se describen los métodos de simulación TFDNL y MCGC. Se utiliza MCGC para la generación de bancos de isothermas de adsorción. Además, se describe el algoritmo del método de geometría plana (MGP) y geometría mixta (MGM) utilizados para la construcción de las isothermas de adsorción modelo de N_2 y Ar. Las curvas simuladas son comparadas con las obtenidas experimentalmente (capítulo VI). Posteriormente, estas isothermas son empleadas para calcular las curvas características correspondientes a los sólidos tipo SBA-15.

Introducción

Los modelos moleculares o estadísticos de adsorción, tales como la teoría de funcionales de la densidad (TFD) y Monte Carlo (MC), proporcionan una descripción más detallada de los fenómenos de adsorción y más aproximada de las propiedades termodinámicas del fluido dentro del poro. Esto se realiza sobre la base de los potenciales intermoleculares líquido-líquido y sólido-fluido, que permiten la construcción de las isothermas de adsorción en los poros modelo. En la actualidad se han desarrollado métodos para la caracterización de sólidos porosos basados en enfoques mecánico-estadísticos rigurosos ^[52]. Actualmente se cuenta con el método de cálculo TFD, denominado Teoría del Funcional de la Densidad de Sólido Templado (por sus siglas en inglés QSDFT, Quenched Solid State Functional Theory) para el análisis de tamaño de poro de carbones micro-mesoporosos con geometrías desordenadas, que permite el cálculo de las DTP's de 0.5 – 40 nm. Una importante característica del método QSDFT es que toma en cuenta los defectos de la rugosidad en la superficie y la heterogeneidad de forma explícita ^[53].

4.1 Método de simulación TFDNL

Sullivan fue el primer autor en desarrollar un modelo mecánico-estadístico para estudiar el comportamiento de fluidos dentro de substratos sólidos ^[54]. Años después, Evans en colaboración con Marconi y Tarazona propusieron mejoras al método ya estudiado y extendieron sus aplicaciones al estudio del fenómeno de sorción en sistemas conformados por poros entre placas paralelas y con geometría cilíndrica con el fin de calcular la FDTP, además de la ya conocida Aproximación de Densidad Suavizada (ADS) ^[52]. La TFDNL es una herramienta poderosa para describir el comportamiento de fluidos no homogéneos, es decir en sistemas de dimensiones nanoscópicas. Los métodos desarrollados utilizando TFDNL 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, debido a la heterogeneidad estructural y energética de los poros

que lo conforman, lo cual influye fuertemente durante el transcurso del proceso de sorción de fluidos en materiales reales ^[28].

En el enfoque de la Teoría Funcional de Densidad (TFD) ^[52], la densidad del fluido local del adsorbato confinado en un poro $\rho(r)$ en el potencial químico, μ , y una temperatura T viene determinada por la minimización del gran potencial termodinámico (GPT), el cual se expresa como una función de la densidad del fluido:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r) [\mu - U_{ext}(r)] \quad (4.1)$$

donde $F[\rho(r)]$ es la energía libre de Helmholtz funcional intrínseca, y $U_{ext}(r)$ es el potencial impuesto por las paredes de los poros. De una manera perturbacional, la energía libre de Helmholtz se divide en una contribución del sistema de referencia de esferas duras, y una contribución de interacciones atractivas. El término de las interacciones atractivas tratado en una aproximación de campo medio:

$$F[\rho(r)] = \int dr \rho(r) [k_B T (\ln(\Lambda^3 \rho(r)) - 1) + F^{ex}[\bar{\rho}(r); d_{HS}]] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \rho(r) \rho(r') \Phi_{attr}(|r - r'|) \quad (4.2)$$

donde $\Phi_{attr}(r)$ es el potencial atractivo; Λ denota la longitud de onda térmica de Broglie en el intervalo de los gases ideales; el exceso de energía libre por molécula en el fluido de esfera rígida está dado por $F^{ex}[\bar{\rho}(r); d_{HS}]$, que se calcula a partir de la ecuación de estado de Carnahan-Starling ^[55]. El SDA depende de la densidad de suavizado definido como:

$$\bar{\rho}(r) = \int dr' \rho(r') \omega(|r - r'|, \bar{\rho}(r)) \quad (4.3)$$

donde la función de ponderación $\omega(|r - r'|)$ fue elegida para reproducir la aproximación Percus-Yevick para la función de correlación directa del fluido homogéneo de una esfera rígida ^[56,57]. Las interacciones atractivas son modeladas con el potencial LJ, desglosado según el esquema de perturbación Weeks-Chandler- Andersen (WCA) en su mínimo, *i.e.* en $r_m = 2^{1/6} \sigma_{ff}$:

$$\Phi_{attr} = \begin{cases} -\epsilon_{ff} & r < r_m \\ 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] & r_m < r < r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (4.4)$$

donde r_c es la distancia de corte.

La minimización del GPT por el método de los Multiplicadores Indeterminados de Lagrange (MIL) se obtiene la siguiente ecuación para el perfil de densidad, $\rho(r)$ ^[58]:

$$\mu = k_B T \ln(\Lambda^3 \rho(r)) + F^{ex}[\bar{\rho}(r); d_{HS}] - \int dr' \lambda(r') \omega(|r - r'|, \bar{\rho}(r)) + U_{ext}(r) + \int dr' \rho(r') \Phi_{attr}(|r - r'|) \quad (4.5)$$

Con la función MIL:

$$\lambda(r) = -\rho(r)f_{ex}'(r)/\int dr'\rho(r')\frac{d\omega(|r-r'|,\bar{\rho}(r))}{d\bar{\rho}(r)} \quad (4.6)$$

El líquido volumétrico de una densidad uniforme, es descrito por las siguientes ecuaciones de estado:

$$\mu(\rho) = \mu_H(\rho) + \rho \int dr\Phi_{attr}(|r|) \quad (4.7)$$

$$P(\rho) = P_H(\rho) + \frac{1}{2}\rho^2 \int dr\Phi_{attr}(|r|) \quad (4.8)$$

donde $\mu_H(\rho)$ y $P_H(\rho)$ son el potencial químico y la presión del fluido de esferas rígidas, respectivamente.

Siendo ϵ_{ff} y σ_{ff} los parámetros de los potenciales de LJ fluido-fluido, profundidad del potencial y distancia en la que el potencial entre partículas es cero, respectivamente. La TFDNL involucra un parámetro adicional, el diámetro equivalente de la esfera rígida, d_{HS} , que no se supone que sea igual a σ_{ff} , y sirve como un parámetro ajustable para proporcionar el mejor ajuste a las propiedades experimentales de los fluidos volumétricos. Los parámetros de las interacciones líquido-líquido para N_2 y Ar se ajustan de tal manera que la teoría proporciona un buen ajuste a las densidades experimentales de coexistencia líquido-gas, presión de saturación, y la tensión superficial de la interfase de gas-líquido libre ^[59,52].

La predicción correcta de la tensión superficial es una condición necesaria para cualquier modelo utilizado para la descripción cuantitativa de los capilares en las transiciones de condensación/evaporación en los poros. Las densidades de coexistencia líquido-gas y presión de saturación de N_2 mayor a 77K se predicen con una precisión mejor a 1%, y la tensión superficial es sólo 1.5% mayor que el valor experimental de 8.88mN/m. Para Ar, las densidades de líquido o gas de equilibrio tienen una aproximación de 1% con respecto a los datos experimentales en el intervalo de temperatura de 83 a 90K ^[52].

Las interacciones sólido-fluido se modelan con el potencial LJ integrado sobre la superficie cilíndrica y tomando en cuenta la curvatura de poro ^[60]:

$$U_{ext}(r, R) = \rho_s \pi^2 \epsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{r}{\sigma_{sf}} \left(2 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{r}{\sigma_{sf}} \left(2 + \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.9)$$

En este modelo, la densidad del fluido se considera una función de la coordenada radial r . Para un potencial químico determinado, μ , las ecuaciones (4.5) y (4.6) se resuelven con el perfil de densidad. El exceso de isoterma de adsorción por unidad de volumen de poro se calcula como:

$$N_V(\mu) = \frac{8}{(D-\sigma_{ss})} \int_0^{D/2-\sigma_{ss}} r dr [\rho(r) - \rho_g(\mu)] \quad (4.10)$$

donde ρ_g es la densidad del gas volumétrico, y $\sigma_{ss} = 2.75 \text{ \AA}$ es el diámetro efectivo de átomos de oxígeno en las paredes del poro. Aquí, la adsorción está definida como una cantidad en exceso con respecto a la densidad de equilibrio en el volumen, y el volumen del fluido de referencia está definido como el volumen interno (geoméricamente) del poro con el diámetro interno $D_{in} = D_p - \sigma_{ss}$.

4.2 Método de simulación MCGC

El método MC es una colección de procedimientos computacionales que simulan comportamientos estadísticos complejos. Los algoritmos de MC son métodos no deterministas¹ para simular diversos fenómenos, de amplia aplicación. Daño por radiación, mercado de valores, transiciones de fase en materiales, son algunos de los ejemplos que pueden ser sujetos a simulación con MC^[61].

4.2.1 Algoritmo de muestreo de MC

El algoritmo de muestro de MC, se inicia suponiendo que el sistema a estudiar puede configurarse como una *cadena de Markov irreducible*. Una cadena de Markov es una secuencia de ensayos que cumple dos condiciones: (i) el resultado de cada ensayo pertenece a un conjunto finito de posibles resultados (*i.e.* el “espacio de estado”), y (ii) el resultado de cada ensayo depende sólo del resultado de la prueba inmediatamente anterior^[62]. Para generar puntos de acuerdo a W y así acceder al conjunto de estados microscópicos accesibles del sistema. Siendo W la probabilidad de encontrarlo en el estado b .

Una cadena de Markov es *irreducible* (también denominada ergódica²) si se considera que cada estado de la cadena puede ser eventualmente alcanzado desde cualquier otro estado. Si tenemos un sistema que cumple con estos requisitos, se puede utilizar un método *aceptar/rechazar*, conocido como *método de Metropolis* para el cálculo de puntos distribuidos según W . Supongamos que empezamos con el sistema en el estado “ o ” y se genera aleatoriamente el siguiente estado posible “ b ”. Necesitamos ahora un criterio que determine si se realiza la transición a (aceptar) b ó permanecer en o (lo que conlleva a rechazar b). Después de un gran número de ensayos, la probabilidad de encontrar el sistema en el estado b es proporcional a $W(b)$.

La probabilidad de transición desde o a b se denota por $(o \rightarrow b)$. En el equilibrio, la velocidad promedio de transición hacia b debería ser igual a la velocidad promedio de transición de alejarse de b (condición de balance)^[63]. Se tiene que el número de movimientos de b para o sea igual al número de movimientos desde o hasta b :

$$W(o)(o \rightarrow b) = W(b)(b \rightarrow o) \quad (4.11)$$

Para construir la transición $(o \rightarrow b)$ se tiene:

¹ [Filosofía] Determinismo: Sistema filosófico según el cual todo lo que hay y sucede está condicionado y establecido de antemano, bien sea por leyes naturales, bien por voluntad divina.

² Estudio matemático del comportamiento promedio a largo plazo, en sistemas dinámicos.

$$(o \rightarrow n) = \varphi(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow b) \quad (4.12)$$

donde $acc(o \rightarrow b)$ es la probabilidad de que aceptemos un movimiento desde o a b y φ es una función tal que $\varphi(o \rightarrow b) = \varphi(b \rightarrow o)$ (al describir estas fórmulas en forma de matriz, φ es una matriz simétrica). Cuando φ es simétrica, se puede sustituir la ecuación (4.12) en (4.11) y cancelar el término φ .

$$W(o)acc(o \rightarrow b) = W(b)acc(b \rightarrow o) \quad (4.13)$$

por lo tanto:

$$\frac{acc(o \rightarrow b)}{acc(b \rightarrow o)} = \frac{W(b)}{W(o)} \quad (4.14)$$

Mientras que un número infinito de opciones de $acc(o \rightarrow b)$ satisface la ecuación (4.14), la opción elegida para el algoritmo de Metropolis es ^[63]:

$$acc(o \rightarrow b) = \begin{cases} \frac{W(b)}{W(o)} & W(b) < W(o) \\ 1 & W(b) \geq W(o) \end{cases} \quad (4.15)$$

Para decidir si aceptar o rechazar una medida de prueba, primero calculamos $\frac{W(b)}{W(o)}$. Si este es mayor que o igual a uno, aceptamos automáticamente el movimiento. De lo contrario, generamos un número aleatorio entre 0 y 1. Si este número es inferior a $\frac{W(b)}{W(o)}$, aceptamos el cambio, si no, lo rechazamos. Este es el algoritmo de muestreo básico de Metropolis y es la base de muchas de las técnicas de muestreo utilizadas. Los números aleatorios son extremadamente importantes para las simulaciones de MC y, por lo tanto, necesitamos un buen generador de números pseudo-aleatorios.

En la siguiente sección, se describe el ensamble termodinámico de interés para este trabajo.

4.2.2 Ensamble Gran Canónico

Los estudios numéricos relacionados con el fenómeno de adsorción física pretenden predecir la cantidad de vapor adsorbido sobre un adsorbente en función de la presión del adsorbible en contacto con él y de la temperatura. Para este caso, el ensamble mecánico-estadístico más natural a utilizar es el conjunto Gran Canónico. Durante la simulación numérica, el vapor adsorbido alcanza el estado de equilibrio junto con el vapor aún no adsorbido. El equilibrio ocurre cuando tanto la temperatura como el potencial químico del vapor dentro y fuera de los poros del adsorbente son iguales. El volumen que contiene al vapor en contacto con el adsorbente puede ser considerado como un reservorio que impone el potencial químico y temperatura al gas adsorbido. Antes de que se alcance el equilibrio, el número de partículas depositadas sobre el adsorbente puede fluctuar durante el desarrollo de la simulación. La virtud de poder trabajar bajo esta última característica convierte al método MCGC en un desarrollo diferente al planteado por el ensamble canónico tradicional, en el cual el número de moléculas permanece invariable.

Entonces, en una simulación del conjunto gran canónico, se tiene el potencial químico μ , el volumen V y la temperatura T fijos, pero permitimos que el número de partículas N cambie. El potencial químico puede interpretarse como la derivada de la energía libre de Helmholtz con respecto al número de partículas cuando tenemos V y T constantes:

$$\mu = \left(\frac{dF}{dN} \right)_{V,T} \quad (4.16)$$

Recordemos que la energía libre de Helmholtz se define como:

$$F = U - TS \quad (4.17)$$

donde U es la energía interna del sistema, T es la temperatura y S es la entropía. Básicamente, μ es la cantidad en la que la energía libre va a cambiar si añadimos otra partícula al sistema mientras se mantienen constantes el volumen y la temperatura. Se debe tener en cuenta que cuando se tiene un fluido en coexistencia con otra fase, el potencial químico debe ser el mismo en ambas fases, denominándolo como el criterio de estabilidad para la coexistencia de fases.

La función de partición gran canónica completa, dado un hamiltoniano $H(r^N, p^N)$ es [63].

$$\Theta_{\mu,V,T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \exp(\beta \mu N) \int \exp[-\beta H(r^N, p^N)] dr^N dp^N \quad (4.18)$$

donde r^N representa las coordenadas de todas las N partículas, p^N es el término utilizado para los momentos correspondientes y Λ ha sido asumida como la longitud de onda térmica del gas ideal. En nuestra simulación N variará de una manera descrita en la prueba de uniformidad. No vamos a derivar la ecuación (4.18) aquí, pero vamos a darle una idea de cómo podría realizarse mediante la derivación de un caso más simple (y más aplicable a esta tesis).

Para esta derivación, primero suponemos que al añadir y eliminar partículas, lo que en realidad se hace es intercambiar partículas con un reservorio conteniendo un gas ideal. Suponemos además que en nuestro subsistema de interés, tenemos las partículas con la energía cinética de un gas ideal que interactúan entre ellas vía potencial $U(r^N)$ el cual no depende de los momentos de las partículas.

En primer lugar, basta con considerar un sistema de N átomos idénticos. La función de partición es:

$$\Theta(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L \exp[-\beta U(r^N)] dr^N \quad (4.19)$$

Si dejamos que s represente r escalado en términos de L la ecuación (4.19) se convierte en:

$$\Theta(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N \quad (4.20)$$

donde $U(s^N; L)$ indica que U depende de la distancia real más que de la distancia escalada. La energía libre de Helmholtz es:

$$\begin{aligned}
F(N, V, T) &= -k_B T \ln \Theta = -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \left(\int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds^N \right) \\
&= F^{id}(N, V, T) + F^{ex}(N, V, T)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Como se muestra en la ecuación (4.21), la energía libre total se puede escribir como la energía libre de un gas ideal (F^{id}) más un exceso de energía libre (F^{ex}). Por lo tanto, se asume que el sistema está separado del depósito de gas ideal por un pistón. El volumen total del sistema más el del depósito es V_0 y hay un total de partículas M (véase la Figura 30). En otras palabras, tenemos que $M - N$ moléculas de gas ideal ocupan el volumen de $V_0 - V$. El producto de la función de partición de nuestro sistema y la del gas ideal llevan a encontrar la función de partición total del gas ideal más el del reservorio:

$$\Theta(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M-N)!} \int ds^{M-N} \int \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \tag{4.22}$$

se debe tener en cuenta que el factor $\int ds^{M-N}$ es igual a la unidad.

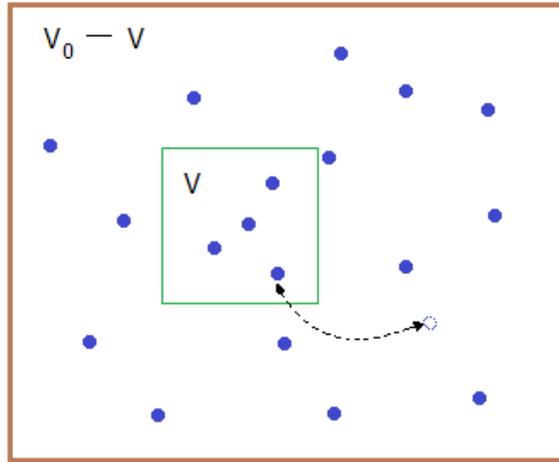


Figura 30. Intercambio de partículas de gas ideal ($M - N$ partículas, volumen $V_0 - V$) con un sistema de N -partículas (Volumen V). Se modela el ensamble gran canónico aplicado a un gas de “interacción” de N partículas (donde N es variable) en un volumen V que puede intercambiar partículas con el reservorio de gas ideal ^[63]

Ahora se permite que los dos sistemas intercambien partículas. Básicamente, se supone que las partículas son idénticas, pero en el interior del volumen V interactúan entre sí y fuera no lo hacen. Así, una transferencia desde una coordenada fuera de V a una coordenada en su interior cambia la energía potencial de $\mathcal{U}(s^N; L)$ a $\mathcal{U}(s^{N+1}; L)$. La función de partición tiene en cuenta todas las posibles distribuciones de las partículas de M entre los dos volúmenes:

$$\Theta(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \Theta(N, M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{N! (M-N)! \Lambda^{3N} \Lambda^{3(M-N)}} \int \exp[-\beta \mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \tag{4.23}$$

Usando la definición de μ a partir de la ecuación (4.16) y de F^{id} a partir de la ecuación (4.21), nos encontramos que para un gas ideal:

$$\mu^{id} = k_B T \ln(\Lambda^3 \rho) \tag{4.24}$$

donde, μ^{id} es el potencial para un gas ideal, k_B es la constante de Boltzmann, ρ es la densidad de la partícula y C_M es la energía libre del sistema total, definida como:

$$e^{C_M} = \Lambda^{3M} \frac{M^M}{V_0^M} = \Lambda^{3M} \rho^M = e^{\beta\mu M} \quad (4.25)$$

usando e^{C_M} , podemos reescribir la función de partición para el ensamble canónico, Θ , como:

$$\Theta(M, V, V_0, T) = e^{-C_M} \sum_N \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} / V_0^M}{(N!(M-N)!/M^M)(\Lambda^{3N} \Lambda^3(M-N)/\Lambda^{3M})} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \quad (4.26)$$

Por lo tanto, si tomamos el límite ($V_0 - V \cong V_0$ ya que V_0 es mucho más grande que V (i. e. ($M \rightarrow \infty, V' \rightarrow \infty(M/V') \rightarrow \rho$))), obtenemos la siguiente expresión para $\Theta(\mu, V, T)$

$$\Theta(M, V, V_0, T) = e^{-C_M} \sum_N \frac{V^N V_0^{M-N} / V_0^M}{N!(M^{M-N})/M^M} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \quad (4.27)$$

$$= e^{-C_M} \sum_N \frac{V^N M^N \Lambda^{3N}}{N! V_0^N \Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \quad (4.28)$$

$$= e^{-C_M} \sum_N \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} e^{\beta\mu N} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \quad (4.29)$$

$$= \Theta(\mu, V, T) e^{-C_M} \quad (4.30)$$

La única parte preocupante de esta derivación es la inclusión del término e^{-C_M} adicional. El argumento del exponente representa la energía libre del sistema total (V_0 en su totalidad). Si siempre se considera un sistema en el que M es muy grande (como lo estamos haciendo), este término no afecta a la física en modo alguno. Por lo tanto, la función de partición que utilizamos para este sistema es:

$$\Theta(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] ds^N \quad (4.31)$$

A partir de esta función de partición, se puede calcular la densidad de probabilidad para N partículas en la configuración s^N :

$$W_{\mu, V, T}(s^N, N) \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{N! \Lambda^{3N}} \exp[-\beta\mathcal{U}(s^N; L)] \quad (4.32)$$

A partir de esta distribución de probabilidad, el valor promedio de un observable en este sistema es:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_N \int A(r^N) W_{\mu, V, T}(r^N, N) dr^N}{\sum_N \int W_{\mu, V, T}(r^N, N) dr^N} \quad (4.33)$$

Otra cantidad útil para introducir aquí es la actividad (z) que se define como:

$$z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} \quad (4.34)$$

En la química y física, la *actividad* puede decirnos algo acerca de la presión parcial de un gas. A baja presión, la actividad es igual a la relación de la presión parcial del gas a la presión estándar. Así, en algunas formas de actividad es una medida de qué tan “cerca” de nuestro gas está un gas ideal. En la práctica, el uso de z en lugar de μ hace de las matemáticas algo un poco más sencillo y nos permite utilizar las unidades en que $\Lambda = 1$. En términos de la densidad de probabilidad:

$$W_{\mu,V,T}(s^N, N) = \frac{(zV)^N}{N!} \exp[-\beta U(s^N)] \quad (4.35)$$

Se debe tener en cuenta que no existe una dependencia de $W_{\mu,V,T}(s^N, N)$ en Λ .

Para calcular z sin involucrar a Λ véase la ecuación (4.21). Dado que $\mu = dF/dN$ está claro que con N grande, podemos escribir el potencial químico como:

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{\Theta_{N+1}}{\Theta_N} \right) \quad (4.36)$$

Sustituyendo Θ y resolviendo da:

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V/\Lambda^3}{N+1} \right) - k_B T \ln \left(\frac{\int \exp[-\beta U(s^{N+1})] ds^{N+1}}{\int \exp[-\beta U(s^N)] ds^N} \right) \quad (4.37)$$

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{exceso}$$

Usando esta expresión μ para en la ecuación (4.34) encontramos:

$$\begin{aligned} z &= \exp(\beta \mu_{exceso}) \frac{\exp \left(\ln \left[\frac{(N+1)\Lambda^3}{V} \right] \right)}{\Lambda^3} = \\ &= \frac{(N+1)\exp(\beta \mu_{exceso})}{V} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Por lo tanto z no depende de la longitud de onda térmica de Broglie y se puede calcular ya sea a partir del conocimiento del potencial químico en exceso y el volumen del sistema o desde el potencial químico, y el potencial químico ideal es expresado en un sistema de unidades en donde $\Lambda = 1$.

4.2.3 MCGC bajo el esquema de Metropolis

La densidad de probabilidad del ensamble gran canónico (sólo con interacciones pares) se puede observar en la ecuación (4.35) ^[63].

En el algoritmo de Metropolis detallado para este ensamble, se puede optar por adsorber, mover o desorber una partícula. En esta simulación, hacemos que cada uno de éstos procesos posean igual probabilidad de ocurrir (es decir, una partícula que se mueve en 1/3 del tiempo, se adsorbe en 1/3 del tiempo, y se desorbe en 1/3 del tiempo).

Los movimientos prueba son aceptados siempre y cuando:

1. Desplazamiento de partículas: Una partícula es seleccionada al azar y origina una nueva conformación al desplazarse (por ejemplo en el caso de átomos un desplazamiento al azar de alguno de ellos). Este movimiento es aceptado con una probabilidad:

$$\frac{W(s'^N, N)}{W(s^N, N)} = \exp[-\beta(\mathcal{U}(s'^N; L) - \mathcal{U}(s^N; L))] \quad (4.39)$$

Y por lo tanto $acc(s \rightarrow s')$ es el mismo que para el conjunto canónico

$$acc(s \rightarrow s') = \min(1, \exp\{-\beta[\mathcal{U}(s'; L) - \mathcal{U}(s; L)]\}) \quad (4.40)$$

2. Inserción o extracción de partículas: En este caso, ya sea que una partícula es insertada en una posición al azar o bien una partícula seleccionada al azar sea removida. La inserción de una partícula es aceptada con $acc(N \rightarrow N + 1)$ siendo la probabilidad del movimiento desde N a $N + 1$:

$$\frac{W(s^{N+1, N+1})}{W(s^N, N)} = \frac{zV}{N+1} \exp[-\beta(\mathcal{U}(s^{N+1}; L) - \mathcal{U}(s^N; L))] \quad (4.41)$$

$$acc(N \rightarrow N + 1) = \min\left[1, \frac{zV}{(N+1)} \exp\{\beta(-\mathcal{U}(s^{N+1}; L) + \mathcal{U}(s^N; L))\}\right] \quad (4.42)$$

Y la eliminación de una partícula se acepta con $acc(N \rightarrow N - 1)$ que es la probabilidad del movimiento desde N a $N - 1$:

$$\frac{W(s^{N-1, N-1})}{W(s^N, N)} = \frac{N}{zV} \exp[-\beta(\mathcal{U}(s^{N-1}; L) - \mathcal{U}(s^N; L))] \quad (4.43)$$

$$acc(N \rightarrow N - 1) = \min\left[1, \frac{N}{zV} \exp\{-\beta(\mathcal{U}(s^{N-1}; L) - \mathcal{U}(s^N; L))\}\right] \quad (4.44)$$

El potencial químico del gas en el reservorio está relacionado con la presión del mismo. Ahora tenemos toda la teoría necesaria para implementar MCGC. El método de Metropolis es una técnica de simulación útil, pero, como todas las técnicas, tiene sus debilidades. La principal limitación del algoritmo de Metropolis es su ineficiencia en la exploración de los espacios con altas barreras de energía libre.

4.2.4 Interacciones de un fluido

Varias teorías, así como la simulación computacional estudian sistemas microporosos que han sido reportados en recientes años. En el primero de ellos, la interacción entre las moléculas del fluido y las paredes de microporos se han tomado en cuenta por la introducción de potenciales idealizados (por ejemplo, el modelo de esferas rígidas), que simplifican en gran medida el tratamiento teórico. Potenciales más realistas fueron utilizados en algunos de los estudios de simulación *in silico* de fluidos simples confinados dentro de microporos entre placas (dos sólidos planos semiinfinitos y paralelos), que incluyen las interacciones de potencial 10, 4 tipo Crowell y Steele ^[60].

Para simular las interacciones entre las moléculas de N_2 a la temperatura T y volumen V . Se supone que la energía cinética corresponde a un valor promedio de $\frac{3}{2}Nk_B T$ y el potencial fluido-fluido conocido como potencial de LJ, U_{LJ} , está dado por:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (4.45)$$

En MCGC las interacciones gas-gas, U_{ff} , están descritas por la ecuación (4.46) que se basa en un potencial LJ (Figura 31):



Figura 31. Interacciones molécula de gas-molécula de gas

$$U_{ff}(r') = 4\epsilon_{ff} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r'} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r'} \right)^6 \right] - \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r'_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r'_c} \right)^6 \right] \right\} \quad (4.46)$$

donde r' es la separación intermolecular, r'_c es el radio de corte, el parámetro ϵ_{ff} , es la profundidad del pozo de potencial y, σ_{ff} es el diámetro de la molécula de N_2 supuesta como esfera rígida (también conocido como el radio de van der Waals), son específicos para el fluido (f) que se está modelando. Es evidente que en este potencial lo que se ha tomado en cuenta es la fuerza atractiva dipolo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London) entre las moléculas. En la Figura 32, se puede observar el potencial resultante de las interacciones entre un átomo de sólido y una molécula de gas.

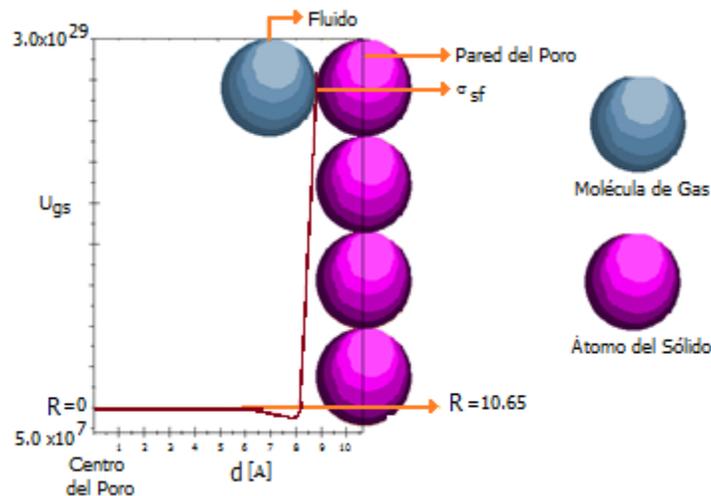


Figura 32. Potencial de interacción de un átomo de sólido y una molécula de gas

Mientras que para las interacciones adsorbato-adsorbente (Figura 33) se pueden utilizar energías de interacción Coulombianas o de interacción dipolo-dipolo dependiendo de las características del adsorbato.

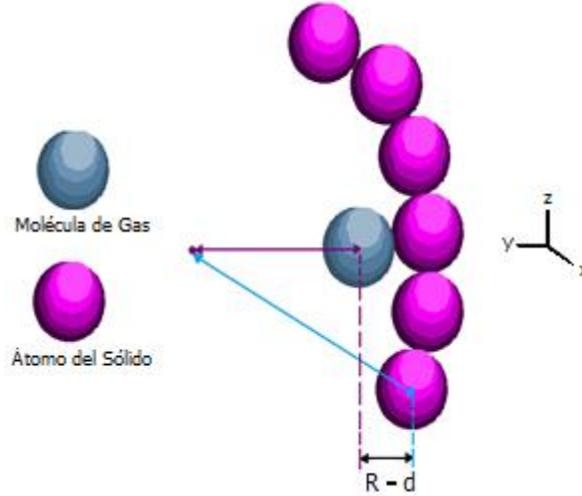


Figura 33. Interacciones átomo de sólido-molécula de gas

Para la interacción entre varias moléculas de adsorbato, se considera que la interacción de cada par está dada por la ecuación (4.45), sin importar la presencia del resto de las moléculas (principio de superposición).

$$U_{sf} = \rho_s \pi^2 \epsilon_{sf} \sigma_{sf}^2 \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{R-d}{\sigma_{sf}} \left(1 + \frac{d}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}, 1; \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{R-d}{\sigma_{sf}} \left(1 + \frac{d}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, 1; \left(\frac{d}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (4.47)$$

El potencial sólido-gas está descrito por la ecuación (4.47), siendo: R , la distancia perpendicular desde el centro del eje del poro al centro de un átomo del sólido, d , es la distancia perpendicular desde el centro del eje del poro al centro de una molécula de gas, $R - d$, es la separación intermolecular (molécula gas-átomo sólido), σ_{sf} , distancia entre átomo de sólido-molécula de gas, en la cual el potencial es cero, ρ_s , es la densidad de átomos de oxígeno en la pared de los poros ^[64], $F[\alpha, \beta, \gamma, \chi]$ es la serie hipergeométrica. Para un radio de poro infinitamente grande este potencial se reduce a 10, 4.

En la Tabla 7 se enlistan los valores de los potenciales intermoleculares de LJ ^[65] utilizados en la simulación de MCGC.

Tabla 7. Parámetros de los potenciales intermoleculares para la aproximación LJ

Molécula	ϵ_{ff}/k_B [K]	σ_{ff} [Å]	$\rho_s \epsilon_{sf}/k_B$ [KÅ ²]	σ_{sf} [Å]
N ₂	101.50	3.615	20.33	3.494
Ar	118.05	3.305	26.20	3.350

Una vez calculadas las energías de interacción, se determina el número de Pasos de Monte Carlo (PMC), definidos como los intentos de transición para llegar al equilibrio, es decir, en promedio todos los sitios han sido explorados.

Se necesitan n_0 PMC para poder alcanzar el estado de equilibrio, el cual está caracterizado por fluctuaciones pequeñas de la energía, U , alrededor del valor medio. En el caso de los sistemas aquí estudiados, el equilibrio ocurre frecuentemente al utilizar alrededor de 1×10^8 PMC; las fluctuaciones existentes se presentan debido a que es un sistema aleatorio (Figura 34).

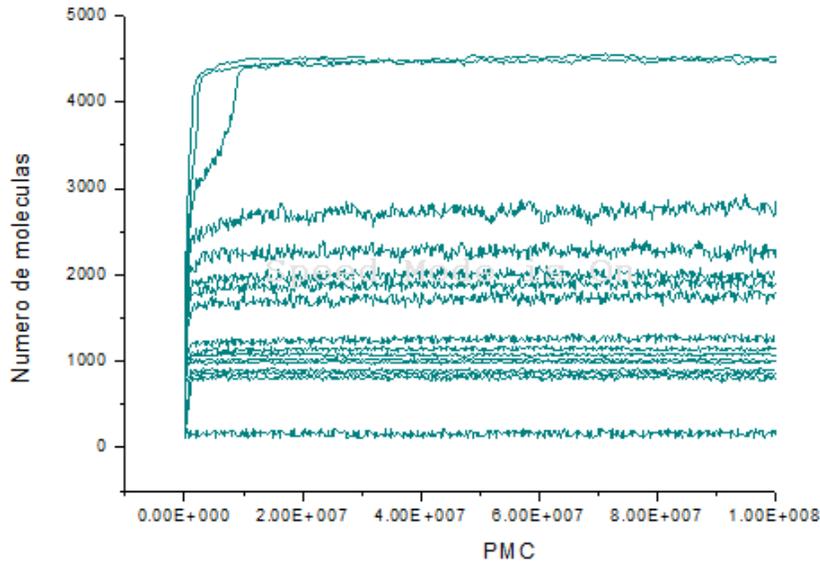


Figura 34. Evolución de la energía de un sistema termodinámico con diferentes números de moléculas cuando tiende hacia el estado de equilibrio

Para asegurar la independencia estadística entre los valores subsiguientes de U_i , se toman M_i mediciones de U , *i.e.* en un conjunto $\{U_i\}$:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{M_i} \sum_{i=1}^{M_i} U_i \quad (4.48)$$

Una isoterma de adsorción de N_2 a 76K generada a partir del método de MCGC, se muestra en la Figura 35, con un radio de poro cilíndrico de 3 nm y una longitud de 10 nm, de acuerdo a un sólido SBA-15. Finalmente, se hace un banco de estas isotermas, es decir, una familia de isotermas con diferentes radios de poro, para un mismo adsorbible (N_2), con valores definidos de temperatura, presión y geometría, para calcular la DTP.

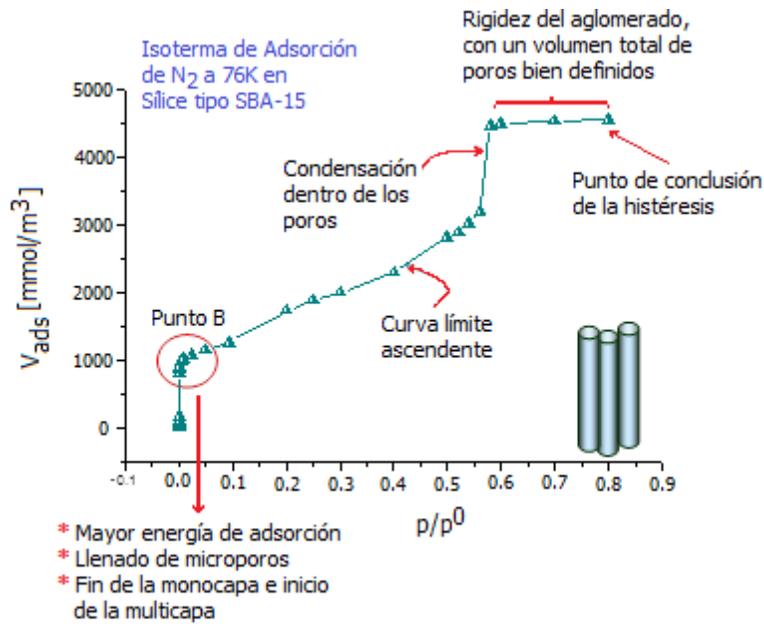


Figura 35. Adsorción de N_2 a 76K en un cilindro de radio de 3 nm y longitud de 10 nm

En la Figura 36 se presenta el banco de isothermas de N_2 a 76K generado con el método MCGC, para una muestra de SBA-15 calcinada a 500°C, con D_p que van de 1 a 9.5 nm, en intervalos de 0.5 nm y una longitud de 10 nm.

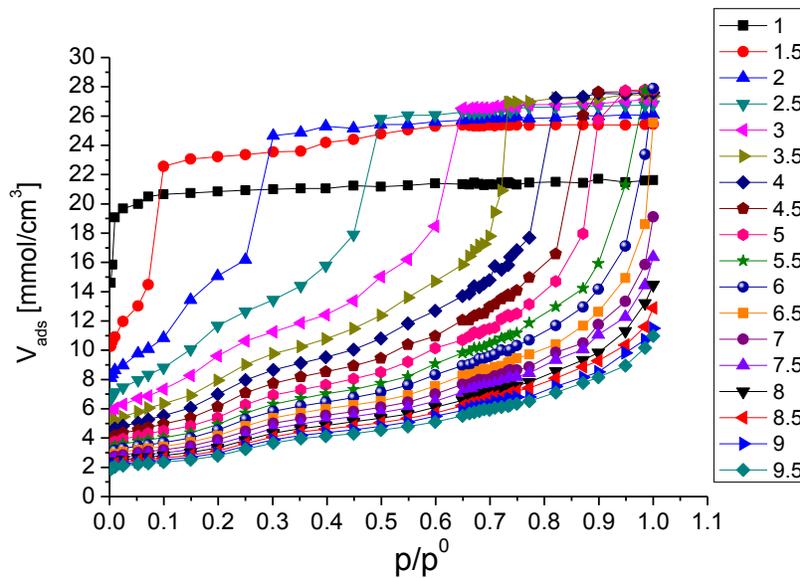


Figura 36. Banco de isothermas de adsorción de N_2 a 76K para poros cilíndricos con diámetros de 1-9.5 nm en intervalos de 0.5 nm y Longitud de 10 nm

Como se puede observar en la Figura 36 al aumentar el D_p se requiere una mayor p/p^0 para la adsorción de N_2 . Como era de esperarse en poros pequeños se logra adsorber una cantidad considerable de N_2 a presiones relativas bajas.

La Figura 37 muestra las isothermas de sorción de N_2 a 76K para SBA-15 calcinada a 500 °C, con D_p de 1, 2, 3 y 4 nm obtenidas con el método MCGC.

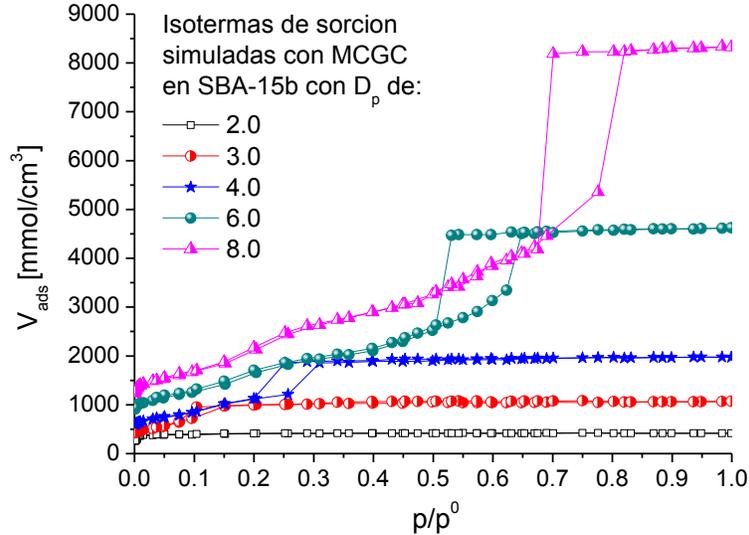


Figura 37. Isothermas de sorción de N_2 a 76K obtenidas con el método MCGC para el sólido SBA-15 calcinado a 500 °C, con diámetros de poro de: (—) 2.0 nm, (—) 3.0 nm, (—) 4.0 nm, (—) 6.0 nm y (—) 8.0 nm

A cada poro le corresponde una isoterma de sorción (Figura 37) que es simulada individualmente, para posteriormente ser utilizadas en la creación del banco de isothermas que resultara en la isoterma modelo que podrá ser comparada con la isoterma experimental con ayuda del método estudiado por el Dr. Toso ^[66].

Para obtener las isothermas modelo de N_2 y Ar a partir de los datos generados con MCGC, se utilizaron los métodos de geometría plana (MGP) y geometría mixta (MGM) presentados en la Tesis Doctoral de Toso ^[66]. De esta manera se podrán comparar las isothermas simuladas con las isothermas experimentales y de la literatura.

4.2.5 Isothermas modelo con el Método de Geometría Plana (MGP)

Inicialmente se utiliza un modelo de poros independientes, donde se asume que la compleja estructura interna del sólido puede ser descrita en términos de una colección de poros de determinadas formas o geometrías (e.g. planos o placas paralelas, cilindros, esferas, etc.) que adsorben independientemente el uno del otro.

La hipótesis propuesta en el método de geometría plana (MGP), es que el proceso de adsorción entre la molécula de sólido y la molécula de gas, se lleva a cabo individualmente en los poros, es decir, independientemente de lo que ocurre en los otros poros que constituyen la red porosa. Además, se asume que la geometría es la misma para todos los poros. Con la ecuación (4.49) se describe el nexo entre los valores experimentales y el MGP:

$$N_{exp}(P_i, T) \cong \int_{H_{min}}^{H_{max}} \rho(H, P_i, T) f(H) dH \quad i = 1, \dots, n \quad (4.49)$$

donde $N_{exp}(P_i)$ es la cantidad adsorbida en la isoterma experimental [mmol/g] correspondiente a la presión P_i , $\rho(H, P_i, T)$ es la cantidad adsorbida en la isoterma

monoporo modelo [$mmol/cm^3$] a la presión P_i y la separación entre placas característica $H[\text{Å}]$ (magnitud escalar) que está comprendida entre un mínimo H_{min} y un máximo H_{max} , $f(H)$ es la FDTP [$cm^3/g \text{ Å}$] ($f(H)dH$ representa el volumen poroso por gramo de muestra para el intervalo $H, H + dH$) y n es el número total de puntos experimentales. Bajo este contexto, caracterizar a un sólido poroso significa resolver la ecuación (4.49) para la función $f(H)$ o DTP, en el sentido de minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales (dados por el miembro izquierdo de la ecuación) y los valores simulados (miembro derecho de la ecuación).

Con los métodos TFDNL y MCGC se obtiene un número finito de isothermas $\rho(H, P_i)$ en el intervalo $[H_{min}, H_{max}]$, obligando a discretizar la ecuación (4.49); el primer paso es dividir el intervalo $[H_{min}, H_{max}]$ en un número finito de subintervalos m , resultando:

$$N_{exp}(P_i, T) \cong \sum_{j=1}^m \left[\int_{\delta H_j} \rho(H, P_i, T) f(H) dH \right] \quad (4.50)$$

donde δH_j es la longitud del j – ésimo subintervalo $[\text{Å}]$. Si ahora suponemos que el sólido real $f(H)$ es una función suave (no varía discontinuamente), de tal manera que pueda sacarse de la integral, resulta la siguiente expresión:

$$N_{exp}(P_i, T) \cong \sum_{j=1}^m \left[f_j^* \int_{\delta H_j} \rho(H, P_i, T) dH \right] \quad (4.51)$$

donde f_j^* está definido de manera que el producto $f_j^* \delta H_j$ representa, en forma aproximada, el volumen poroso por gramo de muestra para los poros con dimensión H pertenecientes al j – ésimo subintervalo [cm^3/g]; es decir, para poros con H dentro del intervalo $[H_j, H_{j+1}]$. Es importante mencionar que a cada punto (P_i, N_i) de la isoterma experimental, le corresponde una curva isobárica definida por $\rho(H, P_i, T)$ que involucra el comportamiento de todas las isothermas monoporo (i.e. todas las dimensiones H) para la presión P_i , ecuación (4.52).

$$N_{exp}(P_i, T) \cong \sum_{j=1}^m f_j^* A_{i,j}^* \quad (4.52)$$

donde:

$$A_{i,j}^* = A_j^*(P_i, T) \int_{\delta H_j} \rho(H, P_i, T) dH$$

Una manera de calcular las áreas aproximadas $A_{i,j}^*$ es utilizando el método del paralelogramo. Así por ejemplo, si se simularon M isothermas, los M valores de H_j con $j = 1, \dots, M$ dividen al intervalo en $(M - 1)$ subintervalos, por lo tanto estas áreas están dadas por:

$$A_{i,j}^* = \delta H_j [\rho(P_i, H_{j+1}) + \rho(P_i, H_j)]/2 \quad (4.53)$$

donde

$$\delta H_j = H_{j+1} - H_j, \quad j = 1, \dots, M$$

siendo

$$H_1 = H_{min} \quad y \quad H_M = H_{max}$$

En la Figura 38 se ilustra el concepto de área $A_{i,j}^*$, definido en las ecuaciones (4.53) sustituido en la ecuación (4.52).

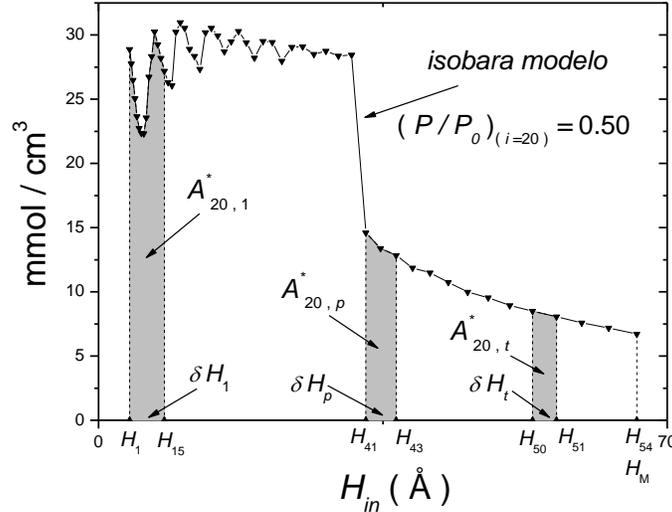


Figura 38. Isobara modelo obtenida de la simulación de isotermas monoporos de MGP

4.2.6 Obtención de la DTP con Regularización

La caracterización del sólido poroso, según un modelo de poros independientes, significa resolver la ecuación (4.52), a partir de una isoterma experimental de n puntos (n presiones) en el sentido de mínimos cuadrados, tomando como parámetros de ajuste los m factores f_j^* .

$$R_{ERROR} \cong \sum_{i=1}^n [N_{exp}(P_i, T) - \sum_{j=1}^m f_j^* A_{i,j}^*(P_i, T)]^2 \quad (4.54)$$

Siendo ésta la ecuación para una DTP sin regularización (la DTP tiene una forma irregular). No obstante que el comportamiento de la DTP de un sólido poroso real debería ser suave. Para forzar esa suavidad a la DTP ajustada, se ha propuesto agregarle un término no lineal a la ecuación (4.54). Este artificio es conocido como *método de Regularización* ^[67, 68, 69], cuya ecuación de partida es:

$$R_{REG} \equiv \sum_{i=1}^n [N_{exp}(P_i, T) - N_{Mod}(P_i, T)]^2 + \alpha \sum_{j=1}^m (f_j^{*(2)})^2 \delta H_j$$

que en forma compacta es:

$$R_{REG}(f_j^*, \alpha) \equiv R_{ERROR}(f_j^*) + \alpha * F_{RUG}(f_j^*) \quad (4.55)$$

donde R_{ERROR} es el residuo definido por la ecuación (4.54).

La suma del segundo término de la ecuación (4.55), denotado como F_{RUG} , es un factor que da cuenta de la rugosidad de la DTP. El escalar α es un parámetro libre, clave en el método, que determina el peso de la rugosidad de la DTP en el residuo R_{REG} .

El objetivo del método de regularización es suavizar la DTP a partir de la búsqueda de un determinado valor de α , denominado α crítico. La justificación del método de regularización es que un valor de α positivo le da peso a la rugosidad F_{RUG} en el residuo R_{REG} .

La ecuación (4.52) forma un sistema lineal de n ecuaciones con m incógnitas, por lo que, para evitar que el sistema tenga infinitas soluciones se debe imponer la condición $m \leq n$, lo que significa que el número de subintervalos en los que se divide el intervalo $[H_{min}, H_{max}]$ debe ser menor o igual al número de puntos de la isoterma experimental.

La primera etapa en la búsqueda de la DTP es la *construcción de la matriz* formada por las funciones *área* $[A_{ij}^* = A_j^*(P_i, T)]$, a partir del banco de isothermas simulado. La presión del primero y del último punto experimental, y el número total de puntos experimentales deben tenerse en cuenta para crear la matriz, a cada isoterma experimental le corresponde una matriz A_{ij}^* . En la Figura 39 se muestra la isoterma experimental utilizada en el estudio de MGP.

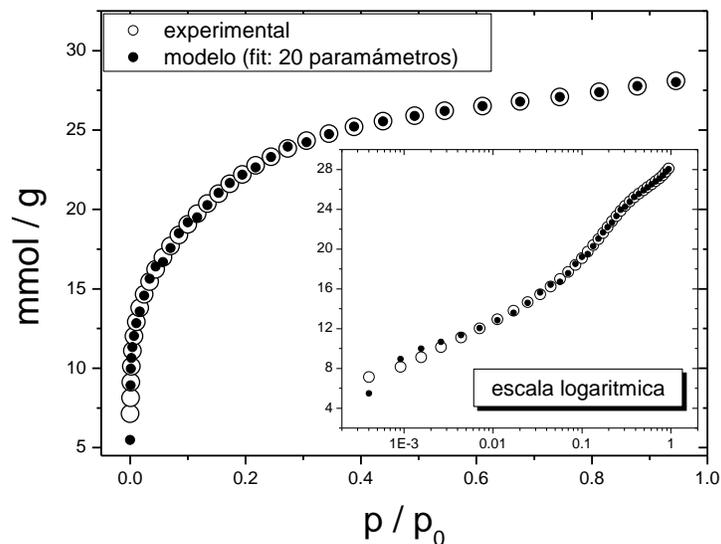


Figura 39. Isotherma experimental y un ajuste a 20 parámetros

La p/p^0 experimental del último punto medido determina el último subintervalo. Aquí el razonamiento es inverso al de la presión mínima: todas las isothermas monoporos que aún no hayan condensado para la presión máxima medida son equivalentes. En conclusión, para una isoterma pueden discriminarse tamaños de poro para la DTP entre ciertos diámetros, siendo este intervalo la ventana de confiabilidad de la DTP buscada.

Los diámetros menores o mayores a un determinado valor, estarán incluidos en el primero o último subintervalo de la DTP buscada. El número total de subintervalos m debe ser menor o igual al número total de puntos experimentales n . Se tienen dos opciones:

a) Si la isoterma experimental es suave y bien comportada, se pueden obtener más puntos experimentales por interpolación y así se puede trabajar con todos los subintervalos simulados [68].

b) Interpolarse el banco de isotermas simulado a las presiones experimentales con que el instrumento obtuvo la isoterma.

En este trabajo se ha adoptado el segundo criterio, que si bien restringe el número de intervalos, no corre el riesgo de perturbar la isoterma experimental. Una vez fijado el número de puntos experimentales (cualquiera sea la modalidad adoptada), hay que fijar un número de parámetros (subintervalos) menor o igual al número de puntos.

El siguiente paso es obtener por interpolación de las isotermas monoporo originales $\rho(H_i, P_{simulación}, T)$, las curvas $\rho(H_i, P_{experimental}, T)$; se construye la matriz $A_j^*(P_i, T) = A_{ij}^*$, correspondiente a la isoterma experimental y se realiza el ajuste teórico-experimental, esto es:

$$N_{mod}(P_i, T) = \sum_{j=1}^m f_j^* A_j^*(P_i, T) \quad (4.56)$$

donde N_{Mod} es la isoterma modelo multiporo.

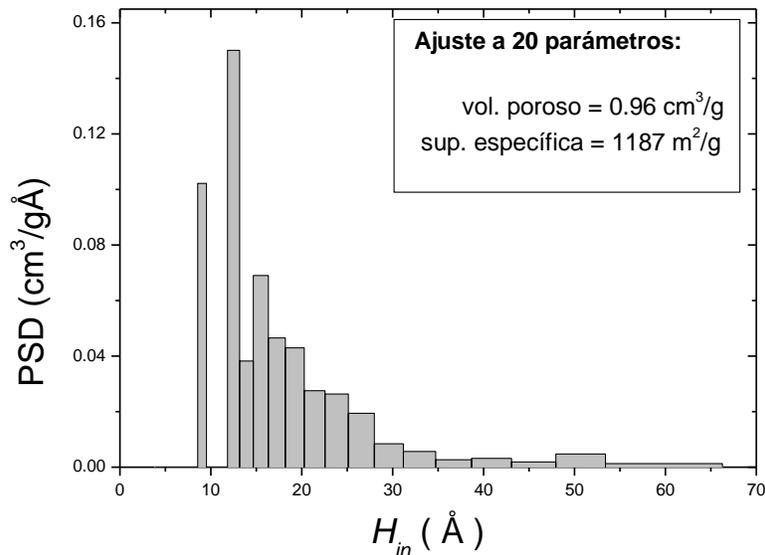


Figura 40. Representación de la DTP obtenida para una isoterma. Cuyo ancho está ligado a los 20 subintervalos $\delta H_j[\text{Å}]$ en los que se dividió el intervalo $[H_{min}, H_{max}]$

La regularización puede suavizar, pero no eliminar la típica *brecha* (gap) que se da en la región de los 10 Å para el N_2 (77K). Esta brecha es considerada por algunos autores como un *defecto* que se produce al ajustar la isoterma experimental y está relacionado con I que presenta la isoterma modelo en la región a bajas presiones [70, 71, 72].

4.2.7 Isotermas modelo con el Método de Geometría Mixta (MGM)

En este trabajo se propone un modelo mixto definido por la ecuación (4.57), denominado método de geometría mixta (MGM) para diferenciarlo del conocido método de geometría plana (MGP).

El MGP es válido para cualquier otra geometría. La ecuación (4.55) puede aplicarse a cualquier geometría pura. Ahora se hace la suposición de que el volumen disponible de un sólido poroso está formado por una composición de poros de geometría plana y otra geometría (e.g. triangular, cilíndrica, esférica) todos ellos independientes entre sí. En el trabajo de Toso se supusieron poros con geometría triangular para simular carbones activados. La isoterma modelo dada tendrá ahora la siguiente expresión:

$$N_{mod}(P_i, T) = \sum_{j=1}^{mp} f_j^{*p} A_j^{*p}(P_i, T) + \sum_{j=1}^{mc} f_j^{*t} A_j^{*t}(P_i, T) \quad (4.57)$$

donde, las A_j^{*p} y las A_j^{*t} se obtienen a partir de los bancos de isothermas monoporos $\rho^p(H, P_i, T)$ y $\rho^t(H, P_i, T)$ respectivamente.

Aplicando el MGM de manera simplificada, con el mismo intervalo de diámetros $[H_{min}, H_{max}]$ y los mismos subintervalos δH_j , se tiene la igualdad $mp = mt$. Estas simplificaciones permiten un manejo más ágil de las ecuaciones y no afectan las propiedades fundamentales del modelo. La ecuación (4.57) adopta la forma:

$$N_{mod}(P_i, T) = \sum_{j=1}^m [f_j^{*p} A_j^{*p} + f_j^{*t} A_j^{*t}] \quad (4.58)$$

Si se desea comparar un ajuste sobre una isoterma experimental realizada con MGP [ecuación (4.56)], con la obtenida con MCGC [ecuación (4.58)], se debe fijar el mismo número de parámetros de ajuste en cada ecuación. Así, si se trabajó con 20 subintervalos (20 parámetros f_j^*) para la aplicación del MGP, se tendrá que trabajar con 10 subintervalos (10 parámetros f_j^{*p} más 10 parámetros f_j^{*t}) para MGM.

Dada la isoterma experimental, la ventana de confiabilidad se calcula por separado para cada geometría, y se construye una única ventana que sea válida para ambas geometrías: debido a que la condensación se da a presiones diferentes en los poros triangulares que en los poros planos, la ventana se construye utilizando como primer subintervalo a $[H_1, H_2]_{tri}$ y como último a $[H_{N-1}, H_N]_{plano}$.

La incorporación de una nueva base a la isoterma modelo ecuación (4.58), lleva a la objeción que hacen algunos autores al hecho de introducir otras geometrías a la estructura porosa ^[68]. Si la base de los poros planos $A_j^{*p}(p/p^0, T)$, puede representar a las isothermas monoporos $\rho^t(H, P_i, T)$ que construyen el banco de geometría triangular, entonces puede mostrarse mediante simples cálculos sustitativos que la isoterma MGM dada por la ecuación (4.60) tendría una expresión equivalente (en sentido aproximado) de la isoterma MGP.

4.2.8 Obtención de la DTP

Teniendo en cuenta lo ya explicado con respecto a la ventana de confiabilidad, la aplicación del MGM a una isoterma experimental se reduce a resolver un problema de mínimos cuadrados, cuyo residuo está dado por la ecuación:

$$R_{ERROR} = \sum_{i=1}^n [N_{exp}(P_i, T) - N_{mod}(P_i, T)]^2 \quad (4.60)$$

donde $N_{mod}(P_i, T)$ esta dado por la ecuación (4.58).

El residuo R_{ERROR} definido por la ecuación (4.59) es matemáticamente equivalente a R_{ERROR} de la ecuación (4.54) para geometría plana pura: la ecuación (4.59) representa un sistema de n ecuaciones lineales con $2Xm$ incógnitas $[f_j^{*p}, f_j^{*t}]$ no negativas, y matriz de coeficientes A_{ik}^* ($i = 1, \dots, n; k = 1, \dots, 2m$) definida como $A_{ik}^* \equiv [A_{ij}^{*p}, A_{ij}^{*t}]$.

Al comparar la Figura 41 con la Figura 40 surgen algunas diferencias generales. Por un lado, la DTP con MGP está desplazada hacia los poros más pequeños respecto de la DTP de MGM, lo que es consecuencia de que para iguales presiones, un poro plano debe tener menor diámetro que un poro triangular para adsorber la misma cantidad de gas. Por otro lado, los picos de la DTP con MGP son más altos que los de la DTP con MGM, debido a que los subintervalos para DTP con MGP tienen la mitad de longitud que para MGM.

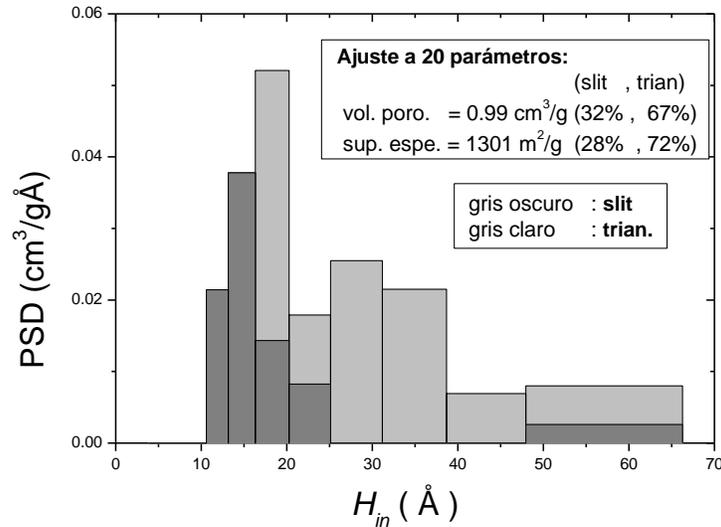


Figura 41. DTP obtenida aplicando MGM a la isoterma experimental. Con un intervalo dividido en 10 segmentos. Las alturas de cada uno de los 10 parámetros representa la porosidad total en el intervalo correspondiente. En cada barra se discrimina la porosidad de poro plano de la triangular, por lo que al igual que el ajuste con MGP este ajuste es a 20 parámetros

Todo lo explicado referido a la aplicación del método de regularización al ajuste de mínimos cuadrados para el MGP, puede ajustarse fácilmente al MGM. La ecuación aquí propuesta para el MGM, como extensión de la ecuación (4.55) aplicable a modelos de geometría pura, tiene la siguiente expresión:

$$R_{REG} \equiv \sum_{i=1}^n [N_{exp}(P_i, T) - N_{Mod}(P_i, T)]^2 + \alpha \sum_{j=1}^m [(f_j^{*p(2)})^2 + (f_j^{*t(2)})^2] \delta H_j$$

que en forma compacta es:

$$R_{REG}(f_j^*, \alpha) \equiv R_{ERROR}(f_j^*) + \alpha * F_{RUG}(f_j^*) \quad (4.60)$$

donde $f_j^{*p(2)}$ y $f_j^{*t(2)}$ representan las derivadas segundas de las f_j^{*p} y f_j^{*t} respectivamente.

Se generaron isothermas con DTP de poros planos puros, y se les ajustó con el modelo mixto (base poros planos y base triangular), resultando ajustes en donde la fracción triangular es mucho más pequeña que la fracción de poros planos, lo que muestra que el ajuste con MGM es sensible a la geometría. De esta manera se exponen las limitaciones del MGP para caracterizar un sólido poroso, lo que justifica la búsqueda de representaciones alternativas como lo es MGM.

En el Capítulo VI se presentan las isothermas de adsorción calculadas con MCGC y las obtenidas experimentalmente y analizadas con TFDNL, así como las DTP'S y sus CC's. Se utilizaron las temperaturas normales de ebullición del N₂ y Ar (77.35 y 87.3K), debido a que la temperatura de la isoterma no puede ser demasiado baja, de lo contrario una gran parte del espacio de adsorción se llena a presiones muy bajas, y la distribución potencial en la región de alto potencial puede no ser evaluada con precisión [28]. Además se presentan isothermas de adsorción obtenidas a temperaturas de ebullición del N₂ y Ar en la Cd. de México (76.3 y 86.2K, respectivamente).

CAPITULO V

CAPITULO V. RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES NANOPOROSOS SBA-15

Sinopsis

En este capítulo se realiza un análisis de las propiedades texturales, estructurales y morfológicas del medio SBA-15 sintetizado y del medio SBA-15 funcionalizado con APTES. Los resultados fueron obtenidos con ayuda de diversas técnicas experimentales como MET, DR-X y diversas ecuaciones y métodos (BET, BJH, gráfico t , gráfico α).

5.1 Método de Síntesis del Material Mesoporoso SBA-15

La síntesis realizada para obtener el material mesoporoso SBA-15 fue lograda con el procedimiento reportado en la tesis de Doctorado de Ojeda ^[38]. La funcionalización también se llevó a cabo bajo la supervisión de la Dra. Ojeda. A continuación se describen sus etapas.

5.1.1 Reactivos empleados

Los productos químicos que se han utilizado para llevar a cabo la síntesis de SBA-15 son los siguientes:

Líquidos:

- Ácido clorhídrico (HCl) 2M (Aldrich)
- Agua desionizada
- Etanol (EtOH)
- Tetraetil-ortosilicato (TEOS)
- Tolueno anhidro
- 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)

Sólidos

- Pluronic (P123) (BASF Corp.)

5.1.2 Síntesis del sólido

Se pesaron 1.6 g de copolímero en bloques Pluronic P123 (BASF Corp.) para ser disueltos en 45.5 cm³ de HCl (Aldrich 98%) 2M, y se adicionaron 3.6 mL de TEOS gota a gota, agitando por 24 h a 50 °C. Posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 80 °C por 48 h sin agitación. Se filtró y se lavó con H₂O desionizada se secó a 100 °C durante 24 h. Se calcinó a 500 °C por 6 h con una rampa de 1 °C min⁻¹ para crear la estructura porosa.

5.1.3 Activación del sólido

Finalizada la calcinación, se coloca el sólido en un reactor de cristal y se hace vacío a 200 °C por 3 h.

5.1.4 Funcionalización del sólido

Una vez concluida la activación, se adicionan 10 mL de tolueno anhidro, 1.2 mL de APTES bajo agitación magnética lenta. La mezcla se pone a reflujo a 60 °C por 24 h; posteriormente se filtra y se lava con etanol, finalmente se deja secar a temperatura ambiente.

En la Figura 42 se muestra el esquema de reacción de cómo se lleva a cabo la funcionalización del material silíceo mediante el anclaje, consistente en una reacción química entre grupos silanol superficiales del sólido y un compuesto precursor del grupo orgánico a incorporar.

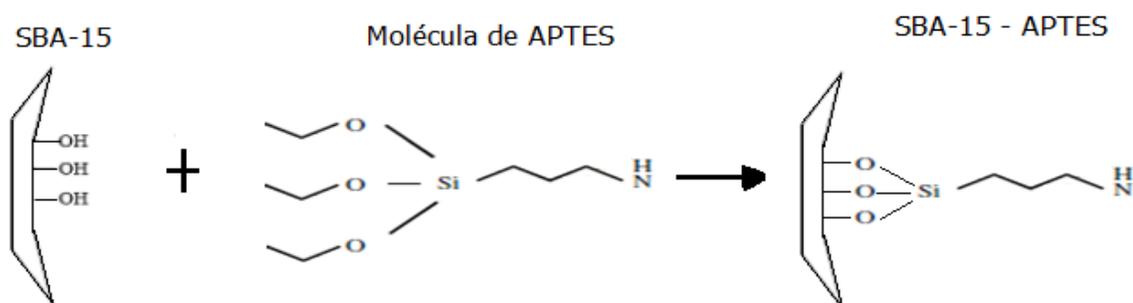


Figura 42. Esquema de la funcionalización con grupos amino del material SBA-15 (material silíceo), suponiendo que es lineal y perpendicular a éste ^[35]

Como ya se había comentado, en este trabajo se presenta un estudio sobre la incorporación de grupos amino en SBA-15 por medio del método de anclaje. El efecto de APTES en la formación de la estructura SBA-15 y los resultados detallados de su caracterización se discutirán en un capítulo posterior con el fin de obtener más información sobre la química de síntesis y la textura de estos sustratos.

5.2 Difracción de Rayos X (DR-X)

Para facilitar la identificación de los procesos a los cuales fue sometido el material SBA-15, se utilizó la siguiente nomenclatura (Tabla 8):

Tabla 8. Nomenclatura para el sólido mesoporoso SBA-15 en la adsorción de N₂ a 76K

Muestra	Nomenclatura
SBA-15 sin calcinar	SBA-15a
SBA-15 calcinada a 500°C	SBA-15b
SBA-15 funcionalizada con APTES	SBA-15c

Los patrones del material SBA-15a, SBA-15b y SBA-15c se muestran en la Figura 43. Se registraron los patrones de difracción de polvo en un sistema difractómetro Siemens D-5000 usando una radiación Cu- $k\alpha$ con un tamaño de pasos de 0.02°.

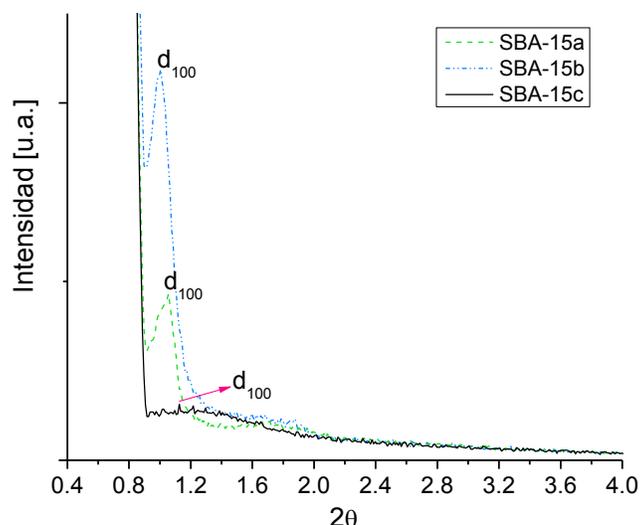


Figura 43. Patrones de DR-X de los substratos SBA-15 sin calcinar (---), SBA-15 calcinado (- - -) y SBA-15 funcionalizado (—)

Los patrones de DR-X muestran señales (100) lo suficientemente marcadas en las muestras prístinas, sin embargo en el medio funcionalizado se observa un pico apenas visible, indicando que los sólidos son redes con poros equidistantes, tienen tamaños de poro similares y exhiben arreglos mesoestructurados con forma hexagonal ordenada.

La intensidad del picos SBA-15c es menor debido probablemente a que la estructura hexagonal en la muestra no está bien formada por los compuestos orgánicos que obstruyen los poros, además parece que se presentó una pequeña desorganización de las moléculas al quimisorber la molécula de APTES en las paredes del poro.

La distancia interplanar (d_{100}) para el SBA-15a es de 8.40 nm, 8.81 nm para la muestra SBA-15b y 8.55 nm para SBA-15c obtenidos a partir de la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$). El D_p es calculado en términos de la densidad de la matriz sólida, ρ , (i.e. 2.2 g cm^{-3} en el caso de la sílice amorfa) y V_p es el volumen mesoporoso. La distancia entre los centros del poro está dada por $a = 2d_{100}/3^{1/2}$. El espesor de las paredes del poro, t , es calculado en términos de a y D_p , estos valores se pueden observar en la Tabla 9:

Tabla 9. Propiedades texturales del material SBA-15 sin calcinar, SBA-15 calcinado a 500 °C y SBA-15 funcionalizado con APTES

Muestra	D_p [nm]	a [nm]	t [nm]
SBA-15a	4.36	9.69	2.67
SBA-15b	7.30	10.17	1.44
SBA-15c	4.29	9.87	2.79

El diámetro de poro del sólido SBA-15a es reducido en comparación con la muestra calcinada, cuando el substrato es calcinado se libera agua atrapada y/o materia orgánica existente en los poros, disminuyendo así el espesor de las paredes. Al quimisorber el grupo amino (APTES) sobre la superficie de los poros estos se reducen, es decir, su tamaño disminuye, produciéndose un espesor de pared mayor al de las etapas que le preceden (sin calcinar y calcinado).

5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La segunda caracterización fue hecha con un microscopio. Microscopía Electrónica de Alta Resolución, usando un instrumento HRTEM JEOL 2100F, que utiliza como fuente de iluminación un emisor de campo y 200kV de aceleración. Este microscopio alcanza una resolución de 1.86Å en modo MET, los resultados se pueden observar en las Figura 44 a 47.

5.3.1 Sólido Poroso SBA-15 calcinado a 500°C

La microscopía mostrada en la Figura 44, evidencia las bocas de los poros cilíndricos constituyentes de la estructura del sólido SBA-15, mostrando además un grosor de pared entre cada poro.

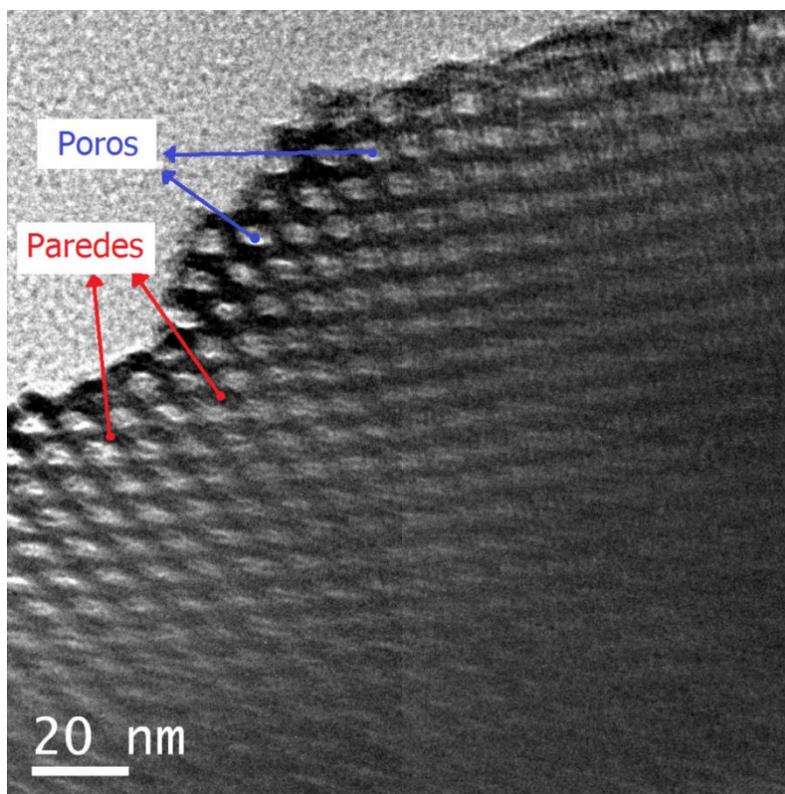


Figura 44. Microscopía MET de la muestra SBA-15 calcinada a 500°C

En la Figura 45a, se puede observar el arreglo longitudinal de los mesoporos tubulares característicos de los materiales SBA-15. En esta imagen se muestran claramente las áreas correspondientes a las paredes de los poros (líneas oscuras) y los poros (líneas más claras). Se presentan una serie de canales principales. Durante la formación de la mesoestructura hexagonal a baja temperatura, las cadenas hidrófilas de PO establecen una fuerte interacción con las especies de sílice y se ocluyen parcialmente en la pared de SiO_2 .

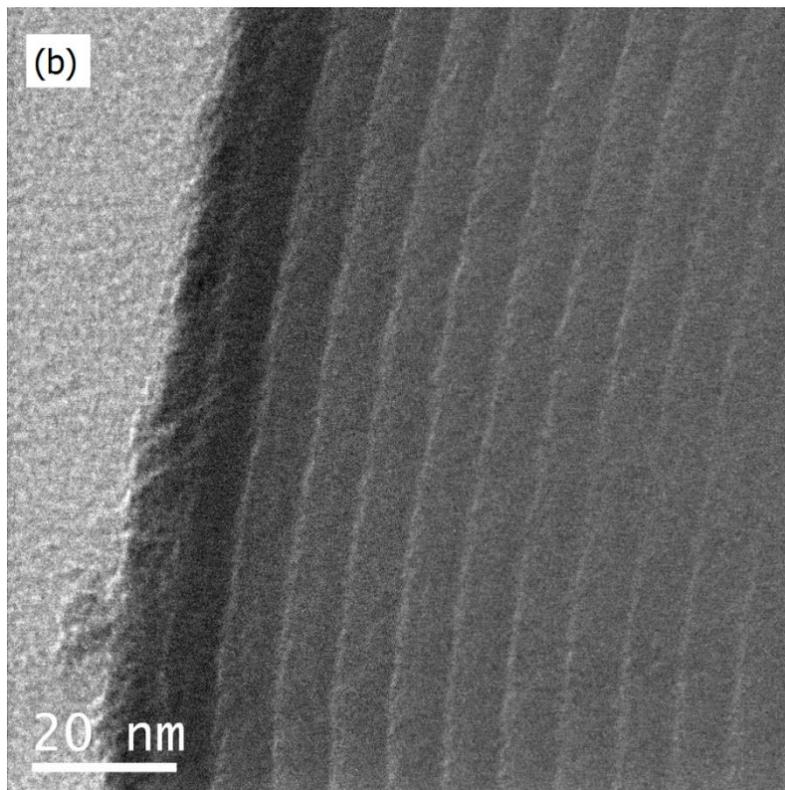
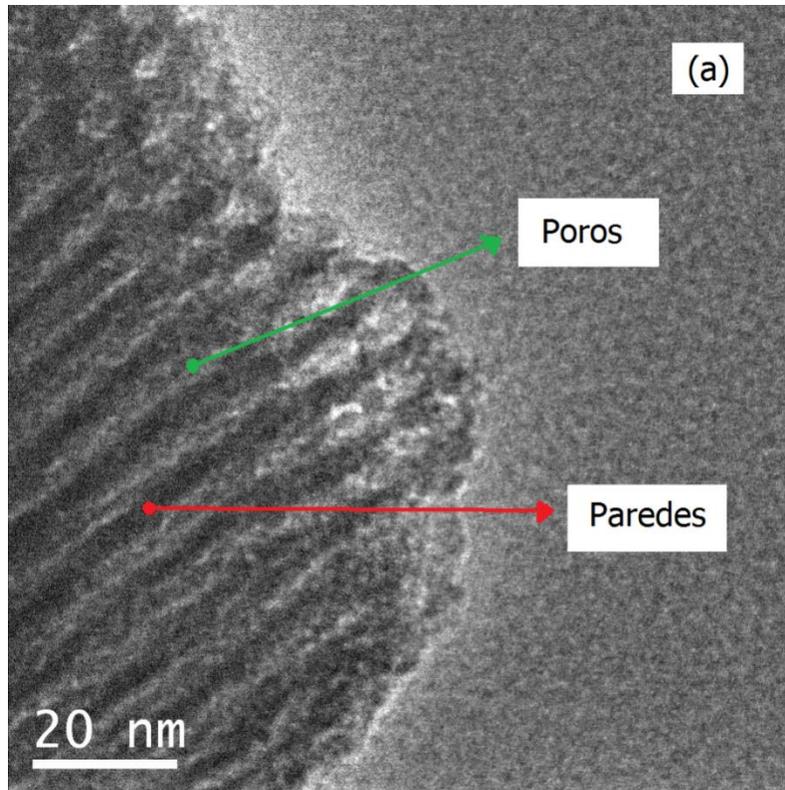


Figura 45. Microscopías MET que muestran la longitud de los poros en el espécimen SBA-15 calcinado a 500°C

En el caso de la Figura 45b, los poros corresponden a las áreas oscuras y las líneas delgadas son las paredes que los separan; la longitud de cada poro es relativamente apreciable con respecto a su diámetro.

Utilizando la escala marcada en la microscopia (20 nm) fue como se pudo realizar la medición de los tamaños de poros, así como el espesor de sus paredes. Los tamaños de poros varían entre 9.2 – 9.5 nm, sus espesores de pared son de aproximadamente 1.6 nm y las longitudes son mayores a 100 nm.

5.3.2 Sólido Poroso SBA-15 funcionalizado con APTES

En lo concerniente al material funcionalizado en su superficie, también se observan cilindros bien definidos; el espesor de las paredes ha aumentado con respecto al material sin funcionalizar, debido a que el grupo amino se ha quimisorbido sobre éstas. Cabe hacer notar que la geometría del material se mantiene intacta aun cuando se adhiere el APTES al sólido (Figura 46). En esta fotografía los canales de los poros aparecen como círculos claros de acuerdo al arreglo hexagonal característico del SBA-15; en cambio las paredes de sílice se observan oscuras.

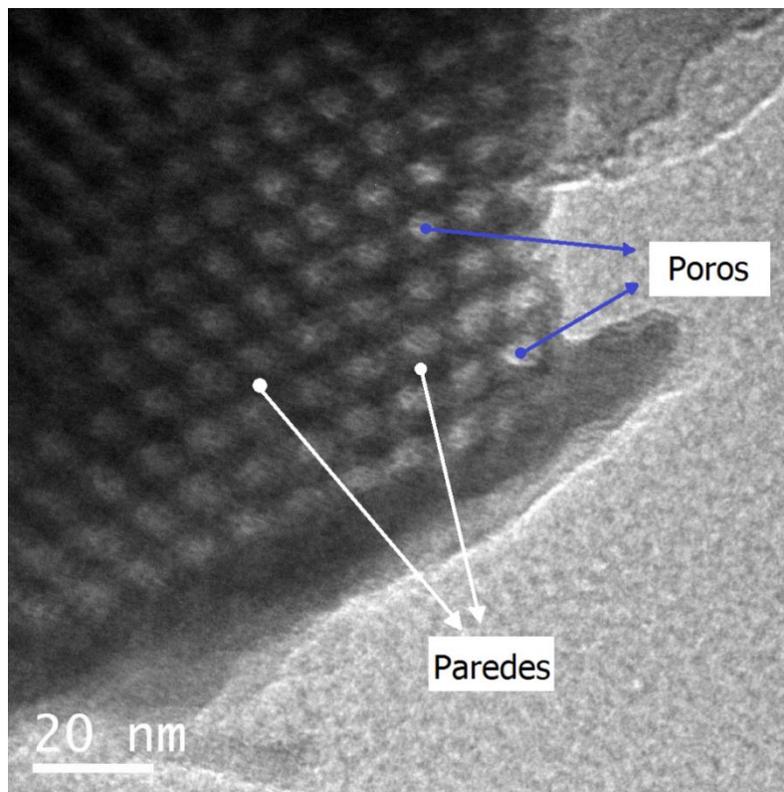
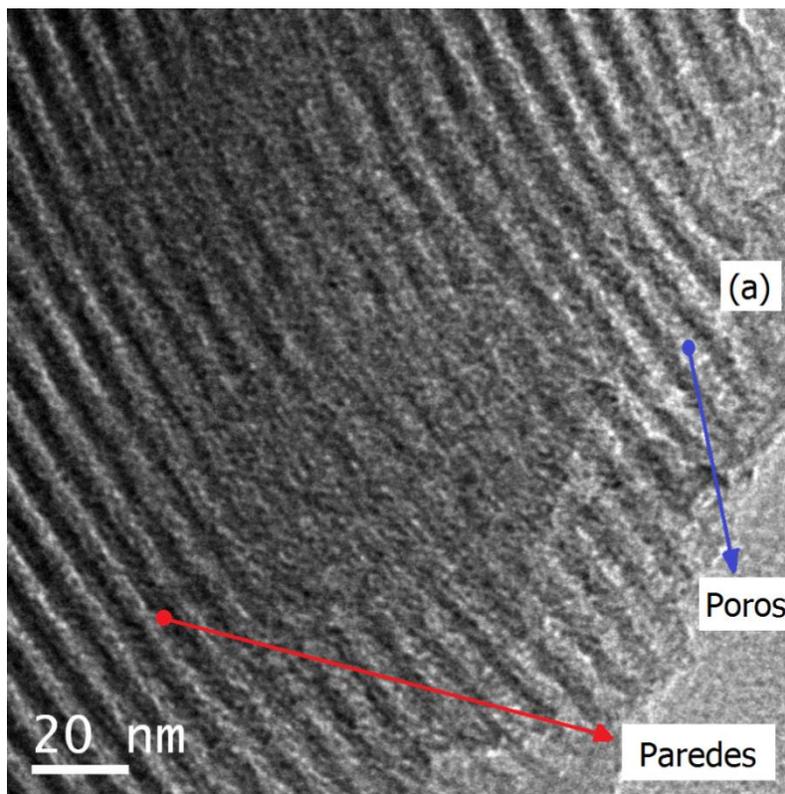


Figura 46. Microscopia MET del material SBA-15 funcionalizado en su superficie con el grupo APTES

La Figura 47a refleja la estructura porosa del medio SBA-15 funcionalizado, además muestra que el grupo funcional amino ha hecho que el D_p disminuya, al cubrir la superficie de las paredes del poro.

Por lo tanto, la muestra funcionalizada tiene entonces D_p menores a los de las muestras SBA-15 sin funcionalizar. Los tamaños van de 4.7 – 5.1 nm y sus espesores están entre 3.2 – 3.3 nm (Figura 47b).

Estos datos pueden ser corroborados al comparar visualmente la Figura 46b con la Figura 47b; las paredes se notan más gruesas en el sólido SBA-15 funcionalizado.



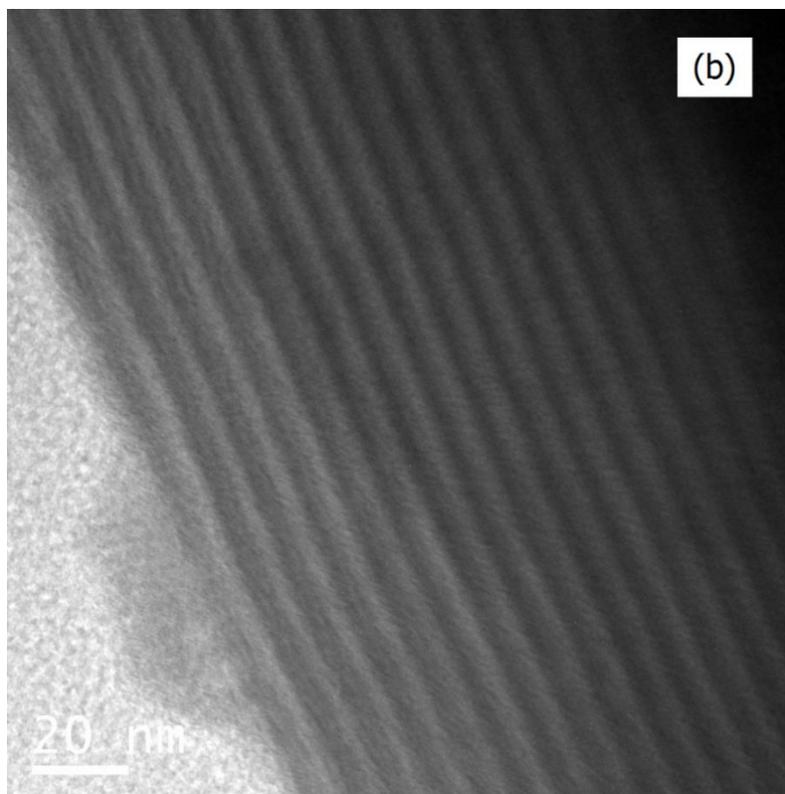


Figura 47. Microscopias MET longitudinales del sólido SBA-15 funcionalizado con el grupo APTES

5.4 Adsorción Física de N_2

5.4.1 Isotermas de Sorción de N_2

Se empleó el equipo Quantachrome Autosorb 1L-C, para obtener las isotermas de sorción de N_2 a las condiciones de la Cd. de México (76K), sobre el sólido poroso SBA-15. Para la operación del aparato de adsorción se requirió del gas N_2 con grado UHP.

Con la finalidad de facilitar la mejor comparación entre las isotermas, en la Figura 48, se muestran los volúmenes adsorbidos de gas en los sólidos en función de la presión relativa.

Las tres isotermas son de Tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, características de materiales mesoporosos. Sus ciclos de histéresis son de Tipo H1; a menudo asociado con materiales consistentes de poros que poseen canales cilíndricos bien definidos, en los cuales ocurren los fenómenos de condensación-evaporación capilar.

En el Apéndice A, se puede observar el comportamiento del adsorbible (N_2) dentro de un poro con D_p de dimensiones micro, meso y macro a 76K.

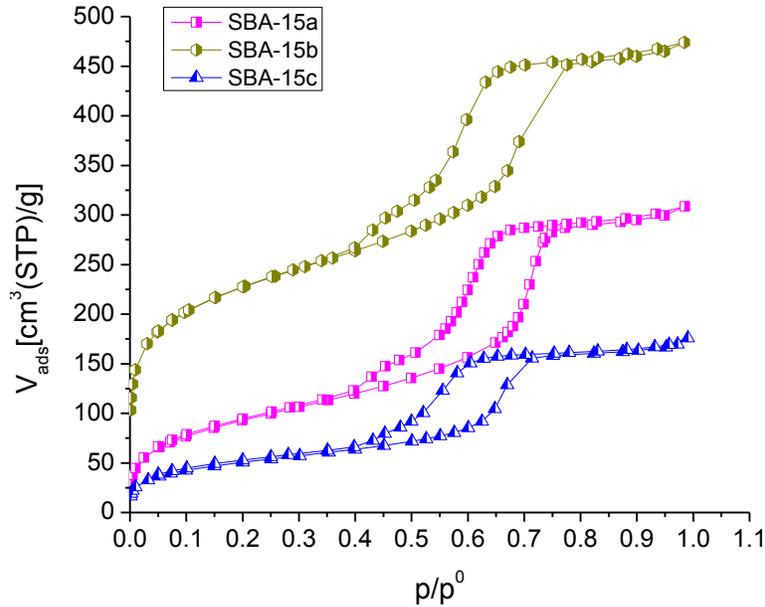


Figura 48. Isothermas de sorción de N_2 a 76K del sólido poroso: SBA-15 sin calcinar (■ SBA-15a), SBA-15 calcinado a 500°C (● SBA-15b) y SBA-15 funcionalizado con APTES (▲ SBA-15c)

Se puede utilizar la isoterma SBA-15b para ejemplificar las diferentes regiones en las cuales se puede dividir la isoterma para un mejor análisis (Figura 49).

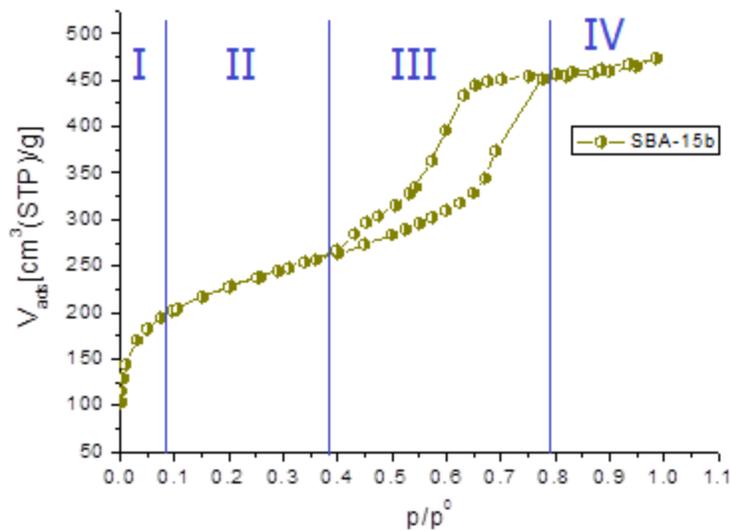


Figura 49. Isotherma de sorción de N_2 a 76K del sólido poroso SBA-15 calcinado a 500°C (● SBA-15b)

Región I, la adsorción a bajas presiones se lleva a cabo tanto en microporos anchos y mesoporos finos; si la cantidad de microporos es elevada, la pendiente de esta primera región es más alta. El llenado del poro con moléculas de adsorbato (*i.e.* N_2 , Ar, CO_2 , etc.) se realiza de manera paulatina, desde la monocapa y eventualmente hasta la multicapa. La rodilla de la isoterma se aprecia claramente en la figura y por lo tanto la determinación del área superficial es precisa.

Región II, la relación entre el espesor y el volumen adsorbido es aproximadamente lineal a partir del Punto Brunauer o Punto B; en este punto se visualiza la presión a la cual finaliza el llenado de la monocapa y se inicia la formación de multicapas.

Región III, aquí el volumen adsorbido experimenta un gran incremento debido a que se lleva a cabo el fenómeno denominado condensación capilar dentro de los mesoporos a presiones relativas intermedias, iniciándose así el ciclo de histéresis. En esta zona, cuánta más marcada es su pendiente, más estrecha será la DTP.

Región IV, Se presenta un altiplano cuya pendiente está asociada con la rigidez del aglomerado de que se compone el sólido, lo que se traduce en un volumen total de poros bien definido y un llenado completo de éstos.

En la Figura 48, todas las isotermas presentan punto B. Al comparar la cantidad adsorbida en la muestra calcinada (SBA-15b) con la de la muestra no calcinada (SBA-15a) se observa que este adsorbente presenta una menor capacidad de adsorción. Esto podría deberse a que la calcinación liberó una considerable cantidad de moléculas de surfactante y agua, lográndose así que el material presente una mesoporosidad abierta, lo cual conlleva a una mayor adsorción de adsorbible (N_2). Así mismo, una vez funcionalizado el material con el grupo amino (SBA-15c), el volumen adsorbido disminuye porque el diámetro de las paredes en los mesoporos decrece al quimisorber la amina. La condensación dentro de los poros se lleva a cabo a partir de $p/p^0 = 0.7$, para las tres muestras y el ciclo de histéresis cierra en $p/p^0 = 0.4$.

Entre las propiedades que pueden ser calculadas a partir de la isoterma de adsorción está el área superficial mediante el método BET. Aplicando esta ecuación en el intervalo de presiones parciales de 0.05 - 0.35. Una forma de determinar si las interacciones entre las moléculas de adsorbato (N_2) y el átomo de sólido (sílice) son fuertes o débiles, es calculando el valor de la constante de BET (C_{BET}). Las interacciones son más débiles (C_{BET} es menor para la muestra SBA-15a y SBA-15c que para la muestra SBA-15b).

En la Tabla 10 se pueden observar la nomenclatura de las propiedades texturales que fueron obtenidas con distintos métodos y ecuaciones. En la Tabla 11 se presentan sus valores, a 76K con N_2 .

Tabla 10. Nomenclatura utilizada para describir las propiedades texturales del sólido SBA-15

Nomenclatura	Propiedad
C_{BET}	Constante de Brunauer-Emmett- Teller
A_{S-BET}	Área superficial obtenida con la ecuación BET
$A_{S-TFDNL}$	Área superficial obtenida con el método TFDNL
$A_{S-BJH_{Ads}}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de adsorción
$A_{S-BJH_{Des}}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de desorción
$A_{SE-Gráfico t}$	Área superficial externa obtenida con el método Gráfico-t
$A_{Microp-Gráfico t}$	Área de microporos obtenida con el método Gráfico-t
$A_{S-Gráfico \alpha}$	Área superficial obtenida con el método Gráfico- α
DTP_{TFDNL}	DTP obtenido con el método TFDNL
$DTP_{BJH_{Ads}}$	DTP obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
$DTP_{BJH_{Des}}$	DTP obtenido con el método BJH de la rama de desorción
$V_{Poros Total}$	Volumen de poro total
$V_{Microp-Gráfico t}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico-t
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico- α

$D_{p-TFDNL}$	Diámetro de poro calculado con el método TFDNL
$D_{p-BJH_{Ads}}$	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
$D_{p-BJH_{Des}}$	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de desorción

Tabla 11. Propiedades texturales obtenidas a partir de la sorción de N_2 a 76K en muestras SBA-15 calculadas mediante diferentes aproximaciones. A_S [m^2g^{-1}], DTP [$cm^3g^{-1}nm^{-1}$], V_p [cm^3g^{-1}] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15a	SBA-15b	SBA-15c
C_{BET}	101.70	1463.00	192.70
A_{S-BET}	330.31	726.30	175.60
$A_{S-TFDNL}$	276.90	877.00	153.10
$A_{S-BJH_{Ads}}$	708.50	1715.00	338.40
$A_{S-BJH_{Des}}$	442.50	673.00	250.70
$A_{SE-Gráfico t}$	310.30	462.20	152.40
$A_{Microp-Gráfico t}$	0.00	63.25	0.00
DTP_{TFDNL}	0.46	0.71	0.26
$DTP_{BJH_{Ads}}$	0.57	0.88	0.32
$DTP_{BJH_{Des}}$	0.49	0.63	0.28
$V_{Poros Total}$	0.10	0.40	0.09
$V_{Microp-Gráfico t}$	0.00	0.14	0.00
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	0.00	0.09	0.00
$D_{p-TFDNL}$	7.31	6.79	6.55
$D_{p-BJH_{Ads}}$	8.10	8.80	6.21
$D_{p-BJH_{Des}}$	5.29	5.03	4.45

Entre las propiedades texturales más importantes se encuentra la DTP, que da una idea de la diversidad de tamaños de los poros que constituyen el sólido, así como de la cantidad de adsorbato que el sólido puede contener (Figura 50). La DTP fue calculada utilizando la TFDNL, con ayuda del Software Autosorb1, versión 1.51, Quantachrome Instruments. En las secciones siguientes se comparan las DTP's de los materiales sintetizados contra las calculadas por MCGC.

5.4.2 Función de Distribución de Tamaño de Poro (FDTP) para sólidos SBA-15 a partir de datos de sorción de N_2 a 76K

Las DTP's fueron calculadas mediante el método TFDNL, que permite describir la configuración de la capa adsorbida en los poros. El cálculo de DTP se realizó con respecto a la rama de adsorción para poros cilíndricos con N_2 a 77K en sílice.

Las DTP's de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 50.

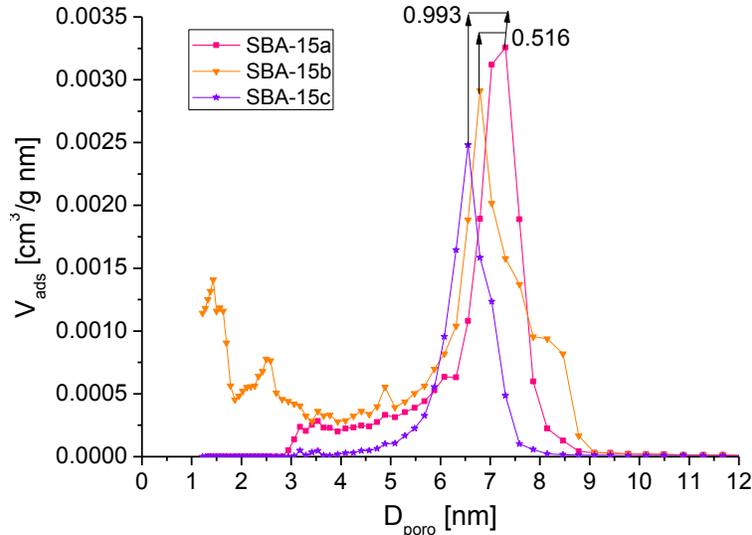


Figura 50. DTP's calculadas con el método TFDNL para los materiales sintetizados: SBA-15a (—■— sin calcinar), SBA-15b (—▲— calcinado a 500°C) y SBA-15c (—▲— funcionalizado con APTES)

Las comparaciones se realizaron tomando como referencia la muestra SBA-15a.

La DTP para la muestra SBA-15a se encuentra entre 6 y 9 nm, presentándose la moda a un D_p de 7.31 nm.

La distribución de tamaños de poro para la muestra SBA-15b varía esencialmente entre 5 y 9 nm, que corresponde a una dispersión más amplia de valores de D_p si se compara con la muestra anterior. Suponemos que esto se debe a que algunos poros que estaban ocluidos fueron desbloqueados al retirar térmicamente el surfactante que los obstruía. También se nota en la DTP la formación de algunos microporos en las paredes de los capilares cilíndricos alrededor de 1.2 a 2.0 nm.

El sólido SBA-15c, presenta la distribución de menor amplitud, lo cual se debe a que una cantidad importante de los microporos de las paredes son cubiertos por el grupo funcional APTES. La distribución se vuelve más aguda alrededor del intervalo de 6 - 7.5 nm; en 6.5 nm se encuentra el máximo el tamaño de poros más abundante (Figura 50).

Se observa además que la DTP se recorre a la izquierda a medida que se le da un tratamiento térmico y químico al sólido (*i.e.* se calcina y funcionaliza), es decir, que la DTP disminuye en promedio 0.516 nm para la SBA-15b y 0.993 nm para la SBA-15c si se comparan ambas con la SBA-15a. Cabe hacer notar que al funcionalizar la muestra SBA-15, los D_p disminuyen ya que el APTES es quimisorbido en las paredes del cilindro. La longitud del grupo funcional (0.962 nm) es cercana a la diferencia entre los tamaños de poro de las sílices SBA-15a y SBA-15c; lo cual indica que el APTES fue adherido exitosamente a la sílice.

En la Figura 51, se puede observar de manera más clara la DTP para el sólido SBA-15 sin calcinar. El valor máximo de la DTP corresponde a $0.00326 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{nm}^{-1}$, en poros con tamaño de 7.3 nm. En este caso no se presenta la existencia de microporos, ya que se comienza a adsorber N_2 a partir de un D_p de 2.9 nm.

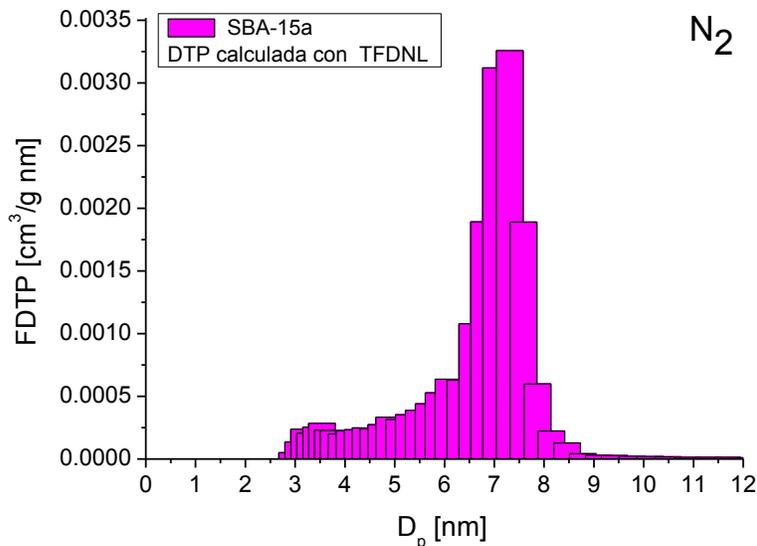


Figura 51. DTP del sólido SBA-15 sin calcinar utilizando TFDNL para N₂

De acuerdo a su DTP, el sólido SBA-15a es esencialmente mesoporoso. Al contrario ocurre con el sustrato SBA-15b, que muestra una relativamente importante adsorción de gas debida a los microporos, en el intervalo de 1.22 – 1.63 nm.

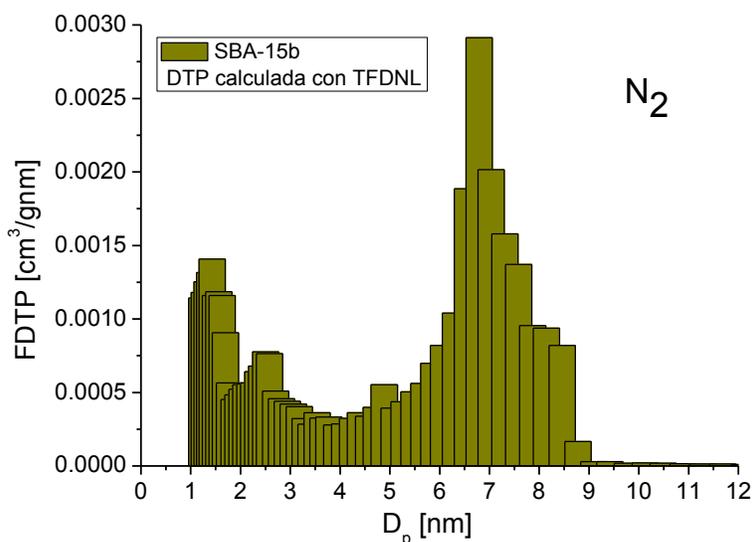


Figura 52. DTP del sólido SBA-15 calcinado a 500°C utilizando TFDNL para N₂

La contribución hecha por los microporos de la SBA-15b es tal, que el volumen adsorbido total de N₂ es mayor si se compara con las otras dos muestras. Esto es evidente al observar las isotermas (Figura 48), las cuales muestran, en general, los típicos comportamientos de los materiales de sílice.

Cuando se adhiere el grupo amino a la estructura de sílice, en nuestro caso APTES, algunas de las imperfecciones de las paredes son cubiertas (microporos, rugosidad, etc.) resultando esto en las características de la muestra SBA-15c.

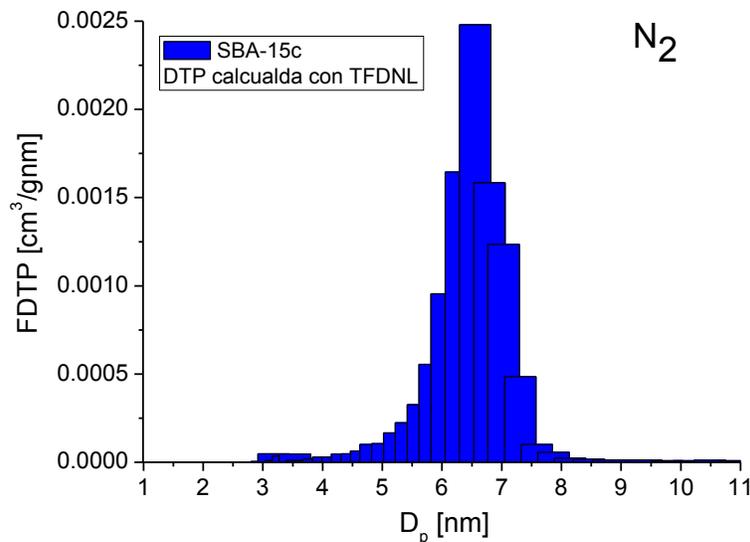


Figura 53. DTP del sólido SBA-15 funcionalizado con APTES utilizando TFDNL para N_2

En la muestra SBA-15c se inicia la adsorción en 3 nm. Acorde a este valor podemos decir que la muestra SBA-15c no exhibe microporosidad (Figura 53), la adsorción se produce en su totalidad en los mesoporos. El tamaño de poro promedio es de 6.5 nm.

5.4.3 Curvas Características de nanomateriales SBA-15 con N_2

Como ya se había comentado, la predicción de una isoterma de adsorción a una temperatura dada desde su CC, se puede obtener a una temperatura distinta para el mismo gas y el mismo adsorbente, resultando ésta con frecuencia muy precisa.

Se asume que la adsorción de gases en sólidos se debe a una atracción que deriva de un potencial de interacción, el cual es únicamente determinado por la posición espacial de las moléculas de gas y por lo tanto, independiente de la presencia de otras moléculas en este espacio de potencial. Lo anterior conduce a la determinación de la CC de Polanyi, la cual es obtenida a partir de los datos experimentales cuando se grafica el potencial de adsorción vs el volumen adsorbido. Las CC's muestran que al aumentar el tamaño del poro (cilíndrico en este caso), el potencial de adsorción disminuye mientras que el volumen adsorbido crece; en cambio, si el radio del poro disminuye, el potencial crece y el volumen adsorbido decrece, concluyéndose así que el diámetro del poro es un factor importante para trazar la CC.

En la Figura 54 se exhiben las CC's de los sólidos experimentales, en general los potenciales de adsorción disminuyen conforme aumenta el volumen líquido adsorbido, en otras palabras el potencial es mayor en los mesoporos más estrechos del material y al incrementarse el D_p este potencial decrece.

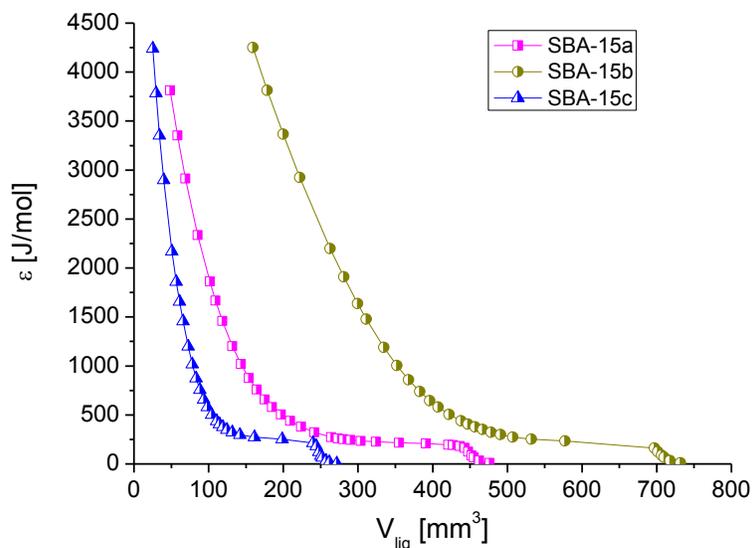


Figura 54. Curvas Características de los sólidos porosos: (■) SBA-15a, (●) SBA-15b y (▲) SBA-15c para el adsorbible N₂ a 76K

Cabe hacer notar que la diferencia entre las tres curvas radica primordialmente en los volúmenes adsorbidos, siendo éstos mayores para el medio SBA-15b. Es necesario remarcar que el potencial de adsorción dentro de los microporos es más grande, debido a la proximidad de sus paredes. Esto se observa en la muestra SBA-15b ya que cuenta con una amplia variedad de tamaños de poros (micro-mesoporos), y el intervalo de volumen adsorbido varía de 9.9 a 4249.6 mm³.

El sólido mesoporoso SBA-15a, presenta un potencial máximo de adsorción alrededor de 3814.2J/mol, que se debe casi totalmente a su mesoporosidad. En éste caso las paredes de estos poros se encuentran relativamente alejadas entre sí, dándole oportunidad a la molécula de adherirse a la pared que sea más conveniente. El adsorbato eventualmente llega a la condensación capilar.

En la muestra SBA-15c, la disminución del volumen total adsorbido se debe sobre todo a la disminución de los tamaños de sus poros, como consecuencia de la incorporación de moléculas de APTES, siendo también un sólido esencialmente mesoporoso.

Se puede observar un salto en los potenciales menores a 200 J/mol, lo cual se debe a la saturación del volumen poroso con condensado capilar.

Las isothermas estándar utilizadas para la comparación de los gráficos α_s , son las reportadas para la adsorción de nitrógeno y argón a 77K sobre sílice hidroxilada no porosa^[14].

5.4.4 Gráficos t y α_s

En la Figura 55, se pueden observar los gráficos t del sólido SBA-15 prístino y funcionalizado respecto a los datos de adsorción de N₂ a 76K.

En este gráfico el espesor de la capa adsorbida varía entre 0.2 – 2.0 nm. Las ordenadas al origen de los sólidos SBA-15a y SBA-15c son cercanas a cero, lo que indica que no existe microporosidad en estos medios, el material SBA-15b presenta un volumen de microporos apenas perceptible (0.14cm³/g).

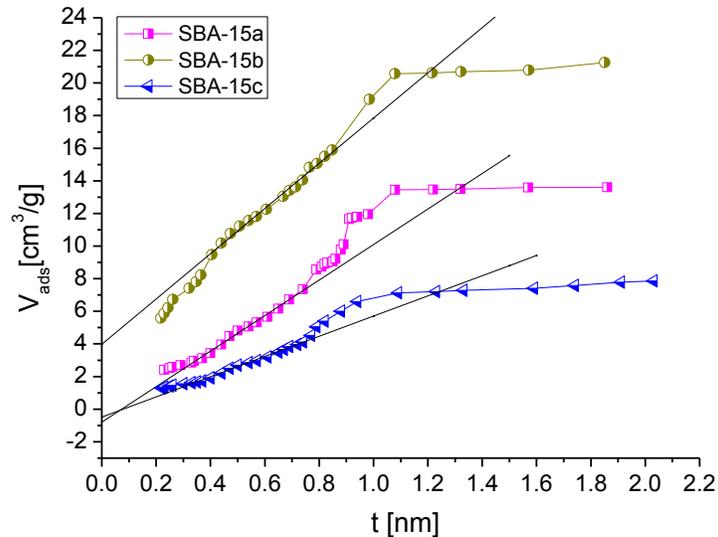


Figura 55. Gráficos t de N₂ a 76K para los medios porosos : (■) SBA-15a, (●) SBA-15b y (▲) SBA-15c

El área superficial también es obtenida a partir del cálculo de las pendientes del gráfico α_s (Figura 56). En la Tabla 11 se pueden contrastar las áreas obtenidas por ambos métodos (t y α_s).

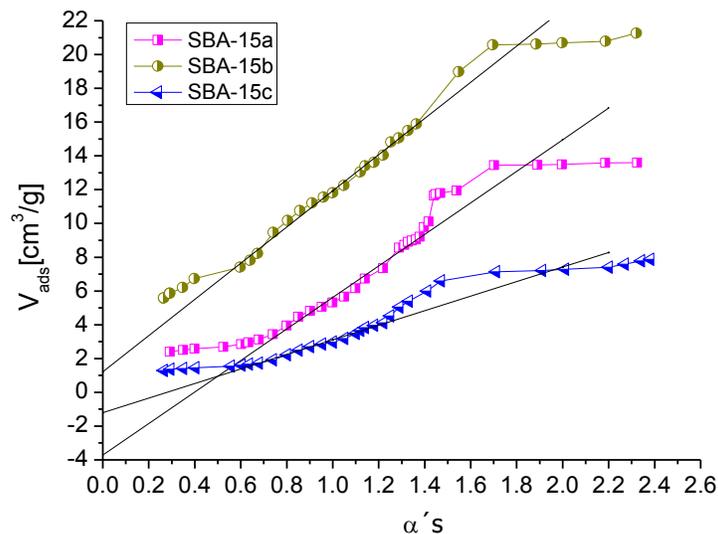


Figura 56. Gráficos α_s de N₂ a 76K para los medios porosos: (■) SBA-15a, (●) SBA-15b y (▲) SBA-15c

Además de la adsorción de N₂ se realizó la adsorción de CO₂ a 273.15K.

5.4.5 Isotermas de adsorción de CO₂

Algunos procesos físicos requieren de materiales porosos (adsorbentes) que cuenten con sitios accesibles y un determinado tamaño de poro para poder ser selectivos; como es el caso de la adsorción de CO₂, que se ha convertido en un tema importante de investigación durante los últimos años.

La adsorción de CO₂ se realizó sólo en las muestras SBA-15b y SBA-15c. Una nueva nomenclatura es propuesta (Tabla 12):

Tabla 12. Nomenclatura para el sólido mesoporos SBA-15 en la adsorción de CO₂ a 273.15K

Muestra	Nomenclatura
SBA-15 calcinada a 500°C – CO ₂	SBA-15b – CO ₂
SBA-15 funcionalizada con APTES – CO ₂	SBA-15c – CO ₂

En la Figura 57, se observa la isoterma de adsorción de CO₂ de la muestra SBA-15b a relativamente altas presiones. El equipo utilizado para el análisis de adsorción nos permitió llegar a una presión de 29 atm a 273K, bajo estas condiciones el CO₂ se encuentra por debajo del punto crítico (fase vapor), y posiblemente se lleve a cabo la condensación. Esta isoterma parece corresponder a una forma Tipo II de la IUPAC.

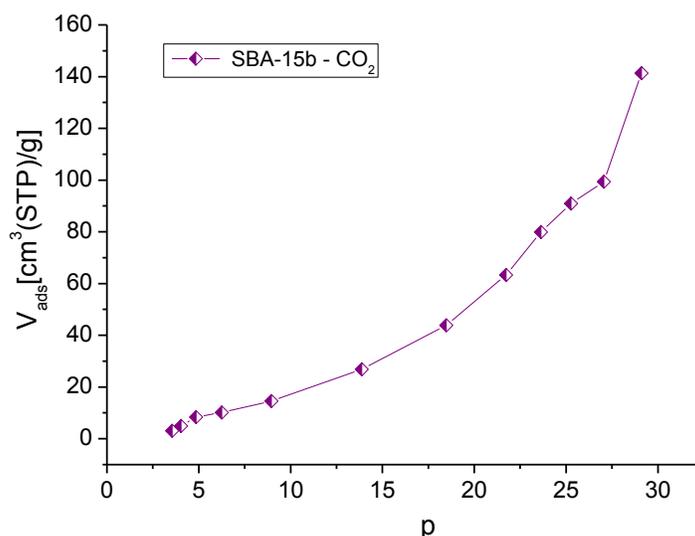


Figura 57. Isoterma de adsorción de CO₂ a 273.15K para la muestra porosa SBA-15 calcinada a 500°C

La adsorción de CO₂ a 273.15K en el medio SBA-15 funcionalizado con APTES, se presenta en la Figura 58. Muchos estudios se han dedicado a mejorar la adsorción de CO₂ y la selectividad por modificación química en la superficie de los materiales sólidos que poseen gran área superficial [73]. La inmovilización de los grupos amino sobre un soporte sólido incrementa la estabilidad térmica del adsorbente [74]. En general, el anclaje de los adsorbentes amino funcionalizados exhiben una alta capacidad de adsorción y una mayor estabilidad de los funcionamientos cíclicos [75].

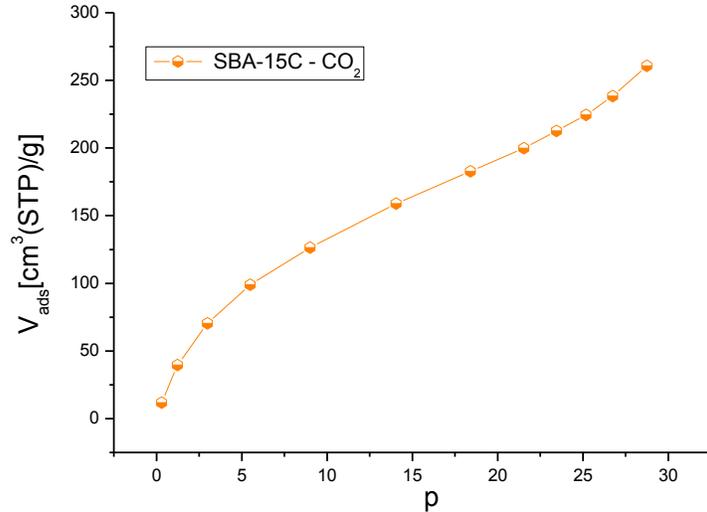


Figura 58. Isotherma de adsorción de CO₂ a 273.15K para la muestra porosa SBA-15 funcionalizada con APTES

Ambas isothermas (Figura 59) sólo incluyen la rama de adsorción y muestran que el punto B no está muy bien definido (Figura 57) y romo (Figura 58). Las fuerzas que influyen en este proceso de adsorción son las denominadas fuerzas de van der Waals, siendo éstas de carácter físico, debido a la interacción que existe entre las moléculas de adsorbato (CO₂) y adsorbente (sílice). No se determinó la reversibilidad de CO₂.

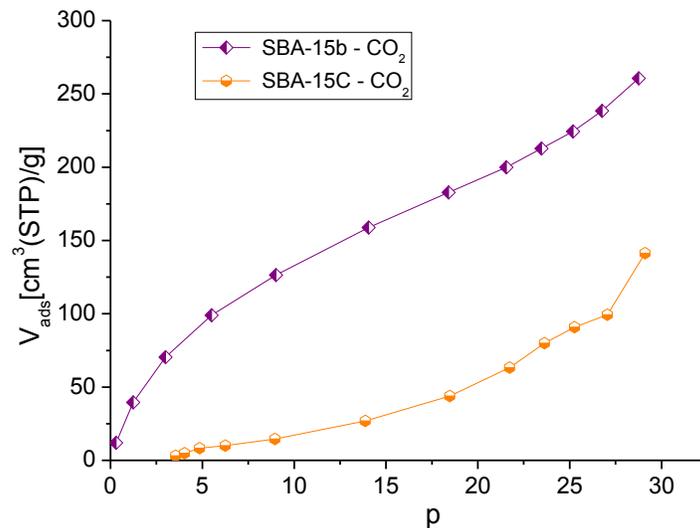


Figura 59. Comparación de las isothermas de adsorción de CO₂ a 273K en (—◆—) SBA-15b y (—○—) SBA-15c

Existen diversas razones por las cuales pudiera deberse la baja capacidad de adsorción del SBA-15c, la primera es quizá el método de funcionalización utilizado. Además de la quimisorción de las moléculas de APTES sobre la superficie externa del poro y no dentro de éste. Finalmente es posiblemente que las moléculas de APTES se anclan entre sí, incrementándose así el espesor de las paredes del poro, disminuyendo el D_p , trayendo como consecuencia un volumen poroso menor comparado con las otras muestras.

5.4.6 Curvas Características de materiales SBA-15 con CO₂

Las CC de la muestra SBA-15b se puede observar en la Figura 60 y para el sólido SBA-15c en la Figura 61. El volumen molar de CO₂ ($V_M^{CO_2}$) a 273.15K es de 22300 cm³, que es utilizado para determinar el volumen de CO₂ líquido.

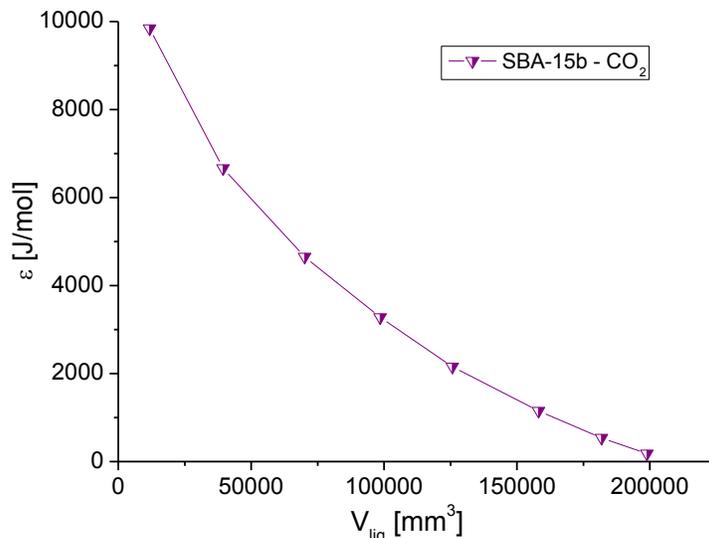


Figura 60. Curva Característica de CO₂ para el sólido poroso SBA-15 calcinado a 500°C

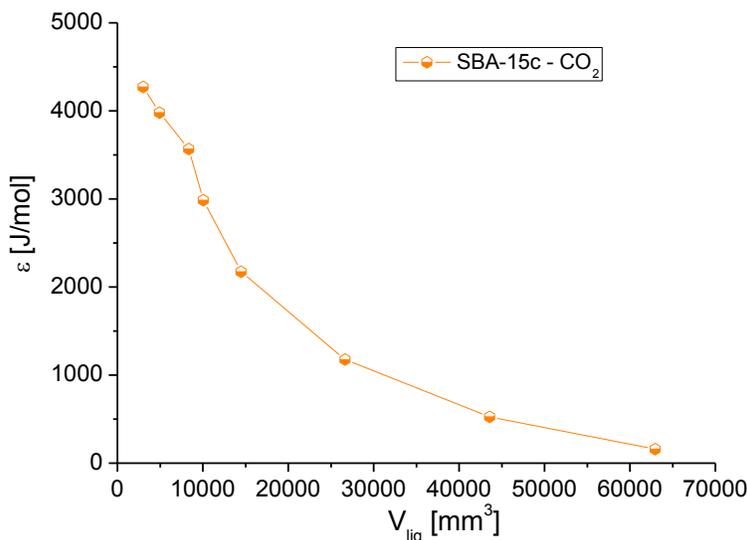


Figura 61. Curva Característica de CO₂ para sólido poroso SBA-15 funcionalizado con APTES

El intervalo de volumen adsorbido para esta CC es mayor para el medio SBA-15b, dado que es un sólido micro-mesoporoso. El potencial de adsorción es relativamente mayor en comparación con el de la muestra SBA-15c, que presenta funcionalización de su superficie con el APTES.

La capacidad de adsorción de CO₂ sobre adsorbentes de sílice basados en aminas puede ser influenciada por varias condiciones: i) métodos de funcionalización (e.g. impregnación o anclaje); ii) tipos de aminas (e.g. monoaminas o poliaminas); iii) tipos de solventes; iv) la estructura porosa del soporte (e.g. área superficial, tamaños de poro y

volumen de poro); v) contenido de silanoles superficiales; vi) condiciones de operación (e.g. temperatura, presión, tiempo y composición de aminas-solvente-soporte) y vii) condiciones de operaciones para la adsorción de CO₂ (e.g. temperatura, presión, composición de la mezcla y humedad) [76-79].

En la Tabla 13 se muestran las propiedades texturales del sólido SBA-15 calcinado y SBA-15 funcionalizado.

Tabla 13. Propiedades texturales en la adsorción de CO₂ a 273K en las muestras SBA-15b y SBA-15c. A_S [m²g⁻¹], DTP [cm³g⁻¹nm⁻¹], V_p [cm³g⁻¹] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15b CO ₂	SBA-15c CO ₂
C_{BET}	15.32	4.54
A_{S-BET}	378.48	68.04
$A_{S-TFDNL}$	252.50	109.2
$A_{S-BJH_{Ads}}$	452.00	413.40
$V_{Poros\ Total}$	0.08	0.01
DTP_{TFDNL}	0.09	0.00
$DTP_{BJH_{Ads}}$	1.33	0.35
$D_{p-TFDNL}$	8.22	2.02
$D_{p-BJH_{Ads}}$	7.91	1.48

Sin importar el método utilizado para obtener el área superficial (Tabla 13), se puede observar que la muestra SBA-15b con N₂ como adsorbible presenta valores mayores a los del sólido SBA-15b con CO₂. El mismo comportamiento se presenta en las DTP's y los diámetros de poro, calculados con TFDNL y BJH en la rama de adsorción. El área de la molécula de CO₂ a 273K es de 0.187 nm²/mol [41].

En conclusión se adsorbe una mayor cantidad de N₂ comparada con CO₂; éste efecto se observa más marcado cuando la muestra se funcionaliza.

En el siguiente capítulo se comparan las isotermas, las DTP's y las CC's de los sólidos sintetizados (presentados en este Capítulo) vs. las isotermas obtenidas con el método MCGC, además de sus propiedades texturales.

CAPITULO VI

CAPITULO VI. RESULTADOS. Isotermas de adsorción simuladas con MCGC

Sinopsis

Este capítulo se refiere a la simulación de los procesos de adsorción en los medios porosos (e.g. SBA-15). Se realiza una comparación entre las isotermas de adsorción numéricas así como entre las DTP's (TFDNL) y las CC's experimentales vs. las curvas correspondientes obtenidas *in silico* con el método MCGC. Se utilizaron como adsorbibles el N₂ y el Ar a sus temperaturas de ebullición correspondientes (i.e. 77.35 y 87.3K respectivamente).

6.1 Clúster de Simulación

La generación *in silico* de las isotermas de adsorción con el método MCGC se realizó en los clústeres BACO2 y BACO3. Dichos clústeres se encuentran localizados en las instalaciones del Instituto de Física Aplicada de la Universidad Nacional de San Luis (UNSL-CONICET), San Luis, Argentina.

A continuación se enlistan las características de estos sistemas:

Clúster BACO2:

- 8 procesadores Semptron 2400 con 512MB RAM
- 6 procesadores Pentium D 2.8 con 512MB RAM
- 4 procesadores Core 2 duo 2.33 con 512MB RAM
- 8 procesadores Core 2 duo 2.33 con 1024MB RAM
- Todos los procesadores conectados a un disco duro de 40MB
- 2 dispositivos de suministro ininterrumpido de energía UPS 3KVA online
- 1 dispositivo de suministro ininterrumpido de energía UPS 1KVA online
- 2 switches 10/100 de 24bocas
- Estanterías metálicas con cableado de red

Clúster BACO3:

- 86 máquinas alimentadas por 10UPS de doble conversión (cada una de 3KW).
- El servidor cuenta con disco redundante de 1TB.
- En total tiene 416 nodos.
- Servidor en SO Scientific Linux 5 (sistema operativo) corriendo el middleware Condor.

A continuación se presentan los sistemas adsorbente (SBA-15) – adsorbible (i.e. N₂ y Ar) simulados. Como ya se había comentado, se utilizaron las isotermas de adsorción experimentales sobre SBA-15 del material sintetizado, así como datos similares procedentes de la literatura (i.e. artículos de Thommes^[79]) y se compararon con los resultados del programa MCGC que se usó para generar las isotermas de adsorción.

Es importante hacer hincapié que en el programa MCGC con el que se realizaron las simulaciones de los sistemas de adsorción, no se consideró la molécula de APTES

contenida en la muestra SBA-15 funcionalizada; por esta razón, los resultados obtenidos aunque son similares a los del sólido sintetizado sin APTES presentan una cierta desviación, la cual puede atribuirse al hecho anterior.

Para determinar algunas de las propiedades texturales mediante el método TFDNL, se utilizó el software contenido en el instrumento Quantachrome Autosorb 1L-C. Este equipo cuenta con una serie de sistemas adsorbente-adsorbato predeterminados (naturaleza del adsorbible, temperatura, tipo de adsorbente, geometría del poro, método TFDNL respecto la rama de la isoterma, ya sea de sorción o de desorción. Por ejemplo: N₂ a 77K sobre sílice, poro cilíndrico, TFDNL calculada de la rama de adsorción, etc.). Debido a que algunas veces las condiciones experimentales no están totalmente de acuerdo con las que son accesibles mediante el software del instrumento, puede existir también un cierto error adicional entre los datos experimentales y los simulados.

La caracterización se realizó sobre sistemas con geometría exclusivamente cilíndrica. Con poros cilíndricos individuales que adsorben N₂ de manera independiente entre sí. Aunque en este trabajo no se estudiaron experimentalmente poros esféricos, también es posible realizar cálculos TFDNL para esta forma geométrica, a partir de la rama de desorción de la isoterma correspondiente.

6.2 Sistemas de adsorción SBA-15a y N₂ a 76K

6.2.1 Isotermas de adsorción

La primera muestra a estudiar es el sólido SBA-15 sin calcinar (SBA-15a) con N₂ como adsorbible (Figura 62). Los datos a utilizar en el software Autosorb para la muestra SBA-15a experimental fueron N₂ a 77K sobre sílice en poros cilíndricos con el método TFDNL calculado a partir de la rama de adsorción.

El segundo medio presentado en la Figura 62 es la isoterma simulada mediante MCGC correspondiente a SBA-15a. Las isotermas fueron calculadas bajo las mismas condiciones con las que se caracterizaron experimentalmente los sólidos porosos con que se contaba (Temperatura de ebullición del N₂ a 76K a condiciones de la Cd. de Mexico).

Las isotermas resultantes fueron de Tipo IV de la IUPAC, las cuales son características de materiales mesoporosos. Ambas isotermas presentan un punto B. Además, una característica sobresaliente de estas isotermas es la presencia de un plateau superior a valores altos de la presión relativa (p / p^0) lo cual indica la rigidez de estos materiales, existiendo así un volumen total de poros bien definido.

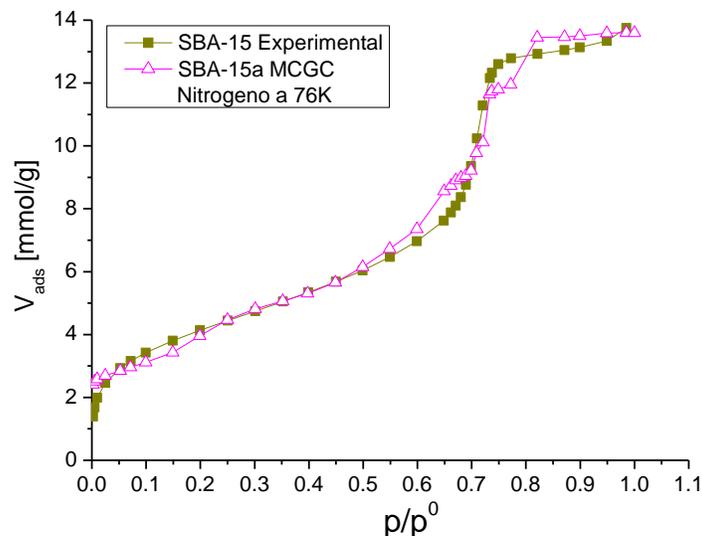


Figura 62. Comparación entre la isoterma experimental de adsorción de una muestra SBA-15 sin calcinar (—■—) y la simulada mediante MCGC (—△—) para N₂ a 76K

Como se puede observar, las dos isotermas siguen la misma tendencia, aunque existen discrepancias evidentes en ciertas regiones de las mismas. La condensación capilar para la muestra SBA-15 experimental inicia a una presión relativa de 0.6 y mientras que en el sólido simulado comienza en 0.55.

6.2.2 DTP's

La Figura 63 muestra las DTP's (obtenidas de las isotermas experimental y simulada por MCGC) para el sólido SBA-15 sin calcinar. El medio simulado con MCGC presenta dos modas de poro en 6 y 7 nm. La muestra experimental está constituida por valores de D_p en un intervalo entre 2.6 y 9.3 nm; en una menor proporción, también se encuentran poros con diámetros de 9.5 a 13 nm. Ambas DTP's denotan un sólido mesoporoso.

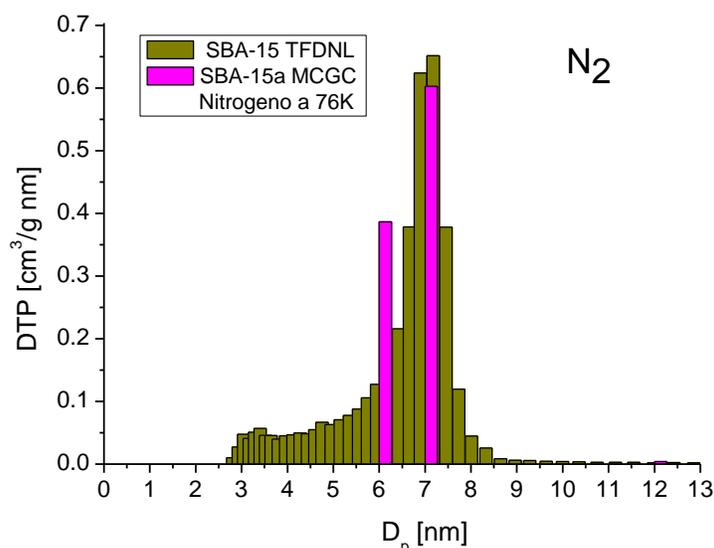


Figura 63. DTP's de N₂ a 76K sobre el sólido poroso SBA-15 sin calcinar calculadas por los métodos TFDNL y MCGC

6.2.3 CC's

En la Figura 64 se realiza la comparación entre las curvas características (CC's) del sólido SBA15, obtenidas tanto experimental como por simulación MCGC.

El objetivo principal de la teoría de adsorción consiste en encontrar la distribución del volumen del espacio de adsorción, W , como una función del potencial de adsorción, ε .

El potencial desplegado por las paredes de los microporos tiene una gran magnitud, dada su proximidad con las moléculas adsorbidas; esto lleva a tener potenciales altos comparados con aquellos procedentes de mesoporos. Recordando que el estudio se llevó a cabo en poros con D_p a partir de 1 nm, suponemos que para obtener un mejor ajuste es necesario ampliar la familia de isothermas con $D_p < 1$.

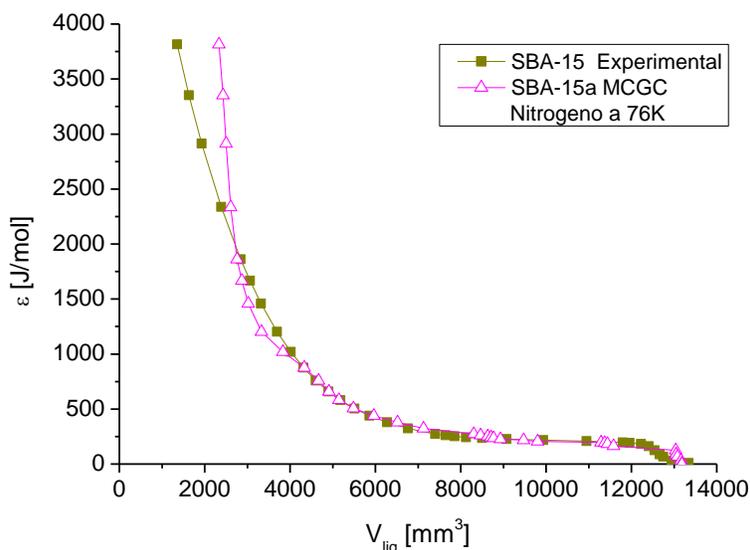


Figura 64. Comparación entre la curva característica experimental de una muestra SBA-15 sin calcinar (—■—) y la simulada mediante MCGC (—△—) para N₂ a 76K

6.2.4 Gráficos t y α_s

El espesor de la capa adsorbida para la muestra SBA-15 sin calcinar inicia en 0.2 nm y finaliza en 1.9 nm (Figura 65a). Sus ordenadas al origen son ligeramente negativas (Figura 65a y b), lo que indica que prácticamente no existen microporos en el sólido, como se puede observar en los gráficos t y α_s .

Siendo importante mencionar que aunque se expone toda la curva para ambos gráficos (t y α_s) sólo se consideró la parte lineal para el cálculo. Esto es para todos los casos mostrados en este capítulo.

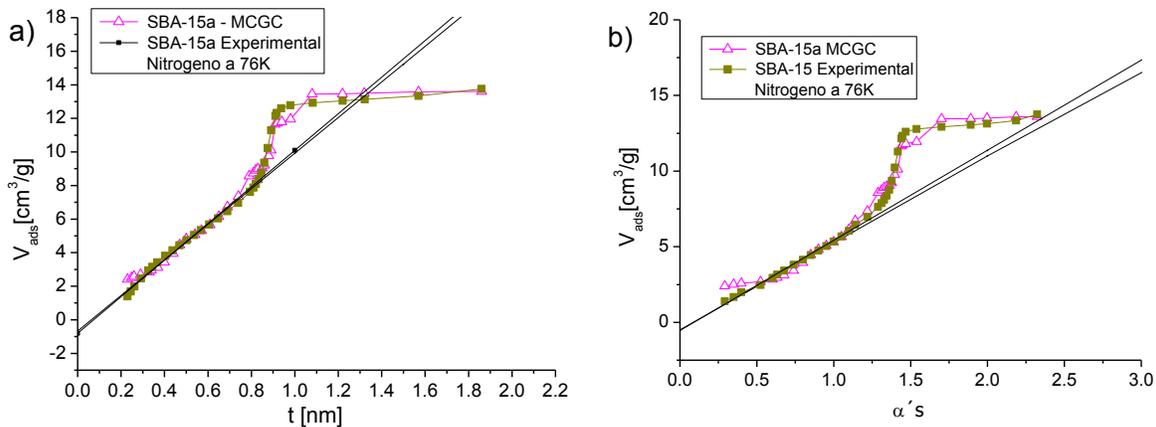


Figura 65. Gráficos a) t y b) α_s de N_2 a 76K sobre SBA-15 sin calcinar. Las líneas rectas se ajustan solamente a los puntos en que el volumen adsorbido es proporcional al espesor, t , de la capa adsorbida.

El siguiente sistema a estudiar es el medio poroso SBA-15 calcinado a 500 °C con N_2 como adsorbible a 76K.

6.3 Sistema Poroso SBA-15b con N_2 a 76K

6.3.1 Isotermas de adsorción

El sistema a estudiar mediante el software de TFDNL es ahora el sólido SBA-15b con N_2 a 76K sobre sílice en poros cilíndricos, eligiendo la rama de adsorción para el análisis.

La Figura 66 muestra que el comportamiento de ambas isotermas (experimental e *in silico*) es en general muy semejante. Al llevarse a cabo el cambio de monocapa a multicapa (punto B), el volumen adsorbido en la isoterma simulada es menor que el correspondiente a la isoterma experimental, hasta p/p^0 de 0.15. Posteriormente, el volumen adsorbido por la muestra simulada con MCGC, es ligeramente menor que el volumen de la muestra experimental entre p/p^0 de 0.69 hasta 0.77, siendo la diferencia en promedio de 0.67 mmol/g. A valores superiores a 0.94 de presión relativa, ambas isotermas continúan presentando una ligera adsorción de N_2 .

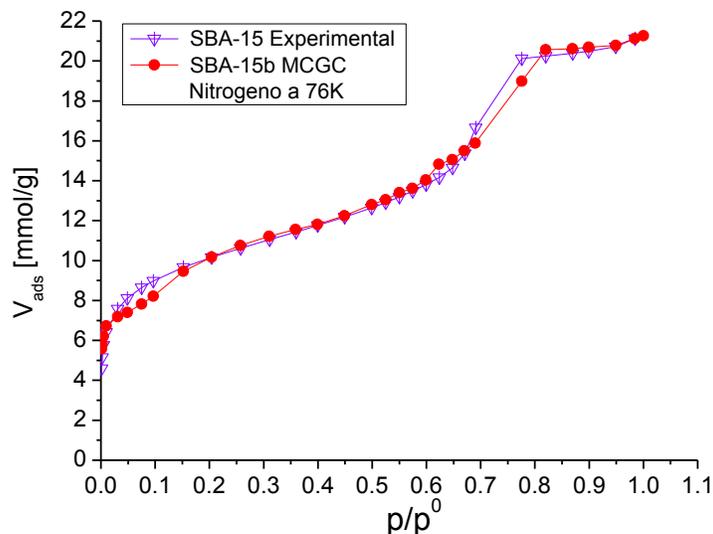


Figura 66. Comparación entre la isoterma experimental de adsorción de una muestra SBA-15 calcina a 500°C (—▽—) y simulada mediante MCGC (—●—) para N₂ a 76K

6.3.2 DTP's

La DTP con MCGC para el sólido SBA-15b muestra presencia de microporos, con tamaños de alrededor de 2nm. Además, presenta modas de D_p de 6, 7 y 12 nm, reiterándose así que es una muestra micro-mesoporosa. La DTP del medio SBA-15b experimental obtenida por TFDNL, presenta una amplia variedad de tamaños de poro, iniciando con microporos del orden de 1.2 nm hasta mesoporos en el intervalo entre 2 y 8.4 nm y, en menor proporción, a partir de 8.8 nm hasta 14 nm, con un D_p de 6.5 nm como moda (Figura 67).

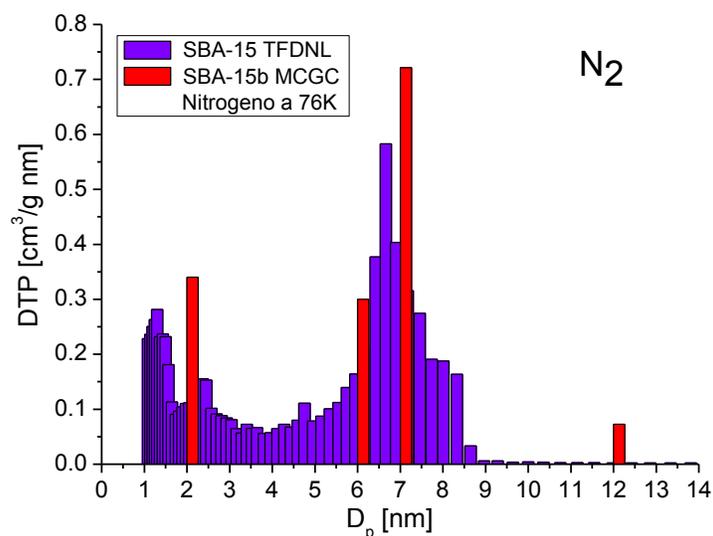


Figura 67. DTP's de N₂ a 76K sobre el sólido poroso SBA-15 calcinado a 500 °C calculadas por los métodos TFDNL y MCGC

6.3.3 CC's

Las curvas características correspondientes a la muestra SBA-15 calcinada a 500 °C se muestran en la Figura 68, para ambos casos (Experimental y MCGC).

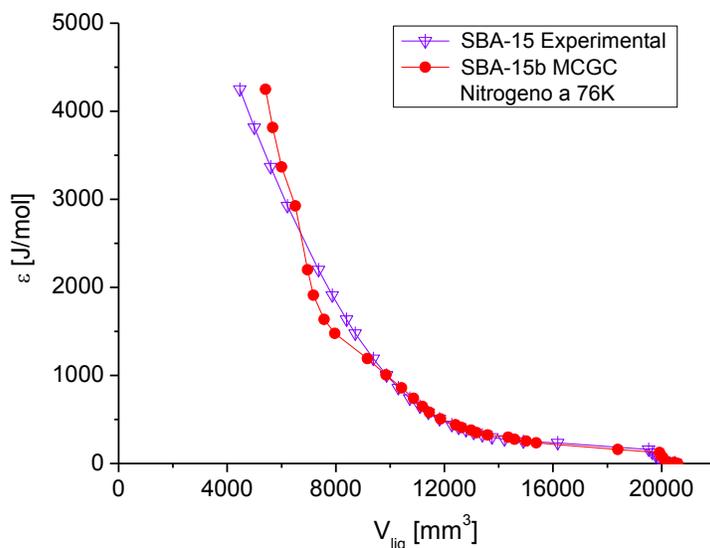


Figura 68. Comparación entre la curva característica experimental de una muestra SBA-15 calcinada a 500°C (—▽—) y la simulada mediante MCGC (—●—) para N₂ a 76K

La CC simulada por MCGC exhibe un buen ajuste si se le compara con la CC proveniente de la isoterma experimental para la muestra SBA-15 calcinada a 500 °C.

6.3.4 Gráficos t y α_s

El espesor de la capa adsorbida para la SBA-15 calcinada corresponde a grosores entre 0.2 y 1.8 nm, como se puede observar en la Figura 69a. Las ordenadas al origen de ambos gráficos son ligeramente mayores a cero, es decir, que son muestras que poseen algunos microporos (Figura 69a y b).

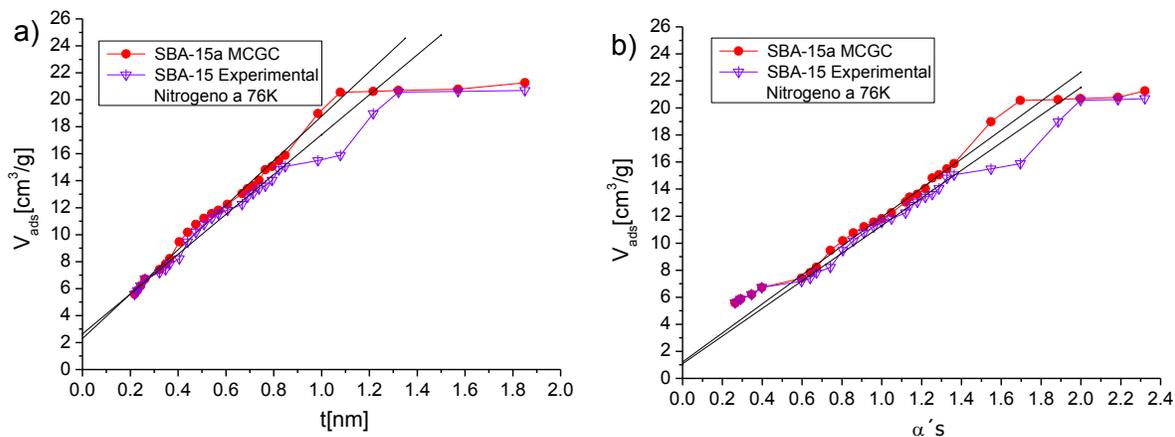


Figura 69. Gráficos a) t y b) α_s de N₂ a 76K sobre SBA-15 calcinado a 500°C

6.4 Sistema de adsorción SBA-15c y N₂ a 76K

6.4.1 Isotermas de adsorción

La tercera etapa del material SBA-15 (Figura 70) consistió en la funcionalización de su superficie con el grupo APTES. El sistema utilizado para el sólido SBA-15c experimental fue N₂ a 76K sobre sílice en poros cilíndricos con el método TFDNL, analizando la rama de adsorción.

La isoterma simulada exhibe un comportamiento similar a la isoterma experimental. La variación de los volúmenes adsorbidos se debe a que en lugar de utilizar los potenciales de interacción de la molécula de APTES en los cálculos realizados con MCGC se introdujeron los potenciales de moléculas de sílice (en este trabajo no se considera al APTES dentro de la simulación debido a la falta de tiempo para calcular los potenciales de interacción entre las moléculas gas-sólido y gas-gas; en cambio los potenciales para la sílice ya son conocidos), pero cabe mencionar que este método nos otorga la libertad de incluirlas una vez determinadas.

Al iniciarse la adsorción en multicapa del SBA-15c con el método MCGC, el volumen adsorbido en promedio es algo mayor a la isoterma SBA-15c experimental, hasta llegar a una p/p^0 de 0.65. A partir de este valor se observa que la isoterma simulada adsorbe un poco menos que la experimental. En ambas isotermas, la adsorción de N₂ continúa hasta presiones muy altas, aunque probablemente se esté dando sobre la superficie externa del sustrato y no dentro de los poros. Se alcanza un volumen adsorbido máximo de 7.8 mmol/g, para ambas isotermas.

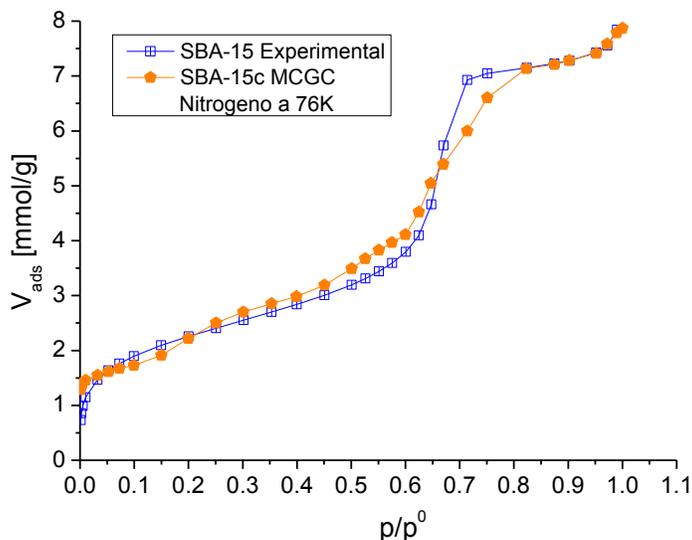


Figura 70. Comparación entre la isoterma experimental de adsorción de una muestra SBA-15 funcionalizada con APTES (—□—) y la simulada mediante MCGC (—▲—) de N₂ a 76K

La muestra SBA-15c presenta una mayor adsorción intensa al principio debido a fuerzas de adhesión entre adsorbible y adsorbente.

6.4.2 DTP's

Las DTP's observan el comportamiento de un material mesoporoso (Figura 71) con modas D_p de 6, 7 y 12 nm, aunque en esta ocasión el volumen total adsorbido es menor al obtenido con TFDNL. Suponemos que esto se debe a que en la simulación todavía no se considera la presencia de la molécula de APTES. La DTP del sólido experimental presenta una moda de tamaños de poro en 6.6nm. En ambos casos no es evidente la presencia de microporos.

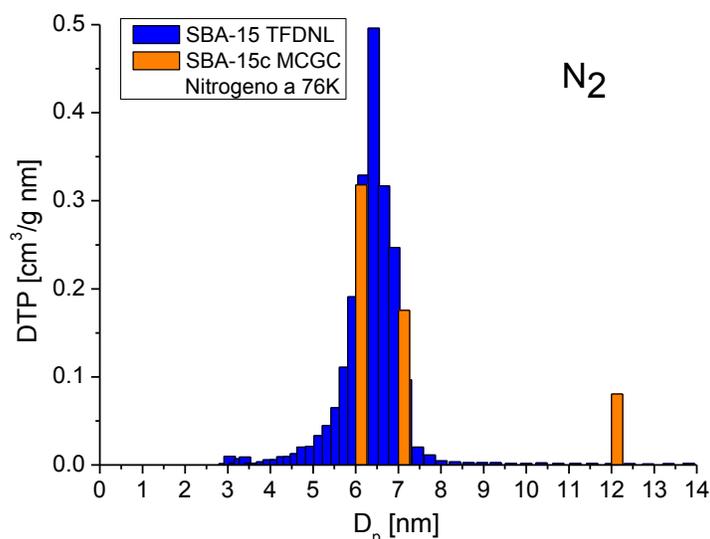


Figura 71. DTP's de N_2 a 76K sobre el sólido poroso SBA-15 funcionalizado con APTES y calculadas por los métodos TFDNL y MCGC

6.4.3 CC's

Las CC's para los medios SBA-15 funcionalizados con APTES se encuentran representados en la Figura 72.

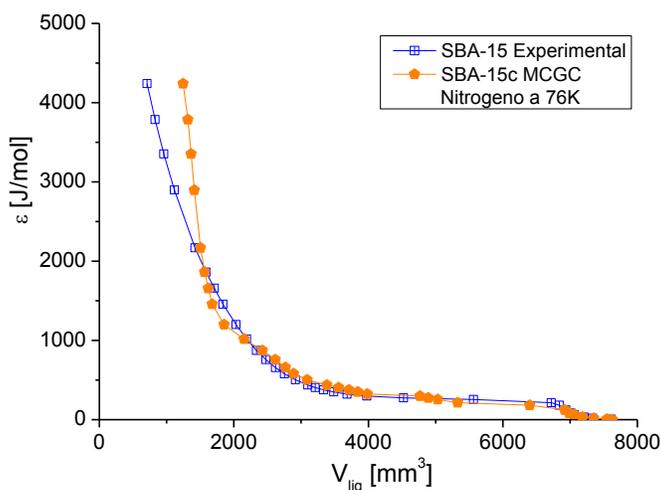


Figura 72. Comparación entre la curva característica experimental de una muestra SBA-15 funcionalizada con APTES (—□—) y la simulada mediante MCGC (—○—) para N_2 a 76K

Como ya se había comentado la contribución realizada por el grupo APTES sobre el material SBA-15, se ve reflejada en el volumen adsorbido, por esta razón es que la CC de la muestra simulada no se ajusta en su totalidad a la obtenida a partir de datos experimentales.

Los valores de las ordenadas al origen para la SBA-15c son ligeramente menores a cero, lo contrario pasa con la isoterma de SBA15c simulada con MCGC.

Los espesores para las dos muestras van de 0.2 a 2.0 nm (Figura 73a).

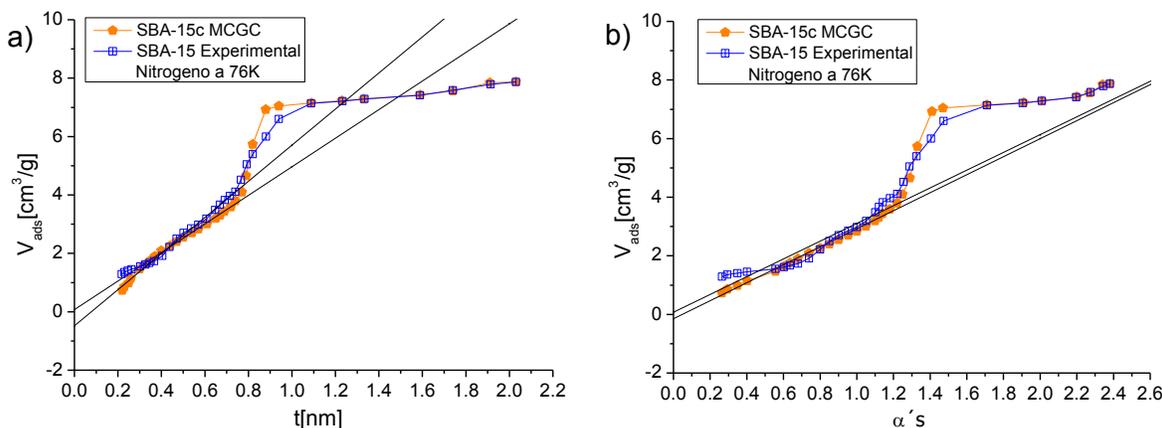


Figura 73. Gráficos a) t y b) α_s de N_2 a 76K sobre SBA-15 funcionalizado con APTES

Para fines prácticos se muestra de nueva cuenta los acrónimos utilizados para definir a las propiedades texturales (Tabla 14).

Tabla 14. Nomenclatura utilizada para describir las propiedades texturales del sólido SBA-15

Nomenclatura	Propiedad
C_{BET}	Constante de Brunauer-Emmett- Teller
A_{S-BET}	Área superficial obtenida con la ecuación BET
$A_{S-TFDNL}$	Área superficial obtenida con el método TFDNL
$A_{S-BJH_{Ads}}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de adsorción
$A_{S-BJH_{Des}}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de desorción
$A_{SE-Gráfico t}$	Área superficial externa obtenida con el método Gráfico-t
$A_{Microp-Gráfico t}$	Área de microporos obtenida con el método Gráfico-t
$A_{S-Gráfico \alpha}$	Área superficial obtenida con el método Gráfico- α
DTP_{TFDNL}	DTP obtenido con el método TFDNL
$DTP_{BJH_{Ads}}$	DTP obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
$DTP_{BJH_{Des}}$	DTP obtenido con el método BJH de la rama de desorción
$V_{Poros Total}$	Volumen de poro total
$V_{Microp-Gráfico t}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico-t
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico- α
$D_p-TFDNL$	Diámetro de poro calculado con el método TFDNL
D_p-BJH_{Ads}	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
D_p-BJH_{Des}	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de desorción

En la Tabla 15, se presentan algunas propiedades texturales importantes del sólido SBA-15 obtenidas de la adsorción de N₂ a 76K simuladas con el método MCGC.

Tabla 15. Propiedades texturales en la adsorción de N₂ a 76K en las muestras de SBA-15 calculadas con MCGC. A_S [m²g⁻¹], DTP [cm³g⁻¹nm⁻¹], V_p [cm³g⁻¹] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15a MCGC	SBA-15b MCGC	SBA-15c MCGC
C_{BET}	132.00	967.60	45.32
A_{S-BET}	329.73	749.65	190.06
$A_{S-TFDNL}$	124.00	399.20	70.92
$A_{S-BJH_{Ads}}$	17.62	44.54	10.13
$A_{SE-Gráfico t}$	13.40	21.51	7.49
$A_{Microp-Gráfico t}$	0.00	0.55	0.00
DTP_{TFDNL}	0.020	0.032	0.012
$DTP_{p-BJH_{Ads}}$	0.022	0.033	0.013
$V_{Poros Total}$	0.008	0.018	0.003
$V_{Microp-Gráfico t}$	0.00	0.006	0.00
$D_{p-TFDNL}$	7.31	7.00	6.32
$D_{p-BJH_{Ads}}$	7.00	7.00	6.25

La muestra SBA-15b presenta la mayor área superficial, así como la mayor C_{BET} , lo que indica una fuerte interacción entre moléculas de adsorbente (sílice) y moléculas de adsorbato (N₂).

El D_p es de igual magnitud para las muestras a y b, con una cierta reducción en c, lo que concuerda con el sólido funcionalizado. Estos valores son muy próximos a los obtenidos de los sistemas experimentales; es decir, con estos tratamientos se logra un aumento de área superficial, también un aumento en el volumen de poro total adsorbido y se crean algunos microporos que posteriormente desaparecen con el tratamiento térmico. Además, existe condensación y evaporación capilares en cada uno de estos medios.

6.5 Sistema de adsorción SBA-15b y N₂ A 77K

6.5.1 Isotermas de adsorción

El kernel utilizado para el cálculo fue N₂ a 77K sobre sílice con una geometría cilíndrica mediante el método TFDNL aplicado a la rama de adsorción. El segundo sistema a estudiar es N₂ a 77 K (Figura 74), que es la temperatura de ebullición normal del N₂. La isoterma tiene una rodilla marcada, para posteriormente dar paso a la adsorción en multicapas. A presiones por arriba de 0.1 se observa una adsorción abrupta, que posteriormente se vuelve más gradual, hasta llegar a la condensación capilar alrededor de 0.75.

Además, la isoterma presenta una región plana a valores altos de p/p^0 , lo que indica que existe un volumen total de poros bien definido.

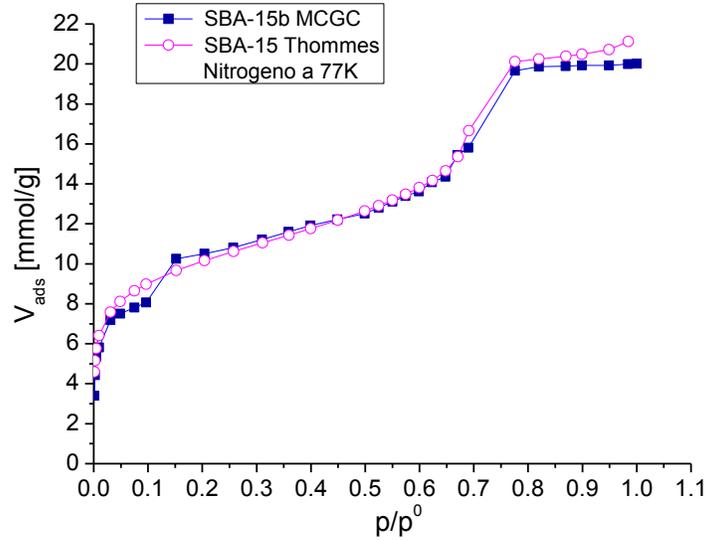


Figura 74. Comparación entre la isoterma experimental de adsorción de una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C (—○—) y la simulada mediante MCGC (—■—) de N₂ a 77K

6.5.2 DTP

La DTP del material SBA-15 obtenido con el método TFDNL se encuentra en el intervalo de 1.22 a 9 nm. La muestra simulada está constituida principalmente por poros con una amplia variedad de diámetros que van de 1.5 a 16.5 nm, encontrándose dentro de la categoría de los mesoporos. Existe una importante contribución en la adsorción generada por microporos (1.5 nm) de 0.73 cm³g⁻¹nm⁻¹, como se puede observar en la Figura 75.

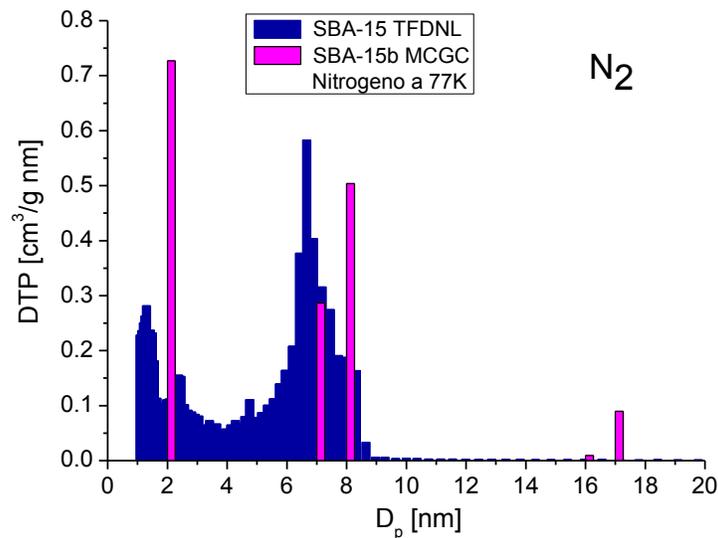


Figura 75. DTP's de N₂ a 77K sobre el sólido poroso SBA-15 calcinado a 500 °C y calculadas por los métodos TFDNL y MCGC

6.5.3 CC's

Para el sólido SBA-15 calcinado a 500 °C la CC de N₂ a 77K, se muestra Figura 76.

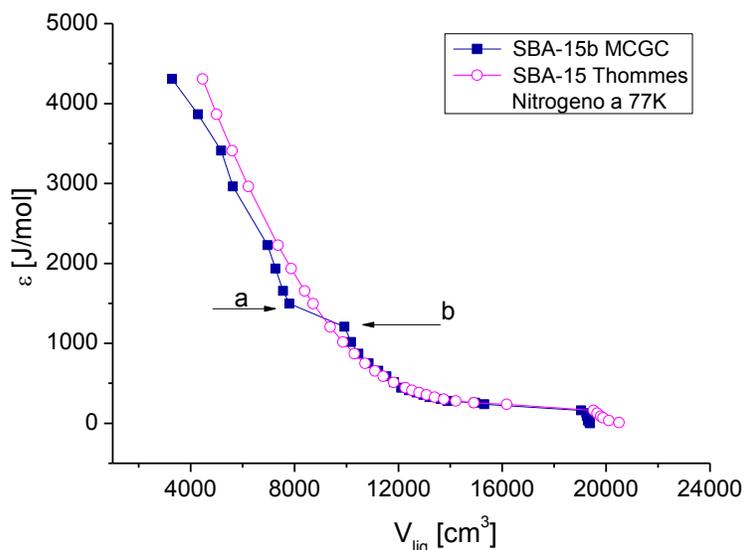


Figura 76. Comparación entre la curva característica experimental de una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C (—○—) y la simulada mediante MCGC (—■—) para N₂ a 77K

Se puede observar que en el potencial 1206 J/mol (del punto a al b) la adsorción procede más lentamente, suponemos que esto es porque se ha logrado casi por completo, el llenado de los microporos para continuar con los poros de mayor diámetro.

6.5.4 Gráficos t y α_s

Este sólido está constituido por poros con espesores de capa adsorbida entre 0.2 y 2 nm. Sus ordenadas al origen son mayores a cero, por lo que se presentan microporos (Figura 77a y b).

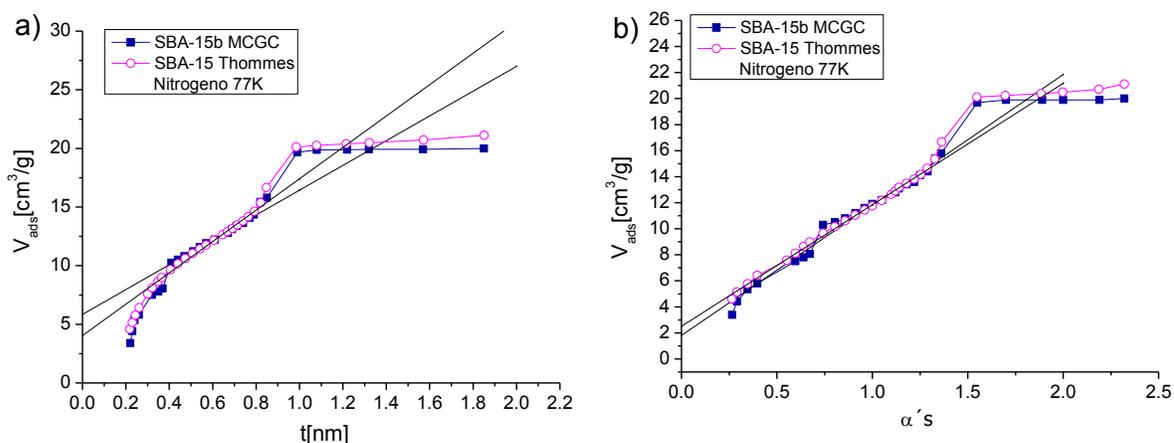


Figura 77. Gráficos a) t y b) α_s de N₂ a 77K sobre SBA-15 calcinada a 500 °C

En la Tabla 16, se presentan los datos texturales correspondientes a la muestra SBA-15 a 77K con N₂.

Tabla 16. Propiedades texturales en la adsorción de N₂ a 77K sobre la muestra de SBA-15 calcinada a 500 °C calculada con MCGC. A_S [m²g⁻¹], DTP [cm³g⁻¹nm⁻¹], V_p [cm³g⁻¹] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15 a 77K MCGC	SBA-15 a 77K Literatura
C_{BET}	385.6	104.6
A_{S-BET}	33.52	32.36
$A_{S-TFDNL}$	32.36	39.24
$A_{S-BJH_{Ads}}$	26.0	25.33
$A_{SE-Gráfico t}$	16.44	23.27
$A_{Microp-Gráfico t}$	7.35	9.09
DTP_{TFDNL}	0.03	0.05
$DTP_{p-BJH_{Ads}}$	0.04	0.01
$V_{Poros Total}$	0.01	0.005
$V_{Microp-Gráfico t}$	0.01	0.005
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	0.003	0.004
$D_{p-TFDNL}$	6.58	6.79
$D_{p-BJH_{Ads}}$	1.50	1.35

6.6 Sistemas de adsorción SBA-15 y N₂ a 86K

6.6.1 Isotermas de adsorción

Con base en las presiones relativas utilizadas para obtener las isotermas de N₂ a 76K (Figura 78), se simularon también las isotermas de N₂ a 86K (temperatura de ebullición del Argón en la Cd. de México). (Se realizó el cambio de unidades de cc (STP)/g a mmol/g, para poder comparar los datos experimentales con los teóricos)

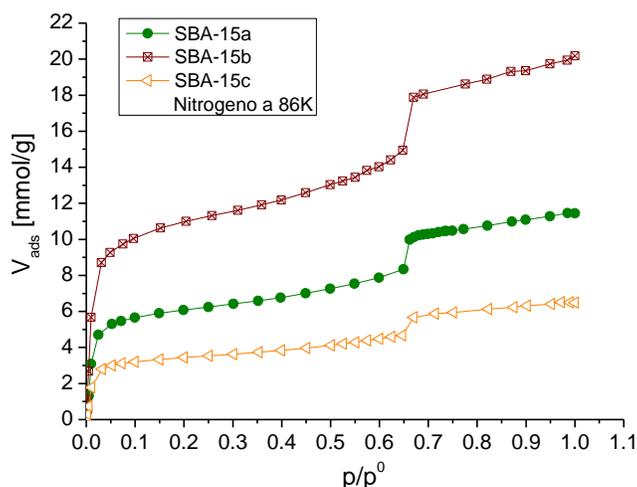


Figura 78. Comparación de isotermas de adsorción simuladas mediante MCGC de N₂ a 86K en sólidos porosos: SBA-15 sin calcinar (● SBA-15a), SBA-15 calcinado a 500°C (■ SBA-15b), SBA-15 funcionalizado con APTES (▲ SBA-15c)

En términos generales, el comportamiento de estos sistemas es muy parecido a los resultados obtenidos con el mismo adsorbible (N_2) a 76K. La muestra SBA-15b presenta un volumen total de poros comparable al de los medios SBA-15a y SBA-15c.

La condensación capilar se presenta aproximadamente a una p/p^0 de 0.65 para las tres isotermas.

6.6.2 DTP de SBA-15

Las DTP's de las muestras SBA-15 correspondientes a la temperatura de 86K se presentan en la Figura 79.

Las modas D_p de los materiales SBA-15a y SBA-15c se encuentran ubicadas en 3 nm, con volúmenes de adsorción de 1.3 y 0.7 $cm^3 g^{-1} nm^{-1}$ respectivamente, catalogados como mesoporosos; mientras que los tamaños de poro del SBA-15b se encuentran entre 1.0 y 4 nm, con un volumen adsorbido total de 1.9 $cm^3 g^{-1} nm^{-1}$ y un D_p de 3 nm.

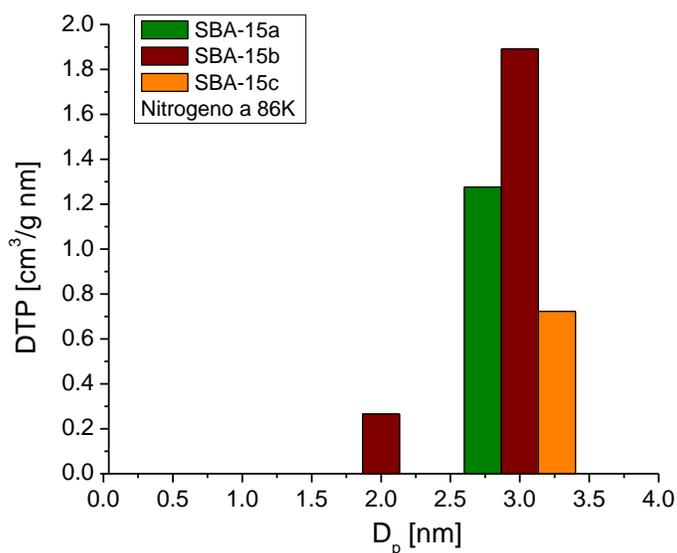


Figura 79. DTP's de N_2 a 86K de los sólidos porosos: (SBA-15a) SBA-15 sin calcinar, (SBA-15b) SBA-15 calcinado a 500°C, (SBA-15c) SBA-15 funcionalizado con APTES. Los cálculos proceden de las isotermas simuladas mediante el método MCGC

6.6.3 CC's

Las curvas características de las muestras SBA-15 se presentan en la Figura 80.

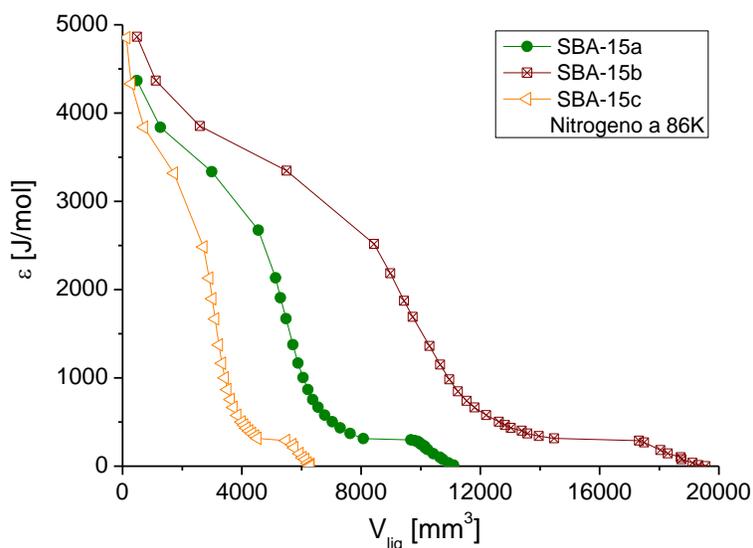


Figura 80. Curvas características de N_2 a 86K sobre las muestras: (● SBA-15a) SBA-15 sin calcinar, (■ SBA-15b) SBA-15 calcinado a 500°C, (▲ SBA-15c) SBA-15 funcionalizado con APTES simuladas mediante MCGC

En la Figura 80 se hacen visibles los incrementos del volumen líquido adsorbido en las tres muestras. El primer aumento importante de éste es debido a la adsorción en los poros más pequeños, y el otro aumento considerable se da cuando ocurre la condensación capilar.

6.6.4 Gráficos t y α_s

En las Figura 81a y b, se exponen las curvas calculadas con los métodos t y α_s . Como se puede notar, las ordenadas al origen son mayores a cero, es decir, que existen microporos en los tres medios.

Los espesores inician en 0.2 nm finalizando en 1.8 nm (SBA-15a y b) y 2.0 nm (SBA-15c).

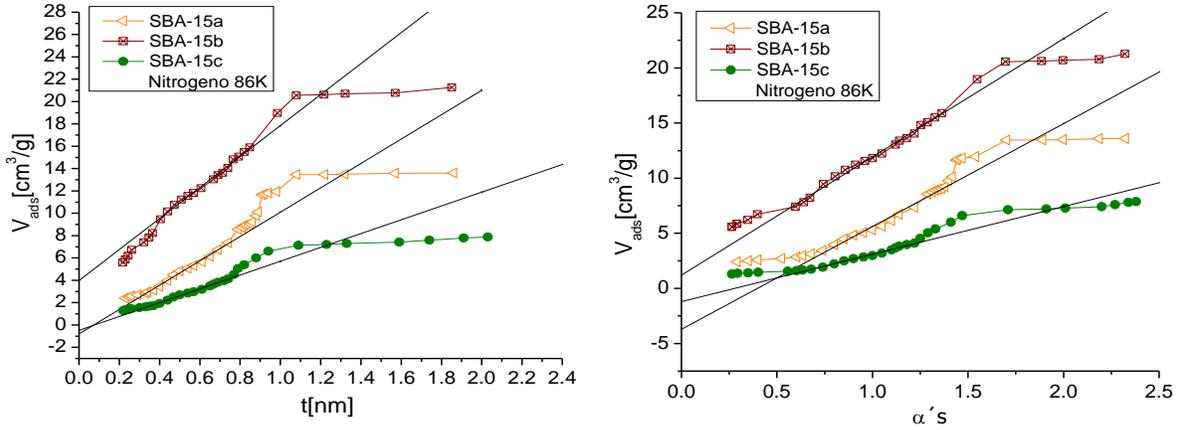


Figura 81. Gráficos a) t y b) α'_s de N_2 a 86K sobre los sólidos porosos SBA-15: (●) SBA-15a, (■) SBA-15b, (▲) SBA-15c

Los valores de 0.78 nm (t) y 1.28 (α'_s) corresponden a la condensación capilar. Los resultados obtenidos de los gráficos t y α'_s se encuentran resumidos en la Tabla 17, además de otras propiedades texturales de las tres muestras a 86 K con N_2 (temperatura de ebullición normal del Ar).

Para el cálculo de las propiedades texturales de los medios SBA-15 (a, b y c) con el método TFDNL para N_2 a 86K sobre sílice en un poro cilíndrico utilizando la rama de adsorción.

Tabla 17. Propiedades texturales obtenidas de la adsorción de N_2 a 86K sobre las muestras de SBA-15 calculadas con MCGC. A_S [$m^2 g^{-1}$], DTP [$cm^3 g^{-1} nm^{-1}$], V_p [$cm^3 g^{-1}$] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15a	SBA-15b	SBA-15c
C_{BET}	55.00	64.30	48.50
A_{S-BET}	395.68	751.72	224.35
$A_{S-TFDNL}$	202.10	338.30	107.20
$A_{S-BJH_{Ads}}$	113.10	191.30	63.30
$A_{SE-Gráfico t}$	9.48	17.10	5.37
$A_{Microp-Gráfico t}$	4.45	7.25	2.37
DTP_{TFDNL}	0.02	0.03	0.01
$DTP_{p-BJH_{Ads}}$	0.04	0.03	0.02
$V_{Poros Total}$	0.007	0.01	0.004
$V_{Microp-Gráfico t}$	0.005	0.01	0.003
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	0.004	0.01	0.002
$D_{p-TFDNL}$	6.55	6.55	6.55
$D_{p-BJH_{Ads}}$	2.60	2.60	2.60

En la Figura 82 se realiza la comparación de las isothermas de adsorción a las temperaturas de ebullición del N_2 y el Ar (76 y 86K, respectivamente). Se deduce que las energías de interacción de acuerdo a la C_{BET} tienen una magnitud no despreciable.

Además se puede observar que el volumen adsorbido a presiones bajas es superior en las muestras a 86K, reflejándose en los valores de las áreas superficiales que son mayores comparadas con los volúmenes de las muestras a 76K.

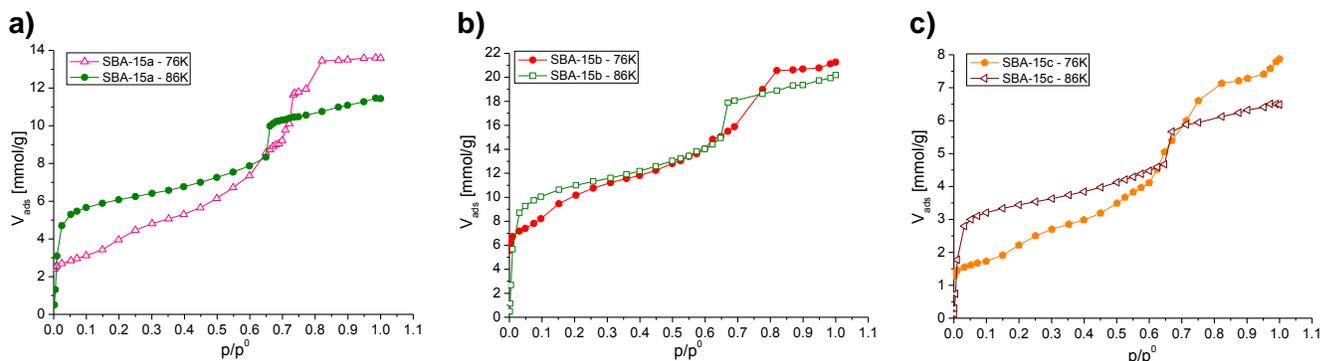


Figura 82. Comparación de las isothermas de adsorción de N₂ a 76K y 86K sobre las muestras SBA-15 sin calcinar, SBA-15 calcinada y SBA-15 funcionalizada con APTES

Otro reto al que debemos enfrentarnos es hacer que se detallen mejor las isothermas a 76K, ya que a 86K se muestran curvas mejor definidas (más suavizadas).

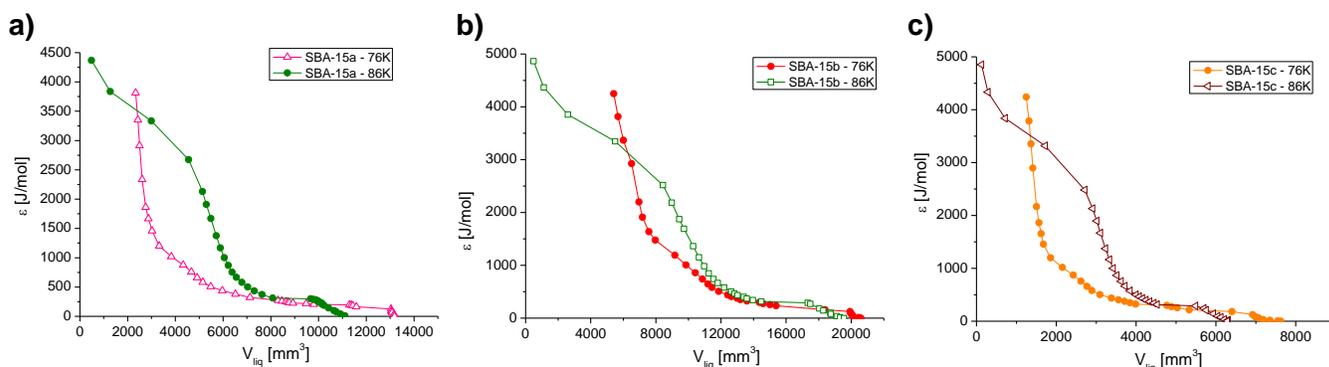


Figura 83 Comparación de las curvas características de N₂ a 76y 86K sobre las muestras SBA-15 sin calcinar, SBA-15 calcinada y SBA-15 funcionalizada con APTES

Como se puede observar en las Figura 83 el potencial de adsorción es mayor para las muestras a 86K. En los tres casos se presenta un tramo de la curva en la que coincide su comportamiento, correspondiente a los mesoporos, hasta antes de la condensación.

6.7 Sistema de adsorción SBA-15 y Ar a 87K

6.7.1 Isothermas de adsorción

Los datos de las isothermas experimentales de adsorción de Ar (a 77 y 87K) fueron obtenidos del artículo de Thommes ^[79], los cuales se utilizaron para realizar la programación correspondiente en MCGC.

Las propiedades físicas del Ar, tales como el punto de ebullición, el calor de vaporización y la polarizabilidad, son valores cercanos a los del N₂ (Tabla 18). La

adsorción de Ar es relativamente fácil de medir a la temperatura del N₂ líquido (77K), siempre y cuando la superficie específica supere ~ 1 m² g⁻¹ [14].

Tabla 18. Propiedades físicas del Nitrógeno y el Argón [80]

Propiedad	Nitrógeno	Argón
Punto de ebullición ^b	77.35 K	87.30 K
Calor de vaporización ^b	47.44 cal/g	39.00 cal/g
Calor de fusión ^b	29.59 KJ/Kg	25.70 KJ/Kg
Polarizabilidad ^a	1.1 Å ³	1.6 Å ³
Densidad del líquido ^b	1395.40 Kg/m ³	806.11 Kg/m ³

Se utilizó el kernel de Ar a 87K sobre zeolitas/sílice en poros cilíndricos con el método TFDNL aplicado a la rama de adsorción.

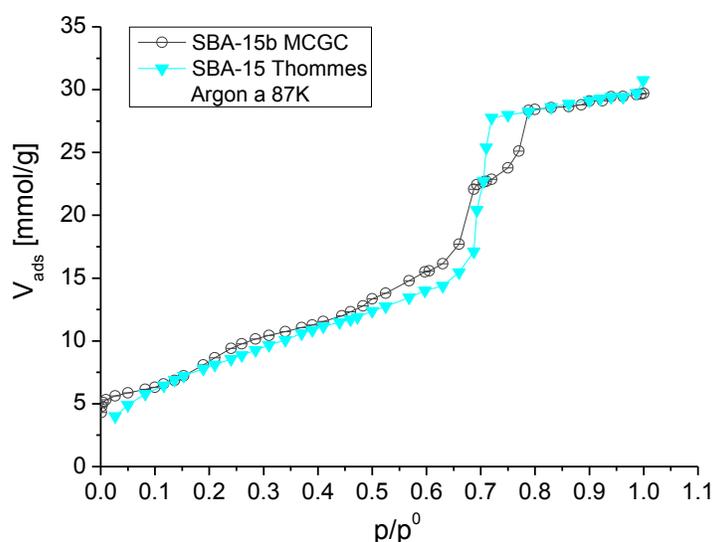


Figura 84. Comparación de isoterma de adsorción (—▲—) Thommes [79] y (—○—) simulada mediante MCGC de Ar a 87K sobre una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C

En términos generales, la aproximación de la isoterma calculada con MCGC presenta un comportamiento parecido al expuesto en la literatura (Figura 84). Una marcada diferencia se presenta en la etapa de condensación en el intervalo de presiones relativas de 0.68 a 0.80, en tanto que el volumen adsorbido es menor que el presentado por la muestra SBA-15. A las presiones entre 0.20 a 0.68, el volumen adsorbido es mayor para la isoterma calculada con MCGC comparada con la experimental.

6.7.2 DTP's

La muestra SBA-15 experimental posee una DTP en el intervalo de 1 a 12 nm, aunque mayoritariamente en el intervalo de 5.7 a 6.8 nm (mesoporoso). El sólido simulado a partir de MCGC posee poros mayoritariamente de tamaños alrededor de 6.8 nm (Figura 85).

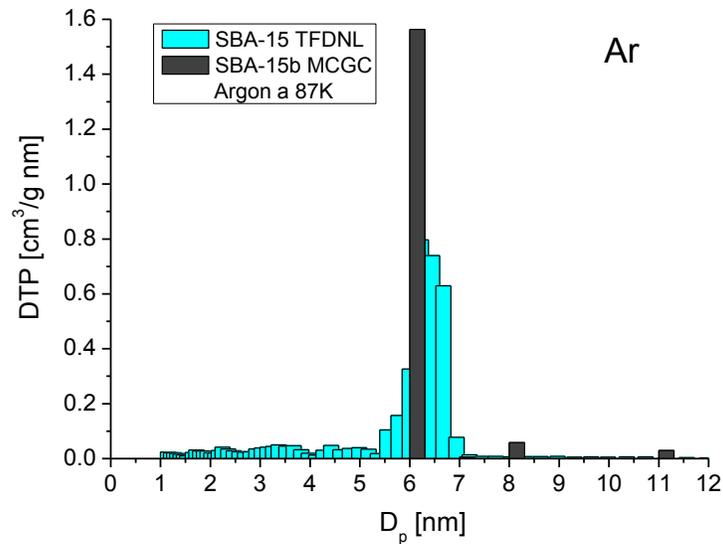


Figura 85. DTP's de Ar a 87K sobre el sólido poroso SBA-15 calcinado a 500 °C calculadas con los métodos TFDNL y MCGC

6.7.3 CC's

Las muestras de SBA-15 (Thommes y MCGC) son bastante similares (Figura 86).

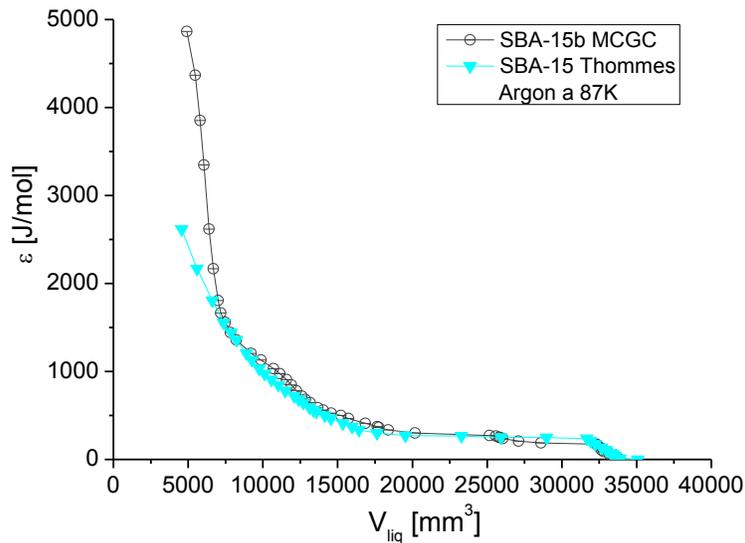


Figura 86. Comparación de curvas características de (—▼) Thommes^[79] y (—○) simulada mediante MCGC de Ar a 87K sobre una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C

En general, se puede decir que es un buen ajuste el logrado con el método de simulación MCGC, para este adsorbible (Ar) y a esta temperatura (87K).

6.7.4 Gráficos t y α_s

En ambos métodos (t y α_s) se adsorbió más argón en la muestra simulada con MCGC. Las ordenadas al origen en el caso del método t son menores a cero para los dos

medios (Figura 87a), y prácticamente cero para el caso del SBA-15 experimental y ligeramente negativa para SBA-15 MCGC (Figura 87b).

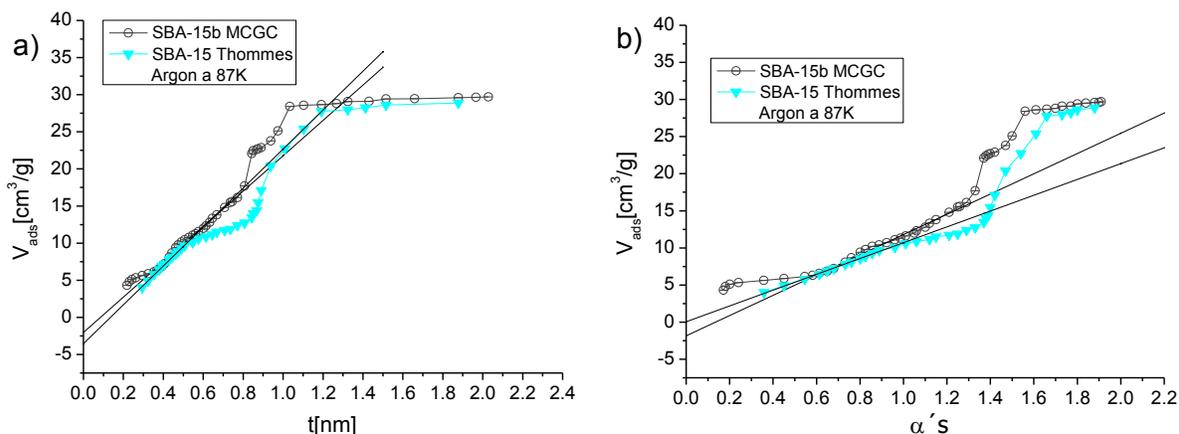


Figura 87. Gráficos a) t y b) α_s de Ar a 87K para el adsorbato SBA-15 calcinado a 500 °C

Tanto los gráficos (Figura 87) como la Tabla 19 nos permiten corroborar que no hay presencia de microporos en la muestra experimental y por consiguiente en la simulada.

Las propiedades texturales de adsorción de Ar en SBA-15 a 87K se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Propiedades texturales en la adsorción de Ar a 87K en las muestras de SBA-15 calcinada a 500 °C. A_S [m^2g^{-1}], DTP [$\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{nm}^{-1}$], V_p [cm^3g^{-1}] y D_p [nm]

Propiedad	SBA-15 a 87K	SBA-15 a 87K MCGC
C_{BET}	33.54	30.50
A_{S-BET}	609.40	713.50
$A_{S-TFDNL}$	632.10	36.70
$A_{S-BJH_{Ads}}$	856.80	395.30
$A_{SE-Gráfico\ t}$	552.10	22.69
DTP_{TFDNL}	0.83	0.004
$DTP_{p-BJH_{Ads}}$	0.97	0.004
$V_{Poros\ Total}$	0.14	0.014
$D_{p-TFDNL}$	6.38	6.15
$D_{p-BJH_{Ads}}$	7.28	7.72

6.8 Sistema de adsorción SBA-15 y Ar a 77K

6.8.1 Isotermas de adsorción

El segundo sistema estudiado con SBA-15 como adsorbente y argón como adsorbible fue a 77K, que es la temperatura normal de ebullición del N_2 (Figura 88). El kernel utilizado para obtener las propiedades texturales fue Ar a 87K en zeolitas/sílice, poros cilíndricos, y la TFDNL fue calculada a partir de la rama de adsorción.

En términos generales, la isoterma obtenida por simulación con MCGC, se ajusta a la obtenida de la literatura (datos del trabajo de Thommes ^[79]). En el intervalo de p/p^0 de 0.6 a 0.9 la muestra SBA-15 adsorbe más Ar que la simulada un poco antes de que ocurra la condensación capilar. Ambos medios muestran un volumen poroso bien definido y un punto B agudo.

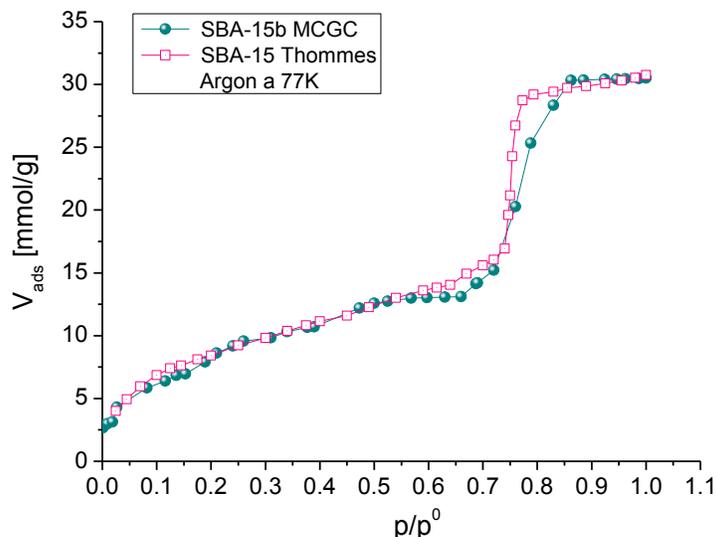


Figura 88. Comparación de isoterma de adsorción de (—□—) Thommes ^[79] y (—●—) simulada mediante MCGC de Ar a 77K sobre una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C

6.8.2 DTP's

El sólido experimental (SBA-15 TFDNL) muestra una amplia DTP (Figura 89) desde microporos (1 a 2 nm) y mesoporos a partir de 2.1 hasta 12 nm. La mayor cantidad de volumen adsorbido se debe a poros con diámetros entre 9.5 y 10.5 nm.

El material SBA-15 simulado está constituido principalmente por poros de 9 nm, y en proporciones menores por poros de 2, 3 y 4 nm.

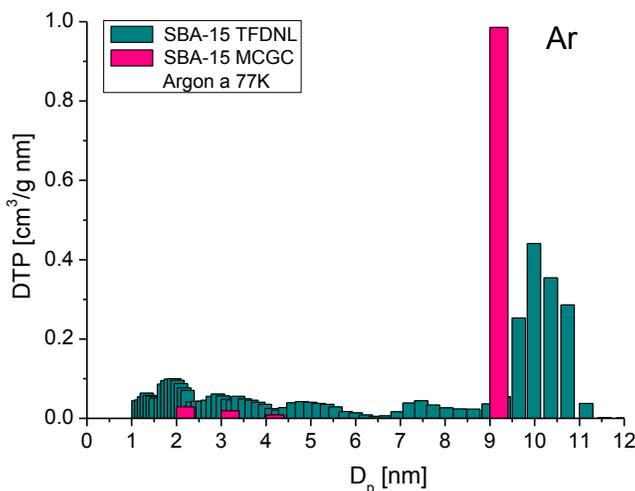


Figura 89. DTP's de Ar a 77K sobre el sólido poroso SBA-15 calcinado a 500 °C calculadas por los métodos TFDNL y MCGC

6.8.3 CC's

La comparación entre las curvas características se muestra en la Figura 90. Es a partir de un potencial de 2353 J/mol que se presenta una mejor afinidad entre los dos sistemas.

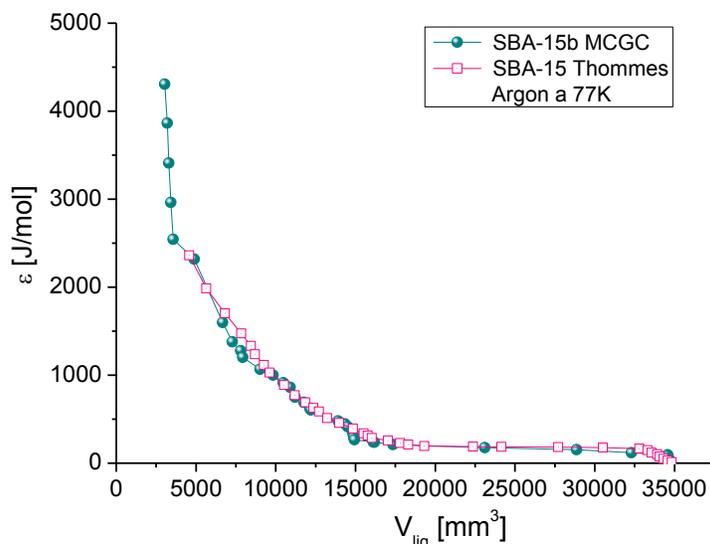


Figura 90. . Comparación entre curvas característica de (—□—) Thommes ^[79] y (—●—) simulada mediante MCGC de Ar a 77K sobre una muestra SBA-15 calcinada a 500 °C

6.8.4 Gráficos t y α_s

Se logran muy buenos ajustes utilizando ambos métodos. El gráfico t indica una ausencia de microporosidad en ambas muestras (Figura 91a); sin embargo, en el gráfico α_s se perciben microporos para ambas muestras (Figura 91b), ya que su ordenada al origen es ligeramente mayor a cero. La Tabla 20 ratifica éstas observaciones.

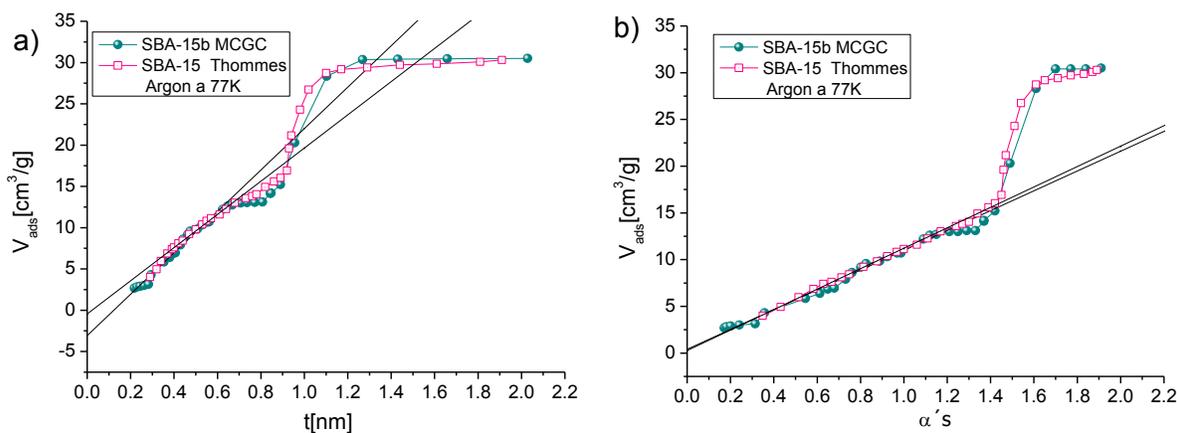


Figura 91. Gráficos a) t y b) α_s de Ar a 77K para el adsorbato SBA-15 calcinado a 500 °C

Las propiedades texturales obtenidas para el material SBA-15 con adsorción de Ar a 77K se observan en la Tabla 20:

Tabla 20. Propiedades texturales obtenidas de la adsorción de Ar a 77K sobre las muestras de SBA-15.

A_S [m^2g^{-1}], DTP [$\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{nm}^{-1}$], V_p [cm^3g^{-1}] y D_p [nm]		
Propiedad	SBA-15 a 77K	SBA-15 a 77K MCGC
C_{BET}	35.60	29.50
A_{S-BET}	617.60	737.70
$A_{S-TFDNL}$	661.40	311.11
$A_{S-BJH_{Ads}}$	968.50	51.44
$A_{SE-Gráfico t}$	412.00	25.39
DTP_{TFDNL}	0.86	0.04
$DTP_{p-BJH_{Ads}}$	1.01	0.05
$V_{Poros Total}$	0.14	0.013
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	0.02	0.00
$D_{p-TFDNL}$	7.62	7.35
$D_{p-BJH_{Ads}}$	6.70	8.97

La siguiente caracterización se realizó sobre el sistema SBA-15 calcinado a 500 °C con el adsorbible N_2 a 76K. Se utilizó el método de geometría mixta (MGM), constituido por poros entre placas paralelas y cilindros.

6.9 Caracterización con MGM

Esta caracterización se llevó a cabo sobre la muestra SBA-15 calcinada a 500°C a 77K. La DTP es prácticamente la misma para un mismo α (Figura 92). Recordando que α , es la valor que ayuda a regularizar o suavizar la DTP. Así, al variar el parámetro α se logró eliminar el pico que existía alrededor de 6 nm.

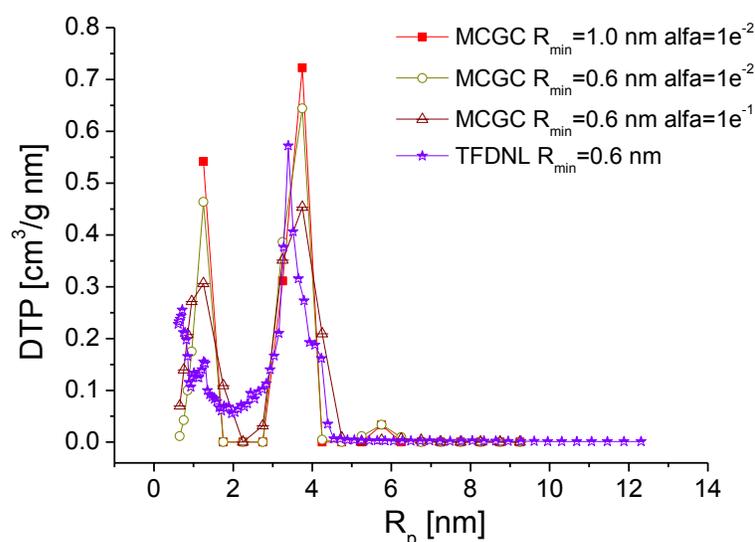


Figura 92. DTP's para el método MCGC variando α , comparados con el obtenido por TFDNL

El ajuste que se logra utilizando TFDNL es mejor que el obtenido por MCGC (Figura 93).

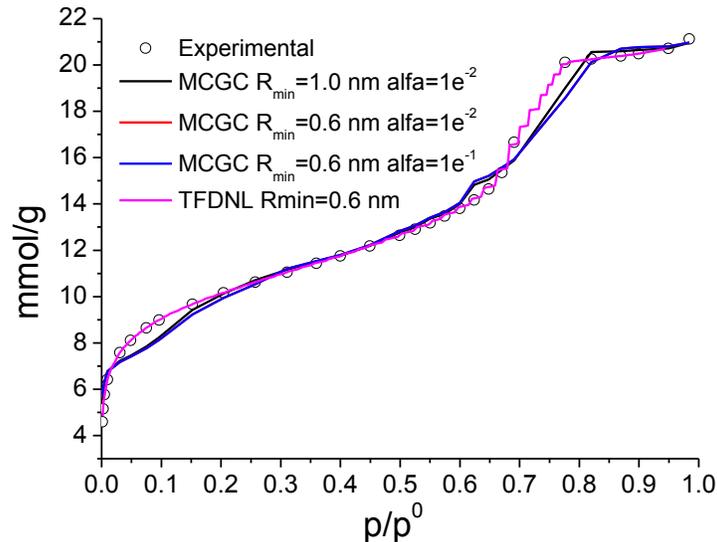


Figura 93 Isotermas de adsorción que se obtienen al variar α , mediante el método MCGC cotejado contra la obtenida por TFDNL

Suponemos que el material puede presentar dos geometrías distintas de poros: Placas paralelas, que podrían existir debido la formación de grietas durante la síntesis así como Cilindros, que son los entes huecos que más se destacan en las imágenes de microscopía electrónica (Figura 94).

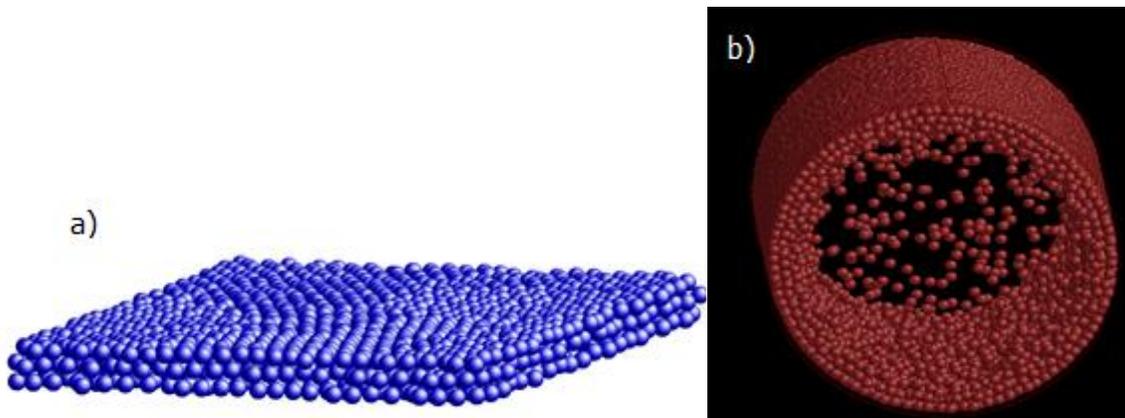


Figura 94. Poros: a) entre placas paralelas y b) cilíndricos

Se hizo una prueba combinando geometrías de poro en forma de placas paralelas y cilindros. La DTP es consistente con la que ya se había obtenido antes. Se logra un ajuste superior que cuando se usa solamente la geometría cilíndrica; esto ocurre principalmente en la zona de bajas presiones relativas.

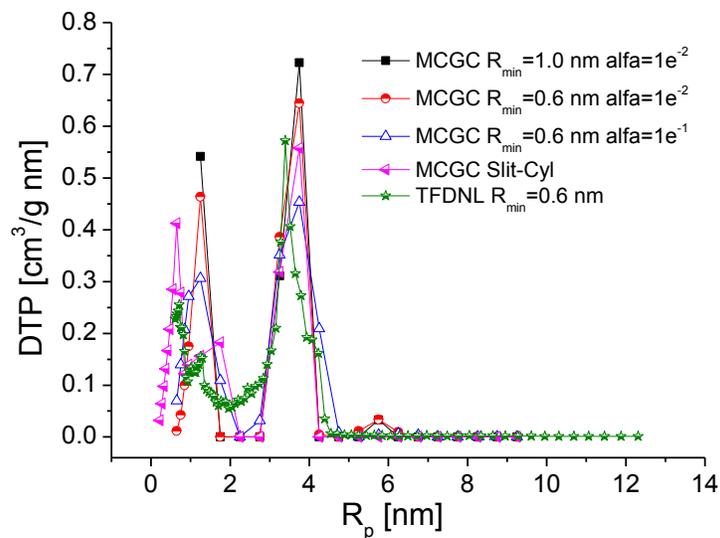


Figura 95. DTP's obtenidas a partir del método GM (poros cilíndricos + placas paralelas), obtenidas con MCGC y TFDNL

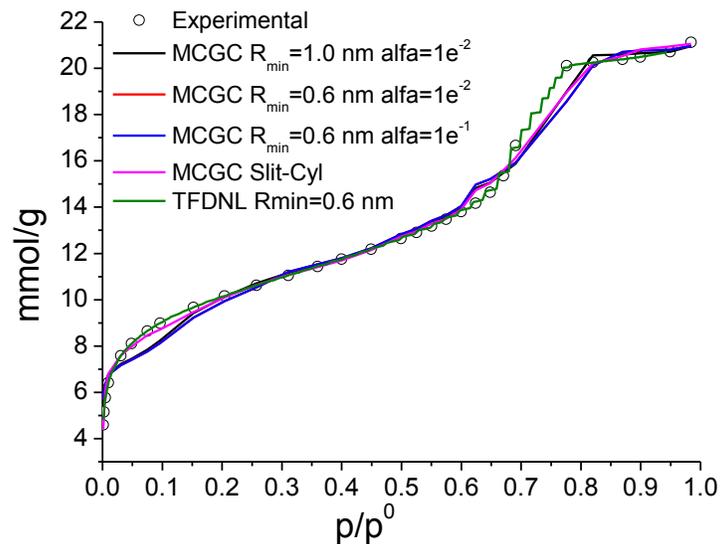


Figura 96 Isothermas calculadas en el método MGM (poros cilíndricos + placas paralelas), con MCGC y TFDNL

Se comparan las DTP's procedentes del mejor ajuste (Figura 97), y además se puede ver la contribución de cada geometría en la DTP mixta o total (Figura 98).

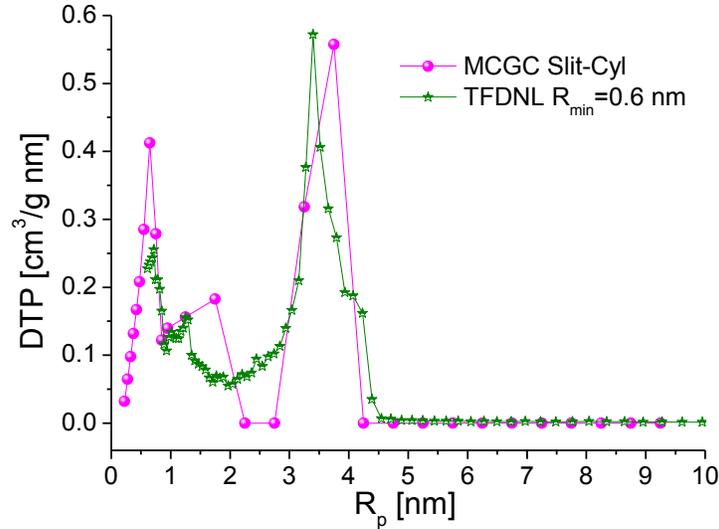


Figura 97 DTP's comparando los métodos MCGC y TFDNL y calculadas utilizando el MGM

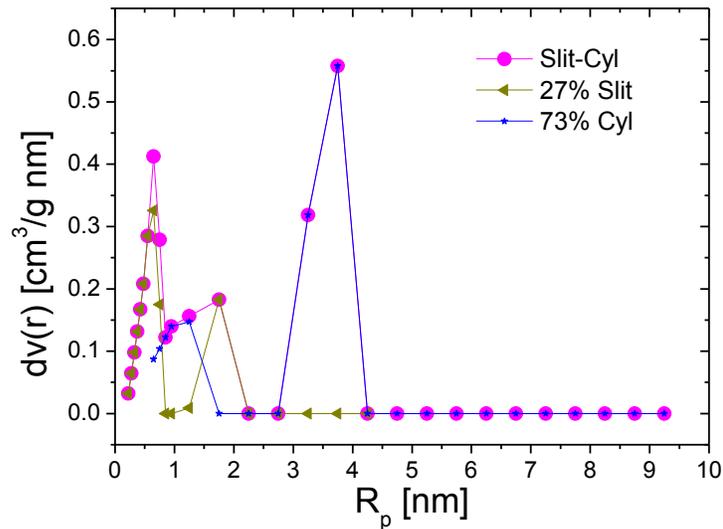


Figura 98 Porcentaje de las contribuciones de los poros entre placas paralelas y poros cilíndricos a la DTP

Los volúmenes de poro se muestran en Tabla 21 y en la Tabla 22 se encuentra su contribución.

Tabla 21 Volúmenes totales de poro obtenidos con los métodos MCGC, TFDNL y MGM

Método	V_{total} [cm ³ /g]
TFDNL (Cilindro)	0.693
MCGC (Cilindro)	0.805
MCGC (Placas Paralelas + Cilindro)	0.766

Tabla 22. Contribución de los volúmenes obtenidos de MGM a partir de MCGC

Método	V_{total} [cm ³ /g]	$V_{cilindro}$ [cm ³ /g]	V_{pp} [cm ³ /g]
MCGC (Placas Paralelas + Cilindro)	0.766	0.557	0.209

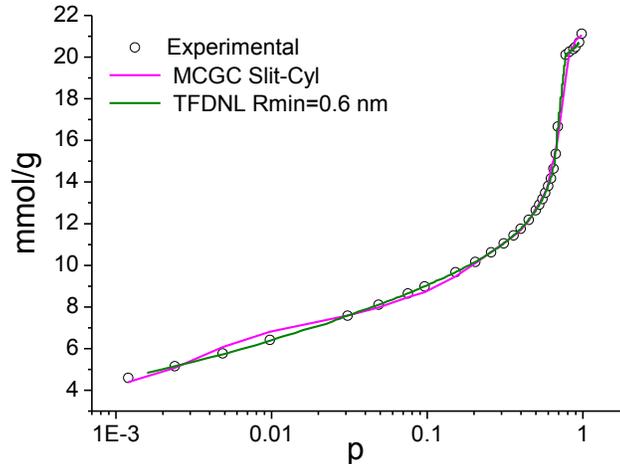


Figura 99 Comparación de la isoterma experimental del sólido SBA-15 calcinado a 500 °C con las obtenidas mediante los métodos MCGC y TFDNL

Cuando se hace el ajuste se puede elegir cualquier isoterma de los bancos de placas paralelas y cilindros. Por ejemplo, para el intervalo de 3 a 6 nm tenemos isotermas procedentes tanto de placas paralelas como cilindros, pero el ajuste consistió en utilizar sobre todo isotermas de poros cilíndricos, lo que era de esperarse dado la naturaleza del material.

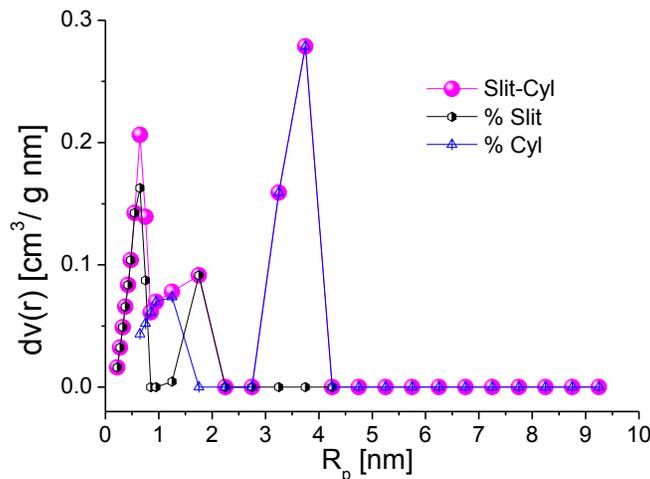


Figura 100. DTP's correspondientes SBA-15 calcinado a 500°C calculadas mediante MCGC para un MGM dado

A pesar de que se en este trabajo sólo se estudiaron sistemas con N₂ y Ar a sus temperaturas normales de ebullición como adsorbibles, se pudo comprobar que el método MCGC es una herramienta poderosa, siempre y cuando se utilice con sus debidas precauciones para el cálculo de isotermas sobre materiales porosos tipo SBA-15.

Todavía queda mucho por investigar en el método geometría mixta (MGM), especialmente en lo concerniente a manipular las diversas variables a estudiar cómo son: los distintos adsorbibles, ampliar la gama de temperaturas, sólidos porosos con distintas geometrías, etc.

Más aún, la combinación de poros de diferentes geometrías en los materiales, es una interesante alternativa a estudiar.

BIBLIOGRAFÍA

- 1] Rouquerol F., Rouquerol J. y Sing K., *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Francia, 1999, p. 9.
- 2] Trewyn B. G., Slowing I. I., Giri S., Chen H-T. y Lin V. S.-Y., Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol-Gel Process and Applications in Controlled Release, **Acc. Chem. Res.** 40 (2007) 846-853.
- 3] Vinu A., Mori T., y Ariga K., New Families of Mesoporous Materials, **Science and Technology of Advanced Materials** 7 (2006) 753–771.
- 4] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F. y Stucky G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Order, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, **J. Am. Chem. Soc.** 120 (1998) 6024-6036.
- 5] Barczak M., Pikus S., Skrzydło-Radomska B. y Dabrowski A., Synthesis, Structure and Adsorption Properties of Nanoporous SBA-15 Materials with Framework and Surface Functionalities, **Adsorption** 15 (2009) 278–286.
- 6] Ojeda M. L., Velásquez C., Campero A., López-Cortés J. G., Álvarez C., Esparza J. M. y Rojas F., SBA-15 Pore-width Decrease Via a One- or a Two-Step Covalent Bonding of a Fischer Tungsten Carbene as Measured by N₂ Sorption **Surf. Interface Anal.** 40 (2008) 1262–1269.
- 7] Zelenák V., Badanicová M., Halamová D., Cejka J., Zukal A., Murafa N., y Goerigk G., Amine-Modified Ordered Mesoporous Silica: Effect of Pore Size on Carbon Dioxide Capture, **Chemical Engineering Journal** 144 (2008) 336–342.
- 8] Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A. y Thommes, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Klumer Academic Publisher, Boston, 2004, p. 35.
- 9] Brunauer S., *The Adsorption on Gases and Vapors*, Vol. 1, Princeton Univ. Press, Princeton, N. J., 1943, pp. 96-99.
- 10] Flood E. A., *The Solid-Gas Interface*, Marcel Dekker Inc., Vol. 1, New York, 1967, p. 58-75.
- 11] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F. y Stucky G. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, **Science** 279 (1998) 548-552.
- 12] Galarneau A., Cambon H., Di Renzo F. y Fajula F., True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature, **Langmuir** 17 (2001) 8328-8335.

- 13] Wikipedia – La Enciclopedia Libre [en línea] Método de Montecarlo [Fecha de consulta: 05 Marzo 2014]. Disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_de_Montecarlo
- 14] Gregg S. J. y Sing K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Segunda Edición, Academic Press, Londres, 1982, pp. 1-3.
- 15] Koopal L. K., IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Colloid and Surface Chemistry Pure Appl. Chem. Appendix 2, 31, 1972, 578.
- 16] Sakata X., Guía de laboratorio para el tema de Adsorción del curso de Físico-química II. *Adsorción Física y Química: Operaciones Unitarias: Adsorción Química y Física* [Fecha de consulta: 05 Marzo 2014]. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/37259939/Adsorcion-Quimica-y-fisica>
- 17] Chemviron Carbon Esquema de la diferencia entre Adsorción y Absorción [Fecha de consulta: 05 Marzo 2014]. Disponible en: <http://www.chemvironcarbon.com/es/carbon-activo/adsorcion>.
- 18] Salager J. L. *Cuaderno FIRP S160A, Modulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Adsorción-Mojabilidad*, Vol. 2, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Venezuela, Mérida, 1998, pp- 2. [Fecha de consulta: 05 Marzo 2014]. Disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S160A_AdsorcionMojabilidad.pdf
- 19] Curso: CHEM 234, Spring 2011, American Dubai, Condensación en Sólidos Porosos, Capítulo 3. Adsorción en Sólidos Mesoporosos [Fecha de consulta: 05 Marzo 2014]. Disponible en: <http://www.coursehero.com/file/6131012/Condensacion-en-solidos-porosos/>
- 20] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E. y Teller E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, **J. Amer. Chem. Soc.** 62 (1940) 1723-1732.
- 21] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J. y Siemieniowska T., IUPAC Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, **Pure & Appl. Chem.** 57 4 (1985) 603-619.
- 22] Dubinin M. M., Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, USSR.
- 23] Hill T. L., Corresponding States in Multilayer Step Adsorption, **J. Phys. Chem.** 59 (1955) 1065-1067.
- 24] Polley M. H., Schaeffer W. D. y Smith W. R., Development of Stepwise Isotherms on Carbon Black Surfaces, **J. Phys. Chem.** 57 (1953) 469-471.
- 25] Greenhalgh E. y Redman E., Stepped Isotherms on Carbons, **J. Phys. Chem.** 71 (1967) 1151-1152.

- 26] Sapag K., *Curso de Caracterización Textural de Sólidos mediante Adsorción de Gases*, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México, D. F., 2010.
- 27] Esparza J. M., Tesis para obtener el grado de Dr. en Ciencias Químicas, *Estudio Experimental y Numérico de Procesos de Sorción de N₂ en Sólidos Porosos Modelo*, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, D. F., 2007.
- 28] Kaneko K., Determination of Pore Size and Pore Size Distribution, 1. Adsorbents and Catalysts, ***J. of Membrane Sci.*** 96 (1994) 59-89.
- 29] Beck J. S., Vartuli J. C., Kennedy G. J., Kresge C. T., Roth W. J. y Schramm S. E., Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves, ***Chem. Mater.*** 6 (1994) 1816-1821.
- 30] Dunn B. y Zink J. I., Sol-Gel Chemistry and Materials, ***Accounts of Chemical Research*** 40 9 (2007) 729.
- 31] Ciesla U., Fröba M., Stucky G. y Schüth F., Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide-Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate, ***Chem. Mater.*** 11 (1999) 227-234.
- 32] Kang T., Park Y., Choi K., Lee J. S. y Yi J., Ordered Mesoporous Silica (SBA-15) derivatized with Imidazole-containing Functionalities as a Selective Adsorbent of Precious Metal Ions, ***J. Mater. Chem.*** 14 (2004) 1043-1049.
- 33] Park J. C., Joo J. B. y Yi J., Adsorption of Acid Dyes Using Polyelectrolyte Impregnated Mesoporous Silica, ***Korean J. Chem. Eng.*** 22 2 (2005) 276-280.
- 34] Sáinz-Pardo J., Tesis para obtener el grado de Dr., *Incorporación de Titanio y Molibdeno en Materiales Mesoestructurados para su Aplicación en Procesos de Epoxidación de Olefinas*, Universidad Rey Juan Carlos, España, 2007.
- 35] Pérez F., Tesis para obtener el grado de I. Q., *Materiales Mesoporosos Funcionalizados con Grupos Amino Altamente Selectivos para la Captura de CO₂*, Universidad Rey Juan Carlos, España, 2009.
- 36] Gartmann N., Schütze C., Ritter H. y Brühwiler D., The Effect of Water on the Functionalization of Mesoporous Silica with 3-Aminopropyltriethoxysilane, ***J. Phys. Chem. Lett.*** 1 (2010) 379-382.
- 37] Pasternack R. M., Amy S. R. y Chabal Y. J., Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature, ***Langmuir*** 24 (2008) 12963-12971.
- 38] Ojeda M. L., Tesis para obtener el grado de Dra., en Ciencias Químicas, *Nanomateriales Mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16 obtenidos por Métodos Sol-Gel de Autoensamblaje: Aspectos Texturales y Mecanismo de Formación por Sondas Espectroscópicas*, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, México, D. F., 2005.

- 39] Polanyi M., The Potential Theory of Adsorption, **Science** 141 (1963) 1010-1013.
- 40] Hill T. L., Statistical Thermodynamics of the Transition Region Between Two Phases. I. Thermodynamics and Quasithermodynamics, **J. Phys. Chem.** 56 (1952) 526-531.
- 41] Martín J. M., Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones. 3. Evaluación de superficies de Carbones, Universidad de Alicante, pp-11.
- 42] Carrott P. J. M. y Sing K. S. W., Multilayer Adsorption on Nitrogen and Alkanes by Non-porous Carbons and Silicas, **Pure & Appl. Chem.** 61 11 (1989) 1835-1840.
- 43] Mariana Ponce, Laura Munguía, J. Marcos Esparza, Isaac Kornhauser y Fernando Rojas, On Scrutinizing the Classical Polanyi Adsorption Potential Theory for Vapour Uptake Occurring in the Mesopores of Curved Shapes, **Adsorption Science & Technology** 29 6 (2011) 585-594.
- 44] Harkins W. D. y Jura G., Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, **J. Amer. Chem. Soc.**, 66 (1944) 1366–1373.
- 45] Kruk M. y Jaroniec M., Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87K Developed Using Model MCM-41 Materials, **Chem. Mater.**, 12 (2000) 222-230.
- 46] Broekhoff J.C.P. y de Boer J.H., **J. Catal.** 9 (1) (1967) 8-14.
- 47] Mayagoitia, V. y Kornhauser I., Potencial de Adsorción y Capilaridad, Memorias del VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Querétaro, México, 1980, pp. 238-242.
- 48] Broekhoff J. C. P. y Linsen B. G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Chapter 1, Studies on Pore Systems in Adsorbents and Catalysts, Academic Press, London, 1970, 36-39.
- 49] Philip J. R., Adsorption and Geometry: The Boundary Layer Approximation, **J. Chem. Phys.** 67 4 (1977) 1732–1741.
- 50] Esparza J. M., Ojeda M. L., Campero A., Hernández G., Felipe C., Asomoza M., Cordero S., Kornhauser I. y Rojas F., Development and Sorption Characterization of Some Model Mesoporous and Microporous Silica Adsorbents, **J. Mol. Catal. A** 228 (2005) 97-110.
- 51] Ojeda M. L., Esparza J. M., Campero A., Cordero S., Kornhauser I. y Rojas F., On Comparing BJH and NLDFT Pore-Size Distributions Determined from N₂ Sorption on SBA-15 Substrata, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 5 (2003) 1859-1866.

- 52] Ravikovitch P. I., Haller G. L. y Neimark A. V., Density Functional Theory Model for Calculating Pore Size Distributions: Pore Structure of Nanoporous Catalysts, **Advances in Colloid and Interface Science** 76-77 (1998) 203-226.
- 53] Quenched Solid State Functional Theory (QSDF) for Pore Size Analysis of Disordered Carbon – Quantachrome Instruments, [Fecha de consulta: 03 Diciembre 2013]. Disponible en: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5191>.
- 54] Sullivan, D. E., Van der Waals Model of Adsorption, **Phys. Rev. B** 20 10 (1979) 3991-4000.
- 55] Carnahan N. F. y Starling K. E., **J. Chem. Phys.** 51 (1969) 635.
- 56] Tarazona P., **Phys. Rev. A.** 31 (1985) 3672.
- 57] Tazazona P., Marconi U. y Evans R., **Mol Phys.** 60 (1987) 573.
- 58] Neimark A. V., **Langmuir** 11 (1995) 4183.
- 59] Ravikovitch P. I., Domhnaill S.C. Ó, Neimark A. V., Schüth F. y Unger K. K., **Langmuir** 11 (1995) 4765.
- 60] Tjatjopoulos G. J., Feke D. L. y Mann J. A., **The Journal of Physical Chemistry** 92 13 (1988) 4006-4007.
- 61] Kalos M. H. y Whitlock P. A., *Monte Carlo Methods Volume I: Basics*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- 62] Allen M. P. y Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 63] Barry J., *Monte Carlo Methods for Sampling Classical and Quantum Particles*, Swarthmore College, Department of Physics and Astronomy, 2007.
- 64] Ravikovitch P. I., Wei D., Chueh W. T., Haller G. L. y Neimark A. V., Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption, **J. Phys. Chem. B** 101 (1997) 3671-3679.
- 65] Ravikovitch P. I., Vishnyakov A., Russo R. y Neimark A. V., Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, CO₂ Adsorption Isotherms, **Langmuir** 16 (2000) 2311-2320.
- 66] Toso J. P., Tesis para obtener el grado de Dr., *Caracterización de Carbones Activados Nanoporosos Mediante Simulación Computacional*, Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2011.
- 67] Davies G. M., Seaton N. A. y Vassiliadis V. S., Calculation of pore size distribution of activated carbons from adsorption isotherms, **Langmuir** 15 (1999) 8235-8245

- 68] Davies G. M. y Seaton N. A., The effect of the choice of pore model on the characterization of the integral structure of microporous carbons using pore size distribution, **Carbon** 36 10 (1998) 1473-1490.
- 69] Davies G. M. y Seaton N. A., Development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons, **Langmuir** 15 (1999) 6263-6276.
- 70] Jagiello J. y Thommes M. Comparison of DFT characterization methods base on N₂, Ar, CO₂ and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions, **Carbon** 42 (2004) 1227-1232.
- 71] Oliver J. P., Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data, **Carbon** 36 (1998) 1469-1472.
- 72] Yu C-H., Huang C.-H. y Tan C.-S., A review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption, **Aerosol and Air Quality Research** 12 (2012) 745-769.
- 73] Huang C.-H., Klinthong W. y Tan C.-S., SBA-15 Grafted with 3-aminopropyl triethoxysilane in Supercritical Propane for CO₂ Capture, **J. of Supercritical Fluids** 77 (2013) 117-126.
- 74] Stein A., Melde B. J. y Schrodin R. C., Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates-Nanoscopic Reactors Coming of Age, **Adv. Mater.** 12 19 (2000) 1403-1419.
- 75] Harlik P. J. E. y Sayari A., Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 5. Triamine Grafted Material with Exceptional CO₂ Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance, **Ind. Eng. Chem. Res.** 46 (2007) 446-458.
- 76] Serna R., Belmabkhout Y y Sayari A., Further Investigations of CO₂ Capture using Triamine-grafted Pore-expanded Mesoporous Silica, **Chemical Engineering Journal** 158 (2010) 513-519.
- 77] Serna R., Belmabkhout Y y Sayari A., Modeling Adsorption of CO₂ on Amine-functionalized Mesoporous Silica. 2: Kinetics and Breakthrough Curves, **Chemical Engineering Journal** 161 (2010) 182-190.
- 78] Serna R., Belmabkhout Y y Sayari A., Modeling CO₂ Adsorption on Amine-functionalized Mesoporous Silica. 1. A Semi-empirical Equilibrium Model, **Chemical Engineering Journal** 161 (2010) 173-181.
- 79] Thommes M., Köhn R. y Fröba M., Sorption and Pore Condensation behavior of Pure Fluids in Mesoporous MCM-48 Silica, MCM-41 Silica, SBA-15 Silica and Controlled-pore Glass at Temperatures Above and Below the Bulk Triple Point, **Appl. Surf. Sci.** 196 (2002) 239-249.
- 80] a) Propiedades electrónicas, [Fecha de consulta: 11 Junio 2014]. Disponible en: <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/properiodicas/polarizabilidad.html>. b) Enciclopedia de los Gases [Fecha de consulta: 11 Junio 2014]. Disponible en: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=9&GasID=5>

CONCLUSIONES

Y

PERSPECTIVAS

FUTURAS

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Finalmente se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos de la realización de este trabajo. Van desde la síntesis, funcionalización y caracterización del sólido SBA-15, así como de la simulación de estos materiales con el método *in silico* MCGC.

Además de plantearse el trabajo a realizar en un futuro.

Síntesis

- El método utilizado para la síntesis de SBA-15 resultó ser efectivo, debido a que la estructura del material fue la esperada (poros cilíndricos uniformes), como se muestra en las microscopias.
- El comportamiento presentado por las muestras corresponden a lo esperado, una mayor cantidad de N₂ adsorbido, una vez que se calcino la muestra, debido a la liberación de materia orgánica (agua, surfactante, etc.) que pudiera obstruir los poros. Posteriormente una disminución en la adsorción de adsorbible dada por la obstrucción de los algunos mesoporos pequeños y microporos que pudieran encontrarse en las paredes de los mesoporos.
- El procedimiento utilizado para la funcionalización del material SBA-15 denominado "anclaje" presentó inconvenientes al adsorber CO₂. Suponemos pudiera deberse a la baja cantidad de grupos silanol (Si-OH) presentes en el sólido, trayendo como consecuencia una cantidad relativamente pequeña de grupos amino, evitando así una mayor adsorción de CO₂.

MCGC

- El método MCGC es una muy buena opción para poder calcular isothermas con geometría cilíndrica con adsorbibles como N₂ y Ar a sus temperaturas de ebullición normales, respectivamente (77.35K y 87.29K).
- Muestran la etapa de condensación dentro del sólido presentada también por las isothermas experimentales.
- Si se amplía el banco de isothermas (intervalo extenso de diámetros de poro) probablemente se podrán alcanzar áreas superficiales que se aproximen a las obtenidas con las muestras experimentales.
- Las magnitudes del potencial de adsorción son proporcionales al espacio de adsorción dependiendo de la proximidad de las paredes, es decir del diámetro del poro. Las curvas características, representan la estructura porosa del material, que en los casos estudiados son representativas de materiales mesoporosos.

- El modelo MGP resulta ser una herramienta útil e interesante en la simulación de isotermas, se aproxima en cierta medida a los resultados experimentales. Aunque si lo que se requiere es un estudio más fino se sustituye por el método MGM ya que presenta una mejor aproximación de la estructura porosa del material debido a que se incluyen diversas geometrías de poros en MCGC.

Perspectivas a Futuro

- Ampliar banco de isotermas para las muestras ya calculadas.
- Utilizar la regla de Lorentz Berthelot, para calcular los parámetros potenciales de la molécula de APTES (ϵ_{sf}/k_B y σ_{sf}).
- Introducir al programa MCGC los valores de potenciales de Lennard-Jones, energías, etc., correspondientes a la molécula de APTES, para obtener el banco de isotermas y la isoterma modelo que posteriormente será comparada con la isoterma experimental.
- Con los parámetros anteriores se simularán isotermas modelo para obtener CC's de la muestra funcionalizada con APTES.
- Simulación de la isoterma modelo de SBA-15 con CO₂ como adsorbible para compararla con las obtenidas experimentalmente a 0°C.
- Simulación de la isoterma modelo de SBA-15 funcionalizada con APTES y CO₂ a 0°C.
- Obtención de isotermas de adsorción de N₂, Ar y CO₂ a partir de sus CC's.

PUBLICACIONES OBTENIDAS DE ESTA TESIS

- ☞ Mariana Ponce, Armando Domínguez, J. Marcos Esparza, Isaac Kornhauser y Fernando Rojas, Thermodynamic Study of Nucleation Effects on Vapor-Liquid Transitions Occurring in Porous Substrates, **Top. Catal.** 54 (2011) 114-120.

- ☞ Mariana Ponce, Laura Munguía, J. Marcos Esparza, Isaac Kornhauser y Fernando Rojas, On Scrutinizing the Classical Polanyi Adsorption Potential Theory for Vapour Uptake Occurring in the Mesopores of Curved Shapes, **Adsorption Science & Technology** 29 6 (2011) 585-594.

ÍNDICE DE SIMBOLOS

MCGC	Monte Carlo Gran Canónico
TFDNL	Teoría Funcional de Densidad No Local
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
DR-X	Difracción de Rayos X
SBA-15	Estructura porosa cilíndrica
2D	Bidimensional
APTES	3-aminopropiltrietoxisilano
D_p	Diámetro de poro
FDFP	Función de Distribución de Tamaños de Poro
CC	Curva Característica
DTP	Distribución de Tamaños de Poro
TPA	Teoría de Potencial de Adsorción
BdB	Broekhoff y de Boer
CAPITULO I	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
m	Masa de la muestra
p	Presión del vapor
T	Temperatura
n	Cantidad del gas adsorbido
p^0	Presión de saturación del vapor
BDDT	Brunauer, Deming, Deming y Teller
BET	Brunauer, Emmett y Teller
p/p^0	Presión de vapor relativa
A_s	Área superficial específica
CAPITULO II	
CMC	Concentración micelar crítica
M41S	Familia de materiales mesoporosos nanoestructurados
MCM-48	Estructura porosa cúbica
MCM-50	Estructura porosa laminar
PO	Óxido de propileno
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Copolímero en tribloques
P123	Pluronic
EO	Óxido de etileno
Si-OH	Silanol
-X, -OR, -NH	Grupos funcionales
N ₂	Nitrógeno
Ar	Argón
CO ₂	Dióxido de carbono
APS	Aminopropilsilano
HCl	Ácido clorhídrico
EtOH	Etanol
TEOS	Tetraetil-ortosilicato
CAPITULO III	
ε	Campo de potencial
ε_i	Nivel del potencial de adsorción en un punto i de la interface líquido-vapor
l	Líquido
v	Vapor
δ_i	Densidad de la molécula adsorbida
δ_x	Densidad de la molécula de adsorbible en la fase gas

M	Masa molar de la molécula de adsorbente
W_i	Volumen del espacio de adsorción encerrado por ε_i
W	Volumen total del espacio de adsorción
a	Constante de van der Waals
β	Coefficiente de afinidad
\emptyset	Potencial de adsorción
K_t	Constante de interacción
r	Distancia entre la molécula de adsorbato y la molécula de adsorbente
V	Volumen
(S)	Zona ocupada por las moléculas del sólido adsorbente
t	Espesor de la capa adsorbida
σ	Diámetro de la molécula de adsorbible Diámetro molecular efectivo para el adsorbato
R_g	Constante universal de los gases
K_{N_2}	Constante de interacción del Nitrógeno
K_{Ar}	Constante de interacción del Argón
σ^{lv}	Tensión interfacial de la interface líquido-vapor
v^l	Volumen molar del adsorbato supuesto como un líquido
r_m	Radio medio de curvatura de la interface líquido-vapor
$\emptyset(t)$	Interacción atractiva entre las moléculas del adsorbato y las del adsorbente
$\sigma^{lv\infty}$	Tensión superficial del adsorbato en estado líquido en contacto con su vapor saturado
t_c	Espesor crítico
r_p	Radio de poro
G-S	Gregg-Sing
K-J	Kruk-Jaroniec
H-J	Harkins-Jura
LJ	Lennard-Jones
SBA-16	Estructura porosa esférica

CAPITULO IV

MGP	Método de geometría plana
MGM	Método de geometría mixta
TFD	Teoría Funcional de Densidad
$\rho(r)$	Densidad del fluido local del adsorbato
$\rho(r)$	Perfil de densidad
ρ	Densidad de partícula
μ	Potencial químico
GPT	Gran potencial termodinámico
F	Energía libre de Helmholtz
U_{ext}	Potencial impuesto por las paredes de los poros
Φ_{attr}	Potencial atractivo
Λ	Longitud de onda térmica de Broglie en el intervalo de los gases ideales
F^{ex}	Exceso de energía libre
ω	Función de ponderación
WCA	Weeks-Chandler- Andersen
r_m	Radio medio
r_c	Distancia de corte
MIL	Multiplicadores Indeterminados de Lagrange
$\mu_H(\rho)$	Potencial químico de esferas rígidas
$P_H(\rho)$	Presión del fluido de esferas rígidas
ε_{ff}	Profundidad del potencial fluido-fluido
σ_{ff}	Distancia en la que el potencial entre partículas es cero (fluido-fluido)
d_{HS}	Diámetro equivalente de la esfera rígida

r	Coordenada radial
ρ_g	Densidad del gas volumétrico
σ_{ss}	Diámetro efectivo de átomos de oxígeno en las paredes del poro
D_{in}	Diámetro interno del poro
D_p	Diámetro de poro cilíndrico
MC	Monte Carlo
W	Conjunto de estados microscópicos accesibles del sistema
o	Estado inicial
b	Estado final
acc	Probabilidad de aceptar un movimiento
φ	Función o matriz simétrica
N	Número de partículas
U	Energía interna del sistema
S	Entropía
H	Hamiltoniano
r^N	Coordenadas de todas las N partículas
p^N	Momentos correspondientes
s	Coordenada radial, representa a r escalado
L	Distancia escalada
F^{id}	Energía libre de un gas ideal
V_0	Volumen total del sistema más el del depósito
M	Partículas totales
μ^{id}	Potencial para gas ideal
k_B	Constante de Boltzmann
C_M	Energía libre del sistema total
Θ	Función de partición para el ensamble Canónico de N partículas
z	Actividad
U_{LJ}	Potencial Lennard-Jones
U_{ff}	Potencial fluido-fluido
r'	Separación intermolecular
r'_c	Radio de corte
ε_{ff}	Profundidad del pozo de potencial
σ_{ff}	Diámetro de la molécula de N_2 supuesta como esfera rígida
(s)	Fluido
R	Distancia perpendicular desde el centro del eje del poro al centro de un átomo del sólido
d	Distancia perpendicular desde el centro del eje del poro al centro de una molécula de gas
$R - d$	Separación intermolecular
σ_{sf}	Distancia entre átomo de sólido-molécula de gas, con potencial de cero
ρ_s	Densidad de átomos de oxígeno en la pared de los poros
$F[\alpha, \beta, \gamma, \chi]$	Serie hipergeométrica
PMC	Pasos de Monte Carlo
n_0	Número de pasos
M	Mediciones
N_{exp}	Cantidad adsorbida en la isoterma experimenta
P_i	presión
$\rho(H, P_i, T)$	Cantidad adsorbida en la isoterma monoporos modelo
$H[\text{Å}]$	Separación entre placas característica
$f(H)$	Función de Distribución de Tamaños de Poro
n	Número total de puntos experimentales
m	Número finito de subintervalos
δH_j	Longitud del j -ésimo subintervalo
f_j^*	Factor para obtener el volumen de poro

$f_j^* \delta H_j$	Volumen de poro por gramo de muestra para los poros con dimensión H pertenecientes al j – ésimo subintervalo
$A_{i,j}^*$	Áreas aproximadas
F_{RUG}	Factor de la rugosidad de la DTP
$f_j^{*p(2)}$	Derivadas segundas en poros planos
$f_j^{*t(2)}$	Derivadas segundas en poros triangulares
α	Parámetro libre que determina el peso de la rugosidad de la DTP
R_{REG}	Término de regularización
R_{ERROR}	Residuo
N_{Mod}	Isoterma modelo multiporo
S	isoterma modelo en la región a bajas presiones
A_j^{*p}	Áreas aproximadas en poros planos
A_j^{*t}	Áreas aproximadas en poros triangulares
$\rho^p(H, P_i, T)$	Cantidad adsorbida en la isoterma monoporo modelo de poros planos
$\rho^t(H, P_i, T)$	Cantidad adsorbida en la isoterma monoporo modelo de poros triangulares

CAPITULO V y VI

C_{BET}	Constante de Brunauer-Emmett- Teller
A_{S-BET}	Área superficial obtenida con la ecuación BET
$A_{S-TFDNL}$	Área superficial obtenida con el método TFDNL
$A_{S-BJHAds}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de adsorción
$A_{S-BJHDes}$	Área superficial obtenida con el método BJH en la rama de desorción
$A_{SE-Gráfico t}$	Área superficial externa obtenida con el método Gráfico-t
$A_{Microp-Gráfico t}$	Área de microporos obtenida con el método Gráfico-t
$A_{S-Gráfico \alpha}$	Área superficial obtenida con el método Gráfico- α
DTP_{TFDNL}	DTP obtenido con el método TFDNL
DTP_{BJHAds}	DTP obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
DTP_{BJHDes}	DTP obtenido con el método BJH de la rama de desorción
$V_{Poros Total}$	Volumen de poro total
$V_{Microp-Gráfico t}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico-t
$V_{Microp-Gráfico \alpha}$	Volumen de microporos obtenido del método Gráfico- α
$D_p-TFDNL$	Diámetro de poro calculado con el método TFDNL
$D_p-BJHAds$	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de adsorción
$D_p-BJHDes$	Diámetro de poro obtenido con el método BJH de la rama de desorción
$V_M^{CO_2}$	Volumen molar de CO_2
$V_M^{N_2}$	Volumen molar de N_2
V_M^{Ar}	Volumen molar de Ar

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE PORO PROPUESTA POR LA IUPAC.....	20
TABLA 2. CLASIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE MICROPOROS PROPUESTA POR LA IUPAC.....	20
TABLA 3. CARACTERÍSTICAS PRESENTADAS POR LOS DISTINTOS TIPOS DE ISOTERMAS DE SORCIÓN.....	21
TABLA 4. CARACTERÍSTICAS DE LOS DIVERSOS CICLOS DE HISTÉRESIS DE N ₂	24
TABLA 5. DESCRIPCIÓN DE LOS DIVERSOS CICLOS DE HISTÉRESIS DE ACUERDO A LA CLASIFICACIÓN DE EVERETT.....	25
TABLA 6. VALORES DE TENSIÓN SUPERFICIAL DE N ₂ Y AR A 77.35K Y 87.29K ^[41]	43
TABLA 7. PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES INTERMOLECULARES PARA LA APROXIMACIÓN LJ.....	58
TABLA 8. NOMENCLATURA PARA EL SÓLIDO MESOPOROSO SBA-15 EN LA ADSORCIÓN DE N ₂ A 76K.....	71
TABLA 9. PROPIEDADES TEXTURALES DEL MATERIAL SBA-15 SIN CALCINAR, SBA-15 CALCINADO A 500 °C Y SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES.....	72
TABLA 10. NOMENCLATURA UTILIZADA PARA DESCRIBIR LAS PROPIEDADES TEXTURALES DEL SÓLIDO SBA-15.....	79
TABLA 11. PROPIEDADES TEXTURALES OBTENIDAS A PARTIR DE LA SORCIÓN DE N ₂ A 76K EN MUESTRAS SBA-15 CALCULADAS MEDIANTE DIFERENTES APROXIMACIONES. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	80
TABLA 12. NOMENCLATURA PARA EL SÓLIDO MESOPOROS SBA-15 EN LA ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273.15K.....	86
TABLA 13. PROPIEDADES TEXTURALES EN LA ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273K EN LAS MUESTRAS SBA-15B Y SBA-15C. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM]..	89
TABLA 14. NOMENCLATURA UTILIZADA PARA DESCRIBIR LAS PROPIEDADES TEXTURALES DEL SÓLIDO SBA-15.....	100
TABLA 15. PROPIEDADES TEXTURALES EN LA ADSORCIÓN DE N ₂ A 76K EN LAS MUESTRAS DE SBA-15 CALCULADAS CON MCGC. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	101
TABLA 16. PROPIEDADES TEXTURALES EN LA ADSORCIÓN DE N ₂ A 77K SOBRE LA MUESTRA DE SBA-15 CALCINADA A 500 °C CALCULADA CON MCGC. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	104
TABLA 17. PROPIEDADES TEXTURALES OBTENIDAS DE LA ADSORCIÓN DE N ₂ A 86K SOBRE LAS MUESTRAS DE SBA-15 CALCULADAS CON MCGC. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	107
TABLA 18. PROPIEDADES FÍSICAS DEL NITRÓGENO Y EL ARGÓN ^[80]	109
TABLA 19. PROPIEDADES TEXTURALES EN LA ADSORCIÓN DE AR A 87K EN LAS MUESTRAS DE SBA-15 CALCINADA A 500 °C. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	111
TABLA 20. PROPIEDADES TEXTURALES OBTENIDAS DE LA ADSORCIÓN DE AR A 77K SOBRE LAS MUESTRAS DE SBA-15. <i>AS</i> [M ² G ⁻¹], <i>DTP</i> [CM ³ G ⁻¹ NM ⁻¹], <i>Vp</i> [CM ³ G ⁻¹] Y <i>Dp</i> [NM].....	114
TABLA 21 VOLÚMENES TOTALES DE PORO OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS MCGC, TFDNL Y MGM.....	117
TABLA 22. CONTRIBUCIÓN DE LOS VOLÚMENES OBTENIDOS DE MGM A PARTIR DE MCGC.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN GRANO POROSO HIPOTÉTICO MOSTRANDO DISTINTOS TIPOS DE POROS: (A) A TRAVÉS DE, (B) CERRADO, (C) CIEGO, (I) INTERCONECTADOS, (R) JUNTO A ALGUNA RUGOSIDAD ^[1]	10
FIGURA 2. INCORPORACIÓN DE SUSTANCIAS GASEOSAS, VAPORES O CUERPOS DISUELTOS EN LA SUPERFICIE EXTERNA DE UN SÓLIDO O UN LÍQUIDO ^[16]	17
FIGURA 3. ESQUEMA DE UNA ESPONJA ABSORBIENDO UN FLUIDO EN SU INTERIOR	17
FIGURA 4. ESQUEMA DE LA DIFERENCIA ENTRE (A) ADSORCIÓN Y (B) DESORCIÓN ^[17]	18
FIGURA 5. PROCESO DE ADSORCIÓN FÍSICA DE UN GAS SOBRE UNA SUPERFICIE ^[19]	18
FIGURA 6. ADSORCIÓN EN CAPAS MÚLTIPLES	19
FIGURA 7. CLASIFICACIÓN DE LOS POROS DE ACUERDO A SU TAMAÑO PROPUESTA POR LA IUPAC ^[1]	20
FIGURA 8. CLASIFICACIÓN ADOPTADA POR LA IUPAC PARA LOS SEIS PRINCIPALES TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN ^[15]	21
FIGURA 9. ETAPAS DE LA ADSORCIÓN DE UN FLUIDO DENTRO DE UN PORO PARA LLEGAR A LA CONDENSACIÓN ^[26]	23
FIGURA 10. CLASIFICACIÓN DE LA IUPAC PARA CURVAS DE HISTÉRESIS ^[21]	23
FIGURA 11. CANALES CILÍNDRICOS BIEN DEFINIDOS CARACTERÍSTICOS DE UN CICLO H1	24
FIGURA 12. POSIBLES ESTRUCTURAS DE POROS DE LOS CICLOS QUE DE HISTÉRESIS TIPO H2	24
FIGURA 13. POROS ENTRE PLACAS PARALELAS CARACTERÍSTICAS DE UN CICLO TIPO H3	24
FIGURA 14. POROS ENTRE PLACAS PARALELAS PARA CICLOS DE HISTÉRESIS H4	24
FIGURA 15. CLASIFICACIÓN PROPUESTA POR EVERETT PARA LOS CICLOS DE HISTÉRESIS ^[15]	25
FIGURA 16. SURFACTANTE CATIÓNICO ^[34]	29
FIGURA 17. ESTRUCTURAS DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS DE LA FAMILIA M41S: A) MCM-41, B) MCM-48 Y C) MCM-50 ^[35]	30
FIGURA 18. REPRESENTACIÓN DEL MECANISMO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOESTRUCTURADO SBA-15 ^[35]	31
FIGURA 19. REPRESENTACIÓN DE LOS MICROPOROS Y MESOPOROS DENTRO DEL SÓLIDO SBA-15 ^[35]	31
FIGURA 20. ANCLAJE DE COMPUESTOS ORGANOSILANOS SOBRE UN MATERIAL SILÍCEO MESOPOROSO PURO ^[35]	33
FIGURA 21. TAMAÑO DE LA MOLÉCULA DE APTES ^[38]	33
FIGURA 22. FORMACIÓN DE CARBAMATO INTERMOLECULAR ENTRE EL CO ₂ Y EL GRUPO: A) PROPILAMINO Y B) ETILENDIAMINA ^[35]	34
FIGURA 23. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL ESPACIO DE ADSORCIÓN <i>W</i> CORRESPONDIENTE A DIFERENTES NIVELES DE POTENCIAL (ϵi); LAS LÍNEAS PUNTEADAS DELIMITAN LOS VOLÚMENES DE ADSORBATO, <i>W_i</i> , CORRESPONDIENTES A CADA VALOR DE ϵi ^[9]	37
FIGURA 24. CONJUNTO DE CURVAS CARACTERÍSTICAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ A 77.35K Y AR A 87.29K EN SUPERFICIES PLANAS. G-S (GREGG-SING), K-J (KRUK-JARONIEC) Y H-J (HARKINS-JURA). EN EL INTERVALO DE PRESIONES RELATIVAS DE 0 A 1	41
FIGURA 25. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ Y AR EN UNA SUPERFICIE PLANA A 77.35K Y 87.29K	42
FIGURA 26. CURVAS CARACTERÍSTICAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ Y AR A 77.35K Y 87.29K EN CAVIDADES ESFÉRICAS DE 10 NM DE DIÁMETRO	42
FIGURA 27. CURVAS CARACTERÍSTICAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ Y AR A 77.35K Y 87.29K EN CAVIDADES CILÍNDRICAS DE UNIDAD DE LONGITUD CON DIÁMETROS (A) 10 NM Y (B) 5 NM	44
FIGURA 28. COMPARACIÓN ENTRE LAS CURVAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS PARA UNA MUESTRA DE SBA-16 Y APLICANDO LA ECUACIÓN DE BDB PARA UNA CAVIDAD ESFÉRICA DE 9.5 NM DE DIÁMETRO	44

FIGURA 29. COMPARACIÓN ENTRE LAS CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UNA MUESTRA DE SBA-15 Y UNA CAVIDAD CILÍNDRICA DE 7.3 NM DE DIÁMETRO.....	45
FIGURA 30. INTERCAMBIO DE PARTÍCULAS DE GAS IDEAL ($M - N$ PARTÍCULAS, VOLUMEN $V_0 - V$) CON UN SISTEMA DE N -PARTÍCULAS (VOLUMEN V). SE MODELA EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO APLICADO A UN GAS DE "INTERACCIÓN" DE N PARTÍCULAS (DONDE N ES VARIABLE) EN UN VOLUMEN V QUE PUEDE INTERCAMBIAR PARTÍCULAS CON EL RESERVORIO DE GAS IDEAL ^[63]	53
FIGURA 31. INTERACCIONES MOLÉCULA DE GAS-MOLÉCULA DE GAS.....	57
FIGURA 32. POTENCIAL DE INTERACCIÓN DE UN ÁTOMO DE SÓLIDO Y UNA MOLÉCULA DE GAS.....	57
FIGURA 33. INTERACCIONES ÁTOMO DE SÓLIDO-MOLÉCULA DE GAS.....	58
FIGURA 34. EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO CON DIFERENTES NÚMEROS DE MOLÉCULAS CUANDO TIENDE HACIA EL ESTADO DE EQUILIBRIO.....	59
FIGURA 35. ADSORCIÓN DE N_2 A 76K EN UN CILINDRO DE RADIO DE 3 NM Y LONGITUD DE 10 NM.....	60
FIGURA 36. BANCO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N_2 A 76K PARA POROS CILÍNDRICOS CON DIÁMETROS DE 1-9.5 NM EN INTERVALOS DE 0.5 NM Y LONGITUD DE 10 NM.....	60
FIGURA 37. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE N_2 A 76K OBTENIDAS CON EL MÉTODO MCGC PARA EL SÓLIDO SBA-15 CALCINADO A 500 °C, CON DIÁMETROS DE PORO DE: (→) 2.0 NM, (→) 3.0 NM, (→) 4.0 NM, (→) 6.0 NM Y (→) 8.0 NM.....	61
FIGURA 38. ISOBARA MODELO OBTENIDA DE LA SIMULACIÓN DE ISOTERMAS MONOPORO DE MGP.....	63
FIGURA 39. ISOTERMA EXPERIMENTAL Y UN AJUSTE A 20 PARÁMETROS.....	64
FIGURA 40. REPRESENTACIÓN DE LA DTP OBTENIDA PARA UNA ISOTERMA. CUYO ANCHO ESTÁ LIGADO A LOS 20 SUBINTERVALOS $\delta H_j \text{Å}$ EN LOS QUE SE DIVIDIÓ EL INTERVALO H_{min}, H_{max}	65
FIGURA 41. DTP OBTENIDA APLICANDO MGM A LA ISOTERMA EXPERIMENTAL. CON UN INTERVALO DIVIDIDO EN 10 SEGMENTOS. LAS ALTURAS DE CADA UNO DE LOS 10 PARÁMETROS REPRESENTA LA POROSIDAD TOTAL EN EL INTERVALO CORRESPONDIENTE. EN CADA BARRA SE DISCRIMINA LA POROSIDAD DE PORO PLANO DE LA TRIANGULAR, POR LO QUE AL IGUAL QUE EL AJUSTE CON MGP ESTE AJUSTE ES A 20 PARÁMETROS.....	67
FIGURA 42. ESQUEMA DE LA FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS AMINO DEL MATERIAL SBA-15 (MATERIAL SILÍCEO), SUPONIENDO QUE ES LINEAL Y PERPENDICULAR A ÉSTE ^[35]	71
FIGURA 43. PATRONES DE DR-X DE LOS SUBSTRATOS SBA-15 SIN CALCINAR (---), SBA-15 CALCINADO (---) Y SBA-15 FUNCIONALIZADO (—).....	72
FIGURA 44. MICROSCOPIA MET DE LA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500°C.....	73
FIGURA 45. MICROSCOPIAS MET QUE MUESTRAN LA LONGITUD DE LOS POROS EN EL ESPÉCIMEN SBA-15 CALCINADO A 500°C.....	74
FIGURA 46. MICROSCOPIA MET DEL MATERIAL SBA-15 FUNCIONALIZADO EN SU SUPERFICIE CON EL GRUPO APTES.....	75
FIGURA 47. MICROSCOPIAS MET LONGITUDINALES DEL SÓLIDO SBA-15 FUNCIONALIZADO CON EL GRUPO APTES.....	77
FIGURA 48. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE N_2 A 76K DEL SÓLIDO POROSO: SBA-15 SIN CALCINAR (→ SBA-15A), SBA-15 CALCINADO A 500°C (→ SBA-15B) Y SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES (→ SBA-15C).....	78
FIGURA 49. ISOTERMA DE SORCIÓN DE N_2 A 76K DEL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500°C (→ SBA-15C).....	78
FIGURA 50. DTP'S CALCULADAS CON EL MÉTODO TFDNL PARA LOS MATERIALES SINTETIZADOS: SBA-15A (→ SIN CALCINAR), SBA-15B (→ CALCINADO A 500°C) Y SBA-15C (→ FUNCIONALIZADO CON APTES).....	81
FIGURA 51. DTP DEL SÓLIDO SBA-15 SIN CALCINAR UTILIZANDO TFDNL PARA N_2	82
FIGURA 52. DTP DEL SÓLIDO SBA-15 CALCINADO A 500°C UTILIZANDO TFDNL PARA N_2	82

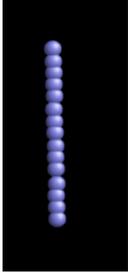
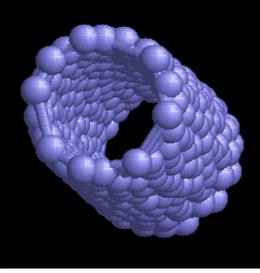
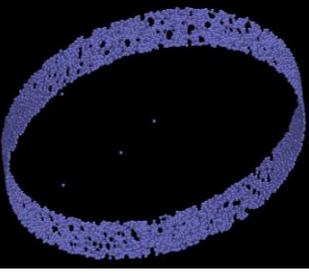
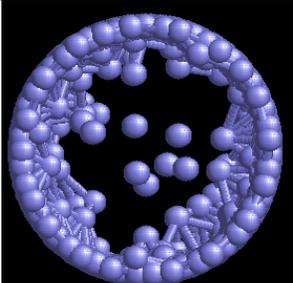
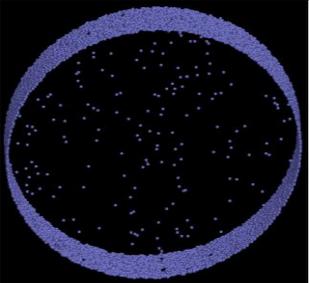
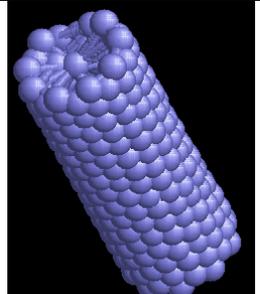
FIGURA 53. DTP DEL SÓLIDO SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES UTILIZANDO TFDNL PARA N ₂	83
FIGURA 54. CURVAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SÓLIDOS POROSOS: (■) SBA-15A, (□) SBA-15B Y (▲) SBA-15C PARA EL ADSORBIBLE N ₂ A 76K.....	84
FIGURA 55. GRÁFICOS T DE N ₂ A 76K PARA LOS MEDIOS POROSOS : (■) SBA-15A, (□) SBA-15B Y (▲) SBA-15C	85
FIGURA 56. GRÁFICOS αS DE N ₂ A 76K PARA LOS MEDIOS POROSOS: (■) SBA-15A, (□) SBA-15B Y (▲) SBA-15C	85
FIGURA 57. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273.15K PARA LA MUESTRA POROSA SBA-15 CALCINADA A 500°C	86
FIGURA 58. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273.15K PARA LA MUESTRA POROSA SBA-15 FUNCIONALIZADA CON APTES	87
FIGURA 59. COMPARACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 273K EN (■) SBA-15B Y (▲) SBA-15C	87
FIGURA 60. CURVA CARACTERÍSTICA DE CO ₂ PARA EL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500°C	88
FIGURA 61. CURVA CARACTERÍSTICA DE CO ₂ PARA SÓLIDO POROSO SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES	88
FIGURA 62. COMPARACIÓN ENTRE LA ISOTERMA EXPERIMENTAL DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA SBA-15 SIN CALCINAR (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 76K.....	93
FIGURA 63. DTP'S DE N ₂ A 76K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 SIN CALCINAR CALCULADAS POR LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	93
FIGURA 64. COMPARACIÓN ENTRE LA CURVA CARACTERÍSTICA EXPERIMENTAL DE UNA MUESTRA SBA-15 SIN CALCINAR (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 76K.....	94
FIGURA 65. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE N ₂ A 76K SOBRE SBA-15 SIN CALCINAR. LAS LÍNEAS RECTAS SE AJUSTAN SOLAMENTE A LOS PUNTOS EN QUE EL VOLUMEN ADSORBIDO ES PROPORCIONAL AL ESPESOR, T, DE LA CAPA ADSORBIDA.....	95
FIGURA 66. COMPARACIÓN ENTRE LA ISOTERMA EXPERIMENTAL DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINA A 500°C (■) Y SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 76K.....	96
FIGURA 67. DTP'S DE N ₂ A 76K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500 °C CALCULADAS POR LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	96
FIGURA 68. COMPARACIÓN ENTRE LA CURVA CARACTERÍSTICA EXPERIMENTAL DE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500°C (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 76K.....	97
FIGURA 69. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE N ₂ A 76K SOBRE SBA-15 CALCINADO A 500°C	97
FIGURA 70. COMPARACIÓN ENTRE LA ISOTERMA EXPERIMENTAL DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA SBA-15 FUNCIONALIZADA CON APTES (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) DE N ₂ A 76K.....	98
FIGURA 71. DTP'S DE N ₂ A 76K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES Y CALCULADAS POR LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	99
FIGURA 72. COMPARACIÓN ENTRE LA CURVA CARACTERÍSTICA EXPERIMENTAL DE UNA MUESTRA SBA-15 FUNCIONALIZADA CON APTES (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 76K	99
FIGURA 73. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE N ₂ A 76K SOBRE SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES.....	100
FIGURA 74. COMPARACIÓN ENTRE LA ISOTERMA EXPERIMENTAL DE ADSORCIÓN DE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) DE N ₂ A 77K.....	102
FIGURA 75. DTP'S DE N ₂ A 77K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500 °C Y CALCULADAS POR LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	102
FIGURA 76. COMPARACIÓN ENTRE LA CURVA CARACTERÍSTICA EXPERIMENTAL DE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C (■) Y LA SIMULADA MEDIANTE MCGC (▲) PARA N ₂ A 77K	103

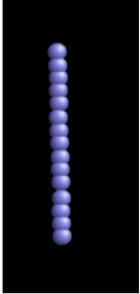
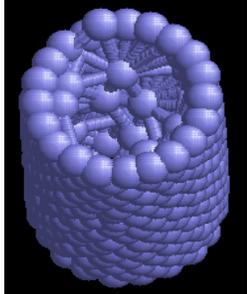
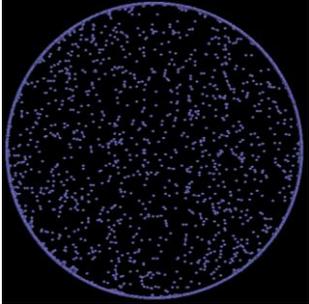
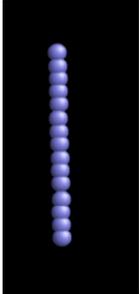
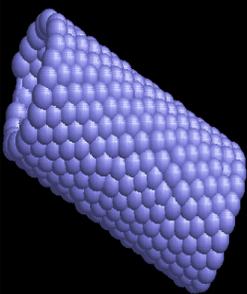
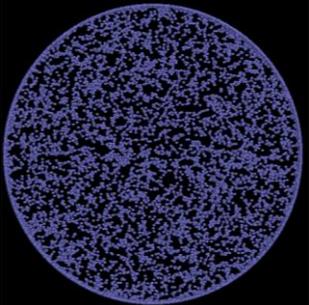
FIGURA 77. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE N ₂ A 77K SOBRE SBA-15 CALCINADA A 500 °C.....	103
FIGURA 78. COMPARACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN SIMULADAS MEDIANTE MCGC DE N ₂ A 86K EN SÓLIDOS POROSOS: SBA-15 SIN CALCINAR (—◆— SBA-15A), SBA-15 CALCINADO A 500°C (—■— SBA-15B), SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES (—◄— SBA-15C).....	104
FIGURA 79. DTP'S DE N ₂ A 86K DE LOS SÓLIDOS POROSOS: (SBA-15A) SBA-15 SIN CALCINAR, (SBA-15B) SBA-15 CALCINADO A 500°C, (SBA-15C) SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES. LOS CÁLCULOS PROCEDEN DE LAS ISOTERMAS SIMULADAS MEDIANTE EL MÉTODO MCGC	105
FIGURA 80. CURVAS CARACTERÍSTICAS DE N ₂ A 86K SOBRE LAS MUESTRAS: (—◆— SBA-15A) SBA-15 SIN CALCINAR, (—■— SBA-15B) SBA-15 CALCINADO A 500°C, (—◄— SBA-15C) SBA-15 FUNCIONALIZADO CON APTES SIMULADAS MEDIANTE MCGC	106
FIGURA 81. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE N ₂ A 86K SOBRE LOS SÓLIDOS POROSOS SBA-15: (—◆—) SBA-15A, (—■—) SBA-15B, (—◄—) SBA-15C.....	107
FIGURA 82. COMPARACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂ A 76K Y 86K SOBRE LAS MUESTRAS SBA-15 SIN CALCINAR, SBA-15 CALCINADA Y SBA-15 FUNCIONALIZADA CON APTES.....	108
FIGURA 83. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS CARACTERÍSTICAS DE N ₂ A 76Y 86K SOBRE LAS MUESTRAS SBA-15 SIN CALCINAR, SBA-15 CALCINADA Y SBA-15 FUNCIONALIZADA CON APTES.....	108
FIGURA 84. COMPARACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (—◄—) THOMMES ^[79] Y (—○—) SIMULADA MEDIANTE MCGC DE AR A 87K SOBRE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C.....	109
FIGURA 85. DTP'S DE AR A 87K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500 °C CALCULADAS CON LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	110
FIGURA 86. COMPARACIÓN DE CURVAS CARACTERÍSTICAS DE (—◄—) THOMMES ^[79] Y (—○—) SIMULADA MEDIANTE MCGC DE AR A 87K SOBRE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C.....	110
FIGURA 87. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE AR A 87K PARA EL ADSORBATO SBA-15 CALCINADO A 500 °C.....	111
FIGURA 88. COMPARACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE (—◄—) THOMMES ^[79] Y (—◆—) SIMULADA MEDIANTE MCGC DE AR A 77K SOBRE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C.....	112
FIGURA 89. DTP'S DE AR A 77K SOBRE EL SÓLIDO POROSO SBA-15 CALCINADO A 500 °C CALCULADAS POR LOS MÉTODOS TFDNL Y MCGC.....	112
FIGURA 90. . COMPARACIÓN ENTRE CURVAS CARACTERÍSTICA DE (—◄—) THOMMES ^[79] Y (—◆—) SIMULADA MEDIANTE MCGC DE AR A 77K SOBRE UNA MUESTRA SBA-15 CALCINADA A 500 °C.....	113
FIGURA 91. GRÁFICOS A) t Y B) αS DE AR A 77K PARA EL ADSORBATO SBA-15 CALCINADO A 500 °C.....	113
FIGURA 92. DTP'S PARA EL MÉTODO MCGC VARIANDO α , COMPARADOS CON EL OBTENIDO POR TFDNL	114
FIGURA 93. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN QUE SE OBTIENEN AL VARIAR α , MEDIANTE EL MÉTODO MCGC COTEJADO CONTRA LA OBTENIDA POR TFDNL	115
FIGURA 94. POROS: A) ENTRE PLACAS PARALELAS Y B) CILÍNDRICOS	115
FIGURA 95. DTP'S OBTENIDAS A PARTIR DEL MÉTODO GM (POROS CILÍNDRICOS + PLACAS PARALELAS), OBTENIDAS CON MCGC Y TFDNL.....	116
FIGURA 96. ISOTERMAS CALCULADAS EN EL MÉTODO MGM (POROS CILÍNDRICOS + PLACAS PARALELAS), CON MCGC Y TFDNL	116
FIGURA 97. DTP'S COMPARANDO LOS MÉTODOS MCGC Y TFDNL Y CALCULADAS UTILIZANDO EL MGM.....	117
FIGURA 98. PORCENTAJE DE LAS CONTRIBUCIONES DE LOS POROS ENTRE PLACAS PARALELAS Y POROS CILÍNDRICOS A LA DTP	117
FIGURA 99. COMPARACIÓN DE LA ISOTERMA EXPERIMENTAL DEL SÓLIDO SBA-15 CALCINADO A 500 °C CON LAS OBTENIDAS MEDIANTE LOS MÉTODOS MCGC Y TFDNL	118

FIGURA 100. DTP'S CORRESPONDIENTES SBA-15 CALCINADO A 500°C CALCULADAS
MEDIANTE MCGC PARA UN MGM DADO118

APÉNDICE A. Diagramas de adsorción en un cilindro de dimensiones Micro, Meso y Macro obtenidos con MCGC

En la siguiente tabla se muestra el proceso de adsorción de N_2 a 76K dentro de un poro cilíndrico de longitud de 10nm y D_p de dimensiones micro, meso y macroporoso. -- Comparándolas a las mismas presiones relativas.

p/p^0	$D_p = 0.08 \text{ nm}$	$D_p = 5 \text{ nm}$	$D_p = 50 \text{ nm}$
0.15	 <p>Debido al potencial de adsorción que tienen las paredes la adsorción es rápida a bajas presiones</p>	 <p>Se está formando la monocapa, a partir de este punto ya se tiene un espesor de capa adsorbida</p>	 <p>Formación de la monocapa</p>
0.35		 <p>Se comienza a formar la multicapa y el grosor del espesor aumenta</p>	 <p>Todavía no termina de formarse la monocapa, pero ya se inició la multicapa</p>
0.55		 <p>Dentro del poro existe condensado- evaporado capilar.</p>	 <p>La adsorción de moléculas se está incrementando</p>

<p>0.8</p>		 <p>Al llegar al espesor crítico, el poro es invadido por condensado capilar. Al desorberse se evaporará desde el centro, dejando una capa adsorbida a presiones bajas</p>	 <p>Continúa la construcción de la multicapa</p>
<p>0.9999</p>	 <p>Debido al tamaño del poro, la cantidad adsorbida es constante. Es un llenado volumétrico</p>	 <p>Llenado completo del poro con condensado capilar</p>	 <p>Todavía se siguen adsorbiendo moléculas</p>

Se puede observar también que el llenado se va a dar primero en los microporos posteriormente en mesoporos y por último en los macroporos.

APENDICE B. Algoritmo de MCGC para la creación de los bancos de isothermas

```

/*          Miércoles 27-Septiembre-2012          */
/* PROGRAMA PARA UN SÓLO CILINDRO PARA CORRER EN EL CLOUSTER DE
ARGENTINA */
/* Simulacion de Monte Carlo en el Gran Canonico en un cilindro (Continuo) */
/* Esta versión se genera el número de MCS para llegar al equilibrio */
/* Se obtiene la isoterma de sorción con MCS en el equilibrio */
/* para crear el banco de isothermas que será comparado con el sólido SBA-15 sintetizado
en CU-VALLES*/

/* ----- INCLUYE ----- */
#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<math.h>
#include<string.h>
#include<math.h>
#include<time.h>
/* ----- MACROS ----- */
#define L 10.0          /* Longitud del Cilindro [nm] */
#define Si_gg 0.3615   /* LJ_gg [nm] */
#define Si_sf 0.3494   /* LJ_gs [nm] */
#define R 1.000        /* Radio del Cilindro [nm 10^-9] */
#define N_max (int)(6*R*R*L/(Si_gg*Si_gg*Si_gg)) /* Nro. max de moléculas */
#define n_max 10       /* Nro. de iteraciones de la Hipergeomet. */
#define Si_gg_r_6 (Si_gg*Si_gg*Si_gg*Si_gg*Si_gg*Si_gg)/(r*r*r)
#define X_a_10 (X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-
Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-
Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-
Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))

#define X_a_4 (X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-
Xa_Ra))*(X_a/Si_sf*(2.0-Xa_Ra))

char *comun="/home/marapm/1/";
double MCS_max_des=2.0e7; /* MCS para llegar al equilibrio */
double MCS_max_Prom=1.0e7; /* MCS promedio para obtener la isoterma*/

const double x_max=Si_gg*0.2; /* Delta de distancia a la que se puede */
const double y_max=Si_gg*0.2; /* mover las moléculas, ver si 5Si_gg */
const double z_max=Si_gg*0.2; /* es algo razonable !!! */
const double T=76.00; /* Temperatura [K] */
const double T_1=1.0/T; /* T^(-1) [1/K] */
const double k=1.38e-23; /* Cte. de Boltzman [J/K] */
const double kT=k*T;
const double P_0=0.770; /* Presión de condensación del N2 [Atm] */
const double E_gg=101.5; /* Energia gas-gas - LJ [K] */
const double pi=3.14159265359;
const double V1=pi*R*R*L; /* Volumen del cilindro [nm^3]

```

```

const double V=V1*1e-24;          /* Litros          */

const double Si_gg_max=Si_gg*4.0; /* Radio de corte del L-J_gg (4Sigmas_gg) OJO se
esta trabajando con 5 !!!*/
const double Si_gg_max_2=Si_gg_max*Si_gg_max;
const double E_gg4=4.0*E_gg;
const double param_LJ_gs=2253.0; /* rho_s*E_sf/k [K/(Nm^2)] */
const double Cte1=pi*pi*param_LJ_gs*Si_sf*Si_sf; /* Ctte. del LJ_gs */

/*----- VARIABLES GLOBALES -----*/
struct dat{float X,Y,Z;}red[N_max]; /* Coordenadas de las N molec. adsorbidas */
double U_t; /* Energia Total del Sistema */
double U_Total; /* Es la energía total que se va a estar iterando para generar
la isoterma */
double U_n1; /* U_n1 la energia total del sistema por la adsorcion de
(x,y,z) */
double MCS; /* Numero de pasos de Monte Carlo */
int N_sub_ii; /* Numero de moleculas adsorbidas */
double N_Total,N_prom;
double F1[(n_max+1)],F2[(n_max+1)]; /* Almaceno los coeficientes de la Hiperg.*/
/* F1=F(a=-4.5;b=-4.5;c=1.0;x) */
/* F2=F(a=-1.5;b=-1.5;c=1.0;x) */
double P,P_i,P_f; /* Presion [Atm] */
double PV; /* Paso litro.Atm a Joules */
double P_j[35]; /* 21 son las presiones que se van a correr en el programa,
este número puede cambiarse */
double N_mol_j[35]; /* Número de moles iterados para la isoterma */
double U_j[35]; /* Energía para cada presión */

FILE*nombre_archivo;
int Zmas[(int)L],Zmen[(int)L]; /* Condiciones de Contorno periodicas en z*/
time_t ti;
time_t tf;

/*-----*/
/* RUTINAS DEL GENERADOR RANDOM */
/*-----*/
const double long_max=2147483648.0;
const double dos_long_max=4294967296.0;
unsigned int condi_55(int);
int mas1_55[55],mas31_55[55];
long int randi[55];
int j_ran,j_ran2; /* las usa el generador de random*/
/*-----*/
void randomizar(void)
{ int i_ran,j_ran2;
j_ran=0;
for(i_ran=0;i_ran<55;i_ran++) randi[i_ran]=rand();
for(i_ran=0;i_ran<1000;i_ran++)
for(j_ran2=0;j_ran2<1000;j_ran2++)
{j_ran=mas1_55[j_ran];

```

```

        randi[j_ran]=randi[j_ran]+randi[mas31_55[j_ran]]; }
    }
    /*-----*/
double ran01(void)
{ j_ran=mas1_55[j_ran];
  randi[j_ran]=randi[j_ran]+randi[mas31_55[j_ran]];
  return (((double)randi[j_ran]+long_max)/dos_long_max);
}
/*-----*/
unsigned int condi_55(int z)
{ int w;
  if ((z>=0)&&(z<55)) w=z;
  if (z<0)          w=55+z;
  if (z>=55)       w=z-55;
  return w;
}
/*-----*/
void contorno(void)
{for(j_ran2=0 ; j_ran2<55 ; j_ran2++)
  { mas1_55[j_ran2]=condi_55(j_ran2+1);
    mas31_55[j_ran2]=condi_55(j_ran2+31); }
}
/*-----*/
void CContorno(void)
{register int i,z_size;
 z_size=(int)L;
 for(i=0;i<z_size;i++){Zmas[i]=(i+1)%z_size;
                      Zmen[i]=(i-1+z_size)%z_size;}
}
/*-----*/
/*-----*/
/*-----*/
void ini_Hip_1(void)
{double a,b,c,nf,a_n,b_n,c_n;
 int n;
 a=-4.5;b=-4.5;c=1.0;
 F1[0]=1.0,nf=1.0,a_n=1;b_n=1,c_n=1;
 for (n=1;n<(n_max+1);n++) /* Sumatoria */
 {nf=nf*n;
  a_n=a_n*(a+(n-1.0));
  b_n=b_n*(b+(n-1.0));
  c_n=c_n*(c+(n-1.0));
  F1[n]=(a_n*b_n/c_n)/nf; /* aqui se esta evaluando cada termino constante que aparece
en la funcion hipergeometrica */
}
}
/*-----*/
void ini_Hip_2(void)
{double a,b,c,nf,a_n,b_n,c_n;
 int n;
 a=-1.5;b=-1.5;c=1.0;

```

```

F2[0]=1.0,nf=1.0,a_n=1;b_n=1,c_n=1;
for (n=1;n<(n_max+1);n++) /* Sumatoria */
{nf=nf*n;
 a_n=a_n*(a+(n-1.0));
 b_n=b_n*(b+(n-1.0));
 c_n=c_n*(c+(n-1.0));
 F2[n]=(a_n*b_n/c_n)/nf; /* aqui se esta evaluando cada termino constante que aparece
en la funcion hipergeometrica */
}
}
/*-----*/
double Func_Hip1(double z) /* Se podría optimizar eliminando el for */
{return(1+F1[1]*z+F1[2]*z*z+F1[3]*z*z*z+F1[4]*z*z*z*z+F1[5]*z*z*z*z*z+
 F1[6]*z*z*z*z*z*z+F1[7]*z*z*z*z*z*z*z+F1[8]*z*z*z*z*z*z*z*z+
 F1[9]*z*z*z*z*z*z*z*z*z+F1[10]*z*z*z*z*z*z*z*z*z*z);
}
/*-----*/
double Func_Hip2(double z) /* Se podría optimizar eliminando el for */
{return(1+F2[1]*z+F2[2]*z*z+F2[3]*z*z*z+F2[4]*z*z*z*z+F2[5]*z*z*z*z*z+
 F2[6]*z*z*z*z*z*z+F2[7]*z*z*z*z*z*z*z+F2[8]*z*z*z*z*z*z*z*z+
 F2[9]*z*z*z*z*z*z*z*z+F2[10]*z*z*z*z*z*z*z*z*z);
}
/*-----*/
double U_gg(double r) /* [K] */
{return (E_gg4*(Si_gg_r_6*Si_gg_r_6-Si_gg_r_6)); /* OJO como paso r^2 sólo
hago r*r */
}
/*-----*/
double U_gs(double X_a,double R_a) /* [K] */
{double Xa_Ra=X_a/R_a;
 return (Cte1*(1.96875/(X_a_10)*(Func_Hip1(((1.0-Xa_Ra)*(1.0-Xa_Ra)))))-
 (3.0/(X_a_4))*(Func_Hip2(((1.0-Xa_Ra)*(1.0-Xa_Ra)))));
}
/*-----*/
void Movimiento(void)
{ register int ind,n;
 register double x,y,z,r_2,delta_U_gs,delta_U_gg,X, U_n,U_n1,delta_z;

ind=(int)(ran01()*N); /* Elijo una molecula al azar de las N adsorbidas */
X=R-sqrt(red[ind].X*red[ind].X+red[ind].Y*red[ind].Y);/* R - ro - Ver comment*/
delta_U_gs=U_gs(X,R);
delta_U_gg=0;
for (n=0;n<N;n++)
{if (n!=ind) /* para no tomarla en cuenta durante el conteo de interacciones */
{delta_z=sqrt((red[ind].Z-red[n].Z)*(red[ind].Z-red[n].Z));
 if (delta_z>(L-delta_z)) delta_z=L-delta_z;
 r_2=(red[ind].X-red[n].X)*(red[ind].X-red[n].X)+(red[ind].Y-red[n].Y)*(red[ind].Y-
red[n].Y)+delta_z*delta_z;
 if (r_2<Si_gg_max_2) delta_U_gg+=U_gg(r_2);
}
}
}

```

```

U_n=U_t-delta_U_gs-delta_U_gg; /*Energia del sistema sin la molecula a mover */

/* Ahora desplazo a la molecula un delta_r e intento adsorberla */
/* Discutir que pasa si cae afuera del cilindro, por ahora se descarta */
X=-1.0;
while (X<0) /* Cayo fuera del cilindro */
{
x=red[ind].X+x_max*(1.0-2.0*ran01()); /* Es razonable el valor de x_max ? */
y=red[ind].Y+y_max*(1.0-2.0*ran01());
X=R-sqrt(x*x+y*y);
}
z=fmod((red[ind].Z+z_max*(1.0-2.0*ran01()+L),L); /*cond. periodicas en z */
delta_U_gs=U_gs(X,R);
delta_U_gg=0;
for (n=0;n<N;n++)
{if (n!=ind) /* para no tomarla en cuenta durante el conteo de interacciones */
{delta_z=sqrt((z-red[n].Z)*(z-red[n].Z));
if (delta_z>(L-delta_z)) delta_z=L-delta_z;
r_2=(x-red[n].X)*(x-red[n].X)+(y-red[n].Y)*(y-red[n].Y)+delta_z*delta_z;
if (r_2<(0.1*0.1)) goto chau; /*Traslaparon heterogenidades entre sí, es el diámetro que
se necesita para que no se traslapen las moléculas*/
if (r_2<Si_gg_max_2) delta_U_gg+=U_gg(r_2);

}
}
U_n1=U_n+delta_U_gs+delta_U_gg; /*Energia del sistema con la molecula en su */
/* nueva posicion */
if ((exp(-T_1*(U_n1-U_t))>(ran01()))
{red[ind].X=x; /* Adsorbo la molec. en su nueva posicion */
red[ind].Y=y; /* Al hacer esto implicitamente la desorbo */
red[ind].Z=z;
U_t=U_n1; /* Actualizo energia */
}
chau;;
}
/*-----*/
void Desorcion(void)
{ register int ind,n;
register double r_2,delta_U_gs,delta_U_gg,X,U_n1,delta_z;

ind=(int)(ran01()*N); /* Elijo una molecula al azar de las N adsorbidas */
X=R-sqrt(red[ind].X*red[ind].X+red[ind].Y*red[ind].Y);/* R - ro - Ver comment*/
delta_U_gs=U_gs(X,R);

delta_U_gg=0;
for (n=0;n<N;n++)
{if(n!=ind)
{delta_z=sqrt((red[ind].Z-red[n].Z)*(red[ind].Z-red[n].Z));
if (delta_z>(L-delta_z)) delta_z=L-delta_z;
r_2=(red[ind].X-red[n].X)*(red[ind].X-red[n].X)+(red[ind].Y-red[n].Y)*(red[ind].Y-
red[n].Y)+delta_z*delta_z;
if (r_2<Si_gg_max_2) delta_U_gg+=U_gg(r_2);
}
}
}

```

```

}
}
U_n1=U_t-delta_U_gs-delta_U_gg;
if ((kT*(N-1)/(PV))*exp(-T_1*(U_n1-U_t))>(ran01())) /* Desorbo */
{red[ind].X=red[(int)N-1].X;
red[ind].Y=red[(int)N-1].Y;
red[ind].Z=red[(int)N-1].Z;
N--;
U_t=U_n1; /* Actualizo energia */
}
}
/*-----*/
void Adsorcion(void)
{register int n;
register double x,y,z,r_2,delta_U_gs,delta_U_gg,X,U_n1,delta_z,P_Ads,rho;
/* En (x,y,z) voy a intentar adsorber */
/* r es la distancia entre la n (X,Y,Z) molecula adsorbida y la que
quiero adsorber en (x,y,z) */
/* U_n1 la energia total del sistema por la adsorcion de (x,y,z) */
/* En delta_U_gs esta la variacion de energia del sistema por la interaccion de
(x,y,z) con el solido */
/* En delta_U_gg esta la variacion de energia del sistema por la interaccion de
(x,y,z) con TODAS las N moleculas previamente adsorbidas */
rho=R+1.0;
while (rho>R) /* si la rho es mayor que el radio del cilindro, no se toma */
/* su valor pues se sale del cilindro */
{x=-R+ran01()*2.0*R;
y=-R+ran01()*2.0*R;
rho=sqrt(x*x+y*y);
}
z=ran01()*L;
X=R-rho; /* R - ro - Ver comment*/
delta_U_gs=U_gs(X,R);
delta_U_gg=0;
for (n=0;n<N;n++)
{delta_z=sqrt((z-red[n].Z)*(z-red[n].Z));
if (delta_z>(L-delta_z)) delta_z=L-delta_z;
r_2=(x-red[n].X)*(x-red[n].X)+(y-red[n].Y)*(y-red[n].Y)+delta_z*delta_z;
if (r_2<(0.1*0.1)) goto chau; /*Traslaparon heterogenidades entre si, es el diámetro que
se necesita para que no se traslapen las moléculas*/
if (r_2<Si_gg_max_2) delta_U_gg+=U_gg(r_2);
}
U_n1=U_t+delta_U_gs+delta_U_gg;
P_Ads=PV/(kT*(N+1))*exp(-T_1*(U_n1-U_t));
if (P_Ads>(ran01())) /* Adsorbo */
{red[N].X=x; /* Actualizo coordenadas */
red[N].Y=y;
red[N].Z=z;
N++;
U_t=U_n1; /* Actualizo energia */
}
}

```

```

    chau;
}

/*-----*/
/*-----*/
/*-----*/
void Grabo_MCS(void) /* Aquí se inicia el calculo de los pasos de Monte
Carlo (MCS), antes de llegar al equilibrio*/
{char file_out[1000];
  FILE *filered;
  char *tipo="MCS_prom.dat";
  strcpy(file_out,comun);
  strcat(file_out,tipo);
  if ((filered =fopen (file_out,"at"))== NULL )
  {printf("Error al guardar la red !!! ...\n");
  exit(0);
  }
  {fprintf(filered,"%6.4f %6.3d %1.9f \n",MCS,N,P_j[sub_ii]);
  }
  fclose(filered);
}
/*-----*/

void Grabo_Isoterma_abs(void) /* En esta parte se calcula la isoterma, */
{
char file_out[1000];
FILE *filered;
char *tipo="Isot_10.dat";
strcpy(file_out,comun);
strcat(file_out,tipo);
if ((filered =fopen (file_out,"at"))== NULL )
{printf("Error al guardar la red !!! ...\n");
exit(0);
}
{fprintf(filered,"%g %g %g \n",P_j[sub_ii],N_mol_j[sub_ii],U_j[sub_ii]); /*Estos son los
datos que se van a ver en el archivo*/
}
fclose(filered);
}
/*-----*/
/*-----*/
/*=====
=====*/
/*-----*/

int main(void) /* Generación de los MCS antes de llegar al equilibrio */
{int salto,salto_2;

srand(time(NULL));
contorno();randomizar();CContorno();ini_Hip_1();ini_Hip_2(); salto=0; salto_2=0;

/* Las presiones se proponen, de acuerdo a lo que se necesite de la isoterma, la presión
inicial de preferencia que inicie con un valor a la E-5 */

```

```

P_j[0]=2.39E-3;
P_j[1]=4.97E-3;
P_j[2]=9.94E-3;
P_j[3]=2.48E-2;
P_j[4]=5.25E-2;
P_j[5]=7.15E-2;
P_j[6]=9.93E-2;
P_j[7]=1.49E-1;
P_j[8]=1.99E-1;
P_j[9]=2.50E-1;
P_j[10]=3.01E-1;
P_j[11]=3.52E-1;
P_j[12]=3.98E-1;
P_j[13]=4.49E-1;
P_j[14]=4.99E-1;
P_j[15]=5.49E-1;
P_j[16]=5.99E-1;
P_j[17]=6.49E-1;
P_j[18]=6.62E-1;
P_j[19]=6.71E-1;
P_j[20]=6.80E-1;
P_j[21]=6.89E-1;
P_j[22]=6.99E-1;
P_j[23]=7.09E-1;
P_j[24]=7.21E-1;
P_j[25]=7.33E-1;
P_j[26]=7.37E-1;
P_j[27]=7.49E-1;
P_j[28]=7.72E-1;
P_j[29]=8.21E-1;
P_j[30]=8.71E-1;
P_j[31]=8.99E-1;
P_j[32]=9.49E-1;
P_j[33]=9.85E-1;
P_j[34]=9.99999E-1;

```

/* La presion final, siempre debe de ser 9.9999, casi llegando a 1, pero jamas 1 */

```

N=0;U_t=0; /* Numero de moleculas adsorbidas y Energia total del sistema */

```

```

for (sub_ii=0; sub_ii<35;sub_ii++) /* 21 es el número de presiones a trabajar, varia a corde a la cantidad de presiones que se tienen */

```

```

{
MCS=0; salto=0; /* CHECAR SI ES PRESION RELATIVA O ABSOLUTA*/
P=P_j[sub_ii]*P_0;
PV=101.39*P*V;

```

```

while (MCS<MCS_max_des)                                /* MCS antes del equilibrio */
{if (N!=0)      Movimiento();
 if ((ran01())>0.5)&&(N!=0)) Desorcion();
 else          Adsorcion();
 MCS++;

if(MCS>salto)
 {Grabo_MCS();                                        /* En esta parte se graban los datos generados de
MCS */
 salto+=1000;
 }
}

/*-----*/
salto_2=0; MCS=0; U_Total=0; N_Total=0; N_prom=0;      /* Los MCS ya estan en el
equilibrio, para el calculo de la isoterma */

while (MCS<MCS_max_Prom)
{if (N!=0)      Movimiento();
 if ((ran01())>0.5)&&(N!=0)) Desorcion();
 else          Adsorcion();
 MCS++;
if(MCS>salto_2)
 {U_Total=U_Total+U_t;                                /* Iteraciones de la energía, el número de moléculas y
el número de moléculas promedio*/
 N_Total=N_Total+N;
 N_prom=N_prom+1;
 salto_2+=1000;
 }
}

N_mol_j[sub_ii]=N_Total/N_prom;
U_j[sub_ii]=(U_Total/N_prom);

Grabo_Isoterma_abs();                                /* Se graban los datos de la isoterma */
} /* for */
}

/*-----*/

```